

SYNTHESE VON MODIFIZIERTEN TETRASACCHARID-SEQUENZEN DER N-GLYCOPROTEINE*

HANS PAULSEN UND THOMAS PETERS

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

(Eingegangen am 6. Juni 1986; angenommen am 29. Juli 1986)

ABSTRACT

The tetrasaccharides *O*- α -D-mannopyranosyl-(1 \rightarrow 3)-*O*-[α -D-mannopyranosyl-(1 \rightarrow 6)]-*O*-(4-deoxy- β -D-lyxo-hexopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-2-acetamido-2-deoxy- α , β -D-glucopyranose (22) and *O*- α -D-mannopyranosyl-(1 \rightarrow 3)-*O*-[α -D-mannopyranosyl-(1 \rightarrow 6)]-*O*- β -D-talopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-2-acetamido-2-deoxy- α , β -D-glucopyranose (37), closely related to the tetrasaccharide core structure of *N*-glycoproteins, were synthesized. Starting with 1,6-anhydro-2,3-di-*O*-isopropylidene- β -D-mannopyranose, the glycosyl donors 3,6-di-*O*-acetyl-2-*O*-benzyl-2,4-dideoxy- α -D-lyxo-hexopyranosyl bromide (10) and 3,6-di-*O*-acetyl-2,4-di-*O*-benzyl- α -D-talopyranosyl bromide (30), were obtained in good yield. Coupling of 10 or 30 with 1,6-anhydro-2-azido-3-*O*-benzyl- β -D-glucopyranose to give, respectively, the disaccharides 1,6-anhydro-2-azido-3-*O*-benzyl-2-deoxy-4-*O*-(3,6-di-*O*-acetyl-2-*O*-benzyl-4-deoxy- β -D-lyxo-hexopyranosyl)- β -D-glucopyranose and 1,6-anhydro-2-azido-3-*O*-benzyl-2-deoxy-4-*O*-(3,6-di-*O*-acetyl-2,4-di-*O*-benzyl- β -D-talopyranosyl)- β -D-glucopyranose was achieved with good selectivity by catalysis with silver silicate. Simultaneous glycosylation of OH-3' and OH-6' of the respective disaccharides with 2-*O*-acetyl-3,4,6-tri-*O*-benzyl- α -D-mannopyranosyl chloride yielded tetrasaccharide derivatives, which were deblocked into the desired tetrasaccharides 22 and 37.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Tetrasaccharide *O*- α -D-Mannopyranosyl-(1 \rightarrow 3)-*O*-[α -D-mannopyranosyl-(1 \rightarrow 6)]-*O*-(4-desoxy- β -D-lyxo-hexopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-2-acetamido-2-desoxy- α , β -D-glucopyranose (22) und *O*- α -D-Mannopyranosyl-(1 \rightarrow 3)-*O*-[α -D-mannopyranosyl-(1 \rightarrow 6)]-*O*- β -D-talopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-2-acetamido-2-desoxy- α , β -D-glucopyranose (37), werden beschrieben. Die beiden Verbindungen leiten sich von der verzweigten Tetrasaccharid-"Core"-Struktur der *N*-Glycoproteine ab. Ausgehend von 1,6-Anhydro-2,3-di-*O*-isopropyliden- β -D-mannopyranose lassen sich die Glycosyl-

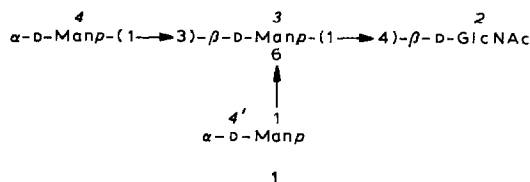
*LXXX. Mitteilung der Serie "Bausteine von Oligosacchariden". LXXIX., siehe Zit. 1.

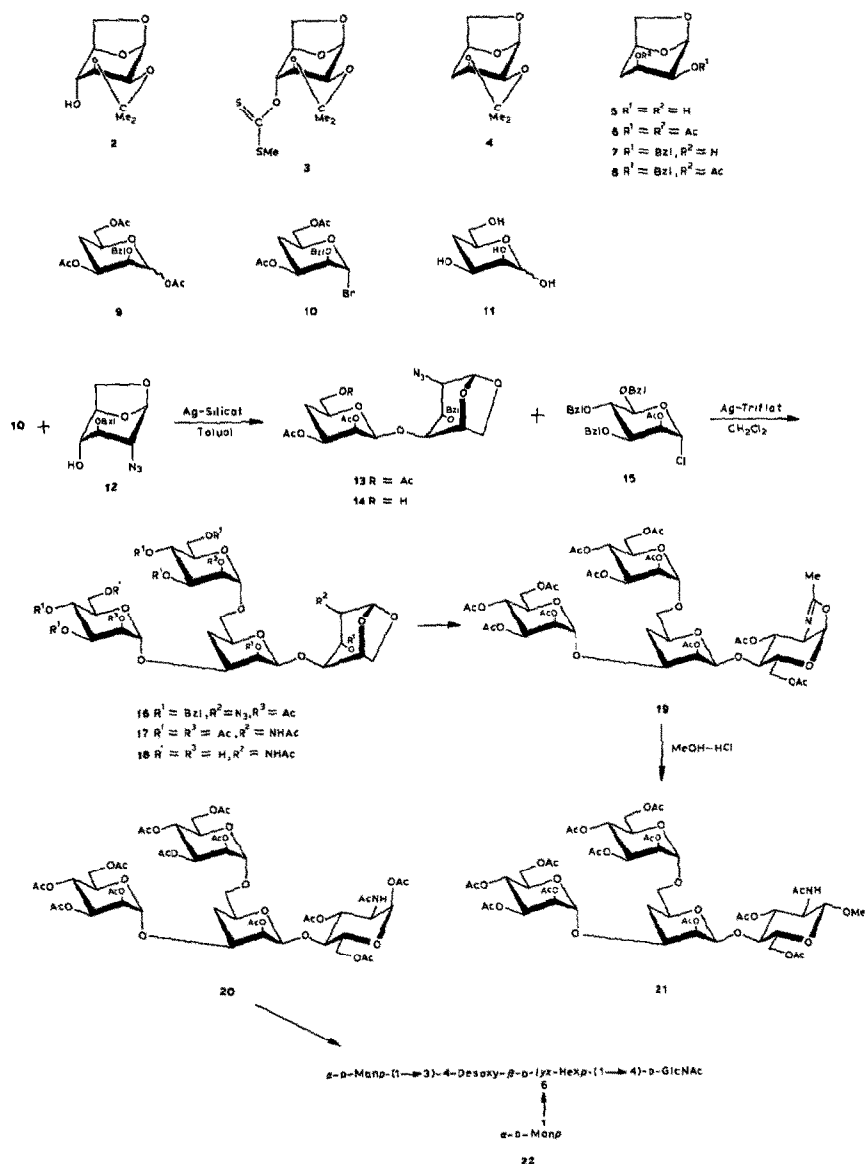
donatoren 3,6-Di-*O*-acetyl-2-*O*-benzyl-2,4-didesoxy- α -D-*lyxo*-hexopyranosylbromid (**10**) und 3,6-Di-*O*-acetyl-2,4-di-*O*-benzyl- α -D-talopyranosylbromid (**30**) in guter Ausbeute herstellen. Unter Silbersilikatkatalyse gelingt die β -glycosidische Verknüpfung von **10** und **30** mit 1,6-Anhydro-2-azido-3-*O*-benzyl- β -D-glucopyranose zu den Disaccharidderivaten 1,6-Anhydro-2-azido-3-*O*-benzyl-2-desoxy-4-*O*-(3,6-di-*O*-acetyl-2-*O*-benzyl-4-desoxy- β -D-*lyxo*-hexopyranosyl)- β -D-glucopyranose und 1,6-Anhydro-2-azido-3-*O*-benzyl-2-desoxy-4-*O*-(3,6-di-*O*-acetyl-2,4-di-*O*-benzyl- β -D-talopyranosyl)- β -D-glucopyranose mit guter Selektivität. Die simultane Glycosidierung der OH-3'- und OH-6' in den entsprechenden deacetylierten Disaccharidderivaten mit 2-*O*-Acetyl-3,4,6-tri-*O*-benzyl- α -D-mannopyranosylchlorid ergibt die Tetrasaccharidderivate. Nach Entblockierung erhält man die gewünschten Tetrasaccharide **22** und **37**.

EINFÜHRUNG

Eine Basisstruktur der "Core"-Kohlenhydratkette in *N*-Glycoproteinen stellt das folgende Tetrasaccharid **1** dar²: Die 2-Acetamido-2-desoxy- β -D-glucose-Einheit ist β -(1 \rightarrow 4)-glycosidisch an β -D-GlcPNAc-(1 \rightarrow 4)-Asn gebunden. Je nach Art der weiteren Verzweigung kennt man den mannosidischen und den Lactosamin-Typ². Eine Sonderstellung nehmen die „bisecting“-Strukturen ein, die ein β -D-(1 \rightarrow 4)-glycosidisch an die zentrale β -D-Mannose-Einheit geknüpfte zusätzliche β -D-GlcNAc-Einheit aufweisen. Bei Vorhandensein der „bisecting“-Einheit wird die Bindung der Kohlenhydratketten zu Proteinrezeptoren wie Lectinen und Enzymen deutlich gemindert³. Gleichzeitig wird durch den zusätzlichen Substituenten die bevorzugte Konformation der α -(1 \rightarrow 6)-glycosidisch gebundenen D-Mannose-Einheit erheblich verändert^{4,5}.

Von Interesse ist nun die Frage, welche Bedeutung die OH-4-Funktion und das Proton an C-4 der zentralen β -D-Mannose-Einheit für die weitere Biosynthese der Saccharide sowie für andere Rezeptorreaktionen haben⁶. Auch ist zu prüfen, ob Variationen am C-4 der β -D-Mannose-Einheit die Konformation des (1 \rightarrow 6)-glycosidisch gebundenen Seitenarms beeinflussen⁷. Wir haben daher zwei Tetrasaccharide synthetisiert, die Modifizierungen am C-4 der β -D-Mannose-Einheit aufweisen. Es sind dies die *O*- α -D-Mannopyranosyl-(1 \rightarrow 3)-*O*-[α -D-mannopyranosyl-(1 \rightarrow 6)]-*O*-(4-desoxy- β -D-*lyxo*-hexopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-2-acetamido-2-desoxy- α,β -D-glucopyranose (**22**) und *O*- α -D-Mannopyranosyl-(1 \rightarrow 3)-*O*-[α -D-mannopyranosyl-(1 \rightarrow 6)]-*O*- β -D-talopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-2-acetamido-2-desoxy- α,β -D-glucopyranose (**37**).





ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Synthese von $\alpha\text{-D-Manp-(1}\rightarrow\text{3)-[}\alpha\text{-D-Manp-(1}\rightarrow\text{6)]-4-desoxy-}\beta\text{-D-lyx-Hexp-(1}\rightarrow\text{4)-D-GlcNAc (22)}$. — An das Schutzgruppenmuster der für die bei der β -Glycosidsynthese der Einheit 4-Desoxy- $\beta\text{-D-lyx-hexp-(1}\rightarrow\text{4)-D-GlcNAc}$ einzusetzenden 4-Desoxy-D-lyxo-hexopyranose sind bestimmte Forderungen zu stellen. Die OH-2-Funktion muß einen nicht nachbargruppenaktiven Substituenten tragen und die

OH-3- und OH-6-Positionen müssen selektiv entblockierbar sein. Das Bromid **10** erfüllt diese Anforderungen. Zur Darstellung von **10** geht man von der 1,6-Anhydro-2,3-di-*O*-isopropyliden- β -D-mannopyranose (**2**) aus. Die Desoxygenierung am C-4 von **2** gelingt in guten Ausbeuten nach Barton und McCombie⁸, wobei die OH-freie Verbindung **2** zunächst in das entsprechende S-Methyldithiocarbonat **3** überführt und anschließend mit Tributylzinnhydrid zur desoxygenierten Verbindung **4** reduziert wird. Die Abspaltung der Isopropylidengruppe zum Diol **5** ist in 75%iger Essigsäure möglich. Zur Charakterisierung wird **5** in das Diacetat **6** überführt. Durch Acetolyse von **5** und anschließende alkalische Entacetylierung gelangt man zur freien 4-Desoxy-D-*lyxo*-hexopyranose (**11**).

