Carbohydrate Research, 135 (1984) 53–69
Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam – Printed in The Netherlands

LEWISSÄURE-KATALYSIERTE SYNTHESEN VON DI- UND TRI-SACCHARID-SEQUENZEN DER *O*- UND *N*-GLYCOPROTEINE. ANWENDUNG VON TRIMETHYLSILYLTRIFLUOROMETHANESULFONAT*

HANS PAULSEN UND MICHAEL PAAL

Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-200 Hamburg 13 (Bundesrepublik Deutschland)

(Eingegangen am 7. Februar 1984; eingenommen am 26. April 1984)

ABSTRACT

In the presence of trimethylsilyltrifluoromethanesulfonate as Lewis acid catalyst, β-acetates reacted, as glycosyl donors and with neighboring-group participation, with secondary hydroxyl groups of saccharides having low reactivity to give β-glycosidically linked di- and oligo-saccharides in high yields. The protecting groups of both compounds of the reaction had to be stable under acid conditions. Thus, the reaction of 1,2,3,4,6-penta-*O*-acetyl-β-D-galactopyranose with methyl 2-azido-4,6-di-*O*-benzoyl-2-deoxy-β-D-galactopyranoside gave, in 83% yield, methyl 2-azido-2,6-di-*O*-benzoyl-2-deoxy-3-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl-β-D-galactopyranosyl)-β-D-galactopyranoside which is a useful building unit. The glycosidic reactions under Lewis acid catalysis and Koenigs–Knorr conditions are compared. The efficiency of the Lewis acid-catalyzed procedure was demonstrated by the further synthesis of di- and tri-saccharides, such as lactosamine and chitobiose derivatives, whereby hydroxyl groups having low reactivity could be glycosylated in good yields.

ZUSAMMENFASSUNG

β-Acetate lassen sich als Glycosyldonatoren in Gegenwart von Trimethylsilyltrifluormethanesulfonat als Lewissäure-Katalysator unter Nachbargruppenbeteiligung mit wenig reaktiven sekundären Hydroxylgruppen von Sacchariden in hohen Ausbeuten zu β-glycosidisch verknüpften Di- und Oligosacchariden umsetzen. Hierbei ist für beide Reaktionspartner ein säurestabiles Schutzgruppenmuster erforderlich. Auf diesem Wege läßt sich 1,2,3,4,6-Penta-*O*-acetyl-β-D-galactopyranose mit Methyl-2-azido-4,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy-β-D-galactopyranosid in 83% in Methyl-2-azido-2,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy-3-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl-β-D-galactopyranosyl)-D-galactopyranosid überführen, das einen interessanten Synthesebaustein darstellt. Ein Vergleich der Lewissäure-katalysierten Glycosidierung mit der Koenigs–Knorr-Methode wird diskutiert. Die Leistungsfähigkeit des Verfah-

*LV. Mitteilung der Serie "Bausteine von Oligosacchariden". LIV. Mitteil., siehe Z .. 1.

0008-6215/84/$ 03.00 © 1984 Elsevier Science Publishers B.V.

rens wird an weiteren Di- und Trisaccharid-Synthesen demonstriert, wobei stets wenig reaktive Hydroxylgruppen mit guter Ausbeute glycosidiert werden. Als Beispiel sei die Darstellung von Lactosamin- und von Chitobiose-Derivaten genannt.

EINFUHRUNG

Neben dem Lactosamin ist der Disaccharid-Block β-D-Gal*p*-(1→3)-D-GalNAc von großem Interesse, da er als Sequenz in der Mehrzahl der *O*-Glycoproteine[2] und in den Gangliosiden[3] vorkommt. Verbindungen, die diese Sequenz als Determinante enthalten, werden als T-antigene Substanzen bezeichnet, die eine entsprechende immunologische Aktivität aufweisen[4]. Während Lactosamin aus Lactose leicht zugänglich ist und hieraus ein sehr effektiver Syntheseblock hergestellt werden kann[5–7], besteht die entsprechende Möglichkeit zur Gewinnung eines Syntheseblockes β-D-Gal*p*-(1→3)-D-GalNAc nicht. Zur Darstellung T-antiger Strukturen und *O*-Glycopeptiden wäre ein entsprechender Block äußerst nützlich. Bisher hatten wir entsprechende Strukturen durch eine "step-by-step" Synthese dargestellt[8,9].

Zur Gewinnung dieses Blockes ist mit 2-Azido-2-desoxy-D-galactose eine β-(1→3)-glycosidische Bindung mit D-Galactose herzustellen. Der Einsatz von 2-Azido-2-desoxy-D-galactose ist notwendig, da sonst nicht selektiv nach dem Azidverfahren[10,11] die α-glycosidische Bindung, wie sie bei der Verknüpfung mit L-Serin und L-Threonin vorliegt, hergestellt werden kann. Die OH-3-Gruppe in 2-Azido-2-desoxy-D-galactose ist jedoch, wie vorherige Befunde ergaben, β-glycosidisch nur unbefriedigend zu verknüpfen. So führt der Versuch zur Verknüpfung von 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl-α-D-galactopyranosylbromid mit dieser OH-3-Gruppe unter Koenigs-Knorr Bedingungen, wie die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimente zeigen, nur zu unbefriedigenden Resultaten. Es war daher notwendig, eine grundsätzlich andere Methodik anzuwenden, und wir griffen hierbei auf die Lewissäure-katalysierte Glycosidsynthese zurück.

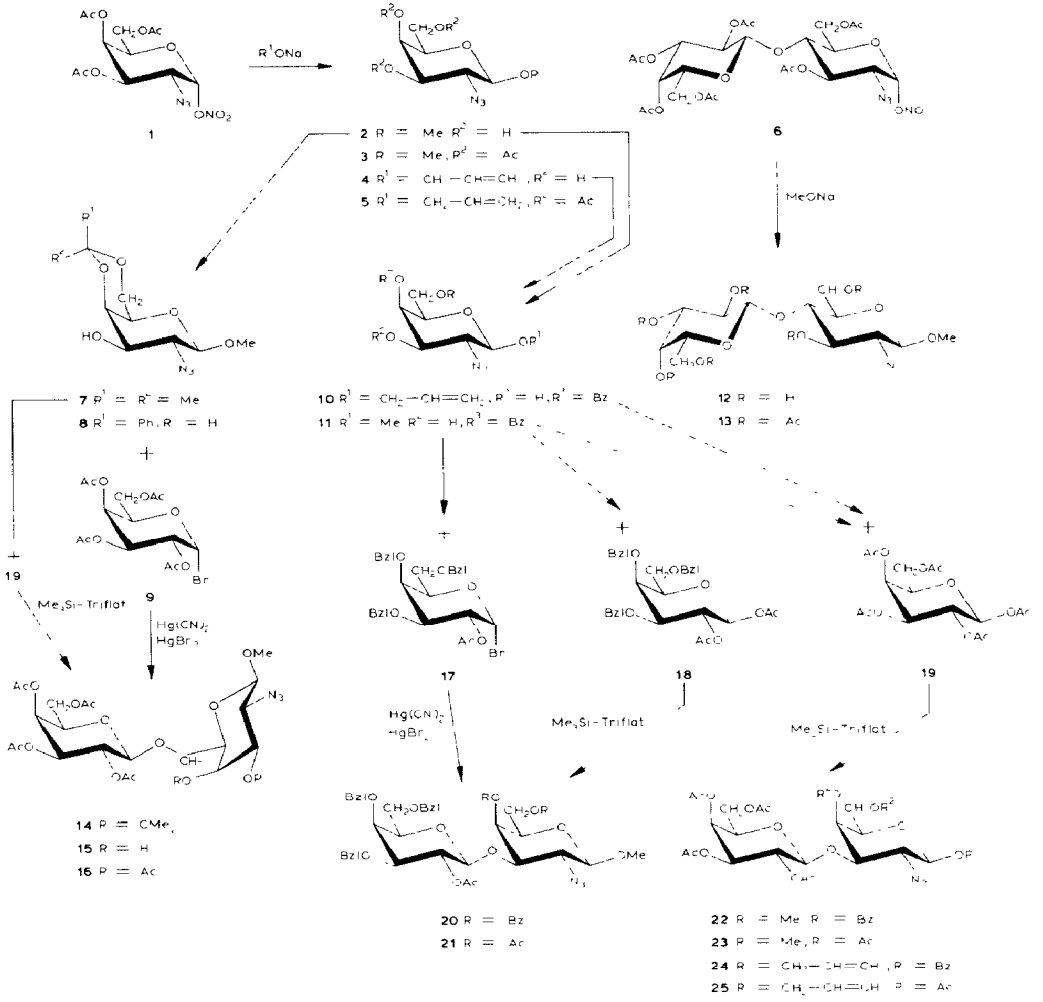
Lewissäure-katalysierte Gycosidsynthesen sind lange bekannt, wobei Katalysatoren wie BF_3 (Zit. 12), $SnCl_4$ (Zit. 13), $FeCl_3$ (Zit. 14) und andere eingesetzt wurden. Besonders günstig erwies sich der Einsatz von β-Acetaten, die unter Nachbargruppenbeteiligung stereoselektiv zum β-Glycosid abreagierten. Diese Reaktion ließ sich jedoch bisher vorwiegend nur mit einfachen Alkoholen oder primären Hydroxylkomponenten durchführen. Eine Disaccharid-Synthese mit sekundären Hydroxylgruppen ist bisher erfolgreich mit Acetat als Abgangsgruppe[14] mit $FeCl_3$ und mit Trichloracetimidat als Abgangsgruppe[15] mit BF_3 gelungen. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über den erfolgreichen Einsatz von Trimethylsilyltrifluormethanesulfonsäure (Trimethylsilyltriflat) als Lewissäure-Katalysator. Trimethylsilyltriflat wurde von Vorbrüggen[16] erstmals bei Nucleosid-Synthesen und von Ogawa *et al.*[17] für die Synthese von Glycosiden primärer Hydroxylgruppen eingesetzt. Es hat sich Trimethylsilyltriflat auch für die Synthese von Iridoid-Glycosiden[18] sowie zur Gewinnung von Orthoester-Strukturen an Hexonolactonen be-

währt[19]. Die vorliegende Arbeit zeigt, daß Trimethylsilyltriflat gerade zur Verknüpfung von bisher als wenig reaktiv bekannten Hydroxylgruppen zu Oligosacchariden geeignet ist, wobei allerdings ein sorgsam abgestimmtes Schutzgruppenmuster sowohl für den Glycosyldonator, als auch für den Glycosylakzeptor erforderlich ist. Insofern stellt das Verfahren eine wertvolle Erweiterung der bisher angewandten Methoden der Oligosaccharid-Synthese dar.

