

höherer Auflösung jeweils zwei getrennte Linien werden. Bei einer physikalischen Mischung wären diese Signale Singulets. Die Dynamik der Kreuzpolarisation gemessen durch die Kontaktzeit und die Protonenrelaxationszeit im rotierenden Rahmen, $T_{\rho}(H)$, ergab für den Komplex **1** · β -CD ein einziges Protonenspin-Reservoir, für das physikalische Gemisch dagegen zwei verschiedene, räumlich getrennte Protonenspin-Reservoirs (vgl. J. R. Carbow, B. J. Gaede, *J. Agric. Food Chem.* **1992**, *40*, 156).

- [8] Die FAB-Massenspektren wurden durch Beschuss von Proben in einer Glycerin- oder Triethanolaminmatrix mit einem Cs^+ -Ionenstrahl von annähernd 33 keV und Analyse der desorbierten Ionen mit der ersten Stufe eines VG-Analytical-ZAB-T-Viersektorenmassenspektrometers erhalten. Exakte Massenbestimmungen ergaben Werte mit Abweichungen < 3.8 ppm von den theoretischen. Stoßaktivierung des Ions mit m/z 1267.4 und Analyse der Produkte mit der zweiten Spektrometerstufe lieferten Hinweise auf einen Bruch des CD-Ringes, jedoch nicht auf einen Verlust von $C_{10}H_{14}$. Das Massenspektrometer wurde von M. L. Gross (*Methods Enzymol.* **1990**, *193*, 131) kurz beschrieben.
- [9] Die Rechnungen wurden mit der SYBYL 6.0-Version von Tripos Associates auf einer 4D/35-IRIS-Workstation von Silicon Graphics durchgeführt. Die Gesamtenergie des Komplexes unter Berücksichtigung der möglichen Konformationen von **1** in β -CD wurde mit Hilfe des „Dockmolekül“-Programms bestimmt.
- [10] Für die Azinbildung werden mindestens drei Mechanismen diskutiert, zwei davon verlangen ein Carben als Zwischenstufe (vgl. Lit. [5b], *Vol. I*, S. 111).
- [11] Zusätzlich wurden unterscheidliche Mengen Adamantanon gebildet.
- [12] S. D. Isaev, V. P. Sherstyuk, O. F. Kozlov, V. V. Skripkin, I. Yanku, *Teor. Ekspr. Khim.* **1991**, *27*, 211.
- [13] R. Kupfer, geplante Dissertation, State University of New York at Binghamton.
- [14] Diese Probe, die „leere“ und „gefüllte“ β -CD-Moleküle enthält (NMR-spektroskopisch bestimmtes Verhältnis ca. 2:1), wurde mit D_2O behandelt, um die aktiven Wasserstoffatome auszutauschen. Das $(M-H)^-$ -Signal von β -CD verschob sich dadurch von m/z 1133.4 zu 1153.4; dies zeigt, daß alle 21 aktiven Wasserstoffatome von β -CD durch Deuteriumatome ersetzt wurden und ein $(M-D)^-$ -Ion desorbierte. Der Austausch war nicht vollständig – es gab noch einige Isomere mit 20, 19, 18 und 17D-, aber es war der höchste zu erreichende Austausch. In **4** · β -CD konnten 20 aktive Wasserstoffatome ausgetauscht werden, wie die Verschiebung von m/z 1267.4 für $(M-H)^-$ zu m/z 1286.5 für $(M-D)^-$ zeigt. Ein aktives β -CD-Wasserstoffatom ging durch die Carbeninsertion in eine OH-Bindung verloren.
- [15] S. Morgan, J. E. Jackson, M. S. Platz, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2782.
- [16] a) D. J. Martella, M. Jones, Jr., P. von R. Schleyer, W. F. Maier, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7634; b) D. Lenoir, J. Firl, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, *1467*.
- [17] J. Michl, G. J. Radziszewski, J. W. Downing, K. B. Wiberg, F. H. Walker, R. D. Miller, P. Kovacic, M. Jawdoski, V. Bonačić-Koutecký, *Pure Appl. Chem.* **1983**, *55*, 315.
- [18] Dies könnte auch bedeuten, daß Adamantan **6** nicht aus dem Carben **2**, sondern aus dem Diazirin **1** oder der umgelagerten linearen Diazovorstufe gebildet wird (siehe J. E. Jackson, M. S. Platz in *Advances in Carbene Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: U. H. Brinker), JAI, Greenwich, CT, USA, im Druck).

