

Synthese von modifizierten Oligosacchariden der *N*-Glycoproteine als Substrate für *N*-Acetylglucosaminyltransferase I ^{*,**}

Hans Paulsen ^a, Folkert Reck ^a und Inka Brockhausen ^b

^a Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg,

Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13 (Deutschland)

^b Department of Biochemistry, University of Toronto, and The Research Institute, Hospital for Sick Children, University Avenue, Toronto, Ontario M5G 1X8 (Canada)

(Eingegangen am 5. Mai, 1991; angenommen am 1. August 1991)

ABSTRACT

In the synthesis of modified derivatives of octyl *O*-(α -D-mannopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-*O*-[(α -D-mannopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 6)]- β -D-mannopyranoside, a 4,5-epoxypentyl, a 4-diazirinopentyl, and a 5-(iodoacetamido)pentyl group were attached to the 3"-OH of the trisaccharide. The diazirino derivative may be especially suitable for photolabeling of the active site of *N*-acetylglucosaminyltransferase I (GlcNAcT-I). In addition, the 2'-OH group of the above-mentioned trisaccharide was reduced to a 2'-deoxy group and substituted 2'-*O*-methyl group.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird die Synthese von modifizierten Derivaten des Trisaccharides Octyl-*O*-(α -D-mannopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-*O*-[(α -D-mannopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 6)]- β -D-mannopyranosid beschrieben. An die 3"-OH-Gruppe des Trisaccharides werden die Substituenten 4,5-Epoxypentyl, 4-Diazirinopentyl und 5-(Iodoacetamido)pentyl eingeführt. Insbesondere die photolabile Diazirino-Verbindung könnte für eine Markierung des aktiven Zentrums der *N*-Acetylglucosaminyltransferase I (GlcNAcT-I) geeignet sein. Ferner wird in dem genannten Trisaccharid an der 2'-OH-Gruppe eine Desoxy-Anordnung und eine 2'-*O*-Methyl-Gruppe eingeführt.

EINFÜHRUNG

Von den Glycosyltransferasen, die während des Trimming-Prozesses die komplexe verzweigte Kohlenhydratkette der *N*-Glycoproteine aufbauen, weisen ins-

Korrespondenz an: Professor H. Paulsen, Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg, Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13, Deutschland.

* Diese Arbeit ist mit besten Wünschen Professor Jean Montreuil gewidmet.

** C. Mitteilung der Serie "Bausteine von Oligosacchariden". IC. Mitteil., siehe Zit. 1.

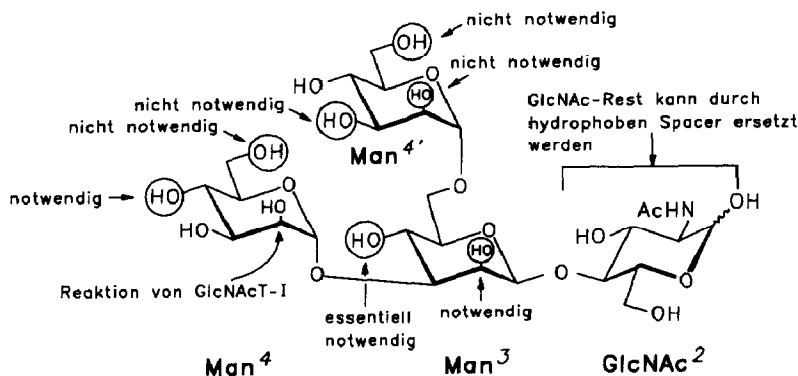


Abb. 1. Bindungsspezifitäten der *N*-Acetylglucosaminyltransferase I (GlcNAcT-I) an das Substrat.

besondere die *N*-Acetylglucosaminyltransferasen eine hohe Spezifität auf². Die Reaktionsfolgen des Aufbaus sind weitgehend aufgeklärt, und hieran sind mindestens sechs unterschiedliche *N*-Acetylglucosaminyltransferasen I–VI an diskreten Schritten beteiligt³. Da in allen Fällen das gleiche aktivierte Saccharid UDP-GlcNAc übertragen wird, muss die hohe Selektivität der Reaktion auf einer spezifischen Wechselwirkung der Transferase mit dem Substrat beruhen. Chemische Modifizierungen am Substrat können somit wichtige Aufschlüsse liefern über die Bindungsstellen des Enzyms mit dem Substrat.

In vorhergehenden Untersuchungen hatten wir gezeigt, dass das in Abb. 1 gezeigte Tetrasaccharid eine minimale Struktur ist, die für die *N*-Acetylglucosaminyltransferase I (GlcNAcT-I) ein sehr aktives Substrat darstellt⁴. Inzwischen sind an dieser Grundstruktur eine Reihe von Modifizierungen durchgeführt worden, die erkennen lassen, welche Gruppierungen und welche Hydroxylgruppen für die Bindung an GlcNAcT-I notwendig sind^{4,5}. Diese Ergebnisse sind in Abb. 1 zusammengefasst. Laut Hindsgaul und Mitarb. lässt sich der am anomeren Terminus notwendige GlcNAc-Rest durch einen hydrophoben Spacer wie einen Octyl- oder einen 8-Methoxycarbyloctyl-Rest ersetzen^{6,7}. Dieses ist eine wichtige Vereinfachung, denn es können modifizierte Trisaccharide des Segments aus den drei *D*-Mannose-Resten, die β -glycosidisch einen hydrophoben Spacer enthalten, gleichermassen auf Substrat-Spezifität gegenüber GlcNAcT-I getestet werden. Derartige Substrate sind leichter zu synthetisieren.

In dem Verzweigungsglied Man³ ist die 4'-OH-Gruppe essentiell für die Bindung an GlcNAcT-I⁵. Die 4'-Desoxy- aber auch die 4'-Methoxy-Verbindung⁸ sowie die "bisected" Form sind keine Substrate, was darauf hindeutet, dass eine Wasserstoffbrückenbindung mit der äquatorialen 4'-OH-Gruppe mit GlcNAcT-I notwendig ist. Es sei darauf hingewiesen, dass auch die Verbindung mit axialer 4'-OH-Gruppe kein Substrat darstellt. In Man³ ist auch die 2'-OH-Gruppe notwendig, denn die 2'-Desoxy-Verbindung ist kein Substrat⁸.

In Man⁴, in die an 2"-OH der neue GlcNAc-Rest durch die GlcNAcT-I eingeführt wird, offenbar ist die 4"-OH-Gruppe notwendig. Die 4"-Desoxy-Verbindung ist nur ein äusserst schwaches Substrat⁸. Die 6"-OH-Gruppe von Man⁴ dürfte dagegen keinen Einfluss haben, denn eine entsprechende 6"-Desoxy-Verbindung wird von GlcNAcT-I akzeptiert⁹. Führt man an der 2"-OH-Gruppe eine 2"-Desoxy-Gruppierung ein so kann GlcNAcT-I keine Übertragung vollziehen. Diese und die entsprechende 2"-Methoxy-Verbindung zeigten praktisch keinen inhibitorischen Effekt⁸.

In der Gruppe Man^{4'} sind die Gruppen 3'''-OH und 6'''-OH ganz sicher nicht für die Bindung an GlcNAcT-I notwendig². An diesen beiden Hydroxylgruppen sind am natürlichen Substrat von GlcNAcT-I noch zwei D-Mannose-Reste gebunden, die noch von der "high mannose"-Kette stammen. Auch die 2'''-OH-Gruppe, an der später die GlcNAcT-II angreift, ist für die Bindung an GlcNAcT-I nicht notwendig. Ist an dieser Position ein GlcNAc-Rest gebunden, so wird die Verbindung als Substrat von GlcNAcT-I bestens akzeptiert^{8,10}. Über die Eigenschaften von 4'''-OH in Man^{4'} ist bisher noch nichts bekannt.

Ausgehend von diesen in Abb. 1 wiedergegebenen Ergebnissen haben wir die folgenden Überlegungen angestellt: Um ein Substrat herzustellen, das eine aktivierte Gruppe enthält, die im Zuge eines Photolabelings¹¹ oder einer anderen Markierung innerhalb des Enzym-Substrat-Komplexes mit GlcNAcT-I reagieren kann, erschien es günstig, eine derartige Gruppierung an der 3'''-OH-Gruppe der Man^{4'}-Einheit einzuführen. Die 3'''-OH-Gruppe bindet sicher nicht an GlcNAcT-I, so dass zu erwarten ist, dass die hier modifizierte Verbindung auch ein Substrat für GlcNAcT-I sein sollte. Andererseits sollte sich, wenn man die bevorzugte Konformation des Tetrasaccharides zugrundelegt¹², ein aktivierter Substituent an 3'''-OH in der Nähe der Transferase befinden, so dass eine Reaktion mit dem Enzym möglich wäre. Auf diese Weise könnte man Informationen über die Lage des aktiven Zentrums der GlcNAcT-I gewinnen. In der vorliegenden Arbeit haben wir entsprechende modifizierte Trisaccharide synthetisiert, die an der 3'''-OH-Gruppe von Man^{4'} einen Substituenten mit einer Epoxy-, einer Diazirino- oder einer Iodacetyl-Gruppe¹³ enthalten.

DISKUSSION UND ERGEBNISSE

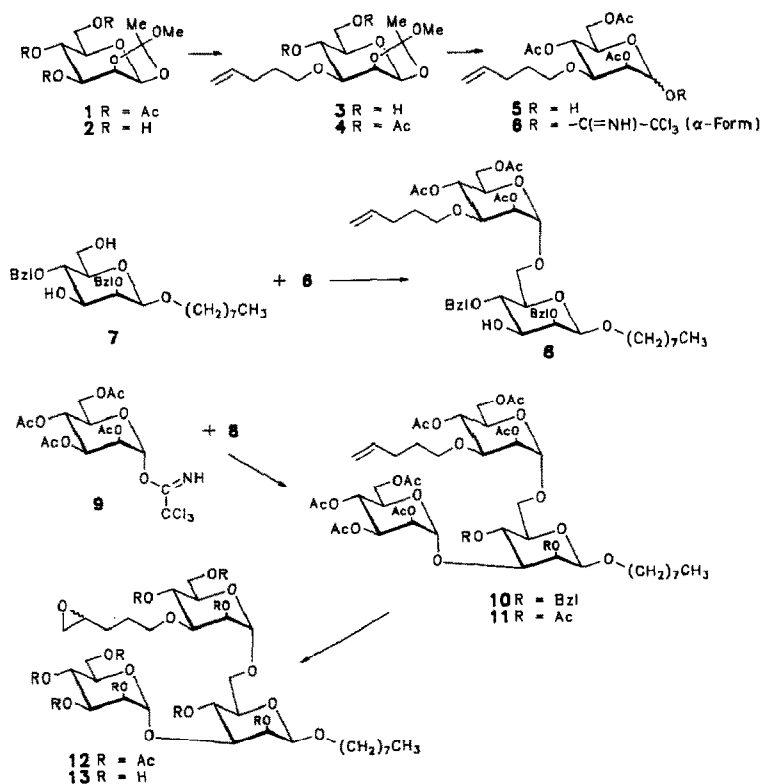
Für die Darstellung eines an der 3'''-OH-Gruppe substituierten Trisaccharides mit einem β -Glycosidisch gebundenen Octyl-Spacer (siehe Abb. 1) wurde ein Syntheseweg zu einer Trisaccharid-Vorstufe ausgearbeitet, aus der alle drei oben genannten modifizierten Verbindungen zu gewinnen sind. Als Ausgangsprodukt für die Darstellung eines Glycosyldonors zur Einführung von Man^{4'} wird der Orthoester **1**¹⁴ gewählt. Dieser besitzt den Vorteil, dass er am anomeren Zentrum leicht wieder zu aktivieren ist und ferner die 2-OH-Gruppe temporär gut geschützt werden kann. Nach Deacetylierung von **1** zu **2** kann dieser mit Bis(tributylzinn)oxid¹⁵ und 5-Brom-1-penten selektiv in 71% Ausbeute zu **3** umgesetzt

werden. Es erfolgt hierbei ausschliesslich eine Alkylierung der 3-OH-Gruppe. Eine entsprechende Reaktion mit dem Methyl- α -D-mannopyranosid ist wesentlich ungünstiger. Man erhält hierbei zu 40% die an C-3 und zu 5% die an C-2 alkylierte Verbindung. Ausserdem ist bei den zur Spaltung des Methylglycosides notwendigen stark sauren Bedingungen der eingeführte Olefinrest nicht stabil. Nach Acetylierung von **3** zu **4** wird **4** mit Essigsäure in die an 1-OH unsubstituierte Verbindung **5** übergeführt, die direkt zum Imidat **6** umgesetzt wird. Mit **6** steht ein ausgezeichneter kristalliner gut lagerbarer Donor zur Verfügung.

Als Akzeptor wird das Diol **7**¹⁶ verwendet, das über die Umsetzung des Bromids **25**¹⁷ mit 1-Octanol unter Silbersilikatkatalyse¹⁸, analog zu Verbindung **39**, erhältlich ist. Durch Einsatz des Silbersilikatkatalysators wird die notwendige β -glycosidische Verknüpfung erreicht. Die Kupplung von **6** mit **7** gelingt unter Trimethylsilyltrifluormethansulfonat (Me_3Si -Triflat)-Katalyse¹⁹ und liefert unter regioselektiver Glycosidierung der reaktiven primären OH-Funktion an **7** das Disaccharid **8** in der guten Ausbeute von 82%. Als Zwischenstufe wird bei dieser Glycosidierungsreaktion ein Orthoester durchlaufen, der sich auch isolieren und anschliessend unter Me_3Si -Triflat-Katalyse in das Glycosid **8** umlagern lässt. Im ¹³C-NMR-Spektrum des Orthoesterzwischenproduktes erscheint das tertiäre C-Atom der Orthoestergruppierung bei 125 ppm. Im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet man das Signal für H-2' des Orthoesters im Vergleich zum H-2' des Glycosides hochfeldverschoben bei 4.4 ppm.

Die Glycosidierung der wenig reaktiven 3-OH-Gruppe in **8** gelingt mit dem Imidat **9**²⁰ unter Me_3Si -Triflat-Katalyse unter Bildung des Trisaccharides **10**, das in 75% Ausbeute isoliert werden kann. Hier zeigt sich der grosse Vorteil der Imidat-Methode, denn eine entsprechende Glycosidierung mit einer Halogenose als Donor liefert bei dieser Reaktion nur bescheidene Ausbeuten. Bei der Kupplung von **9** mit **8** wird ebenfalls ein Orthoester als Zwischenstufe beobachtet. In dem gekoppelten ¹³C-NMR-Spektrum von **10** beobachtet man im anomeren Bereich drei Dubletts bei 101.63 ppm mit $J_{\text{C-1,H-1}}$ 153 Hz, bei 99.59 ppm mit $J_{\text{C-1,H-1}}$ 175 Hz und bei 97.92 ppm mit $J_{\text{C-1,H-1}}$ 174 Hz, was das Vorhandensein zweier α - und einer β -glycosidisch verknüpften Mannose-Einheiten belegt. Mit dem Trisaccharid **10** steht ein Baustein zur Verfügung, der an der Doppelbindung vielfältig funktionalisierbar ist und der als gemeinsame Ausgangsverbindung für verschiedene modifizierte Trisaccharide verwendet wird.

Das Olefin **10** stellt das Ausgangsprodukt für ein Epoxid dar. Um jedoch die Entblockierbarkeit des Endproduktes zu gewährleisten, müssen vorher die Benzylether auf der Stufe des Olefins abgespalten werden. Eine Hydrogenolyse an Pd-C kann nicht vorgenommen werden, da die olefinische Gruppe schneller hydriert wird. Die Abspaltung der Benzylether gelingt aber mit Natrium in flüssigem Ammoniak²¹, ohne dass die Doppelbindung angegriffen wird, und man erhält nach Acetylierung das Produkt **11** in 63% Ausbeute. In **11** sind dann nur noch mild abspaltbare Acetatschutzgruppen vorhanden. Mit 3-Chlorperbenzoesäure in Dichlormethan erhält man das Epoxid **12** in 90% Ausbeute. Es werden



hierbei zwei Diastereomere gebildet, die chromatographisch nicht zu trennen sind. Aus dem ¹H-NMR-Spektrum ergibt sich ein Verhältnis von R : S-Form wie 1 : 1.

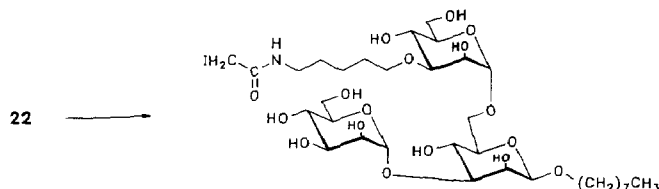
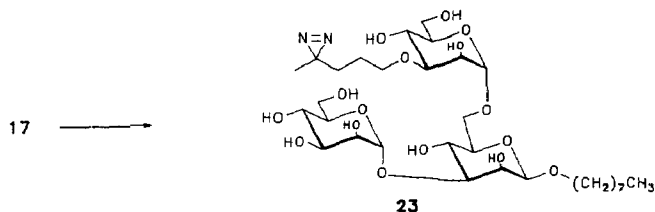
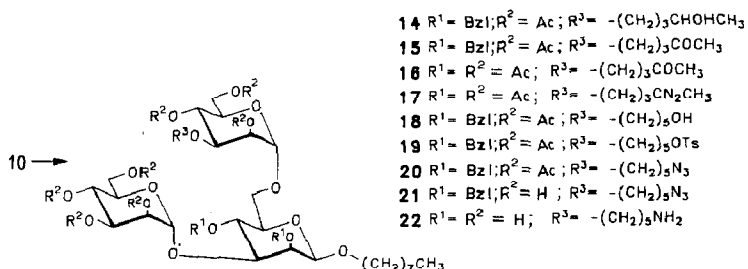
Die Entblockierung muss möglichst mild erfolgen, um einen Angriff auf das Epoxid zu vermeiden. Mit katalytischen Mengen von Kaliumcyanid in Methanol²² wird keine Öffnung des Epoxides beobachtet. Jedoch ist keine vollständige Deacetylierung zu erreichen. Mit Kaliumcarbonat in Methanol²³ ist unter kontrollierten Bedingungen eine Spaltung zu 13 möglich. Die Reaktion muss rechtzeitig abgebrochen werden, da in der Endphase auch ein Angriff auf das Epoxid erfolgt. Verbindung 13 lässt sich nach chromatographischer Reinigung in 83% Ausbeute isolieren. Nach den bisherigen Ergebnissen ist 13 ein gutes Substrat für GlcNAcT-I⁸. Die Verbindung ist jedoch kein permanenter Inhibitor für das Enzym. Offensichtlich liegt die Epoxid-Gruppierung im Enzym-Substrat-Komplex nicht in einer günstigen Position, in der eine Reaktion der Epoxid-Gruppierung mit dem Enzym unter Epoxidöffnung und Bildung einer kovalenten Bindung mit dem Enzym erfolgen kann.

Ausgangsprodukt für die Gewinnung einer Diazirinverbindung ist ebenfalls das Olefin 10, das zunächst in ein Keton überführt werden muss. Mit Quecksilber(II)-

acetat²⁴ kann **10** in ein Mercurium-acetat überführt werden, das sogleich mit Natriumborhydrid unter Phosphatpufferung (pH 7.5) reduziert wird. Wenn auch Natriumborhydrid unter den neutralen Bedingungen wenig stabil ist, so erfolgt doch die Reduktion der Quecksilber-organischen Verbindungen sehr viel schneller als die Hydrolyse des Natriumborhydrids. Man erhält zwei chromatographisch nicht trennbare diastereomere Alkohole **14** in einer Ausbeute von 82%. Aus dem Integral des ¹H-NMR-Spektrums ergibt sich ein Verhältnis von *R*:*S*-Form wie ~1:1. Die Reaktion erfolgt regioselektiv, es wird nur das Markovnikov-Additionsprodukt isoliert.

Die Oxidation von **14** erfolgt nach Omura und Swern²⁵ mit durch Oxalylchlorid aktiviertem Dimethylsulfoxid in 92% Ausbeute zum Keton **15**. Auf dieser Stufe müssen die Benzylethergruppen abgespalten werden, da die Diazirino-Gruppe gegenüber hydrogenolytischen Bedingungen oder Natrium in flüssigem Ammoniak nicht stabil ist. Mit Wasserstoff an Pd–C lassen sich quantitativ die Benzylethergruppen abspalten, ohne dass das Keton angegriffen wird, und man erhält nach Acetylierung Verbindung **16**.

