

Kohlenhydrat-Bausteine zum Aufbau Tumor-assoziiierter Antigene. Synthese von Lewis Y-Determinanten

Willy Kinzy * und Alexandra Löw

E. Merck Darmstadt, Präklinische Pharmaforschung, Abteilung Immunchemie, Frankfurter Str. 250, W-6100 Darmstadt (Deutschland)

(Eingegangen am 9. September 1991; angenommen am 9. Mai 1992)

ABSTRACT

The synthesis of the ethoxycarbonyloctanyl glycoside of the Lewis-Y (Le^Y) tetrasaccharide, a part of complex glycosphingolipids, was based on the trichloroacetimidate method for glycoside synthesis. The regioselective introduction of protective groups and the high yield of epimers of the azidonitration reaction applied to *O*-(2,3,4-tri-*O*-acetyl-6-*O*-[dimethyl-(2,3-dimethyl-2-butyl)silyl]- β -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-3-*O*-acetyl-1,5-anhydro-6-*O*-[dimethyl-(2,3-dimethyl-2-butyl)silyl]-D-*arabino*-hex-1-enitol led to a lactosamine acceptor molecule. The double specific introduction of an α -L-fucosyl group in high yield gave a protected Le^Y -tetrasaccharide. After activation to give the α -trichloroacetimidate, specific β -glycosylation with 8-ethoxycarbonyl octanol under S_N2 condition, followed by cleavage of all protective groups led to the tetrasaccharide, α -L-Fucp-(1 \rightarrow 2)- β -D-Galp-(1 \rightarrow 4)-[α -L-Fucp-(1 \rightarrow 3)]- β -D-GlcpNAcO(CH₂)₈CO₂Et in high yield.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Synthese des mit Ethoxycarbonyloctanol modifizierten Lewis-Y (Le^Y) Tetrasaccharids basiert auf der Anwendung der Trichloracetimidatmethode. Durch regioselektive Einführung von Schutzgruppen und hohem Epimerenüberschuss bei der angewandten Azidonitratisierung auf *O*-(2,3,4-Tri-*O*-acetyl-6-*O*-[dimethyl-(2,3-dimethyl-2-butyl)silyl]- β -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-3-*O*-acetyl-1,5-anhydro-6-*O*-[dimethyl-(2,3-dimethyl-2-butyl)silyl]-D-*arabino*-hex-1-enitol gelingt eine effektive Synthese eines in gewünschter Weise geschützten Lactosaminakzeptormoleküls. Die doppelte α -selektive Einführung von L-Fucosylgruppen in hohen Ausbeuten führt zum geschützten Le^Y -Tetrasaccharid. Nach Aktivierung der Verbindung zum α -Trichloracetimidat gelingt die Umsetzung mit Ethoxycarbonyloctanol unter S_N2 Bedingungen β -spezifisch zum spacermodifizierten Tetrasaccharid. Nach Abspaltung der Schutzgruppen erhält man die entschützte Verbindung α -L-Fucp-(1 \rightarrow 2)- β -D-Galp-(1 \rightarrow 4)-[α -L-Fucp-(1 \rightarrow 3)]- β -D-GlcpNAcO(CH₂)₈CO₂Et in guter Ausbeute.

EINFÜHRUNG

Glycosphingolipide mit Lewis X (Le^X) oder Lewis Y (Le^Y) Strukturdeterminanten sind bekannt als Blutgruppenantigene¹. Eine große Zahl von monoklonalen

* Corresponding author (present address): CIBA-GEIGY AG, Zentrale Forschungslaboratorium, CH-4602 Basel, Schweiz.

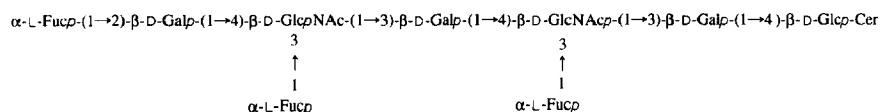
Antikörpern, die durch Immunisierung mit humanem Tumorgewebe erhalten wurden, erkennen ebenfalls spezifisch Kohlenhydratstrukturen mit u.a. auch Le^x und Le^y Determinanten. Diese Tatsache führte zur Beschreibung einiger komplexer Glycolipide als tumorassoziierte Antigene². Speziell die Akkumulierung hochfucosylierter Polylactosamine in Glycolipiden ist signifikant für verschiedene Arten menschlicher Tumoren. Diese tumor-assoziierten Strukturen sind für diagnostische Zwecke oder zur Verwendung als Antigene in der Immuntherapie von größtem Interesse^{3,4}. Aus natürlichen Quellen sind diese Verbindungen in reiner Form sehr schlecht zugänglich. In den letzten Jahren wurde eine Reihe von exzellenten Arbeiten publiziert, die sich sowohl mit der Totalsynthese wie auch mit der Synthese von Fragmenten Le^y -enthaltender Strukturen befaßten^{5–9}.

Zur Verwendung der synthetisierten Oligosaccharide als Haptenstrukturen in Immunogenen und zur Untersuchung der immunologischen Eigenschaften ist die Verknüpfung der Determinanten mit Spacermolekülen notwendig. Diese Strukturen können nach Kopplung an Proteine wie z.B. bovines Serumalbumin, dem Hämocyanin des Pfeilschwanzkrebses oder Tetanus bzw. Diphtheria Toxoid als Immunogene verwendet werden.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Aus humanen Adenocarcinomen des Colons wurde die Le^y -trifucosylnonaoyl Struktur **1** isoliert¹⁰ und charakterisiert¹¹. Diese Verbindung tritt weder in Extrakten des normalen Colon noch in Membranen von Blutzellen auf.

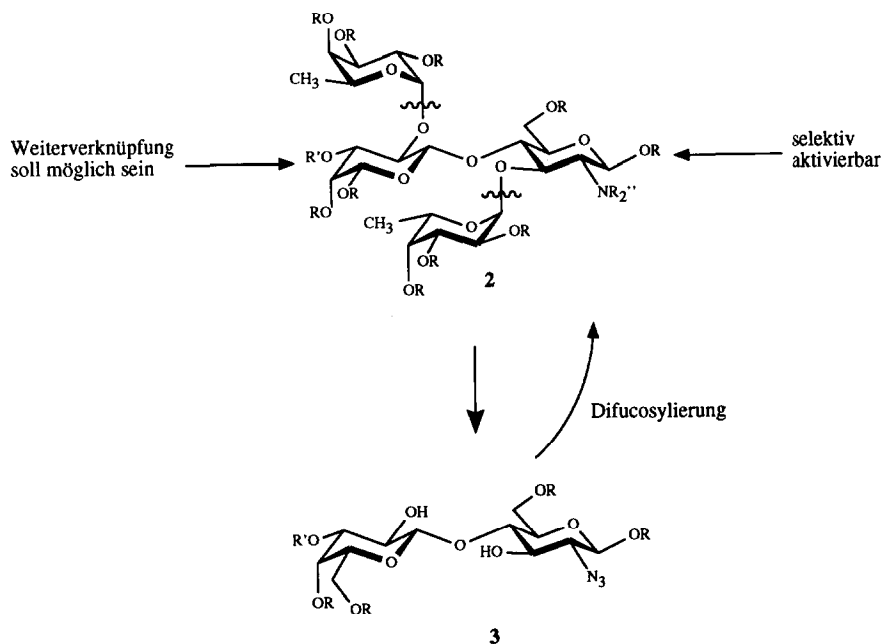
Die hohe Spezifität eines gegen diese isolierte Struktur erzeugten Antikörpers (KH 1)¹² veranlaßte uns, die Synthese der Verbindung zu bearbeiten. Unser Interesse lag zunächst darin, geeignete Kohlenhydratbausteine herzustellen, die es erlauben, auf eine sehr flexible Art und Weise und auf relativ einfachem Weg Determinanten dieses komplexen Antigens zu synthetisieren. Das terminale Tetrasaccharid wurde von uns als wichtigster Baustein angesehen.