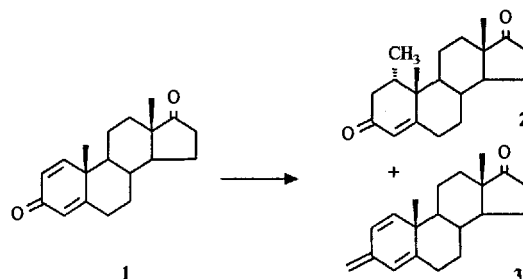
Kupferkatalysierte 1,4-Additionen von Trialkylaluminiumverbindungen an Enone

Von Jürgen Westermann* und Klaus Nickisch

Die 1,4-Addition von Organometallverbindungen an Enone ist eine wichtige Reaktion in der Organischen Chemie, die häufig nur mit Low-Order- oder High-Order-Cupraten die gewünschten Produkte liefert^[1, 2]. Denn mit Organomagnesiumhalogeniden oder Organolithiumverbindungen in Gegenwart katalytischer Mengen an Kupfersalzen nach Kharasch tritt oftmals eine 1,2-Addition als Folge eines unerwünschten Angriffs auf die Carbonylgruppe als Nebenreaktion auf.

Unser Ziel war, die 1,4-Addition einer Alkylgruppe an Enone und kreuzkonjugierte Dienone katalytisch durchzuführen. So konnte beispielsweise bisher unter katalytischen

Bedingungen kein aliphatischer Rest in das kreuzkonjugierte System **1**, z.B. zu **2**, eingeführt werden. Das in Position 1 methylsubstituierte Steroid **2**, ein wichtiges pharmazeutisches Zwischenprodukt, konnte aus **1** nur mit molaren Mengen an Me_2CuLi ^[3] oder – unter katalytischen Bedingungen – nur über ein dekonjugiertes Dienon synthetisiert werden (Schema 1).



Schema 1. 1,4-Addition an Steroid **1** mit Methylkupfer- und Methylmagnesium-Verbindungen (Bedingungen, Ausb. an **2** [%], Ausb. an **3** [%]): 1.8 Äquiv. Me_2CuLi , 0°C, 75, 15–20; 1.1 Äquiv. $MeMgBr$ /10 Mol.-% CuX , <5 , >80 ; $Me_2CuLi + Me_3SiCl$, –78 bis 0°C, <10 , >80 ; $MeMgBr + Me_3SiCl$ /10 Mol.-% CuX , <5 , >90 .

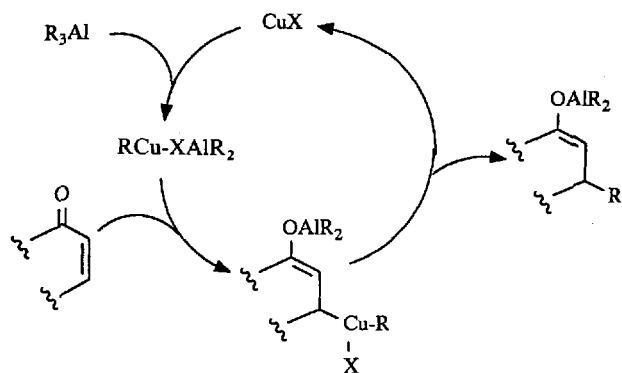
Wird Me_3SiCl oder BF_3 -Ether bei der Umsetzung von **1** zu **2** mit molaren Mengen an Low-Order- oder High-Order-Cupraten sowie mit den sehr reaktiven Organometallverbindungen $MeMgX$ oder $MeLi$ unter Cu-Katalyse zugesetzt^[1, 4], so wird überwiegend die Carbonylgruppe angegriffen, wobei nach der Hydrolyse stets das Produkt **3** entsteht. Deshalb sollte die Organometallverbindung für die katalytische 1,4-Addition nur eine geringe Carbonylreaktivität aufweisen, damit die konkurrierende 1,2-Addition unterbleibt. Aus diesem Grund haben wir Trialkylaluminiumverbindungen ausführlicher untersucht.