Zur Gewinnung des Diazirins wird **16** nach Church et al.^{26,27} mit Ammoniak und Hydroxylamin-*O*-Sulfonsäure zum Diaziridin umgesetzt, das sofort mit Iod



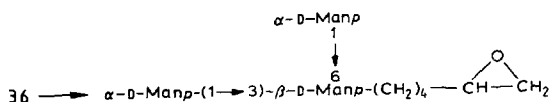
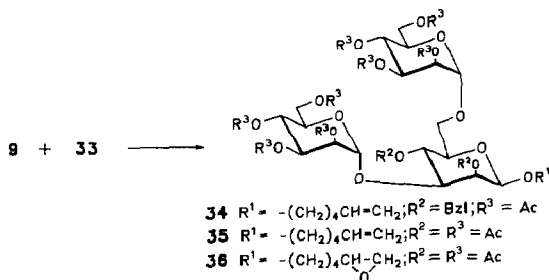
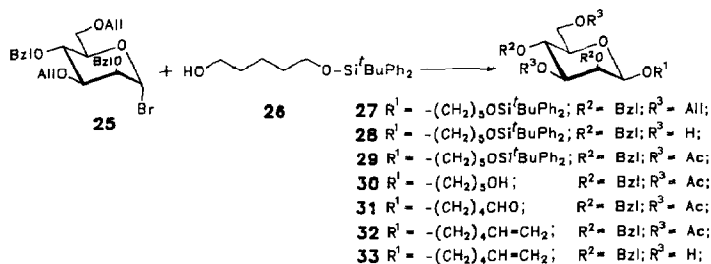
zum Diazirin oxidiert wird. Nach Acetylierung und chromatographischer Reinigung ist **17** in der für diese schwierige Reaktion guten Ausbeute von 45% zu erhalten. Die Deblockierung von **17** zu **23** gelingt mit Kaliumcarbonat in Methanol quantitativ. Nach vorläufigen Ergebnissen ist das Diazirin **23** ein gutes Substrat für die GlcNAcT-I. Bei Bestrahlung wird eine Inhibierung beobachtet. Somit dürfte **23** ein aussichtsreicher Kandidat für eine eventuelle Photomarkierung des aktiven Zentrums von GlcNAcT-I sein.

Eine Iodacetyl-Verbindung lässt sich aus dem Olefin **10** wie folgt gewinnen. Die Instabilität der Iodacetyl-Gruppe gegenüber nucleophilen und hydrogenolytischen Bedingungen macht es erforderlich, diese funktionelle Gruppe am bereits vollständig entblockierten Trisaccharid einzuführen. Dieses sollte über eine selektive Acylierung einer Aminogruppe im Pentylrest gelingen. Das Olefin **10** wird jetzt zunächst mit dem Boranwasserstoff-Dimethylsulfid-Komplex²⁸ einer Hydroborierung unterzogen. Bei -10° in Oxolan wird kein Angriff auf die Acetylgruppen beobachtet. Die anschliessende Oxidation mit Wasserstoffperoxid zum primären Alkohol **18** erfolgt unter Phosphatpufferung²⁹ (pH 7.5). Unter diesen Bedingungen sind die Acetylgruppen stabil. Der gewünschte Alkohol **18** wird in 88% Ausbeute isoliert, während das Markovnikov-Additionsprodukt **14** in 6% Ausbeute anfällt. Diese Regioselektivität der Addition entspricht den Befunden in der Literatur³⁰.

Zur Einführung einer geeigneten Abgangsgruppe wird der Alkohol **18** zunächst mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid und Pyridin in Dichlormethan umgesetzt. Hierbei wird jedoch nur die Bildung des Pyridiniumtriflats beobachtet. Die Umsetzung zum 4-Toluolsulfonat gelingt mit einem Überschuss von 4 equiv Tosylchlorid und Pyridin, wobei die Reaktion durch einen Phosphatpuffer gestartet werden muss. Hierdurch vermeidet man die Bildung des Pyridinium-4-toluolsulfonats³¹, und das gewünschte 4-Toluolsulfonat **19** wird in 92% Ausbeute isoliert. Mit Lithiumazid in *N,N*-Dimethylformamid lässt sich das 4-Toluolsulfonat **19** in quantitativer Ausbeute in das Azid **20** überführen.

Es ist zweckmässig, auf dieser Stufe die Entblockierung durchzuführen. Zunächst werden die Acetate mit Natrium-methanolat in Methanol gespalten (**21**) und im Anschluss in einem Schritt mit Pd-C und Wasserstoff die Azidogruppe zum Amin reduziert und die Benzylethergruppe entfernt. Das entblockierte Amin **22** fällt in quantitativer Ausbeute an. Die erhöhte Basizität und Nucleophilie der Aminogruppe gegenüber den Hydroxylfunktionen des Saccharidteils erlaubt eine selektive Funktionalisierung. Das Amin **22** kann mit Iodessigsäureanhydrid in quantitativer Ausbeute in das Iodacetamid **24** überführt werden. Es ist wichtig, dass **24** sofort gereinigt wird, da es nur in reinem Zustand gelagert werden kann. Verbindung **24** ist ein starkes Alkylierungsreagenz, das z.B. mit Pyridin sofort zum Pyridiniumsalz reagiert. Nach vorläufigen Ergebnissen ist auch das Iodacetamid **24** ein Substrat für GlcNAcT-I⁸. Die Verbindung ist jedoch wegen ihrer Labilität nicht einfach zu handhaben, so dass sich derzeit noch keine Aussagen machen lassen.

Im Rahmen unserer Untersuchungen haben wir auch Verbindungen synthetisiert, bei denen die aktivierte Gruppe, wie z.B. ein Epoxid, in den hydrophoben Spacer des Trisaccharides eingebaut wird. Auch derartige Verbindungen können als potentielle irreversible Inhibitoren angesehen werden, die im Enzym-Substrat-Komplex mit dem Enzym reagieren können¹³. Eine derartige Epoxidverbindung wurde wie folgt synthetisiert: Das Mannosylbromid **25**¹⁷ wird mit dem monosilylierten Diol **26** unter heterogener Katalyse mit Silbersilikat in 90% Ausbeute zum β -Glycosid **27** umgesetzt. Die Reaktion erfolgt vollständig stereoselektiv. Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt mit der Kopplung $J_{C-1,H-1}$ 152.6 Hz, dass das β -Anomere vorliegt. In **27** werden die Allylgruppen mit 1,5-Cyclooctadienylbis(methyldiphenylphosphan)iridium(I)-hexafluorophosphat³² zu den Propenylethern isomerisiert, welche mit HgO–HgCl₂³³ zu **28** gespalten werden. Nach Acetylierung von **28** wird die Silylschutzgruppe mit Tetrabutylammoniumfluorid zum Alkohol **30** abgespalten. Anschliessend erfolgt eine Swern-Oxidation von **30** zum Aldehyd **31**, der ohne Reinigung in einer nachfolgenden Wittig-Reaktion mit Triphenylmethylphosphoniumiodid umgesetzt wird, und man erhält das Olefin **32**. Alle Reaktionen verlaufen in sehr guten Ausbeuten. Der Weg über die Wittig-Reaktion wurde deshalb gewählt, da er potentiell noch die Einführung anderer reaktiver Gruppen, wie z.B. die von Vinyloxiranen, ermöglichen sollte.



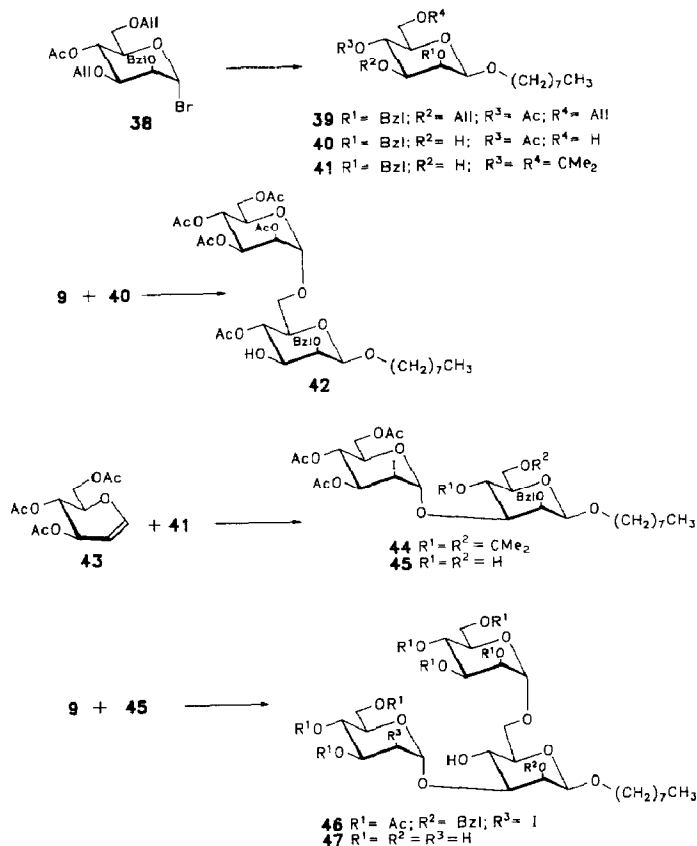
Die Deacetylierung von **32** ergibt das Diol **33**, welches jetzt mit 3 equiv des Imidats **9**²⁰ unter Me₃Si-Triflat-Katalyse umgesetzt wird. In einem Schritt lassen sich die 3-OH- und 6-OH-Gruppe glycosidieren, und das Trisaccharid **34** wird in der sehr guten Ausbeute von 86% isoliert. Bei dieser Reaktion zeigt sich deutlich die Überlegenheit der Imidatmethode. Mit dem 2-*O*-Acetyl-3,4,6-tri-*O*-benzyl- α -D-mannopyranosylchlorid oder dem 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- α -D-mannopyranosylbromid liegen die Ausbeuten durchweg niedriger^{7,34,35}. Im speziellen Falle des Akzeptors **33** kann mit den Halogeniden nur die reaktive 6-OH-Gruppe glycosidiert werden. Eine weitere Glycosidierung der inaktiven 3-OH-Gruppe der D-Mannose-Einheit ist in **33** mit den Halogeniden nicht zu erreichen.

Im Trisaccharid **34** werden wiederum die Benzylethergruppen mit Natrium in flüssigem Ammoniak abgespalten, und nach anschliessender Acetylierung erhält man das peracetylierte Olefin **35**. Mit 3-Chlorperbenzoesäure gelingt die Epoxidierung zu **36** in 86% Ausbeute. Es werden wiederum zwei diastereomere Epoxide erhalten, die chromatographisch nicht trennbar sind. Aus dem ¹H-NMR-Spektrum in Benzol ergibt sich ein Isomerenverhältnis von *R* : *S*-Form wie ~ 1 : 1. In Chloroform sind die ¹³C- und ¹H-NMR-Spektren der beiden Diastereomeren vollständig identisch. Die Entblockierung von **36** gelingt mit Kaliumcarbonat in Methanol. Gegen Ende der Reaktion beobachtet man auch hier eine Reaktion von Methanolat mit der Epoxygruppe. Nach chromatographischer Reinigung ist das Trisaccharid **37** in 82% Ausbeute zu isolieren. Verbindung **37** stellt ein gutes Substrat für die GlcNAcT-I dar. Eine irreversible Inhibierung wurde nicht beobachtet, so dass auch hier offensichtlich keine Reaktion der Epoxidgruppe mit dem Enzym eintritt.

Ferner war es von Interesse, in einem entsprechenden Trisaccharid den Angriffspunkt der GlcNAcT-I zu blockieren. Dieses wäre in der Formel Abb. 1 die 2''-OH-Gruppe in der Einheit Man⁴. An dieser Stelle sollte eine Desoxygruppierung eingeführt werden. Palcic et al.³⁶ hatten an entsprechenden Substraten für die GlcNAcT-V gefunden, dass man bei Einführung einer Desoxygruppierung an der Verknüpfungsstelle zu einem reversiblen Inhibitor für die GlcNAcT-V gelangt. Analog dazu wäre die 2''-Desoxy-Verbindung an der Man⁴-Einheit auf Inhibitorwirkung gegenüber GlcNAcT-I zu prüfen.

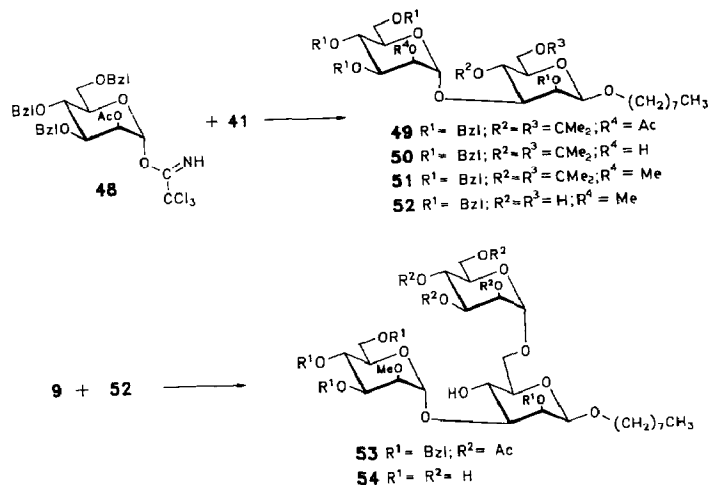
Zur Synthese eines derartigen Substrates wird zunächst durch Umsetzung des Halogenids **38**³⁵ mit 1-Octanol unter Silbersilicatkatalyse der β -glycosidisch verknüpfte Spacer eingeführt (**39**). Nach Abspaltung der beiden Allyl-Gruppen gelangt man zum Diol **40**. Dieses lässt sich leicht selektiv mit dem Imidat **9**²⁰ an der 6-OH-Gruppe zum Disaccharid **42** glycosidieren. Es war geplant, dieses nach dem *N*-Iodsuccinimid-Verfahren nach Thiem et al.³⁷ an der noch freien 3-OH-Gruppe in **42** zu glycosidieren. Diese OH-Gruppe erwies sich jedoch als so inaktiv, dass mit diesem Verfahren kein Kondensationsprodukt zu erhalten war.

Die Synthese musste somit umgestellt werden, indem primär die 3-OH-Gruppe und sekundär die reaktive 6-OH-Gruppe glycosidiert wurde. Nach Entacetylierung von **40** ist durch Einführung einer 4,6-*O*-Isopropyliden-Gruppe zu **41** ein geeignetes Substrat mit freier 3-OH-Gruppe zu erhalten. Diese weist in der Tat eine höhere



Reaktivität auf. Die Umsetzung des Glucals **43** mit **41** bei Gegenwart von Iod-2,4,6-trimethylpyridin-perchlorat³⁸ liefert das gewünschte Disaccharid **44** in 59% Ausbeute. Hierbei lässt sich nicht umgesetztes **41** bei der Chromatographie zurückgewinnen und erneut zur Glycosidsynthese einsetzen. Bei der Kupplung von **43** mit **41** wird nur das α -D-manno-konfigurierte Produkt beobachtet. Unter milderen Reaktionsbedingungen mit *N*-Iodsuccinimid in Acetonitril findet zwischen **43** und **41** kein Umsatz statt.

Nach Abspaltung der Isopropylidengruppe in **44** zu **45** lässt sich **45** mit dem Imidat **9** leicht unter Me_3Si -Triflat-Katalyse regioselektiv an der 6-OH-Gruppe glycosidieren. Man erhält in 60% Ausbeute das Trisaccharid **46**. In dem gekoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet man im anomeren Bereich drei Dubletts mit den $J_{\text{C-1,H-1}}$ -Kopplungskonstanten 174, 154 und 171 Hz, was zeigt, dass zwei α -glycosidische und eine β -glycosidische Bindung bei den drei D-Mannose-Einheiten vorliegen. Zur Entblockierung werden in **46** mit Kaliumcarbonat in Methanol die *O*-Acetylgruppen abgespalten. Anschliessend werden der Iodosubstituent und die Benzylgruppen durch Hydrierung an Pd-C entfernt. Man erhält in quantita-



tiver Ausbeute das entblockierte Trisaccharid **47**, dessen ^1H -NMR-Spektrum mit der angegebenen Struktur übereinstimmt. Verbindung **47** ist kein Inhibitor für die GlcNAcT-I. Wir wollten daher prüfen, ob eine Inhibierungswirkung durch Ersatz der 2'-Desoxy-Anordnung durch eine 2'-Methoxy-Anordnung erreicht wird.

Zur Synthese der Methoxyverbindung wird entsprechend das Imidat **48**³⁹ mit dem Akzeptor **41** zum Disaccharid **49** umgesetzt. Durch Deacetylierung von **49** gelangt man zum an der 2'-OH-Gruppe unsubstituierten Disaccharid **50**, das jetzt mit Natriumhydrid und Methyljodid quantitativ in die methylierte Verbindung **51** überführt werden kann. Nach Abspaltung der Isopropylidengruppe in **51** zu **52** kann wiederum eine regioselektive Glycosidierung der primären 6'-OH-Gruppe in **52** erfolgen. Die Umsetzung von **9**²⁰ mit **52** ergibt das Trisaccharid **53**, aus dessen gekoppeltem ^{13}C -NMR-Spektrum die Art der anomeren Verknüpfungen zu ersehen ist. Zur Entblockierung werden in **53** zunächst hydrogenolytisch die Benzylethergruppen abgespalten und anschliessend mit Kaliumcarbonat in Methanol die Acetylgruppen entfernt. Nach chromatographischer Reinigung erhält man das entblockierte, an der 2'-OH-Gruppe methylierte, Trisaccharid **54** in 85% Ausbeute. Die Verbindung **54** weist allerdings gegenüber der GlcNAcT-I keine inhibitorischen Eigenschaften auf⁸.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Methoden. — Alle Reaktionen wurden dünnschichtchromatographisch (DC) auf Kieselgel-Fertigfolien (Merck, 60 F 254) verfolgt. Die Detektion erfolgte durch UV-Absorption und Ansprühen mit $\text{EtOH}-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ 14:10:1 (v/v) und anschliessender Wärmebehandlung. Säulenchromatographische Trennungen

erfolgten an Kieselgel (Merck, 230–400 mesh und ICN Silica, 12–26 mesh, 60 Å) bei Mitteldruck. Gekoppelte ^{13}C -NMR-Spektren wurden nach dem gated-decoupling-Verfahren aufgenommen. Glycosidsynthesen wurden in einer N_2 -Atmosphäre unter Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt.

1,2-(O-Methylorthoacetyl)-3-O-(4-pentenyl)- β -D-mannopyranose (3).—Verbindung **1**¹⁴ (2.50 g, 6.9 mmol) wird in methanolischer NH_3 -Lösung (120 mL) gelöst und über Nacht bei Raumtemp. belassen (DC: CHCl_3 –MeOH 2:1, v/v). Der Ansatz wird eingengt, mehrmals mit Toluol codestilliert und in Toluol (100 mL) aufgenommen. Es wird Bis(tributylzinn)oxid (10.5 mL, 21 mmol) zugegeben und 2 h am Wasserabscheider unter Rückfluss erhitzt. Anschliessend wird auf ein Volumen von ~ 20 mL eingengt, Tetrabutylammoniumbromid (1 g, 3.1 mmol) sowie 5-Brom-1-penten (2.7 mL, 23 mmol) hinzugegeben und auf 90° erwärmt. Nach 120 h wird die Reaktion abgebrochen (DC: Petrolether 60/70–Aceton 1:1, v/v). Der Ansatz wird eingengt und säulenchromatographisch an Kieselgel mit Petrolether 60/70–Aceton 5:2 (v/v) gereinigt; Ausb. 1.49 g (71%), Sirup, $[\alpha]_{\text{D}}^{22} - 14.7^\circ$ (c 1.0, CHCl_3); ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3): δ 5.85 (m, 1 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.47 (d, 1 H, J 2.8 Hz, H-1), 5.11–4.97 (m, 2 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.57 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.6 Hz, H-2), 3.94–3.72 (m, 4 H), 3.60–3.35 (m, 3 H), 3.32 (s, 3 H, OCH_3), 2.18 (m, 2 H, CH_2), 1.78 (m, 2 H, CH_2), 1.69 (s, 3 H, CH_3).

Anal. Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_7$ (304.4): C, 55.25; H, 7.95. Gef.: C, 55.28; H, 7.89.

4,6-Di-O-acetyl-1,2-O-(methylorthoacetyl)-3-O-(4-pentenyl)- β -D-mannopyranose (4).—Verbindung **3** (1.49 g, 4.90 mmol) wird in Pyridin (15 mL) aufgenommen und mit Essigsäureanhydrid (5 mL) versetzt. Nach 2 h wird eingengt und mehrmals mit Toluol codestilliert. Kristallisation aus Petrolether 60/70; Ausb. 1.90 g (99%), farblose Kristalle, mp 93.3° , $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 20.9^\circ$ (c 1.0, CHCl_3); ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3): δ 5.80 (m, 1 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.45 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 2.6 Hz, H-1), 5.22 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 9.6, $J_{4,5}$ 9.6 Hz, H-4), 5.07–4.94 (m, 2 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.57 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 4.0 Hz, H-2), 4.21 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 4.8, $J_{6a,6b}$ 12.0 Hz, H-6a), 4.13 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 3.0 Hz, H-6b), 3.74 (m, 1 H, CH_2O -Pentenyl), 3.62 (dd, 1 H, H-3), 3.60 (ddd, 1 H, H-5), 3.47 (m, 1 H, CH_2O -Pentenyl), 3.32 (s, 3 H, CH_3O), 2.18–2.05 (m, 2 H, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$), 2.09 (s, 3 H, CH_3CO), 2.08 (s, 3 H, CH_3CO), 1.72 (s, 3 H, CH_3), 1.75–1.60 (m, 2 H, CH_2 -Pentenyl).

