

## SYNTHESE DER "REPEATING UNIT" DER O-SPEZIFISCHEN KETTE DES LIPOPOLYSACCHARIDES AUS *Aeromonas salmonicida*

HANS PAULSEN UND JENS PETER LORENTZEN

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

(Eingegangen am 30. April 1986; angenommen am 24. Juni 1986)

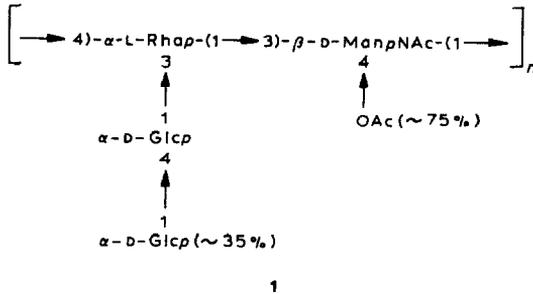
### ABSTRACT

8-Methoxycarbonyloctyl 2-azido-4,6-*O*-benzylidene-2-deoxy- $\beta$ -D-mannopyranoside reacted with 2,3,4-tri-*O*-acetyl- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl bromide to give a disaccharide from which the glycosyl-acceptor 8-methoxycarbonyloctyl 2-azido-4,6-*O*-benzylidene-2-deoxy-3-*O*-(2,4-di-*O*-acetyl- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl)- $\beta$ -D-mannopyranoside (**19**) was obtained. This glycosyl-acceptor reacted with 2,3,4,6-tetra-*O*-benzyl- $\alpha$ -D-glucopyranosyl chloride to give trisaccharide derivative **22** and with 2,3,6-tri-*O*-( $\alpha$ -<sup>2</sup>H<sub>2</sub>)benzyl-4-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-( $\alpha$ -<sup>2</sup>H<sub>2</sub>)benzyl- $\alpha$ -D-glucopyranosyl)- $\alpha$ -D-glucopyranosyl chloride to give tetrasaccharide derivative **29**. Deblocking of **22** yielded 8-methoxycarbonyloctyl *O*-( $\alpha$ -D-glucopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-*O*- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)-2-acetamido-2-deoxy- $\beta$ -D-mannopyranoside and deblocking of **29** 8-methoxycarbonyloctyl *O*- $\alpha$ -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-*O*- $\alpha$ -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)-*O*- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)-2-acetamido-2-deoxy- $\beta$ -D-mannopyranoside. Both oligosaccharides represent the "repeating unit" of the *O*-specific chain of the lipopolysaccharide from *Aeromonas salmonicida*.

### ZUSAMMENFASSUNG

Das dargestellte 8-Methoxycarbonyloctyl-2-azido-4,6-*O*-benzylidene-2-desoxy- $\beta$ -D-mannopyranosid läßt sich mit 2,3,4-Tri-*O*-acetyl- $\alpha$ -L-rhamnopyranosylbromid zu einem Disaccharid umsetzen, aus dem der Glycosyl-Akzeptor 8-Methoxycarbonyloctyl-2-azido-4,6-*O*-benzyliden-2-desoxy-3-*O*-(2,4-di-*O*-acetyl- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl)- $\beta$ -D-mannopyranosid (**19**) gewonnen werden kann. Dieses wird mit 2,3,4,6-Tetra-*O*-benzyl- $\alpha$ -D-glucopyranosylchlorid zum Trisaccharidderivat **22** und mit 2,3,6-Tri-*O*-( $\alpha$ -<sup>2</sup>H<sub>2</sub>)benzyl-4-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-( $\alpha$ -<sup>2</sup>H<sub>2</sub>)benzyl- $\alpha$ -D-glucopyranosyl)- $\alpha$ -D-glucopyranosylchlorid zum Tetrasaccharidderivat **29** glycosidiert. Die Entblockierung von **22** liefert 8-Methoxycarbonyloctyl-*O*- $\alpha$ -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)-*O*- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)-2-acetamido-2-desoxy- $\beta$ -D-mannopyrano-

sid. Die Entblockierung von **29** führt zu 8-Methoxycarbonyloctyl-*O*- $\alpha$ -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-*O*- $\alpha$ -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)-*O*- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)-2-acetamido-2-desoxy- $\beta$ -D-mannopyranosid. Beide Oligosaccharide stellen die "repeating units" der O-spezifischen Ketten des Lipopolysaccharids aus *Aeromonas salmonicida* dar.

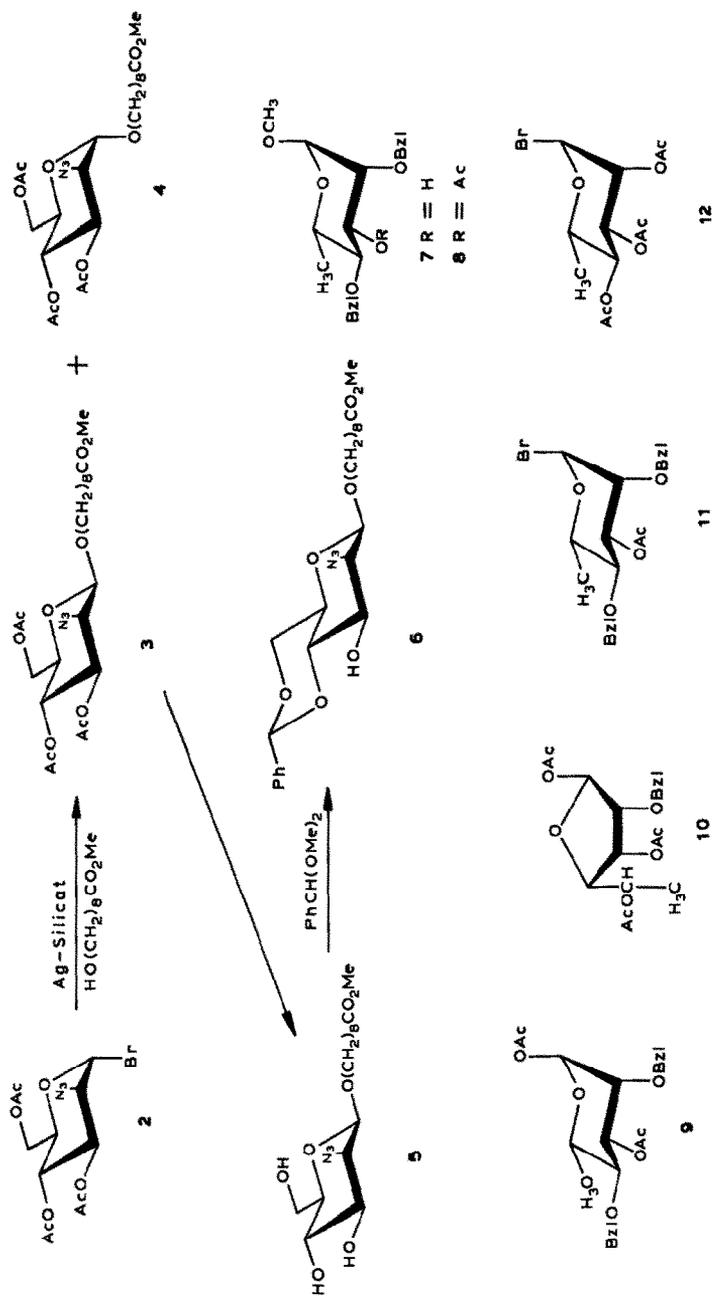


#### EINFÜHRUNG

Die zur Familie der Vibrionaceae gehörenden Bakterien der Art *Aeromonas salmonicida* verursachen insbesondere bei Salmoniden Infektionen, die hohe Letalitätsraten zur Folge haben können. Es konnte gezeigt werden, daß die Virulenz dieser Mikroorganismen nicht durch das Endotoxin verursacht wird. Auffällig ist ferner, daß im Lipopolysaccharid von *Aeromonas salmonicida* 3-Desoxy-D-manno-2-octulosonsäure (KDO) nicht aufgefunden worden ist, weshalb auch die Struktur der "Core-Region", die die Verknüpfung zum Lipid A bewirkt, bisher nicht aufgeklärt werden konnte<sup>2,\*</sup>.

Das für die serotypische Spezifität verantwortliche O-Antigen ist aus "repeating units" der Struktur **1** aufgebaut; die Länge der Kohlenhydratkette variiert nur in einem sehr kleinen Bereich, die maximale Kettenlänge wurde zu  $n=15$  "repeating units" bestimmt<sup>2</sup>. Das Rückgrat der Kohlenhydratkette wird aus einer alternierenden Disaccharideinheit aus 2-Acetamido-2-desoxy-D-mannose und L-Rhamnose gebildet. Als Seitenkette ist im allgemeinen D-Glucose oder zu etwa 35% Maltose  $\alpha$ -glycosidisch mit der OH-3'-Gruppe der L-Rhamnose verknüpft. Die Subspezies der genannten Bakterienart werden allgemein als homogen betrachtet. Geringfügige serologische Unterschiede sind vermutlich auf die teilweise Acetylierung der 2-Acetamido-2-desoxy-D-mannose-Einheit und den unterschiedlichen Substitutionsgrad an Maltoseseitenketten zurückzuführen. In der vorliegenden Arbeit haben wir die Tri- und Tetrasaccharidsequenz der "repeating unit" mit einem Spacer am reduzierenden Ende synthetisiert, der eine Anknüpfung an Trägermoleküle erlaubt<sup>3</sup>.

\*Anmerkung bei Korrektur: Neue Arbeiten (D. H. Shaw, M. J. Squires, E. E. Ishiguro und T. J. Trust, *Eur. J. Biochem.*, 161 (1986) 309-313) zeigen die Bindung über die ungewöhnlich Furanoseform der K.D.O. erfolgen konnte.



## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

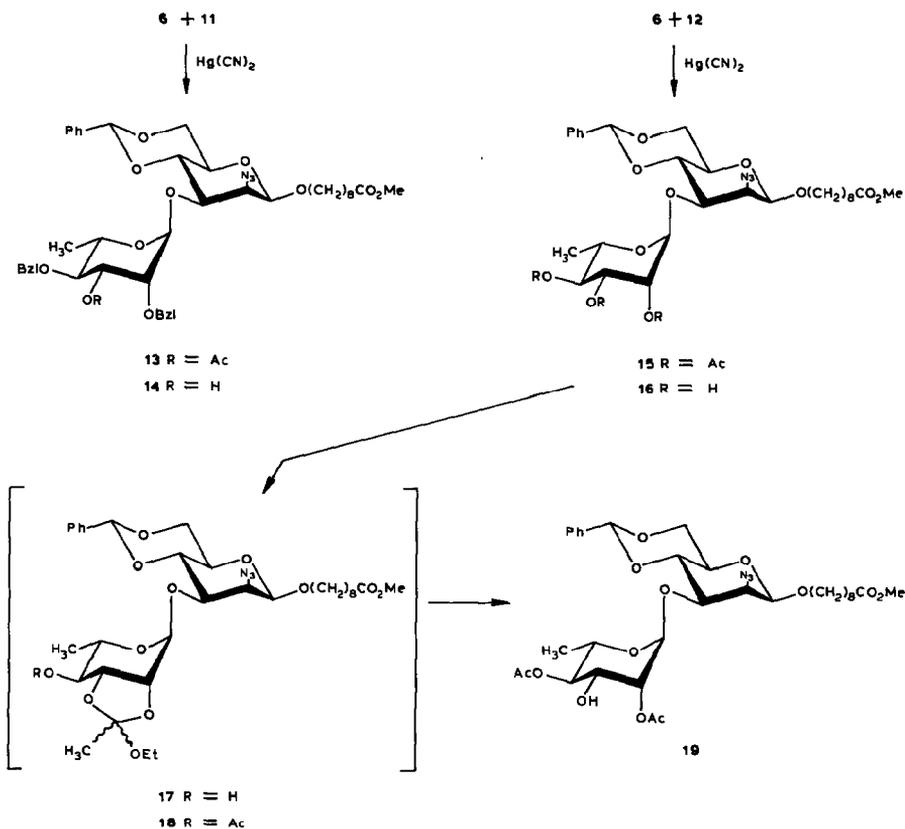
Als Ausgangsprodukt wird das nach der von uns erarbeiteten Methodik<sup>4</sup> gut zugängliche Bromid<sup>5</sup> **2** der 2-Azido-2-desoxy-D-mannose verwendet. Bei der Umsetzung von **2** mit der Spacerkomponente 8-Methoxycarbyloctanol unter heterogener Silbersilicat-Katalyse<sup>6</sup> läßt sich das erwünschte  $\beta$ -Mannosid **3** in 59% Ausbeute neben dem chromatographisch leicht abtrennbaren  $\alpha$ -Mannosid **4** (21%) isolieren. Verwendet man dagegen Quecksilberbromid als Glycosidierungsreagenz<sup>5</sup>, so wird ausschließlich das  $\alpha$ -Glycosid **4** in 79% Ausbeute erhalten. Die Entacetylierung von **3** unter Zemplén-Bedingungen führt zum Triol **5**. Mittels Benzaldehyddimethylacetal läßt sich **5** unter Acetalaustausch<sup>7</sup> in das Benzylidenderivat **6** überführen (78%). Mit Verbindung **6** steht ein selektiv blockierter, spacerverknüpfter Glycosyl-Akzeptor der 2-Azido-2-desoxy-D-mannose zur Verfügung, der für weitere Aufbaureaktionen eingesetzt werden kann.

Als Glycosyl-Donator ist ein an der OH-3' Gruppe entblockierbares Derivat der L-Rhamnose notwendig. Als Edukt erscheint der Dibenzylether **7** geeignet, der durch reduktive Öffnung des entsprechenden 2,3-Benzylidenacetals<sup>8</sup> oder durch selektive phasentransferkatalytische Benzylierung aus Methyl-4-O-benzyl- $\alpha$ -L-rhamnopyranosid erhalten werden kann<sup>9</sup>. Aus **7** ist durch Acetylierung das Monoacetat **8** zu gewinnen.