Die Trialkylaluminiumverbindungen reagierten in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen mit Carbonylgruppen im Sinne einer 1,2-Addition^[5], waren aber weniger reaktiv als erwartet^[6]. Eine Reihe von 1,4-Additionen von Organoaluminiumverbindungen sind bekannt: Kabalka et al. berichteten über eine mit Luftsauerstoff initiiierbare 1,4-Addition von Triisopropylaluminium^[7], Dialkylaluminiumchloride reagieren teilweise ohne Katalysator mit α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen^[8]. Kupferkatalysierte Reaktionen von Trialkylaluminium mit Carbonsäurechloriden sind wichtige Synthesewege zu Ketonen^[9]. Nickelkatalysierte 1,4-Additionen von Me_3Al ^[10a] verliefen mit **1** nicht selektiv (bei unseren Untersuchungen betrug die Ausbeute an **2** nur 35%; siehe Nr. 18 in Tabelle 1). Im Zusammenhang mit nickelkatalysierten Reaktionen wurde auch über eine 1,4-Addition von Me_3Al an Isophoron mit $[Cu(acac)_2]$ ($acac$ = Acetylaceton) als Katalysator berichtet^[10b]. Mole et al. konnten dieses Ergebnis nicht bestätigen^[10c], und auch wir beobachteten mit $[Cu(acac)_2]$ als Katalysator diesen Reaktionstyp nicht. 1,4-Additionen mit den reaktiven Alkenyl- und Alkylaluminiumverbindungen an Enone verlaufen glatt^[11, 12], Alkylgruppen konnten jedoch bisher nicht unter Cu-Katalyse von Aluminiumverbindungen auf α,β -ungesättigte Ketone übertragen werden.

Bei der Suche nach geeigneten Katalysatoren fanden wir, daß die 1,4-Addition von Me_3Al an Enone von $CuBr$ katalysiert wird. Dabei sollte die Übertragung der Methylgruppe von Me_3Al auf das Übergangsmetallatom sowie anschließend auf das Enon schneller sein als der konkurrierende Angriff an der Carbonylgruppe. Dieser Prozeß könnte wie in Schema 2 angegeben ablaufen.

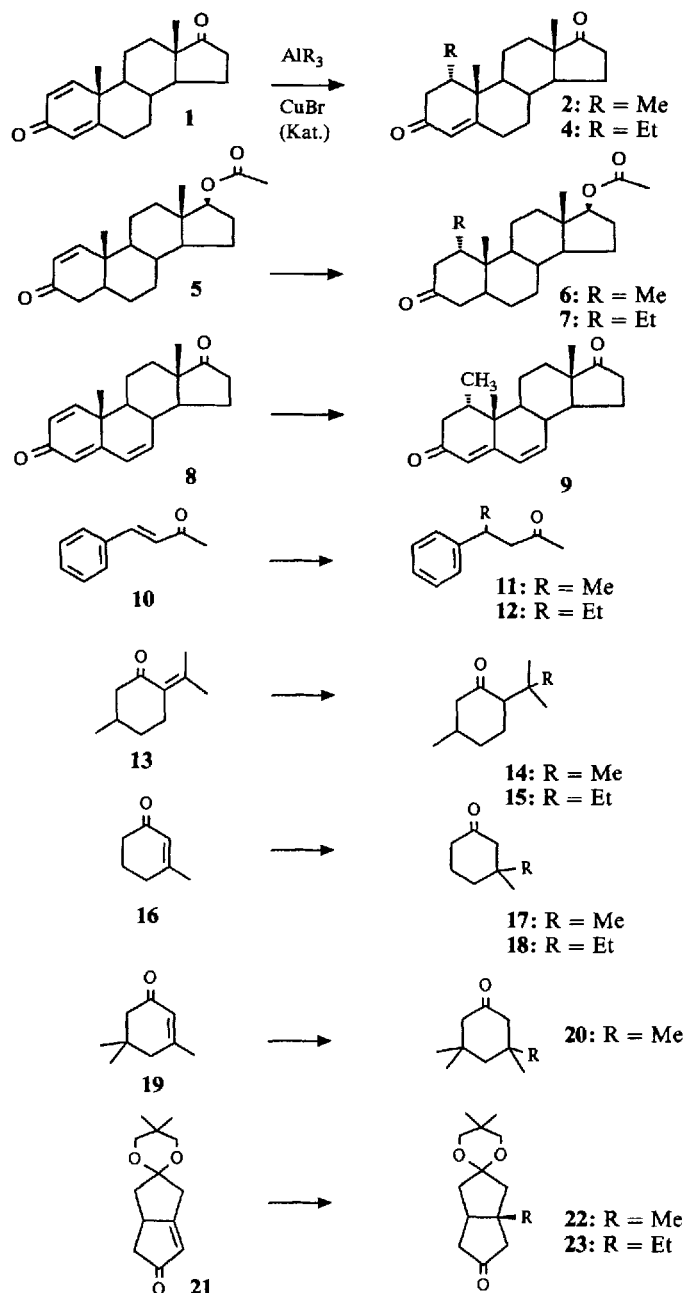
Nach dieser Methode konnten wir das Dienon **1** unter katalytischen Bedingungen zu **2** umsetzen (Methode A), wo-