Anal. Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_9$ (388.4): C, 55.66; H, 7.27. Gef.: C, 55.51; H, 7.19.

O-[2,4,6-Tri-O-acetyl-3-O-(4-pentenyl)- α -D-mannopyranosyl]trichloracetimidat (6).—Verbindung **4** (510 mg, 1.31 mmol) wird in Dioxan (120 mL) gelöst, mit Essigsäure (60%, 40 mL) versetzt und für 4 h auf 60° erwärmt (DC: Petrolether 60/70–Aceton 1:1, v/v). Es wird eingengt und mehrmals mit Toluol codestilliert. Verbindung **5** wird in abs. CH_2Cl_2 (40 mL) aufgenommen, mit Trichloracetonitril (2 mL, 20 mmol) und K_2CO_3 (~ 200 mg) versetzt und kräftig gerührt. Nach 24 h ist die Reaktion beendet (DC: Petrolether 60/70–Aceton 1:1, v/v). Es wird filtriert, eingengt und säulenchromatographisch an Kieselgel mit Petrolether 60/70–Aceton 8:1 (v/v) gereinigt; Ausb. 582 mg (86%), farblose Kristalle, mp 62.6° (aus Hexan), $[\alpha]_{\text{D}}^{23} + 33.0^\circ$ (c 1.0, CHCl_3); ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ

8.77 (s, 1 H, NH), 6.28 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 1.8 Hz, H-1), 5.77 (m, 1 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.48 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.3 Hz, H-2), 5.27 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 9.5, $J_{4,5}$ 9.5 Hz, H-4), 5.04–4.94 (m, 2 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.23 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 5.0, $J_{6a,6b}$ 11.7 Hz, H-6a), 4.15 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 2.2 Hz, H-6b), 4.10 (ddd, 1 H, H-5), 3.80 (dd, 1 H, H-3), 3.65 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{O-Pentenyl}$), 3.36 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{O-Pentenyl}$), 2.18 (s, 3 H, CH_3CO), 2.08 (s, 3 H, CH_3CO), 2.06 (s, 3 H, CH_3CO), 2.22–1.98 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{-Pentenyl}$), 1.65–1.54 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{-Pentenyl}$).

Anal. Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{Cl}_3\text{NO}_9$ (515.8): C, 44.24; H, 5.08; Cl, 20.04; N, 2.72. Gef.: C, 44.50; H, 5.05; Cl, 20.26; N, 2.48.

Octyl-O-[2,4,6-tri-O-acetyl-3-O-(4-pentenyl)- α -D-mannopyranosyl]-(1 $\rightarrow$ 6)-2,4-di-O-benzyl- β -D-mannopyranosid (8).—Eine Lösung von **7**¹⁶ (140 mg, 0.30 mmol) und **6** (153 mg, 0.30 mmol) in abs. CH_2Cl_2 (15 mL) und Molekularsieb 3A (Perlform) wird bei -10° mit einer 0.01 M Lösung von $\text{Me}_3\text{Si-Triflat}$ in CH_2Cl_2 (300 μL) versetzt. Nach 10 min wird die Kühlung entfernt und auf Raumtemp. erwärmt (DC: Petrolether 60/70–Aceton 2:1, v/v). Die Reaktion verläuft über den Orthoester, der dünn-schichtchromatographisch etwas tiefer läuft als das Glycosid. Es wird Triethylamin (1 Tropfen) zugegeben, filtriert und eingengt. Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether 60/70–Aceton 9:1 (v/v); Ausb. 202 mg (82%), Sirup, $[\alpha]_{\text{D}}^{23} -10.3^\circ$ (c 1.0, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7.41–7.25 (m, 10 H, Ph), 5.76 (m, 1 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.33 (dd, 1 H, $J_{1',2'}$ 1.8, $J_{2',3'}$ 3.2 Hz, H-2'), 5.17 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 10.0 Hz, $J_{4',5'}$ 10.0 Hz, H-4'), 5.07 (d, 1 H, J 11.8 Hz, CHPh), 5.02–4.91 (m, 2 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.88 (d, 1 H, H-1'), 4.63 (d, 1 H, J 11.8 Hz, CHPh), 4.56 (d, 1 H, J 11.4 Hz, CHPh), 4.49 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 0.7 Hz, H-1), 4.18 (dd, 1 H, $J_{5',6'a}$ 4.8, $J_{6'a,6'b}$ 12.2 Hz, H-6'a), 4.03 (dd, 1 H, $J_{5',6'b}$ 2.2 Hz, H-6'b), 3.90–3.83 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{O-Octyl}$, H-5'), 3.84 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 6.0, $J_{6a,6b}$ 10.8 Hz, H-6a), 3.81 (d, 1 H, $J_{2,3}$ 3.4 Hz, H-2), 3.76 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 2.0 Hz, H-6b), 3.69 (ddd, 1 H, $J_{3,4}$ 9.4, $J_{3,\text{OH}}$ 10.4 Hz, H-3), 3.68 (dd, 1 H, H-3'), 3.59 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{O-Pentenyl}$), 3.47 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{O-Octyl}$), 3.44 (dd, 1 H, $J_{4,5}$ 9.4 Hz, H-4), 3.40 (ddd, 1 H, H-5), 3.27 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{O-Pentenyl}$), 2.50 (d, 1 H, OH), 2.13 (s, 3 H, CH_3CO), 2.04 (s, 3 H, CH_3CO), 2.03 (s, 3 H, CH_3CO), 2.10–1.98 (m, 2 H, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$), 1.70–1.50 (m, 4 H, CH_2), 1.43–1.22 (m, 10 H, CH_2), 0.87 (t, 3 H, CH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (100.62 MHz, CDCl_3): δ 101.61 (d, $J_{\text{C-1,H-1}}$ 154.2 Hz, C-1), 97.75 (d, $J_{\text{C-1',H-1'}}$ 171.8 Hz, C-1').

Anal. Ber. für $\text{C}_{45}\text{H}_{64}\text{O}_{14}$ (829.0): C, 65.20; H, 7.78. Gef.: C, 65.24; H, 7.76.

Octyl-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- α -D-mannopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-O-{[2,4,6-tri-O-acetyl-3-O-(4-pentenyl)- α -D-mannopyranosyl]-(1 $\rightarrow$ 6)}-2,4-di-O-benzyl- β -D-mannopyranosid (10).—Eine Lösung von **8** (212 mg, 0.26 mmol) und **9**²⁰ (200 mg, 0.41 mmol) in abs. CH_2Cl_2 (25 mL) und Molekularsieb 3A (Perlform) wird bei Raumtemp. mit einer 0.02 M Lösung von $\text{Me}_3\text{Si-Triflat}$ in CH_2Cl_2 (1 mL) versetzt. Nach 30 min ist die Reaktion beendet (DC: Petrolether 60/70–Ethylacetat 1:1, v/v). Als Zwischenstufe wird der Orthoester gebildet, der dünn-schichtchromatographisch etwas tiefer läuft als das Glycosid. Die Reaktion wird durch Zugabe von Triethylamin (1 Tropfen) abgebrochen. Anschliessend wird filtriert und eingengt. Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether 60/70–Ethylacetat 5:2 (v/v); Ausb.

221 mg (75%), Sirup, $[\alpha]_D^{23} + 14.8^\circ$ (c 1.0, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7.50–7.22 (m, 10 H, Ph), 5.76 (m, 1 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.36 (dd, 1 H, $J_{2',3'} 3.6$, $J_{3',4'} 10.0$ Hz, H-3'), 5.36–5.33 (m, 1 H, H-2'), 5.33 (dd, 1 H, $J_{1'',2''} 1.6$, $J_{2'',3''} 3.2$ Hz, H-2''), 5.18 (dd, 1 H, $J_{4',5'} 10.0$ Hz, H-4'), 5.17 (dd, 1 H, $J_{3'',4''} 10.0$, $J_{4'',5''} 10.0$ Hz, H-4''), 5.08 (d, 1 H, $J 12.4$ Hz, CHPh), 5.08 (s, 1 H, H-1'), 5.02–4.92 (m, 2 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.87 (d, 1 H, H-1''), 4.84 (d, 1 H, $J 11.4$ Hz, CHPh), 4.73 (d, 1 H, $J 12.4$ Hz, CHPh), 4.59 (d, 1 H, $J 11.4$ Hz, CHPh), 4.46 (s, 1 H, H-1), 4.19 (dd, 1 H, $J_{5'',6''a} 4.8$, $J_{6''a,6''b} 12.2$ Hz, H-6''a), 4.04 (dd, 1 H, $J_{5'',6''b} 2.2$ Hz, H-6''b), 4.02 (dd, 1 H, $J_{5',6'a} 5.6$, $J_{6'a,6'b} 12.2$ Hz, H-6'a), 3.95–3.88 (m, 3 H, $\text{CH}_2\text{O-Octyl}$, H-5'',6'b), 3.87 (d, 1 H, $J_{2,3} 3.2$ Hz, H-2), 3.85 (dd, 1 H, $J_{3,4} 9.4$ Hz, H-3), 3.82 (dd, 1 H, $J_{5,6a} 6.4$, $J_{6a,6b} 10.6$ Hz, H-6a), 3.75 (ddd, 1 H, $J_{5',6'b} 2.2$ Hz, H-5'), 3.71 (dd, 1 H, $J_{5,6b} 2.0$ Hz, H-6b), 3.70 (dd, 1 H, $J_{4,5} 9.4$ Hz, H-4), 3.67 (dd, 1 H, H-3''), 3.57 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{O-Pentenyl}$), 3.46–3.38 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{O-Octyl}$, H-5), 3.27 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{O-Pentenyl}$), 2.13 (s, 3 H, CH_3CO), 2.04–1.94 (m, 2 H, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$), 2.04–1.99 (6 s, 18 H, CH_3CO), 1.70–1.48 (m, 4 H, CH_2), 1.43–1.20 (m, 10 H, CH_2), 0.88 (t, 3 H, CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3): δ 101.63 (d, $J_{\text{C-1},\text{H-1}} 152.7$ Hz, C-1), 99.95 (d, $J_{\text{C-1}',\text{H-1}'} 174.9$ Hz, C-1'), 97.92 (d, $J_{\text{C-1}'',\text{H-1}''} 173.6$ Hz, C-1''); die Zuordnung der Signale für C-1' und C-1'' kann auch vertauscht sein.

Anal. Ber. für $\text{C}_{59}\text{H}_{82}\text{O}_{23}$ (1159.3): C, 61.13; H, 7.13. Gef.: C, 60.88; H, 7.15.

Octyl-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- α -D-mannopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-O-{[2,4,6-tri-O-acetyl-3-O-(4-pentenyl)- α -D-mannopyranosyl]-(1 $\rightarrow$ 6)}-2,4-di-O-acetyl- β -D-mannopyranosid (11).—Verbindung **10** (87 mg, 0.08 mmol) wird mit Na in flüssigem NH_3 , wie unter **35** beschrieben, umgesetzt. Chromatographie an Kieselgel mit Petroläther 60/70–Ethylacetat 3:2 $\rightarrow$ 1:1 (v/v); Ausb. 50 mg (63%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} + 4.5^\circ$ (c 1.0, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 5.76 (m, 1 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.45 (d, 1 H, $J_{2,3} 3.3$ Hz, H-2), 5.32 (dd, 1 H, $J_{3',4'} 10.0$, $J_{4',5'} 10.0$ Hz, H-4'), 5.30 (dd, 1 H, $J_{1'',2''} 1.4$, $J_{2'',3''} 3.4$ Hz, H-2''), 5.19 (dd, 1 H, $J_{2',3'} 3.2$ Hz, H-3'), 5.16 (dd, 2 H, $J_{3'',4''} 9.7$, $J_{4'',5''} 10.0$, $J_{3,4} 10.0$, $J_{4,5} 10.0$ Hz, H-4'',4), 5.02–4.92 (m, 4 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$, H-1',2'), 4.83 (s, 1 H, H-1''), 4.57 (s, 1 H, H-1), 4.25 (dd, 1 H, $J_{5',6'a} 4.5$, $J_{6'a,6'b} 12.2$ Hz, H-6'a), 4.24 (dd, 1 H, $J_{5'',6''a} 5.2$, $J_{6''a,6''b} 12.2$ Hz, H-6''a), 4.20 (dd, 1 H, $J_{5',6'b} 2.2$ Hz, H-6'b), 4.17 (ddd, 1 H, H-5'), 4.09 (dd, 1 H, $J_{5'',6''b} 2.2$ Hz, H-6''b), 3.92 (ddd, 1 H, H-5''), 3.88 (dd, 1 H, H-3), 3.84 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{O-Octyl}$), 3.78 (dd, 1 H, $J_{5,6a} 6.6$, $J_{6a,6b} 11.2$ Hz, H-6a), 3.71 (dd, 1 H, H-3''), 3.59 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{O-Pentenyl}$), 3.56–3.45 (m, 2 H, H-6b,5), 3.49 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{O-Octyl}$), 3.33 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{O-Pentenyl}$), 2.22 (s, 3 H, CH_3CO), 2.13 (s, 9 H, CH_3CO), 2.11 (s, 6 H, CH_3CO), 2.05 (s, 6 H, CH_3CO), 1.99 (s, 3 H, CH_3CO), 2.12–2.02 (m, 2 H, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$), 1.63–1.52 (m, 4 H, CH_2), 1.36–1.20 (m, 10 H, CH_2), 0.87 (t, 3 H, CH_3).

Anal. Ber. für $\text{C}_{49}\text{H}_{74}\text{O}_{25}$ (1063.1): C, 55.36; H, 7.02. Gef.: C, 55.49; H, 7.07.

Octyl-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- α -D-mannopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-O-{[2,4,6-tri-O-acetyl-3-O-(4,5-epoxypentyl)- α -D-mannopyranosyl]-(1 $\rightarrow$ 6)}-2,4-di-O-acetyl- β -D-mannopyranosid (12).—Das Olefin **11** (16 mg, 0.02 mmol) wird mit 3-Chlorperbenzoesäure (8 mg, 0.05 mmol) wie unter **36** beschrieben umgesetzt. Nach 144 h ist die Reaktion beendet (DC: Petroläther 60/70–Aceton 1:1, v/v). Chromatographie an

Kieselgel mit Petrolether 60/70–Aceton 4:1 (v/v); Ausb. 15 mg (90%), Sirup; $R:S \sim 1:1$ ($^1\text{H-NMR}$, C_6D_6); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 5.45 (d, 2 H, $J_{2,3}$ 3.2 Hz, H-2), 5.32 (dd, 2 H, $J_{1',2'}$ 1.6, $J_{2'',3''}$ 3.4 Hz, H-2''), 5.31 (dd, 2 H, $J_{4',5'}$ 10.0, $J_{3',4'}$ 10.0 Hz, H-4'), 5.19 (dd, 2 H, $J_{2',3'}$ 3.2 Hz, H-3'), 5.16 (dd, 2 H, $J_{3'',4''}$ 10.0, $J_{4'',5''}$ 10.0 Hz, H-4''), 5.16 (dd, 2 H, $J_{3,4}$ 10.0, $J_{4,5}$ 10.0 Hz, H-4), 5.00 (dd, 2 H, $J_{1',2'}$ 1.6 Hz, H-2'), 4.99 (d, 2 H, H-1'), 4.82 (d, 2 H, H-1''), 4.57 (bs, 2 H, H-1), 4.25 (dd, 2 H, $J_{5',6'a}$ 4.5, $J_{6'a,6'b}$ 12.2 Hz, H-6'a), 4.24 (dd, 2 H, $J_{5'',6''a}$ 5.2, $J_{6''a,6''b}$ 12.2 Hz, H-6''a), 4.20 (dd, 2 H, $J_{5',6'b}$ 2.2 Hz, H-6'b), 4.17 (ddd, 2 H, H-5'), 4.09 (dd, 2 H, $J_{5'',6''b}$ 2.2 Hz, H-6''b), 3.92 (ddd, 2 H, H-5''), 3.88 (dd, 2 H, H-3), 3.84 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{O-Octyl}$), 3.78 (dd, 2 H, $J_{5,6a}$ 6.0, $J_{6a,6b}$ 10.8 Hz, H-6a), 3.71 (dd, 2 H, H-3''), 3.63 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{O-Pentyl}$), 3.58–3.45 (m, 4 H, H-6b,5), 3.49 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{O-Octyl}$), 3.37 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{O-Pentyl}$), 2.89 (m, 2 H, CH-Oxiran), 2.73 (dd, 2 H, J 4.0, J 5.0 Hz, $\text{CH}_2\text{-Oxiran}$), 2.45 (dd, 1 H, J 2.7, J 5.0 Hz, $\text{CH}_2\text{-Oxiran}$), 2.43 (dd, 1 H, J 2.7, J 5.0 Hz, $\text{CH}_2\text{-Oxiran}$), 2.25–1.98 (9 s, 54 H, CH_3CO), 2.12–2.03 (m, 4 H, CH_2), 1.67–1.55 (m, 4 H, CH_2), 1.45–1.20 (m, 20 H, CH_2), 0.87 (t, 6 H, CH_3); die Spektren der beiden Diastereomeren unterscheiden sich nur in einem Signal für ein $\text{CH}_2\text{-Oxiran-Proton}$.

Anal. Ber. für $\text{C}_{49}\text{H}_{74}\text{O}_{26}$ (1079.1): C, 54.54; H, 6.91. Gef.: C, 54.61; H, 6.91.

Octyl-O- α -D-mannopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)-O- $\{[3\text{-O-(4,5-epoxypentyl)-}\alpha$ -D-mannopyranosyl]-(1 $\rightarrow$ 6)} $\}$ - β -D-mannopyranosid (13).—Die diastereomeren Epoxide 12 (39 mg, 0.04 mmol) werden in abs. MeOH (2 mL) gelöst und mit K_2CO_3 (4 mg) versetzt (DC: Acetonitril– H_2O 5:1, v/v). Nach 72 h wird mit schwach saurem Ionentauscher (Amberlite CG-50I) neutralisiert, filtriert und eingengt. Chromatographie an Kieselgel mit Acetonitril– H_2O 14:1 (v/v); Ausb. 21 mg (83%), Sirup; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz; D_2O , D_2O δ 4.8): δ 5.15 (bs, 2 H, H-1'), 4.98 (bs, 2 H, H-1''), 4.71 (s, 2 H, H-1), 4.22 (bs, 2 H, H-2''), 4.17 (bs, 2 H, H-2), 4.11 (m, 2 H, H-2'), 4.00–3.50 (m, 38 H, H-3,3',3'',4,4',4'',5,5',5'',6a,6b,6'a,6'b,6''a,6''b, 4 CH_2O), 3.21 (m, 2 H, CH-Oxiran), 2.97 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{-Oxiran}$), 2.73 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{-Oxiran}$), 1.89–1.73 (m, 4 H, CH_2), 1.70–1.57 (m, 4 H, CH_2), 1.43–1.25 (m, 24 H, CH_2), 0.91 (t, 6 H, CH_3); die Signale der beiden Diastereomeren unterscheiden sich nicht erkennbar; die Zuordnung kann für die Mannose-Signale auch vertauscht sein.

Anal. Ber. für $\text{C}_{31}\text{H}_{56}\text{O}_{17}$ (700.8): C, 53.13; H, 8.05. Gef.: C, 53.21; H, 7.98.