Zur Funktionalisierung des anomeren Zentrums in **8** wird dieses der Acetolyse in Gegenwart von Trifluoressigsäure unterworfen. Trotz der 6-Desoxyfunktion in **8** verläuft die Spaltung des Methylglycosids relativ langsam (48 h). Neben dem erwünschten Diacetat **9** wird ebenfalls das Triacetat **10** mit Furanosekonfiguration im Verhältnis 1:1 isoliert. Die Bildung von **10** ist durch eine gleichzeitige säurekatalysierte Spaltung der 4-O-Benzylethergruppe und des Methylglycosids in **8** zu verstehen. Die Ringkontraktion zur Furanose und anschließende Acylierung der OH-5-Gruppe ergibt **10**. Die Umsetzung von **9** zum Glycosyl-Donator **11** ist mit Titantetrabromid unter wasserfreien Bedingungen<sup>10</sup> in einfacher Weise möglich. Aufgrund der erwähnten Probleme ist jedoch eine direkte Überführung des Methylrhamnosids **8** zum Bromid **11** von Vorteil. Sie gelingt durch Umsetzung von **8** mit einem Gemisch aus Acetylbromid und Trifluoressigsäure in nahezu quantitativer Ausbeute. Das sehr empfindliche, reaktive Bromid **11**, das laut <sup>1</sup>H-n.m.r.-Spektrum in 90%iger Reinheit vorliegt, sollte unmittelbar für die Glycosidierungsreaktionen eingesetzt werden.

Die Glycosidsynthese von **11** mit dem Glycosyl-Akzeptor **6** gelingt ohne Schwierigkeiten in Gegenwart von Quecksilbercyanid, wobei diese *in-situ*-Anomerisierungsreaktion auch ohne Nachbargruppenbeteiligung hochselektiv das  $\alpha$ -L-Rhamnosid **13** in 76% Ausbeute liefert. Die heteronuclearen Kopplungskonstanten  $J_{C-1,H-1}$  158.2 Hz und  $J_{C-1',H-1'}$  169.1 Hz belegen das Vorliegen einer  $\beta$ -D-1,2-*cis*- und einer  $\alpha$ -L-1,2-*trans*-Glycosidbindung in **13**. Die Entacetylierung von **13** ergibt den gewünschten Disaccharid-Akzeptor **14**.

Überraschenderweise ist jedoch eine Glycosidierung von **14** mit dem reaktiven Chlorid des D-Glucosederivates<sup>11</sup> **20** oder dem entsprechenden Bromid<sup>12</sup> mit kei-



nem der für die  $\alpha$ -Glycosidsynthese bewährten Reagenzien möglich. Unter den verschiedensten Bedingungen erfolgt bei Gegenwart von Quecksilbersalzen oder löslichen Silberkatalysatoren lediglich eine Zersetzung der Glycosylhalogenide, während das Disaccharid **14** unverändert nahezu quantitativ zurückgewonnen werden kann. Möglicherweise ist die Inreaktivität von **14** auf eine sterische Abschirmung der OH-3'-Gruppe durch die *cis*-ständige Benzylethergruppe am C-2' bedingt, während normalerweise die Anwesenheit von Benzyletherschutzgruppen die Glycosidierung am Akzeptor erleichtern sollte<sup>13</sup>. Andererseits ist die Anknüpfung einer weiteren L-Rhamnose-Einheit an 7, wo ähnliche sterische Wechselwirkungen auftreten sollten, mit guter Produktausbeute beschrieben<sup>8</sup>.

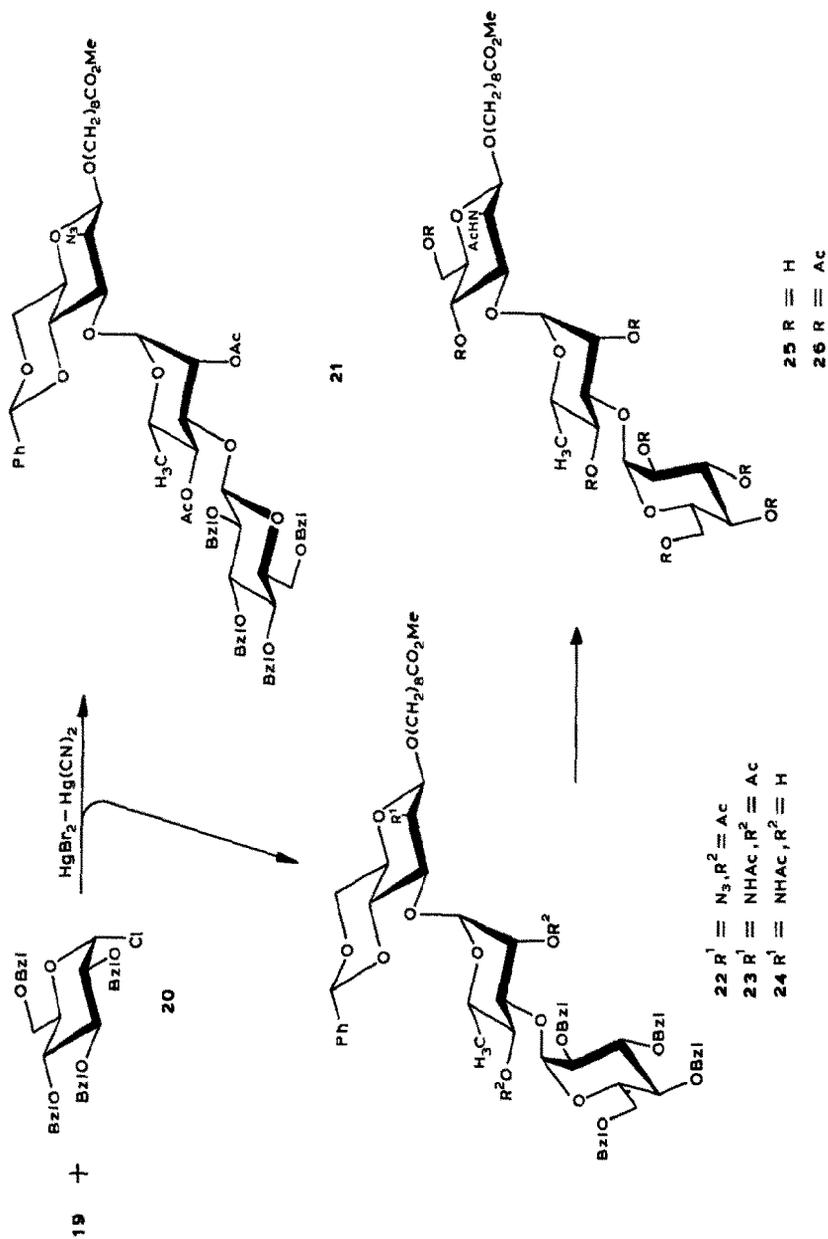
Da mit **14** keine weitere Glycosidsynthese möglich war, mußte das Blockierungsmuster im Glycosyl-Akzeptor variiert werden. Hierzu wird in Analogie zu den Arbeiten von Bundle und Josephson<sup>14</sup> das gut zugängliche L-Rhamnosylbromid<sup>15</sup> **12** mit dem Akzeptor **6** umgesetzt. In Gegenwart von Quecksilbercyanid erhält man hochselektiv in einer nachbargruppenunterstützten Reaktion in 79% das kristalline  $\alpha$ -L-Rhamnosid **15**. Die Kopplungskonstanten  $J_{C-1,H-1}$  158.7 Hz und  $J_{C-1',H-1'}$  170.6 Hz entsprechen den anomeren Konfigurationen in **15**. Die Entacetylierung von **15** führt zum Triol **16**, das mit Hilfe von Triethylorthoacetat in den Orthoester **17** übergeführt werden kann, der seinerseits unter Standardbedingungen zu **18** acety-

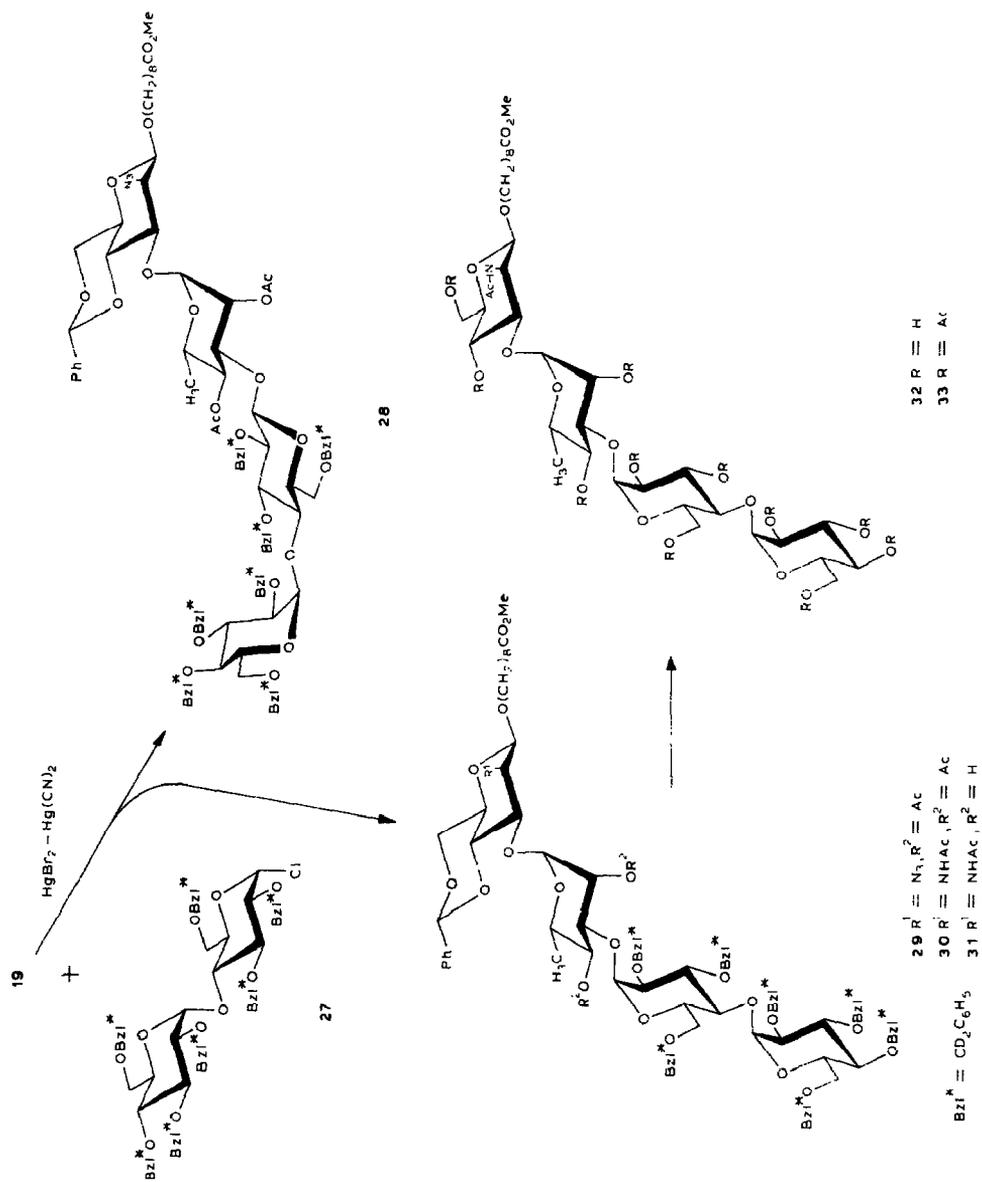
liert wird. Die Hydrolyse des Orthoesters **18** in essigsaurer Lösung ergibt nach der Regel von King und Allbutt<sup>16</sup> das erwünschte Diacetat **19** mit unsubstituierter OH-3'-Gruppe. Im <sup>1</sup>H-n.m.r.-Spektrum von **19** befinden sich die Signale von H-2', H-3' und H-4' bei  $\delta$  5.10, 4.07 und 4.83 ppm, während in **15** die entsprechenden Signale bei  $\delta$  5.27, 5.35 und 4.99 ppm zu beobachten sind. Die Hochfeldverschiebung der Resonanz von H-3' beweist, daß diese Position bei **19** selektiv entblockiert vorliegt.

Im Gegensatz zur Verbindung **14** ist das Diacetat **19** ein Glycosyl-Akzeptor, mit dem weitere Glycosidsynthesen möglich sind. Die Umsetzung von **19** mit dem Chlorid<sup>11</sup> **20** bei Gegenwart von Quecksilberbromid-Quecksilbercyanid liefert das gewünschte Trisaccharid **22** in 54% Ausbeute; daneben wird das  $\beta$ -verknüpfte Produkt **21** in 14% Ausbeute isoliert. Im <sup>1</sup>H-n.m.r.-Spektrum von **22** zeigt die Kopplungskonstante  $J_{1'',2''}$  3.1 Hz die  $\alpha$ -D-glycosidische Verknüpfung des Glucose-Bausteins an. In **21** wird eine entsprechende Kopplung  $J_{1'',2''}$  7.3 Hz gefunden, die die  $\beta$ -D-Konfiguration der Glucose-Einheit belegt.