* Dr. J. Westermann, Dr. K. Nickisch
Schering AG Berlin
Müllerstraße 178, D-13342 Berlin



Schema 2. CuX-katalysierte Addition von R_3Al an Enone. X = Halogen.

bei die Zugabe von Me_3SiCl die Reaktion beschleunigte (Methode B). Offenbar begünstigt die Lewis-Säure besonders die Umsetzung von Trialkylaluminium mit 3-Keto- $\Delta^{1,4}$ -steroiden wie **1** und drängt so Folgereaktionen der intermediär gebildeten Aluminiumenolate zurück. Dabei



Schema 3. 1,4-Additionen an Enone.

steigen auch die Ausbeuten. Bei der Addition einer Methylgruppe an **1** tritt darüber hinaus eine hohe Regioselektivität von $> 98:2$ bezüglich den Positionen 1 und 5 am Steroid auf, mit Me_2CuLi beträgt diese $93:7$ und mit $Me_3Al/[Ni(acac)_2]$ $62:38$. Die Umsetzung von **1** mit Et_3Al unter Zusatz von Me_3SiCl verläuft ebenso glatt und liefert **4** in 87% Ausbeute. Neben Enonen aus der Steroidreihe konnten auch andere cyclische und offenkettige Enone umgesetzt werden (Schema 3).

17β -Acetoxyandrost-1-en-3-on **5** reagiert mit Me_3Al und $CuBr$ (1 Mol-%) bei Raumtemperatur in Ethylacetat glatt in 90% Ausbeute zu **6** (Methode A). Die Acetoxygruppe wird dabei nicht angegriffen. Die Reaktionen sind in Ethern (THF, Dioxan) sowie in Ethylacetat gut durchführbar (Reaktionsbedingungen siehe Tabelle 1).

Tabelle 1. CuBr-katalysierte 1,4-Additionen von R_3Al an Enone. RT = Raumtemperatur, EE = Ethylacetat.

Nr.	Enon	R	Prod.	Meth. [a]	CuBr [mmol]	Bedingungen	Ausb. [b]
1	1	Me	2	A	5	Dioxan, 3 h, 35°C	70
2	1	Me	2	B	2	THF, 2 h, RT	89
3	1	Et	4	A	5	EE, 2 h, RT	83
4	1	Et	4	B	5	THF, 1 h, RT	87
5	5	Me	6	A	1	EE, 0.5 h, RT	90
6	5	Et	7	A	5	EE, 1 h, RT	92
7	8	Me	9	A	5	THF, 1 h, RT	89
8	10	Me	11	B	5	THF, 0.5 h, 0°C	94
9	10	Et	12	B	5	THF, 0.5 h, RT	93
10	13	Me	14	B	5	THF, 0.5 h, RT	91
11	13	Et	15	B	5	THF, 1 h, RT	76
12	16	Me	17	B	2	THF, 1 h, 0°C	97
13	16	Et	18	B	2	THF, 1 h, 0°C	91
14	19	Me	20	A	5	EE, 1 h, RT	80
15	19	Me	20	B	5	THF, 1 h, RT	93
16	21	Me	22	A	5	EE, 1 h, RT	64
17	21	Et	23	A	5	EE, 1 h, 0°C	87
18	1	Me	2	-	-	$[Ni(acac)_2]$, Et_2O	35

[a] Methode A: 1.1 Äquiv. R_3Al , 1 Äquiv. Enon, 1–5 Mol-% CuBr (ohne Me_3SiCl); Methode B: 1.1 Äquiv. R_3Al , 1 Äquiv. Enon, 1–5 Mol-% CuBr; 1.2 Äquiv. Me_3SiCl . [b] Die gaschromatographisch bestimmte Reinheit der Produkte **2**, **4** und **6** ist $>99\%$, die der übrigen Produkte $>97\%$. Die 1H -NMR-Daten der Produkte stimmen mit den angegebenen Strukturen überein.