Der Baustein **5** läßt sich auf phasentransferkatalytischem Wege mit hoher Regioselektivität und in guter Ausbeute (~80%) in das 2-*O*-benzylethergeschützte Derivat **7** überführen. In sehr geringen Mengen ist auch die an OH-3 veretherte Verbindung isolierbar. Die regioselektive Phasentransferbenzylierung hatte sich bereits bei der Darstellung einer entsprechend geschützten 1,6-Anhydro- β -D-mannose-Verbindung bewährt⁹.

Die OH-3-Gruppe in **7** kann leicht acetyliert werden, wobei **8** entsteht. Die saure Acetolyse von **8** mit Acetanhydrid-Trifluoressigsäure verläuft rasch und liefert unter Ringöffnung das Acetat **9**. Dabei entsteht überwiegend das α -D-Anomere von **9** (α : β ~ 13:1). Für die Überführung von **9** in das Glycosylbromid **10** erweist sich die Bromierung mit Titanatetrabromid in Dichlormethan-Ethylacetat 9:1 als die Methode der Wahl. Eine dünnschichtchromatographische Kontrolle des Reaktionsverlaufs ist nur schwer möglich, da das Bromid **10** extrem hydrolyseempfindlich ist. Eine ¹H-n.m.r.-spektroskopische Bestimmung der Reaktionsdauer ist jedoch ohne weiteres durchführbar. Auf Grund der Hydrolyseempfindlichkeit wird **10** stets unmittelbar vor der Glycosidsynthese hergestellt.

Als Glycosylakzeptor für die β -D-1,2-*cis*-glycosidische Verknüpfung wird die 1,6-Anhydro-2-azido-3-*O*-benzyl- β -D-glucopyranose¹⁰ (**12**) gewählt, da die OH-4-Gruppe in **12** nach bisherigen Befunden eine hohe Reaktivität aufweist⁹. Dies läßt einen hohen Anteil an β -D-Glycosid bei der Verknüpfungsreaktion erwarten. Als heterogener Katalysator wird Silbersilikat¹¹ eingesetzt. Die Glycosidierungsversuche zeigen, daß Toluol als Lösungsmittel in diesem Fall eine wesentlich bessere β -D-Selektivität als Dichlormethan gewährleistet. Bei einer Ausbeute von 75% β -D-Glycosid **13** wird eine Selektivität von α -D-Glycosid : β -D-Glycosid wie 1:8 erreicht. Die Bestimmung der anomeren Konfiguration¹² im Disaccharid **13** gelingt zweifelsfrei durch Aufnahme eines gekoppelten ¹³C-n.m.r.-Spektrums nach dem gated-decoupling-Verfahren: Es wird ein Wert ¹*J*_{C-1',H-1'} von 154.2 Hz gemessen.

Da die gleichzeitige α -D-Glycosidierung mehrerer Hydroxylfunktionen mit D-Mannosyl-Resten bisher erfolgreich durchgeführt worden ist^{13,14}, wird zur Darstellung von **16** das Diol **14**, das durch Zemplén-Verseifung quantitativ aus **13** erhalten wird, als Glycosylakzeptor eingesetzt. Bei der Synthese der Tetrasaccharid-''Core''-Struktur hat sich Silbertriflat-Tetramethylharnstoff als hervorragendes Katalysatorsystem bei der α -D-Glycosidierung erwiesen¹⁴. Daher wird auch für die

Glycosidsynthese zu **16** dieser Katalysator eingesetzt. Als Glycosyldonor wird das bekannte Glycosylhalogenid¹⁵ verwendet. Die Umsetzung des Diols **14** zum Tetrasaccharid **16** gelingt mit guten Ausbeuten bei Raumtemperatur. Die anomeren Konfigurationen werden durch Aufnahme eines gekoppelten ¹³C-n.m.r.-Spektrums aufgeklärt¹². Die Kopplungskonstanten ¹J_{C-1,H-1} betragen 169.5 Hz für die α-(1→6)-gebundene-D-Mannose-Einheit und 168.1 für die α-(1→3) gebundene D-Mannose-Einheit, was in beiden Fällen eindeutig für die α-D-glycosidische Bindung spricht.

Die Hydrierung des Tetrasaccharids **16** in Gegenwart von Palladiumkohle und Acetanhydrid in Methanol-1,4-Dioxan bei 1.0–2.0 MPa Wasserstoff-Druck und anschließende Nachacetylierung liefert in guter Ausbeute die peracetylierte Verbindung **17**. Die ¹H- und ¹³C-n.m.r.-Spektren von **17** lassen sich unter Zuhilfenahme der homonuklearen und heteronuklearen 2D-Korrelationsspektroskopie vollständig zuordnen. Nach Deacetylierung wird das vollständig entblockierte Tetrasaccharid **18** in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten.

Bei der sauren Acetolyse der Verbindung **17** werden zwei Produkte im Verhältnis 3:1 isoliert, von denen das Hauptprodukt das α-Acetat **20** ist. Bei dem Nebenprodukt handelt es sich nicht um das erwartete β-Acetat sondern um das Oxazolin **19**. Dies kann zweifelsfrei durch die Aufnahme eines H,H-COSY-Spektrums nachgewiesen werden. Es wird eine skalare Kopplung zwischen der Methylgruppe des Oxazolinrings und H-2 der 2-Acetamido-2-desoxy-D-glucose-Einheit beobachtet. Das Oxazolin **19** läßt sich auch mit Methanol-Salzsäure quantitativ in das Methyl-β-D-glycosid **21** überführen.

Das ¹H-n.m.r.-Spektrum des α-Acetates **20** weist insofern eine Besonderheit auf, als alle Resonanzen der zentralen 4-Desoxy-β-D-*lyxo*-hexopyranose-Einheit starke Linienverbreiterungen zeigen [(²H₆)-Benzol, Raumtemp.]. Da als Ursache des Phänomens konformative Eigenschaften der Verbindung **20** in Frage kommen, werden ¹H-n.m.r.-Spektren in (²H₈)Toluol in einem Temperaturbereich von ~220–~350°K aufgenommen. Bei sehr tiefen Temperaturen lassen sich auf Grund extremer Linienverbreiterungen keine auswertbaren Spektren mehr beobachten, während die Temperaturerhöhung zu deutlich schärferen Signalen für die 4-Desoxy-β-D-*lyxo*-hexopyranose-Einheit führt. Die Ursache des beobachteten Effektes bleibt vorerst ungeklärt. Man kann vermuten, daß ein Konformerengleichgewicht dabei eine Rolle spielt.

Die Entblockierung des α-Acetates **20** zum gewünschten Tetrasaccharid **22** gelingt unter schwach basischen Bedingungen mit Kaliumcarbonat in Methanol bei 0°. Hierbei erfolgt keine Epimerisierung der 2-Acetamido-2-desoxy-D-glucose-Einheit zur D-*manno*-Konfiguration. Auf diese leicht eintretende Nebenreaktion muß besonders geachtet werden.

Synthese von α-D-Manp-(1→3)-[α-D-Manp-(1→6)]-β-D-Talp-(1→4)-α,β-D-GlcNAc (37). — Für die β-1,2-*cis*-glycosidische Verknüpfung der D-Talose-Einheit gelten die gleichen Forderungen an das Schutzgruppenmuster wie für die 4-Desoxy-D-*lyxo*-hexopyranose-Einheit. Als Ausgangsverbindung wird das 1,6-Anhydro-

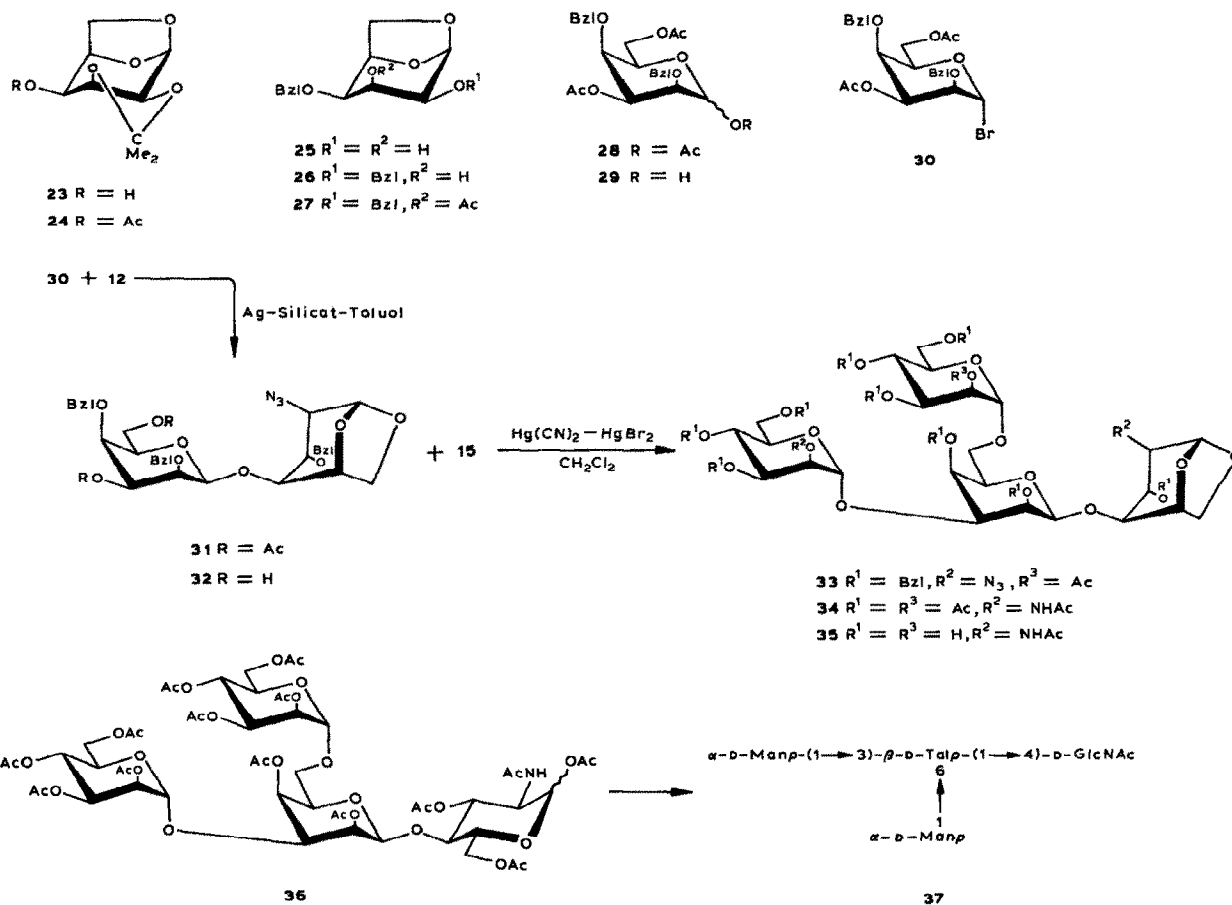
Derivat **2** eingesetzt, bei dem die Konfiguration am C-4 invertiert werden muß. Als beste Methode bietet sich die Oxidation des Alkohols **2** zum Keton und die anschließende stereoselektive Reduktion mit Natriumboratan in ethanolischer Lösung zum Talose-Derivat **23** an¹⁶. In der vorliegenden Arbeit wird als Oxidationsmittel Dimethylsulfoxyd mit Oxalylchlorid als Aktivator benutzt¹⁷. Das erhaltene Keton wird unmittelbar in guter Ausbeute zu **23** reduziert. Um ein möglichst reaktives Glycosylhalogenid zu erhalten, wird die OH-4-Gruppe der 1,6-Anhydro-Talose **23** mit einer Benzyletherfunktion unter Bildung von **24** geschützt. Nach Abspaltung der Isopropylidenschutzgruppe in **24** zum Derivat **25** und Phasentransferbenzylieung kann nach Acetylierung der OH-3-Gruppe in **26** 3-O-Acetyl-1,6-anhydro-2,4-di-O-benzyl- β -D-talose (**27**) erhalten werden. Die bei der Phasentransfer-Benzylieung als Nebenprodukt anfallende an OH-3 veretherte Verbindung entsteht nur in sehr geringen Mengen. Die saure Acetolyse von **27** mit Acetanhydrid-Trifluoressigsäure führt ausschließlich zum α -Acetat **28**.

Die direkte Herstellung des Bromids **31** aus dem α -Acetat **29** erweist sich als äußerst schwierig. Daher wird der Weg über die OH-1-freie Verbindung **29** gewählt, die eine Bromierung mit dem Vilsmeier-Reagenz unter sehr milden Bedingungen gestattet¹⁸. Die selektive Deacetylierung der OH-1-Position in **28** gelingt mit Methanol-Triethylamin. Versuche mit Piperidin in Oxolan führen zu einer Reihe von Nebenprodukten. Das mit Hilfe des Vilsmeier-Reagenz aus **29** hergestellte Bromid **30** erweist sich als außerordentlich hydrolyseempfindlich, so daß für eine vollständige Umsetzung notwendige Reaktionsdauer ¹H-n.m.r.-spektroskopisch bestimmt werden muß. Das Glycosylhalogenid **29** wird stets unmittelbar vor einer Glucosidsynthese dargestellt.