Die Entblockierung von **22** ist in drei Reaktionsstufen problemlos möglich. Die Reduktion der Azidogruppe von **22** mit Schwefelwasserstoff<sup>17</sup> und die anschließende *N*-Acetylierung ergibt **23**. Die Abspaltung der Acetatgruppen in **23** unter Zemplén-Bedingungen erfordert eine Reaktionszeit von 5 Tagen. Die Reaktion muß unter absolut wasserfreien Bedingungen durchgeführt werden, damit keine partielle Spaltung des Methylesters des Spacers eintritt. Auf diesem Wege ist **24** nahezu quantitativ erhältlich. Die gleichzeitige Abspaltung von Benzylether und Benzylidenacetal in **24** durch Hydrogenolyse in Eisessig ergibt das vollständig entblockierte Trisaccharid **25**. In der Tieffeldregion des <sup>1</sup>H-n.m.r.-Spektrums von **25** ist neben den drei anomeren Protonen auch das Signal von H-2 zu beobachten. Dieses ist ein Charakteristikum für das Vorliegen des 2-Acetamido-2-desoxy-D-mannose-Bausteins im Trisaccharid<sup>18</sup> **25**. Durch Acetylierung von **25** ist das peracetylierte Derivat **26** zu erhalten, dessen <sup>1</sup>H-n.m.r.-Spektrum in einfacher Weise vollständig interpretierbar ist und mit der angegebenen Struktur in Übereinstimmung steht.

Für die Darstellung des Tetrasaccharids **32** ist das als Glycosyl-Donator schon bewährte Derivat der Maltose<sup>19</sup> **27** geeignet, das ohne Nachbargruppenbeteiligung zu den  $\alpha$ -Maltosiden reagieren kann. Zur Vereinfachung der <sup>1</sup>H-n.m.r.-Spektren der Glycosidierungsprodukte ist **27** mit an der Methylengruppe deuterierten Benzyletherschutzgruppen verethert<sup>20</sup>. Die Glycosidierung von **19** mit **27** gelingt bei Gegenwart von Quecksilberbromid-Quecksilbercyanid. Gegenüber **20** weist **27** eine höhere Säurelabilität auf, so daß teilweise 1,6-Anhydro-Verbindungen der Maltose als Nebenprodukte entstehen. Das erwünschte Tetrasaccharidderivat **29** kann in einer Ausbeute von 48% isoliert werden, während das diastereomere Produkt **28** in 15% anfällt. Dieses Beispiel belegt deutlich die Grenzen der  $\alpha$ -Glycosidsynthese nach dem *in situ*-Anomerisierungsverfahren, insbesondere in der *gluco*-Reihe. Im <sup>1</sup>H-n.m.r.-Spektrum von **29** belegen die Kopplungen  $J_{1'',2''}$  3.1 Hz und  $J_{1'',2''}$  3.6 Hz das Vorliegen von zwei  $\alpha$ -D-glycosidischen Bindungen. In dem Nebenprodukt **28** werden





entsprechend die Kopplungskonstanten  $J_{1',2''}$  7.7 Hz und  $J_{1''',2''}$  3.6 Hz beobachtet.

Die Entblockierungssequenz von **29** entspricht der des Trisaccharides **22**. Durch Reduktion mit Schwefelwasserstoff<sup>17</sup> und anschließende *N*-Acetylierung wird **29** in die Acetamido-Verbindung **30** übergeführt. Die Entacetylierung von **30** zu **31** benötigt unter streng wasserfreien Bedingungen eine Reaktionszeit von 10 Tagen. Durch Hydrogenolyse in Eisessig werden in **31** simultan die Benzylethergruppen und das Benzylidenacetal gespalten. Die deblockierte Verbindung **32** weist in der Tieffeldregion des <sup>1</sup>H-n.m.r.-Spektrums die vier Signale der anomeren Protonen mit den zu erwartenden chemischen Verschiebungen und Kopplungen auf. Das Signal von H-2 ist wie bei **25** ebenfalls zu tiefem Feld verschoben<sup>18</sup>. Durch Acetylierung ist aus **32** das peracetylierte Tetrasaccharid **33** zu gewinnen, dessen <sup>1</sup>H-n.m.r.-Spektrum weitgehend interpretiert werden kann und mit der angegebenen Struktur im Einklang steht.

Mit der Darstellung der spacer-verknüpften Bausteine **25** und **32** sowie der beiden schon beschriebenen verzweigten Tri- und Tetrasaccharide<sup>19</sup> sind alle möglichen Sequenzen der "repeating unit" des O-Antigens aus *Aeromonas salmonicida* zugänglich geworden.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

**Allgemeine Methoden.** — Schmelzpunkte: Leitz-Heiztischmikroskop, nicht korrigiert. Optische Drehungen: Perkin-Elmer Polarimeter 141 oder 241 in 10 cm Küvetten bei 589 nm. <sup>1</sup>H-n.m.r.-Spektren: Bruker WM 270 oder Bruker WM 400; innerer Standard Tetramethylsilan. Die Kopplungskonstanten wurden erster Ordnung ausgewertet. <sup>13</sup>C-n.m.r.-Spektren: Bruker WM 400 bei 100.62 MHz. Die gekoppelten Spektren wurden nach der "gated-decoupling"-Methode aufgenommen. Alle Reaktionen wurden dünnschichtchromatographisch auf d.c.-Fertigfolien (Kieselgel 60, GF<sub>254</sub>) der Fa. Merck verfolgt. Indikation: u.v.-Licht oder Ethanol-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10:1 und Wärmebehandlung. Säulenchromatographische Trennungen: Kieselgel 60 (Merck, 230–400 mesh) als stationäre Phase, bei Normaldruck. Alle Glycosidsynthesen wurden in einer N<sub>2</sub>-Atmosphäre unter strengstem Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Es wurde unter Lichtausschluß in Braunglaskolben gearbeitet. Sämtliche Lösungsmittel wurden absolut wasserfrei verwendet und über Molekularsieb aufbewahrt.

**8-Methoxycarboonyloctyl-3,4,6-tri-O-acetyl-2-azido-2-desoxy-β-D-mannopyranosid (3) und 8-Methoxycarboonyloctyl-3,4,6-tri-O-acetyl-2-azido-2-desoxy-α-D-mannopyranosid (4).** — Ein Gemisch aus 8-Methoxycarboonyloctanol (4.3 g, 22.84 mmol), Silbersilicat (Zit. 6; 6.5 g) und Molekularsieb 4A (gepulvert, 6.5 g) in Toluol (80 mL) wird unter strengstem Feuchtigkeits- und Lichtausschluß bei –20° gerührt. Nach 2 h wird das Bromid<sup>5</sup> **2** (5.5 g, 13.95 mmol), in Toluol (120 mL) gelöst, innerhalb von 4 h zugetropft. Nach 48 h wird auf 0° erwärmt. Die Reaktion ist nach 75 h beendet (d.c.: Toluol-Ethylacetat 2:1, v/v); es wird mit Dichlormethan verdünnt, filtriert und das Filtrat *in vacuo* eingengt. Die säulenchromatographische

Trennung erfolgt an Kieselgel (425 g) mit Toluol-Ethylacetat 8:1, v/v; Ausb. 4.15 g (59%) 3; 1.50 g (21%) 4.

**Verbindung 3.**  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 73.7^\circ$  (c 1.3, Chloroform);  $^1\text{H-n.m.r.}$  (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  5.55 (dd, 1 H, H-4), 4.98 (dd, 1 H,  $J_{2,3}$  3.6,  $J_{3,4}$  9.8 Hz, H-3), 4.29 (dd, 1 H,  $J_{5,6a}$  4.5,  $J_{6a,6b}$  -12.2 Hz, H-6a), 4.15 (dd, 1 H,  $J_{5,6b}$  2.5 Hz, H-6b), 4.08 (d, 1 H,  $J_{1,2}$  1.1 Hz, H-1), 3.81 (dd, 1 H, H-2), 3.77 (ddd, 1 H, Spacer), 3.41 (s, 3 H,  $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 3.23 (ddd, 1 H,  $J_{4,5}$  9.9 Hz, H-5), 3.21 (ddd, 1 H, Spacer), 2.13 (t, 2 H, Spacer), 1.76, 1.75, 1.74 (3 s, 9 H, 3 OAc), 1.62–1.46 (m, 4 H, Spacer), 1.37–1.11 (m, 8 H, Spacer);  $^{13}\text{C-n.m.r.}$  (100.64 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  99.61 (d,  $J_{\text{C-1,H-1}}$  159.1 Hz, C-1).

*Anal. Ber.* für  $\text{C}_{22}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{O}_{10}$  (501.5): C, 52.69; H, 7.03; N, 8.38. Gef.: C, 52.41; H, 7.26; N, 8.35.

**Verbindung 4.**  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 67.7^\circ$  (c 1.3, Chloroform);  $^1\text{H-n.m.r.}$  (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  5.68 (dd, 1 H, H-4), 5.60 (dd, 1 H,  $J_{2,3}$  3.6,  $J_{3,4}$  9.8 Hz, H-3), 4.56 (d, 1 H,  $J_{1,2}$  1.6 Hz, H-1), 4.33 (dd, 1 H,  $J_{5,6a}$  4.7,  $J_{6a,6b}$  -12.1 Hz, H-6a), 4.19 (dd, 1 H,  $J_{5,6b}$  2.5 Hz, H-6b), 3.95 (ddd, 1 H,  $J_{4,5}$  9.4 Hz, H-5), 3.75 (dd, 1 H, H-2), 3.45 (ddd, 1 H, Spacer), 3.40 (s, 3 H,  $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 3.10 (ddd, 1 H, Spacer), 2.14 (t, 2 H, Spacer), 1.77, 1.74, 1.72 (3 s, 9 H, 3 OAc), 1.64–1.50 (m, 2 H, Spacer), 1.46–1.30 (m, 2 H, Spacer), 1.29–1.08 (m, 8 H, Spacer).

*Anal. Ber.* für  $\text{C}_{22}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{O}_{10}$  (501.5): C, 52.69; H, 7.03; N, 8.38. Gef.: C, 52.39; H, 7.32; N, 8.18.

**8-Methoxycarbonyloctyl-2-azido-2-desoxy- $\beta$ -D-mannopyranosid (5).** — Das Triacetat 3 (2.6 g, 5.18 mmol) wird in Methanol (50 mL) gelöst und mit 0.1M Natriummethoxidlösung (4 mL) versetzt. Nach 10 h bei Raumtemp. (d.c.: Toluol-Ethanol 4:1, v/v) wird mit Amberlite IR-120 ( $\text{H}^+$ )-Ionenaustauscher neutralisiert und filtriert. Das Filtrat wird *in vacuo* bis zur Gewichtskonstanz eingeengt; Ausb. 1.89 g (97%) chromatographisch einheitlicher Sirup,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 81.6^\circ$  (c 0.8, Methanol);  $^1\text{H-n.m.r.}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  4.68 (d, 1 H,  $J_{1,2}$  1.2 Hz, H-1), 3.93 (ddd, 1 H, Spacer), 3.88 (dd, 1 H,  $J_{2,3}$  3.6 Hz, H-2), 3.86 (dd, 1 H,  $J_{5,6a}$  2.4,  $J_{6a,6b}$  -11.8 Hz, H-6a), 3.67 (dd, 1 H,  $J_{5,6b}$  6.1 Hz, H-6b), 3.64 (s, 3 H,  $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 3.61 (dd, 1 H,  $J_{3,4}$  9.2 Hz, H-3), 3.54 (ddd, 1 H, Spacer), 3.43 (dd, 1 H, H-4), 3.20 (ddd, 1 H,  $J_{4,5}$  9.5 Hz, H-5), 2.31 (t, 2 H, Spacer), 1.67–1.54 (m, 4 H, Spacer), 1.46–1.26 (m, 8 H, Spacer).

*Anal. Ber.* für  $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_7$  (375.4): C, 51.19; H, 7.79; N, 11.19. Gef.: C, 51.02; H, 7.93; N, 10.95.

**8-Methoxycarbonyloctyl-2-azido-4,6-O-benzyliden-2-desoxy- $\beta$ -D-mannopyranosid (6).** — Eine Lösung der Verbindung 5 (1.63 g, 4.34 mmol) in *N,N*-Dimethylformamid (12 mL) wird mit Benzaldehyddimethylacetal (1.16 g, 7.62 mmol) versetzt und mit *p*-Toluolsulfonsäure zur schwach sauren Reaktion gebracht. Das Gemisch wird für 25 min *in vacuo* auf  $60^\circ$  erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion (d.c.: Toluol-Ethylacetat 2:1, v/v) wird auf Raumtemp. abgekühlt, mit Triethylamin neutralisiert und im Hochvakuum zur Trockene eingeengt. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (120 g) mit Toluol-Ethylacetat-Triethyl-

amin 43:7:1, v/v; Ausb. 1.57 g (78%), Sirup,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 100.6^{\circ}$  (*c* 1.0, Chloroform);  $^1\text{H-n.m.r.}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.47–7.29 (m, 5 H, Ph), 5.50 (s, 1 H, CHPh), 4.52 (d, 1 H,  $J_{1,2}$  1.2 Hz, H-1), 4.28 (dd, 1 H,  $J_{5,6a}$  4.9,  $J_{6a,6b} - 10.4$  Hz, H-6a), 3.90 (dd, 1 H,  $J_{2,3}$  3.6 Hz, H-2), 3.88 (ddd, 1 H, Spacer), 3.81 (dd, 1 H,  $J_{5,6b}$  10.0 Hz, H-6b), 3.71 (dd, 1 H, H-4), 3.65 (s, 3 H,  $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 3.48 (ddd, 1 H, Spacer), 3.27 (ddd, 1 H,  $J_{4,5}$  9.1 Hz, H-5), 2.29 (t, 2 H, Spacer), 1.70–1.55 (m, 4 H, Spacer), 1.44–1.25 (m, 8 H, Spacer).

*Anal. Ber.* für  $\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_7$  (463.5): C, 59.60; H, 7.18; N, 9.07. Gef.: C, 59.42; H, 7.21; N, 8.82.