Die Produkte (Tabelle 1) zeigen, daß die Cu-katalysierte 1,4-Addition von Alkylaluminiumverbindungen an Enone eine nützliche Reaktion ist, bei der – im Gegensatz zur Ni-Katalyse^[10] – auch Ethylgruppen übertragen werden können. CuBr₂ und CuCN sind neben CuBr geeignete Katalysatoren, weniger geeignet sind CuCl, CuI, CuI · 2 LiCl, CuCN · 2 LiCl^[13], MeCu und Thienylkupfer. Die Katalysatormenge von 1–5 Mol-% kann reduziert werden, aber ohne Katalysator tritt keine Reaktion ein^[6,8]. Diese Methode zeichnet sich auch durch eine hohe Regio- und gute Chemo-selektivität aus. Besonders wichtig aus industrieller Sicht ist der katalytische Aspekt der Reaktion und die Verwendung von Ethylacetat als umweltfreundlichem Lösungsmittel.

Experimentelles

2 nach Methode B: Unter N_2 -Atmosphäre werden 8.52 g (30 mmol) **1** und 86 mg (0.6 mmol) CuBr in 70 mL THF gelöst und 28.4 mL (33 mmol) einer 10proz. Lösung von Me_3Al in Toluol zugegeben. Zu der Lösung werden 3.92 g (36 mmol) Me_3SiCl getropft. Die Lösung wird noch 2 h bei 25°C gerührt. Anschließend wird mit 3 mL Wasser hydrolysiert, der Feststoff abgesaugt und gewaschen. Chromatographie an Silicagel mit Ethylacetat/Hexan als Eluens ergibt 8 g **2** (89% Ausb.). Schmp. 154°C; $[x]_D^{20} = -205.6$ ($c = 1$ in $CHCl_3$); 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 25°C, TMS) $\delta = 0.95$ (s, 3H; 19- CH_3), 0.97 (d, 3H, $^2J = 7$ Hz; 12- CH_3), 1.35 (s, 3H; 18- CH_3), 1–2.75 (m, 17H), 5.73 (s, 1H, H-4).

6 nach Methode A: Unter N₂-Atmosphäre werden 3.3 g (10 mmol) **5** und 14 mg (0.1 mmol) CuBr in 15 mL Ethylacetat gelöst und 9.5 mL (11 mmol) einer 10proz. Lösung von Me₃Al in Toluol zugegeben; die Lösung wird 0.5 h bei Raumtemperatur gerührt, danach mit 1 mL Wasser hydrolysiert, der Feststoff abgesaugt und gewaschen. Beim zusätzlichen Eindampfen der Lösung werden 3.45 g Produkt erhalten. Kristallisation aus Aceton bei -10 °C ergibt 3.1 g **6** (90% Ausb.). Schmp. 181 °C; $[\alpha]_D^{20} = +17$ ($c = 1$ in CHCl₃); ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS) δ = 0.83 (s, 3H; 19-CH₃), 0.88 (d, 3H, ²J = 7 Hz; 1x-CH₃), 1.12 (s, 3H; 18-CH₃), 0.9–2.7 (m, 22H), 4.6 (q, 1H, H-17).

Eingegangen am 24. April 1993 [Z 6031]