Die Verknüpfung des Bromids **30** mit dem Aglycon **11** erfolgt unter Silber-silikatkatalyse in Toluol. Bei einer Ausbeute von 60% β -D-Glycosid **31** ergibt sich eine Selektivität von β -: α -D-Glycosid wie 5:1. Die anomere Konfiguration der D-Talose-Einheit in **31** wird über die Kopplungskonstante ¹J_{C-1',H-1'} bestimmt¹². Der gemessene Wert von 152.6 Hz spricht eindeutig für das β -D-Disaccharid **31**. Durch Zemplén-Verseifung kann das für die Tetrasaccharidsynthese geeignete Disaccharid **32** in nahezu quantitativer Ausbeute gewonnen werden.

Ausgehend von den guten Erfahrungen mit Silbertriflat-Tetramethylharnstoff als Katalysatorsystem bei der Darstellung des Tetrasaccharidderivates **16** werden erste Glycosidierungsversuche zur simultanen Verknüpfung der OH-3'- und OH-6'-Funktion im Disaccharidderivat **32** ebenfalls mit diesem Katalysatorsystem in Dichlormethan durchgeführt. Es stellt sich jedoch heraus, daß auch bei Einsatz eines großen Überschusses an Glycosylhalogenid **20** kaum höhere Ausbeuten als ~15% erzielt werden können. Daher wurde ein Quecksilbercyanid-Quecksilberbromid-Gemisch (1:1) als ein milderer Katalysatorsystem eingesetzt und hiermit eine deutliche Ausbeuteverbesserung erzielt. Die Synthese von **33** ist unter diesen Bedingungen mit ~55–60% Ausbeute durchführbar.

Durch katalytische Hydrierung von **33** in Gegenwart von Palladiumkohle und Acetanhydrid in Methanol-1,4-Dioxan bei 1.0–2.0 MPa Wasserstoff-Druck



mit anschließender Nachacetylierung ist das peracetylierte Tetrasaccharidderivat **34** in guter Ausbeute darstellbar. Die basische Deacetylierung des Tetrasaccharidderivates **24** mit Natriummethanolat in Methanol ergibt in quantitativer Ausbeute die entblockierte Verbindung **35**. Durch saure Acetolyse des Tetrasaccharidderivates **34** ist das Acetat **36** zugänglich. Eine Oxazolinbildung kann in diesem Fall nicht beobachtet werden. Bei der ^1H -n.m.r.-spektroskopischen Untersuchung des α -D-Anomeren von **36** zeigt sich wieder das Phänomen der Linienverbreiterung, wie es auch schon für das entsprechende α -Acetat **20** beobachtet worden ist. Durch Deacetylierung von **36** mit Kaliumcarbonat in Methanol gelangt man zum entblockierten Tetrasaccharid **37**, das sich nach der n.m.r.-spektroskopischen Analyse als einheitlich erweist.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Methoden. — Schmelzpunkte: Mettler Schmelzpunktsbestimmungsgerät FP 61, unkorrigiert. Optische Drehungen: Perkin-Elmer Polarimeter 241 oder 243 in 10 cm Küvetten bei 589 nm. ^1H -n.m.r.-Spektren: Bruker WM 400 oder WM 270. Innerer Standard Tetramethylsilan. Die Kopplungskonstanten wurden erster Ordnung ausgewertet. Die bei 1,6-Anhydroverbindungen auftretenden Kopplungen von 0.4–1.4 Hz wurden im allgemeinen nicht berücksichtigt. ^{13}C -N.m.r.-Spektren: Bruker WM 400 bei 100.63 MHz. Alle Reaktionen wurden dünn-schichtchromatographisch auf Kieselgel-Fertigfolie (Merck, GF₂₅₄) verfolgt. Detektion: Ethanol-H₂SO₄ 10:1 (v/v) und anschließende Wärmebehandlung. Säulenchromatographische Trennungen: Kieselgel 60 (70–230 mesh) bei Normaldruck, Kieselgel 60 (230–400 mesh) bei Mitteldruck. Alle Glycosidsynthesen wurden in einer N₂-Atmosphäre unter strengstem Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Außerdem wurde bei Silbersalzkatalyse unter Lichtausschluß in Braunglaskolben gearbeitet. Sämtliche Lösungsmittel, die verwendet wurden, waren absolut wasserfrei und wurden über Molekularsieb aufbewahrt.

1,6-Anhydro-2,3-di-O-isopropyliden- β -D-mannopyranosyl-4-(S-methyldithiocarbonat) (3). — Einer Lösung von 1,6-Anhydro-2,3-di-O-isopropyliden- β -D-mannopyranose (**2**; 30.0 g, 148.4 mmol) in Oxolan (400 mL) werden entöltes NaH-Pulver (6.0 g, 250.0 mmol) und Imidazol (25 mg) zugesetzt. Es wird 3 h unter Rückfluß gerührt. Danach werden zuerst CS₂ (60 mL) und nach 1 h bei Rückfluß Methyljodid (60 mL) zum Ansatz gegeben. Es wird noch 1 h bei Rückfluß gerührt (d.c.: Toluol-Ethylacetat 3:1, v/v) und dann Essigsäure zugegeben, bis die Lösung aufklärt und tiefrot ist. Es wird *in vacuo* eingeeengt und dreimal mit Toluol aufgenommen und codestilliert. Der Rückstand wird in Dichlormethan (400 mL) aufgenommen und mit halbgesättigter NaCl-Lösung ausgeschüttelt. Die organische Phase wird eingeeengt und säulenchromatographisch gereinigt (Toluol-Ethylacetat 15:1, v/v); Ausb. 39 g (90%), Schmp. 117°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -106.0^\circ$ (c 3.8, Chloroform); ^1H -n.m.r. (400 MHz, CDCl₃): δ 5.81 (s, 1 H, H-1), 5.41 (d, 1 H, $J_{2,3}$ 3.0 Hz, H-2), 4.75 (ddd, 1 H, $J_{4,5}$ 3.0 Hz, H-5), 4.28 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 6.4 Hz, H-4), 4.13 (dd, 1 H, H-3),

4.08 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 1.5 Hz, $J_{5a,6b}$ 7.5 Hz, H-6a), 3.81 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 6.4 Hz, H-6b), 2.61 (s, 3 H, SCH₃), 1.56 (s, 3 H, CH₃), 1.33 (s, 3 H, CH₃).

Anal. Ber. für C₁₁H₁₆O₅S₂ (292.4): C, 45.19; H, 5.52; S, 21.93. Gef.: C, 45.11; H, 5.59; S, 21.80.

1,6-Anhydro-4-desoxy-2,3-di-O-isopropyliden-β-D-lyxo-hexopyranose (4). — Das *S*-Methyldithiocarbonat 3 (10 g, 34.2 mmol) wird zusammen mit Tributylzinnhydrid (15 g, 51.5 mmol) in Toluol (100 mL) unter N₂-Schutzgasatmosphäre 24 h bei Rückfluß gerührt (d.c.: Toluol-Ethylacetat 6:1, v/v). Daraufhin wird die Lösung *in vacuo* eingeeengt und durch Säulenchromatographie an Kieselgel (400 g) gereinigt (Toluol-Ethylacetat 12:1 → 9:1, v/v); Ausb. 4.5 g (88%); Schmp. 126°, $[\alpha]_D^{20}$ –18.7° (c 0.7, Chloroform); ¹H-n.m.r. (270 MHz, CDCl₃): δ 5.32 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 2.7 Hz, H-1), 4.49 (m, 1 H, H-3), 4.35 (m, 1 H, H-5), 4.04 (d, 1 H, $J_{6a,6b}$ 7.4 Hz, H-6a), 3.95 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 6.0 Hz, H-2), 3.73 (m, 1 H, $J_{5,6b}$ 4.8 Hz, H-6b), 2.27 (m, 1 H, H-4a), 2.09 (d, 1 H, $J_{4a,4b}$ 14.0 Hz, H-4b), 1.56 (s, 3 H, CH₃), 1.33 (s, 3 H, CH₃).

Anal. Ber. für C₉H₁₄O₄ (186.2): C, 58.05; H, 7.58. Gef.: C, 57.87; H, 7.31.

1,6-Anhydro-4-desoxy-β-D-lyxo-hexopyranose (5). — Die Isopropylidenverbindung 4 (5 g, 26.8 mmol) wird 48 h bei 40° in Essigsäure (75%, 100 mL) heftig gerührt (d.c.: Toluol-Ethanol 2:1, v/v). Nach Beendigung der Reaktion wird im Hochvakuum eingeeengt und der Rückstand mehrmals mit Toluol codestilliert. Das Produkt kristallisiert aus Aceton-Hexan; Ausb. 3.8 g (97%); Schmp. 65°, $[\alpha]_D^{20}$ –66.2° (c 0.9, Chloroform); ¹H-n.m.r. (270 MHz, CDCl₃): δ 5.36 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 1.9 Hz, H-1), 4.50 (m, 1 H, H-5), 4.25 (d, 1 H, $J_{6a,6b}$ 6.8 Hz, H-6a), 3.98 (m, 1 H, H-3), 3.72 (m, 1 H, $J_{5,6b}$ 5.2 Hz, H-6b), 3.65 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 5.2 Hz, H-2), 2.17 (m, 1 H, H-4a), 2.01 (d, 1 H, $J_{4a,4b}$ 15.1 Hz, H-4b).

Anal. Ber. für C₆H₁₀O₄ (146.1): C, 49.31; H, 6.90. Gef.: C, 49.14; H, 6.70.

2,3-Di-O-acetyl-1,6-anhydro-4-desoxy-β-D-lyxo-hexopyranose (6). — Verbindung 5 (100 mg, 0.68 mmol) wird in Pyridin (10 mL) gelöst und mit Acetanhydrid (5 mL) versetzt (d.c.: Toluol-Ethylacetat 3:1, v/v). Nach 4 h wird Wasser (2 mL) zugegeben und nach weiteren 0.5 h im Hochvakuum eingeeengt. Es wird dreimal mit Toluol codestilliert und der verbleibende Sirup durch Säulenchromatographie an Kieselgel (5 g) gereinigt (Toluol-Ethylacetat 4:1, v/v); Ausb. 156 mg (95%), Sirup, $[\alpha]_D^{20}$ –66.0° (c 0.6, Chloroform); ¹H-n.m.r. (270 MHz, CDCl₃): δ 5.44 (m, 1 H, H-3), 5.39 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 1.7 Hz, H-1), 4.90 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 5.0 Hz, H-2), 4.56 (m, 1 H, H-5), 4.26 (d, 1 H, $J_{6a,6b}$ 7.0 Hz, H-6a), 3.85 (m, 1 H, $J_{5,6b}$ 5.2 Hz, H-6b), 2.34 (m, 1 H, H-4a), 1.92 (d, 1 H, $J_{4a,4b}$ 15.4 Hz, H-4b), 2.16 (s, 3 H, OAc), 2.10 (s, 3 H, OAc).

Anal. Ber. für C₁₀H₁₄O₆ (230.2): C, 52.17; H, 6.13. Gef.: C, 52.23; H, 6.01.

4-Desoxy-α,β-D-lyxo-hexopyranose (11). — Das 1,6-Anhydro-Derivat 6 (100 mg, 0.43 mmol) wird in Acetanhydrid (4 mL) gelöst. Unter Rühren wird Trifluoressigsäure (0.2 mL) zugegeben (d.c.: Toluol-Ethylacetat 3:1, v/v). Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. wird mit Toluol (5 mL) verdünnt und im Hochvakuum eingeeengt. Es wird noch viermal mit Toluol codestilliert. Der verbleibende Sirup wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Toluol-Ethylacetat 3:1, v/v). Das erhal-

tene α,β -Gemisch wird in Methanol (5 mL) gelöst und mit 1.0M Natriummethoxidlösung (0.05 mL) ersetzt. Nach 12 h ist die Reaktion beendet (d.c.: Chloroform-Methanol-Wasser 5:4:1, v/v/v). Man neutralisiert mit Amberlite IR-120 (H^+) Ionenaustauscher und filtriert. Es wird über Sephadex LH-20-Methanol gereinigt; Ausb. 67 mg (95%); Sirup, $[\alpha]_D^{20} + 17.7^\circ$ (c 1.7, Methanol). Das 1H -n.m.r.-Spektrum zeigt ein Verhältnis $\alpha:\beta$ wie 1.6:1.