*Methyl-3-O-acetyl-2,4-di-O-benzyl- $\alpha$ -L-rhamnopyranosid* (8). — Eine Lösung der Verbindung<sup>8,9</sup> 7 (4.1 g, 11.44 mmol) in Pyridin (30 mL) wird bei 0° mit Acetanhydrid (6 mL) versetzt. Nach 7 h bei Raumtemp. (d.c.: Toluol-Ethylacetat 5:1, v/v) ist die Reaktion beendet. Es wird im Hochvakuum eingengt und der Rückstand mehrfach mit Toluol codestilliert. Das Rohprodukt wird in Dichlormethan aufgenommen, mit  $\text{KHSO}_4$ -Lösung (15%) und Wasser gewaschen, die organische Phase getrocknet und *in vacuo* eingengt; Ausb. 4.31 g (94%), Sirup,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 3.4^{\circ}$  (*c* 1.7, Chloroform);  $^1\text{H-n.m.r.}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  7.31–7.05 (m, 10 H, 2 Ph), 5.60 (dd, 1 H,  $J_{2,3}$  3.4,  $J_{3,4}$  9.3 Hz, H-3), 4.66 (d, 1 H,  $J - 11.8$  Hz, CHPh), 4.65 (d, 1 H,  $J_{1,2}$  1.9 Hz, H-1), 4.48 (d, 1 H,  $J - 11.8$  Hz, CHPh), 4.40 (d, 1 H,  $J - 12.0$  Hz, CHPh), 4.34 (d, 1 H,  $J - 12.0$  Hz, CHPh), 4.02 (dd, 1 H, H-2), 3.86 (dq, 1 H,  $J_{4,5}$  9.4,  $J_{5,6}$  5.9 Hz, H-5), 3.79 (dd, 1 H, H-4), 3.06 (s, 3 H, OMe), 1.67 (s, 3 H, OAc), 1.33 (d, 3 H,  $\text{H}_3$ -6).

*Anal. Ber.* für  $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_6$  (400.5): C, 68.98; H, 7.05. Gef.: C, 68.71; H, 7.32.

*1,3-Di-O-acetyl-2,4-di-O-benzyl- $\alpha$ -L-rhamnopyranose* (9) und *1,3,5-Tri-O-acetyl-2-O-benzyl- $\alpha$ -L-rhamnofuranose* (10). — Das Methylrhamnosid 8 (204 mg, 0.51 mmol) wird 48 h in einem Gemisch aus Acetanhydrid (5 mL) und Trifluoressigsäure (0.5 mL) bei 20° belassen. Nach Beendigung der Reaktion (d.c.: Toluol-Ethylacetat 4:1, v/v) wird im Hochvakuum eingengt und mehrfach mit Toluol codestilliert. Das Produktgemisch wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel (25 g) mit Toluol-Ethylacetat 12:1, v/v, als Laufmittel gereinigt; Ausb. 94 mg (43%) 9; 59 mg (30%) 10.

*Verbindung* 9.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 4.2^{\circ}$  (*c* 0.5, Chloroform);  $^1\text{H-n.m.r.}$  (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  7.28–7.01 (m, 10 H, 2 Ph), 6.47 (d, 1 H,  $J_{1,2}$  2.2 Hz, H-1), 5.52 (dd, 1 H,  $J_{2,3}$  3.3,  $J_{3,4}$  9.5 Hz, H-3), 4.62 (d, 1 H,  $J - 11.6$  Hz, CHPh), 4.47 (d, 1 H,  $J - 12.1$  Hz, CHPh), 4.44 (d, 1 H,  $J - 11.6$  Hz, CHPh), 4.28 (d, 1 H,  $J - 12.1$  Hz, CHPh), 4.05 (dq, 1 H,  $J_{4,5}$  9.5,  $J_{5,6}$  6.2 Hz, H-5), 3.99 (dd, 1 H, H-2), 3.82 (dd, 1 H, H-4), 1.64, 1.52 (2 s, 6 H, 2 OAc), 1.31 (d, 3 H,  $\text{H}_3$ -6).

*Anal. Ber.* für  $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_7$  (428.5): C, 67.28; H, 6.59. Gef.: C, 66.96; H, 6.82.

*Verbindung* 10.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 83.2^{\circ}$  (*c* 0.5, Chloroform);  $^1\text{H-n.m.r.}$  (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  7.25–7.02 (m, 5 H, Ph), 6.60 (d, 1 H,  $J_{1,2}$  4.4 Hz, H-1), 5.51 (dd, 1 H,  $J_{2,3}$  4.6,  $J_{3,4}$  3.3 Hz, H-3), 5.40 (dq, 1 H,  $J_{4,5}$  8.8,  $J_{5,6}$  6.2 Hz, H-5), 4.47 (d, 1 H,  $J - 11.8$  Hz, CHPh), 4.31 (d, 1 H, CHPh), 4.00 (dd, 1 H, H-2), 3.97 (dd, 1 H, H-4), 1.79, 1.70, 1.55 (3 s, 9 H, 3 OAc), 1.28 (d, 3 H,  $\text{H}_3$ -6).

*Anal.* Ber. für  $C_{19}H_{24}O_8$  (380.4): C, 59.99; H, 6.36. Gef.: C, 59.68; H, 6.58.

**3-O-Acetyl-2,4-di-O-benzyl- $\alpha$ -L-rhamnopyranosylbromid (11).** — (a). Eine Lösung der Verbindung **9** (75 mg, 0.175 mmol) in einem Gemisch aus Dichlormethan (2 mL) und Ethylacetat (0.2 mL) wird mit  $TiBr_4$  (105 mg) versetzt. Nach 20 min bei Raumtemp. ist die Reaktion beendet (d.c.: Toluol-Ethylacetat 5:1, v/v). Unter kräftigem Rühren wird nach Verdünnen mit Toluol (5 mL) wasserfreies Natriumacetat bis zur Entfärbung des Ansatzes zugegeben. Es wird filtriert, das Filtrat *in vacuo* eingeengt, der Rückstand in wasserfreiem Diethylether aufgenommen, erneut filtriert und eingeengt; Ausb. 75 mg (95%), Sirup.

(b). Das Methylrhamnosid **8** (808 mg, 2.02 mmol) wird in Acetylbromid (8 mL) gelöst und mit Trifluoressigsäure (0.8 mL) versetzt. Nach 2.5 h bei Raumtemp. ist die Reaktion beendet (d.c.: Toluol-Ethylacetat 5:1, v/v). Es wird im Hochvakuum eingeengt und der grügefärbte Rückstand mehrfach mit Toluol codestilliert. Das  $^1H$ -n.m.r. zeigt eine Produktreinheit von über 90% an; Ausb. 907 mg (100%), Sirup;  $^1H$ -n.m.r. (270 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  7.22–6.99 (m, 10 H, 2 Ph), 6.31 (d, 1 H,  $J_{1,2}$  1.8 Hz, H-1), 5.90 (dd, 1 H,  $J_{2,3}$  3.3,  $J_{3,4}$  9.7 Hz, H-3), 4.55 (d, 1 H,  $J$  – 11.7 Hz, CHPh), 4.37 (d, 1 H,  $J$  – 11.7 Hz, CHPh), 4.22 (dd, 1 H, H-2), 4.17 (d, 1 H,  $J$  – 11.8 Hz, CHPh), 4.14 (dq, 1 H,  $J_{4,5}$  9.4,  $J_{5,6}$  6.3 Hz, H-5), 4.00 (d, 1 H,  $J$  – 11.8 Hz, CHPh), 3.75 (dd, 1 H, H-4), 1.61 (s, 3 H, OAc), 1.20 (d, 3 H,  $H_3$ -6). Das Halogenid ist eine äußerst empfindliche Verbindung, die unmittelbar zur Glycosid-synthese eingesetzt werden muß.

**8-Methoxycarboxyloctyl-3-O-(3-O-acetyl-2,4-di-O-benzyl- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl)-2-azido-4,6-O-benzyliden-2-desoxy- $\beta$ -D-mannopyranosid (13).** — Ein Gemisch der Verbindung **6** (807 mg, 1.74 mmol),  $Hg(CN)_2$  (440 mg, 1.74 mmol) und Molekularsieb 4A (gepulvert, 2.1 g) wird unter strengstem Feuchtigkeitsausschluß in Dichlormethan (10 mL) gerührt. Nach 2 h wird das Bromid **11** (1.63 g, 3.63 mmol), gelöst in Dichlormethan (10 mL), zugegeben und 1 h bei Raumtemp. gerührt (d.c.: Toluol-Ethylacetat 5:1, v/v). Anschließend wird mit Dichlormethan verdünnt, filtriert, das Filtrat mit KI-Lösung und Wasser gewaschen, getrocknet und *in vacuo* eingedampft. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgt an Kieselgel (140 g) mit Toluol-Ethylacetat-Triethylamin 100:4:1, v/v; Ausb. 1.10 g (76%), Sirup,  $[\alpha]_D^{20}$  – 64.4° (c 1.0, Chloroform);  $^1H$ -n.m.r. (400 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  7.67–7.03 (m, 15 H, 3 Ph), 5.79 (dd, 1 H,  $J_{2',3'}$  3.4,  $J_{3',4'}$  9.5 Hz, H-3'), 5.05 (s, 1 H, CHPh), 4.99 (d, 1 H,  $J_{1',2'}$  1.9 Hz, H-1'), 4.66 (d, 1 H,  $J$  – 11.7 Hz, CHPh), 4.59 (d, 1 H,  $J$  – 12.2 Hz, CHPh), 4.52 (d, 1 H,  $J$  – 12.2 Hz, CHPh), 4.50 (d, 1 H,  $J$  – 11.7 Hz, CHPh), 4.27 (dd, 1 H, H-2'), 4.13 (dd, 1 H,  $J_{5,6a}$  4.7,  $J_{6a,6b}$  – 10.3 Hz, H-6a), 3.92 (d, 1 H,  $J_{1,2}$  1.2 Hz, H-1), 3.89 (dd, 1 H,  $J_{5,6b}$  10.0 Hz, H-6b), 3.88 (dd, 1 H,  $J_{2,3}$  3.5,  $J_{3,4}$  9.9 Hz, H-3), 3.77 (ddd, 1 H, Spacer), 3.60 (dd, 1 H, H-2), 3.53 (dd, 1 H, H-4), 3.39 (s, 3 H,  $CO_2Me$ ), 3.21 (ddd, 1 H, Spacer), 3.05 (ddd, 1 H,  $J_{4,5}$  9.9 Hz, H-5), 2.13 (t, 2 H, Spacer), 1.68 (s, 3 H, OAc), 1.60–1.48 (m, 4 H, Spacer), 1.38–1.13 (m, 8 H, Spacer), 1.28 (d, 3 H,  $J_{5',6'}$  6.2 Hz,  $H_3$ -6');  $^{13}C$ -n.m.r. (100.64 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  100.02 (d,  $J_{C-1,H-1}$  158.2 Hz, C-1), 94.89 (d,  $J_{C-1',H-1'}$  169.1 Hz, C-1').

*Anal.* Ber. für  $C_{45}H_{57}N_3O_{12}$  (832.0): C, 64.97; H, 6.91; N, 5.05. Gef.: C, 64.82; H, 7.12; N, 4.86.

**8-Methoxycarbonyloctyl-2-azido-4,6-O-benzyliden-2-desoxy-3-O-(2,4-di-O-benzyl- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl)- $\beta$ -D-mannopyranosid (14).** — Das Disaccharidderivat **13** (1.05 g, 1.26 mmol) wird in Toluol (2 mL) und Methanol (10 mL) gelöst und mit 0.1M Natriummethoxidlösung (4 mL) versetzt. Nach 24 h bei Raumtemp. (d.c.: Toluol-Ethylacetat 5:1, v/v) wird *in vacuo* eingeengt und der Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel (85 g) mit Toluol-Ethylacetat-Triethylamin 90:10:1, v/v, als Laufmittel gereinigt; Ausb. 907 mg (91%), Sirup,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 70.3^{\circ}$  (c 2.1, Chloroform);  $^1\text{H-n.m.r.}$  (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6 + 2\% \text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  7.59–6.99 (m, 15 H, 3 Ph), 5.23 (s, 1 H, CHPh), 4.96 (d, 1 H,  $J - 11.4$  Hz, CHPh), 4.93 (d, 1 H,  $J_{1',2'}$  1.6 Hz, H-1'), 4.79 (d, 1 H,  $J - 12.0$  Hz, CHPh), 4.62 (d, 1 H,  $J - 12.0$  Hz, CHPh), 4.55 (d, 1 H,  $J - 11.4$  Hz, CHPh), 4.35 (dd, 1 H,  $J_{2',3'}$  3.6,  $J_{3',4'}$  9.4 Hz, H-3'), 4.14 (dd, 1 H,  $J_{5,6a}$  4.6,  $J_{6a,6b} - 10.3$  Hz, H-6a), 4.05 (d, 1 H,  $J_{1,2}$  1.0 Hz, H-1), 4.00 (dd, 1 H, H-2'), 3.94 (dd, 1 H,  $J_{2,3}$  3.5,  $J_{3,4}$  9.4 Hz, H-3), 3.87 (dd, 1 H,  $J_{5,6b}$  10.0 Hz, H-6b), 3.78 (ddd, 1 H, Spacer), 3.68 (dd, 1 H, H-2), 3.59 (dd, 1 H, H-4), 3.39 (s, 3 H,  $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 3.28 (ddd, 1 H, Spacer), 3.11 (ddd, 1 H,  $J_{4,5}$  9.4 Hz, H-5), 2.12 (t, 2 H, Spacer), 1.60–1.44 (m, 4 H, Spacer), 1.38–1.11 (m, 8 H, Spacer), 1.28 (d, 3 H,  $J_{5',6'}$  6.3 Hz, H<sub>3-6'</sub>).

*Anal.* Ber. für  $\text{C}_{43}\text{H}_{55}\text{N}_3\text{O}_{11}$  (789.9): C, 65.38; H, 7.02; N, 5.32. Gef.: C, 65.62; H, 7.04; N, 5.35.