1

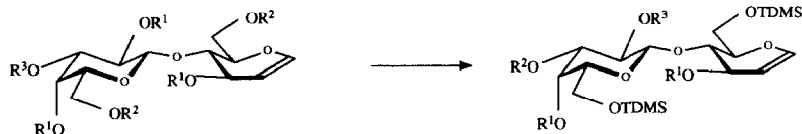
Die Strategie zur Synthese des Le^y -Tetrasaccharids $\alpha\text{-L-Fucp}-(1\rightarrow2)\text{-}\beta\text{-D-Galp}-(1\rightarrow4)\text{-}[\alpha\text{-L-Fucp}-(1\rightarrow3)]\text{-}\beta\text{-D-GlcpNAcOR}$ (**44**) sollte unter Knüpfung möglichst weniger glycosidischer Bindungen erfolgen. Der Tetrasaccharidbaustein braucht ein entsprechendes Schutzgruppenmuster das eine Aktivierung am anomeren Zentrum, sowie eine Kettenverlängerung am terminalen Ende erlaubt. Diese Überlegungen führten zu einem Tetrasaccharidbaustein **2**, der selektiv in O-1 aktivierbar ist und der ebenfalls eine Weiterverknüpfung in O-3 der D-Galactose-Einheit ermöglicht, z.B. durch Anknüpfung von N-Acetylneuraminsäure.

Eine anzustrebende zweifache Fucosylierung sowohl in O-3 wie in O-2'-Position an einem Lactosaminbaustein führte zum Zwischenprodukt **3**. Aufgrund der guten



Zugänglichkeit von Derivaten des Lactosamins über die Funktionalisierung von 1,2-dehydro Verbindungen mittels einer Azidonitratisierungsreaktion¹³, entschieden wir uns für die leicht in vier Stufen aus D-Lactose zugänglichen Komponente 4. Nach Einführung der Schutzgruppen erlaubte diese Strategie den Aufbau des Tetrasaccharids unter Verwendung nur eines Glycosidierungsschrittes. Zur Knüpfung der glycosidischen Bindung soll das von Schmidt et al.¹⁴ eingeführte Trichloracetimidatverfahren angewendet werden.

Zum Aufbau des geeigneten Schutzgruppenmusters wurde zunächst versucht, durch Umsetzung von 4 mit Chlordimethyl-(2,3-dimethyl-2-butyl)silan [(Chlordimethylthexyl)silan] selektiv die primären Hydroxylgruppen zu modifizieren. Aus früheren Arbeiten war bekannt, daß sich 1,5-Anhydro-D-*arabino*- und -D-*lyxo*-hex-1-enitole regioselektiv zu den entsprechenden 3,6-di-*O*-silylierten Verbindungen umsetzen lassen¹⁵. Bei der Reaktion von 4 mit 2,5 Äquivalenten (Chlordimethylthexyl)silan wurden 80% der 6,6'-di-*O*-silylierten Verbindung 5 gewonnen. Als Nebenprodukt konnte in 5% Ausbeute die dreifach silylierte Verbindung 6 erhalten werden. Die Ausbeute an 6 kann durch Zugabe von weiterem Silylierungsreagenz und Verlängerung der Reaktionszeit auf 51% gesteigert werden. Der Strukturnachweis erfolgte durch Umsetzung mit Trichloracetylisocyanat¹⁶. Aus der Differenz der chemischen Verschiebung des Trichloracetylcarbamoyl-Derivates kann nach korrelierter ¹H-NMR-Spektroskopie leicht auf die Struktur 7 geschlossen werden. Die Reaktion der dritten Dimethylthexylsilylgruppe in O-3' der Galactose-Einheit ist nicht unerwartet, da die sterische Abschirmung der



4 $R^1 = R^2 = R^3 = H$

5 $R^1 = R^3 = H, R^2 = TDMS$

6 $R^1 = H, R^2, R^3 = TDMS$

7 $R^1 = TAC, R^2 = R^3 = TDMS$

8 $R^1 = R^3 = H, R^2 = All$

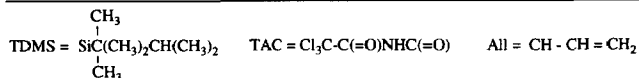
9 $R^1 = H, R^2 = R^3 = All$

10 $R^1 = TAC, R^2 = R^3 = All$

11 $R^1 = R^2 = TAC, R^3 = All$

12 $R^1 = R^3 = Ac, R^2 = All$

13 $R^1 = Ac, R^2 = R^3 = All$

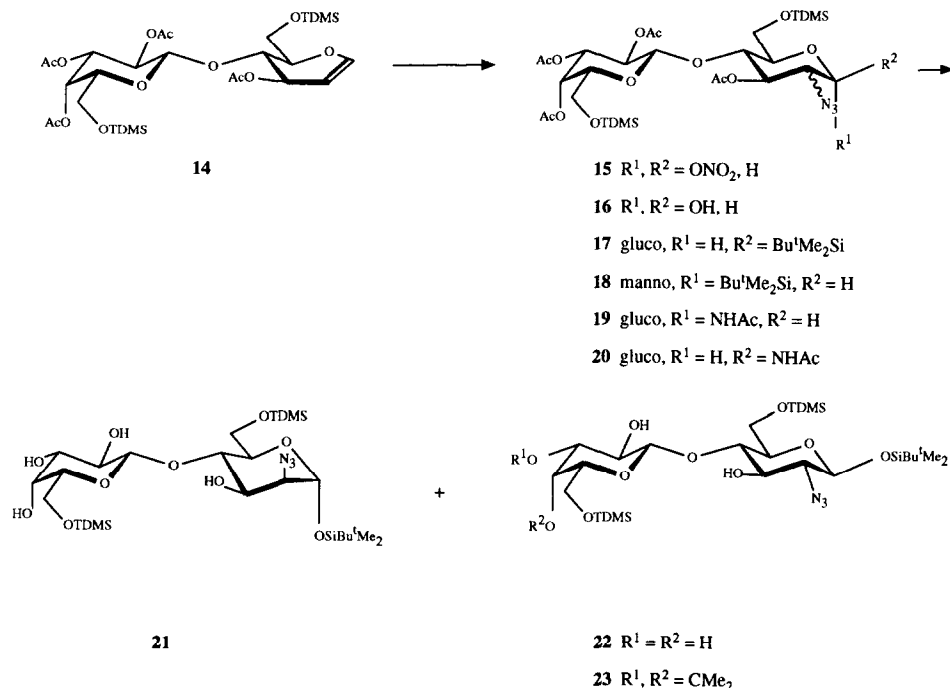


vermeintlich reaktiveren allylischen OH-3 durch die in O-4 angeknüpften Galactose-Einheit wohl für die sterisch sehr anspruchsvolle Schutzgruppe zu groß ist.