Anal. Ber. für $C_6H_{12}O_3$ (164.2): C, 43.90; H, 7.37. Gef.: C, 43.23; H, 7.22.

α -D-Anomer. 1H -n.m.r. (400 MHz, D_2O): δ 5.21 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 2.0 Hz, H-1), 4.09 (ddd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.0, $J_{3,4a}$ 5.3, $J_{3,4b}$ 11.4 Hz, H-3), 4.04 (m, 1 H, H-5), 3.77 (dd, 1 H, H-2), 3.69–3.56 (m, 2 H, H-6a,6b), 1.73–1.43 (m, 2 H, H-4a,4b); ^{13}C -n.m.r. (100 MHz, D_2O): δ 95.45 (C-1), 69.71 (C-5), 69.60 (C-2), 65.59 (C-3), 65.03 (C-6), 30.00 (C-4).

β -D-Anomer. 1H -n.m.r. (400 MHz, D_2O): δ 4.74 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 1.2 Hz, H-1), 3.89 (ddd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.0, $J_{3,4a}$ 5.3, $J_{3,4b}$ 11.8 Hz, H-3), 3.82 (dd, 1 H, H-2), 3.69–3.56 (m, 3 H, H-5,6a,6b); ^{13}C -n.m.r. (100 MHz, D_2O): δ 94.83 (C-1), 73.46 (C-5), 70.76 (C-2), 68.88 (C-3), 64.73 (C-6), 29.39 (C-4).

1,6-Anhydro-2-O-benzyl-4-desoxy- β -D-lyxo-hexopyranose (7). — Die 2,3-di-OH-Verbindung **5** (5 g, 34.2 mmol) wird in Dichlormethan (100 mL) gelöst. Es werden Benzylbromid (6.2 g, 36.2 mmol), NaOH-Lösung (20%, 100 mL) und Tetrabutylammoniumbromid (500 mg) zugegeben. Bei Raumtemp. wird 2 d turbulent gerührt (d.c.: Toluol-Ethylacetat 3:1, v/v). Nach Beendigung der Reaktion wird dem Ansatz Methanol (5 mL) zugesetzt und noch 2 h kräftig gerührt. Die wäßrige Phase wird dreimal mit Dichlormethan (50 mL) gewaschen. Man engt die vereinigten organischen Phasen im Hochvakuum ein und reinigt den Sirup durch Säulenchromatographie an Kieselgel (400 g) (Toluol-Ethylacetat 3:1, v/v); Ausb. 7.1 g (88%), Sirup $[\alpha]_D^{20} - 41.8^\circ$ (c 1.1, Chloroform); 1H -n.m.r. (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.50–7.22 (m, 5 H, Ph), 5.40 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 1.8 Hz, H-1), 5.21 (d, 1 H, J 12.0 Hz, CHPh), 5.10 (d, 1 H, CHPh), 4.47 (m, 1 H, H-3), 4.33 (d, 1 H, $J_{6a,6b}$ 6.8 Hz, H-6a), 4.18 (m, 1 H, H-5), 3.71 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 5.4 Hz, H-6b), 3.43 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 4.9 Hz, H-2), 3.12 (d, 1 H, $J_{3,OH}$ 2.5 Hz, OH), 2.25–2.02 (m, 2 H, H-4a,4b).

Anal. Ber. für $C_{13}H_{16}O_4$ (236.3): C, 66.09; H, 6.83. Gef.: C, 66.22; H, 6.52

3-O-Acetyl-1,6-anhydro-2-O-benzyl-4-desoxy- β -D-lyxo-hexopyranose (8). — Verbindung **7** (5 g, 21.2 mmol) wird in Pyridin (100 mL) und Acetanhydrid (50 mL) gelöst. Man gibt Dimethylaminopyridin (25 mg) zu und rührt 24 h bei 40° (d.c.: Toluol-Ethylacetat 3:1, v/v). Es wird Wasser (10 mL) zum Ansatz gegeben und nach 0.5 h Rühren im Hochvakuum eingengt. Nach dreimaligem Codestillieren mit Toluol wird der verbleibende Sirup säulenchromatographisch an Kieselgel (250 g) gereinigt (Toluol-Ethylacetat 3:1, v/v); Ausb. 5.1 g (86%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} + 0.6^\circ$ (c 0.8, Chloroform); 1H -n.m.r. (270 MHz, $CDCl_3$): δ 7.45–7.22 (m, 5 H, Ph), 5.49 (m, 1 H, H-3), 5.37 (dd, 1 H, H-1), 4.65 (d, 1 H, J 12.4 Hz, CHPh), 4.48 (m, 1 H, H-5), 4.49 (d, 1 H, CHPh), 4.21 (d, 1 H, $J_{6a,6b}$ 6.9 Hz, H-6a), 3.81 (ddd, 1 H, $J_{5,6b}$ 5.2 Hz, H-6b), 3.46 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 1.8, $J_{2,3}$ 5.0 Hz, H-2), 2.21 (m, 1 H, H-4a), 2.15 (s, 3 H, OAc), 1.87 (d, 1 H, $J_{4a,4b}$ 15.4 Hz, H-4b).

Anal. Ber. für $C_{15}H_{18}O_5$ (287.3): C, 64.74; H, 6.52. Gef.: C, 64.23; H, 6.34.

1,3,6-Tri-O-acetyl-2-O-benzyl-4-desoxy- α,β -D-lyxo-hexopyranose (9). — Die 1,6-Anhydroverbindung **8** (7.5 g, 26.9 mmol) wird 2 h bei Raumtemp. in Acetanhydrid (40 mL) und Trifluoressigsäure (2 mL) gerührt (d.c.: Toluol-Ethylacetat 3:1, v/v). Dann wird mit Toluol (20 mL) verdünnt um in Hochvakuum eingengt. Es wird noch dreimal mit Toluol codestilliert und der erhaltene Sirup säulenchromatographisch an Kieselgel (450 g) gereinigt (Toluol-Ethylacetat 3:1, v/v); Ausb. 7.8 g α - und 0.6 g β -Anomer (82%), Sirup.

Anal. Ber. für $C_{19}H_{24}O_8$ (380.4): C, 59.99; H, 6.36. Gef.: C, 59.21; H, 6.21.

α -D-Anomer. $[\alpha]_D^{20} + 11.3^\circ$ (c 1.8, Chloroform); $^1\text{H-n.m.r.}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7.37–7.02 (m, 5 H, Ph), 6.48 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 1.8 Hz, H-1), 5.19 (ddd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.0, $J_{3,4b}$ 4.4, $J_{3,4a}$ 12.2 Hz, H-3), 4.50 (d, 1 H, J 12.0 Hz, CHPh), 4.36 (d, 1 H, CHPh), 4.07 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 6.8, $J_{6a,6b}$ 12.4 Hz, H-6a), 4.06–3.93 (m, 2 H, H-5,6b), 3.67 (dd, 1 H, H-2), 2.14 (ddd, 1 H, $J_{4a,4b}$ 12.2, $J_{4a,5}$ 12.2 Hz, H-4a), 1.69 (s, 3 H, OAc), 1.66 (ddd, 1 H, H-4b), 1.62 (s, 3 H, OAc), 1.54 (s, 3 H, OAc).

β -D-Anomer. $[\alpha]_D^{20} - 22.7^\circ$ (c 0.6, Chloroform); $^1\text{H-n.m.r.}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7.45–7.15 (m, 5 H, Ph), 5.63 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 1.0 Hz, H-2), 4.90 (ddd, 1 H, $J_{2,3}$ 2.8, $J_{3,4a}$ 12.0, $J_{3,4b}$ 4.9 Hz, H-3), 4.82 (d, 1 H, J 11.9 Hz, CHPh), 4.72 (d, 1 H, CHPh), 4.24–4.09 (m, 2 H, H-6a,6b), 3.87 (dd, 1 H, H-2), 3.83 (dddd, 1 H, $J_{4a,5}$ 11.8, $J_{4b,5}$ 2.2, $J_{5,6}$ 5.8, $J_{5,6}$ 4.3 Hz, H-5), 2.10 (s, 3 H, OAc), 2.07 (s, 3 H, OAc), 1.97 (ddd, 1 H, H-4a), 1.77 (ddd, 1 H, $J_{4a,4b}$ 12.4 Hz, H-4b).

1,6-Anhydro-2-azido-3-O-benzyl-2-desoxy-4-O-(3,6-di-acetyl-2-O-benzyl-4-desoxy- α - und β -D-lyxo-hexopyranosyl)- β -D-glucopyranose (13). — Das Acetat **9** g, 2.63 mmol) wird in Dichlormethan (9 mL) und Ethylacetat (1 mL) gelöst. Dem Ansatz wird eine Lösung von TiBr_4 (2.0 g, 5.43 mmol) in Dichlormethan (18 mL) und Ethylacetat (2 mL) zugesetzt. Nach 15 min bei Raumtemperatur ist die Umsetzung zum Halogenid **10** beendet (d.c.: Toluol-Ethylacetat 3:1, v/v); $^1\text{H-n.m.r.}$ (400 MHz, C_6D_6): δ 6.45 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 1.2 Hz, H-1). Unter kräftigem Rühren wird nach Verdünnen mit Toluol (30 mL) wasserfreies Natriumacetat bis zur Entfärbung des Ansatzes zugegeben. Es wird filtriert, das Filtrat *in vacuo* eingengt und der Rückstand in Toluol (10 mL) aufgenommen.

Dann wird die Komponente **12** (400 mg, 1.44 mmol) zusammen mit Ag_2SiO_4 (1 g) und pulverisiertem Molekularsieb 4A (1 g) 1 h in Toluol (10 mL) bei Raumtemperatur gerührt. Es wird auf -10° gekühlt und die Lösung des Bromides **10** innerhalb von 3 h zugetropft (d.c.: Toluol-Aceton 10:1, v/v, zweifach entwickelt). Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird noch 1 h gerührt und aufgearbeitet. Dazu wird mit Toluol (30 mL) verdünnt, über Celite filtriert und *in vacuo* eingengt. Die Substanzen werden durch Säulenchromatographie getrennt (Toluol-Aceton 10:1, v/v).

β -D-Glycosid. Ausb. 645 mg (75%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} - 53.2^\circ$ (c 1.2, Chloroform); $^1\text{H-n.m.r.}$ (400 MHz, C_6D_6): δ 7.72–6.90 (m, 10 H, 2 Ph), 5.41 (s, 1 H, H-1), 5.14 (d, 1 H, J 12.2 Hz, CHPh), 4.86 (d, 1 H, CHPh), 4.69 (ddd, 1 H, $J_{2',3'}$ 2.8, $J_{3',4'a}$ 12.2, $J_{3',4'b}$ 4.8 Hz, H-3'), 4.39 (d, 1 H, J 11.8 Hz, CHPh), 4.28 (d, 1 H, CHPh), 4.21 (d, 1

H, $J_{1',2'}$ 1.3 Hz, H-1'), 4.20 (m, 1 H, H-5), 4.00 (d, 2 H, H-6'a,6'b), 3.85 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 1.0, $J_{6a,6b}$ 7.1 Hz, H-6a), 3.85 (dd, 1 H, H-2'), 3.85 (s, 1 H, H-3), 3.62 (s, 1 H, H-4), 3.45 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 6.1 Hz, H-6b), 3.19 (m, 1 H, H-5'), 3.05 (s, 1 H, H-2), 2.01 (dddd, 1 H, $H_{4'a,4'b}$ 12.3, $J_{4'a,5'}$ 12.0 Hz, H-4'a), 1.68 (s, 3 H, OAc), 1.57 (s, 3 H, OAc), 1.43 (m, 1 H, H-4'b); ^{13}C -n.m.r. (100 MHz, C_6D_6): δ 101.55 (d, 1 C, $J_{\text{C-1},\text{H-1}}$ 176.7 Hz, C-1), 100.62 (d, 1 C, $J_{\text{C-1'},\text{H-1'}}$ 154.19 Hz, C-1').

Anal. Ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{O}_{10}$ (597.6): C, 60.29; H, 5.90; N, 7.03. Gef.: C, 60.15; H, 5.87; N, 6.98.

α -D-Glycosid. Ausb. 81 mg (9%), Sirup, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 42.2^\circ$ (c 1.7, Chloroform).

Anal. Ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{O}_{10}$ (597.6): C, 60.29; H, 5.90; N, 7.03. Gef.: C, 60.02; H, 5.67; N, 6.99.