- [1] Übersichten: a) G. H. Posner, *An Introduction to Synthesis Using Organocopper Reagents*, Wiley, New York, 1980; b) Y. Yamamoto, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 945–957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 947–959; c) E. Nakamura, *Synlett* **1991**, 539–547; d) B. H. Lipshutz, *ibid.* **1990**, 119–128; e) B. H. Lipshutz, *Synthesis* **1987**, 325–341; g) G. H. Posner, *Org. React.* **1972**, 19, 1–113.
- [2] P. Perlmutter, *Conjugate Addition Reactions in Organic Synthesis*, Pergamon, Oxford, 1992.
- [3] a) H. Laurent, R. Wiechert in *Organic Reactions in Steroid Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: J. Fried, J. A. Edwards), Van Nostrand Reinhold, New York, **1972**, S. 53–126; b) R. Philippson, E. Kaspar (Schering AG), DE-A 2046640, **1972**; c) Addition an ein 3-Keto- $\Delta^{1,5}$ -Steroid: M. Tanabe, D. F. Crowe, *Can. J. Chem.* **1967**, 45, 475–479; R. Wiechert, U. Kerb (Schering AG), DE-A 1223837, **1966**.
- [4] Beschleunigung der Reaktionen von Organocupraten mit polaren Zusätzen und Lewis-Säuren wie Me₃SiCl: a) C. R. Johnson, T. J. Marren, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 27–30; b) E. Nakamura, S. Matsuzawa, Y. Horiguchi, I. Kuwajima, *ibid.* **1986**, 27, 4029–4032; c) C. Chuit, J. P. Foulon, J. F. Normant, *Tetrahedron* **1980**, 36, 2305–2310; *ibid.* **1981**, 37, 1385–1389; d) E. J. Corey, N. W. Boaz, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 6015–1618; *ibid.* **1985**, 26, 1619–1622; e) A. Alexakis, J. Berlan, Y. Besace, *ibid.* **1986**, 27, 1047–1050.
- [5] Übersichten zu Organoaluminiumverbindungen: a) K. Maruoka, H. Yamamoto, *Tetrahedron* **1988**, 44, 5001–5032; b) T. Mole, E. A. Jeffery, *Organoaluminium Compounds*, Elsevier, Amsterdam, **1972**.
- [6] Ohne Katalysator ergibt **1** mit Me₃Al in THF weniger als 1% des Produkts der 1,2-Addition (THF, 5 h, 22 °C), in Gegenwart von Sauerstoff war keine Umsetzung zu **2** feststellbar.
- [7] G. W. Kabalka, R. F. Daley, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 4428–4429.
- [8] a) H. Kunz, K. Rück, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 712–715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 694–696; b) K. Rück, H. Kunz, *Synlett* **1992**, 343–344; c) H. Kunz, K. J. Pees, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1989**, 1168–1169.
- [9] a) K. T. Takai, K. Oshima, H. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, 54, 1281–1282; b) F. Sato, H. Kodama, Y. Tomuro, M. Sato, *Chem. Lett.* **1979**, 623–626.
- [10] a) E. A. Jeffery, A. Meisters, T. Mole, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 74, 365–371; b) E. C. Ashby, G. Heinsohn, *J. Org. Chem.* **1974**, 39, 3297–3299; c) L. Bagnell, E. A. Jeffery, A. Meisters, T. Mole, *Aust. J. Chem.* **1975**, 28, 801–815.
- [11] a) P. Wipf, H. Smitrovich, C.-W. Moon, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 3178–3186; b) B. H. Lipshutz, S. H. Dimock, *ibid.* **1991**, 56, 5761–5763; c) G. Zweifel, J. A. Miller, *Org. React.* **1984**, 32, 375–513.
- [12] a) J. Schwartz, D. B. Carr, R. T. Hansen, F. M. Dayrit, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 3053–3061; b) R. T. Hansen, D. B. Carr, J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 2244–2245.
- [13] a) CuCN · 2LiCl: P. Knochel, M. P. C. Yeh, S. C. Berk, J. Talbert, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 2390–2392; b) CuI · 2LiCl: M. Arai, E. Nakamura, B. H. Lipshutz, *ibid.* **1991**, 56, 5489–5491.

Oligosaccharidstrukturanalyse – Sequenzinformation in wenigen Minuten**

Von Harald Schröder und Ernst Haslinger*

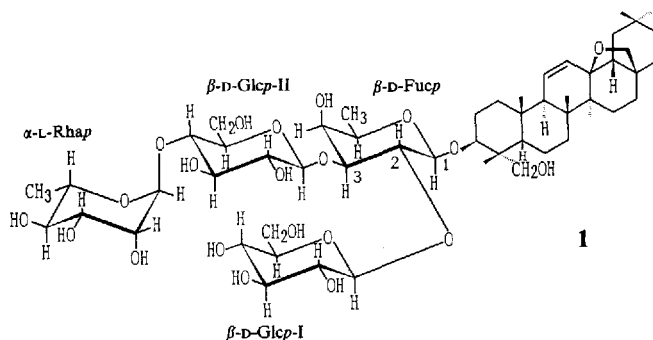
Polysaccharide oder Verbindungen mit Oligosaccharidteilstrukturen sind in der Natur weit verbreitet und oftmals biologisch hochwirksam. Zur Bestimmung der Konstitution muß man nicht nur die Monosaccharidbausteine kennen, sondern auch ihre anomere Konfiguration, die Sequenz und die Verknüpfungsstellen der Zuckereinheiten untereinander.