Die Einführung einer weiteren selektiv abspaltbaren Schutzgruppe in O-3' von Verbindung 5 wäre höchstwahrscheinlich schon ausreichend, um die notwendige Fucosylierung in O-3- und O-2' durchführen zu können. Die Anwendung der mit Dibutylzinnoxid unterstützten Alkylierung auf Verbindung 5 sollte ein entsprechendes Derivat liefern. Haque et al.¹⁷ erhielten im Fall von Methyl- β -D-galactopyranosid mit Benzylbromid und Dibutylzinnoxid in 95% Ausbeute ausschließlich das O-3-alkylierte Produkt.

Die Umsetzung von 5 mit Dibutylzinnoxid in Benzol und Allylbromid als Alkylierungsmittel ergab jedoch überraschenderweise ein Gemisch des erwarteten Produktes 8 (51%) und des diallylierten Produktes 9 (40%). Die beiden Verbindungen konnten durch Mitteldruckchromatographie gut getrennt werden. Durch Peracetylierung zu 12 und 13 sowie durch Umsetzung mit Trichloracetylisocyanat zu 10 und 11 und anschließender 2D-NMR-Spektroskopie konnte die Struktur der alkylierten Derivate eindeutig zugeordnet werden. Die Alkylierung der OH-2' in 9 erscheint unerwartet, da die Reaktivität der allylischen OH-3 als wesentlich höher eingestuft wurde.

Aus diesem Grund wurde das aus 5 zu erhaltende peracetylierte Derivat 14 zunächst einer Azidonitratisierungsreaktion unterworfen. Die Funktionalisierung der cyclischen Enolether durch Azidonitratisierung oder Chlorazidoaddition¹⁸ verläuft im Falle der D-arabino-konfigurierten Derivative meist ohne hohe Diastereoselektivität^{19,20}. Durch Umsetzung von 14 unter Standardbedingungen erhält man in nahezu quantitativer Ausbeute die Azidonitrate, die ohne weitere Aufarbeitung durch Behandlung mit $NaNO_2$ -1,4-Dioxan und nachfolgender Einführung einer tert-Butyldimethylsilylgruppe in die OH-1 zu 17 und 18 umgesetzt werden.



Aus der ^1H -NMR-Analyse des Gemisches der Azidonitrate lässt sich ein Verhältnis der Epimeren von 4:1 *gluco*:*manno* bestimmen. Eine HPLC-Analyse der silylierten Verbindungen 17 und 18 ergab ein Gemisch von 8.35:1 zugunsten der *D*-*gluco* Verbindung. Es bestätigen sich dabei Vermutungen aus früheren Arbeiten, daß die Silylierung der epimeren Pyranosen kinetisch zugunsten des *gluco*-Produktes 17 gesteuert werden kann²¹. Als Nebenprodukte der Azidonitratisierungsreaktion konnten die auch schon von Lemieux et al.¹³ beschriebenen 1-Acetamidoderivative 19 und 20 in geringen Mengen isoliert und charakterisiert werden. Die Epimeren 17 und 18 wurden nach Abspaltung der Acetylenschutzgruppen zu 21 und 22 bequem mittels Flashchromatographie getrennt.

Die überraschend hohe Epimerenausbeute von 8.35:1 zugunsten der gewünschten Verbindung ist sicherlich auch auf konformative Restriktionen aufgrund der sperrigen Substituenten in O-6- und O-6' zurückzuführen. Das vergleichbare peracetylierte *D*-Lactal wurde nach analoger Reaktion ebenfalls als Epimerengemisch (*gluco*:*manno* 4:1) mit überwiegendem *gluco*-Anteil erhalten^{22,23}, während überraschenderweise das perpivaloylierte *D*-Lactal mit einer Epimerenausbeute von 1:4 *gluco*:*manno* hergestellt werden konnte²⁴.

Nach Einführung einer Isopropylidengruppe in O-3' und O-4' von 22 wurde das Glycosylakzeptormolekül 23 in kristalliner Form erhalten. Eine mögliche Wanderung von Silylgruppen bei der säurekatalysierten Reaktion liess sich durch

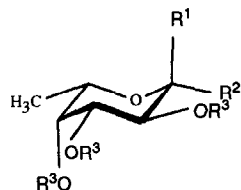
Behandlung von **23** mit Trichloracetylisocyanat und Strukturaufklärung der Trichloracetylcarbamate mittels korrelierter Spektroskopie ausschliessen. Die beiden noch freien Hydroxylgruppen in **23** werden als NH-Resonanzen bei δ 8.39 und 8.30 detektiert, ausserdem können die im Vergleich zur Ausgangsverbindung stark tieffeldverschobenen Signale bei δ 4.78 den Protonen H-2' und H-3 zugeordnet werden.

Im nächsten Schritt sollte nun die zweifache Glycosidierung in O-3 und O-2' des Lactosaminakzeptors **23** erfolgen. Hindsgaul et al.⁶ erhielten bei einer ähnlichen Difucosylierung mit benzyliertem Fucosylbromid 75% Ausbeute an gewünschtem Tetrasaccharid. Vergleichbare Ausbeuten erhielten Nilsson et al.⁸ bei ihrer Synthese der Le^y-Determinante. Bei der von ihnen bevorzugten Silbertriflat-katalysierten Glycosidierungsreaktion bildete sich jedoch ebenfalls das O-2'- β -L-Fucosyl-Derivat. Das sehr reaktive Fucosyl-trichloracetimidat **24**²⁵ ergab bei ähnlichen Glycosidierungsreaktionen ausschließlich α -L-konfigurierte Glycoside.

Die Umsetzung von **24** mit **23** in Dichlormethan bei -15°C mit Bortrifluorid-Diethylether als Katalysator verlief zunächst nicht befriedigend. Es konnten nur maximal 65% des Tetrasaccharids **31** isoliert werden. Bei Durchführung der Reaktion in Diethylether und Verwendung von Trimethylsilyltrifluormethansulfonat als Katalysator bei Temperaturen von -15°C lassen sich 89% des di- α -verknüpften Tetrasaccharids **31** isolieren. Die ^1H -NMR spektroskopische Untersuchung beweist die Präsenz der beiden Fucosylgruppen. Zwei Dubletts bei δ 5.53 und 5.42 mit Kopplungskonstanten von je 3.7 Hz, werden den beiden H-1 α der Fucosylreste zugeordnet. Durch ROESY-Spektroskopie lässt sich die Zuordnung zu den Verknüpfungspositionen treffen. So wurde das Dublett bei δ 5.53 der α -L-Fucosylgruppe in O-2 der D-Galactose-Einheit bzw. das Dublett bei δ 5.42 der Verknüpfung in O-3 der GlcNAc-Einheit zugeordnet. Ein Nachteil der Umsetzung ist die Anwendung des Trichloracetimidates **24** in hohem Überschuss, dies führte in einer Nebenreaktion zur Bildung der Umlagerungsprodukte **25** und **26**.