O-(2-O-Acetyl-3,4,6-tri-O-benzyl- α -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 3)-O-[(2-O-acetyl-3,4,6-tri-O-benzyl- α -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 6)]-O-(2-O-benzyl-4-desoxy- β -D-lyxo-hexopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-1,6-anhydro-2-azido-3-O-benzyl-2-desoxy- β -D-glucopyranose (16). — Das Disaccharidderivat 13 (250 mg, 0.42 mmol) wird in Methanol (5 mL) gelöst und mit 1.0M Natriummethoxidlösung (0.05 mL) versetzt. Es wird 2 h bei Raumtemp. gerührt (d.c.: Toluol-Ethanol 2:1, v/v). Nach Beendigung der Reaktion wird mit Amberlite IR-120 (H^+) Ionenaustauscher neutralisiert, filtriert und *in vacuo* eingeeengt. Das erhaltene Diol 14 wird noch dreimal mit Toluol codestilliert, bevor es in Dichlormethan (10 mL) gelöst wird. Die Lösung wird mit AgSO_3CF_3 (600 mg, 2.34 mmol) und Tetramethylharnstoff (0.2 mL, 1.83 mmol) verrührt. Anschließend wird das Glycosylhalogenid 15 (1.0 g, 1.96 mmol) gelöst in Dichlormethan (10 mL) innerhalb von 3 h zugetropft. Es wird 1 d bei Raumtemp. gerührt (d.c.: Toluol-Aceton 5:1, v/v). Es wird mit Dichlormethan (80 mL) verdünnt, durch Celite filtriert und mit wäßriger NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet und zum Sirup eingeeengt, aus dem durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Toluol-Aceton 10:1, v/v) das Tetrasaccharidderivat 16 isoliert wird; Ausb. 491 mg (80%), Sirup, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 17.8^\circ$ (c 0.4, Chloroform); ^1H -n.m.r. (400 MHz, C_6D_6): δ 7.65–7.00 (m, 40 H, 8 Ph), 5.72 (dd, 1 H, $J_{1'',2''}$ 1.9, $J_{2'',3''}$ 3.0 Hz, H-2''), 5.62 (dd, 1 H, $J_{1''',2''}$ 1.8, $J_{2''',3''}$ 2.9 Hz, H-2'''), 5.45 (s, 1 H, H-1), 5.23 (d, 1 H, J 12.3 Hz, CHPh), 5.20 (d, 1 H, H-1''), 5.04 (d, 1 H, J 11.2 Hz, CHPh), 5.00 (d, 1 H, J 11.2 Hz, CHPh), 4.99 (d, 1 H, H-1'''), 4.97 (d, 1 H, J 12.2 Hz, CHPh), 4.68–4.26 (m, 12 H, 6 CH_2Ph), 4.54 (m, 1 H, H-5), 4.41 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 0.8 Hz, H-1'), 4.26–4.13 (m, 3 H, H-5'',3'',4''), 4.13–4.01 (m, 3 H, H-4''',3''',5'''), 4.07 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 0.8, $J_{6a,6b}$ 7.4 Hz, H-6a), 3.99 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 3.0 Hz, H-2'), 3.93 (s, 1 H, H-4), 3.88–3.63 (m, 5 H, H-6''a,6''b,6'''a,6'''b,6'a), 3.83 (s, 1 H, H-3), 3.65 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 6.0 Hz, H-6b), 3.63 (m, 1 H, H-3'), 3.26–3.13 (m, 2 H, H-6'b,5'), 3.03 (s, 1 H, H-2), 1.92 (dddd, 1 H, $J_{3',4'a}$ 12.0, $J_{4'a,5'}$ 12.2, $J_{4'a,4'b}$ 12.1 Hz, H-4'a), 1.80, 1.71 (2 s, 6 H, 2 OAc), 1.37 (m, 1 H, H-4'b); ^{13}C -n.m.r. (100 MHz, CDCl_3): δ 101.90 (d, 1 C, $J_{\text{C-1},\text{H-1}}$ 175.0 Hz, C-1), 99.57 (d, 1 C, $J_{\text{C-1'},\text{H-1'}}$ 154.5 Hz, C-1'), 98.43 (d, 1 C, $J_{\text{C-1''},\text{H-1''}}$ 169.5 Hz, C-1''), 97.39 (d, 1 C, $J_{\text{C-1'''},\text{H-1'''}}$ 168.1 Hz, C-1''').

Anal. Ber. für $\text{C}_{84}\text{H}_{91}\text{N}_3\text{O}_{20}$ (1462.6): C, 68.98; H, 6.27; N, 2.87. Gef.: C,

69.33; H, 6.11; N, 2.62.

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)]-O-(2-O-acetyl-4-desoxy- β -D-lyxo-hexopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-2-acetamido-3-O-acetyl-1,6-anhydro- β -D-glucopyranose (12). — Das Tetrasaccharidderivat 16 (260 mg, 0.18 mmol) wird in Methanol (8 mL) und 1,4-Dioxan (4 mL) gelöst und mit Pd-C (10%, 300 mg), versetzt. Bei Raumtemp. und 1.5 MPa H₂-Druck wird 5 h hydriert (d.c.: Dichlormethan-Methanol 1:1, v/v). Es wird filtriert, *in vacuo* eingengt und mit Pyridin (5 mL) und Acetanhydrid (2.5 mL) aufgenommen. Die Acetylierung ist nach 1 d bei 40° beendet (d.c.: Toluol-Ethanol 6:1, v/v). Man gibt Wasser (2 mL) zum Ansatz und engt im Hochvakuum ein. Nach dreimaligem Codestillieren mit Toluol wird der erhaltene Sirup säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Toluol-Ethanol 6:1, v/v); Ausb. 153 mg (78%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} + 6.8^\circ$ (c 1.3, Chloroform); ¹H-n.m.r. (270 MHz, C₆D₆): δ 6.31 (d, 1 H, J_{2,NH} 9.2 Hz, NH), 5.82 (dd, 1 H, J_{3'',4''} 10.0, J_{4'',5''} 10.0 Hz, H-4''), 5.72 (dd, 1 H, J_{3'',4''} 10.0, J_{4'',5''} 10.0 Hz, H-4'''), 5.69 (dd, 1 H, J_{2'',3''} 3.2 Hz, H-3''), 5.63 (dd, 1 H, J_{2'',3''} 3.2 Hz, H-3'''), 5.63 (ddd, 1 H, J_{1',2'} 1.1, J_{2',3'} 2.8 Hz, H-2'), 5.61 (s, 1 H, H-1), 5.60 (dd, 1 H, J_{1',2'} 1.8 Hz, H-2''), 5.51 (dd, 1 H, J_{1'',2''} 1.7 Hz, H-2'''), 5.07 (s, 1 H, H-3), 5.07 (d, 1 H, H-1''), 4.92 (d, 1 H, H-1'''), 4.65 (d, 1 H, H-1'), 4.58 (dd, 1 H, J_{5'',6''a} 4.6, J_{6''a,6''b} 12.2 Hz, H-6''a), 4.49–4.34 (m, 3 H, H-6''b, 5'', 6''a), 4.45 (d, 1 H, H-2), 4.35 (m, 1 H, H-5), 4.23 (dd, 1 H, J_{5'',6''b} 2.4, J_{6''a,6''b} 12.4 Hz, H-6''b), 4.06 (ddd, 1 H, J_{5'',6''a} 4.6 Hz, H-5'''), 3.91 (dd, 1 H, J_{5,6a} 0.8, J_{6a,6b} 7.2 Hz, H-6a), 3.70 (ddd, 1 H, J_{3',4'a} 12.0 Hz, J_{3',4'b} 5.0 Hz, H-3'), 3.64 (dd, 1 H, J_{5,6b} 6.0 Hz, H-6b), 3.59 (dd, 1 H, J_{5',6'a} 7.0, J_{6'a,6'b} 11.0 Hz, H-6'a), 3.52 (s, 1 H, H-4), 3.28–3.12 (m, 2 H, H-6'b, 5'), 2.01–1.65 (11 s, 33 H, 11 OAc), 1.55 (dddd, 1 H, J_{4'a,4'b} 12.5 Hz, H-4'a), 1.23 (m, 1 H, H-4'b).

Anal. Ber. für C₄₆H₆₃NO₂₉ (1094.0): C, 50.50; H, 5.80; N, 1.28. Gef.: C, 50.41; H, 5.66; N, 1.13.

O- α -D-Mannopyranosyl-(1 \rightarrow 3)-O-[α -D-mannopyranosyl-(1 \rightarrow 6)]-O-(4-desoxy- β -D-lyxo-hexopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-2-acetamido-1,6-anhydro-2-desoxy- β -D-glucopyranose (18). — Das Tetrasaccharidderivat 17 (67 mg, 0.06 mmol) wird in Methanol (5 mL) gelöst und mit M Natriummethoxidlösung (0.05 mL) versetzt. Man rührt 12 h bei Raumtemp. (d.c.: Chloroform-Methanol-Wasser 5:4:1, v/v/v), neutralisiert mit Amberlite IR-120 (H⁺) Ionenaustauscher und filtriert. Es wird *in vacuo* eingengt und über Sephadex G-25-Wasser gereinigt; Ausb. 35 mg (87%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} + 20.2^\circ$ (c 1.1, Methanol); ¹H-n.m.r. (400 MHz, D₂O), ¹³C-n.m.r. (100 MHz, D₂O): siehe Zit. 7.

Anal. Ber. für C₂₆H₄₂NO₁₉ (672.6): C, 46.43; H, 6.29; N, 2.08. Gef.: C, 45.97; H, 6.22; N, 2.05.

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)]-O-(2-O-acetyl-4-desoxy- β -D-lyxo-hexopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-2-acetamido-1,3,6-tri-O-acetyl-2-desoxy- α -D-glucopyranose (20) und 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)]-O-(2-O-acetyl-4-desoxy- β -D-lyxo-hexopyrano-

syl)-(1→4)-3,6-di-O-acetyl-1,2-dideoxy- α -D-glucopyranose-2-methyl-[2,1-d]-2-oxazolin (19). — Das peracetylierte Tetrasaccharidderivat 17 (150 mg, 0.14 mmol) wird in Acetanhydrid (12 mL) und Trifluoressigsäure (1 mL) 1 d bei Raumtemp. gerührt (D.c.: Toluol–Aceton 1:1, v/v, zweifach entwickelt). Nach Beendigung der Reaktion wird mit Toluol (50 mL) verdünnt und im Hochvakuum eingengt. Man codestilliert noch dreimal mit Toluol. Durch Säulenchromatographie an Kieselgel lassen sich die beiden Produkte 20 und 19 trennen (Toluol–Aceton 2:1, v/v).

Verbindung 20. Ausb. 78 mg (47%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} + 43.8^\circ$ (c 0.8, Chloroform); $^1\text{H-n.m.r.}$ (400 MHz, C_6D_6): δ 6.47 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3.5 Hz, H-1), 5.93 (dd, 1 H, $J_{3'',4''}$ 10.0, $J_{4'',5''}$ 10.0 Hz, H-4'), 5.88 (s, 1 H, NH), 5.80 (dd, 1 H, $J_{3''',4''}$ 9.8, $J_{4''',5''}$ 9.8 Hz, H-4'''), 5.77 (dd, 1 H, $J_{2'',3''}$ 3.4 Hz, H-3''), 5.65 (dd, 1 H, $J_{1'',2''}$ 1.6 Hz, H-2''), 5.59 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 11.0, $J_{3,4}$ 9.0 Hz, H-3), 5.54 (dd, 1 H, $J_{2''',3''}$ 3.4 Hz, H-3'''), 5.49 (dd, 1 H, $J_{1''',2''}$ 1.9 Hz, H-2'''), 5.33 (s, 1 H, H-2'), 5.00 (d, 1 H, H-1'), 4.91 (d, 1 H, H-1'''), 4.70 (ddd, 1 H, $J_{2,\text{NH}}$ 9.2 Hz, H-2), 4.65 (dd, 1 H, $J_{5'',6''a}$ 2.9, $J_{6''a,6''b}$ 12.0 Hz, H-6''a), 4.64 (s, 1 H, H-1'), 4.59 (dd, 1 H $J_{5,6a}$ 4.8, $J_{6a,6b}$ 12.0 Hz, H-6a), 4.52 (dd, 1 H, $J_{5'',6''b}$ 4.0 Hz, H-6''b), 4.49–4.40 (m, 3 H, H-5''', 6''', 6''b), 4.40 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 2.8 Hz, H-6b), 4.28 (dd, 1 H, H-5''), 4.22 (d, 1 H, H-5), 4.07 (dd, 1 H, $J_{4,5}$ 9.8 Hz, H-4), 3.83 (s, 1 H, H-6'a), 3.77 (m, 1 H, H-3'), 3.37 (s, 1 H, H-6'b), 3.25 (s, 1 H, H-5'), 2.13–1.54 (13 s, 39 H, 13 OAc), 1.35 (m, 1 H, H-4'a), 1.10 (m, 1 H, H-4'b).