DISKUSSION UND ERGEBNISSE

Ausgangsprodukt für die Darstellung des Syntheseblocks β-D-Gal*p*-(1→3)-D-GalN_3 ist das leicht zugänglich Azidonitrat[5] **1**. Für die weiteren Umsetzungen ist ein temporärer Schutz am O-1 durch Glycosidierung als Methyl- oder Allyl-Glycosid notwendig. Die Gewinnung der Glycoside der 2-Azido-2-desoxy-D-galactose aus **1** erfolgte sonst stets über das 1-Acetat und dann über das Pyranosylbromid. Wir fanden, daß dieser Umweg nicht notwendig ist, sondern die Nitrat-Gruppe in einer Glycosidierungs-Reaktion auch als ausgezeichnete Abgangsgruppe fungieren kann. Man kann die Azidonitrierung zu **1** überdies so lenken, daß nahezu vollständig das kristalline α-Nitrat entsteht. Setzt man dieses mit Natriummethylat um, so gelangt man in einem Schritt unter vollständiger Inversion in 95% zum β-Glycosid **2**. Mit Natriumallylat läßt sich **1** in analoger Weise in gleicher Ausbeute zum Allyl-Glycosid **4** umsetzen. Beide Glycoside **2** und **4** liefern nach Acetylierung die Triacetate **3** und **5**. Daß dieses neue Verfahren unter Ausnutzung des Nitratrestes als Abgangsgruppe ausbaufähig ist, zeigt die Umsetzung des Azidonitrates der Lactose **6**, das nach Isomerisierung mit Lithiumnitrat als weitgehend reine α-Form gewonnen werden kann. Die Umsetzung von **6** mit Natriummethylat liefert ebenfalls direkt in hoher Ausbeute unter Inversion das Methyl-β-D-Glycosid **12**, das als entsprechendes Hexaacetat **13** ^{1}H-N.m.r.-spektroskopisch charakterisiert wurde. Wir prüfen weiterhin, ob der Nitratrest auch als Abgangsgruppe entsprechend für Disaccharid-Synthesen geeignet ist.

Aus **2** und **4** wurden eine Reihe von an OH-3 unsubstituierten Glycosylakzeptoren zur Darstellung von β-D-Gal*p*-(1→3)-D-GalNAc dargestellt. Die Umsetzung von **2** mit 2,2-Dimethoxypropan unter kinetisch kontrollierten Bedingungen führte zu **7**. Durch Nachacetylierung zum Monoacetat wurde ^{1}H-N.m.r.-spektroskopisch sichergestellt, daß die 4,6-*O*-Isopropylidenverbindung **7** vorliegt. In gleicher Weise läßt sich **2** mit Dimethoxytoluol zum Derivat **8** umsetzen. Selektiv benzoylierte Derivate sind durch Reaktion von **2** mit 2.25 mol Benzoylcyanid bei 10° zu erhalten. Unter diesen Bedingungen können 70% der 4,6-di-*O*-benzoylierten Verbindung **11** leicht von dem als Nebenprodukt gebildeten 6-Benzoat **28** und dem entsprechenden Tribenzoat chromatographisch abgetrennt werden. Aus dem Allylglycosid **4** ist in analoger Weise das partiell geschützte Produkt **10** darzustellen. Als Glycosyldonatoren wurden die beiden bekannten Halogenide **9** (Zit. 20) und **17** (Zit. 21) eingesetzt.



Unter Koenigs–Knorr-Bedingungen sind Kupplungsprodukte der Halogenide nur bei Anwendung von Quecksilberkatalysatoren in Nitromethan–Toluol, allerdings unter unbefriedigendem Reaktionsverlauf, zu beobachten. So ergibt unter diesen Bedingungen die Umsetzungen von **9** mit **7** die unerwünschten β-(1→6)-glycosidisch verknüpften Disaccharide **14** und **15**. Offenbar erfolgt unter den Reaktionsbedingungen eine Umlagerung der 4,6-*O*-Isopropyliden-Gruppe zum 3,4-*O*-substituierten Produkt, das anschließend mit OH-6 eine Glycosidsynthese eingeht. Ein Teil des gebildeten **14** hydrolysiert weiter zu **15**. Nach saurer Hydrolyse des Disaccharid-Gemisches gelangt man zu reinem **15**, das zu **16** acetyliert werden kann. Die ^{1}H-N.m.r.-spektroskopische Analyse von **16** zeigt eindeutig, das OH-3 und -4 acetyliert und OH-6 glycosidiert sind.

Bei der Umsetzung von **9** mit **8** und von **9** mir **11** wird praktisch kein Reak-

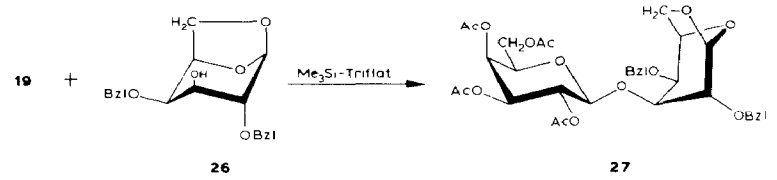
tionsprodukt gebildet. Man beobachtet nahezu vollständige Hydrolyse des Halogenids **9**. Nur mit dem Halogenid **17**, das infolge der Anwesenheit von drei Benzylethergruppen erheblich reaktiver ist als **9**, wird mit **11**, allerdings in schlechter Ausbeute (10%), das β-(1→3)-glycosidisch verknüpfte Produkt **20** gewonnen. Im nachacetylierten Produkt **21** läßt sich die Verknüpfungsart ^{1}H-N.m.r.-spektroskopisch sicherstellen. Die sehr geringe Reaktivität der OH-3-Gruppe bei den verschiedensten Glycosylakzeptoren **7**, **8** und **11** wird hiermit angezeigt. Diese Ergebnisse gaben Anlaß, als alternativen Weg die Lewissäure-katalysierte Glycosidierung zu erproben.

Für die Lewissäure-katalysierte Reaktion kamen prinzipiel Reaktionspartner in Betracht, deren Schutzgruppen säurestabil sind. Daher wurde zunächst auf den Glycosylakzeptor **11** zurückgegriffen, der mit dem Pentaacetat[20] **19** umgesetzt wurde. Schon mit $FeCl_3$ ergab die Umsetzung von **11** mit **19** in 30% Ausbeute das gewünschte Disaccharid **22**. Mit der milderen Lewissäure $HgBr_2$ war die Ausbeute geringer. Mit den stärkeren Lewissäuren BF_3 oder $SnCl_4$ traten verstärkt Nebenreaktionen auf, die geringere Ausbeuten förderten. Am günstigsten erwies sich das Trimethylsilyltriflat bei Gegenwart von Molsieb 4Å. In Dichlormethan konnte **11** mit **19** bei 20° in 4 h zu 85% zum Disaccharid **22** umgesetzt werden. Damit ist diese Fundamentalstruktur zur Gewinnung eines Syntheseblockes bequem zugänglich. Aus **22**, wird nach Entacylierung und Nachacetylierung auch das gut verwendbare Hexaacetat **23** erhalten. In einer analogen Reaktion ergibt das Allylglycosid **10** mit **19** das entsprechende Disaccharid **24**, das aber erst nach Entacylierung und nachfolgender Acetylierung als Acetat **25** rein isoliert werden kann. Alle Strukturen wurden ^{1}H-N.m.r.-spektroskopisch sichergestellt.

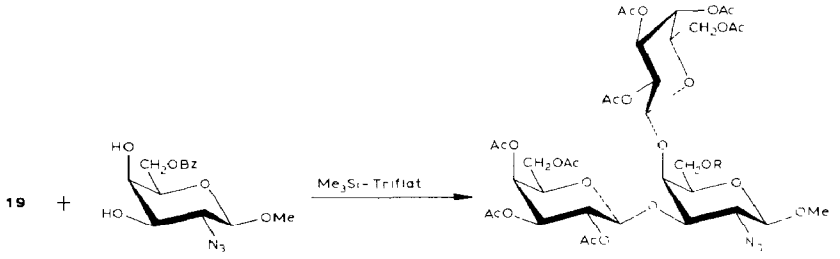
Der Glycosylakzeptor **11** ist mit dem β-Acetat[21] **18**, dessen Reaktivität durch die drei Benzylether-Substituenten erhöht ist, bei Gegenwart von Trimethylsilyltriflat in nahezu gleicher Weise wie bei **22** zum Disaccharid **20** umzusetzen, das nach Entbenzoylierung in das Acetat **21** überführt wird. Die Benzylether-Gruppierungen sind in diesem Falle somit noch genügend säurestabil. Dieses gilt jedoch nicht allgemein. Relativ häufig treten störende Etherspaltungen ein, wodurch Nebenreaktionen auftreten. *O*-Isopropylidengruppen enthaltene Verbindungen sind nach dem hier beschriebenen Verfahren nicht umzusetzen. So ergibt die Reaktion von **7** mit **19** bei Gegenwart von Trimethylsilyltriflat in etwa 5 min Reaktionszeit bei 20° nahezu quantitativ das β-(1→6)-verknüpfte Disaccharid **14**. Es ist somit eine schnelle Umlagerung der *O*-Isopropylidengruppe eingetreten.