Genaues Verfolgen der Reaktion mittels Dünnschichtchromatographie zeigte eine starke chemische Diskriminierung der beiden Hydroxylgruppen im Akzeptor **23**. Unter geeigneten Bedingungen, lässt sich die monofucosylierte Verbindung **39** in ebenfalls ausgezeichneten Ausbeuten gewinnen. Auch hier erfolgte eine strukturelle Zuordnung nach Behandlung der Verbindung mit Trichloracetylisocyanat und anschließender Anwendung von korrelierter Spektroskopie. Überraschenderweise wurde danach die erste Tri-O-benzylfucosylgruppe auf OH-2' der D-Galactose-Einheit übertragen, dies kann durch das Auftreten des tieffeldverschobenen H-3-Signals bei δ 4.65 und Kopplungskonstanten von 10.1 und 10.2 Hz bewiesen werden. Eine vergleichbare Beobachtung wurde ebenfalls von Schmidt²⁶ bei der Glycosidierung einer ähnlichen Verbindung gemacht.

Die Synthese einer Tetrasaccharid-Donor-Komponente, sollte nach selektiver Spaltung der *tert*-Butyldimethylsilylgruppe aus **31** in Gegenwart der beiden Dimethyl-(2,3-dimethyl-2-butyl)silylgruppen und Aktivierung der entstehenden OH freien Pyranose zum Trichloracetimidat zu erreichen sein.

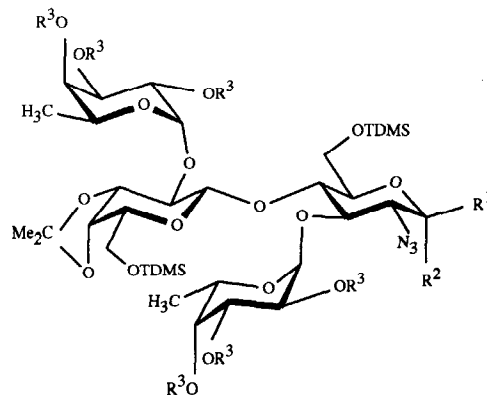


+

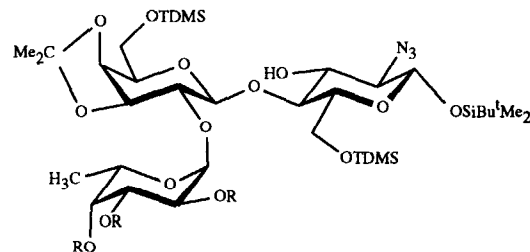
23

- 24 $R^1 = \text{OC}(=\text{NH})\text{CCl}_3$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{Bn}$
 25 $R^1 = \text{NHC}(=\text{O})\text{CCl}_3$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{Bn}$
 26 $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{NHC}(=\text{O})\text{CCl}_3$, $R^3 = \text{Bn}$
 27 $R^1 = \text{OMe}$, $R^2 = R^3 = \text{H}$
 28 $R^1 = \text{OMe}$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{BnCl-4}$
 29 $R^1, R^2 = \text{H, OH}$, $R^3 = \text{BnCl-4}$
 30 $R^1 = \text{OC}(=\text{NH})\text{CCl}_3$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{BnCl-4}$

$\text{BnCl-4} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-4}$



- 31 $R^1 = \text{OSiBu}^t\text{Me}_2$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{Bn}$
 32 $R^1, R^2 = \text{H, OH}$, $R^3 = \text{Bn}$
 33 $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{OC}(=\text{NH})\text{CCl}_3$, $R^3 = \text{Bn}$
 34 $R^1 = \text{OC}(=\text{NH})\text{CCl}_3$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{Bn}$
 35 $R^1 = \text{OSiBu}^t\text{Me}_2$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{BnCl-4}$
 36 $R^1, R^2 = \text{H, OH}$, $R^3 = \text{BnCl-4}$
 37 $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{OC}(=\text{NH})\text{CCl}_3$, $R^3 = \text{BnCl-4}$
 38 $R^1 = \text{OC}(=\text{NH})\text{CCl}_3$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{BnCl-4}$



- 39 $R = \text{Bn}$
 40 $R = \text{BnCl-4}$

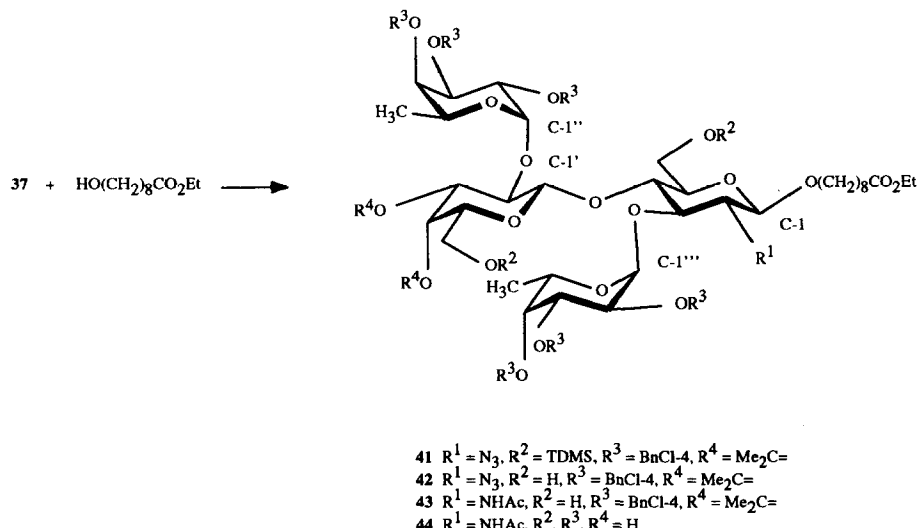
Dimethyl-(2,3-dimethyl-2-butyl)silylether sind etwa 2–3fach stabiler gegenüber Spaltung mit Fluorid im Vergleich zu den entsprechenden *tert*-Butyldimethylsilyl-ethern²⁷. Walkup und Cunningham²⁸ beschreiben ebenfalls eine sehr viel höhere Stabilität der Dimethyl-(2,3-dimethyl-2-butyl)silylether. Die selektive Abspaltung der anomeren Schutzgruppen in **31** zur Pyranose **32** erfolgte durch Behandlung mit Tetrabutylammoniumfluorid bei -20°C in 81% Ausbeute. Die nachfolgende Aktivierung von **32** mit Trichloracetonitril und Natriumhydrid als Base konnte jedoch nicht stereoselektiv geführt werden. Man erhielt in nur mäßigen Ausbeuten ein Gemisch der anomeren Trichloracetimide im Verhältnis 7:5 (**33**:**34**), die durch Chromatographie getrennt werden konnten. Das α -Trichloracetimidat **33** ist ein wertvoller Baustein mit Le^y -Struktur, der sich sehr gut zur β -glycosidischen Verknüpfung eignen sollte. Das Glycosidierungspotential von **33** wurde hier jedoch nicht weiter verfolgt.