**8-Methoxycarbonyloctyl-2-azido-4,6-O-benzyliden-2-desoxy-3-O-(2,3,4-tri-O-acetyl- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl)- $\beta$ -D-mannopyranosid (15).** — Eine Mischung aus Verbindung **6** (1.46 g, 3.15 mmol) und  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  (1.07 g, 4.24 mmol) wird 2 h unter strengstem Feuchtigkeitsausschluß in Dichlormethan (35 mL) gerührt. Anschließend wird das Bromid<sup>15</sup> **12** (1.76 g, 4.98 mmol), gelöst in Dichlormethan (20 mL), bei Raumtemp. langsam zugetropft. Nach 30 h (d.c.: Toluol-Ethylacetat 2:1, v/v) wird aufgearbeitet, wie bei **13** beschrieben. Das Produkt wird durch Zugabe von Toluol ausgefällt; Ausb. 1.83 g (79%), Schmp. 173–174°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 94.0^{\circ}$  (c 0.9, Chloroform);  $^1\text{H-n.m.r.}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3 + 2\% \text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  7.49–7.25 (m, 5 H, Ph), 5.61 (s, 1 H, CHPh), 5.35 (dd, 1 H,  $J_{2',3'}$  3.5,  $J_{3',4'}$  10.0 Hz, H-3'), 5.27 (dd, 1 H,  $J_{1',2'}$  1.8 Hz, H-2'), 4.99 (dd, 1 H, H-4'), 4.93 (d, 1 H, H-1'), 4.63 (d, 1 H,  $J_{1,2}$  1.0 Hz, H-1), 4.33 (dd, 1 H,  $J_{5,6a}$  4.8,  $J_{6a,6b} - 10.5$  Hz, H-6a), 4.18 (dq, 1 H,  $J_{4',5'}$  9.9,  $J_{5',6'}$  6.3 Hz, H-5'), 4.11 (dd, 1 H,  $J_{2,3}$  3.5 Hz, H-2), 4.03 (dd, 1 H,  $J_{3,4}$  9.7 Hz, H-3), 3.98 (dd, 1 H, H-4), 3.91 (ddd, 1 H, Spacer), 3.89 (dd, 1 H,  $J_{5,6b}$  10.0 Hz, H-6b), 3.68 (s, 3 H,  $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 3.52 (ddd, 1 H, Spacer), 3.38 (ddd, 1 H,  $J_{4,5}$  9.4 Hz, H-5), 2.31 (t, 2 H, Spacer), 2.16, 2.00, 1.98 (3 s, 9 H, 3 OAc), 1.68–1.58 (m, 4 H, Spacer), 1.41–1.28 (m, 8 H, Spacer), 0.89 (d, 3 H, H<sub>3-6'</sub>);  $^{13}\text{C-n.m.r.}$  (100.64 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  99.92 (d,  $J_{\text{C-1},\text{H-1}}$  158.7 Hz, C-1), 94.45 (d,  $J_{\text{C-1}',\text{H-1}'}$  170.6 Hz, C-1').

*Anal.* Ber. für  $\text{C}_{35}\text{H}_{49}\text{N}_3\text{O}_{14}$  (735.8): C, 57.13; H, 6.71; N, 5.71. Gef.: C, 56.88; H, 6.60; N, 5.46.

**8-Methoxycarbonyloctyl-2-azido-4,6-O-benzyliden-2-desoxy-3-O-(2,4-di-O-acetyl- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl)- $\beta$ -D-mannopyranosid (19).** — Das Triacetat **15** (1.68 g, 2.28 mmol) wird in Dichlormethan (10 mL) und Methanol (10 mL) gelöst und mit 0.1M Natriummethoxidlösung (1 mL) versetzt. Nach 1 h bei Raumtemp. (d.c.:

Toluol-Ethanol 3:1, v/v) wird mit Dowex 50- WX8 (H<sup>+</sup>)-Ionenaustauscher neutralisiert. Das Filtrat wird *in vacuo* bis zur Gewichtskonstanz eingeeengt. Der Rückstand wird anschließend in *N,N*-Dimethylformamid (13 mL) aufgenommen und mit wasserfreier *p*-Toluolsulfonsäure zur schwach sauren Reaktion gebracht. Man versetzt mit Triethylorthoacetat (1 mL) und beläßt 30 min bei Raumtemp. (d.c.: Toluol-Ethylacetat 2:1, v/v). Es wird Triethylamin (0.5 mL) hinzugefügt und im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz eingeeengt. Der verbleibende Sirup wird in Pyridin (7 mL) aufgenommen und bei 0° mit Acetanhydrid (3 mL) versetzt (d.c.: Toluol-Ethylacetat 3:1, v/v). Nach 5 h bei Raumtemp. wird erneut im Hochvakuum eingedampft und der Rückstand mehrfach mit Toluol codestilliert. Das sirupöse Produkt wird in 80%iger Essigsäure (5 mL) gelöst und 5 min bei Raumtemp. belassen (d.c.: Toluol-Ethylacetat 1:1, v/v). Anschließend wird mit Toluol (15 mL) verdünnt, im Hochvakuum eingeeengt und mehrfach mit Toluol codestilliert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel (100 g) mit Dichlormethan-Ethylacetat 4:1, v/v, gereinigt; Ausb. 143 mg (9%) **15** und 1.22 g (77%) **19**,  $[\alpha]_D^{20} - 98.7^\circ$  (*c* 1.0, Chloroform); <sup>1</sup>H-n.m.r. (400 MHz, CDCl<sub>3</sub> + 2% CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  7.49–7.31 (m, 5 H, Ph), 5.58 (s, 1 H, CHPh), 5.10 (dd, 1 H,  $J_{1',2'}$  1.6,  $J_{2',3'}$  3.7 Hz, H-2'), 4.97 (d, 1 H, H-1'), 4.83 (dd, 1 H, H-4'), 4.64 (d, 1 H,  $J_{1,2}$  1.0 Hz, H-1), 4.34 (dd, 1 H,  $J_{5,6a}$  4.9,  $J_{6a,6b}$  –10.5 Hz, H-6a), 4.14 (dd, 1 H,  $J_{2,3}$  3.5 Hz, H-2), 4.09 (dq, 1 H,  $J_{4',5'}$  9.9,  $J_{5',6'}$  6.2 Hz, H-5'), 4.07 (dd, 1 H,  $J_{3',4'}$  9.9 Hz, H-3'), 4.01 (dd, 1 H,  $J_{3,4}$  9.9 Hz, H-3), 3.93 (dd, 1 H, H-4), 3.91 (ddd, 1 H, Spacer), 3.88 (dd, 1 H,  $J_{5,6b}$  10.0 Hz, H-6b), 3.68 (s, 3 H, CO<sub>2</sub>Me), 3.53 (ddd, 1 H, Spacer), 3.39 (ddd, 1 H,  $J_{4,5}$  9.1 Hz, H-5), 2.33 (t, 2 H, Spacer), 2.17, 2.07 (2 s, 6 H, 2 OAc), 1.69–1.58 (m, 4 H, Spacer), 1.42–1.29 (m, 8 H, Spacer), 0.90 (d, 3 H, H<sub>3-6'</sub>).

*Anal.* Ber. für C<sub>33</sub>H<sub>47</sub>N<sub>3</sub>O<sub>13</sub> (693.8): C, 57.13; H, 6.83; N, 6.06. Gef.: C, 56.78; H, 6.78; N, 5.84.

*8-Methoxycarboxyloctyl-O-(2,3,4,6-tetra-O-benzyl- $\alpha$ -D-glucopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-O-(2,4-di-O-acetyl- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-2-azido-4,6-O-benzyliden-2-desoxy- $\beta$ -D-mannopyranosid (**22**) und 8-Methoxycarboxyloctyl-O-(2,3,4,6-tetra-O-benzyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-O-(2,4-di-O-acetyl- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-2-azido-4,6-O-benzyliden-2-desoxy- $\beta$ -D-mannopyranosid (**21**). — Eine Mischung aus Verbindung **19** (387 mg, 0.56 mmol), Hg(CN)<sub>2</sub> (228 mg, 0.90 mmol) und HgBr<sub>2</sub> (232 mg, 0.64 mmol) wird 2 h unter strengstem Feuchtigkeitsausschluß in Dichlormethan (8 mL) gerührt. Anschließend wird das Chlorid<sup>11</sup> **20** (812 mg, 1.45 mmol), gelöst in Dichlormethan (9 mL), bei Raumtemp. langsam zugetropft. Nach 21 h (d.c.: Toluol-Ethylacetat 5:1, v/v) wird aufgearbeitet, wie bei **13** beschrieben. Die säulenchromatographische Trennung erfolgt an Kieselgel (80 g) mit Dichlormethan-Ethylacetat 30:1, v/v; Ausb. 367 mg (54%) **22**; 98 mg (14%) **21**.*

*Verbindung 22.*  $[\alpha]_D^{20} - 22.3^\circ$  (*c* 1.0, Chloroform); <sup>1</sup>H-n.m.r. (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  7.61–7.07 (m, 25 H, 5 Ph), 5.83 (dd, 1 H,  $J_{1',2'}$  1.6,  $J_{2',3'}$  3.4 Hz, H-2'), 5.69 (dd, 1 H, H-4'), 5.21 (d, 1 H,  $J_{1'',2''}$  3.1 Hz, H-1''), 5.11 (d, 1 H, H-1'), 5.07 (s, 1 H, CHPh), 5.02 (d, 1 H,  $J$  –11.5 Hz, CHPh), 4.92 (d, 1 H,  $J$  –11.4 Hz, CHPh), 4.81 (d, 1 H,  $J$  –11.4 Hz, CHPh), 4.68 (dd, 1 H,  $J_{3',4'}$  10.0 Hz, H-3'), 4.59 (d, 1 H,

$J - 11.5$  Hz, CHPh), 4.58 (d, 1 H,  $J - 11.4$  Hz, CHPh), 4.53 (dq, 1 H,  $J_{4',5'}$  9.9,  $J_{5',6'}$  6.2 Hz, H-5'), 4.47 (d, 1 H,  $J - 12.3$  Hz, CHPh), 4.46 (d, 1 H,  $J - 11.4$  Hz, CHPh), 4.22 (dd, 1 H,  $J_{3',4'}$  9.1 Hz, H-3''), 4.17 (ddd, 1 H,  $J_{4',5'}$  9.7 Hz, H-5''), 4.13 (dd, 1 H,  $J_{5,6a}$  4.9,  $J_{6a,6b}$  -10.5 Hz, H-6a), 3.89 (d, 1 H,  $J_{1,2}$  1.0 Hz, H-1), 3.88 (dd, 1 H, H-4), 3.80 (dd, 1 H,  $J_{2,3}$  3.4,  $J_{3,4}$  9.9 Hz, H-3), 3.78 (dd, 1 H,  $J_{5,6b}$  9.9 Hz, H-6b), 3.77 (ddd, 1 H, Spacer), 3.69 (dd, 1 H,  $J_{5'',6''a}$  3.7,  $J_{6''a,6''b}$  -11.0 Hz, H-6''a), 3.62 (dd, 1 H,  $J_{5'',6''b}$  1.6 Hz, H-6''b), 3.60 (dd, 1 H, H-2), 3.54 (dd, 1 H, H-4''), 3.50 (dd, 1 H,  $J_{2'',3''}$  9.8 Hz, H-2''), 3.39 (s, 3 H, CO<sub>2</sub>Me), 3.23 (ddd, 1 H, Spacer), 3.03 (ddd, 1 H,  $J_{4,5}$  9.3 Hz, H-5), 2.13 (t, 2 H, Spacer), 1.99, 1.68 (2 s, 6 H, 2 OAc), 1.61-1.51 (m, 4 H, Spacer), 1.40-1.17 (m, 8 H, Spacer), 1.22 (d, 3 H, H<sub>3-6'</sub>).

*Anal.* Ber. für C<sub>67</sub>H<sub>81</sub>N<sub>3</sub>O<sub>18</sub> (1216.4): C, 66.16; H, 6.71; N, 3.45. Gef.: C, 65.82; H, 6.96; N, 3.42.

*Verbindung 21.*  $[\alpha]_D^{20} -31.5^\circ$  (c 1.7, Chloroform); <sup>1</sup>H-n.m.r. (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  7.62-7.03 (m, 25 H, 5 Ph), 5.80 (dd, 1 H,  $J_{1',2'}$  1.7,  $J_{2',3'}$  3.6 Hz, H-2'), 5.73 (dd, 1 H, H-4'), 5.28 (d, 1 H, H-1'), 5.24 (s, 1 H, CHPh), 5.04 (d, 1 H,  $J - 11.9$  Hz, CHPh), 4.87 (d, 1 H,  $J - 11.4$  Hz, CHPh), 4.78 (d, 1 H,  $J - 11.3$  Hz, CHPh), 4.76 (d, 1 H,  $J - 11.4$  Hz, CHPh), 4.74 (d, 1 H,  $J - 12.1$  Hz, CHPh), 4.69 (d, 1 H,  $J - 11.9$  Hz, CHPh), 4.60 (d, 1 H,  $J - 11.3$  Hz, CHPh), 4.59 (dd, 1 H,  $J_{3',4'}$  9.9 Hz, H-3'), 4.54 (dq, 1 H,  $J_{4',5'}$  9.8,  $J_{5',6'}$  6.3 Hz, H-5'), 4.51 (d, 1 H,  $J - 12.1$  Hz, CHPh), 4.47 (d, 1 H,  $J_{1'',2''}$  7.3 Hz, H-1''), 4.14 (dd, 1 H,  $J_{5,6a}$  4.8,  $J_{6a,6b}$  -10.4 Hz, H-6a), 3.99 (dd, 1 H, H-4), 3.90 (d, 1 H,  $J_{1,2}$  1.1 Hz, H-1), 3.85 (dd, 1 H,  $J_{2,3}$  3.7,  $J_{3,4}$  9.9 Hz, H-3), 3.73 (dd, 1 H, H-2), 3.41 (s, 3 H, CO<sub>2</sub>Me), 3.23 (ddd, 1 H, Spacer), 3.16 (ddd, 1 H,  $J_{4'',5''}$  9.8,  $J_{5'',6''a}$  3.8,  $J_{5'',6''b}$  1.7 Hz, H-5''), 3.05 (ddd, 1 H,  $J_{4,5}$  9.2,  $J_{5,6b}$  10.0 Hz, H-5), 2.13 (t, 2 H, Spacer), 1.83, 1.67 (2 s, 6 H, 2 OAc), 1.64-1.53 (m, 4 H, Spacer), 1.41-1.18 (m, 8 H, Spacer), 1.23 (d, 3 H, H<sub>3-6'</sub>).