Octyl-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- α -D-mannopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-O- $\{[2,4,6\text{-tri-O-acetyl-3-O-(4-hydroxypentyl)-}\alpha$ -D-mannopyranosyl]-(1 $\rightarrow$ 6)} $\}$ -2,4-di-O-benzyl- β -D-mannopyranosid (14).—Verbindung 10 (86 mg, 0.07 mmol) wird in Oxolan (2 mL) gelöst und H_2O (2 mL) hinzugegeben. Es wird Quecksilber(II)-acetat (35 mg, 0.11 mmol) zugesetzt und 90 min bei Raumtemp. gerührt (DC: Petrolether 60/70–Ethylacetat 1:1, v/v). Anschliessend wird der Ansatz auf 0° gekühlt und mit Phosphatpuffer (pH 7.5) versetzt. Unter kräftigem Rühren wird NaBH_4 (25 mg, 0.66 mmol) zugegeben. Nach 10 min wird eingengt und der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen. Es wird mit H_2O gewaschen, die organische Phase über MgSO_4 getrocknet, filtriert und eingengt. Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether 60/70–Aceton 27:10 (v/v); Ausb. 72 mg (82%), $R:S \sim 1:1$ ($^1\text{H-NMR}$, CDCl_3),

Sirup; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7.49–7.23 (m, 20 H, Ph), 5.38–5.33 (m, 6 H, H-2'', 2', 3', 2'', 2', 3'), 5.19 ($2 \times \text{dd}$, 2 H, $J_{3',4'} = J_{4',5'} = J_{3'',4''} = J_{4'',5''}$ 10.0 Hz, H-4', 4''), 5.17 ($2 \times \text{dd}$, 2 H, $J_{3'',4''} = J_{4'',5''} = J_{3'',4''} = J_{4'',5''}$ 10.0 Hz, H-4'', 4''), 5.08 (d, 2 H, J 12.4 Hz, CHPh), 5.07 (bs, 2 H, H-1', 1''), 4.88 (d, 2 H, $J_{1',2'}$ 1.6 Hz, H-1', 1''), 4.85 (d, 2 H, J 11.2 Hz, CHPh), 4.74 (d, 2 H, J 12.4 Hz, CHPh), 4.60 (d, 2 H, J 11.2 Hz, CHPh), 4.46 (s, 2 H, H-1, 1*), 4.19 (dd, 1 H, $J_{5'',6''a}$ 5.0, $J_{6''a,6''b}$ 12.2 Hz, H-6''a), 4.18 (dd, 1 H, $J_{5'',6''a}$ 5.0, $J_{6''a,6''b}$ 12.2 Hz, H-6''a*), 4.06–4.00 (m, 4 H, H-6'a, 6'a*, 6''a, 6''a*), 3.95–3.81 (m, 12 H, $\text{CH}_2\text{O-Octyl}$, $\text{CH}_2\text{O-Octyl}^*$, H-5'', 5'', 6'b, 6'b*, 4, 4*, 2, 2*, 6a, 6a*), 3.78–3.68 (m, 10 H, H-5', 5', 6b, 6b*, 3'', 3'', $2 \times \text{CHOH}$, H-3, 3*), 3.60 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{O-Pentyl}$), 3.59 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{O-Pentyl}^*$), 3.47–3.38 (m, 4 H, H-5, 5*, $\text{CH}_2\text{O-Octyl}$, $\text{CH}_2\text{O-Octyl}^*$), 3.31 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{O-Pentyl}$), 3.29 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{O-Pentyl}^*$), 2.14 (s, 6 H, CH_3CO), 2.08–1.99 (6s, 36 H, CH_3CO), 1.63 (m, 4 H, CH_2), 1.55 (m, 4 H, CH_2), 1.40–1.25 (m, 24 H, CH_2), 1.15 (d, 6 H, J 6.2 Hz, $\text{CH}_3\text{-Pentyl}$), 0.88 (t, 6 H, J 6.8 Hz, $\text{CH}_3\text{-Octyl}$); die OH-Bande konnte nicht gefunden werden; die Zuordnung der Signale zu den Diastereomeren kann auch vertauscht sein.

Anal. Ber. für $\text{C}_{59}\text{H}_{84}\text{O}_{24}$ (1177.3): C, 60.19; H, 7.19. Gef.: C, 60.17; H, 7.19.

Octyl-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- α -D-mannopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-O-[[2,4,6-tri-O-acetyl-3-O-(4-oxopentyl)- α -D-mannopyranosyl]-(1 $\rightarrow$ 6)]-2,4-di-O-benzyl- β -D-mannopyranosid (15).—Dimethylsulfoxid (0.16 mmol) wird mit Oxalylchlorid (0.12 mmol) aktiviert und **14** (70 mg, 0.06 mmol) wird nach Swern, wie unter **31** beschrieben, oxidiert (DC: Petrolether 60/70–Aceton 2:1, v/v). Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether 60/70–Aceton 3:1 (v/v); Ausb. 64 mg (92%), Sirup, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 13.0^\circ$ (c 1.0, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): δ 7.70–7.67 (m, 2 H, Ph), 7.43–7.37 (m, 4 H, Ph), 7.26–7.06 (m, 4 H, Ph), 5.82 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 3.2, $J_{3',4'}$ 9.5 Hz, H-3'), 5.75 (dd, 1 H, $J_{1',2'}$ 1.5 Hz, H-2'), 5.68 (dd, 1 H, $J_{4',5'}$ 9.5 Hz, H-4'), 5.61 (dd, 1 H, $J_{3'',4''}$ 9.2, $J_{4'',5''}$ 9.2 Hz, H-4''), 5.60 (dd, 1 H, $J_{1'',2''}$ 1.5, $J_{2'',3''}$ 3.2 Hz, H-2''), 5.32 (d, 1 H, J 11.6 Hz, CHPh), 5.24 (d, 1 H, H-1'), 5.00 (d, 1 H, H-1''), 4.92 (d, 1 H, J 11.6 Hz, CHPh), 4.82 (d, 1 H, J 10.8 Hz, CHPh), 4.42 (d, 1 H, J 10.8 Hz, CHPh), 4.38 (dd, 1 H, $J_{5'',6''a}$ 4.6, $J_{6''a,6''b}$ 11.4 Hz, H-6''a), 4.32 (dd, 1 H, $J_{5'',6''b}$ 2.5 Hz, H-6''b), 4.30 (dd, 1 H, $J_{5',6'a}$ 5.2, $J_{6'a,6'b}$ 11.5 Hz, H-6'a), 4.22 (s, 1 H, H-1), 4.18–4.10 (m, 2 H, H-6'b, 5''), 4.13 (ddd, 1 H, $J_{5',6'b}$ 2.5 Hz, H-5'), 4.03 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{O-Octyl}$), 4.02 (d, 1 H, $J_{2,3}$ 2.8 Hz, H-2), 3.98 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 6.0, $J_{6a,6b}$ 10.4 Hz, H-6a), 3.87 (dd, 1 H, H-3''), 3.81 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 2.0 Hz, H-6b), 3.71 (dd, 1 H, H-3), 3.41 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{O-Pentyl}$), 3.40 (ddd, 1 H, H-5), 3.37 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{O-Octyl}$), 3.17 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{O-Pentyl}$), 2.07 (m, 2 H, $-\text{CH}_2\text{COCH}_3$), 1.88–1.58 (8s, 24 H, CH_3CO), 1.72–1.61 (m, 4 H, CH_2), 1.50–1.38 (m, 2 H, CH_2), 1.38–1.22 (m, 8 H, CH_2), 0.93 (t, 3 H, CH_3).

Anal. Ber. für $\text{C}_{59}\text{H}_{82}\text{O}_{24}$ (1175.3): C, 60.30; H, 7.03. Gef. C, 60.53; H, 7.08.

Octyl-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- α -D-mannopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-O-[[2,4,6-tri-O-acetyl-3-O-(4-oxopentyl)- α -D-mannopyranosyl]-(1 $\rightarrow$ 6)]-2,4-di-O-acetyl- β -D-mannopyranosid (16).—Verbindung **15** (29 mg, 0.02 mmol) wird in abs. Ethylacetat (3 mL) gelöst und 1 h an Pd–C (10%, 40 mg) unter Normaldruck hydriert (DC:

Petrolether 60/70–Aceton 1:1, v/v). Es wird filtriert und eingengt. Der Rückstand wird in abs. Pyridin (2 mL) aufgenommen und mit Essigsäureanhydrid (1 mL) versetzt. Nach 2 h wird eingengt und mehrmals mit Toluol codestilliert. Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether 60/70–Aceton 27:10 (v/v); Ausb. 26 mg (98%), Sirup $[\alpha]_D^{20} + 4.0^\circ$ (c 1.0, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): δ 5.82 (dd, 1 H, $J_{3',4'} = J_{4',5'}$ 9.5 Hz, H-4'), 5.71 (d, 1 H, $J_{2,3}$ 3.4 Hz, H-2), 5.67 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 3.0 Hz, H-3'), 5.60 (dd, 1 H, $J_{4,5}$ 9.4 Hz, H-4), 5.58 (dd, 1 H, $J_{4'',5''} = J_{3'',4''}$ 9.4 Hz, H-4''), 5.58 (m, 1 H, H-2''), 5.38 (dd, 1 H, $J_{1',2'}$ 1.4, $J_{2',3'}$ 2.8 Hz, H-2'), 5.25 (d, 1 H, H-1'), 4.89 (d, 1 H, $J_{1'',2''}$ 1.3 Hz, H-1''), 4.62 (ddd, 1 H, $J_{5',6'a}$ 3.8, $J_{5',6'b}$ 2.4 Hz, H-5'), 4.57 (dd, 1 H, $J_{6'a,6'b}$ 11.6 Hz, H-6'a), 4.50 (dd, 1 H, H-6'b), 4.38 (dd, 1 H, $J_{5'',6''a}$ 5.1, $J_{6''a,6''b}$ 11.6 Hz, H-6''a), 4.29 (dd, 1 H, $J_{5'',6''b}$ 2.2 Hz, H-6''b), 4.22 (s, 1 H, H-1), 4.09 (ddd, 1 H, H-5''), 3.97–3.88 (m, 3 H, $\text{CH}_2\text{O-Octyl}$, H-6a,3''), 3.84 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 9.0 Hz, H-3), 3.66 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 2.4, $J_{6a,6b}$ 10.4 Hz, H-6b), 3.48 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{O-Pentyl}$), 3.43 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{O-Octyl}$), 3.37 (ddd, 1 H, $J_{5,6a}$ 6.0 Hz, H-5), 3.23 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{O-Pentyl}$), 2.18 (s, 3 H, CH_3CO), 2.06 (m, 2 H, $-\text{CH}_2\text{CO}$), 1.90 (s, 3 H, CH_3CO), 1.88 (s, 3 H, CH_3CO), 1.83 (s, 3 H, CH_3CO), 1.82 (s, 3 H, CH_3CO), 1.71 (s, 3 H, CH_3CO), 1.68 (s, 3 H, CH_3CO), 1.67 (s, 3 H, CH_3CO), 1.63 (s, 3 H, CH_3CO), 1.62 (s, 3 H, CH_3CO), 1.74–1.52 (m, 4 H, CH_2), 1.40–1.15 (m, 10 H, CH_2), 0.90 (t, 3 H, J 6.4 Hz, CH_3).

Anal. Ber. für $\text{C}_{49}\text{H}_{74}\text{O}_{26}$ (1079.1): C, 54.54; H, 6.91. Gef.: C, 54.69; H, 6.93.

Octyl-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- α -D-mannopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-O-{[2,4,6-tri-O-acetyl-3-O-(4,4-azopentyl)- α -D-mannopyranosyl]-(1 $\rightarrow$ 6)}-2,4-di-O-acetyl- β -D-mannopyranosid (17).—Verbindung **16** (46 mg, 0.04 mmol) wird in methanolischer NH_3 -Lösung (3 mL) aufgenommen und 3 h bei -10° belassen. Der Ansatz wird auf -20° gekühlt, Hydroxylamin-O-sulfonsäure (10 mg, 0.09 mmol) zugegeben und über Nacht gerührt. Anschliessend wird eingengt, in MeOH (3 mL) aufgenommen, Triethylamin (0.5 mL) zugegeben und unter Rühren mit Iod versetzt, bis eine Gelbfärbung der Lösung bestehen bleibt. Der Ansatz wird an Sephadex LH 20-Gel mit CHCl_3 –MeOH 1:1 (v/v) gereinigt und anschliessend in Pyridin (2 mL) aufgenommen und mit Essigsäureanhydrid (1 mL) versetzt. Nach 12 h (DC: Petrolether 60/70–Aceton 1:1, v/v) wird eingengt und mehrmals mit Toluol codestilliert. Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether 60/70–Aceton 7:2 (v/v); Ausb. 21 mg (45%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} + 3.0^\circ$ (c 1.0, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ 5.45 (d, 1 H, $J_{2,3}$ 3.2 Hz, H-2), 5.30 (dd, 1 H, $J_{3',4'} = J_{4',5'}$ 9.8 Hz, H-4'), 5.29 (dd, 1 H, $J_{1',2''}$ 1.4, $J_{2'',3''}$ 3.2 Hz, H-2''), 5.18 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 3.0 Hz, H-3'), 5.17 (dd, 1 H, $J_{3,4} = J_{4,5}$ 9.6 Hz, H-4), 5.13 (dd, 1 H, $J_{3'',4''} = J_{4'',5''}$ 10.0 Hz, H-4''), 5.01–4.97 (m, 2 H, H-1',2'), 4.82 (d, 1 H, H-1''), 4.57 (s, 1 H, H-1), 4.30–4.13 (m, 4 H, H-6'a,6''a,6'b,5'), 4.08 (dd, 1 H, $J_{5'',6''b}$ 2.2, $J_{6''a,6''b}$ 12.0 Hz, H-6''b), 3.90 (ddd, 1 H, $J_{5'',6''a}$ 5.6 Hz, H-5''), 3.95–3.74 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{O-Octyl}$), 3.79 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 6.4, $J_{6a,6b}$ 11.2 Hz, H-6a), 3.69 (dd, 1 H, H-3''), 3.61–3.40 (m, 4 H, H-6b,5, $\text{CH}_2\text{O-Octyl}$, $\text{CH}_2\text{O-Pentyl}$), 3.29 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{O-Pentyl}$), 2.23 (s, 3 H, CH_3CO), 2.13 (3 s, 9 H, CH_3CO), 2.10 (2 s, 6 H, CH_3CO), 2.07 (2 s, 6 H, CH_3CO), 2.00 (s, 3 H, CH_3CO),

1.66–1.50 (m, 2 H, CH₂), 1.45–1.20 (m, 14 H, CH₂), 0.97 (s, 3 H, CH₃–CN₂–), 0.87 (t, 3 H, CH₃).

Anal. Ber. für C₄₉H₇₄N₂O₂₅ (1091.1): C, 53.94; H, 6.84; N, 2.57. Gef.: C, 53.97; H, 6.88; N, 2.05.

Octyl-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl-α-D-mannopyranosyl)-(1 → 3)-O-{[2,4,6-tri-O-acetyl-3-O-(5-hydroxypentyl)-α-D-mannopyranosyl]-(1 → 6)}-2,4-di-O-benzyl-β-D-mannopyranosid (18).—Verbindung **10** (27 mg, 0.02 mmol) wird in abs. Oxolan (3 mL) gelöst und bei –10° mit einer 2 M Lösung von Borwasserstoff–Dimethylsulfid in Oxolan (50 µL, 0.10 mmol) versetzt und über Nacht gerührt (DC: Petrolether 60/70–Aceton 2:1, v/v). Die Kühlung wird entfernt und dem Ansatz wird Phosphatpuffer (pH 7.5) und anschließend wässrige 30% H₂O₂-Lösung (200 µL, 6 mmol) zugegeben. Es wird 2 h gerührt, eingeeengt, der Rückstand in CH₂Cl₂ aufgenommen und gegen H₂O ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet, filtriert und eingeeengt. Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether 60/70–Aceton 3:1 (v/v); Ausb. 24 mg (88%), Sirup, [α]_D¹⁹ +13.5° (c 1.0, CHCl₃); ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ 7.70–7.66 (m, 2 H, Ph), 7.44–7.35 (m, 4 H, Ph), 7.27–7.05 (m, 4 H, Ph), 5.81 (dd, 1 H, J_{2',3'} 3.2, J_{3',4'} 10.0 Hz, H-3'), 5.72 (dd, 1 H, J_{1',2'} 1.4 Hz, H-2'), 5.67 (dd, 1 H, J_{4',5'} 10.0 Hz, H-4'), 5.66 (dd, 1 H, J_{1',2''} 1.6, J_{2'',3''} 3.2 Hz, H-2''), 5.64 (dd, 1 H, J_{4',5''} 10.0 Hz, H-4''), 5.32 (d, 1 H, J 12.4 Hz, CHPh), 5.28 (d, 1 H, H-1'), 5.02 (d, 1 H, H-1''), 4.93 (d, 1 H, J 12.4 Hz, CHPh), 4.84 (d, 1 H, J 11.6 Hz, CHPh), 4.48 (d, 1 H, J 11.6 Hz, CHPh), 4.40 (dd, 1 H, J_{5'',6''a} 5.2, J_{6''a,6''b} 12.2 Hz, H-6''a), 4.35 (dd, 1 H, J_{5'',6''b} 2.8 Hz, H-6''b), 4.30 (dd, 1 H, J_{5',6'a} 5.6, J_{6'a,6'b} 12.4 Hz, H-6'a), 4.23 (s, 1 H, H-1), 4.19–4.10 (m, 3 H, H-5', 5'', 6'b), 4.02 (dd, 1 H, J_{4,5} 9.6, J_{3,4} 9.4 Hz, H-4), 4.01 (d, 1 H, J_{2,3} 3.0 Hz, H-2), 4.01 (m, 1 H, CH₂O-Octyl), 3.95 (dd, 1 H, J_{5,6a} 6.0, J_{6a,6b} 11.2 Hz, H-6a), 3.92 (dd, 1 H, J_{3',4''} 9.4 Hz, H-3''), 3.82 (dd, 1 H, J_{5,6b} 2.0 Hz, H-6b), 3.71 (dd, 1 H, H-3), 3.55 (m, 1 H, CH₂O-Pentyl), 3.42–3.33 (m, 4 H, H-5, CH₂O-Octyl, –CH₂OH), 3.18 (m, 1 H, CH₂O-Pentyl), 1.84 (s, 3 H, CH₃CO), 1.80 (2 s, 6 H, CH₃CO), 1.74 (s, 3 H, CH₃CO), 1.70 (s, 3 H, CH₃CO), 1.67 (s, 3 H, CH₃CO), 1.58 (s, 3 H, CH₃CO), 1.77–1.55 (m, 2 H, CH₂), 1.50–1.22 (m, 16 H, CH₂), 0.91 (t, 3 H, CH₃); das OH-Signal konnte nicht gefunden werden.

Anal. Ber. für C₅₉H₈₄O₂₄ (1177.3): C, 60.19; H, 7.19. Gef.: C, 60.01; H, 7.18.

Octyl-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl-α-D-mannopyranosyl)-(1 → 3)-O-{[2,4,6-tri-O-acetyl-3-O-(5-[4-toluolsulfonyloxypentyl)-α-D-mannopyranosyl]-(1 → 6)}-2,4-di-O-benzyl-β-D-mannopyranosid (19).—Verbindung **18** (110 mg, 0.09 mmol) wird in CH₂Cl₂ (5 mL) gelöst. Es werden Pyridin (23 µL, 0.28 mmol), 4-Toluolsulfonylchlorid (36 mg, 0.19 mmol) und Phosphatpuffer (pH 7.5, 2 mL) hinzugegeben und kräftig gerührt. Nach 12 h werden erneut Pyridin (23 µL) und 4-Toluolsulfonylchlorid (36 mg) zugegeben und es wird noch 8 h gerührt (DC: Petrolether 60/70–Aceton 1:1, v/v). Es wird mit CH₂Cl₂ verdünnt, die organische Phase über MgSO₄ getrocknet, filtriert und eingeeengt. Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether 60/70–Aceton 3:1 (v/v); Ausb. 114 mg (92%), Sirup, [α]_D²⁰ +16.0° (c 1.0, CHCl₃); ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ 7.78–7.73 (m, 2 H, Ts),

7.70–7.64 (m, 2 H, Ph), 7.43–7.34 (m, 4 H, Ph), 7.27–7.03 (m, 4 H, Ph), 6.76–6.72 (m, 2 H, Ts), 5.82 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 3.4, $J_{3',4'}$ 10.2 Hz, H-3'), 5.74 (dd, 1 H, $J_{1',2'}$ 1.4 Hz, H-2'), 5.68 (dd, 1 H, $J_{4',5'}$ 10.2 Hz, H-4'), 5.62 (dd, 1 H, $J_{4'',5''}$ 10.0, $J_{3'',4''}$ 9.8 Hz, H-4''), 5.62 (dd, 1 H, H-2''), 5.33 (d, 1 H, J 12.4 Hz, CHPh), 5.28 (d, 1 H, H-1'), 5.01 (d, 1 H, $J_{1'',2''}$ 1.4 Hz, H-1''), 4.93 (d, 1 H, J 12.4 Hz, CHPh), 4.83 (d, 1 H, J 11.4 Hz, CHPh), 4.46 (d, 1 H, J 11.4 Hz, CHPh), 4.40 (dd, 1 H, $J_{5'',6''a}$ 5.0, $J_{6''a,6''b}$ 12.0 Hz, H-6''a), 4.35 (dd, 1 H, $J_{5'',6''b}$ 2.6 Hz, H-6''b), 4.31 (dd, 1 H, $J_{5',6'a}$ 5.8, $J_{6'a,6'b}$ 12.4 Hz, H-6'a), 4.26 (s, 1 H, H-1), 4.20–4.12 (m, 3 H, H-6'b, 5'', 5'), 4.06–3.96 (m, 2 H, CH₂O-Octyl, H-4), 4.04 (d, 1 H, $J_{2,3}$ 3.2 Hz, H-2), 3.95 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 6.0, $J_{6a,6b}$ 11.4 Hz, H-6a), 3.88 (dd, 1 H, $J_{2'',3''}$ 3.2 Hz, H-3''), 3.85–3.75 (m, 3 H, H-6b, –CH₂OTs), 3.72 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 9.2 Hz, H-3), 3.47–3.35 (m, 3 H, CH₂O-Pentyl, CH₂O-Octyl, H-5), 3.02 (m, 1 H, CH₂O-Pentyl), 1.88 (s, 3 H, CH₃CO), 1.85 (s, 3 H, Ts), 1.81 (2 s, 6 H, CH₃CO), 1.74 (s, 3 H, CH₃CO), 1.69 (s, 3 H, CH₃CO), 1.66 (s, 3 H, CH₃CO), 1.58 (s, 3 H, CH₃CO), 1.73–1.63 (m, 2 H, CH₂), 1.48–1.37 (m, 2 H, CH₂), 1.37–1.05 (m, 14 H, CH₂), 0.92 (t, 3 H, CH₃).