Es zeigte sich, daß das zwischenzeitlich von uns hergestellte α -L-Fucosyl-Trichloracetimidat **30** einheitlichere Reaktionsumsätze bei der Glycosidierungsreaktion ergibt. Verbindung **30** wurde analog zur Synthese von **24** aus Methyl- α -L-fucopyranosid (**27**) durch Alkylierung mit 4-Chlorbenzylchlorid zu **28**, anschließender Glycosidspaltung zur Pyranose **29** und selektiver Aktivierung zum α -Trichloracetimidat **30** in 62% Gesamtausbeute bezogen auf Verbindung **27** gewonnen. Die Verwendung von 1,8-Diazabicyclo[5,4,0]undec-7-ene ergab etwas höhere Ausbeuten bei der Aktivierung der Pyranose als die Anwendung von Natriumhydrid als Base.

Die Glycosidierung von **23** mit **30** verlief zwar mit etwas niedrigerer Ausbeute (71%) an **35** als dies bei der Umsetzung von **24** mit **23** der Fall war, der Reaktionsverlauf ist jedoch einheitlicher und die Tendenz des Trichloracetimidates zur Bildung von Nebenprodukten ist geringer. Eine quantitative Umsetzung zum Tetrasaccharid **35** war allerdings nicht möglich. Das Trisaccharid **40** wurde ebenfalls in 10% Ausbeute isoliert.

Unter analogen Bedingungen wie für **32** beschrieben erfolgte die Abspaltung der 1-*O*-($\text{Bu}^t\text{Me}_2\text{Si}$)-Gruppe aus Verbindung **35**. In hohen Ausbeuten (82%) erhält man Verbindung **36**. Anschliessend wurde **36** mit 1,8-Diazabicyclo[5,4,0]undec-7-ene und Trichloracetonitril problemlos in das α -Trichloracetimidat **37** überführt. Die α -D-Konfiguration des Trichloracetimidates konnte durch das Auftreten der H-1-Resonanz bei δ 6.55 mit der Kopplungskonstanten von 2.5 Hz bewiesen werden. Daneben erhält man ebenfalls das β -Trichloracetimidat **38** in 12% Ausbeute. Im Vergleich zu **37** tritt im ^1H -NMR-Spektrum das Signal des H-1 bei δ 5.67 mit einer Kopplungskonstanten von 8.5 Hz auf. Verbindung **37** ist somit als wohlfeiler Glycosyldonor der geschützten Le^y -Antigendeterminante zu erhalten.

Im Folgenden wurde die Verknüpfung des Tetrasacchariddonors **37** mit 8-Ethoxycarboonyloctanol als Spacermolekül untersucht. Die Glycosidierung, die sich in Diethylether bei -45°C mit katalytischen Mengen Trimethylsilyltrifluormethansulfonat durchführen liess, ergab in sehr guter Ausbeute ein Gemisch der α/β Anomeren von 6:5, die mit Mitteldruckchromatographie getrennt wurden. Im



Gegensatz dazu ergab die Umsetzung von **37** mit 8-Ethoxycarbyloctanol in 130:100 CH₂Cl₂–*n*-Hexan bei –20°C und Bortrifluorid–Diethylether als Katalysator ausschliesslich das β -verknüpfte Produkt **41** in 83% Ausbeute.

Zur Abspaltung der Schutzgruppen aus Verbindung **41** wurden zunächst mit Tetrabutylammoniumfluorid die Silylschutzgruppen entfernt. Man erhielt Verbindung **42** in 88% Ausbeute. Danach wurde mit H₂S–Pyridin die Azidgruppe zum Amin reduziert. In situ *N*-Acetylierung ergab Verbindung **43**. Die weitere Abspaltung der Isopropylidengruppe sowie der 4-Chlorbenzylgruppen erfolgte in einem Schritt durch Hydrierung mit Pd–C in EtOAc unter Zugabe von katalytischen Mengen Trifluoressigsäure. Das entschützte, mit einem Spacer versehene Tetrasaccharid **44** konnte durch Anwendung korrelierter 500 MHz ¹H-NMR-Spektroskopie incl. TOCSY-Experimente, sowie durch FAB-Massenspektrometrie charakterisiert werden. Die starke Überlappung der Signale im Bereich der Ringprotonen lassen leider keine komplette Zuordnung der Protonen zu.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Methoden.—Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Optische Drehungen: Perkin–Elmer-Polarimeter 241 in 1-dm-Küvetten bei 589 nm. ¹H-NMR-Spektren: Bruker AM 500, innerer Standard Me₄Si. Bei Messungen von D₂O Lösungen beziehen sich die chemischen Verschiebungen auf die DOH-Resonanz bei δ 4.64. Zur Zuordnung der ¹H- und ¹³C-Resonanzen werden vielfach 2-D COSY, DEPT und C–H korrelierende Experimente durchgeführt. Die Kopplungskonstanten sind nach 1. Ordnung ausgewertet. Alle Reaktionen werden

dünnschichtchromatographisch auf Kieselgel Si60 Alufolien oder Glasplatten (E. Merck, GF₂₅₄) verfolgt. Detektion: EtOH–H₂SO₄ 10:1 (v/v) und Wärmebehandlung. Säulenchromatographie: Kieselgel Si60, 0.063–0.200 nm (E. Merck) bei Normaldruck und Kieselgel Lichroprep Si60, 15–25 μ m bei Mitteldruckchromatographie. Präparative HPLC: Shimadzu LC-8. Die analytische HPLC wurde mit einem Merck–Hitachi Lichrograph durchgeführt. Das Eindampfen der Lösungsmittel erfolgte unter reduziertem Druck bei < 50°C Badtemperatur. Alle Lösungsmittel sind destilliert verwendet.

O- β -D-Galactopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-1,5-anhydro-D-arabino-hex-1-enitol (**4**).—Die Verbindung wurde in Analogie zu einem Verfahren nach Kent und Dimitrijewich²⁹ aus peracetylierter D-Lactose hergestellt.