*Anal.* Ber. für C<sub>67</sub>H<sub>81</sub>N<sub>3</sub>O<sub>18</sub> (1216.4): C, 66.16; H, 6.71; N, 3.45. Gef.: C, 65.78; H, 6.70; N, 3.28.

*8-Methoxycarbonyloctyl-O-(2,3,4,6-tetra-O-benzyl- $\alpha$ -D-glucopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-O-(2,4-di-O-acetyl- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-2-acetamido-4,6-O-benzyliden-2-desoxy- $\beta$ -D-mannopyranosid (23).* — Eine Lösung des Trisaccharidderivates 22 (339 mg, 0.28 mmol) in Pyridin (8 mL), Wasser (4 mL) und Triethylamin (2 mL) wird 30 min mit H<sub>2</sub>S-Gas gesättigt. Man beläßt 12 h bei Raumtemp. (d.c.: Toluol-Ethylacetat 2:1, v/v), neutralisiert mit 2M Essigsäure und engt in Hochvakuum ein. Der Rückstand wird in Ethanol aufgenommen, filtriert und erneut eingengt. Man löst in Pyridin (1 mL) und versetzt bei 0° mit Acetanhydrid (0.5 mL). Nach 6 h wird das Lösungsmittel in Hochvakuum abgedampft und mehrfach mit Toluol codestilliert. Das Rohprodukt wird an Kieselgel (28 g) mit Toluol-Ethylacetat 2:1  $\rightarrow$  Toluol-Ethanol 15:1, v/v (Gradient) chromatographiert; Ausb. 296 mg (86%), Sirup,  $[\alpha]_D^{20} -3.2$  (c 0.8, Chloroform); <sup>1</sup>H-n.m.r. (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  7.73-7.01 (m, 25 H, 5 Ph), 6.01 (dd, 1 H,  $J_{1',2'}$  1.9,  $J_{2',3'}$  3.1 Hz, H-2'), 5.72 (dd, 1 H, H-4'), 5.61 (d, 1 H, H-1'), 5.55 (d, 1 H,  $J_{2,NH}$  9.0 Hz, NH), 5.54 (d, 1 H,  $J_{1'',2''}$  3.1 Hz, H-1''), 5.27 (s, 1 H, CHPh), 5.06 (d, 1 H,  $J - 11.6$  Hz, CHPh), 4.91 (d, 1 H,  $J - 11.4$  Hz, CHPh), 4.82 (d, 1 H,  $J - 11.6$  Hz, CHPh), 4.75 (ddd, 1 H,  $J_{1,2}$  1.7,  $J_{2,3}$  4.4 Hz,

H-2), 4.72 (d, 1 H,  $J - 11.6$  Hz, CHPh), 4.67 (dd, 1 H,  $J_{3',4'}$  10.0 Hz, H-3'), 4.54 (d, 1 H,  $J - 11.4$  Hz, CHPh), 4.52 (dq, 1 H,  $J_{4',5'}$  9.9,  $J_{5',6'}$  6.3 Hz, H-5'), 4.45 (d, 1 H,  $J - 11.6$  Hz, CHPh), 4.38 (d, 1 H,  $J - 12.4$  Hz, CHPh), 4.29 (d, 1 H,  $J - 12.4$  Hz, CHPh), 4.21 (dd, 1 H, H-4), 4.18 (ddd, 1 H,  $J_{4'',5''}$  9.8 Hz, H-5''), 4.17 (dd, 1 H,  $J_{5,6a}$  4.8,  $J_{6a,6b}$   $-10.2$  Hz, H-6a), 3.96 (dd, 1 H,  $J_{3,4}$  10.1 Hz, H-3), 3.94 (d, 1 H, H-1), 3.86 (dd, 1 H,  $J_{3'',4''}$  9.0,  $J_{4'',5''}$  9.8 Hz, H-4''), 3.66 (ddd, 1 H, Spacer), 3.65 (dd, 1 H,  $J_{5'',6''a}$  3.8,  $J_{6''a,6''b}$   $-10.9$  Hz, H-6''a), 3.55 (dd, 1 H,  $J_{5'',6''b}$  1.7 Hz, H-6''b), 3.52 (dd, 1 H,  $J_{2'',3''}$  9.7 Hz, H-2''), 3.40 (s, 3 H, CO<sub>2</sub>Me), 3.20 (ddd, 1 H, Spacer), 3.08 (ddd, 1 H,  $J_{4,5}$  9.1,  $J_{5,6b}$  10.0 Hz, H-5), 2.14 (t, 2 H, Spacer), 2.05, 1.81, 1.63 (3 s, 9 H, 2 OAc, 1 NAc), 1.62–1.47 (m, 4 H, Spacer), 1.37 (d, 3 H, H<sub>3-6'</sub>), 1.32–1.14 (m, 8 H, Spacer).

*Anal.* Ber. für C<sub>69</sub>H<sub>85</sub>NO<sub>19</sub> (1232.4): C, 67.25; H, 6.95; N, 1.14. Gef.: C, 66.88; H, 7.14; N, 1.06.

*8-Methoxycarboxyloctyl-O-(2,3,4,6-tetra-O-benzyl- $\alpha$ -D-glucopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)-2-acetamido-4,6-O-benzyliden-2-desoxy- $\beta$ -D-mannopyranosid (24).* — Das Trisaccharidderivat **23** (173 mg, 0.14 mmol) wird in Methanol (6 mL) gelöst und mit 0.1 M Natriummethoxidlösung (1.5 mL) versetzt. Nach 5 d bei Raumtemp. ist die Reaktion beendet (d.c.: Toluol-Ethylacetat 1:1, v/v). Man neutralisiert mit Amberlite IR-120 (H<sup>+</sup>)-Ionenaustauscher und filtriert. Das Filtrat wird *in vacuo* bis zur Gewichtskonstanz eingeengt; Ausb. 160 mg (99%), Sirup,  $[\alpha]_D^{20} - 15.3^\circ$  (c 0.9, Methanol); <sup>1</sup>H-n.m.r. (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  7.48–7.07 (m, 25 H, 5 Ph), 5.56 (s, 1 H, CHPh), 5.00 (d, 1 H,  $J_{1'',2''}$  3.6 Hz, H-1''), 4.99 (d, 1 H,  $J_{1',2'}$  1.6 Hz, H-1'), 4.76 (d, 1 H,  $J - 11.6$  Hz, CHPh), 4.73 (dd, 1 H,  $J - 11.0$  Hz, CHPh), 4.71 (dd, 1 H,  $J_{1,2}$  1.1,  $J_{2,3}$  2.3 Hz, H-2), 4.69 (d, 1 H,  $J - 11.6$  Hz, CHPh), 4.48 (d, 1 H,  $J - 11.0$  Hz, CHPh), 4.46 (d, 1 H,  $J - 12.0$  Hz, CHPh), 4.36 (d, 1 H,  $J - 12.0$  Hz, CHPh), 4.33 (dd, 1 H,  $J_{5,6a}$  4.9,  $J_{6a,6b}$   $-10.3$  Hz, H-6a), 4.14 (ddd, 1 H,  $J_{4'',5''}$  10.0,  $J_{5'',6''a}$  2.2,  $J_{5'',6''b}$  3.6 Hz, H-5''), 4.05 (dd, 1 H,  $J_{2'',3''}$  4.4,  $J_{3',4'}$  10.2 Hz, H-3'), 4.01 (dd, 1 H, H-4), 3.65 (s, 3 H, CO<sub>2</sub>Me), 2.32 (t, 2 H, Spacer), 2.06 (s, 3 H, NAc), 1.65–1.53 (m, 4 H, Spacer), 1.38–1.27 (m, 8 H, Spacer), 1.08 (d, 3 H,  $J_{5',6'}$  6.2 Hz, H<sub>3-6'</sub>).

*Anal.* Ber. für C<sub>65</sub>H<sub>81</sub>NO<sub>17</sub> (1148.4): C, 67.99; H, 7.11; N, 1.22. Gef.: C, 67.48; H, 7.35; N, 1.24.

*8-Methoxycarboxyloctyl-O- $\alpha$ -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)-2-acetamido-2-desoxy- $\beta$ -D-mannopyranosid (25).* — Das Trisaccharid **24** (145 mg, 0.13 mmol) wird in Eisessig (6 mL) gelöst und in Gegenwart von Pd-C (10%; 150 mg) 15 h bei einem Druck von 2.5 MPa hydriert (d.c.: Chloroform-Methanol 3:1, v/v). Anschließend wird filtriert, das Filtrat mit Toluol (20 mL) verdünnt und im Hochvakuum eingeengt. Der Rückstand wird mehrfach mit Toluol codestilliert, schließlich mit Methanol (4 mL) aufgenommen und mit 0.1 M Natriummethoxidlösung (0.5 mL) versetzt. Nach 1 d bei Raumtemp. reinigt man über Sephadex LH-20-CH<sub>3</sub>OH; Ausb. 83 mg (94%), Sirup,  $[\alpha]_D^{20} - 1.2^\circ$  (c 1.3, Methanol); <sup>1</sup>H-n.m.r. (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  5.06 (d, 1 H,  $J_{1',2'}$  1.5 Hz, H-1'), 4.92 (d, 1 H,  $J_{1'',2''}$  3.8 Hz, H-1''), 4.63 (d, 1 H,  $J_{1,2}$  1.3 Hz, H-1), 4.56 (dd, 1 H,  $J_{2,3}$  4.0 Hz, H-2),

3.97 (ddd, 1 H,  $J_{4'',5''}$  10.0,  $J_{5'',6''a}$  5.1,  $J_{5'',6''b}$  2.4 Hz, H-5''), 3.65 (s, 3 H, CO<sub>2</sub>Me), 3.42 (dd, 1 H,  $J_{2'',3''}$  9.7 Hz, H-2''), 3.29 (ddd, 1 H,  $J_{4,5}$  9.9,  $J_{5,6a}$  2.5,  $J_{5,6b}$  3.5 Hz, H-5), 2.32 (t, 2 H, Spacer), 2.00 (s, 3 H, NAc), 1.65–1.52 (m, 4 H, Spacer), 1.38–1.25 (m, 8 H, Spacer), 1.27 (d, 3 H,  $J_{5',6'}$  6.2 Hz, H<sub>3-6'</sub>).

*Anal.* Ber. für C<sub>30</sub>H<sub>53</sub>NO<sub>17</sub> (699.8): C, 51.49; H, 7.63; N, 2.00. Gef.: C, 51.12; H, 7.98; N, 2.08.

*8-Methoxycarbonyloctyl-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- $\alpha$ -D-glucopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-O-(2,4-di-O-acetyl- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-2-acetamido-4,6-di-O-acetyl-2-desoxy- $\beta$ -D-mannopyranosid (26).* — Das Trisaccharidderivat **25** (18 mg, 26  $\mu$ mol) wird in Pyridin (2 mL) gelöst und mit Acetanhydrid (0.5 mL) versetzt. Nach 20 h bei Raumtemp. (d.c.: Toluol-Ethanol 5:1, v/v) wird im Hochvakuum eingengt und der Rückstand mehrfach mit Toluol codestilliert. Das Rohprodukt wird schließlich durch Kieselgelfiltration mit Toluol-Ethanol 8:1, v/v als Laufmittel gereinigt; Ausb. 26 mg (98%), Sirup,  $[\alpha]_D^{20} + 4.5^\circ$  (c 1.3, Chloroform); <sup>1</sup>H-n.m.r. (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  5.79 (dd, 1 H, H-3''), 5.76 (d, 1 H,  $J_{2,NH}$  9.0 Hz, NH), 5.65 (dd, 1 H,  $J_{1',2'}$  2.0,  $J_{2',3'}$  3.2 Hz, H-2'), 5.60 (dd, 1 H, H-4'), 5.50 (d, 1 H, H-1'), 5.46 (d, 1 H,  $J_{1'',2''}$  3.3 Hz, H-1''), 5.44 (dd, 1 H,  $J_{3'',4''}$  9.3,  $J_{4'',5''}$  10.1 Hz, H-4''), 5.31 (dd, 1 H,  $J_{2'',3''}$  10.3 Hz, H-2''), 5.27 (dd, 1 H, H-4), 4.72 (ddd, 1 H,  $J_{1,2}$  1.8,  $J_{2,3}$  4.2 Hz, H-2), 4.53 (dd, 1 H,  $J_{5'',6''a}$  3.3,  $J_{6''a,6''b}$  – 12.3 Hz, H-6'' a), 4.48 (dd, 1 H,  $J_{5'',6''b}$  2.7 Hz, H-6'' b), 4.42 (dd, 1 H,  $J_{5,6a}$  5.0,  $J_{6a,6b}$  – 12.2 Hz, H-6a), 4.35 (ddd, 1 H, H-5''), 4.31 (dd, 1 H,  $J_{3',4'}$  10.0 Hz, H-3'), 4.14 (dd, 1 H,  $J_{5,6b}$  2.8 Hz, H-6b), 4.02 (dq, 1 H,  $J_{4',5'}$  10.0,  $J_{5',6'}$  6.2 Hz, H-5'), 3.96 (d, 1 H, H-1), 3.75 (dd, 1 H,  $J_{3,4}$  9.3 Hz, H-3), 3.71 (ddd, 1 H, Spacer), 3.41 (s, 3 H, CO<sub>2</sub>Me), 3.23 (m, 2 H, H-5, Spacer), 2.15 (t, 2 H, Spacer), 2.02, 1.91, 1.90, 1.82, 1.79, 1.77, 1.73, 1.70, 1.56 (9 s, 27 H, 8 OAc, 1 NAc), 1.64–1.47 (m, 4 H, Spacer), 1.43 (d, 3 H, H<sub>3-6'</sub>), 1.38–1.14 (m, 8 H, Spacer).