Anal. Ber. für $\text{C}_{50}\text{H}_{69}\text{NO}_{32}$ (1196.1): C, 50.21; H, 5.81; N, 1.17. Gef.: C, 49.89; H, 5.72; N, 1.09.

Verbindung 19. Ausb. 10 mg (6%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} + 27.4^\circ$ (c 0.4, Chloroform); $^1\text{H-n.m.r.}$ (400 MHz, C_6D_6): δ 6.00 (d, 1 H, $J_{2,3}$ 2.8 Hz, H-3), 5.82 (dd, 1 H, $J_{3'',4''}$ 10.0, $J_{4'',5''}$ 10.0 Hz, H-4'), 5.80 (dd, 1 H, $J_{3''',4''}$ 9.8, $J_{4''',5''}$ 9.9 Hz, H-4'''), 5.74 (s, 1 H, H-1), 5.73 (dd, 1 H, $J_{2'',3''}$ 3.4 Hz, H-4'''), 5.65 (dd, 1 H, $J_{2'',3''}$ 3.4 Hz, H-3''), 5.61 (dd, 1 H, $J_{1'',2''}$ 1.8 Hz, H-2'''), 5.58 (dd, 1 H, $J_{1'',2''}$ 1.6 Hz, H-2''), 5.58 (dd, 1 H, $J_{1',2'}$ 1.2, $J_{2',3'}$ 3.3 Hz, H-2'), 4.79 (d, 1 H, H-1''), 4.92 (d, 1 H, H-1'''), 4.75 (d, 1 H, H-1'), 4.62 (dd, 1 H, $J_{5'',6''a}$ 2.8, $J_{6''a,6''b}$ 12.0 Hz, H-6''a), 4.61 (dd, 1 H, $J_{5'',6''a}$ 3.0, $J_{6''a,6''b}$ 12.2 Hz, H-6''a), 4.51–4.45 (m, 2 H, H-6''b, 5''), 4.45 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 2.8, $J_{6a,6b}$ 11.8 Hz, H-6a), 4.38–4.28 (m, 2 H, H-5''', 6''b), 4.35 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 2.5 Hz, H-6b), 4.15 (m, 1 H, H-2), 3.82–3.75 (m, 3 H, H-6'a, 4, 5), 3.72 (ddd, 1 H, $J_{3',4'a}$ 11.8, $J_{3',4'b}$ 5.0 Hz, H-3'), 3.49 (m, 1 H, H-5'), 3.17 (dd, 1 H, $J_{5',6'b}$ 3.4, $J_{6'a,6'b}$ 11.4 Hz, H-6'b), 2.11, 2.04, 1.94, 1.91, 1.84, 1.72, 1.71, 1.70, 1.69, 1.66 (11 s, 33 H, 11 OAc), 1.69 (d, 3 H, J_{2,CH_3} 1.7 Hz, $\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$), 1.52 (dddd, 1 H, $J_{4'a,4'b}$ 12.2, $J_{4'a,5'}$ 12.0 Hz, H-4'a), 1.18 (m, 1 H, H-4'b).

Anal. Ber. für $\text{C}_{48}\text{H}_{65}\text{NO}_{30}$ (1136.0): C, 50.75; H, 5.77; N, 1.23. Gef.: C, 50.56; H, 5.32; N, 1.22.

O- α -D-Mannopyranosyl-(1→3)-O-[α -D-mannopyranosyl-(1→6)]-O-(4-desoxy- β -D-lyxo-hexopyranosyl)-(1→4)-2-acetamido-2-desoxy- α , β -D-glucopyranose (22). — Das Tetrasaccharidderivat 20 (30 mg, 0.025 mmol) wird in Methanol (5 mL) gelöst und bei 0° mit K_2CO_3 (8 mg) verrührt. Nach 2 d wird mit Dowex 50 W X8 Ionenaustauscher neutralisiert, eingengt und über Sephadex G-25-Wasser gereinigt. Die Verbindung weist ein Anomerenverhältnis von α : β wie 3:1 auf; Ausb.

15 mg (87%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} + 64.3^\circ$ (*c* 0.6, Methanol); $^1\text{H-n.m.r.}$ (400 MHz, D_2O), $^{13}\text{C-n.m.r.}$ (100 MHz, D_2O); siehe Zit. 7.

Anal. Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{45}\text{NO}_{20}$ (691.6): C, 45.15; H, 6.56; N, 2.02. Gef.: C, 44.97; H, 6.25; N, 2.05.

Methyl-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)]-O-(2-O-acetyl-4-desoxy- β -D-lyxohexopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-2-acetamido-3,6-di-O-acetyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosid (21). — Das Oxazolin 19 (10 mg, 9 μmol) wird 5 min bei Raumtemperatur in einem Gemisch aus Dichlormethan (2 mL), Methanol (0.02 mL) und 3M methanolische HCl (0.01 mL) gerührt (d.c.: Toluol-Aceton 1:1, v/v). Man gibt Pyridin (1 mL) hinzu und engt *in vacuo* ein. Nach dreimaligem Codestillieren mit Toluol wird das erhaltene Produkt einer säulenchromatographischen Reinigung an Kieselgel unterworfen (Toluol-Aceton 1:1, v/v); Ausb. 8 mg (76%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} + 13.1^\circ$ (*c* 0.3, Chloroform); $^1\text{H-n.m.r.}$ (400 MHz, C_6D_6): δ 5.95 (dd, 1 H, $J_{3'',4''}$ 10.0, $J_{4'',5''}$ 10.0 Hz, H-4'''), 5.84 (dd, 1 H, $J_{3'',4''}$ 9.8, $J_{4'',5''}$ 9.8 Hz, H-4''), 5.74 (dd, 1 H, $J_{2'',3''}$ 3.4 Hz, H-3'''), 5.66 (dd, 1 H, $J_{2'',3''}$ 3.2 Hz, H-2''), 5.64 (dd, 1 H, $J_{1'',2''}$ 1.8 Hz, H-2'''), 5.58 (dd, 1 H, $J_{1'',2''}$ 1.8 Hz, H-2''), 5.52 (m, 1 H, H-2'), 5.36 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10.4, $J_{3,4}$ 9.2 Hz, H-3), 5.29 (d, 1 H, $J_{2,\text{NH}}$ NH), 5.01 (d, 1 H, H-1''), 4.95 (d, 1 H, H-1'''), 4.66–4.45 (m, 7 H, H-6'' a, 6'' b, 5'' a, 6'' b, 6a, 6b), 4.30 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 8.4 Hz, H-1), 4.29 (ddd, 1 H, H-5'''), 4.16 (ddd, 1 H, H-2), 4.04 (dd, 1 H, $J_{4,5}$ 9.5, $J_{3,4}$ 9.5 Hz, H-4), 3.76 (m, 1 H, H-3'), 3.65 (dd, 1 H, $J_{5',6'a}$ 8.4, $J_{6'a,6'b}$ 11.0 Hz, H-6'a), 3.60 (m, 1 H, H-5), 3.27 (s, 3 H, OMe), 3.14–3.07 (m, 2 H, H-6'b, 5'), 2.25–1.62 (12 s, 36 H, 12 OAc), 1.37 (dddd, 1 H, $J_{4'a,4'b}$ 12.0 Hz, H-4'a), 1.08 (m, 1 H, H-4'b).

Anal. Ber. für $\text{C}_{49}\text{H}_{69}\text{NO}_{31}$ (1168.1): C, 50.39; H, 5.95; N, 1.20. Gef.: C, 50.25; H, 5.83; N, 1.11.

1,6-Anhydro-4-O-benzyl-2,3-di-O-isopropyliden- β -D-talopyranose (24). — Verbindung 23 (20 g, 98.9 mmol) wird in *N,N*-Dimethylformamid (300 mL) gelöst und mit Benzylbromid (18 g, 105.2 mmol) versetzt. Unter Rühren gibt man portionsweise NaH-Pulver (2.7 g, 112.5 mmol) zum Ansatz, bis die Reaktion zu einem chromatographisch einheitlichen Produkt fortgeschritten ist (d.c.: Toluol-Ethylacetat 3:1, v/v). Nach Zugabe von Methanol (10 mL) und 1 h Rühren wird im Hochvakuum eingeeengt und mit Toluol aufgenommen. Es wird von den unlöslichen Salzen abfiltriert, eingeeengt und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Toluol-Ethylacetat 6:1, v/v); Ausb. 26 g (89%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} - 62.6^\circ$ (*c* 2.5, Chloroform); $^1\text{H-n.m.r.}$ (270 MHz, CDCl_3): δ 7.42–7.20 (m, 5 H, Ph), 5.23 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 2.9 Hz, H-1), 4.80 (d, 1 H, J 12.0 Hz, CHPh), 4.66 (d, 1 H, CHPh), 4.48 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 5.7, $J_{3,4}$ 5.0 Hz, H-3), 4.40 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 1.2, $J_{6a,6b}$ 7.0 Hz, H-6a), 4.32 (m, 1 H, H-5), 3.97 (dd, 1 H, H-2), 3.83 (dd, 1 H, $J_{4,5}$ 5.0 Hz, H-4), 3.64 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 5.6 Hz, H-6b).

Anal. Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_5$ (292.3): C, 65.74; H, 6.90. Gef.: C, 65.23; H, 6.45.

1,6-Anhydro-2,4-di-O-benzyl- β -D-talopyranose (26). — Die benzylierte Verbindung 24 (25 g, 85.5 mmol) wird bei 40° 3 d in Essigsäure (75%) gerührt (d.c.: Toluol-Ethanol 2:1, v/v). Wenn die Umsetzung zur 2,3-di-OH-freien Verbindung 25

beendet ist, wird im Hochvakuum eingeengt und viermal mit Toluol codestilliert. Das kristalline Produkt **25** wird in Dichlormethan (500 mL) gelöst, mit Tetrabutylammoniumbromid (5 g, 15.5 mmol) und wäßriger NaOH-Lösung (20%; 100 mL) kräftig verrührt und bei Raumtemperatur unter Rühren mit Benylbromid (18.5 g, 12.5 mL, 108.5 mmol) versetzt. Es wird 12 h turbulent bei Raumtemperatur gerührt (d.c.: Toluol-Ethylacetat 3:1, v/v), die organische Phase mehrmals mit Wasser gewaschen, getrocknet (MgSO_4) und eingeengt. Der erhaltene Sirup wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Toluol-Ethylacetat 6:1, v/v); Ausb. 24 g (82%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} - 37.7^\circ$ (c 1.8, Chloroform); $^1\text{H-n.m.r.}$ (400 MHz, C_6D_6): δ 7.36–7.00 (m, 10 H, 2 Ph), 5.44 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 1.7 Hz, H-1), 4.73 (d, 1 H, $J_{6a,6b}$ 7.0 Hz, H-6a), 4.65 (d, 1 H, J 12.0 Hz, CHPh), 4.36 (d, 1 H, J 11.8 Hz, CHPh), 4.29 (d, 1 H, J 12.0 Hz, CHPh), 4.24 (m, 1 H, H-3), 4.19 (m, 1 H, H-5), 4.17 (d, 1 H, J 11.8 Hz, CHPh), 3.53 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 5.0 Hz, H-6b), 3.36 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 4.3, $J_{4,5}$ 4.3 Hz, H-4), 3.17 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 4.5 Hz, H-2), 3.10 (d, 1 H, $J_{3,\text{OH}}$ 3.5 Hz, OH).

Anal. Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_5$ (342.4): C, 70.15; H, 6.49. Gef.: C, 70.11; H, 6.50.

3-O-Acetyl-1,6-anhydro-2,4-di-O-benzyl- β -D-talopyranose (27). — Verbindung **26** (20 g, 58.4 mmol) wird wie bei Verbindung **8** beschrieben acetyliert. Das erhaltene Produkt wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt (Toluol-Ethylacetat 6:1, v/v); Ausb. 22.4 g (quantitativ), Sirup, $[\alpha]_D^{20} - 16.4^\circ$ (c 4.8, Chloroform); $^1\text{H-n.m.r.}$ (270 MHz, CDCl_3): δ 7.38–7.20 (m, 10 H, 2 Ph), 5.88 (m, 1 H, H-3), 5.26 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 1.8 Hz, H-1), 4.65 (d, 1 H, J 12.2 Hz, CHPh), 4.62 (d, 1 H, J 11.7 Hz, CHPh), 4.49 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 0.7, $J_{6a,6b}$ 7.0 Hz, H-6a), 4.46 (d, 1 H, J 12.2 Hz, CHPh), 4.43 (d, 1 H, J 11.7 Hz, CHPh), 4.35 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 4.6, $J_{4,5}$ 4.6 Hz, H-4), 3.76–3.67 (m, 2 H, H-5,6b), 3.45 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 4.8 Hz, H-2), 2.16 (s, 3 H, OAc).