O-{6-O-[Dimethyl-(2,3-dimethyl-2-butyl)silyl]- β -D-galactopyranosyl}-(1 \rightarrow 4)-1,5-anhydro-6-O-[dimethyl-(2,3-dimethyl-2-butyl)silyl]-D-arabino-hex-1-enitol (**5**).—Eine Lösung von **4** (50.0 g, 0.16 mmol) wurde in absolutem Pyridin (600 mL) gelöst. Zu dieser Lösung gab man unter Rühren bei Raumtemperatur tropfenweise Chlordimethyl-(2,3-dimethyl-2-butyl)silan (TDSCI) (79 mL, 0.40 mol). Die Reaktion ist nach 24 h beendet (DC: Petrolether–EtOAc 1:1, v/v). Überschüssiges TDSCI wurde durch Zugabe von MeOH (50 mL) hydrolysiert. Nach 30 min Rühren wurde vom ausgefallenem Pyridiniumhydrochlorid abgesaugt und das Filtrat im Vakuum eingengt. Der Rückstand gelöst in CH₂Cl₂ wurde mehrmals mit H₂O und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und die getrocknete (MgSO₄) organische Phase im Vakuum eingengt. Zur Reinigung wurde mit Petrolether–EtOAc 4:6 (v/v) chromatographiert; Ausb. 75.0 g (79%), Sirup. Als Nebenprodukt kann Verbindung **6** in 5% Ausb. (4.70 g) isoliert werden.

Verbindung **5**. [α]_D²⁰ + 23.6° (c 1, CHCl₃); DC [Petrolether–EtOAc 1:1 (v/v)]: *R*_f 0.42; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 6.25 (m, 1 H, H-1), 4.65 (dd, 1 H, H-2), 4.36 (d, 1 H, *J*_{1',2'} 7.6 Hz, H-1'), 4.30 (m, 1 H, H-3), 3.95–3.50 (m, 12 H), 2.30, 2.17 (brs, 2 H, OH, austauschbar), 1.57 [m, 2 H, 2 CH(Me)₂], 0.84–0.75 (m, 24 H, 8 CH₃), 0.10–0.00 (m, 12 H, 4 SiCH₃). Anal. Ber. für C₂₈H₅₆O₉Si₂ (592.8): C, 56.73; H, 9.52. Gef.: C, 56.90; H, 9.74.

O-{3,6-Di-O-[dimethyl-(2,3-dimethyl-2-butyl)silyl]- β -D-galactopyranosyl}-(1 \rightarrow 4)-1,5-anhydro-6-O-[dimethyl-(2,3-dimethyl-2-butyl)silyl]-D-arabino-hex-1-enitol (**6**).—Zu einer Lösung von **4** (1.00 g, 3.24 mmol) in absolutem Pyridin (10 mL) gab man unter Rühren bei Raumtemperatur TDSCI (6.30 mL, 32.0 mmol). Die Lösung wurde 6 Tage gerührt. DC Kontrolle (Petrolether–EtOAc 3:1, v/v) zeigte die einheitliche Bildung von zwei Produkten. Nach Zugabe von H₂O wurde mit CH₂Cl₂ verdünnt und die wässrige Phase mehrmals mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die organische Phase wurde mit H₂O und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet (MgSO₄) und im Vakuum eingengt. Nach Filtration des Rückstandes über eine kurze Kieselgelsäule und erneuter Konzentrierung der Lösung wurde der Rückstand mittels MPLC Petrolether–EtOAc 5:1 (v/v) aufgetrennt. Das unpolare Hauptprodukt **6** wurde in 51% (1.20 g) Ausbeute als Sirup erhalten; [α]_D²⁰ + 20.7° (c 1, CHCl₃); DC [Petrolether–EtOAc 3:1 (v/v)]: *R*_f 0.42; ¹H-NMR

(500 MHz, CDCl_3): δ 6.27 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 1.8 Hz, H-1), 4.70 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 2.1 Hz, H-2), 4.38 (ddd, 1 H, H-3), 4.36 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 7.8 Hz, H-1'), 4.03, 3.89 (2 dd, 2 H, H-6a,b), 3.85 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 2.3, $J_{4',5'}$ 6.3 Hz, H-3'), 3.78 (m, 1 H, H-4'), 3.76 (m, 1 H, H-5), 3.70 (dd, 1 H, $J_{4,5}$ 10.2 Hz, H-4), 3.60 (m, 2 H, H-6'a,b), 3.56 (m, 1 H, H-5'), 2.74, 2.53 (2 s, 2 H, OH, austauschbar), 1.60 [m, 3 H, 3 $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 0.90–0.80 (m, 36 H, 12 CH_3), 0.20–0.10 (m, 18 H, 6 SiCH_3). Anal. Ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{74}\text{O}_9\text{Si}_3$ (735.1): C, 58.79; H, 10.16. Gef.: C, 58.60; H, 10.25.

O-{2,4-Di-O-trichloracetylcarbamoyl-3,6-di-O-[dimethyl-(2,3-dimethyl-2-butyl)silyl]- β -D-galactopyranosyl}-(1 \rightarrow 4)-1,5-anhydro-3-O-trichloracetylcarbamoyl-6-O-[dimethyl-(2,3-dimethyl-2-butyl)silyl]-D-arabino-hex-1-enitol (7).—Zu einer Lösung von **6** (5 mg) in CDCl_3 (0.4 mL) gab man CCl_3CONCO (2 μL) und benutzte die Lösung sofort für ^1H -NMR-Experimente; ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 8.60, 8.30, 8.23 (3 s, 3 H, NH), 6.43 (dd, 1 H, $J_{1,3} < 1.0$, $J_{1,2}$ 6.1 Hz, H-1), 5.50 (m, 1 H, H-3), 5.38 (d, 1 H, $J_{3',4'}$ 3.6 Hz, H-4'), 5.09 (dd, 1 H, $J_{1',2'}$ 8.1, $J_{2',3'}$ 9.4 Hz, H-2'), 4.83 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 8.4 Hz, H-1'), 4.78 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.2 Hz, H-2), 4.21 (d, 1 H, $J_{3,4}$ 6.0, $J_{4,5}$ 7.8 Hz, H-4), 3.96 (m, 1 H, H-5), 3.88 (dd, 1 H, H-3'), 3.82 (m, 2 H, H-6a, b), 3.68 (m, 1 H, H-5'), 3.61–3.57 (m, 2 H, H-6'a, b), 1.63, 1.58, 1.51. (3 m, 3 H, 3 $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.95–0.75 (m, 36 H, 12 CH_3), 0.18, 0.16, 0.13, 0.07, 0.06, 0.02 (6 s, 18 H, 6 SiCH_3).