Der Erfolg der Trimethylsilyltriflat-katalysierten Reaktion bei der Darstellung von **22** ermunterte uns, weitere Glycosidsynthesen zu überprüfen, bei denen speziell äußerst wenig reaktive Hydroxylgruppen mit einem weiteren Saccharidrest verknüpft werden müssen. Das bei der selektiven Benzoylierung von **2** gleichfalls gebildete Monobenzoat **28** mit freier OH-3- und OH-4-Gruppe läßt sich bei Gegenwart von Trimethylsilyltriflat mit 2 mol des Glycosyldonators **19** simultan zum verzweigten Trisaccharid **29** umsetzen, das nach Entbenzoylierung als Nonaacetat **30** in 51% Ausbeute isoliert werden kann. Die Reaktion ist bemerkenswert, da an

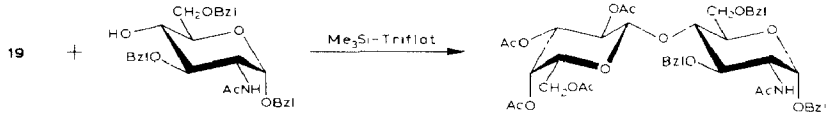
OH-3 und -4 glycosidierte Derivate der D-Galactose bisher nur durch eine entsprechende "step-by-step" Synthese dargestellt werden konnten[22,23]. Aus dem ^{1}H-N.m.r.-Spektrum ist die Verknüpfungsart in **30** aus den Werten H-1″ δ 4.98, $J_{1'',2''}$ 8.0 Hz; H-1′ δ 4.70, $J_{1',2'}$ 7.8 Hz und H-1 δ 4.09, $J_{1,2}$ 8.0 Hz zu erkennen.



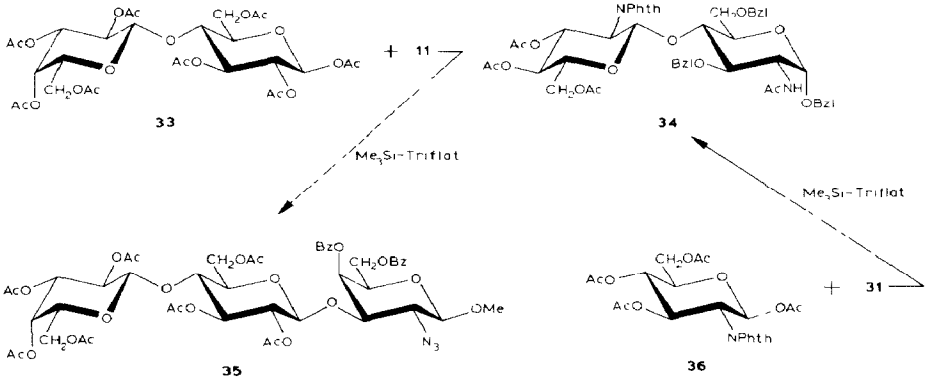
26 **27**



28 **29** R = Bz, **30** R = Ac



31 **32**



33 **34** **35** **36**

Die 1,6-Anhydroverbindung **26** reagiert mit **19** in Gegenwart von Trimethylsilyltriflat zum Disaccharid **27**. Diese Einheit ist Bestandteil der Core-B-Struktur von *O*-Glycoproteinen[24]. Aus **27** könnte ein entsprechender Syntheseblock für die Einheit β-D-Gal*p*-(1→3)-D-Gal entwickelt werden. Inzwischen haben wir jedoch einen anderen Weg zu diesem Block aufgefunden, der den relativ aufwendigen Einsatz von 1,6-Anhydro-D-galactose vermeidet[25]. Die bisher nach Koenigs–Knorr-Bedingungen durchgeführten Verfahren zur Gewinnung dieser Einheit sind als nicht befriedigend anzusehen[26,27].

Auch peracetylierte β-Acetate von Disacchariden sind als Glycosyldonatoren geeignet. So reagiert das Lactose-Derivat **33** mit dem Glycosylakzeptor **11** in 55% Ausbeute zum Trisaccharid **35**. Berücksichtigt man die geringere Reaktivität von **33** gegenüber **19**, so ist dieses ein recht befriedigendes Ergebnis.

Für die Darstellung des Lactosamin-Derivates **32** sind eine Reihe sehr guter Verfahren bekannt, bei denen **31** mit 2,3,4,6-Tri-*O*-acetyl-β-D-galactopyranosylbromid umgesetzt wird[28–31]. Prinzipiell läßt sich aber die relativ wenig reaktive OH-4-Gruppe in **31** auch direkt mit β-Acetaten nach den hier beschriebenen Verfahren umsetzen. So erhält man bei der Reaktion von **19** mit **31** bei Gegenwart von Trimethylsilyltriflat **32** und bei der Umsetzung des Phthalimido-Derivates **36** mit **31** unter analogen Bedingungen das Chitobiose-Derivat **34**. Es sei aber darauf hingewiesen, daß bei anderen benzyletherhaltigen Glycosylakzeptoren unter den relativ sauren Bedingungen auch Benzyletherspaltungen auftreten können.

Alle Beispiele zeigen, daß es sich hierbei um ein vereinfachtes, leistungsfähiges Verfahren handelt. Abschließend muß betont werden, daß die Glycosidierungen nach dem Trimethylsilyltriflat-Verfahren stereoselektiv nur dann möglich sind, wenn der Glycosyldonator als β-Acetat (1,2-*trans*-Acetat) vorliegt und an C-2 einen nachbargruppenaktiven Substituenten, wie eine Acetylgruppe, trägt. α-Acetate (1,2-*cis*-Acetate) reagieren bei der entsprechenden Umsetzung nicht, da hier eine Ablösung des Acetatrestes durch die Nachbargruppe nicht unterstützt werden kann. Diese Tatsache deutet darauf hin, daß die Reaktionen mit Nachbargruppenbeteiligung ablaufen und daß diese die Stereoselektivität der Reaktion kontrolliert.

Der genaue Mechanismus der Lewissäure-katalysierten Glycosidierung ist noch nicht in allen Einzelheiten bekannt. Alle bisherigen Befunde stimmen darin überein, daß im ersten Schritt der Lewissäure-Katalysator den peracetylierten Zucker unter Nachbargruppenbeteiligung in ein cyclisches 1,2-*O*-Dioxocarbeniumion überführt, das je nach Art der Lewissäure als Komplex oder Ionenpaar stabilisiert ist[32,33]. Die selektive *trans*-Öffnung des 1,2-*O*-Dioxocarbeniumions durch ein Nucleophil könnte direkt oder aus einem aktivierten Zwischenprodukt des Aglycons erfolgen. Im Falle der Trimethylsilyltriflat-katalysierten Reaktion steht die dabei frei werdende Trifluormethansulfonsäure vermutlich mit dem im ersten Reaktionsschritt gebildeten Essigsäuretrimethylsilylester in einem Gleichgewicht, welches dann aber auf Seiten der Trifluormethansulfonsäure liegen sollte, um eine ständige Katalysierung aufrecht zu erhalten. Der Überschuß der Trifluormethan-

sulfonsäure wird offensichtlich wiederum über ein Gleichgewicht von dem Molsieb 4A abgefangen.

Es wurde gefunden, daß die Trimethylsilyltriflat-katalysierte Reaktion nur unter schwach sauren Bedingungen in guten Ausbeuten abläuft. Bei Gegenwart von Basen erfolgt eine Silylierung der OH-freien Komponente zum Silylether, der dann nicht in gewünschter Weise weiterreagiert. So erhält man z.B. aus dem an OH-3 und -4 nicht substituierten Produkt **28** mit Trimethylsilyltriflat bei Gegenwart von Pyridin in nahezu quantitativer Ausbeute das 3,4-Di-*O*-trimethylsilylierte Produkt von **28**.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Methoden. — Alle Reaktionen wurden dünnschichtchromatographisch auf mit Kieselgel beschichteten Aluminiumfolien (Merck GF_{254}) verfolgt. Laufmittelsysteme: Ethylacetat–Petrolether, Ether–Petrolether, Toluol–Aceton, Chloroform–Methanol, Chloroform–Methanol–Wasser, Ethylacetat–Methanol–Wasser. Detektion: u.v.-Absorption, Ansprühen mit 10%iger ethanolischer Schwefelsäure und Wärmebehandlung. Präparative Säulenchromatrographie: Kieselgel 60 (70–230 mesh, Merck). Schmelzpunkte: Leitz-Heiztischmikroskop, nicht korrigiert. 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-Gerät, innerer Standard Me_4Si.

Alle für Glycosidsynthesen verwendeten Reagenzien und Lösungsmittel waren absolut wasserfrei und wurden über Molsieb (4A) aufbewahrt. Die Glycosidsynthesen wurden stets unter strengstem Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt.

*Methyl-2-azido-2-desoxy-β-*D*-galactopyranosid* (**2**). — Verbindung **1** (Zit. 18; 10 g, 26.5 mmol) wird in Methanol (50 mL) suspendiert und mit Natrium (0.69 g, 30.0 mmol) versetzt. Nach 30 min wird mit Ionenaustauscher Amberlite IRC 50 neutralisiert. Die Lösung wird filtriert und *in vacuo* eingeengt. Das bei der Reaktion entstehende Natriumnitrat kann durch Aufnahme des sirupösen Reaktionsproduktes in Methanol–Aceton (1:3, v/v), Filtration und erneutes Einengen der Lösung *in vacuo* abgetrennt werden; Ausb. 5.5 g (95%), Sirup, $[\alpha]_D^{24}$ −72° (*c* 1, Methanol).

Anal. Ber. für $C_7H_{13}N_3O_5$ (219.2): C, 38.36; H, 5.98; N, 19.17. Gef.: C, 38.59; H, 6.02; N, 20.01.

*Methyl-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-azido-2-desoxy-β-*D*-galactopyranosid* (**3**). — Verbindung **2** (22 mg, 0.1 mmol) wird in Pyridin (2 mL) und Acetanhydrid (0.5 mL) gelöst. Nach 6 h wird *in vacuo* eingeengt; Ausb.: 30 mg (87%), Sirup, $[\alpha]_D^{24}$ −18° (*c* 0.3, Methanol); ^{1}H-N.m.r. (270 MHz, $CDCl_3$): δ 5.33 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 3.4, $J_{4,5}$ 1.0 Hz, H-4), 4.81 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 11.0, $J_{3,4}$ 3.4 Hz, H-3), 4.30 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 8.0 Hz, H-1), 4.19 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 6.6, $J_{6a,6b}$ 11.4 Hz, H-6a), 4.14 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 4.1, $J_{6a,6b}$ 11.4 Hz, H-6b), 3.87 (ddd, 1 H, $J_{4,5}$ 1.0, $J_{5,6a}$ 6.6, $J_{5,6b}$ 4.1 Hz, H-5), 3.67 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 8.0, $J_{2,3}$ 11.0 Hz, H-2), 3.61 (s, 3 H, OMe), 2.17, 2.08 (2 s, 9 H, 3 OAc).