Anal. Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_6$ (384.5): C, 68.72; H, 6.30. Gef.: C, 68.68; H, 6.33.

1,3,6-Tri-O-acetyl-2,4-di-O-benzyl- α -D-talopyranose (28). — Die Anhydroverbindung **27** (4.5 g, 11.7 mmol) wird in Essigsäureanhydrid (50 mL) gelöst und unter Rühren mit Trifluoressigsäure (2 mL) versetzt. Es wird 15 min bei Raumtemp. gerührt (d.c.: Toluol-Ethylacetat 3:1, v/v) und aufgearbeitet. Dazu wird mit Toluol (50 mL) verdünnt, im Hochvakuum eingeengt und dreimal mit Toluol codestilliert. Es bildet sich ausschließlich das α -Acetat, das säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt wird (Toluol-Ethylacetat 5:1, v/v); Ausb. 4.7 g (82%), Sirup, $[\alpha]_D^{22} + 13.5^\circ$ (c 0.6, Chloroform); $^1\text{H-n.m.r.}$ (270 MHz, CDCl_3): δ 7.40–7.32 (m, 10 H, 2 Ph), 6.24 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 2.9, $J_{1,3}$ 0.2 Hz, H-1), 5.19 (ddd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.2, $J_{3,4}$ 3.4 Hz, H-3), 4.82 (d, 1 H, J 12.0 Hz, CHPh), 4.81 (d, 1 H, J 11.8 Hz, CHPh), 4.63 (d, 1 H, CHPh), 4.60 (d, 1 H, CHPh), 4.39 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 7.2, $J_{6a,6b}$ 11.4 Hz, H-6a), 4.27 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 5.3 Hz, H-6b), 4.17 (ddd, 1 H, $J_{4,5}$ 2.5 Hz, H-5), 3.85 (ddd, 1 H, $J_{2,4}$ 0.9 Hz, H-4), 3.64 (ddd, 1 H, H-2), 2.08, 2.02, 1.96 (3 s, 9 H, 3 OAc).

Anal. Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_9$ (486.6): C, 64.18; H, 6.23. Gef.: C, 64.16; H, 6.25.

1,6-Di-O-acetyl-2,4-di-O-benzyl- α,β -D-talopyranose (29). — Das α -Acetat **28** (1.35 g, 2.77 mmol) wird in Methanol (10 mL) gelöst. Es wird Triethylamin (0.05 mL) zum Ansatz gegeben und 2 d bei Raumtemperatur gerührt (d.c.: Toluol-Ethyl-

acetat 3:1, v/v). Man gibt Essigsäure (0.1 mL) und Toluol (20 mL) zum Ansatz und engt *in vacuo* ein. Es wird noch dreimal mit Toluol codestilliert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Toluol-Ethylacetat 3:1, v/v); α - und β -Anomer sind chromatographisch nicht trennbar (α : β wie 10:1) und werden als Gemisch in der nächsten Reaktion eingesetzt; Ausb. 0.93 g (76%), Sirup; $^1\text{H-n.m.r.}$ (270 MHz, CDCl_3 ; α -Anomer): δ 7.42–7.25 (m, 10 H, 2 Ph), 5.38 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.1, $J_{3,4}$ 3.2 Hz, H-3), 5.37 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 2.8 Hz, H-1), 4.90–4.50 (m, 4 H, 2 CH_2Ph), 4.35–4.20 (m, 3 H, H-5, 6a, 6b), 3.82 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 3.3, $J_{4,5}$ 2.6 Hz, H-4), 3.57 (dd, 1 H, H-2), 2.92 (d, 1 H, $J_{1,\text{OH}}$ 4.0 Hz, OH), 2.08, 2.04 (2 s, 6 H, 2 OAc).

Anal. Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_8$ (444.5): C, 64.85; H, 6.35. Gef.: C, 64.81; H, 6.32.

3,6-Di-O-acetyl-2,4-di-O-benzyl- α -D-talopyranosylbromid (30). — Die 1-OH-Verbindung **29** (850 mg, 1.91 mmol) wird in Dichlormethan (10 mL) gelöst. Bei Raumtemp. wird eine Suspension von *N,N*-Dimethylbromcarbeniumiminiumbromid (1 g, 4.61 mmol) in Dichlormethan-Acetonitril (3:1, v/v, 40 mL) unter Rühren zum Ansatz gegeben. Man rührt 18 h bei Raumtemp. (d.c.: Toluol-Ethylacetat 3:1, v/v). Der Endpunkt der Reaktion sollte $^1\text{H-n.m.r.}$ -spektroskopisch bestimmt werden. Der Ansatz wird *in vacuo* eingeeengt und in Toluol-Hexan (1:1, v/v; 50 mL) aufgenommen. Man filtriert und engt *in vacuo* ein. Das erhaltene Glycosylhalogenid ist sehr empfindlich und muß sofort weiter umgesetzt werden; Ausb. 775 mg (80%), Sirup; $^1\text{H-n.m.r.}$ (400 MHz, C_6D_6): δ 7.30–7.05 (m, 10 H, 2 Ph), 6.47 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 1.6 Hz, H-1), 5.45 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.6, $J_{3,4}$ 3.6 Hz, H-3), 4.69 (d, 1 H, J 11.4 Hz, CHPh), 4.43 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 8.7, $J_{6a,6b}$ 13.0 Hz, H-6a), 4.34 (d, 1 H, J 11.4 Hz, CHPh), 4.30–4.21 (m, 2 H, H-5, H-6b), 4.21 (d, 1 H, J 12.0 Hz, CHPh), 4.06 (d, 1 H, J 12.0 Hz, CHPh), 3.98 (ddd, 1 H, $J_{2,4}$ 1.0, $J_{3,4}$ 3.6, $J_{4,5}$ 1.4 Hz, H-4), 3.54 (ddd, 1 H, H-2), 1.62, 1.59 (2s, 6 H, 2 OAc).

1,6-Anhydro-2-azido-3-O-benzyl-2-desoxy-4-O-(3,6-di-O-acetyl-2,4-di-O-benzyl- β -D-talopyranosyl)- β -D-glucopyranose (31). — Verbindung **12** (250 mg, 0.90 mmol) wird mit Ag_2SiO_4 (1 g) und pulverisierten Molekularsieb 4A (1 g) in Toluol (10 mL) 2 h bei Raumtemp. gerührt. Man tropft innerhalb von 3 h das Bromid **30** (500 mg, 0.98 mmol) gelöst in Toluol (15 mL) bei Raumtemp. zu und rührt noch 4 h (d.c.: Toluol-Aceton 10:1, v/v, zweifach entwickelt). Der Ansatz wird mit Toluol (20 mL) verdünnt und filtriert. Man engt *in vacuo* ein und trennt das α , β -Gemisch durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Toluol-Aceton 10:1, v/v); Ausb. 380 mg (60%), Sirup, $[\alpha]_D^{20}$ –41.8° (c 1.0, Chloroform); $^1\text{H-n.m.r.}$ (270 MHz, CDCl_3): δ 7.49–7.22 (m, 15 H, 3 Ph), 5.42 (s, 1 H, H-1), 5.48 (d, 1 H, J 12.6 Hz, CHPh), 4.78 (m, 1 H, H-3'), 4.80 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 3.0 Hz, H-1'), 4.77 (dd, 2 H, J 12.6 Hz, CH_2Ph), 4.72 (m, 1 H, H-5), 4.66 (d, 1 H, J 11.4 Hz, CHPh), 4.65 (d, 1 H, J 12.7 Hz, CHPh), 4.58 (d, 1 H, J 11.4 Hz, CHPh), 4.42 (dd, 1 H, $J_{5,6'a}$ 6.8, $J_{6'a,6'b}$ 11.3 Hz, H-6'a), 4.27 (dd, 1 H, $J_{5,6'b}$ 6.0 Hz, H-6'b), 4.16 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 1.1, $J_{6a,6b}$ 7.2 Hz, H-6a), 4.04 (s, 1 H, H-4), 3.95 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 3.6 Hz, H-2'), 3.83 (m, 1 H, H-3), 3.79 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 6.0 Hz, H-6b), 3.75 (m, 1 H, H-4'), 3.67 (m, 1 H, H-5'), 2.94 (s, 1 H, H-2), 1.92, 1.81 (2 s, 6 H, 2 OAc).

Anal. Ber. für $\text{C}_{37}\text{H}_{41}\text{N}_3\text{O}_{11}$ (703.8): C, 63.14; H, 5.88; N, 5.97. Gef.: C,

63.11; H, 5.87; N, 6.05.

α -D-Glycosid: Ausb. 76 mg (12%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} + 35.0^\circ$ (c 0.6, Chloroform).

Anal. Ber. für $C_{37}H_{41}N_3O_{11}$ (703.8): C, 63.14; H, 5.88; N, 5.97. Gef.: C, 63.12; H, 5.89; N, 5.99.

1,6-Anhydro-2-azido-3-O-benzyl-2-desoxy-4-O-(2,4-di-O-benzyl- β -D-talopyranosyl)- β -D-glucopyranose (32). — Das Disaccharidderivat 31 (210 mg, 0.30 mmol) wird in Methanol (10 mL) gelöst und mit M Natriummethoxid-Lösung (0.1 mL) versetzt. Nach 1 h ist die Reaktion beendet (d.c.: Toluol-Aceton 2:1, v/v). Es wird mit Amberlite IR-120 (H^+) Ionenaustauscher neutralisiert, abfiltriert und eingengt; Ausb. 177 mg (95%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} - 44.3^\circ$ (c 1.4, Chloroform); 1H -n.m.r. (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.41–7.15 (m, 15 H, 3 Ph), 5.54 (s, 1 H, H-1), 5.13 (d, 1 H, J 12.2 Hz, CHPh), 4.74–4.68 (m, 2 H, H-5, 1'), 4.74–4.55 (m, 5 H, CHPh, 2 CH_2 Ph), 4.15 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 1.2, $J_{6a,6b}$ 7.2 Hz, H-6a), 4.01 (s, 1 H, H-4), 3.89 (dd, 1 H, $J_{5,6'a}$ 6.4, $J_{6'a,6'b}$ 11.3 Hz, H-6'a), 3.83 (dd, 1 H, $J_{1',2'}$ 1.2, $J_{2',3'}$ 4.0 Hz, H-2'), 3.79 (s, 1 H, H-3), 3.79 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 6.0 Hz, H-6b), 3.68 (m, 1 H, H-3'), 3.64 (dd, 1 H, $J_{5,6'b}$ 5.0 Hz, H-6'b), 3.61 (dd, 1 H, $J_{4',5'}$ 2.0, $J_{3',4'}$ 4.0 Hz, H-4'), 3.43 (ddd, 1 H, H-5'), 3.28 (s, 1 H, H-2), 2.98 (d, 1 H, OH-3), 2.30 (s, 1 H, OH-6).

Anal. Ber. für $C_{33}H_{37}N_3O_9$ (619.7): C, 63.95; H, 6.02; N, 6.78. Gef.: C, 63.89; H, 6.05; N, 6.82.