O-{3-O-Allyl-6-O-[dimethyl-(2,3-dimethyl-2-butyl)silyl]- β -D-galactopyranosyl}-(1 \rightarrow 4)-1,5-anhydro-6-O-[dimethyl-(2,3-dimethyl-2-butyl)silyl]-D-arabino-hex-1-enitol (**8**) und O-{2,3-Di-O-allyl-6-O-[dimethyl-(2,3-dimethyl-2-butyl)silyl]- β -D-galactopyranosyl}-(1 \rightarrow 4)-1,5-anhydro-6-O-[dimethyl-(2,3-dimethyl-2-butyl)silyl]-D-arabino-hex-1-enitol (**9**).—Verbindung **5** (680 mg, 1.15 mmol) wurde in absolutem Benzol (35 mL) gelöst. Nach Zugabe von Dibutylzinnoxid (450 mg, 1.80 mmol) wurde die Lösung 16 h am Rückfluß erhitzt. Mittels eines Wasserabscheiders wurde das während der Reaktion entstehende Wasser entfernt. Anschließend gab man etwas Molekularsieb (4A) dazu und erhitze noch weitere 60 min zur Vervollständigung der Umsetzung. Nach Einengen der Lösung auf etwa 10 mL wurde Tetrabutylammoniumiodid (520 mg, 1.40 mmol), Allylbromid (200 μL , 2.40 mmol) und weitere 20 mL trockenes Benzol zugegeben. Die Mischung wurde 22 h bei 80°C erwärmt. Nach Einengen zur Trockne reinigte man den Rückstand von polaren Nebenprodukten durch Filtration an Kieselgel, bevor das Produktgemisch mit MPLC [Petrol-ether–EtOAc 4:1 (v/v)] aufgetrennt wurde; Ausb. 310 mg (41%) **9** und 370 mg (51%) **8**.

Verbindung **8**. Sirup, DC [Petrol-ether–EtOAc 1:4 (v/v)]: R_f 0.71 und [Petrol-ether–EtOAc 3:1 (v/v)]: R_f 0.07; ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 6.29 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 6.0, $J_{1,3}$ 1.5 Hz, H-1), 6.00–5.92 (m, 1 H, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}$), 5.35–5.22 (m, 2 H, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}$), 4.71 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 2.0 Hz, H-2), 4.42 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 7.9 Hz, H-1'), 4.38 (ddd, 1 H, $J_{3,4}$ 7.3 Hz, H-3), 4.24–3.70 (m, 11 H), 3.53 (m, 1 H), 3.35 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 3.3, $J_{2',3'}$ 9.3 Hz, H-3'), 2.70 (2 s, 2 H, OH, austauschbar), 1.60 [m, 2 H, 2 $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 0.90–0.85 (m, 24 H, 8 CH_3), 0.18–0.12 (m, 12 H, 4 SiCH_3).

Verbindung **9**. Sirup, DC [Petrol-ether–EtOAc 1:4 (v/v)]: R_f 0.89 und [Petrol-

ether–EtOAc 3:1 (v/v)]: R_f 0.31; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 6.29 (dd, 1 H, $J_{1,3}$ 1.7, $J_{1,2}$ 6.1 Hz, H-1), 5.97–5.87 (m, 2 H, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}$), 5.33–5.23 (m, 2 H, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}$), 5.21–5.11 (m, 2 H, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}$), 4.72 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 2.2 Hz, H-2), 4.47 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 7.9 Hz, H-1'), 4.32 (m, 1 H, $J_{3,4}$ 6.2 Hz, H-3), 4.30–4.19 (m, 4 H), 4.04 (m, 1 H, H-4'), 4.01 (dd, 1 H), 3.92–3.20 (m, 7 H), 3.50 (dd, 1 H, H-2'), 3.44 (m, 1 H), 3.33 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 3.3, $J_{2',3'}$ 9.4 Hz, H-3'), 2.58 (d, 1 H, OH, austauschbar), 1.64 [m, 2 H, 2 $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 0.88–0.83 (m, 24 H, 8 CH_3), 0.15–0.12 (m, 12 H, 4 SiCH_3).

O-{2,3-Di-O-allyl-6-O-[dimethyl-(2,3-dimethyl-2-butyl)silyl]-4-O-trichloroacetyl-carbamoyl- β -D-galactopyranosyl}-(1 \rightarrow 4)-1,5-anhydro-6-O-[dimethyl-(2,3-dimethyl-2-butyl)silyl]-3-O-trichloroacetylcarbamoyl-D-arabino-hex-1-enitol (**10**).—Eine Lösung von **9** (5 mg) in CDCl_3 (0.4 mL) wurde mit CCl_3CONCO (20 μL) versetzt und direkt für $^1\text{H-NMR}$ -Experimente verwendet; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 8.63, 8.35 (2 s, 2 H, NH, austauschbar), 6.49 (d, 1 H, H-1), 5.95–5.86 (m, 2 H, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$), 5.58 (m, 1 H, H-3), 5.46 (dd, 1 H, H-4), 5.34–5.10 (m, 4 H, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}$), 4.80 (m, 1 H, H-2), 4.65 (d, 1 H, H-1'), 4.26–4.20 (m, 4 H, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2$), 4.10–4.04 (m, 2 H), 4.00 (m, 1 H, H-5), 3.86 (dd, 1 H), 3.66 (m, 1 H), 3.58–3.50 (m, 2 H), 3.44 (dd, 1 H, H-3'), 3.39 (dd, 1 H, H-2'), 1.65–1.57 [m, 2 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 0.90–0.85 (m, 24 H, CH_3), 0.14, 0.13, 0.07, 0.06 (4 s, 12 H, SiCH_3).

O-{3-O-Allyl-6-O-[dimethyl-(2,3-dimethyl-2-butyl)silyl]-2,4-di-O-trichloroacetylcarbamoyl- β -D-galactopyranosyl}-(1 \rightarrow 4)-1,5-anhydro-6-O-[dimethyl-(2,3-dimethyl-2-butyl)silyl]-3-O-trichloroacetylcarbamoyl-D-arabino-hex-1-enitol (**11**).—Eine Lösung von **8** (5 mg) in CDCl_3 (0.4 mL) wurde mit CCl_3CONCO (20 μL) versetzt und sofort für $^1\text{H-NMR}$ -Experimente verwendet; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 8.71, 8.37, 8.33 (3 s, 3 H, NH), 6.45 (m, 1 H, H-1), 5.85–5.77 (m, 1 H, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$), 5.55–5.51 (m, 2 H, H-3, 4'), 5.25–5.18 (m, 2 H, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$), 5.06 (dd, 1 H, H-2'), 4.88 (d, 1 H, H-1'), 4.78 (m, 1 H, H-2), 4.26–4.21 (m, 1 H), 4.25 (m, 1 H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.00–3.96 (m, 1 H), 3.98 (m, 1 H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$), 3.87–3.85 (m, 2 H), 3.75–3.60 (m, 4 H), 1.65–1.55 (m, 2 H), 0.90–0.85 (m, 24 H, 8 CH_3), 0.14, 0.12, 0.08, 0.06 (4 s, 12 H, 4 SiCH_3).