Anal. Ber. für $C_{13}H_{19}N_3O_8$ (345.3): C, 45.22; H, 5.55; N, 12.17. Gef.: C, 45.40; H, 5.78; N, 12.31.

*Allyl-2-azido-2-desoxy-β-*D*-galactopyranosid* (**4**). — Verbindung **1** (10 g, 26.5 mmol) wird in Allylalkohol (50 mL) suspendiert und mit Natrium (0.698 g, 30 mmol) versetzt. Nach 30 min wird wie bei **2** beschrieben aufgearbeitet; Ausb. 6.3 g (97%), Sirup, $[\alpha]_D^{20}$ −61° (*c* 0.1, Methanol).

Anal. Ber. für $C_9H_{15}N_3O_5$ (245.2): C, 44.08; H, 6.17; N, 17.13. Gef.: C, 44.54; H, 6.23; N, 17.00.

*Allyl-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-azido-2-desoxy-β-*D*-galactopyranosid* (**5**). — Verbindung **4** (25 mg, 0.1 mmol) wird wie bei **3** beschrieben acetyliert; Ausb. 35 mg (94%), Sirup, $[\alpha]_D^{24}$ −20° (*c* 0.2, Methanol); ^{1}H-N.m.r. (270 MHz, $CDCl_3$): δ 5.31 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 3.4, $J_{4,5}$ 0.8 Hz, H-4), 4.76 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 11.0, $J_{3,4}$ 3.4 Hz, H-3), 4.40 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 8.0 Hz, H-1), 4.16 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 6.0, $J_{6a,6b}$ 12.0 Hz, H-6a), 4.11 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 7.0, $J_{6a,6b}$ 12.0 Hz, H-6b), 3.85 (ddd, 1 H, $J_{4,5}$ 0.8, $J_{5,6a}$ 6.0, $J_{5,6b}$ 7.0 Hz, H-5), 3.70 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 8.0, $J_{2,3}$ 11.0 Hz, H-2), 2.13, 2.05 (2 s, 9 H, 3 OAc).

Anal. Ber. für $C_{15}H_{20}N_3O_8$ (370.4): C, 48.65; H, 5.44; N, 11.35. Gef.: C, 49.16; H, 5.54; N, 11.46.

*Methyl-2-azido-2-desoxy-4,6-*O*-isopropyliden-β-*D*-galactopyranosid* (**7**). — Verbindung **2** (1.1 g, 5 mmol) wird in *N,N*-Dimethylformamid (10 mL) gelöst und mit 2,2-Dimethoxypropan (6 mL) sowie *p*-Toluolsulfonsäure (50 mg) versetzt. Nach 6 h wird mit Triethylamin (1 mL) neutralisiert und *in vacuo* eingeengt. Das sirupöse Reaktionsgemisch wird an Kieselgel chromatographiert (Ethylacetat–Petrolether 2:1, v/v); Ausb. 1.04 g (78%), Sirup, $[\alpha]_D^{24}$ −8° (*c* 1.0, Methanol); ^{1}H-N.m.r. (270 MHz, $CDCl_3$): δ 4.31 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 3.4, $J_{4,5}$ 0.8 Hz, H-4), 4.21 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 8.0 Hz, H-1), 4.00 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 2.4, $J_{6a,6b}$ 12.6 Hz, H-6a), 3.90 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 1.3, $J_{6a,6b}$ 12.6 Hz, H-6b), 3.80 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 8.0, $J_{2,3}$ 10.4 Hz, H-2), 3.28 (m, 1 H, H-5), 3.10 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10.4, $J_{3,4}$ 3.4 Hz, H-3), 1.51, 1.42 (2 s, 6 H, 2 Me_2C).

Anal. Ber. für $C_{10}H_{17}N_3O_5$ (259.3): C, 46.33; H, 6.61; N, 16.21. Gef.: C, 46.41; H, 6.98; N, 16.45.

Eine Probe (25 mg, 0.1 mmol) wird in Pyridin (2 mL) und Acetanhydrid (0.5 mL) über Nacht bei 20° acetyliert. Anschließend wird *in vacuo* eingeengt; Ausb. 28 mg (93%), Sirup, $[\alpha]_D^{24}$ −12° (*c* 0.3, Methanol); ^{1}H-N.m.r. (270 MHz, $CDCl_3$): δ 4.66 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10.8, $J_{3,4}$ 3.4 Hz, H-3), 4.28 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 3.4, $J_{4,5}$ 0.9 Hz, H-4), 4.19 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 7.8 Hz, H-1), 4.06 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 2.1, $J_{6a,6b}$ 12.8 Hz, H-6a), 3.96 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 1.6, $J_{6a,6b}$ 12.8 Hz, H-6b), 3.82 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 7.8, $J_{2,3}$ 10.8 Hz, H-2), 3.59 (s, 3 H, OMe), 3.34 (ddd, 1 H, $J_{4,5}$ 0.9, $J_{5,6a}$ 2.1, $J_{5,6b}$ 1.6 Hz, H-5), 2.15 (s, 3 H, 1 OAc), 1.45, 1.41 (2 s, 6 H, 2 Me_2C).

Anal. Ber. für $C_{12}H_{19}N_3O_6$ (301.3): C, 47.84; H, 6.36; N, 13.95. Gef.: C, 48.10; H, 6.51; N, 14.02.

*Methyl-2-azido-4,6-*O*-benzyliden-2-desoxy-β-*D*-galactopyranosid* (**8**). — Verbindung **2** (1.1 g, 5 mmol) wird in absol. Nitromethan (10 mL) gelöst und mit α,α-Dimethoxytoluol (8 mL) sowie *p*-Toluolsulfonsäure (50 mg) bei 20° versetzt. Die Reaktion ist nach 2 h beendet, und es wird wie bei **7** beschrieben aufgearbeitet;

Ausb. 1.1 g (68%), Sirup, $[\alpha]_D^{26}$ −14° (*c* 0.1, Methanol); ^{1}H-N.m.r. (270 MHz, $CDCl_3$): δ 7.40–7.18 (m, 5 H, Ph), 5.40 (s, 1 H, PhCH), 4.40 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 8.0 Hz, H-1), 4.22 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 3.4, $J_{4,5}$ 0.6 Hz, H-4), 3.82 (m, 1 H, H-5), 3.71 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10.8, $J_{3,4}$ 3.4 Hz, H-3), 3.61 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 8.0, $J_{2,3}$ 10.8 Hz, H-2).

Anal. Ber. für $C_{16}H_{17}N_3O_5$ (331.3): C, 58.00; H, 5.77; N, 12.68. Gef.: C, 58.06; H, 5.24; N, 13.10.

*Allyl-2-azido-4,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy-β-*D*-galactopyranosid* (**10**). — Verbindung **4** (4.9 g, 20 mmol) wird in absol. Pyridin (20 mL) gelöst und bei 5–8° mit Benzoylcyanid (5.9 g, 45 mmol) in Dichlormethan (20 mL) wie bei **11** beschrieben benzoyliert; Ausb. 5.6 g (62.5%), Sirup, $[\alpha]_D^{24}$ −32° (*c* 0.1, Methanol); ^{1}H-N.m.r. (270 MHz, $CDCl_3$): δ 8.14–7.47 (m, 10 H, Ph), 5.96 (dddd, 1 H, H-1, OAll), 5.64 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 3.4, $J_{4,5}$ 0.8 Hz, H-4), 4.57 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 7.0, $J_{6a,6b}$ 11.4 Hz, H-6a), 4.43 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 7.8 Hz, H-1), 4.34 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 6.3, $J_{6a,6b}$ 11.4 Hz, H-6b), 4.01 (ddd, 1 H, $J_{4,5}$ 0.8, $J_{5,6a}$ 7.0, $J_{5,6b}$ 6.3 Hz, H-5), 3.73 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10.4, $J_{3,4}$ 3.4 Hz, H-3), 3.67 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 7.8, $J_{2,3}$ 10.5 Hz, H-2).

Anal. Ber. für $C_{23}H_{23}N_3O_7$ (453.5): C, 60.92; H, 5.11; N, 9.27. Gef.: C, 60.52; H, 5.30; N, 9.36.

*Methyl-2-azido-4,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy-β-*D*-galactopyranosid* (**11**). — Verbindung **2** (4.4 g, 20 mmol) wird in absol. Pyridin (20 mL) gelöst und bei 8–10° mit Benzoylcyanid (5.9 g, 45 mmol) in Dichlormethan (20 mL) innerhalb von 2 h tropfenweise versetzt. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt (Ethylacetat–Petrolether 2:3, v/v). Nach 24 h ist die Reaktion beendet. Es wird Methanol (20 mL) hinzugefügt und nach 30 min *in vacuo* eingeengt. Das sirupöse Reaktionsprodukt wird an Kieselgel chromatographiert (Ethylacetat–Petrolether 2:3, v/v); Ausb. 6.2 g (70%), Schmp. 32°, $[\alpha]_D^{24}$ −18° (*c* 0.7, Methanol); ^{1}H-N.m.r. (270 MHz, $CDCl_3$): δ 8.31–7.40 (m, 10 H, Ph), 5.67 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 3.4, $J_{4,5}$ 1.0 Hz, H-4), 4.60 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 6.4, $J_{6a,6b}$ 11.4 Hz, H-6a), 4.37 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 6.2, $J_{6a,6b}$ 11.4 Hz, H-6b), 4.33 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 8.0 Hz, H-1), 4.06 (ddd, 1 H, $J_{4,5}$ 1.0, $J_{5,6a}$ 6.4, $J_{5,6b}$ 6.2 Hz, H-5), (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10.4, $J_{3,4}$ 3.4 Hz, H-3), 3.67 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 8.0, $J_{2,3}$ 10.4 Hz, H-2).

Anal. Ber. für $C_{21}H_{21}N_3O_7$ (427.4): C, 59.01; H, 4.95; N, 9.83. Gef.: C, 60.04; H, 5.12; N, 10.04.