*Anal.* Ber. für C<sub>46</sub>H<sub>69</sub>NO<sub>25</sub> (1036.1): C, 53.33; H, 6.71; N, 1.35. Gef.: C, 53.14; H, 6.98; N, 1.46.

*8-Methoxycarbonyloctyl-O-[2,3,4,6-tetra-O-( $\alpha$ -<sup>2</sup>H<sub>2</sub>)benzyl- $\alpha$ -D-glucopyranosyl]-(1 $\rightarrow$ 4)-O-[2,3,6-tri-O-( $\alpha$ -<sup>2</sup>H<sub>2</sub>)benzyl- $\alpha$ -D-glucopyranosyl]-(1 $\rightarrow$ 3)-O-(2,4-di-O-acetyl- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-2-azido-4,6-O-benzyliden-2-desoxy- $\beta$ -D-mannopyranosid (29) und 8-Methoxycarbonyloctyl-O-[2,3,4,6-tetra-O-( $\alpha$ -<sup>2</sup>H<sub>2</sub>)benzyl- $\alpha$ -D-glucopyranosyl]-(1 $\rightarrow$ 4)-O-[2,3,6-tri-O-( $\alpha$ -<sup>2</sup>H<sub>2</sub>)benzyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl]-(1 $\rightarrow$ 3)-O-(2,4-di-O-acetyl- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-2-azido-4,6-O-benzyliden-2-desoxy- $\beta$ -D-mannopyranosid (28).* — Eine Mischung aus Verbindung **19** (290 mg, 0.42 mmol), Hg(CN)<sub>2</sub> (167 mg, 0.66 mmol) und HgBr<sub>2</sub> (169 mg, 0.47 mmol) wird 2 h unter strengstem Feuchtigkeitsausschluß in Dichlormethan (6 mL) gerührt. Anschließend wird eine Lösung des Chlorids<sup>19</sup> **27** (1.24 g, 1.23 mmol) in Dichlormethan (15 mL) bei Raumtemp. langsam zugetropft. Nach 50 h (d.c.: Toluol-Ethylacetat 5:1, v/v) wird mit Dichlormethan verdünnt, filtriert, das Filtrat mit KI-Lösung und Wasser gewaschen, getrocknet und *in vacuo* eingedampft. Die säulenchromatographische Trennung erfolgt an Kieselgel (210 g) mit Dichlormethan-Ethylacetat (40:1), v/v; Ausb. 334 mg (48%) **29**; 107 mg (15%) **28**.

*Verbindung 29.*  $[\alpha]_D^{20} + 5.8^\circ$  (c 1.7, Chloroform); <sup>1</sup>H-n.m.r. (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):

$\delta$  7.61–7.01 (m, 40 H, 8 Ph), 6.06 (d, 1 H,  $J_{1''',2''}$  3.6 Hz, H-1'''), 5.86 (dd, 1 H,  $J_{1',2'}$  1.8,  $J_{2',3'}$  3.1 Hz, H-2'), 5.75 (dd, 1 H, H-4'), 5.23 (d, 1 H,  $J_{1'',2''}$  3.1 Hz, H-1''), 5.12 (d, 1 H, H-1'), 5.04 (s, 1 H, CHPh), 4.69 (dd, 1 H,  $J_{3',4'}$  10.0 Hz, H-3'), 4.54 (dq, 1 H,  $J_{4',5'}$  9.9,  $J_{5',6'}$  6.3 Hz, H-5'), 4.50 (dd, 1 H,  $J_{3'',4''}$  8.9,  $J_{4'',5''}$  9.7 Hz, H-4''), 4.33 (dd, 1 H,  $J_{2'',3''}$  9.8 Hz, H-3''), 4.23 (ddd, 1 H,  $J_{5''',6'''}^a$  3.6,  $J_{5''',6'''}^b$  1.6 Hz, H-5'''), 4.11 (dd, 1 H,  $J_{5,6a}$  4.9,  $J_{6a,6b}$  – 10.4 Hz, H-6a), 4.05 (dd, 1 H, H-4), 4.04 (ddd, 1 H,  $J_{4'',5''}$  9.8,  $J_{5'',6''}^a$  3.5,  $J_{5'',6''}^b$  1.5 Hz, H-5''), 3.88 (d, 1 H,  $J_{1,2}$  1.1 Hz, H-1), 3.65 (dd, 1 H,  $J_{6''',a,6'''}^b$  – 10.9 Hz, H-6''' b), 3.61 (dd, 1 H,  $J_{6''',a,6'''}^b$  – 11.0 Hz, H-6''' b), 3.59 (dd, 1 H,  $J_{2,3}$  3.5 Hz, H-2), 3.54 (dd, 1 H, H-4''), 3.51 (dd, 1 H,  $J_{2'',3''}$  9.7 Hz, H-2''), 3.43 (dd, 1 H, H-2'''), 3.38 (s, 3 H, CO<sub>2</sub>Me), 3.21 (ddd, 1 H, Spacer), 3.01 (ddd, 1 H,  $J_{4,5}$  9.1,  $J_{5,6b}$  10.0 Hz, H-5), 2.21 (s, 3 H, OAc), 2.13 (t, 2 H, Spacer), 1.67 (s, 3 H, OAc), 1.61–1.50 (m, 4 H, Spacer), 1.38–1.15 (m, 8 H, Spacer), 1.29 (d, 3 H, H<sub>3</sub>-6').

*Anal.* Ber. für C<sub>94</sub>H<sub>95</sub>D<sub>14</sub>N<sub>3</sub>O<sub>23</sub> (1663.0): C, 67.89; H/D, 7.46; N, 2.53. Gef.: C, 67.37; H/D, 7.81; N, 2.19.

*Verbindung 28.*  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$  – 8.9° (c 0.9, Chloroform); <sup>1</sup>H-n.m.r. (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  7.64–7.01 (m, 40 H, 8 Ph), 5.80 (d, 1 H,  $J_{1''',2''}$  3.6 Hz, H-1'''), 5.79 (dd, 1 H,  $J_{1',2'}$  1.8,  $J_{2',3'}$  3.5 Hz, H-2'), 5.74 (dd, 1 H, H-4'), 5.26 (d, 1 H, H-1'), 5.25 (s, 1 H, CHPh), 4.58 (dd, 1 H,  $J_{3',4'}$  9.9 Hz, H-3'), 4.54 (dq, 1 H,  $J_{4',5'}$  10.0,  $J_{5',6'}$  6.2 Hz, H-5'), 4.44 (d, 1 H,  $J_{1'',2''}$  7.7 Hz, H-1''), 4.40 (dd, 1 H, H-4'''), 4.18 (dd, 1 H, H-3''), 4.13 (dd, 2 H,  $J_{5,6a}$  4.8,  $J_{6a,6b}$  – 10.4 Hz, H-6a), 4.11 (ddd, 1 H,  $J_{4'',5''}$  9.6,  $J_{5''',6'''}^a$  3.5,  $J_{5''',6'''}^b$  1.5, H-5'''), 4.01 (dd, 1 H, H-4), 3.88 (d, 1 H,  $J_{1,2}$  1.1 Hz, H-1), 3.77 (ddd, 1 H, Spacer), 3.69 (dd, 1 H,  $J_{2,3}$  3.6 Hz, H-2), 3.60 (dd, 1 H,  $J_{2'',3''}$  9.1 Hz, H-2''), 3.54 (dd, 1 H, H-4''), 3.45 (dd, 1 H,  $J_{2'',3''}$  9.8 Hz, H-2'''), 3.38 (s, 3 H, CO<sub>2</sub>Me), 3.22 (ddd, 1 H, Spacer), 3.13 (ddd, 1 H,  $J_{4'',5''}$  9.5,  $J_{5''',6'''}^a$  3.4,  $J_{5''',6'''}^b$  1.2 Hz, H-5''), 3.04 (ddd, 1 H,  $J_{4,5}$  9.1,  $J_{5,6a}$  10.1 Hz, H-5), 2.13 (t, 2 H, Spacer), 1.79, 1.65 (2 s, 6 H, 2 OAc), 1.62–1.53 (m, 4 H, Spacer), 1.40–1.15 (m, 8 H, Spacer), 1.22 (d, 3 H, H<sub>3</sub>-6').

*Anal.* Ber. für C<sub>94</sub>H<sub>95</sub>D<sub>14</sub>N<sub>3</sub>O<sub>23</sub> (1663.0): C, 67.89; H/D, 7.46; N, 2.53. Gef.: C, 67.42; H/D, 7.75; N, 2.34.

*8-Methoxycarbonyloctyl-O-[2,3,4,6-tetra-O-( $\alpha$ -<sup>2</sup>H<sub>2</sub>)benzyl- $\alpha$ -D-glucopyranosyl]-(1→4)-O-[2,3,6-tri-O-( $\alpha$ -<sup>2</sup>H<sub>2</sub>)benzyl- $\alpha$ -D-glucopyranosyl]-(1→3)-O-(2,4-di-O-acetyl- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl)-(1→3)-2-acetamido-4,6-O-benzyliden-2-desoxy- $\beta$ -D-mannopyranosid (30).* — Eine Lösung des Tetrasaccharidederivates **29** (305 mg, 0.18 mmol) in Pyridin (6 mL), Wasser (3 mL) und Triethylamin (1.5 mL) wird 30 min mit H<sub>2</sub>S-Gas gesättigt. Man beläßt 2 d bei Raumtemp. (d.c.: Toluol-Ethylacetat 2:1, v/v), neutralisiert mit 2M Essigsäure und engt im Hochvakuum ein. Der Rückstand wird in Ethanol aufgenommen, filtriert und erneut eingengt. Man löst in Pyridin (1 mL) und versetzt bei 0° mit Acetanhydrid (0.5 mL). Nach 6 h wird das Lösungsmittel im Hochvakuum abgedampft und mehrfach mit Toluol codestilliert. Das Rohprodukt wird an Kieselgel (28 g) mit Toluol-Ethylacetat 3:1 → Toluol-Ethanol 15:1, v/v (Gradient), chromatographiert; Ausb. 250 mg (81%), Sirup,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$  + 17.0° (c 0.9, Chloroform); <sup>1</sup>H-n.m.r. (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  7.68–7.00 (m, 40 H, 8 Ph), 6.08 (d, 1 H,  $J_{1''',2''}$  3.6 Hz, H-1'''), 6.01 (dd, 1 H,  $J_{1',2'}$  1.5,  $J_{2',3'}$

3.1 Hz, H-2'), 5.76 (dd, 1 H, H-4'), 5.68 (d, 1 H, H-1'), 5.55 (d, 1 H,  $J_{1'',2''}$  3.1 Hz, H-1''), 5.51 (d, 1 H,  $J_{2,\text{NH}}$  8.7 Hz, NH), 5.22 (s, 1 H, CHPh), 4.75 (ddd, 1 H,  $J_{1,2}$  1.6,  $J_{2,3}$  4.1 Hz, H-2), 4.68 (dd, 1 H,  $J_{3',4'}$  10.0 Hz, H-3'), 4.56 (dq, 1 H,  $J_{4',5'}$  9.9,  $J_{5',6'}$  6.3 Hz, H-5'), 4.48 (dd, 1 H,  $J_{3'',4''}$  8.9,  $J_{4'',5''}$  9.7 Hz, H-4''), 4.33 (dd, 1 H, H-3'''), 4.23 (ddd, 1 H,  $J_{5'',6''a}$  3.6,  $J_{5'',6''b}$  1.5 Hz, H-5'''), 4.15 (dd, 1 H,  $J_{5,6a}$  4.8,  $J_{6a,6b}$  - 10.4 Hz, H-6a), 4.02 (dd, 1 H, H-4), 3.98 (dd, 1 H,  $J_{3,4}$  10.0 Hz, H-3), 3.94 (d, 1 H, H-1), 3.74 (dd, 1 H,  $J_{6''a,6''b}$  - 10.8 Hz, H-6''' a), 3.66 (ddd, 1 H, Spacer), 3.61 (dd, 1 H, H-6''' b), 3.55 (dd, 1 H,  $J_{2'',3''}$  9.8 Hz, H-2''), 3.51 (dd, 1 H,  $J_{5'',6''b}$  1.6,  $J_{6''a,6''b}$  - 10.9 Hz, H-6'' b), 3.41 (dd, 1 H,  $J_{2'',3''}$  9.7 Hz, H-2'''), 3.38 (s, 3 H, CO<sub>2</sub>Me), 3.20 (ddd, 1 H, Spacer), 3.08 (ddd, 1 H,  $J_{4,5}$  9.3,  $J_{5,6b}$  10.1 Hz, H-5), 2.26 (s, 3 H, OAc), 2.12 (t, 2 H, Spacer), 1.75, 1.61 (2 s, 6 H, 1 OAc, 1 NAc), 1.59-1.40 (m, 4 H, Spacer), 1.43 (d, 3 H, H<sub>3</sub>-6'), 1.28-1.13 (m, 8 H, Spacer).

*Anal.* Ber. für C<sub>94</sub>H<sub>99</sub>D<sub>14</sub>NO<sub>24</sub> (1679.1): C, 68.67; H/D, 7.62; N, 0.83. Gef.: C, 68.32; H/D, 7.92; N, 0.64.