O-(2-O-Acetyl-3,4,6-tri-O-benzyl- α -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 3)-O-[(2-O-acetyl-3,4,6-tri-O-benzyl- α -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 6)]-O-(2,4-di-O-benzyl- β -D-talopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-1,6-anhydro-2-azido-3-O-benzyl-2-desoxy- β -D-glucopyranose (33). — Das Diol 32 (365 mg, 0.588 mmol) wird 1 h bei Raumtemp. mit $Hg(CN)_2$ (932 mg, 3.642 mmol), $HgBr_2$ (1343 mg, 3.712 mmol) und pulverisiertem Molekularsieb 4A (1.42 g) in Dichlormethan (20 mL) verrührt. Dann wird innerhalb von 8 h unter Rühren bei Raumtemp. eine Lösung des Chlorides 15 (1.42 g, 2.779 mmol) in Dichlormethan (63 mL) zugetropft. Man rührt noch 2 d bei Raumtemp. (d.c.: Toluol-Aceton 5:1, v/v), filtriert, wäscht mit KI-Lösung (15%) und Wasser, trocknet die organische Phase (Na_2SO_4) und dampft ein. Der erhaltene Sirup wird säulenchromatographisch an Kieselgel (140 g) gereinigt (Toluol-Aceton 10:1, v/v); Ausb. 507 mg (55%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} + 17.8^\circ$ (c 2.1, Chloroform); 1H -n.m.r. (400 MHz, C_6D_6): δ 7.54–7.00 (m, 45 H, 9 Ph), 5.60 (m, 1 H, H-2'''), 5.57 (m, 1 H, H-2''), 5.45 (s, 1 H, H-1), 5.24 (s, 1 H, H-1''), 5.01 (dd, 1 H, J 11.0 Hz, CH_2 Ph), 4.79 (d, 1 H, H-1'''), 4.88 (dd, 1 H, $J_{6'a,6'b}$ 11.3 Hz, H-6'a), 4.74 (m, 1 H, H-5), 4.66 (d, 1 H, J 11.2 Hz, CHPh), 4.62 (d, 1 H, J 12.0 Hz, CHPh), 4.60 (d, 1 H, J 11.2 Hz, CHPh), 4.59 (d, 1 H, J 12.0 Hz, CHPh), 4.59 (d, 1 H, H-1'), 4.50 (d, 1 H, J 12.0 Hz, CHPh), 4.46–4.37 (m, 10 H, 5 CH_2 Ph), 4.42 (dd, 1 H, $J_{5',6'b}$ 6.0 Hz, H-6'b), 4.31 (d, 1 H, J 11.8 Hz, CHPh), 4.27–4.15 (m, 5 H, H-3'', 4'', 5'', 6'' a, 6'' b), 4.14–3.94 (m, 5 H, H-3''', 4''', 5''', 6'' a, 6'' b), 3.82–3.58 (m, 7 H, H-3, 6b, 2', 3', 6'' a, 6'' b), 3.36 (s, 1 H, H-4'), 3.03 (s, 1 H, H-2), 1.81, 1.73 (2 s, 6 H, 2 OAc).

Anal. Ber. für $C_{91}H_{97}N_3O_2$ (1569.0): C, 69.99; H, 6.24; N, 2.69. Gef.: C, 69.54; H, 6.35; N, 2.70.

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)]-O-(2,4-di-O-acetyl- β -D-talopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-2-acetamido-3-O-acetyl-1,6-anhydro-2-desoxy- β -D-glucopyranose (34). — Das benzylierte Tetrasaccharidderivat **33** (424 mg, 0.275 mmol) wird in Methanol (62 mL), 1,4-Dioxan (12 mL) und Acetanhydrid (1 mL) gelöst und mit Pd-C (10%; 504 mg) versetzt. Man rührt 24 h bei Raumtemp. und 1.5 MPa H₂-Druck (d.c.: Chloroform-Methanol-Wasser 5:4:1, v/v). Nach Beendigung der Reaktion wird filtriert, *in vacuo* eingengt und mit Pyridin-Acetanhydrid (2:1, v/v, 40 mL) nachacetyliert (d.c.: Toluol-Ethanol 10:1, v/v). Nach Einengen im Hochvakuum erhält man einen Sirup, der säulenchromatographisch an Kieselgel (50 g) gereinigt wird (Toluol-Ethanol 20:1, v/v); Ausb. 265 mg (84%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} + 7.2^\circ$ (c 1.0, Chloroform); ¹H-n.m.r. (400 MHz, CDCl₃): δ 6.18 (d, 1 H, J_{2,NH} 9.4 Hz, NH), 5.42 (dd, 1 H, J_{1',2'} 0.8, J_{2',3'} 3.5 Hz, H-2'), 5.38 (s, 1 H, H-1), 5.32 (dd, 1 H, J_{3'',4''} 9.8, J_{4'',5''} 10.0 Hz, H-4'''), 5.31 (m, 1 H, H-4'), 5.28–5.25 (m, 2 H, H-3'', 4''), 5.12 (2 dd, 2 H, J_{1'',2''} 1.8, J_{1'',2''} 1.8, J_{2'',3''} 3.4, J_{2'',3''} 3.4 Hz, H-2'', 2''), 5.10 (dd, 1 H, H-3'''), 5.04 (d, 1 H, H-1''), 4.94 (d, 1 H, H-1'), 4.88 (m, 1 H, H-3), 4.77 (d, 1 H, H-1'''), 4.63 (m, 1 H, H-5), 4.28 (dd, 1 H, J_{5'',6''a} 5.0, J_{6''a,6''b} 12.6 Hz, H-6''a), 4.27 (dd, 1 H, J_{5'',6''a} 4.6, J_{6''a,6''b} 12.5 Hz, H-6''a), 4.17 (dd, 1 H, J_{5'',6''b} 2.7 Hz, H-6''b), 4.13 (dd, 1 H, J_{5,6a} 0.5, J_{6a,6b} 7.0 Hz, H-6a), 4.12 (dd, 1 H, J_{5'',6''b} 2.4 Hz, H-6''b), 4.09 (d, 1 H, H-2), 4.03 (dd, 1 H, J_{3',4'} 3.6 Hz, H-3'), 3.97 (m, 2 H, H-5'', 5'''), 3.91 (dd, 1 H, J_{5',6'a} 6.8, J_{6'a,6'b} 10.4 Hz, H-6'a), 3.85 (m, 1 H, H-5'), 3.83 (m, 1 H, H-6b), 3.80 (s, 1 H, H-4), 3.57 (dd, 1 H, J_{5',6'b} 5.4 Hz), 2.25, 2.19, 2.16, 2.15, 2.13, 2.11, 2.10, 2.07, 2.06, 2.05, 1.99, 1.97 (12 s, 36 H, 12 OAc).*

Anal. Ber. für C₄₈H₆₅NO₃₁ (1152.0): C, 50.04; H, 5.69; N, 1.22. Gef.: C, 50.03; H, 5.85; N, 1.19.

O- α -D-Mannopyranosyl-(1 \rightarrow 3)-O-[α -D-mannopyranosyl-(1 \rightarrow 6)]-O- β -D-talopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-2-acetamido-1,6-anhydro-2-desoxy- β -D-glucopyranose (35). — Das Tetrasaccharidderivat **34** (42 mg, 0.036 mmol) wird in Methanol (4 mL) gelöst und mit Natriummethoxidlösung (1%; 0.2 mL) versetzt. Nach 24 h bei Raumtemp. (d.c.: Chloroform-Methanol-Wasser 5:4:1, v/v) wird mit Dowex 50 W X8 Ionenaustauscher neutralisiert, eingengt und über Sephadex G-25-Wasser gereinigt; Ausb. 24 mg (95%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} + 29.8^\circ$ (c 1.2, Methanol); ¹H-n.m.r. (400 MHz, D₂O), ¹³C-n.m.r. (100 MHz, D₂O); siehe Zit. 7.

Anal. Ber. für C₂₆H₄₃NO₂₀ (689.6): C, 45.28; H, 6.28; N, 2.03. Gef.: C, 45.30; H, 6.29; N, 2.05.

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)]-O-(2,4-di-O-acetyl- β -D-talopyranosyl)-2-acetamido-1,3,6-tetra-O-acetyl-2-desoxy- α,β -D-glucopyranose (36). — Die Anhydro-Verbindung **34** (200 mg, 0.174 mmol) wird in Acetanhydrid (16 mL) und Trifluoressigsäure (1.3 mL) gelöst und 24 h bei Raumtemp. gerührt (d.c.: Toluol-Aceton 1:1, v/v, zweifach entwickelt). Der Ansatz wird mit Toluol (20 mL) verdünnt, *in vacuo* eingengt und dreimal mit Toluol codestilliert. Es erfolgt eine Trennung des erhaltenen α,β -Gemisches durch Säulenchromatographie an Kieselgel (20 g) (Toluol-Aceton 2:1, v/v); Ausb. 56 mg α -D-Anomer, 32 mg β -D-Anomer und 68 mg

Mischung α - und β -D-Anomer (72%).

β -D-Anomer. Sirup, $[\alpha]_D^{20} + 23.3^\circ$ (c 1.0, Chloroform); ^1H -n.m.r. (400 MHz, C_6D_6): die starke Linienverbreiterung aller Signale macht eine Zuordnung unmöglich. Die Verbindung wird nach der Deacetylierung zu Verbindung 37 n.m.r.-spektroskopisch identifiziert.

Anal. Ber. für $\text{C}_{52}\text{H}_{71}\text{O}_{34}\text{N}$ (1254.3): C, 49.79; H, 5.72; N, 1.12. Gef.: C, 49.70; H, 5.80; N, 1.18.

α -D-Anomer. Sirup, $[\alpha]_D^{20} + 43.9^\circ$ (c 1.4, Chloroform); ^1H -n.m.r. (400 MHz, C_6D_6): siehe β -D-Anomer.

Anal. Ber. für $\text{C}_{52}\text{H}_{71}\text{NO}_{34}$ (1254.3): C, 49.79; H, 5.72; N, 1.12. Gef.: C, 49.71; H, 5.73; N, 1.11.

O- α -D-Mannopyranosyl-(1 \rightarrow 3)-O-[α -D-mannopyranosyl-(1 \rightarrow 6)]-O- β -D-talopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-2-acetamido-2-desoxy-D-glucopyranose (37). — Die Verbindung 36 (150 mg, 0.120 mmol) wird in Methanol (14 mL) bei 0° 24 h mit K_2CO_3 (29 mg) verrührt. Man neutralisiert mit Dowex 50W X8 Ionenaustauscher, engt ein und reinigt über Sephadex G-25-Wasser. Die Verbindung weist ein Anomerenverhältnis α : β wie 2:1 auf; Ausb. 67 mg (79%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} + 72^\circ$ (c 1.0, Wasser); ^1H -n.m.r. (400 MHz, D_2O), ^{13}C -n.m.r. (100 MHz, D_2O): siehe Zit. 7.

Anal. Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{45}\text{NO}_{21}$ (707.8): C, 44.12; H, 6.42; N, 1.99. Gef.: C, 44.01; H, 6.49; N, 2.02.

DANK

Frau Helga Nürnberger sind wir für ihre aktive Teilnahme an dem vorliegenden Projekt zu Dank verpflichtet. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung bei den Untersuchungen. Thomas Peters dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Promotionsstipendium.

LITERATUR

- 1 H. PAULSEN, M. STIEM UND F. M. UNGER, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, (1987) 273–281.
- 2 J. MONTREUIL, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, 37 (1980) 157–223.
- 3 J. U. BAENZINGER UND D. J. FIETE, *J. Biol. Chem.*, 254 (1979) 2400–2407.
- 4 H. PAULSEN, T. PETERS, V. SINNWELL, M. HEUME UND B. MEYER, *Carbohydr. Res.*, 156 (1986) 87–106.
- 5 J.-R. BRISSON UND J. P. CARVER, *Biochemistry*, 22 (1983) 3680–3686.
- 6 R. U. LEMIEUX, A. P. VENOT, U. SPOHR, P. BIRD, G. MANDAL, N. MORISHIMA, O. HINDSGAUL UND D. R. BUNDLE, *Can. J. Chem.*, 63 (1985) 2664–2668.
- 7 H. PAULSEN, T. PETERS, V. SINNWELL UND B. MEYER, *Carbohydr. Res.*, 165 (1987) 251–266.
- 8 D. H. R. BARTON UND S. W. MCCOMBIE, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, (1975) 1574–1587.
- 9 R. LEBUHN, Dissertation, Universität Hamburg (1983).
- 10 H. PAULSEN UND W. STENZEL, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 2348–2357.
- 11 H. PAULSEN UND O. LOCKHOFF, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3102–3114.
- 12 K. BOCK UND C. H. PEDERSEN, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, 29 (1975) 258–264; K. BOCK UND C. H. PEDERSEN, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (1974) 293–297; K. BOCK, I. LUNDT UND C. H. PEDERSEN, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 1037–1040.

- 13 J. ANARP UND J. LÖNNGREN, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, 32 (1978) 696-697.
- 14 H. PAULSEN UND R. LEBUHN, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, (1983) 1047-1072.
- 15 B. FRASER-REID, D. L. WALKERS, S. Y. K. TAM UND N. L. HOLDER, *Can. J. Chem.*, 51 (1973) 3950-3954.
- 16 H. PAULSEN, J. WEYER UND K. HEYNS, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 2317-2334.
- 17 K. OMURA UND D. SWERN, *Tetrahedron* 34 (1978) 1651-1660.
- 18 M. M. EL SADEK, C. D. WARREN UND R. W. JEANLOZ, *Carbohydr. Res.*, 100 (1982) c35-c38;
T. IVERSEN UND D. R. BUNDLE, *Carbohydr. Res.*, 103 (1982) 29-40.