Anal. Ber. für C₆₆H₉₀O₂₆S (1331.5): C, 59.54; H, 6.81; S, 2.41. Gef.: C, 59.80; H, 6.84; S, 2.48.

Octyl-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- α -D-mannopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-O-([2,4,6-tri-O-acetyl-3-O-(5-azidopentyl)- α -D-mannopyranosyl]-(1 $\rightarrow$ 6))-2,4-di-O-benzyl- β -D-mannopyranosid (20).—Verbindung 19 (94 mg, 0.07 mmol) wird in abs. *N,N*-Dimethylformamid (3 mL) gelöst, mit einem Überschuss an LiN₃ (80 mg) versetzt und 2 h bei Raumtemp. gerührt (DC: Petrolether 60/70–Aceton 1:1, v/v). Der Ansatz wird eingengt und säulenchromatographisch an Kieselgel mit Petrolether 60/70–Aceton 3:1 (v/v) gereinigt; Ausb. 83 mg (98%), Sirup, [α]_D¹⁹ +12.5° (c 1.0, CHCl₃); ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ 7.72–7.64 (m, 2 H, Ph), 7.44–7.37 (m, 4 H, Ph), 7.27–7.07 (m, 4 H, Ph), 5.81 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 3.2, $J_{3',4'}$ 10.2 Hz, H-3'), 5.74 (dd, 1 H, $J_{1',2'}$ 1.4 Hz, H-2'), 5.67 (dd, 1 H, $J_{4',5'}$ 10.2 Hz, H-4'), 5.64 (dd, 1 H, H-2''), 5.63 (dd, 1 H, $J_{4'',5''}$ = $J_{3'',4''}$ 10.0 Hz, H-4''), 5.32 (d, 1 H, J 12.4 Hz, CHPh), 5.28 (bs, 1 H, H-1'), 5.02 (bs, 1 H, H-1''), 4.93 (d, 1 H, J 12.4 Hz, CHPh), 4.83 (d, 1 H, J 11.6 Hz, CHPh), 4.46 (d, 1 H, J 11.6 Hz, CHPh), 4.40 (dd, 1 H, $J_{5'',6''}$ 5.0, $J_{6''a,6''b}$ 12.0 Hz, H-6''a), 4.36 (dd, 1 H, $J_{5'',6''b}$ 2.8 Hz, H-6''b), 4.31 (dd, 1 H, $J_{5',6'a}$ 5.6, $J_{6'a,6'b}$ 12.4 Hz, H-6'a), 4.25 (s, 1 H, H-1), 4.21–4.10 (m, 3 H, H-5'', 6'b, 5'), 4.05–3.93 (m, 1 H, CH₂O-Octyl), 4.02 (d, 1 H, $J_{2,3}$ 3.0 Hz, H-2), 4.01 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ = $J_{4,5}$ 9.4 Hz, H-4), 3.95 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 6.2, $J_{6a,6b}$ 11.4 Hz, H-6a), 3.90 (dd, 1 H, $J_{2'',3''}$ 3.2 Hz, H-3''), 3.82 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 2.0 Hz, H-6b), 3.71 (dd, 1 H, H-3), 3.50 (m, 1 H, CH₂O-Pentyl), 3.45–3.35 (m, 2 H, H-5, CH₂O-Octyl), 3.07 (m, 1 H, CH₂O-Pentyl), 2.69 (m, 2 H, –CH₂N₃), 1.86 (s, 3 H, CH₃CO), 1.80 (2 s, 6 H, CH₃CO), 1.74 (s, 3 H, CH₃CO), 1.70 (s, 3 H, CH₃CO), 1.67 (s, 3 H, CH₃CO), 1.58 (s, 3 H, CH₃CO), 1.72–1.63 (m, 2 H, CH₂), 1.50–1.37 (m, 2 H, CH₂), 1.37–1.22 (m, 10 H, CH₂), 1.22–1.06 (m, 4 H, CH₂), 0.92 (t, 3 H, CH₃).

Anal. Ber. für C₅₉H₈₃N₃O₂₃ (1202.3): C, 58.94; H, 6.96; N, 3.49. Gef.: C, 58.66; H, 6.91; N, 3.42.

Octyl-O- α -D-mannopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)-O-([3-O-(4,4-azopentyl)- α -D-manno-

pyranosyl]-(1 → 6)}-β-D-mannopyranosid (23).—Verbindung 17 (19 mg, 0.02 mmol) wird in abs. MeOH (3 mL) gelöst und unter Rühren mit K₂CO₃ (8 mg) versetzt. Nach 24 h ist die Reaktion beendet (DC: CHCl₃–MeOH–H₂O 5:4:1, v/v). Es wird mit schwach saurem Ionentauscher (Amberlite CG 50-I) neutralisiert, filtriert und an Sephadex LH 20-Gel mit CHCl₃–MeOH 1:1 (v/v) gereinigt; Ausb. 12 mg (97%), Sirup, [α]_D¹⁹ +20.0° (c 0.8, MeOH); ¹H-NMR (400 MHz, MeOD): δ 5.07 (bs, 1 H, H-1'), 4.85 (d, 1 H, J_{1'',2''} 1.4 Hz, H-1''), 4.50 (s, 1 H, H-1), 4.08 (d, 1 H, J_{2,3} 2.8 Hz, H-2), 4.00 (dd, 1 H, J_{2'',3''} 2.8 Hz, H-2''), 3.98 (dd, 1 H, J_{1',2'} 1.4, J_{2',3'} 3.2 Hz, H-2'), 4.05–3.30 (m, 19 H, H-3,3',3'',4,4',4'',5,5',5'',6a,6b,6'a,6'b,6''a,6''b, CH₂O), 1.67–1.55 (m, 2 H, CH₂), 1.54–1.43 (m, 4 H, CH₂), 1.43–1.23 (m, 10 H, CH₂), 0.99 (s, 3 H, CH₃–CN₂–), 0.89 (t, 3 H, CH₃).

Anal. Ber. für C₃₁H₅₆N₂O₁₆ (712.8): C, 52.24; H, 7.92; N, 3.93. Gef.: C, 52.29; H, 7.96; N, 3.79.

Octyl-O-α-D-mannopyranosyl-(1 → 3)-O-{[3-O-(5-iodoacetamido)pentyl-α-D-mannopyranosyl]-(1 → 6)}-β-D-mannopyranosid (24).—Verbindung 20 (58 mg, 0.05 mmol) wird in abs. MeOH (3 mL) gelöst, mit K₂CO₃ (6 mg) versetzt und über Nacht bei Raumtemp. gerührt (DC: CHCl₃–MeOH 4:1, v/v). Es wird mit schwach saurem Ionentauscher (Amberlite CG-50I) neutralisiert, filtriert und eingeeengt. Verbindung 21 wird, wie oben erhalten, in MeOH (3 mL) aufgenommen, mit Essigsäure (100%, 1 Tropfen) versetzt und an Pd–C (10%, 60 mg) unter Normaldruck 1 h hydriert (DC: CHCl₃–MeOH–H₂O 5:4:1, v/v). Anschliessend wird filtriert und eingeeengt. Das Amin 22 wird unmittelbar in Oxolan (3 mL) gelöst und mit Phosphatpuffer (pH 7.5) versetzt (Oxolan–H₂O ~ 1:1). Unter Rühren wird bei 0° Iodessigsäureanhydrid (17 mg, 0.05 mmol), gelöst in abs. Oxolan (0.5 mL), hinzugegossen. Nach 30 min ist die Reaktion beendet und es wird eingeeengt. Chromatographie an Sephadex LH 20-Gel mit CHCl₃–MeOH 1:1 (v/v) und anschliessend an Kieselgel mit Acetonitril–H₂O 10:1 (v/v); Ausb. 40 mg (95%), Sirup, [α]_D¹⁹ +18.5° (c 1.0, MeOH); ¹H-NMR (400 MHz; MeOD, CD₂HOD δ 3.35): δ 5.12 (bs, 1 H, H-1'), 4.90 (d, 1 H, J_{1'',2''} 1.6 Hz, H-1''), 4.54 (s, 1 H, H-1), 4.13 (d, 1 H, J_{2,3} 2.8 Hz, H-2), 4.07 (m, 1 H, H-2''), 4.02 (dd, 1 H, J_{1',2'} 1.6, J_{2',3'} 3.2 Hz, H-2'), 4.04–3.30 (m, 19 H, H-3,3',3'',4,4',4'',5,5',5'',6a,6b,6'a,6'b,6''a,6''b, CH₂O-Octyl, CH₂O-Pentyl), 3.72 (s, 2 H, –CH₂I), 3.23 (t, 2 H, J 6.8 Hz, –CH₂NHR), 1.74–1.54 (m, 6 H, CH₂), 1.49–1.15 (m, 12 H, CH₂), 0.94 (t, 3 H, J 6.8 Hz, CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz; MeOD, MeOD δ 49.3): δ 171.47 (CONHR), –1.69 (CH₂I).

Anal. Ber. für C₃₃H₆₀INO₁₇ (869.7): C, 45.42; H, 6.93; N, 1.60. Gef.: C, 45.62; H, 6.91; N, 1.25.

Pentan-1,5-diol-mono-(tert-butyl-diphenylsilylether) (26).—Pentan-1,5-diol (2 g, 19 mmol) wird in abs. N,N-Dimethylformamid (80 mL) gelöst und auf –30° gekühlt. Eine Lösung von tert-Butylchlorodiphenylsilan (10.57 g, 3.85 mmol) und Imidazol (0.630 g, 9.24 mmol) in N,N-Dimethylformamid (15 mL) wird über 2 h tropfenweise zugesetzt. Es wird auf Raumtemp. erwärmt, eingeeengt und mehrmals mit Toluol codestilliert. Der Rückstand wird in CH₂Cl₂ aufgenommen, mit H₂O

gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, filtriert und eingengt. Chromatographie an Kieselgel mit CH_2Cl_2 ; Ausb. 1.00 g (76%, bezogen auf das Silylchlorid); $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): δ 7.69–7.64 (m, 4 H, Ph), 7.45–7.31 (m, 6 H, Ph), 3.68–3.57 (m, 4 H, CH_2O), 2.34 (s, 1 H, OH), 1.65–1.35 (m, 6 H, CH_2), 1.04 (s, 9 H, *tert*-Butyl).

Anal. Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{Si}$ (342.6): C, 73.63; H, 8.83. Gef.: C, 73.49; H, 8.79.

(5-*tert*-Butyldiphenylsilyloxypentyl)-3,6-di-O-allyl-2,4-di-O-benzyl- β -D-mannopyranosid (**27**).—Pentan-1,5-diol-mono(*tert*-butyldiphenylsilylether) (**26**; 1.7 g, 5.2 mmol), Silbersilicat¹⁸ (2.5 g) und Molekularsieb 4A (Pulverform, 2 g) wird 30 min unter Feuchtigkeits- und Lichtausschluss in CH_2Cl_2 (5 mL) gerührt. Anschliessend wird das Bromid **25**¹⁷ (1.67 g, 3.32 mmol), gelöst in CH_2Cl_2 (5 mL), bei -55° zugetropft. Die Temperatur wird in 144 h langsam auf -25° erhöht (DC: Toluol–Ethylacetat 10:1, v/v). Es wird mit CH_2Cl_2 verdünnt, filtriert und mit wässriger NaHCO_3 -Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet, filtriert und eingengt. Chromatographie an Kieselgel mit Toluol–Ethylacetat 60:1 (v/v); Ausb. 2.29 g (90%), Sirup, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -35.0$ (c 1.0, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, C_6D_6): δ 7.83–7.72 (m, 4 H, Ph), 7.60–7.52 (m, 2 H, Ph), 7.35–7.30 (m, 2 H, Ph), 7.28–7.04 (m, 12 H, Ph), 5.84 (m, 2 H, Allyl), 5.28 (m, 2 H, Allyl), 5.08 (d, 1 H, J 12.2 Hz, CHPh), 5.04 (m, 2 H, Allyl), 4.99 (d, 1 H, J 11.4 Hz, CHPh), 4.88 (d, 1 H, J 12.2 Hz, CHPh), 4.56 (d, 1 H, J 11.4 Hz, CHPh), 4.18 (s, 1 H, H-1), 4.02 (dd, 1 H, $J_{3,4} = J_{4,5}$ 9.6 Hz, H-4), 3.97 (m, 1 H, CH_2O), 3.86 (m, 4 H, Allyl), 3.78–3.71 (m, 3 H, H-6a,6b,2), 3.67 (t, 2 H, J 6.2 Hz, CH_2O), 3.46 (ddd, 1 H, $J_{5,6a}$ 5.6, $J_{5,6b}$ 2.2 Hz, H-5), 3.27 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.2 Hz, H-3), 3.32–3.31 (m, 1 H, CH_2O), 1.63–1.38 (m, 6 H, CH_2), 1.18 (s, 9 H, *tert*-Butyl); $^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, C_6D_6): δ 102.09 (d, $J_{\text{C-1,H-1}}$ 152.6 Hz, C-1).

Anal. Ber. für $\text{C}_{47}\text{H}_{60}\text{O}_7\text{Si}$ (765.1): C, 73.78; H, 7.90. Gef.: C, 73.42; H, 7.88.

(5-*tert*-Butyldiphenylsilyloxypentyl)-2,4-di-O-benzyl- β -D-mannopyranosid (**28**).—Eine Lösung von $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{PMePh}_2)_2]\text{PF}_6$ (50 mg) in abs. Oxolan (5 mL) wird für 2 min unter H_2 -Atmosphäre gesetzt. Anschliessend wird die farblose Lösung evakuiert und mit N_2 begast. Verbindung **27** (640 mg, 0.84 mmol) wird in abs. Oxolan (5 mL) gelöst. Nachdem der Katalysator zugegeben ist, wird bei Raumtemp. 10 min gerührt (DC: Toluol–Ethylacetat 10:1, v/v). Dem Ansatz wird H_2O (1 mL) und gelbes Quecksilber(II)-oxid (272 mg, 1.26 mmol) zugegeben. Anschliessend wird unter starkem Rühren eine Lösung von Quecksilber(II)-chlorid (273 mg, 1.01 mmol) in Aceton (10 mL) und H_2O (1 mL) zugetropft. Nach 5 min sind die Propenylethergruppen gespalten (DC: Petrolether 60/70–Aceton 2:1, v/v). Es wird mit Phosphatpuffer (pH 7.5) versetzt und eingengt. Der Ansatz wird in CH_2Cl_2 aufgenommen und gegen wässrige KI-Lösung (50 mL, 10%) ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet, filtriert und eingengt. Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether 60/70–Ethylacetat 6:1 (v/v); Ausb. 510 mg (89%), Sirup, $[\alpha]_{\text{D}}^{23} -35.0^\circ$ (c 1.0, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, C_6D_6): δ 7.83–7.76 (m, 4 H, Ph), 7.38–7.05 (m, 16 H, Ph), 5.08 (d, 1 H, J 11.6 Hz, CHPh), 4.90 (d, 1 H, J 11.2 Hz, CHPh), 4.58 (d, 1 H, J 11.6 Hz, CHPh),

4.50 (d, 1 H, J 11.2 Hz, CHPh), 4.04 (s, 1 H, H-1), 3.89 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 3.2, $J_{6a,6b}$ 11.6 Hz, H-6a), 3.80 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 4.4 Hz, H-6b), 3.67 (t, 2 H, J 6.0 Hz, CH₂O), 3.85–3.55 (m, 4 H, H-2,3,4, CH₂O), 3.20–3.08 (m, 2 H, H-5, CH₂O), 1.62–1.55 (m, 6 H, CH₂), 1.18 (s, 9 H, *tert*-Butyl).

Anal. Ber. für C₄₁H₅₂O₇Si (685.0): C, 71.90; H, 7.65. Gef.: C, 72.02; H, 7.61.

(5-*tert*-Butyldiphenylsilyloxypentyl)-3,6-di-O-acetyl-2,4-di-O-benzyl- β -D-mannopyranosid (29).—Verbindung 28 (510 mg, 0.74 mmol) wird in Pyridin (5 mL) mit Essigsäureanhydrid (2 mL) nachacetyliert. Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether 60/70–Aceton 12:1 (v/v); Ausb. 566 mg (99%), Sirup, $[\alpha]_D^{20}$ –51.0° (c 1.0, CHCl₃); ¹H-NMR (250 MHz, C₆D₆): δ 7.83–7.72 (m, 4 H, Ph), 7.42–7.38 (m, 2 H, Ph), 7.28–7.00 (m, 14 H, Ph), 5.00 (d, 1 H, J 12.0 Hz, CHPh), 5.00 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.2, $J_{3,4}$ 9.6 Hz, H-3), 4.65 (d, 1 H, J 12.0 Hz, CHPh), 4.60 (d, 1 H, J 12.0 Hz, CHPh), 4.49 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 2.4, $J_{6a,6b}$ 12.0 Hz, H-6a), 4.44 (d, 1 H, J 12.0 Hz, CHPh), 4.34 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 5.0 Hz, H-6b), 4.08 (s, 1 H, H-1), 4.06 (dd, 1 H, $J_{4,5}$ 9.6 Hz, H-4), 4.00 (d, 1 H, H-2), 3.80 (m, 1 H, CH₂O), 3.65 (t, 2 H, CH₂O), 3.29 (ddd, 1 H, H-5), 3.14 (m, 1 H, CH₂O), 1.67 (s, 3 H, CH₃CO), 1.65 (s, 3 H, CH₃CO), 1.60–1.30 (m, 6 H, CH₂), 1.18 (s, 9 H, *tert*-Butyl).

Anal. Ber. für C₄₅H₅₆O₉Si (769.0): C, 70.28; H, 7.34. Gef.: C, 70.13; H, 7.33.

(5-Hydroxypentyl)-3,6-di-O-acetyl-2,4-di-O-benzyl- β -D-mannopyranosid (30).—Verbindung 29 (580 mg, 0.75 mmol) wird in abs. Oxolan (100 mL) gelöst. Bei –10° wird über 24 h eine M Lösung von Tetrabutylammoniumfluorid in Oxolan (0.75 mL, 0.75 mmol) zugetropft. Nach 36 h ist die Reaktion beendet (DC: Petrolether 60/70–Aceton 1:1, v/v). Es wird mit Phosphatpuffer (pH 7.5) versetzt und mit Ethylacetat ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet, filtriert und eingengt. Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether 60/70–Aceton 27:10 (v/v); Ausb. 371 mg (93%), Sirup, $[\alpha]_D^{23}$ –70.5° (c 1.0, CHCl₃); ¹H-NMR (250 MHz, C₆D₆): δ 7.43–7.38 (m, 2 H, Ph), 7.28–7.00 (m, 8 H, Ph), 5.01 (d, 1 H, J 12.0 Hz, CHPh), 5.01 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.2, $J_{3,4}$ 9.6 Hz, H-3), 4.66 (d, 1 H, J 12.0 Hz, CHPh), 4.60 (d, 1 H, J 11.6 Hz, CHPh), 4.51 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 2.4, $J_{6a,6b}$ 12.0 Hz, H-6a), 4.44 (d, 1 H, J 11.6 Hz, CHPh), 4.32 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 5.0 Hz, H-6b), 4.08 (s, 1 H, H-1), 4.06 (dd, 1 H, $J_{4,5}$ 9.6 Hz, H-4), 4.00 (d, 1 H, H-2), 3.77 (m, 1 H, CH₂O), 3.39–3.33 (m, 2 H, CH₂O), 3.28 (ddd, 1 H, H-5), 3.18 (m, 1 H, CH₂O), 1.67 (s, 6 H, CH₃CO), 1.50–1.20 (m, 6 H, CH₂); die OH-Bande konnte nicht gefunden werden.

Anal. Ber. für C₂₉H₃₈O₉ (530.6): C, 65.64; H, 7.22. Gef.: C, 65.72; H, 7.24.