*8-Methoxycarbonyloctyl-O-[2,3,4,6-tetra-O-( $\alpha$ -<sup>2</sup>H<sub>2</sub>)benzyl- $\alpha$ -D-glucopyranosyl]-(1 $\rightarrow$ 4)-O-[2,3,6-tri-O-( $\alpha$ -<sup>2</sup>H<sub>2</sub>)benzyl- $\alpha$ -D-glucopyranosyl]-(1 $\rightarrow$ 3)-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)-2-acetamido-4,6-O-benzyliden-2-desoxy- $\beta$ -D-mannopyranosid (31).* — Das Tetrasaccharidderivat **30** (231 mg, 0.14 mmol) wird in Methanol (6 mL) gelöst und mit 0.1M Natriummethoxidlösung (2 mL) versetzt. Nach 10 d bei Raumtemp. ist die Reaktion beendet (d.c.: Toluol-Ethylacetat 1:1, v/v) und man arbeitet wie bei **24** auf; Ausb. 209 mg (95%), Sirup,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 9.3^\circ$  (c 1.3, Methanol); <sup>1</sup>H-n.m.r. (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> + 2% CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  7.79-7.01 (m, 40 H, 8 Ph), 5.96 (d, 1 H,  $J_{1'',2''}$  3.6 Hz, H-1'''), 5.63 (d, 1 H,  $J_{1',2'}$  1.4 Hz, H-1'), 5.35 (s, 1 H, CHPh), 4.99 (d, 1 H,  $J_{1'',2''}$  3.7 Hz, H-1''), 4.68 (dd, 1 H,  $J_{1,2}$  1.5,  $J_{2,3}$  4.0 Hz, H-2), 4.44 (ddd, 1 H,  $J_{4'',5''}$  9.6,  $J_{5'',6''a}$  3.5,  $J_{5'',6''b}$  1.4 Hz, H-5'''), 4.39 (dd, 1 H, H-3'''), 4.34 (dd, 1 H, H-4'''), 4.18 (dd, 1 H,  $J_{5,6a}$  4.9,  $J_{6a,6b}$  - 10.5 Hz, H-6a), 4.12 (ddd, 1 H,  $J_{4',5'}$  9.9,  $J_{5'',6''a}$  1.9,  $J_{5'',6''b}$  3.4 Hz, H-5'''), 3.89 (d, 1 H, H-1), 3.70 (dd, 1 H,  $J_{6''a,6''b}$  - 10.8 Hz, H-6''' a), 3.66 (ddd, 1 H, Spacer), 3.60 (dd, 1 H, H-6''' b), 3.38 (s, 3 H, CO<sub>2</sub>Me), 3.21 (ddd, 1 H, Spacer), 3.10 (ddd, 1 H,  $J_{4,5}$  9.1,  $J_{5,6b}$  9.9 Hz, H-5), 2.12 (t, 2 H, Spacer), 1.67 (s, 3 H, NAc), 1.61-1.45 (m, 4 H, Spacer), 1.49 (d, 3 H,  $J_{5',6'}$  6.3 Hz, H<sub>3</sub>-6'), 1.35-1.14 (m, 8 H, Spacer).

*Anal.* Ber. für C<sub>92</sub>H<sub>95</sub>D<sub>14</sub>NO<sub>22</sub> (1595.0): C, 69.28; H/D, 7.77; N, 0.88. Gef.: C, 68.92; H/D, 7.98; N, 0.72.

*8-Methoxycarbonyloctyl-O- $\alpha$ -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-O- $\alpha$ -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)-2-acetamido-2-desoxy- $\beta$ -D-mannopyranosid (32).* — Das Tetrasaccharidderivat **31** (158 mg, 99  $\mu$ mol) wird in Eisessig (6 mL) gelöst und in Gegenwart von Pd-C 10% (160 mg) 20 h bei einem Druck von 2.5 MPa hydriert (d.c.: Chloroform-Methanol 2:1, v/v). Anschließend wird aufgearbeitet und gereinigt, wie bei **25** beschrieben; Ausb. 78 mg (91%), Sirup  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 43.6^\circ$  (c 0.8, Methanol); <sup>1</sup>H-n.m.r. (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD, 40°):  $\delta$  5.19 (d, 1 H,  $J_{1'',2''}$  3.9 Hz, H-1'''), 5.06 (d, 1 H,  $J_{1',2'}$  1.8 Hz, H-1'), 4.92 (d, 1 H,  $J_{1'',2''}$  3.8 Hz, H-1''), 4.63 (d, 1 H,  $J_{1,2}$  1.5 Hz, H-1), 4.57 (dd, 1 H,  $J_{2,3}$  4.1 Hz, H-2), 4.08 (ddd, 1 H,  $J_{4'',5''}$  10.0,  $J_{5'',6''a}$  2.7,  $J_{5'',6''b}$  3.4 Hz, H-5'''), 3.98 (dd, 1 H,  $J_{2'',3''}$  9.7,  $J_{3'',4''}$

9.0 Hz, H-3'''), 3.93 (dq, 1 H,  $J_{4',5'}$  9.6,  $J_{5',6'}$  6.2 Hz, H-5'), 3.73 (dd, 1 H,  $J_{3,4}$  9.6 Hz, H-3), 3.65 (s, 3 H, CO<sub>2</sub>Me), 3.49 (dd, 1 H,  $J_{2'',3''}$  9.7 Hz, H-2''), 3.46 (dd, 1 H, H-2'''), 2.31 (t, 2 H, Spacer), 2.00 (s, 3 H, NAc), 1.64–1.52 (m, 4 H, Spacer), 1.36–1.29 (m, 8 H, Spacer), 1.27 (d, 3 H, H<sub>3</sub>-6').

*Anal.* Ber. für C<sub>36</sub>H<sub>63</sub>NO<sub>22</sub> (861.9): C, 50.17; H, 7.37; N, 1.63. Gef.: C, 49.82; H, 7.65; N, 1.46.

*8-Methoxycarbonyloctyl-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- $\alpha$ -D-glucopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)-O-(2,3,6-tri-O-acetyl- $\alpha$ -D-glucopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-O-(2,4-di-O-acetyl- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-2-acetamido-4,6-di-O-acetyl-2-desoxy- $\beta$ -D-mannopyranosid (33).* — Das Tetrasaccharidderivat **32** (20 mg, 23  $\mu$ mol) wird in Pyridin (2 mL) gelöst und mit Acetanhydrid (0.5 mL) versetzt. Nach 26 h bei 60° (d.c.: Toluol-Ethanol 5:1, v/v) wird aufgearbeitet und gereinigt, wie bei **26** beschrieben; Ausb. 29 mg (94%), Sirup,  $[\alpha]_D^{20} + 30.1^\circ$  (c 1.4, Chloroform); <sup>1</sup>H-n.m.r. (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  5.77 (d, 1 H,  $J_{2,NH}$  8.8 Hz, NH), 5.76 (dd, 1 H,  $J_{2'',3''}$  10.2,  $J_{3'',4''}$  8.7 Hz, H-3''), 5.73 (d, 1 H,  $J_{1''',2''}$  4.0 Hz, H-1'''), 5.71 (dd, 1 H,  $J_{2''',3''}$  10.6,  $J_{3''',4''}$  9.7 Hz, H-3'''), 5.63 (dd, 1 H,  $J_{1',2'}$  1.5,  $J_{2',3'}$  3.1 Hz, H-2'), 5.59 (dd, 1 H, H-4'), 5.56 (d, 1 H, H-1'), 5.40 (dd, 1 H, H-4'''), 5.33 (d, 1 H,  $J_{1'',2''}$  3.4 Hz, H-1''), 5.27 (dd, 1 H, H-4), 5.10 (dd, 1 H, H-2''), 5.03 (dd, 1 H, H-2'''), 4.68 (ddd, 1 H,  $J_{1,2}$  1.6,  $J_{2,3}$  4.2 Hz, H-2), 4.66 (dd, 1 H,  $J_{5'',6''}$  2.9,  $J_{6''a,6''b}$  – 12.1 Hz, H-6'' a), 4.56 (dd, 1 H,  $J_{5''',6''}$  2.6 Hz, H-6'' b), 4.49 (dd, 1 H,  $J_{5''',6''a}$  3.2,  $J_{6''a,6''b}$  – 12.4 Hz, H-6'' a), 4.43 (dd, 1 H,  $J_{5,6a}$  5.0,  $J_{6a,6b}$  – 12.3 Hz, H-6a), 4.36 (dd, 1 H,  $J_{5''',6''b}$  2.5 Hz, H-6'' b), 4.34 (dd, 1 H,  $J_{3',4'}$  10.0 Hz, H-3'), 4.23 (ddd, 1 H,  $J_{4''',5''}$  10.0 Hz, H-5'''), 4.18 (dd, 1 H,  $J_{4',5'}$  9.6 Hz, H-4''), 4.12 (dd, 1 H,  $J_{5,6b}$  2.5 Hz, H-6b), 4.01 (dq, 1 H,  $J_{4',5'}$  9.8,  $J_{5',6'}$  6.3 Hz, H-5'), 3.94 (d, 1 H, H-1), 3.77 (dd, 1 H,  $J_{3,4}$  9.5 Hz, H-3), 3.70 (ddd, 1 H, Spacer), 3.40 (s, 3 H, CO<sub>2</sub>Me), 3.21 (m, 2 H, H-5, Spacer), 2.13 (t, 2 H, Spacer), 2.03, 1.90, 1.88, 1.87, 1.83, 1.82, 1.80, 1.67, 1.65, 1.64, 1.61, 1.50 (12 s, 36 H, 11 OAc, 1 NAc), 1.61–1.43 (m, 4 H, Spacer), 1.41 (d, 3 H, H<sub>3</sub>-6'), 1.35–1.12 (m, 8 H, Spacer).

*Anal.* Ber. für C<sub>58</sub>H<sub>85</sub>NO<sub>33</sub> (1324.3): C, 52.60; H, 6.47; N, 1.06. Gef.: C, 52.28; H, 6.45; N, 0.91.

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Unterstützung der Untersuchungen zu großem Dank verpflichtet.

#### LITERATUR

- 1 H. PAULSEN UND M. SCHULTZ, *Carbohydr. Res.*, 159 (1987) 37–52.
- 2 D. H. SHAW, Y.-Z. LEE, M. J. SQUIRES UND O. LÜDERITZ, *Eur. J. Biochem.*, 131 (1983) 633–638.
- 3 R. U. LEMIEUX, D. R. BUNDLE UND D. A. BAKER, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 4076–4083; R. U. LEMIEUX, D. A. BAKER UND D. R. BUNDLE, *Can. J. Biochem.*, 55 (1977) 507–512; B. M. PINTO UND D. R. BUNDLE, *Carbohydr. Res.*, 124 (1983) 313–318.
- 4 H. PAULSEN UND J. P. LORENTZEN, *Carbohydr. Res.*, 133 (1984) c1–c4; *ibid.*, 150 (1986) 63–90.

- Angew. Chem.* 97 (1985) 791-792; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 773-775.
- 5 H. PAULSEN, J. P. LORENTZEN UND W. KUTSCHKER, *Carbohydr. Res.*, 136 (1985) 153-176.
- 6 H. PAULSEN UND O. LOCKHOFF, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3102-3114; H. PAULSEN UND W. KUTSCHKER, *Carbohydr. Res.*, 120 (1983) 25-42.
- 7 M. E. EVANS, *Carbohydr. Res.*, 21 (1972) 473-475; *Methods Carbohydr. Chem.*, 8 (1980) 313-315.
- 8 A. LIPTÁK, P. NÁNÁSI, A. NESZMÉLYI UND H. WAGNER, *Tetrahedron Lett.*, (1979) 741-744; *Tetrahedron*, (1980) 1261-1268.
- 9 V. POZSGAY, *Carbohydr. Res.*, 69 (1979) 284-286.
- 10 H. PAULSEN UND A. BÜNSCH, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 929-930; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 902-903; *Carbohydr. Res.*, 100 (1982) 143-167.
- 11 P. W. AUSTIN, F. E. HARDY, J. G. BUCHANAN UND J. BADDILEY, *J. Chem. Soc.*, (1964) 2128-2137; V. D. GROB, T. G. SQUIRES UND J. R. VERCELLOTTI, *Carbohydr. Res.*, 10 (1969) 595-597.
- 12 M. N. PREOBRAZHENSAYA UND N. N. SUVOROV, *Zh. Obshch. Khim.*, 35 (1965) 888-893; T. ISHIKAWA UND H. G. FLETCHER, JR., *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 563-571.
- 13 H. PAULSEN, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 184-201; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 155-173.
- 14 D. R. BUNDLE UND S. JOSEPHSON, *Can. J. Chem.*, 57 (1979) 662-668; *Carbohydr. Res.*, 80 (1980) 75-85.
- 15 E. FISCHER, M. BERGMAN UND A. RABE, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 53 (1920) 2362-2388.
- 16 J. F. KING UND A. D. ALLBUTT, *Tetrahedron Lett.*, (1967) 49-54; *Can. J. Chem.*, 48 (1970) 1754-1769.
- 17 T. ADACHI, Y. YAMADA, I. INOUE UND M. SANAYOSHI, *Synthesis*, (1977) 45-46.
- 18 A. S. GOUSTIN, T. P. KRICK UND J. S. ANDERSON, *Carbohydr. Res.*, 119 (1983) 258-262.
- 19 H. PAULSEN UND J. P. LORENTZEN, *Tetrahedron Lett.*, (1985) 6043-6046; *Justus Liebig's Ann. Chem.*, (1986) 1586-1599.
- 20 H. PAULSEN, W. RÖBEN UND F. R. HEIKER, *Tetrahedron Lett.*, (1980) 3679-3680.