*Methyl-3,6-di-*O*-acetyl-2-azido-2-desoxy-4-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl-β-*D*-galactopyranosyl)-β-*D*-glucopyranosid* (**13**). — Verbindung **6** (Zit. 18; 133 mg, 0.2 mmol) wird in Methanol (5 mL) suspendiert und mit Natrium (60 mg) versetzt. Nach 1 h wird wie bei **2** beschrieben aufgearbeitet und das erhaltene **12** mit Pyridin (3 mL) und Acetanhydrid (1 mL) acetyliert und wie bei **4** beschrieben aufgearbeitet; Ausb. 120 mg (95%), Sirup, $[\alpha]_D^{24}$ +8° (*c* 0.5, Methanol); ^{1}H-N.m.r. (270 MHz, $CDCl_3$): δ 5.46 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10.6, $J_{3,4}$ 9.0 Hz, H-3), 5.36 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 3.4, $J_{4',5'}$ 1.2 Hz, H-4'), 5.12 (dd, 1 H, $J_{1',2'}$ 8.0 $J_{2',3'}$ 10.4 Hz, H-2'), 4.95 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 10.4, $J_{3',4'}$ 3.4 Hz, H-3'), 4.55 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 7.8 Hz, H-1), 4.49 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 8.0 Hz, H-1'), 3.89 (m, 2 H, H-5',5), 3.71 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 9.0, $J_{4,5}$ 9.2 Hz, H-4), 3.44 (s, 3 H, OMe), 3.19 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 7.8, $J_{2,3}$ 10.6 Hz, H-2), 2.15, 2.12, 2.04 (6 s, 18 H, 6 OAc).

Anal. Ber. für $C_{25}H_{35}N_3O_{16}$ (633.6): C, 47.39; H, 5.57; N, 6.63. Gef.: C, 47.46; H, 5.62; N, 6.70.

Methyl-2-azido-2-desoxy-3,4-O-isopropyliden-6-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-galactopyranosyl)-β-D-galactopyranosid (**14**) *und Methyl-2-azido-2-desoxy-6-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-galactopyranosyl)-β-D-galactopyranosid* (**15**). — Zu einer Lösung von **7** (260 mg, 1 mmol) in absol. Toluol–Nitromethan (10 mL, 1:1, v/v) wird Quecksilbercyanid (260 mg) und Quecksilberbromid (36 mg) sowie Molekularsieb 4A (500 mg) gegeben und 1 h bei 60° gerührt. Es wird dann bei 60° unter Rühren eine Lösung von **9** (1.1 g, 2.5 mmol) in absol. Toluol–Nitromethan (15 mL, 1:1, v/v) innerhalb von 3 h zugetropft. Danach wird noch weitere 4 h bei 60° gerührt. Nach Abkühlung wird mit Chloroform verdünnt (20 mL) und durch Celite filtriert, mit $NaHCO_3$-Lösung und mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen, mit $MgSO_4$ getrocknet und *in vacuo* eingeengt. Das Produktgemisch wird an Kieselgel chromatographiert (Ethylacetat–Petrolether 1:1, v/v) und gibt **14** und **15**.

Verbindung **14**: Ausb. 206 mg (35% bezogen auf **7**), Sirup, $[\alpha]_D^{24}$ +10° (*c* 0.1, Aceton); ^{1}H-N.m.r. (400 MHz, $CDCl_3$): δ 5.41 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 3.4, $J_{4',5'}$ 1.0 Hz, H-4'), 5.22 (dd, 1 H, $J_{1',2'}$ 7.8, $J_{2',3'}$ 10.5 Hz, H-2'), 5.01 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 10.5, $J_{3',4'}$ 3.4 Hz, H-3'), 4.61 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 7.8 Hz, H-1'), 4.10 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 8.0 Hz, H-1), 4.03 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 5.2, $J_{4,5}$ 2.0 Hz, H-4), 3.94 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 8.0, $J_{2,3}$ 8.4 Hz, H-2), 3.58 (s, 1 H, OMe), 2.17, 2.15, 2.05, 2.02 (4 s, 12 H, 4 OAc), 1.52, 1.33 (2 s, 6 H, 2 Me_2C).

Anal. Ber. für $C_{24}H_{35}N_3O_{14}$ (589.6): C, 48.90; H, 5.98; N, 7.13. Gef.: C, 48.81; H, 5.69; N, 7.25.

Verbindung **15**: Ausb. 110 mg (20% bezogen auf **7**), Sirup, $[\alpha]_D^{24}$ −40° (*c* 0.1, Aceton); ^{1}H-N.m.r. (400 MHz, $CDCl_3$): δ 5.40 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 3.4, $J_{4',5'}$ 0.8 Hz, H-4'), 5.20 (dd, 1 H, $J_{1',2'}$ 7.8, $J_{2',3'}$ 10.5 Hz, H-2'), 5.05 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 10.5, $J_{3',4'}$ 3.4 Hz, H-3'), 4.60 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 7.8 Hz, H-1'), 4.17 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 8.0 Hz, H-1), 4.00 (dd, 1 H, $J_{5',6'a}$ 6.6, $J_{6'a,6'b}$ 10.6 Hz, H-6'a), 3.93 (dd, 1 H, $J_{5',6'b}$ 6.4, $J_{6'a,6'b}$ 10.6 Hz, H-6'b), 3.57 (s, 3 H, OMe), 3.05, 2.93 (2 s, 2 H, OH), 2.15, 2.14, 2.06, 2.05 (4 s, 12 H, 4 OAc).

Anal. Ber. für $C_{21}H_{31}N_3O_{14}$ (549.5): C, 45.90; H, 5.69; N, 7.65. Gef.: C, 45.95; H, 5.81; N, 7.49.

Methyl-3,4-di-O-acetyl-2-azido-2-desoxy-6-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-galactopyranosyl)-β-D-galactopyranosid (**16**). — Verbindung **15** (11 mg, 0.02 mmol) wird in Pyridin (2 mL) und Acetanhydrid (0.5 mL) bei 20° acetyliert. Nach 6 h wird *in vacuo* eingeengt; Ausb. 12 mg (95%), Sirup, $[\alpha]_D^{24}$ −28° (*c* 0.1, Chloroform); ^{1}H-N.m.r. (400 MHz, $CHCl_3$): δ 5.39 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 3.4, $J_{4',5'}$ 0.5 Hz, H-4'), 5.32 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 3.4, $J_{4,5}$ 0.8 Hz, H-4), 5.17 (dd, 1 H, $J_{1',2'}$ 7.8, $J_{2',3'}$ 10.4 Hz, H-2'), 4.99 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 10.4, $J_{3',4'}$ 3.4 Hz, H-3'), 4.78 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 11.0, $J_{3,4}$ 3.4 Hz, H-3), 4.52 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 7.8 Hz, H-1'), 4.27 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 8.0 Hz, H-1), 4.18 (dd, 1 H, $J_{5',6'a}$ 6.6, $J_{6'a,6'b}$ 11.4 Hz, H-6'a), 4.11 (dd, 1 H, $J_{5',6'b}$ 7.4, $J_{6'a,6'b}$ 11.4 Hz, H-6'b),

3.90 (m, 1 H, H-5'), 3.64 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 8.0, $J_{2,3}$ 11.0 Hz, H-2), 3.60 (s, 3 H, OMe), 2.15, 2.12, 2.06, 2.04, (4 s, 18 H, 6 OAc).

Anal. Ber. für $C_{25}H_{35}N_3O_{16}$ (633.6): C, 47.39; H, 5.57; N, 6.63. Gef.: C, 47.68; H, 5.39; N, 6.70.

2-O-Acetyl-3,4,6-tri-O-benzyl-α-D-galactopyranosylbromid (**17**). — Verbindung **18** (Zit. 20; 0.5 g, 0.98 mmol) wird in Dichlormethan (8 mL) und Ethylacetat (0.2 mL) gelöst und mit $TiBr_4$ (0.4 g) versetzt. Nach 30 min wird mit Natriumacetat neutralisiert, über Celite filtriert und *in vacuo* eingeengt; Ausb. 0.43 g (79%), Sirup, $[\alpha]_D^{24}$ +41° (*c* 0.3, Chloroform); ^{1}H-N.m.r. (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.32–7.28 (m, 15 H, Ph), 5.84 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3.2 Hz, H-1), 5.42 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 3.2, $J_{2,3}$ 10.4 Hz, H-2), 4.00 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 3.4, $J_{4,5}$ 0.6 Hz, H-4), 3.64 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10.4, $J_{3,4}$ 3.4 Hz, H-3), 2.05 (s, 3 H, OAc).

Anal. Ber. für $C_{24}H_{32}BrN_3O_{15}$ (682.4): C, 42.24; H, 4.73; Br, 11.70; N, 6.16. Gef.: C, 42.26; H, 4.90; Br, 12.00; N, 6.19.

Methyl-4,6-di-O-acetyl-3-O-(2-O-acetyl-3,4,6-tri-O-benzyl-β-D-galactopyranosyl)-2-azido-2-desoxy-β-D-galactopyranosid (**21**). — Zu einer Lösung von **11** (440 mg, 1 mmol) in absol. Toluol–Nitromethan (10 mL, 1:1, v/v) wird $Hg(CN)_2$ (260 mg) und $HgBr_2$ (36 mg) sowie Molekularsieb 4A (500 mg) gegeben und 1 h bei 20° gerührt. Es wird dann bei 20° unter Rühren eine Lösung von **17** (540 mg, 1.0 mmol) in absol. Toluol (10 mL) innerhalb von 1 h zugetropft. Anschließend wird noch 6 h bei 20° gerührt und wie bei **14** beschrieben aufgearbeitet. Das Reaktionsprodukt wird in Methanol gelöst (10 mL) und tropfenweise mit 1% Natriummethoxid-Lösung bis pH 11 versetzt. Nach 8 h bei 20° ist die Reaktion beendet und es wird mit Amberlite IRC-50 Ionenaustauscher neutralisiert, filtriert, *in vacuo* eingeengt und in Pyridin (5 mL) und Acetanhydrid (2 mL) aufgenommen. Nach 4 h wird *in vacuo* eingeengt. Das Reaktionsprodukt wird an Kieselgel chromatographiert (Ethylacetat–Petrolether 1:2, v/v); Ausb. 56 mg (7.5%), Sirup, $[\alpha]_D^{24}$ −12° (*c* 0.6, Chloroform); ^{1}H-N.m.r. (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.36–7,27 (m, 15 H, Ph), 5.32 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 3.4, $J_{4,5}$ 0.5 Hz, H-4), 5.30 (dd, 1 H, $J_{1',2'}$ 7.8, $J_{2',3'}$ 10.4 Hz, H-2'), 4.54 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 7.8 Hz, H-1'), 4.13 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 8.0 Hz, H-1), 3.93 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 3.0, $J_{4',5'}$ 0.8 Hz, H-4'), 3.66 (m, 1 H, H-5'), 3.57 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 8.0, $J_{2,3}$ 10.2 Hz, H-2), 3.53 (s, 3 H, OMe), 3.51 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 10.4, $J_{3',4'}$ 3.0 Hz, H-3'), 3.46 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10.2, $J_{3,4}$ 3.4 Hz, H-3), 2.10, 2.04, 2.02 (3 s, 9 H, 3 OAc).