(4-Formylbutyl)-3,6-di-O-acetyl-2,4-di-O-benzyl- β -D-mannopyranosid (31).—Eine M Lösung von Oxalylechlorid in abs. CH₂Cl₂ (0.95 mL, 0.95 mmol) wird auf –50° gekühlt. Unter Rühren wird eine M Lösung von Dimethylsulfoxid in CH₂Cl₂ (1.2 mL, 1.2 mmol) tropfenweise über 10 min hinzugegeben und weitere 10 min gerührt. Dann wird der Alkohol 30 (329 mg, 0.62 mmol), in abs. CH₂Cl₂ (2 mL) gelöst, über 15 min zugetropft und noch 30 min gerührt. Anschliessend wird Ethyldiisopropylamin (0.61 mL, 3.3 mmol) hinzugegetropft, auf –40° erwärmt und 1 h gerührt (DC: Petrolether 60/70–Aceton 1:1, v/v). Die Kühlung wird entfernt

und der Ansatz eingengt. Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether 60/70–Aceton 3:1 (v/v); Ausb. 302 mg (92%), Sirup, $[\alpha]_D^{23} -70^\circ$ (*c* 1.0, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, C_6D_6): δ 9.30 (t, 1 H, *J* 1.6 Hz, CHO), 7.43–7.38 (m, 2 H, Ph), 7.28–7.00 (m, 8 H, Ph), 5.00 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.2, $J_{3,4}$ 10.0 Hz, H-3), 4.97 (d, 1 H, *J* 12.0 Hz, CHPh), 4.64 (d, 1 H, *J* 12.0 Hz, CHPh), 4.60 (d, 1 H, *J* 11.6 Hz, CHPh), 4.50 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 2.4, $J_{6a,6b}$ 12.0 Hz, H-6a), 4.44 (d, 1 H, *J* 11.6 Hz, CHPh), 4.32 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 5.0 Hz, H-6b), 4.05 (dd, 1 H, $J_{4,5}$ 10.0 Hz, H-4), 4.03 (s, 1 H, H-1), 3.97 (d, 1 H, H-2), 3.67 (m, 1 H, CH_2O), 3.28 (ddd, 1 H, H-5), 3.06 (m, 1 H, CH_2O), 1.87–1.78 (m, 2 H, CH_2CHO), 1.65 (s, 6 H, CH_3CO), 1.50–1.22 (m, 4 H, CH_2).

Anal. Ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{36}\text{O}_9$ (528.6): C, 65.90; H, 6.86. Gef.: C, 65.81; H, 6.88.

(5-Hexenyl)-3,6-di-O-acetyl-2,4-di-O-benzyl- β -D-mannopyranosid (32).—Triphenylmethylphosphoniumiodid (296 mg, 0.73 mmol) wird in abs. Oxolan (5 mL) suspendiert und bei -10° mit einer 1.6 M Lösung von Butyllithium in Hexan (392 μL , 0.63 mmol) versetzt. Es wird 30 min kräftig gerührt und anschliessend auf -40° gekühlt. Der Aldehyd **31** (263 mg, 0.50 mmol) wird in abs. Oxolan (2 mL) gelöst und über 5 min hinzutropft. Die Temperatur wird innerhalb von 4 h schrittweise auf Raumtemperatur erhöht (DC: Petrolether 60/70–Aceton 1:1, v/v) und die Reaktion durch Zugabe von Phosphatpuffer (pH 7.5) abgebrochen. Es wird mit CH_2Cl_2 verdünnt, die organische Phase über MgSO_4 getrocknet, filtriert und eingengt. Chromatographie an Kieselgel mit CH_2Cl_2 –Ethylacetat 50:1 (v/v); Ausb. 211 mg (81%), Sirup, $[\alpha]_D^{23} -79.5^\circ$ (*c* 1.0, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, C_6D_6): δ 7.43–7.38 (m, 2 H, Ph), 7.28–7.00 (m, 8 H, Ph), 5.75 (m, 1 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.06–4.95 (m, 2 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.01 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.2, $J_{3,4}$ 10.0 Hz, H-3), 5.01 (d, 1 H, *J* 12.0 Hz, CHPh), 4.65 (d, 1 H, *J* 12.0 Hz, CHPh), 4.60 (d, 1 H, *J* 12.0 Hz, CHPh), 4.50 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 2.4, $J_{6a,6b}$ 12.0 Hz, H-6a), 4.45 (d, 1 H, *J* 12.0 Hz, CHPh), 4.33 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 5.0 Hz, H-6b), 4.08 (s, 1 H, H-1), 4.07 (dd, 1 H, $J_{4,5}$ 10.0 Hz, H-4), 4.00 (d, 1 H, H-2), 3.80 (m, 1 H, CH_2O -Spacer), 3.30 (ddd, 1 H, H-5), 3.16 (m, 1 H, CH_2O -Spacer), 2.02–1.90 (m, 2 H, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$), 1.67 (s, 3 H, CH_3CO), 1.64 (s, 3 H, CH_3CO), 1.52–1.28 (m, 4 H, CH_2 -Spacer).

Anal. Ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{O}_8$ (526.6): C, 68.43; H, 7.27. Gef.: C, 68.42; H, 7.24.

(5-Hexenyl)-2,4-di-O-benzyl- β -D-mannopyranosid (33).—Verbindung **32** (188 mg, 0.36 mmol) wird in abs. MeOH (20 mL) gelöst und mit K_2CO_3 (10 mg) versetzt. Es wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt (DC: CH_2Cl_2 –Ethylacetat 20:1, v/v). Es wird mit schwach saurem Ionentauscher (Amberlite CG-50I) neutralisiert, filtriert und eingengt. Chromatographie an Kieselgel mit CH_2Cl_2 –Ethylacetat 15:1 (v/v); Ausb. 153 mg (97%), Sirup, $[\alpha]_D^{21} -67.5^\circ$ (*c* 1.0, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ 7.40–7.20 (m, 10 H, Ph), 5.81 (m, 1 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.05 (d, 1 H, *J* 12.0 Hz, CHPh), 5.07–4.92 (m, 2 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.91 (d, 1 H, *J* 11.0 Hz, CHPh), 4.63 (d, 1 H, *J* 12.0 Hz, CHPh), 4.62 (d, 1 H, *J* 11.0 Hz, CHPh), 4.50 (s, 1 H, H-1), 3.96 (m, 1 H, CH_2O -Spacer), 3.95–3.85 (m, 1 H, H-6a), 3.81 (d, 1 H, $J_{2,3}$ 3.2 Hz, H-2), 3.83–3.70 (m, 1 H, H-6b), 3.66 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 9.2 Hz, H-3), 3.57 (dd, 1 H, $J_{4,5}$ 9.0 Hz, H-4), 3.48 (m, 1 H, CH_2O -Spacer), 3.29 (ddd, 1 H, $J_{5,6a}$ 3.0, $J_{5,6b}$ 5.4 Hz, H-5),

2.39 (d, 1 H, J 9.4 Hz, OH), 2.20 (m, 1 H, OH), 2.16–2.04 (m, 2 H, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$), 1.74–1.43 (m, 4 H, CH_2 -Spacer).

Anal. Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_6$ (442.6): C, 70.56; H, 7.74. Gef.: C, 70.70; H, 7.76.

(5-Hexenyl)-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- α -D-mannopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-O-[(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- α -D-mannopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 6)]-2,4-di-O-benzyl- β -D-mannopyranosid (34).—Eine Lösung von Verbindung 33 (22 mg, 0.05 mmol) und 9 (84 mg, 0.17 mmol) in abs. CH_2Cl_2 (5 mL) und Molekularsieb 3A (Perflorm) wird bei Raumtemp. mit einer 0.01 M Lösung von Me_3Si -Triflat in CH_2Cl_2 (0.4 mL) versetzt. Nach 10 min ist die Reaktion beendet (DC: CH_2Cl_2 -Ethylacetat 5:1, v/v). Es wird Triethylamin (ein Tropfen) zugegeben, filtriert und eingengt. Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether 60/70-Aceton 4:1 (v/v); Ausb. 47 mg (86% bezogen auf 33), Sirup, $[\alpha]_{\text{D}}^{21} + 27.5^\circ$ (c 1.0, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): δ 7.67–7.62 (m, 2 H, Ph), 7.40–7.34 (m, 4 H, Ph), 7.25–7.05 (m, 4 H, Ph), 5.88–5.75 (m, 1 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.80 (dd, 1 H, $J_{2',3'} 3.2$, $J_{3',4'} 10.0$ Hz, H-3'), 5.77 (dd, 1 H, $J_{2'',3''} 3.2$, $J_{3'',4''} 9.8$ Hz, H-3''), 5.71 (dd, 1 H, $J_{1',2'} 1.8$ Hz, H-2'), 5.70 (dd, 1 H, $J_{4'',5''} 9.6$ Hz, H-4''), 5.65 (dd, 1 H, $J_{4',5'} 10.0$ Hz, H-4'), 5.62 (dd, 1 H, $J_{1'',2''} 1.8$ Hz, H-2''), 5.26 (d, 1 H, H-1'), 5.25 (d, 1 H, J 12.3 Hz, CHPh), 5.12–4.95 (m, 2 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.88 (d, 1 H, J 12.3 Hz, CHPh), 4.87 (d, 1 H, H-1''), 4.73 (d, 1 H, J 11.5 Hz, CHPh), 4.42–4.26 (m, 4 H, CHPh, H-6'a, 6''a, 6''b), 4.23 (ddd, 1 H, $J_{5'',6''b} 2.2$, $J_{5'',6''a} 4.8$ Hz, H-5''), 4.17–4.06 (m, 1 H, H-6'b), 4.17 (s, 1 H, H-1), 4.10 (ddd, 1 H, $J_{5',6'b} 2.4$, $J_{5',6'a} 5.2$ Hz, H-5'), 4.02 (m, 1 H, CH_2O -Spacer), 3.97 (d, 1 H, $J_{2,3} 3.0$ Hz, H-2), 3.86 (dd, 1 H, $J_{3,4} = J_{4,5} 9.2$ Hz, H-4), 3.80 (dd, 1 H, $J_{5,6a} 7.8$, $J_{6a,6b} 10.4$ Hz, H-6a), 3.72 (dd, 1 H, $J_{5,6b} 2.2$ Hz, H-6b), 3.68 (dd, 1 H, H-3), 3.43–3.34 (m, 2 H, CH_2O -Spacer, H-5), 2.20–2.02 (m, 2 H, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$), 1.80 (s, 6 H, CH_3CO), 1.77 (s, 3 H, CH_3CO), 1.74 (s, 3 H, CH_3CO), 1.72 (s, 3 H, CH_3CO), 1.66 (s, 3 H, CH_3CO), 1.65 (s, 3 H, CH_3CO), 1.60 (s, 3 H, CH_3CO), 1.70–1.47 (m, 4 H, CH_2 -Spacer); $^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3): δ 101.51 (d, $J_{\text{C-1,H-1}}$ 154.3 Hz, C-1), 100.00 (d, $J_{\text{C-1',H-1'}}$ 164.7 Hz, C-1'), 97.32 (d, $J_{\text{C-1'',H-1''}}$ 172.6 Hz, C-1''); die Signale der beiden äusseren D-Mannose-Bausteine können auch vertauscht sein.

Anal. Ber. für $\text{C}_{54}\text{H}_{70}\text{O}_{24}$ (1103.2): C, 58.80; H, 6.40. Gef.: C, 59.01; H, 6.48.

(5-Hexenyl)-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- α -D-mannopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-O-[(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- α -D-mannopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 6)]-2,4-di-O-acetyl- β -D-mannopyranosid (35).—Verbindung 34 (45 mg, 0.04 mmol) wird in abs. Diethylether (2 mL) gelöst und es wird bei -45° NH_3 (5 mL) einkondensiert. Unter kräftigem Rühren wird Na in kleinen Stücken eingebracht, bis eine tiefe Blaufärbung der Lösung bestehen bleibt. Es wird 10 min gerührt und mit einem Überschuss an NH_4Cl versetzt. Die Kühlung wird entfernt und bis zur Trockene N_2 durchgeleitet. Es wird in Pyridin (5 mL) aufgenommen und mit Essigsäureanhydrid (2.5 mL) versetzt. Nach 6 h (DC: Petrolether 60/70-Aceton 1:1, v/v) wird eingengt und mehrmals mit Toluol codestilliert. Der Ansatz wird in CH_2Cl_2 aufgenommen, mit H_2O gewaschen und die organische Phase über MgSO_4 getrocknet, filtriert und eingengt. Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether 60/70-Aceton 3:1 (v/v); Ausb. 27 mg (66%), Sirup, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 11.8^\circ$ (c 1.0, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz,

CDCl_3): δ 5.77 (m, 1 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.45 (d, 1 H, $J_{2,3}$ 3.3 Hz, H-2), 5.32 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 3.0, $J_{3',4'}$ 10.0 Hz, H-3'), 5.28 (dd, 1 H, $J_{3'',4''} = J_{4'',5''}$ 10.0 Hz, H-4''), 5.27 (dd, 1 H, $J_{4',5'}$ 10.0 Hz, H-4'), 5.23 (dd, 1 H, $J_{1',2'}$ 1.6 Hz, H-2'), 5.17 (dd, 1 H, $J_{2'',3''}$ 3.1 Hz, H-3''), 5.10 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 10.0, $J_{4,5}$ 9.8 Hz, H-4), 5.02–4.98 (m, 2 H, H-1'', 2''), 5.02–4.92 (m, 2 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.79 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 1.6 Hz, H-1'), 4.58 (s, 1 H, H-1), 4.27 (dd, 1 H, $J_{5',6'a}$ 5.2, $J_{6'a,6'b}$ 12.2 Hz, H-6'a), 4.26 (dd, 1 H, $J_{5'',6''a}$ 4.8, $J_{6''a,6''b}$ 12.2 Hz, H-6''a), 4.18 (dd, 1 H, $J_{5'',6''b}$ 2.2 Hz, H-6''b), 4.17 (ddd, 1 H, H-5''), 4.13 (dd, 1 H, $J_{5',6'b}$ 2.2 Hz, H-6'b), 4.06 (ddd, 1 H, H-5'), 3.92 (dd, 1 H, H-3), 3.87 (m, 1 H, CH_2O -Spacer), 3.83 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 6.8, $J_{6a,6b}$ 10.4 Hz, H-6a), 3.55 (ddd, 1 H, $J_{5,6b}$ 2.6 Hz, H-5), 3.52 (m, 1 H, CH_2O -Spacer), 3.50 (dd, 1 H, H-6b), 2.23–1.97 (10 s, 30 H, CH_3CO), 2.20–1.95 (m, 2 H, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$), 1.65–1.55 (m, 2 H, CH_2 -Spacer), 1.48–1.37 (m, 2 H, CH_2 -Spacer); die Signale der beiden äusseren D-Mannose-Bausteine können auch vertauscht sein.

Anal. Ber. für $\text{C}_{44}\text{H}_{62}\text{O}_{26}$ (1007.0): C, 52.48; H, 6.21. Gef.: C, 52.34; H, 6.17.

(5,6-Epoxyhexyl)-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- α -D-mannopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-O-[(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- α -D-mannopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 6)]-2,4-di-O-acetyl- β -D-mannopyranosid (36).—Das Olefin 35 (24 mg, 0.02 mmol) wird in abs. CH_2Cl_2 (3 mL) gelöst und bei Raumtemp. mit 3-Chlorperbenzoesäure (6 mg, 0.03 mmol) versetzt. Nach 168 h ist die Reaktion beendet (DC: Petrolether 60/70–Aceton 1:1, v/v) und überschüssige 3-Chlorperbenzoesäure wird mit wässriger $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung zersetzt (Verfolgung mit Iodid-Stärkepapier). Es wird mit CH_2Cl_2 verdünnt und die organische Phase mit wässriger NaHCO_3 -Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, filtriert und eingengt. Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether 60/70–Aceton 5:2 (v/v); Ausb. 21 mg (86%), (R : S $\sim$ 1:1), (^1H -NMR, C_6D_6), Sirup; ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 5.45 (d, 2 H, $J_{2,3}$ 3.3 Hz, H-2), 5.32 (dd, 2 H, $J_{2',3'}$ 3.0, $J_{3',4'}$ 10.0 Hz, H-3'), 5.31 (dd, 2 H, $J_{3'',4''} = J_{4'',5''}$ 10.0 Hz, H-4''), 5.27 (dd, 2 H, $J_{4',5'}$ 10.0 Hz, H-4'), 5.23 (dd, 2 H, $J_{1',2'}$ 1.7 Hz, H-2'), 5.18 (dd, 2 H, $J_{2'',3''}$ 3.1 Hz, H-3''), 5.10 (dd, 2 H, $J_{3,4} = J_{4,5}$ 9.8 Hz, H-4), 5.02–4.98 (m, 4 H, H-2'', 1''), 4.78 (d, 2 H, H-1'), 4.58 (bs, 2 H, H-1), 4.27 (dd, 2 H, $J_{5',6'a}$ 5.4, $J_{6'a,6'b}$ 12.2 Hz, H-6'a), 4.25 (dd, 2 H, $J_{5'',6''a}$ 4.8, $J_{6''a,6''b}$ 12.4 Hz, H-6''a), 4.18 (dd, 2 H, $J_{5'',6''b}$ 2.2 Hz, H-6''b), 4.16 (ddd, 2 H, H-5''), 4.13 (dd, 2 H, $J_{5',6'b}$ 2.2 Hz, H-6'b), 4.05 (ddd, 2 H, H-5'), 3.90 (dd, 2 H, H-3), 3.88 (m, 2 H, CH_2O -Spacer), 3.83 (dd, 2 H, $J_{5,6a}$ 6.8, $J_{6a,6b}$ 10.6 Hz, H-6a), 3.53 (m, 4 H, CH_2O -Spacer, H-5), 3.51 (m, 2 H, CH -Oxiran), 2.74 (m, 2 H, CH_2 -Oxiran), 2.45 (dd, 2 H, J 2.6, J 5.2 Hz, CH_2 -Oxiran), 2.23–1.98 (10 s, 60 H, CH_3CO), 1.70–1.45 (m, 12 H, CH_2 -Spacer); die Signale der beiden Diastereomeren unterscheiden sich nicht; unterschiedliche Resonanzen treten im ^1H -NMR in C_6D_6 für ein CH_2 -Oxiran-Proton auf; die Zuordnung der Signale der beiden äusseren D-Mannose-Bausteine kann auch vertauscht sein.

Anal. Ber. für $\text{C}_{44}\text{H}_{62}\text{O}_{27}$ (1023.0): C, 51.66; H, 6.11. Gef.: C, 51.89; H, 6.03.

(5,6-Epoxyhexyl)-O-(α -D-mannopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-O-[(α -D-mannopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 6)]- β -D-mannopyranosid (37).—Die diastereomeren Epoxide 36 (27 mg, 0.03 mmol) werden in abs. MeOH (2 mL) gelöst und mit K_2CO_3 (4 mg) versetzt. Der Ansatz wird 120 h bei Raumtemp. gerührt (DC: CHCl_3 –MeOH– H_2O 5:4:1,

v/v). Es wird mit schwach saurem Ionentauscher (Amberlite CG-50I) neutralisiert, filtriert und eingengt. Chromatographie an Kieselgel mit Acetonitril–H₂O 5:1 (v/v); Ausb. 13 mg (82%), Sirup; ¹H-NMR (250 MHz; D₂O, D₂O δ 4.80): δ 5.15 (d, 2 H, *J*_{1'',2''} 1.8 Hz, H-1''), 4.91 (d, 2 H, *J*_{1',2'} 1.8 Hz, H-1'), 4.68 (s, 2 H, H-1), 4.15 (d, 2 H, *J*_{2,3} 2.8 Hz, H-2), 4.07 (dd, 2 H, *J*_{2'',3''} 3.4 Hz, H-2''), 3.97 (dd, 2 H, *J*_{2',3'} 3.4 Hz, H-2'), 3.97–3.50 (m, 34 H, H-3,4,5,6a,6b,3',4',5',6'a,6'b,3'',4'',5'',6''a,6''b, CH₂O), 3.15 (m, 2 H, CH-Oxiran), 2.93 (dd, 2 H, *J* = *J* 4.2 Hz, CH₂-Oxiran), 2.69 (dd, 2 H, *J* 3.2, *J* 4.2 Hz, CH₂-Oxiran), 1.77–1.48 (m, 12 H, CH₂-Spacer); die Signale der beiden Diastereomeren unterscheiden sich nicht; die Zuordnung der Signale der äusseren D-Mannose-Einheiten kann auch vertauscht sein.

Anal. Ber. für C₂₄H₄₂O₁₇ (602.6): C, 47.84; H, 7.03. Gef.: C, 47.81; H, 7.01.

Octyl-4-O-acetyl-3,6-di-O-allyl-2-O-benzyl-β-D-mannopyranosid (39).—1-Octanol (0.63 ml, 4.00 mmol), Silberacetat¹⁸ (1.5 g) und Molekularsieb 4A (1 g, Pulverform) werden unter Feuchtigkeits- und Lichtausschluss mit dem Bromid **38**³⁵ (1.45 g, 3.19 mmol) (dargestellt aus der 1-OH-freien Verbindung durch Umsetzung mit Bromo-(*N,N*-dimethyl)formidiniumbromid), wie unter **27** beschrieben, umgesetzt (DC: Toluol–Ethylacetat 5:1, v/v). Chromatographie an Kieselgel mit Toluol–Ethylacetat 40:1 → 30:1 → 20:1 (v/v); Ausb. 1.37 g (85%), Sirup, [α]_D²¹ –70.5° (c 1.0, CHCl₃); ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ 7.48–7.40 (m, 2 H, Ph), 7.37–7.22 (m, 3 H, Ph), 5.98–5.68 (m, 2 H, Allyl), 5.30–5.10 (m, 4 H, Allyl), 5.20 (dd, 1 H, *J*_{3,4} = *J*_{4,5} 10.0 Hz, H-4), 4.93 (d, 1 H, *J* 12.6 Hz, CHPh), 4.83 (d, 1 H, *J* 12.6 Hz, CHPh), 4.40 (s, 1 H, H-1), 4.03–3.74 (m, 4 H, Allyl), 3.96 (m, 1 H, CH₂O-Octyl), 3.84 (d, 1 H, *J*_{2,3} 3.2 Hz, H-2), 3.63 (dd, 1 H, *J*_{5,6a} 6.4, *J*_{6a,6b} 10.6 Hz, H-6a), 3.57 (dd, 1 H, *J*_{5,6b} 3.6 Hz, H-6b), 3.50 (ddd, 1 H, H-5), 3.42 (m, 1 H, CH₂O-Octyl), 3.37 (dd, 1 H, H-3), 2.06 (s, 3 H, CH₃CO), 1.70–1.54 (m, 2 H, CH₂), 1.43–1.23 (m, 10 H, CH₂), 0.90 (t, 3 H, CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ 96.60 (d, *J*_{C-1,H-1} 154.4 Hz, C-1).