[*] Prof. Dr. E. Haslinger, Dipl.-Chem. H. Schröder
Abteilung für Organische Chemie I der Universität
Albert-Einstein-Allee 11, D-89069 Ulm
Telefax: Int. + 731/502-2803

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

In zunehmenden Maße hat sich die NMR-Spektroskopie als hervorragende Methode zur Bestimmung der beiden letztgenannten Strukturmerkmale erwiesen^[1–3]. In den vergangenen Jahren hat die Anwendung von 3D-NMR-Techniken zur Strukturuntersuchung von Oligosacchariden an Bedeutung gewonnen^[4–6]. Durch ein 3D-TOCSY-ROESY-Experiment erhält man beispielsweise alle gewünschten Strukturparameter^[7]. Allerdings sind die niedrige digitale Auflösung, die geringe Empfindlichkeit und damit der hohe Zeitbedarf die größten Hindernisse für eine routinemäßige Anwendung von 3D-NMR-Techniken.

Ersetzt man in einem solchen 3D-TOCSY-ROESY-Experiment den ersten Puls durch einen selektiven Gauß-Puls^[8], der nur eine bestimmte Protonenart anregt, so erhält man die Signale in Form eines 2D-Spektrums. Wir haben selektive TOCSY-ROESY-Experimente an Verbascosaponin **1** durchgeführt. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 1



und 2 abgebildet. Jedes Spektrum ermöglicht es, von einem Monosaccharid den oder die folgenden Zuckerbausteine und ihre Anknüpfungsstellen zu bestimmen. Der entscheidende Vorteil dieser Meßtechnik ist ihre hohe Empfindlichkeit und damit der außerordentliche Zeitgewinn.

Das Prinzip sei kurz erläutert: Ein nicht überlappendes Resonanzsignal eines Protons von einem Monosaccharidbaustein (in der Regel das anomere H-Atom) wird durch einen Gauß-Puls selektiv angeregt. Die dadurch erzeugte Magnetisierung wird durch einen anschließenden TOCSY-Schritt auf weitere Protonen desselben Zuckerbausteins verteilt. Nach dieser Vorbereitung wird das ROESY-Experiment durchgeführt, und man überträgt die Magnetisierung durch die dipolare Kopplung über den Raum auf jene Protonen der benachbarten Zuckerbausteine, die an der Verknüpfungsstelle gebunden sind. Dies führt zu interglycosidischen Korrelationssignalen zwischen den Protonen an der Verknüpfungsstelle.

Wir zeigen am Beispiel von Verbascosaponin **1** die Anwendung von selektiven 3D-TOCSY-ROESY-Messungen. Zur vollständigen Sequenzierung von **1** reichten zwei Experimente aus. Abbildung 1 zeigt das Spektrum, das erhalten wird, wenn das anomere Proton der Fucoseeinheit selektiv angeregt wird. Man findet drei interglycosidische Korrelationssignale a, b und c. Signal a belegt die Verknüpfung zwischen dem C1-Atom der Glucose-I-Einheit und dem C2-Atom des Fucosebausteins. An Position C3 der Fucose ist die Glucose-II-Einheit gebunden (Signal b); Fucose ist daher der Ausgangspunkt für eine Verzweigung der Zuckerkette. Sie ist über das anomere C-Atom an H3 des Aglycons (Signal c) gebunden. Die noch ausstehende Information über die Konstitution der Zuckerkette kann aus Abbildung 2 entnommen werden. Es wurde hier das anomere Proton der Glucose-II-Einheit selektiv angeregt und die Magnetisierung auf alle weiteren Protonen dieses Zuckers verteilt. Das Korrelationssignal a belegt, daß der Rhamnosebaustein an Position 4 der Glucose-II-Einheit gebunden ist. Signal b führt vom anomere-