Anal. Ber. für $C_{37}H_{48}N_3O_{13}$ (742.8): C, 59.83; H, 6.51; N, 5.66. Gef.: C, 60.01; H, 6.29; N, 5.68.

Darstellung von **21** *aus* **18** *und* **11** *unter Trimethylsilyltrifluormethansulfonat (Trimethylsilyltriflat)-Katalyse.* — Verbindung **11** (110 mg, 0.25 mmol) and **18** (Zit. 20; 125 mg, 0.25 mmol) werden in absol. Dichlormethan (10 mL) gelöst und mit Molekularsieb 4A (500 mg, kugelförmig) 1 h bei 20° gerührt. Danach fügt man Trimethylsilyltriflat (20 μL) hinzu. Nach 2–24 h bei 20° ist die Reaktion beendet. Es wird mit absol. Triethylamin neutralisiert, filtriert und *in vacuo* eingeengt. Das Reaktionsprodukt wird in Methanol (10 mL) gelöst und mit 1% Natriummethoxid-Lösung bei pH 11 versetzt. Nach 8 h bei 20° ist die Reaktion beendet. Es wird mit

Amberlite IRC-50 Ionenaustauscher neutralisiert, filtriert, *in vacuo* eingeengt und in Pyridin (5 mL) und Acetanhydrid (2 mL) aufgenommen. Nach 4 h wird *in vacuo* eingeengt. Es erfolgt eine Reinigung an Kieselgel (Ethylacetat–Petrolether 1:1, v/v); Ausb. 128 mg (69%). Das Produkt stimmt in seinen analytischen Daten völlig mit denen der nach dem Koenigs–Knorr-Verfahren hergestellten Verbindung überein.

*Methyl-2-azido-4,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy-3-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl-β-*D*-galactopyranosyl)-β-*D*-galactopyranosid* (**22**). — Verbindung **11** (4.3 g, 10 mmol) und **19** (3.5 g, 9 mmol) werden in absol. 1,2-Dichlorethan (50 mL) gelöst und mit Molekularsieb 4A (10 g) 1 h bei 20° gerührt. Anschließend fügt man Trimethylsilyltriflat (0.2 mL) hinzu und rührt noch 6 h bei 20°. Es wird mit Triethylamin neutralisiert, filtriert und *in vacuo* eingeengt. Das sirupöse Reaktionsprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Ethylacetat–Petrolether 1:1.7, v/v); Ausb. 5.5 g (71%), Sirup, $[\alpha]_D^{20}$ −52° (*c* 0.1, Chloroform); ^{1}H-N.m.r. (400 MHz, $CDCl_3$): δ 8.10–7.35 (m, 10 H, Ph), 5.44 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 3.4, $J_{4,5}$ 0.8 Hz, H-4), 5.35 (dd, 1 H, $J_{1',2'}$ 8.0, $J_{2',3'}$ 10.4 Hz, H-2'), 5.32 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 3.2, $J_{4',5'}$ 0.8 Hz, H-4'), 4.97 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 10.4, $J_{3',4'}$ 3.2 Hz, H-3'), 4.85 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 8.0 Hz, H-1'), 4.49 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 5.0, $J_{6a,6b}$ 11.6 Hz, H-6a), 4.42 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 7.2, $J_{6a,6b}$ 11.6 Hz, H-6b), 4.27 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 7.8 Hz, H-1), 4.17 (dd, 1 H, $J_{5',6'a}$ 6.8, $J_{6'a,6'b}$ 11.4 Hz, H-6'a), 4.12 (dd, 1 H, $J_{5',6'b}$ 6.2, $J_{6'a,6'b}$ 11.4 Hz, H-6'b), 4.06 (ddd, 1 H, $J_{4',5'}$ 0.8, $J_{5',6'a}$ 6.8, $J_{5',6'b}$ 6.2 Hz, H-5'), 3.89 (ddd, 1 H, $J_{4,5}$ 0.8 $J_{5,6a}$ 5.0, $J_{5,6b}$ 7.2 Hz, H-5), 3.78 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 7.8, $J_{2,3}$ 10.6 Hz, H-2), 3.68 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10.6, $J_{3,4}$ 3.4 Hz, H-3), 3.63 (s, 3 H, OMe), 2.18, 2.06, 2.01, 1.99 (4 s, 12 H, 4 OAc).

Anal. Ber. für $C_{35}H_{39}N_3O_{16}$ (757.7): C, 55.48; H, 5.19; N, 5.55. Gef.: C, 55.95; H, 5.16; N, 5.42.

*Methyl-4,6-di-*O*-acetyl-2-azido-2-desoxy-3-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl-β-*D*-galactopyranosyl)-β-*D*-galactopyranosid* (**23**). — Verbindung **22** (780 mg, 1 mmol) wird in Methanol (5 mL) versetzt. Nach 6 h bei 20° ist die Reaktion beendet. Es wird mit Amberlite IRC-50 Ionenaustauscher neutralisiert, filtriert und *in vacuo* eingeengt. Das Produkt wird sofort in absol. Pyridin (5 mL) und Acetanhydrid (2 mL) gelöst und bei 20° 4 h stehen gelassen. Danach wird *in vacuo* eingeengt und aus Ether–Petrolether kristallisiert; Ausb. 620 mg (98%), Schmp. 184°, $[\alpha]_D^{26}$ +15° (*c* 0.3, Chloroform); ^{1}H-N.m.r. (400 MHz, $CDCl_3$): δ 5.38 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 3.4, $J_{4',5'}$ 0.8 Hz, H-4'), 5.35 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 3.4, $J_{4,5}$ 0.8 Hz, H-4), 5.16 (dd, 1 H, $J_{1',2'}$ 7.8, $J_{2',3'}$ 10.4 Hz, H-2'), 5.01 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 10.4, $J_{3',4'}$ 3.4 Hz, H-3'), 4.72 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 7.8 Hz, H-1'), 4.18 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 7.8 Hz, H-1), 4.17 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 6.2, $J_{6a,6b}$ 11.4 Hz, H-6a), 4.10 (dd, 1 H, $J_{5',6'b}$ 1.4, $J_{6'a,6'b}$ 11.0 Hz, H-6'b), 4.08 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 6.4, $J_{6a,6b}$ 11.4 Hz, H-6b), 3.90 (ddd, 1 H, $J_{4',5'}$ 0.8, $J_{5',6'a}$ 3.2, $J_{5',6'b}$ 1.4 Hz, H-5'), 3.75 (ddd, 1 H, $J_{4,5}$ 0.8, $J_{5,6a}$ 6.2, $J_{5,6b}$ 6.4 Hz, H-5), 3.60 (s, 3 H, OMe), 2.13, 2.09, 2.07, 2.06, 2.00 (5 s, 18 H, 6 OAc).

Anal. Ber. für $C_{25}H_{35}N_3O_{16}$ (633.6): C, 47.39; H, 5.57; N, 6.63. Gef.: C, 47.41; H, 5.60; N, 6.68.

*Allyl-4,6-di-*O*-acetyl-2-azido-2-desoxy-3-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl-β-*D*-galac-*

*topyranosyl)-β-*D*-galactopyranosid* (**25**). — Verbindung **10** (450 mg, 1 mmol) und **19** (390 mg, 1 mmol) werden in absol. 1,2-Dichlorethan (10 mL) gelöst und wie bei **22** beschrieben umgesetzt und nach 6 h aufgearbeitet. Das Reaktionsprodukt **24** wird in 1% Natriumallylat-Lösung (5 mL) gelöst. Nach 2 h wird mit Amberlite IRC-50 Ionenaustauscher neutralisiert, filtriert und *in vacuo* eingeengt. Acetylierung erfolgt in Pyridin (5 mL) und Acetanhydrid (3 mL) bei 20°. Nach 4 h wird erneut *in vacuo* eingeengt. Eine säulenchromatographische Reinigung erfolgt an Kieselgel (Ethylacetat–Petrolether 1:1, v/v); Ausb. 362 mg (55%), Sirup, $[\alpha]_D^{24}$ −19° (*c* 0.3, Chloroform); ^{1}H-N.m.r. (400 MHz, $CDCl_3$): δ 5.94 (dddd, 1 H, OAll), 5.38 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 3.4, $J_{4',5'}$ 0.9 Hz, H-4'), 5.33 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 3.4, $J_{4,5}$ 0.8 Hz, H-4), 5.17 (dd, $J_{1',2'}$ 7.8, $J_{2',3'}$ 10.4 Hz, H-2'), 5.03 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 10.4, $J_{3',4'}$ 3.4 Hz, H-3'), 4.70 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 7.8 Hz, H-1'), 4.33 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 8.0 Hz, H-1), 3.87 (m, 1 H, H-5'), 3.73 (m, 1 H, H-5), 3.63 (dd, $J_{1,2}$ 8.0, $J_{2,3}$ 10.4 Hz, H-2), 3.52 (dd, $J_{2,3}$ 10.4, $J_{3,4}$ 3.4 Hz, H-3), 2.18, 2.13, 2.09, 2.08, 2.07, 2.00 (6 s, 18 H, 6 OAc).

Anal. Ber. für $C_{27}H_{37}N_3O_{16}$ (659.6): C, 49.17; H, 5.65; N, 6.37. Gef.: C, 49.40; H, 5.59; N, 6.28.