Anal. Ber. für C₂₉H₄₄O₇ (504.7): C, 69.02; H, 8.79. Gef.: C, 68.93; H, 8.82.

Octyl-4-O-acetyl-2-O-benzyl-β-D-mannopyranosid (40).—Verbindung **39** (900 mg, 1.78 mmol) wird, wie unter **28** beschrieben, mit [Ir(COD)(PMePh₂)₂]₂PF₆ (60 mg) isomerisiert und die Propenylethergruppen werden mit Quecksilber(II)-oxid (619 mg, 2.28 mmol) und Quecksilber(II)-chlorid (620 mg, 2.28 mmol) abgespalten. Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether 60/70–Aceton 8:1 (v/v); Ausb. 660 mg (87%), Sirup, [α]_D²³ –79.5° (c 1.0, CHCl₃); ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ 7.38–7.27 (m, 5 H, Ph), 5.07 (d, 1 H, *J* 11.8 Hz, CHPh), 4.97 (dd, 1 H, *J*_{3,4} = *J*_{4,5} 9.8 Hz, H-4), 4.64 (d, 1 H, *J* 11.8 Hz, CHPh), 4.53 (bs, 1 H, H-1), 3.97 (m, 1 H, CH₂O-Octyl), 3.85 (d, 1 H, *J*_{2,3} 3.6 Hz, H-2), 3.78–3.57 (m, 2 H, H-6a,6b), 3.59 (ddd, 1 H, *J*_{3,OH} 11.1 Hz, H-3), 3.48 (m, 1 H, CH₂O-Octyl), 3.37 (ddd, 1 H, *J*_{5,6a} 5.2, *J*_{5,6b} 3.3 Hz, H-5), 2.38 (d, 1 H, OH-3), 2.25 (dd, 1 H, *J* 6.0, *J* 8.0 Hz, OH-6), 2.09 (s, 3 H, CH₃CO), 1.72–1.57 (m, 2 H, CH₂), 1.45–1.20 (m, 10 H, CH₂), 0.88 (t, 3 H, CH₃).

Anal. Ber. für C₂₃H₃₆O₇ (424.5): C, 65.08; H, 8.55. Gef.: C, 65.05; H, 8.50.

Octyl-2-O-benzyl-4,6-O-isopropyliden-β-D-mannopyranosid (41).—Verbindung **40**

(60 mg, 0.14 mmol) wird in methanolischer NH_3 -Lösung (5 mL) gelöst und für 2 h bei Raumtemp. belassen (DC: Petrolether 60/70–Aceton 1:1, v/v). Der Ansatz wird eingeeengt und mehrere Male mit Toluol codestilliert. Es wird in *N,N*-Dimethylformamid (2 mL) aufgenommen, mit 2-Methoxypropen (23 μL , 0.24 mmol) und mit einer Spur 4-Toluolsulfonsäure versetzt⁴⁰. Nach 20 min ist die Reaktion beendet. Es wird wässrige NH_3 -Lösung (1 Tropfen) zugegeben, eingeeengt und mehrmals mit Toluol codestilliert. Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether 60/70–Aceton 9:1 (v/v); Ausb. 58mg (97%), Sirup, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -82.0^\circ$ (c 1.0, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ 7.42–7.28 (m, 5 H, Ph), 5.07 (d, 1 H, J 11.8 Hz, CHPh), 4.65 (d, 1 H, J 11.8 Hz, CHPh), 4.52 (d, 1 H, J 1.0 Hz, H-1), 3.94 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{O-Octyl}$), 3.92–3.82 (m, 3 H, H-2,6a,6b), 3.80 (dd, 1 H, $J_{3,4} = J_{4,5}$ 9.6 Hz, H-4), 3.58 (ddd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.6, $J_{3,\text{OH}}$ 9.4 Hz, H-3), 3.48 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{O-Octyl}$), 3.14 (ddd, 1 H, J 6.6, J 8.8 Hz, H-5), 2.29 (d, 1 H, OH), 1.70–1.55 (m, 2 H, CH_2), 1.50 (s, 3 H, CH_3), 1.40 (s, 3 H, CH_3), 1.45–1.20 (m, 10 H, CH_2), 0.87 (t, 3 H, CH_3).

Anal. Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_6$ (422.6): C, 68.21; H, 9.06. Gef.: C, 68.10; H, 9.04.

Octyl-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- α -D-mannopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 6)-4-O-acetyl-2-O-benzyl- β -D-mannopyranosid (42).—Eine Lösung von **40** (20 mg, 0.05 mmol) und **9** (22 mg, 0.05 mmol) in abs. CH_2Cl_2 (3 mL) und Molekularsieb 3A (Perflorm) wird auf -10° gekühlt und mit einer 0.01 M Lösung von $\text{Me}_3\text{Si-Triflat}$ in CH_2Cl_2 (60 μL) versetzt. Nach 10 min wird die Kühlung entfernt und auf Raumtemp. erwärmt (DC: Petrolether 60/70–Aceton 1:1, v/v). Die Reaktion wird durch Zugabe von Triethylamin (1 Tropfen) abgebrochen, anschliessend wird filtriert und eingeeengt. Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether 60/70–Aceton 6:1 (v/v); Ausb. 21 mg (59%, bezogen auf **40**), Sirup, $[\alpha]_{\text{D}}^{23} -22.0^\circ$ (c 1.0, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7.48–7.24 (m, 5 H, Ph), 5.33 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 3.2, $J_{3',4'}$ 9.8 Hz, H-3'), 5.28 (dd, 1 H, $J_{4',5'}$ 9.8 Hz, H-4'), 5.25 (dd, 1 H, $J_{1',2'}$ 1.8 Hz, H-2'), 5.06 (d, 1 H, J 11.8 Hz, CHPh), 4.88 (dd, 1 H, $J_{3,4} = J_{4,5}$ 9.5 Hz, H-4), 4.82 (d, 1 H, H-1'), 4.63 (d, 1 H, J 11.8 Hz, CHPh), 4.52 (s, 1 H, H-1), 4.28 (dd, 1 H, $J_{5',6'a}$ 5.2, $J_{6'a,6'b}$ 12.4 Hz, H-6'a), 4.12 (dd, 1 H, $J_{5',6'b}$ 2.2 Hz, H-6'b), 4.09 (ddd, 1 H, H-5'), 3.97 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{O-Octyl}$), 3.84 (d, 1 H, $J_{2,3}$ 3.2 Hz, H-2), 3.82 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 8.0, $J_{6a,6b}$ 11.2 Hz, H-6a), 3.61–3.47 (m, 4 H, H-3,5,6b, $\text{CH}_2\text{O-Octyl}$), 2.36 (d, 1 H, J 11.2 Hz, OH), 2.15 (s, 3 H, CH_3CO), 2.10 (s, 3 H, CH_3CO), 2.08 (s, 3 H, CH_3CO), 2.04 (s, 3 H, CH_3CO), 1.99 (s, 3 H, CH_3CO), 1.70–1.60 (m, 2 H, CH_2), 1.44–1.22 (m, 10 H, CH_2), 0.88 (t, J 6.8 Hz, CH_3).

Anal. Ber. für $\text{C}_{37}\text{H}_{54}\text{O}_{16}$ (754.8): C, 58.88; H, 7.21. Gef.: C, 59.06; H, 7.24.

Octyl-O-(3,4,6-tri-O-acetyl-2-deoxy-2-iodo- α -D-mannopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-2-O-benzyl-4,6-O-isopropyliden- β -D-mannopyranosid (44).—Verbindung **41** (174 mg, 0.41 mmol) wird in einem Braunnalskolben, in abs. CH_2Cl_2 (20 mL) gelöst, vorgelegt. Es werden **43** (224 mg, 0.82 mmol) und anschliessend $\text{I}(2,4,6\text{-Trimethylpyridin})_2\text{ClO}_4$ (390 mg, 0.83 mmol) hinzugegeben, und der Ansatz wird 90 min bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktion kommt zum Stillstand (DC: Toluol–Ethylacetat 5:1, v/v). Zur Aufarbeitung wird mit wässriger $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung gewaschen, die organische Phase über MgSO_4 getrocknet, filtriert und eingeeengt. Chromatogra-

phie an Kieselgel mit Petrolether 60/70–Aceton 8:1 (v/v) und anschliessend an Sephadex LH 20-Gel mit CHCl_3 –MeOH 1:1 (v/v); Ausb. 200 mg (59%), 29% **41** können zurückgewonnen werden, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 2.0^\circ$ (c 1.0, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ 7.44–7.25 (m, 5 H, Ph), 5.52 (bs, 1 H, H-1'), 5.33 (dd, 1 H, $J_{3',4'} = J_{4',5'}$ 9.4 Hz, H-4'), 4.96 (d, 1 H, J 12.4 Hz, CHPh), 4.85 (d, 1 H, J 12.4 Hz, CHPh), 4.67–4.59 (m, 2 H, $J_{2',3'}$ 4.0 Hz, H-2',3'), 4.45 (s, 1 H, H-1), 4.17 (dd, 1 H, $J_{3,4} = J_{4,5}$ 9.6 Hz, H-4), 4.08 (dd, 1 H, $J_{5',6'a}$ 4.2, $J_{6'a,6'b}$ 12.2 Hz, H-6'a), 3.99 (dd, 1 H, $J_{5',6'b}$ 2.4 Hz, H-6'b), 3.97–3.87 (m, 2 H, H-6a,6b), 3.94 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{O-Octyl}$), 3.82 (d, 1 H, $J_{2,3}$ 3.2 Hz, H-2), 3.70–3.60 (m, 1 H, H-5'), 3.64 (dd, 1 H, H-3), 3.44 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{O-Octyl}$), 3.14 (ddd, 1 H, J 6.6, J 8.8 Hz, H-5), 2.14–2.08 (3 s, 9 H, CH_3CO), 1.50 (s, 3 H, CH_3), 1.38 (s, 3 H, CH_3), 1.70–1.50 (m, 2 H, CH_2), 1.45–1.20 (m, 10 H, CH_2), 0.88 (t, 3 H, CH_3 -Octyl).

Anal. Ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{53}\text{IO}_{13}$ (823.7): C, 52.50; H, 6.49. Gef.: C, 52.68; H, 6.54.

Octyl-O-(3,4,6-tri-O-acetyl-2-deoxy-2-iodo- α -D-mannopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-2-O-benzyl- β -D-mannopyranosid (45).—Verbindung **44** (180 mg, 0.22 mmol) wird in Essigsäure (80%, 10 mL) gelöst und 3 h bei Raumtemp. belassen (DC: Petrolether 60/70–Aceton 1:1, v/v). Es wird eingengt und mehrmals mit Toluol codestilliert. Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether 60/70–Aceton 7:2 (v/v); Ausb. 165 mg (96%), Sirup, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 23.5^\circ$ (c 1.0, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ 7.44–7.18 (m, 5 H, Ph), 5.53 (s, 1 H, H-1'), 5.28 (dd, 1 H, J 8.4, J 9.4 Hz, H-4'), 5.04 (d, 1 H, J 12.4 Hz, CHPh), 4.67 (d, 1 H, J 12.4 Hz, CHPh), 4.66–4.58 (m, 2 H, H-2',3'), 4.49 (s, 1 H, H-1), 4.10 (ddd, 1 H, $J_{3,4} = J_{4,5}$ 9.8, $J_{4,\text{OH}}$ 3.6 Hz, H-4), 4.03–3.79 (m, 5 H, H-6'a,6'b,5',6a,6b), 3.94 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{O-Octyl}$), 3.89 (d, 1 H, $J_{2,3}$ 3.0 Hz, H-2), 3.57 (dd, 1 H, H-3), 3.45 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{O-Octyl}$), 3.29 (ddd, 1 H, J 5.0, J 4.0 Hz, H-5), 3.07 (d, 1 H, OH-4), 2.32 (m, 1 H, OH-6), 2.10 (s, 3 H, CH_3CO), 2.05 (s, 3 H, CH_3CO), 2.02 (s, 3 H, CH_3CO), 1.62 (m, 2 H, CH_2), 1.43–1.22 (m, 10 H, CH_2), 0.87 (t, 3 H, CH_3).

Anal. Ber. für $\text{C}_{33}\text{H}_{49}\text{IO}_{13}$ (783.7): C, 50.58; H, 6.30. Gef.: C, 50.51; H, 6.31.

Octyl-O-(3,4,6-tri-O-acetyl-2-deoxy-2-iodo- α -D-mannopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-O-[(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- α -D-mannopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 6)]-2-O-benzyl- β -D-mannopyranosid (46).—Eine Lösung von **45** (69 mg, 0.09 mmol) und **9** (47 mg, 0.10 mmol) in abs. CH_2Cl_2 (5 mL) und Molekularsieb 3A (Perlform) wird auf -20° gekühlt und mit einer 0.01 M Lösung von $\text{Me}_3\text{Si-Triflat}$ in CH_2Cl_2 (200 μL) versetzt (DC: Petrolether 60/70–Ethylacetat 1:1, v/v). Nach 20 min wird Triethylamin (ein Tropfen) zugegeben, filtriert und eingengt. Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether 60/70–Ethylacetat 3:2 (v/v); Ausb. 59 mg (60%, bezogen auf **45**), Sirup, $[\alpha]_{\text{D}}^{19} + 5.9^\circ$ (c 1.0, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7.43–7.20 (m, 5 H, Ph), 5.49 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 1.4 Hz, H-1'), 5.36 (dd, 1 H, $J_{2'',3''}$ 3.4, $J_{3'',4''}$ 10.0 Hz, H-3''), 5.30 (dd, 1 H, $J_{1'',2''}$ 1.6 Hz, H-2''), 5.28 (dd, 1 H, $J_{4'',5''}$ 10.0 Hz, H-4''), 5.27 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 8.8, $J_{4',5'}$ 9.4 Hz, H-4'), 5.07 (d, 1 H, J 12.4 Hz, CHPh), 4.91 (d, 1 H, H-1''), 4.64 (d, 1 H, J 12.4 Hz, CHPh), 4.62 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 4.0 Hz, H-3'), 4.59 (dd, 1 H, H-2'), 4.47 (s, 1 H, H-1), 4.27 (dd, 1 H, $J_{5'',6''a}$ 4.8, $J_{6''a,6''b}$ 12.0 Hz, H-6''a), 4.14 (dd, 1 H, $J_{5'',6''b}$ 2.4 Hz, H-6''b), 4.13 (ddd, 1 H, H-5''), 4.01 (dd, 1 H, $J_{5',6'a}$

5.6, $J_{6'a,6'b}$ 12.4 Hz, H-6'a), 4.00–3.90 (m, 5 H, H-4,5',6a,6'b, CH₂O-Octyl), 3.91 (d, 1 H, $J_{2,3}$ 3.0 Hz, H-2), 3.86 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 2.4, $J_{6a,6b}$ 10.4 Hz, H-6b), 3.54 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 9.2 Hz, H-3), 3.45 (m, 1 H, CH₂O-Octyl), 3.42 (ddd, 1 H, $J_{5,6a}$ 6.0, $J_{4,5}$ 9.4 Hz, H-5), 2.94 (d, 1 H, $J_{4,OH}$ 4.0 Hz, OH-4), 2.15–1.98 (7 s, 21 H, CH₃CO), 1.70–1.57 (m, 2 H, CH₂), 1.42–1.22 (m, 10 H, CH₂), 0.88 (t, 3 H, CH₃); ¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ 102.85 (d, $J_{C-1'',H-1''}$ 174 Hz, C-1''), 101.66 (d, $J_{C-1,H-1}$ 154 Hz, C-1), 97.46 (d, $J_{C-1',H-1'}$ 171 Hz, C-1'); die Zuordnung C-1' und C-1'' kann auch vertauscht sein.

Anal. Ber. für C₄₇H₆₇IO₂₂ (1114.0): C, 50.68; H, 6.06. Gef.: C, 50.88; H, 6.09.

Octyl-O-(2-desoxy- α -D-arabino-hexopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-O-[(α -D-mannopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 6)]- β -D-mannopyranosid (47).—Verbindung 46 (58 mg, 0.05 mmol) wird in abs. MeOH (4 mL) gelöst und mit K₂CO₃ (8 mg) versetzt. Es wird 2 h bei Raumtemp. gerührt (DC: CHCl₃–MeOH–H₂O 5:4:1, v/v). Es wird Pd–C (10%, 60 mg) hinzugegeben und der Ansatz unter H₂-Atmosphäre gesetzt. Nach 1 h wird mit schwach saurem Ionentauscher (Amberlite CG-50I) neutralisiert, über eine Filterschicht filtriert und eingengt. Es folgt eine Reinigung an Sephadex LH 20-Gel mit CHCl₃–MeOH 1:1 (v/v). Anschliessend wird erneut an Pd–C in abs. MeOH hydriert. Nach 20 min sind die Benzylether vollständig gespalten. Es wird filtriert, eingengt und erneut an Sephadex LH 20-Gel gereinigt; Ausb. 31 mg (99%), Sirup, $[\alpha]_D^{19} + 42.5^\circ$ (c 1.0, MeOH); ¹H-NMR (250 MHz, MeOD): δ 5.19 (d, 1 H, $J_{1',2'a}$ 2.8 Hz, H-1'), 4.83 (m, 1 H, H-1''), 4.48 (s, 1 H, H-1), 4.07 (d, 1 H, H-2), 4.00–3.27 (m, 17 H, H-3',5',6'a,6'b,2'',3'',4'',5'',6''a,6''b,3,4,5,6a,6b, CH₂O-Octyl), 3.20 (dd, 1 H, $J_{3',4'} = J_{4',5'}$ 9.2 Hz, H-4'), 2.26 (dd, 1 H, $J_{2',e,3'}$ 4.6, $J_{2'a,2'e}$ 13.0 Hz, H-2'e), 1.70–1.50 (m, 3 H, H-2'a, CH₂), 1.44–1.23 (m, 10 H, CH₂), 0.90 (t, 3 H, CH₃).

Anal. Ber. für C₂₆H₄₈O₁₅ (600.7): C, 51.99; H, 8.05. Gef.: C, 52.12; H, 8.09.

Octyl-O-(2-O-acetyl-3,4,6-tri-O-benzyl- α -D-mannopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-2-O-benzyl-4,6-O-isopropyliden- β -D-mannopyranosid (49).—Eine Lösung von 48³⁹ (122 mg, 0.19 mmol) und 41 (54 mg, 0.13 mmol) in abs. CH₂Cl₂ (3 mL) und Molekularsieb 3A (Perflorm) wird bei Raumtemp. mit einer 0.02 M Lösung von Me₃Si-Triflat in CH₂Cl₂ (150 μ L) versetzt. Nach 10 min ist die Reaktion beendet (DC: Petrolether 60/70–Aceton 2:1, v/v). Es wird Triethylamin (1 Tropfen) zugegeben, filtriert und eingengt. Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether 60/70–Aceton 2:1 (v/v); Ausb. 100 mg (87%, bezogen auf 41), Sirup, $[\alpha]_D^{19} + 12.5^\circ$ (c 1.0, CHCl₃); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.40–7.10 (m, 20 H, Ph), 5.47 (dd, 1 H, $J_{1',2'}$ 1.8, $J_{2',3'}$ 3.4 Hz, H-2'), 5.27 (d, 1 H, H-1'), 4.90 (d, 1 H, J 11.0 Hz, CHPh), 4.85 (d, 1 H, J 12.4 Hz, CHPh), 4.79 (d, 1 H, J 12.4 Hz, CHPh), 4.70 (d, 1 H, J 11.2 Hz, CHPh), 4.58 (d, 1 H, J 12.0 Hz, CHPh), 4.50 (d, 1 H, J 11.2 Hz, CHPh), 4.48 (d, 1 H, J 11.0 Hz, CHPh), 4.45 (d, 1 H, J 12.0 Hz, CHPh), 4.35 (s, 1 H, H-1), 4.18 (dd, 1 H, $J_{3,4} = J_{4,5}$ 9.6 Hz, H-4), 3.94 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 9.4 Hz, H-3'), 3.92–3.83 (m, 3 H, CH₂O-Octyl, H-6a,6b), 3.82 (dd, 1 H, $J_{4',5'}$ 9.4 Hz, H-4'), 3.78 (d, 1 H, $J_{2,3}$ 3.2 Hz, H-2), 3.74 (dd, 1 H, H-3), 3.72–3.60 (m, 3 H, H-5',6'a,6'b), 3.35 (m, 1 H, CH₂O-Octyl), 3.12 (ddd, 1 H, $J = J$ 9.6, J 6.0 Hz, H-5), 2.12 (s, 3 H, CH₃CO),

1.65–1.50 (m, 2 H, CH₂), 1.54 (s, 3 H, CH₃), 1.40–1.22 (m, 10 H, CH₂), 1.37 (s, 3 H, CH₃), 0.88 (t, 3 H, CH₃); ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 102.16 (d, *J*_{C-1,H-1} 154.4 Hz, C-1), 98.61 (d, *J*_{C-1',H-1'} 173.2 Hz, C-1').