*1,6-Anhydro-2,4-di-*O*-benzyl-3-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl-β-*D*-galactopyranosyl)-β-*D*-galactopyranose* (**27**). — Verbindung[34] **26** (68 mg, 0.2 mmol) und **19** (74 mg, 0.19 mmol) werden in Dichlormethan (4 mL) wie bei der Darstellung von **22** umgesetzt. Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie (Ethylacetat–Petrolether 1:1.5, v/v); Ausb. 81 mg (63%), Sirup, $[\alpha]_D^{24}$ −30° (*c* 0.3, Chloroform); ^{1}H-N.m.r. (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.42–7.29 (m, 10 H, Ph), 5.35 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 3.4, $J_{4',5'}$ 0.8 Hz, H-4'), 5.33 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 1.5 Hz, H-1), 5.19 (dd, 1 H, $J_{1',2'}$ 8.0, $J_{2',3'}$ 10.4 Hz, H-2'), 4.87 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 10.4, $J_{3',4'}$ 3.4 Hz, H-3'), 4.47 (m, 1 H, H-5), 4.09 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 5.6, $J_{6a,6b}$ 7.2 Hz, H-6a), 4.03 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 3.0, $J_{6a,6b}$ 7.2 Hz, H-6b), 3.98 (m, 1 H, H-3), 3.88 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 8.0 Hz, H-1'), 3.80 (m, 1 H, H-4), 3.49 (m, 1 H, H-5'), 3.30 (s, 1 H, H-2), 2.11, 2.01, 1.97, 1.95 (4 s, 12 H, 4 OAc).

Anal. Ber. für $C_{34}H_{40}O_{24}$ (672.7): C, 60.71; H, 5.99. Gef.: C, 61.01; H, 6.05.

*Methyl-2-azido-6-*O*-benzoyl-2-desoxy-β-*D*-galactopyranosid* (**28**). — Bei der Säulenchromatographie von **11** wird **28** als Nebenprodukt isoliert; Ausb. 0.6 g (9,2%), Schmp. 158°, $[\alpha]_D^{24}$ −22° (*c* 0.5, Methanol); ^{1}H-N.m.r. (270 MHz, $CDCl_3$): δ 8.06–7.41 (m, 5 H, Ph), 4.71 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 6.8, $J_{6a,6b}$ 11.4 Hz, H-6a), 4.52 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 6.4, $J_{6a,6b}$ 11.4 Hz, H-6b), 4.22 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 8.0 Hz, H-1), 3.96 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 3.4, $J_{4,5}$ 1.1 Hz, H-4), 3.81 (ddd, 1 H, $J_{5,6a}$ 6.8, $J_{5,6b}$ 6.4, $J_{6a,6b}$ 11.4 Hz, H-5), 3.65 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 8.0, $J_{2,3}$ 10.6 Hz, H-2), 3.59 (s, 3 H, OMe), 3.55 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10.6, $J_{3,4}$ 3.4 Hz, H-3).

Anal. Ber. für $C_{14}H_{17}N_3O_6$ (323.3): C, 52.01; H, 5.30; N, 13.00. Gef.: C, 52.16; H, 5.39; N, 13.09.

*Methyl-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl-β-*D*-galactopyranosyl)-(1→3)-*O*-[(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl-β-*D*-galactopyranosyl)-(1→4)]-6-*O*-acetyl-2-azido-2-desoxy-β-*D*-galactopyranosid* (**30**). — Verbindung **28** (100 mg, 0.3 mmol) und **19** (222 mg, 0.57 mmol) werden in Dichlormethan (6 mL) gelöst, mit Molekularsieb 4A (500 mg) versetzt und 1 h bei 20° gerührt. Anschließend fügt man Trimethylsilyltriflat (10

μL) hinzu und rührt noch 8 h bei 20°. Eventuell is durch weitere Trimethylsilyltriflat-Zugabe die Reaktion zu vervollständigen. Danach wird wie bei **22** beschrieben aufgearbeitet. Das Reaktionsprodukt **29** wird in 1% methanolischer Natriummethoxidlösung (5 mL) gelöst und nach 4 h mit Amberlite IRC-50 Ionenaustauscher neutralisiert, filtriert und *in vacuo* eingeengt. Anschließend wird in absol. Pyridin (4 mL) und Acetanhydrid (1.0 mL) 6 h bei 20° acetyliert. Es wird *in vacuo* eingeengt und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Ethylacetat–Petrolether 2:1, v/v); Ausb. 120 mg (51%, bezogen auf **28**), Sirup, $[\alpha]_D^{24}$ −32° (*c* 1.0, Chloroform); ^{1}H-N.m.r. (400 MHz, $CDCl_3$): δ 5.39 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 3.4, $J_{4',5'}$0.8 Hz, H-4'), 5.34 (dd, 1 H, $J_{3'',4''}$ 3.2, $J_{4'',5''}$ 0.6 Hz, H-4''), 5.20 (dd, 1 H, $J_{1'',2''}$ 8.0, $J_{2'',3''}$ 10.6 Hz, H-2''), 5.19 (dd, 1 H, $J_{1',2'}$ 7.8, $J_{2',3'}$ 10.4 Hz, H-2'), 5.03 (dd, 1 H, $J_{2'',3''}$ 10.6, $J_{3'',4''}$ 3.2 Hz, H-3''), 5.00 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$10.4, $J_{3',4'}$ 3.4 Hz, H-3'), 4.98 (d, 1 H, $J_{1'',2''}$ 8.0 Hz, H-1''), 4.70 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 7.8 Hz, H-1'), 4.33 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10.4, $J_{3,4}$ 3.4 Hz, H- 3), 4.09 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 8.0 Hz, H-1), 4.06 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 3.4, $J_{4,5}$ 0.6 Hz, H-4), 3.93 (m, 1 H, H-5''), 3.80 (m, 1 H, H-5'), 3.52 (s, 3 H, OMe), 3.35 (m, 1 H, H-5), 2.14, 2.11, 2.07, 2.06, 2.01, 2.01, 1.94, 1.92 (7 s, 27 H, 9 OAc).

Anal. Ber. für $C_{37}H_{51}N_3O_{24}$ (921.8): C, 48.21; H, 5.58; N, 4.56. Gef.: C, 48.64; H, 5.61; N, 4.49.

*Benzyl-2-acetamido-3,6-di-*O*-benzyl-2-desoxy-4-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl-β-*D*-galactopyranosyl)-α-*D*-glucopyranosid* (**32**). — Verbindung[35] **31** (100 mg, 0.2 mmol) und **19** (74 mg, 0.19 mmol) werden in Dichlormethan (3 mL) gelöst und mit Molekularsieb 4A (300 mg) versetzt. Nach 1 h bei 20° wird Trimethylsilyltriflat (0.2 mL) hinzugefügt und weitere 3 h bei 20° gerührt. Aufarbeitung erfolgt wie bei **22** beschrieben. Das Reaktionsprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Ethylacetat–Petrolether 2:1, v/v); Ausb. 111 mg (71%), Sirup, $[\alpha]_D^{20}$ +66° (*c* 1.0, Chloroform). Aus Ether–Hexan, Kristalle (97 mg, 62%), Schmp. 108°, $[\alpha]_D^{20}$ +64° (*c* 0.7, Chloroform); Lit.[28] Schmp. 110–111°, $[\alpha]_D^{20}$ +66° (*c* 1, Chloroform); Lit.[29] Schmp. 106–108°, $[\alpha]_D^{20}$ +62° (*c* 0.55, Chloroform). ^{1}H-N.m.r. (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.42–7.27 (m, 15 H, Ph), 5.28 (d, 1 H, $J_{NH,2}$ 9.2 Hz, NH), 5.24 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 3.2, $J_{4',5'}$ 1.0 Hz, H-4'), 5.11 (dd, 1 H, $J_{1',2'}$ 8.2, $J_{2',3'}$ 10.4 Hz, H-2'), 4.93 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3.8 Hz, H-1), 4.79 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10.0, $J_{3,4}$ 9.0 Hz, H-3), 4.65 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 8.2 Hz, H-1'), 4.23 (ddd, 1 H, $J_{5',6'a}$ 7.6, $J_{5',6'b}$ 6.2, $J_{6'a,6'b}$ 11.2 Hz, H-5'), 4.03 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 9.0, $J_{4,5}$ 9.8 Hz, H-4), 3.93 (dd, 1 H, $J_{5',6'a}$ 7.6, $J_{6'a,6'b}$ 11.2 Hz, H-6'a), 3.87 (dd, 1 H, $J_{5',6'b}$ 6.2, $J_{6'a,6'b}$ 11.2 Hz, H-6'b), 3.72 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 3.2, $J_{6a,6b}$ 11.3 Hz, H-6a), 3.64 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 9.0, $J_{4,5}$ 9.8 Hz, H-4), 3.59 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 1.8, $J_{6a,6b}$ 11.3 Hz, H-6b), 2.08, 1.97, 1.95, 1.79 (4 s, 12 H, 3 OAc und 1 NAc).

Anal. Ber. für $C_{43}H_{51}NO_{15}$ (821.9): C, 62.84; H, 6.25; N, 1.70. Gef.: C, 62.90; H, 6.41; N, 1.71.

*Benzyl-2-acetamido-3,6-di-*O*-benzyl-2-desoxy-4-*O*-(3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy-2-phthalimido-β-*D*-glucopyranosyl)-α-*D*-glucopyranosid* (**34**). — Verbindung[35] **31** (100 mg, 0.2 mmol) und **36** (Zit. 36; 86 mg, 0.18 mmol) werden in Dichlormethan (3 mL) in Gegenwart von Molekularsieb 4A (300 mg) und Trimethylsilyltriflat (0.2 mL) bei 20° wie bei **32** beschrieben umgesetzt. Die säulenchromatogra-

phische Reinigung erfolgt an Kieselgel (Ethylacetat–Petrolether 1:1, v/v); Ausb. 91 mg (55%), Sirup, $[\alpha]_D^{20}$ +55° (*c* 1.0, Chloroform); ^{1}H-N.m.r.(400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.87–7.73 (m, 4 H, Phthaloyl), 7.37–7.15 (m, 15 H, Ph), 5.72 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 10.6, $J_{3',4'}$ 9.0 Hz, H-3'), 5.49 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 8.4 Hz, H-1'), 5.19 (d, 1 H, $J_{NH,2}$ 8.4 Hz, NH), 5.11 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 9.0, $J_{4',5'}$ 10.4 Hz, H-4'), 4.84 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 2.8 Hz, H-1), 4.30 (dd, 1 H, $J_{1',2'}$ 8.4, $J_{2',3'}$ 10.6 Hz, H-2'), 4.15 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 9.4, $J_{4,5}$ 10.0 Hz, H-4), 4.13 (dd, 1 H, $J_{5',6'a}$ 4.0, $J_{6'a,6'b}$ 12.0 Hz, H-6'a), 3.87 (dd, 1 H, $J_{5',6'b}$ 1.0, $J_{6'a,6'b}$ 12.0 Hz, H-6b), 3.58 (ddd, 1 H, $J_{4',5'}$ 10.4, $J_{5',6'a}$ 4.0, $J_{5',6'b}$ 1.0 Hz, H-5'), 3.37 (m, 1 H, H-5), 2.02, 1.96, 1.80 (3 s, 12 H, 3 OAc und 1 NAc).

Anal. Ber. für $C_{49}H_{53}N_2O_{15}$ (909.9): C, 64.68; H, 5.87; N, 3.08. Gef.: C, 64.92; H, 6.01; N, 3.12.

*Methyl-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl-β-*D*-galactopyranosyl)-(1→4)-*O*-(2,3,6-tri-*O*-acetyl-β-*D*-glucopyranosyl)-(1→3)-2-azido-3,4-di-*O*-benzoyl-2-desoxy-β-*D*-galactopyranosid* (**35**). — Verbindung **11** (132 mg, 0.3 mmol) und **33** (170 mg, 0.25 mmol) werden in Dichlormethan (3 mL) gelöst, mit Molekularsieb 4A (300 mg) und mit Trimethylsilyltriflat (10 µL) versetzt. Eventuell ist durch weitere Trimethylsilytriflat-Zugabe die Reaktion zu vervollständigen. Nach 6 h bei 20° wird wie bei **22** beschrieben aufgearbeitet. Säulenchromatographie erfolgt an Kieselgel (Ethylacetat–Petrolether 1:1, v/v); Ausb. 214 mg (66%), Sirup, $[\alpha]_D^{24}$ −25° (*c* 0.2, Chloroform); ^{1}H-N.m.r. (400 MHz, $CDCl_3$): δ 8.05–7.42 (m, 10 H, Ph), 5.68 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 3.4, $J_{4,5}$ 0.8 Hz, H-4), 5.33 (dd, 1 H, $J_{3'',4''}$ 3.4, $J_{4'',5''}$ 0.8 Hz, H-4''), 5.14 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 9.0, $J_{3',4'}$ 3.4 Hz, H-3'), 5.09 (dd, 1 H, $J_{1'',2''}$ 8.0, $J_{2'',3''}$ 10.8 Hz, H-2''), 4.95 (dd, 1 H, $J_{2'',3''}$ 10.8, $J_{3'',4''}$ 3.4 Hz, H-3''), 4.80 (dd, 1 H, $J_{1',2'}$ 7.6, $J_{2',3'}$ 9.0 Hz, H-2'), 4.49 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 2.0, $J_{6a,6b}$ 12.0 Hz, H-6a), 4.43 (d, 1 H, $J_{1'',2''}$ 8.0 Hz, H-1''), 4.41 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 7.0, $J_{6a,6b}$ 12.0 Hz, H-6b), 4.25 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 7.6 Hz, H-1'), 4.06 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 7.2 Hz, H-1), 3.80 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 9.0, $J_{4',5'}$ 9.6 Hz, H-4'), 3.64 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 7.2, $J_{2,3}$ 10.4 Hz, H-2), 3.57 (s, 3 H, OMe), 2.16, 2.12, 2.05, 2.01, 1.98, 1.95, 1.90 (7 s, 21 H, 7 OAc).

Anal. Ber. für $C_{47}H_{55}N_3O_{24}$ (1045.9): C, 53.97; H, 5.30; N, 4.02. Gef.: C, 54.10; H, 5.48; N, 4.16.

*Methyl-2-azido-6-*O*-benzoyl-2-desoxy-3,4-di-*O*-trimethylsilyl-β-*D*-galactopynosid.* — Verbindung **28** (100 mg, 0.3 mmol) wird in absol. Dichlormethan (6 mL) und absol. Pyridin (2 mL) gelöst und mit Trimethylsilyltriflat (0.5 mL) versetzt. Es wird *in vacuo* eingeengt und der Rückstand in Chloroform–Wasser aufgenommen. Die organische Phase wird getrocknet und *in vacuo* eingeengt; Ausb. 116 mg (83%), Sirup; ^{1}H-N.m.r. (400 MHz, $CDCl_3$): δ 8.05–7.31 (m, 4 H, Ph), 4.48 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 6.6, $J_{6a,6b}$ 11.0 Hz, H-6a), 4.43 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 6.4, $J_{6a,6b}$ 11.0 Hz, H-6b), 4.14 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 8.0 Hz, H-1), 3.85 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 2.6, $J_{4,5}$ 0.6 Hz, H-4), 3.74 (ddd, 1 H, $J_{4,5}$ 0.6, $J_{5,6a}$ 6.6, $J_{5,6b}$ 6.4 Hz, H-5), 3.58 (s, 3 H, OMe), 3.56 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 8.0, $J_{2,3}$ 10.0 Hz, H-2), 3.42 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10.0, $J_{3,4}$ 2.6 Hz, H-3), 0.19 (s, 9 H, Me_3Si), 0.13 (s, 9 H, Me_3Si).

Anal. Ber. für $C_{20}H_{30}N_3O_6Si_2$ (464.4): C, 51.58; H, 6.52; N, 0.90. Gef.: C, 51.44; H, 6.58; N, 0.95.

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die großzügige Unterstützung dieser Untersuchungen.

LITERATUR

1 H. PAULSEN, M. PAAL, D. HADAMCZYK UND M. STEIGER, *Carbohydr. Res.*, 131 (1984) c1–c5.
2 J. MONTREUIL, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, 37 (1980) 157–223.
3 L. SVENNERHOLM, P. MANDEL, H. DREYFUS UND P.-F. URBAN, *Adv. Exp. Med. Biol.*, 125 (1980).
4 O. THOMSEN, *Z. Immunitaetsforsch.*, 52 (1927) 85–107; G. F SPRINGER UND P. R. DESAI, *Transplant. Proc.*, 9 (1977) 1105–111; G. F. SPRINGER, P. R. DESAI, M. S. MURTHY UND E. F. SCANLON, *J. Surg. Oncol.*, 11 (1979) 95–106.
5 R. U. LEMIEUX UND R. M. RATCLIFFE, *Can. J. Chem.*, 57 (1979) 1244–1251.
6 J. ARNARP UND J. LONNGREN, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, (1981) 2070–2074.
7 H. PAULSEN UND J.-P. HOLCK, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, (1982) 1121–1131.
8 H. PAULSEN UND J.-P. HOLCK, *Carbohydr. Res.*, 109 (1982) 89–107.
9 H. PAULSEN UND M. PAAL, *Carbohydr. Res.*, 113 (1983) 203–218.
10 H. PAULSEN UND W. STENZEL, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 547–548; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 558–559.
11 H. PAULSEN, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 184–201; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 155–173.
12 J. DAHMEN, T. FREJD, G. MAGNUSSON UND G. NOORI, *Carbohydr. Res.*, 114 (1983) 328–330.
13 S. HANESSIAN AND J. BANOUB, *Carbohydr. Res.*, 59 (1977) 261–267; J. BANOUB UND D. BUNDLE, *Can. J. Chem.*, 57 (1979) 2091–2097.
14 M. KISO UND L. ANDERSON, *Carbohydr. Res.*, 72 (1979) c15–c17.
15 R. R. SCHMIDT UND G. GRUNDLER, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 805–806; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 805–806.
16 H. VORBRUGGEN, K. KROLIKIEWICZ UND B. BLUNUF, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 1234–1255.
17 T. OGAWA, K. BEPPU UND S. NAKABAGASHI, *Carbohydr. Res.*, 93 (1981) c6–c9.
18 L.-F. TIETZE UND R. FISCHER, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 902–903; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 902–903.
19 S. HORITO, K. ASANO, K. UMEMURA, H. HASHIMOTO UND J. YOSHIMURA, *Carbohydr. Res.*, 121 (1983) 175–185.
20 H. OHLE, W. MARECEK UND W. BOURJAN, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 62 (1929) 833–854.
21 N. K. KOCHETKOV, B. A. DMITRIEV, O. S. CHIZOV, E. M. KLIMOV, N. N. MALYSHEVA, V. I. TORGOV, A. Y. CHEMYAK UND N. E. BAJRAMOVA, *Iz. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1974) 1386–1416.
22 H. PAULSEN, J.-C. JACQUINET UND W. RUST, *Carbohydr. Res.*, 104 (1982) 195–219.
23 S. S. RANA UND K. L. MATTA, *Carbohydr. Res.*, 116 (1983) 71–81.
24 E. L. STERN, B. SINDAHL UND L. RODIN, *J. Biol. Chem.*, 246 (1971) 5707–5715.
25 H. PAULSEN, T. HASENKAMP UND M. PAAL, unveröffentlicht.
26 N. E. CHACON-FUERTES UND M. MARTIN-LOMAS, *Carbohydr. Res.*, 43 (1975) 41–56.
27 K. TAKEO, M. KUTAJUNA UND T. FUKATSU, *Carbohydr. Res.*, 112 (1983) 158–164.
28 J.-C. JACQUINET UND P. SINAY, *Carbohydr. Res.*, 46 (1976) 138–142.
29 H. PAULSEN UND Č. KOLÁR, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 306–321.
30 J.-C. JACQUINET, D. DUCHET, M.-L. MILAT UND P. SINAY, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, (1981) 326–330.
31 P.-H. AMVAM ZOLLO, J.-C. JACQUINET UND P. SINAY, *Carbohydr. Res.*, 122 (1983) 201–208.
32 H. VORBRUGGEN UND G. HOFLE, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 1256–1268.
33 J. BANOUB UND D. BUNDLE, *Can. J. Chem.*, 57 (1979) 2085–2090.
34 J. PAZÁK, P. DRAŠAR, J. NERUDAVA UND M. ČERNÝ, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 37 (1972) 4120–4125.
35 J.-C. JACQUINET, J. M. PETIT UND P. SINAY, *Carbohydr. Res.*, 38 (1974) 305–311.
36 R. B. BAKER, J. P. JOSEPH, R. E. SCHAUB UND J. H. WILLIAMS, *J. Org. Chem.*, 19 (1954) 1786–1792.