Anal. Ber. für C₅₃H₆₈O₁₂ (897.1): C, 70.96; H, 7.64. Gef.: C, 70.69; H, 7.59.

Octyl-O-(3,4,6-tri-O-benzyl-α-D-mannopyranosyl)-(1 → 3)-2-O-benzyl-4,6-O-isopropyliden-β-D-mannopyranosid (50).—Verbindung **49** (223 mg, 0.25 mmol) wird in methanolischer NH₃-Lösung (5 mL) aufgenommen und 24 h bei Raumtemp. belassen (DC: Petrolether 60/70–Aceton 2:1, v/v). Anschliessend wird eingeeengt; Ausb. 210 mg (99%), Sirup, [α]_D¹⁹ + 8.5° (c 1.0, CHCl₃); ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ 7.58 (m, 2 H, Ph), 7.37–7.06 (m, 18 H, Ph), 5.68 (d, 1 H, *J*_{1',2'} 1.2 Hz, H-1'), 5.15 (d, 1 H, *J* 12.0 Hz, CHPh), 4.98 (d, 1 H, *J* 12.0 Hz, CHPh), 4.92 (d, 1 H, *J* 11.2 Hz, CHPh), 4.56 (d, 1 H, *J* 11.2 Hz, CHPh), 4.52 (d, 1 H, *J* 12.0 Hz, CHPh), 4.47 (d, 1 H, *J* 12.0 Hz, CHPh), 4.41 (dd, 1 H, *J*_{3,4} = *J*_{4,5} 9.6 Hz, H-4), 4.38 (m, 3 H, H-2', CH₂Ph), 4.14 (ddd, 1 H, *J*_{4',5'} 9.6, *J* 2.8, *J* 4.4 Hz, H-5'), 4.11 (s, 1 H, H-1), 4.08 (dd, 1 H, *J*_{2',3'} 3.2, *J*_{3',4'} 9.2 Hz, H-3'), 4.06 (d, 1 H, *J*_{2,3} 3.2 Hz, H-2), 3.97 (dd, 1 H, H-4'), 3.92 (dd, 1 H, H-3), 3.90–3.75 (m, 5 H, H-6a,6b,6'a,6'b, CH₂O), 3.24 (m, 1 H, CH₂O), 3.04 (ddd, 1 H, *J* 5.2, *J* 10.0 Hz, H-5), 2.40 (bs, 1 H, OH), 1.63–1.52 (m, 2 H, CH₂), 1.42 (s, 3 H, CH₃), 1.42–1.18 (m, 10 H, CH₂), 1.23 (s, 3 H, CH₃), 0.90 (t, 3 H, CH₃).

Anal. Ber. für C₅₁H₆₆O₁₁ (855.1): C, 71.64; H, 7.78. Gef.: C, 71.29; H, 7.77.

Octyl-O-(3,4,6-tri-O-benzyl-2-O-methyl-α-D-mannopyranosyl)-(1 → 3)-2-O-benzyl-4,6-O-isopropyliden-β-D-mannopyranosid (51).—Verbindung **50** (210 mg, 0.25 mmol) wird in abs. *N,N*-Dimethylformamid (3 mL) aufgenommen. Es wird mit NaH (80%ige Suspension in Paraffinöl; 11 mg, 0.37 mmol) versetzt und 10 min bei Raumtemp. gerührt. Anschliessend wird MeI (31 μL, 0.50 mmol) zugegeben und 30 min gerührt (DC: Petrolether 60/70–Ethylacetat 1:1, v/v). Zur Aufarbeitung wird mit Phosphatpuffer (pH 7.5) versetzt und eingeeengt. Es wird in CH₂Cl₂ aufgenommen und mit H₂O gewaschen. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet, filtriert und eingeeengt; Ausb. 209 mg (98%), Sirup, [α]_D¹⁹ + 26.5° (c 2.2, CHCl₃); ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ 7.60 (m, 2 H, Ph), 7.38–7.03 (m, 18 H, Ph), 5.63 (d, 1 H, *J*_{1',2'} 1.6 Hz, H-1'), 5.12 (d, 1 H, *J* 12.0 Hz, CHPh), 5.02 (d, 1 H, *J* 11.2 Hz, CHPh), 4.98 (d, 1 H, *J* 12.0 Hz, CHPh), 4.58 (s, 2 H, CH₂Ph), 4.58 (d, 1 H, *J* 11.2 Hz, CHPh), 4.50 (d, 1 H, *J* 12.0 Hz, CHPh), 4.46 (d, 1 H, *J* 12.0 Hz, CHPh), 4.38 (dd, 1 H, *J*_{3,4} = *J*_{4,5} 9.6 Hz, H-4), 4.23–4.13 (m, 2 H, H-3',4'), 4.09 (s, 1 H, H-1), 4.03 (d, 1 H, *J*_{2,3} 3.2 Hz, H-2), 3.91 (dd, 1 H, H-3), 3.89 (dd, 1 H, *J*_{2',3'} 3.2 Hz, H-2'), 3.85 (m, 1 H, CH₂O-Octyl), 3.91–3.75 (m, 5 H, H-5',6a,6b,6'a,6'b), 3.41 (s, 3 H, OCH₃), 3.23 (m, 1 H, CH₂O-Octyl), 3.03 (dd, 1 H, *J* 5.0, *J* = *J* 9.6 Hz, H-5), 1.62–1.53 (m, 2 H, CH₂), 1.38 (s, 3 H, CH₃), 1.38–1.15 (m, 10 H, CH₂), 1.22 (s, 3 H, CH₃), 0.88 (t, 3 H, CH₃).

Anal. Ber. für C₅₂H₆₈O₁₁ (869.1): C, 71.86; H, 7.89. Gef.: c, 71.81; H, 7.91.

Octyl-O-(3,4,6-tri-O-benzyl-2-O-methyl-α-D-mannopyranosyl)-(1 → 3)-2-O-benzyl-β-D-mannopyranosid (52).—Verbindung **51** (216 mg, 0.25 mmol) wird in Dioxan (2 mL) gelöst und mit Essigsäure (80%, 5 mL) versetzt (DC: Petrolether 60/70–

Aceton 1 : 1, v/v). Nach 24 h wird eingeeengt und mehrmals mit Toluol codestilliert. Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether 60/70–Aceton 5 : 2 (v/v); Ausb. 183 mg (89%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} + 3.3^\circ$ (c 1.0, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): δ 7.51 (m, 2 H, Ph), 7.38 (m, 2 H, Ph), 7.29 (m, 2 H, Ph), 7.23–7.04 (m, 14 H, Ph), 5.70 (d, 1 H, $J_{1',2'} 1.6$ Hz, H-1'), 5.20 (d, 1 H, J 12.0 Hz, CHPh), 4.95 (d, 1 H, J 11.4 Hz, CHPh), 4.83 (d, 1 H, J 12.0 Hz, CHPh), 4.63 (d, 1 H, J 12.0 Hz, CHPh), 4.60 (d, 1 H, J 12.0 Hz, CHPh), 4.50 (d, 1 H, J 11.4 Hz, CHPh), 4.41 (d, 1 H, J 12.4 Hz, CHPh), 4.38 (d, 1 H, J 12.4 Hz, CHPh), 4.31 (ddd, 1 H, $J_{3,4} = J_{4,5} 9.6$, $J_{4,\text{OH}} 3.4$ Hz, H-4), 4.27 (ddd, 1 H, $J_{4',5'} 9.4$, $J_{5',6'a} 1.8$, $J_{5',6'b} 6.6$ Hz, H-5'), 4.18 (dd, 1 H, $J_{2',3'} 3.0$, $J_{3',4'} 9.0$ Hz, H-3'), 4.15 (s, 1 H, H-1), 4.04 (dd, 1 H, H-4'), 4.01 (d, 1 H, $J_{2,3} 3.2$ Hz, H-2), 3.88–3.80 (m, 3 H, H-6a,6b, $\text{CH}_2\text{O-Octyl}$), 3.78 (dd, 1 H, $J_{6'a,6'b} 10.0$ Hz, H-6'a), 3.77 (dd, 1 H, H-2'), 3.70 (dd, 1 H, H-3), 3.67 (dd, 1 H, H-6'b), 3.34 (s, 3 H, OCH_3), 3.26 (d, 1 H, OH-4), 3.23 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{O-Octyl}$), 3.13 (ddd, 1 H, J 4.4, J 4.6, J 9.2 Hz, H-5), 2.25 (bs, 1 H, OH-6), 1.57 (m, 2 H, CH_2), 1.39–1.18 (m, 10 H, CH_2), 0.89 (t, 3 H, CH_3).

Anal. Ber. für $\text{C}_{49}\text{H}_{64}\text{O}_{11}$ (829.1): C, 70.99; H, 7.78. Gef.: C, 71.04; H, 7.82.

Octyl-O-(3,4,6-tri-O-benzyl-2-O-methyl- α -D-mannopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-O-[(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- α -D-mannopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 6)]-2-O-benzyl- β -D-mannopyranosid (53).—Eine Lösung von **52** (146 mg, 0.18 mmol) und **9** (104 mg, 0.21 mmol) in abs. CH_2Cl_2 (5 mL) und Molekularsieb 3A (Perflorm) wird bei Raumtemp. tropfenweise mit einer 0.04 M Lösung von BF_3 –Ethylether-Komplex in CH_2Cl_2 (1 mL) versetzt (DC: Petrolether 60/70–Ethylacetat 1 : 1, v/v). Nach 1 h wird Triethylamin (1 Tropfen) zugegeben, filtriert und eingeeengt. Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether 60/70–Ethylacetat 3 : 2 $\rightarrow$ 1 : 1 (v/v); Ausb. 114 mg (56%, bezogen auf **52**), Sirup, $[\alpha]_D^{20} + 24.0^\circ$ (c 1.0, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): δ 7.50 (m, 2 H, Ph), 7.37 (m, 2 H, Ph), 7.29 (m, 2 H, Ph), 7.24–7.04 (m, 14 H, Ph), 5.77 (dd, 1 H, $J_{2'',3''} 3.0$, $J_{3'',4''} 10.0$ Hz, H-3''), 5.73 (dd, 1 H, $J_{4'',5''} 10.0$ Hz, H-4''), 5.73 (d, 1 H, $J_{1',2'} 1.6$ Hz, H-1'), 5.62 (dd, 1 H, $J_{1'',2''} 1.6$, $J_{2'',3''} 3.0$ Hz, H-2''), 5.24 (d, 1 H, J 12.0 Hz, CHPh), 4.93 (d, 1 H, J 11.4 Hz, CHPh), 4.92 (d, 1 H, H-1''), 4.77 (d, 1 H, J 12.0 Hz, CHPh), 4.60 (s, 2 H, CH_2Ph), 4.47 (d, 1 H, J 11.4 Hz, CHPh), 4.40 (dd, 1 H, $J_{5'',6'a} 5.2$, $J_{6'',6'b} 12.4$ Hz, H-6''a), 4.38 (s, 2 H, CH_2Ph), 4.36–4.26 (m, 3 H, H-5',5'',6''b), 4.16 (s, 1 H, H-1), 4.16 (dd, 1 H, $J_{2',3'} 3.0$, $J_{3',4'} 9.2$ Hz, H-3'), 4.09 (bdd, 1 H, $J_{3,4} 9.6$, $J_{4,5} 10.0$ Hz, H-4), 4.01 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{O-Octyl}$), 4.00 (dd, 1 H, $J_{4',5'} 9.2$ Hz, H-4'), 3.99 (d, 1 H, $J_{2,3} 3.2$ Hz, H-2), 3.86 (dd, 1 H, $J_{5,6a} 7.0$, $J_{6a,6b} 10.4$ Hz, H-6a), 3.80 (dd, 1 H, $J_{5,6b} 2.2$ Hz, H-6b), 3.78 (dd, 1 H, $J_{5',6'a} 1.6$, $J_{6'a,6'b} 10.0$ Hz, H-6'a), 3.70 (dd, 1 H, H-2'), 3.64 (dd, 1 H, H-3), 3.62 (dd, 1 H, $J_{5',6'b} 7.6$ Hz, H-6'b), 3.39 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{O-Octyl}$), 3.31 (ddd, 1 H, H-5), 3.30 (s, 3 H, OCH_3), 3.12 (bs, 1 H, OH), 1.78 (s, 3 H, CH_3CO), 1.75 (s, 3 H, CH_3CO), 1.71 (s, 3 H, CH_3CO), 1.63 (s, 3 H, CH_3CO), 1.70–1.58 (m, 2 H, CH_2), 1.48–1.37 (m, 2 H, CH_2), 1.37–1.22 (m, 8 H, CH_2), 0.90 (t, 3 H, CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, C_6D_6): δ 102.14 (d, $J_{\text{C-1,H-1}}$ 155.6 Hz, C-1), 98.56 (d, $J_{\text{C-1',H-1'}}$ 171.8 Hz, C-1'), 97.61 (d, $J_{\text{C-1'',H-1''}}$ 172.3 Hz, C-1''); die Signale für C-1' und C-1'' können auch vertauscht sein.

Anal. Ber. für C₆₃H₈₂O₂₀ (1159.3): C, 65.27; H, 7.13. Gef.: C, 65.51; H, 7.14.

Octyl-O-(2-O-methyl- α -D-mannopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-O-[(α -D-mannopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 6)]- β -D-mannopyranosid (54).—Verbindung 53 (110 mg, 0.09 mmol) wird in abs. Ethylacetat (4 mL) gelöst und an Pd–C (10%, 60 mg) 1 h bei Normaldruck hydriert (DC: CHCl₃–MeOH 4:1, v/v). Es wird filtriert, eingeeengt und der Rückstand in abs. MeOH (3 mL) aufgenommen. Anschliessend wird K₂CO₃ (5 mg) hinzugegeben und über Nacht gerührt (DC: CHCl₃–MeOH–H₂O 5:4:1, v/v). Der Ansatz wird mit schwach saurem Ionentauscher (Amberlite CG-50I) neutralisiert, filtriert und eingeeengt. Chromatographie an Kieselgel mit Acetonitril–H₂O 10:1 (v/v) und anschliessend an Sephadex LH 20-Gel mit CHCl₃–MeOH 1:1 (v/v); Ausb. 51 mg, (85%), Sirup, [α]_D²⁰ +32.0° (c 1.0, MeOH); ¹H-NMR (250 MHz, MeOD): δ 5.22 (bs, 1 H, H-1'), 4.84 (bs, 1 H, H-1''), 4.50 (bs, 1 H, H-1), 4.09 (m, 1 H, H-2), 4.00–3.28 (m, 19 H, H-2', 2'', 3, 3', 3'', 4, 4', 4'', 5, 5', 5'', 6a, 6b, 6'a, 6'b, 6''a, 6''b, CH₂O-Octyl), 3.47 (s, 3 H, OCH₃), 1.68–1.53 (m, 2 H, CH₂), 1.45–1.22 (m, 10 H, CH₂), 0.89 (t, 3 H, CH₃).

Anal. Ber. für C₂₇H₅₀O₁₆ (630.7): C, 51.42; H, 7.99. Gef.: C, 51.59; H, 7.96.

DANK

Dem Bundesministerium für Forschung und Technologie und dem Medical Research Council of Canada sind wir für die grosszügige Förderung der Untersuchungen zu Dank verpflichtet. Dem Fonds der Chemischen Industrie sei für die wirkungsvolle Unterstützung gedankt. Die NATO hat dankenswerterweise die Untersuchungen durch ein Reisestipendium zur Förderung der Internationalen Kooperation gefördert.

LITERATUR

- 1 H. Paulsen, A. Wulff und M. Brenken, *Liebigs Ann. Chem.*, (1991) 1127–1145.
- 2 H. Schachter, *Biochem. Cell. Biol.*, 64 (1986) 163–181.
- 3 I. Brockhausen, E. Hull, O. Hindsgaul, H. Schachter, R.N. Shah, S.W. Michnick und J.P. Carver, *J. Biol. Chem.*, 264 (1989) 11211–11221.
- 4 G.I. Vella, H. Paulsen und H. Schachter, *Can. J. Biochem. Cell Biol.*, 62 (1984) 409–417.
- 5 Y. Nishikawa, W. Pegg, H. Paulsen und H. Schachter, *J. Biol. Chem.*, 263 (1988) 8270–8281.
- 6 O.P. Srivastava und O. Hindsgaul, *Carbohydr. Res.*, 179 (1988) 137–161.
- 7 K.J. Kaur, G. Alton und O. Hindsgaul, *Carbohydr. Res.*, 210 (1991) 145–153.
- 8 G. Möller, M. Sarkar, F. Reck, H. Paulsen und I. Brockhausen, *Glycoconjugate J.*, 8 (1991) 260; Abstr. 15.3.
- 9 O. Hindsgaul, persönliche Mitteilung.
- 10 H. Paulsen, W. Rauwald und R. Lebuhr, *Carbohydr. Res.*, 138 (1985) 29–40.
- 11 H. Bayley, *Photogenerated Reagents in Biochemistry and Molecular Biology*, Elsevier, New York, 1983.
- 12 H. Paulsen, T. Peters, V. Sinnwell, R. Lebuhr und B. Meyer, *Liebigs Ann. Chem.*, (1984) 951–976.
- 13 P. Lalégerie, G. Legler und J.M. Yon, *Biochimie*, 64 (1982) 977–1000.
- 14 M. Mazurek und A.S. Perlin, *Can. J. Chem.*, 43 (1965) 1918–1923.
- 15 S. David und S. Hanessian, *Tetrahedron*, 41 (1985) 643–663.
- 16 M. Springer, Diplomarbeit, Universität Hamburg, 1990.

- 17 T. Ogawa, T. Kitajima und T. Nukada, *Carbohydr. Res.*, 123 (1983) c5–c7.
- 18 H. Paulsen und O. Lockhoff, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3102–3114.
- 19 R.R. Schmidt, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 213–236; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 25 (1989) 212–234.
- 20 J. Kerékgyártó, J.P. Kamerling, J.B. Bouwstra und J.F.G. Vliegthart, *Carbohydr. Res.*, 186 (1989) 51–62.
- 21 E.J. Reist, V.J. Bartuska und L. Goodman, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 3725–3727.
- 22 K. Mori, M. Tominaga, T. Takigawa und M. Matsui, *Synthesis*, (1973) 790–791.
- 23 J.J. Plattner, R.D. Gless und H. Rapoport, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 8613–8615.
- 24 W. Kitching, *Organomet. Chem. Rev., Sect. A*, 3 (1968) 61–136.
- 25 K. Omura und D. Swern, *Tetrahedron*, 34 (1978) 1651–1660.
- 26 R.F.R. Church, A.S. Kende und M.J. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 2665–2671.
- 27 R.F.R. Church und M.G. Weiss, *J. Org. Chem.*, 35 (1970) 2465–2471.
- 28 C.F. Lane, *J. Org. Chem.*, 39 (1974) 1437–1438.
- 29 H.C. Brown, E.F. Knights und R.A. Coleman, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 2144–2146.
- 30 H.C. Brown, *Boranes In Organic Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1972, pp. 255–280.
- 31 G.W. Kabalka, M. Varma und R.S. Varma, *J. Org. Chem.*, 51 (1986) 2386–2388.
- 32 J.J. Oltvoort, C.A.A. van Boeckel, J.H. de Koning und J.H. van Boom, *Synthesis*, (1981) 305–308.
- 33 R. Gigg und C.D. Warren, *J. Chem. Soc., C*, (1968) 1903–1911.
- 34 J. Arnarp und J. Lönngren, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, 32 (1978) 696–697.
- 35 H. Paulsen, M. Heume, Z. Györgydeak und R. Lebuhn, *Carbohydr. Res.*, 144 (1985) 57–70.
- 36 M.M. Palcic, J. Ripka, K.J. Kaur, M. Shoreibah, O. Hindsgaul und M. Pierce, *J. Biol. Chem.*, 265 (1990) 6759–6769.
- 37 J. Thiem, H. Karl, J. Schwentner, *Synthesis*, (1978) 696–698.
- 38 R.V. Lemieux und A.R. Morgan, *Canad. J. Chem.*, 43 (1965) 2190–2198.
- 39 H. Paulsen und B. Helpap, *Carbohydr. Res.*, 216 (1991) 289–313.
- 40 J. Gelas und D. Horton, *Heterocycles*, 16 (1981) 1587–1601.