O-{2,4-Di-O-acetyl-3-O-allyl-6-O-[dimethyl-(2,3-dimethyl-2-butyl)silyl]- β -D-galactopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-3-O-acetyl-1,5-anhydro-6-O-[dimethyl-(2,3-dimethyl-2-butyl)silyl]-D-arabino-hex-1-enitol (**12**).—Eine Lösung von **8** (610 mg, 0.96 mmol) in absolutem Pyridin und Essigsäureanhydrid (4 mL) wurde 2 Tage bei Raumtemperatur stehengelassen, anschließend zur Trockne eingengt und mehrmals mit Toluol nachdestilliert. Der Rückstand (1.0 g Öl) wurde mittels Flash-Chromatographie [Petrolether–EtOAc 1:1 (v/v)] gereinigt. Ausb. 600 mg (83%), Sirup, DC [Petrolether–EtOAc 3:1 (v/v)]: R_f 0.46; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 6.36 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 6.1 Hz, H-1), 5.76 (dddd, 1 H, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}$), 5.47 (d, 1 H, $J_{4',5'}$ 3.0 Hz, H-4'), 5.37 (m, 1 H, H-3), 5.22, 5.13 (m, 2 H, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}$), 5.03 (dd, 1 H, $J_{1',2'}$ 8.2, $J_{2',3'}$ 10.0 Hz, H-2'), 4.72 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.1 Hz, H-2), 4.64 (d, 1 H, H-1'), 4.13 (m, 1 H, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}$), 4.04 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 5.9, $J_{4,5}$ 7.7 Hz, H-4), 3.90–3.87 (m, 2 H, $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}$, H-5'), 3.84–3.80 (m, 2 H, H-6a, b), 3.65 (dd, 1 H, $J_{5',6'}$ 5.3,

$J_{6'a,6'b}$ 9.4 Hz, H-6'b), 3.57 (dd, 1 H, $J_{6'a,5'}$ 8.3 Hz, H-6'a), 3.52 (ddd, 1 H, H-5), 3.43 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 3.4 Hz, H-3'), 2.09, 2.04, 2.00 (3 s, 9 H, 3 CH₃CO), 1.60–1.50 [m, 2 H, 2 CH(CH₃)₂], 0.80–0.72 (m, 36 H, 12 CH₃), 0.10, 0.08, 0.05, 0.04 (4 s, 12 H, 4 SiCH₃).

O-{4-O-Acetyl-2,3-di-O-allyl-6-O-[dimethyl-(2,3-dimethyl-2-butyl)silyl]-β-D-galactopyranosyl-(1 → 4)-3-O-acetyl-1,5-anhydro-6-O-[dimethyl-(2,3-dimethyl-2-butyl)silyl]-D-arabino-hex-1-enitol (13).—Verbindung 9 (360 mg, 0.53 mmol) wurde wie für Verbindung 12 beschrieben umgesetzt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie an SiO₂ [Petrolether–EtOAc 5:1 (v/v)]; Ausb. 330 mg (82%), Sirup; DC [Petrolether–EtOAc 3:1 (v/v)]: R_f 0.53; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 6.39 (dd, 1 H, $J_{1,3}$ 1.0, $J_{1,2}$ 6.1 Hz, H-1), 5.88 (m, 2 H, 2 CH₂=CH–CH₂O), 5.42–5.41 (m, 2 H, H-3,4'), 5.30–5.22 (m, 2 H, CH₂=CH–CH₂O), 5.14–5.08 (m, 2 H, CH₂=CH–CH₂O), 4.72 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 7.3 Hz, H-1'), 4.25–3.98 (m, 6 H, 2 CH₂=CH–CH₂O, H-5, 6a), 4.09 (dd, 1 H, H-4), 3.82 (m, 1 H, H-6b), 3.62 (dd, 1 H, $J_{5',6'}$ 5.5, $J_{6'a,6'b}$ 9.5 Hz, H-6'b), 3.53 (dd, 1 H, $J_{6'a,5'}$ 8.1 Hz, H-6'a), 3.45 (m, 1 H, H-5), 3.35 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 3.3, $J_{2',3'}$ 9.6 Hz, H-3'), 3.31 (dd, 1 H, H-2'), 2.08, 2.03 (2 s, 6 H, 2 CH₃CO), 1.66–1.55 [m, 2 H, 2 CH(CH₃)₃], 0.89–0.79 (m, 36 H, 12 CH₃), 0.10, 0.09, 0.06, 0.05 (4 s, 12 H, 4 SiCH₃).

O-{2,3,4-Tri-O-acetyl-6-O-[dimethyl-(2,3-dimethyl-2-butyl)silyl]-β-D-galactopyranosyl-(1 → 4)-3-O-acetyl-1,5-anhydro-6-O-[dimethyl-(2,3-dimethyl-2-butyl)silyl]-D-arabino-hex-1-enitol (14).—Eine Lösung von Verbindung 5 (192 g, 0.32 mol) in absolutem Pyridin (1000 mL) und Ac₂O (330 mL) wurde 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einengen zur Trockne und mehrmaligem Nachdestillieren mit Toluol zur vollständigen Entfernung des Pyridins wurde der Rückstand einer kurzen Filtration über Kieselgel [Petrolether–EtOAc 3:1 (v/v)] unterzogen. Nach Einengen zur Trockne erhielt man 231 g (95%) farbloses Öl; DC [Petrolether–EtOAc 3:1 (v/v)]: R_f 0.40; $[\alpha]_D^{20}$ –22.3° (c 1, CHCl₃); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 6.37 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 6.1, $J_{1,3}$ 0.5 Hz, H-1), 5.44 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 3.5 Hz, H-4'), 5.38 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.3, $J_{3,4}$ 4.5 Hz, H-3), 5.14 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 10.4, $J_{1',2'}$ 8.0 Hz, H-2'), 4.99 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 10.4, $J_{3',4'}$ 3.4 Hz, H-3'), 4.72 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.3, $J_{1,2}$ 6.1 Hz, H-2), 4.70 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 8.0 Hz, H-1'), 4.08 (dd, 1 H, H-4), 3.90 (m, 1 H, H-5), 3.86–3.80 (m, 2 H, H-6'a, b), 3.68–3.61 (m, 2 H, H-5, H-6a), 3.57 (m, 1 H, H-6b), 2.10, 2.06, 2.04, 1.98 (4 s, 12 H, 4 CH₃), 1.62, 1.56 [2 m, 2 H, 2 CH(CH₃)₂], 0.93–0.80 (m, 24 H, 8 CH₃), 0.15, 0.14, 0.08, 0.04 (4 s, 12 H, 4 SiCH₃). Anal. Ber. für C₃₆H₆₄O₁₃Si₂ (761.1): C, 56.81; H, 8.48. Gef.: C, 56.80; H, 8.29.

tert-Butyldimethylsilyl-O-{2,3,4-tri-O-acetyl-6-O-[dimethyl-(2,3-dimethyl-2-butyl)silyl]-β-D-galactopyranosyl}-(1 → 4)-3-O-acetyl-2-azido-2-desoxy-6-O-[dimethyl-(2,3-dimethyl-2-butyl)silyl]-β-D-glucopyranosid (17) und tert-Butyldimethylsilyl-O-{2,3,4-tri-O-acetyl-6-O-[dimethyl-(2,3-dimethyl-2-butyl)silyl]-β-D-galactopyranosyl}-(1 → 4)-3-O-acetyl-2-azido-2-desoxy-6-O-[dimethyl-(2,3-dimethyl-2-butyl)silyl]-D-mannopyranosid (18).—Zu einer Lösung von 14 (125.3 g, 0.16 mol) in absolutem Acetonitril (1000 mL) gab man unter Rühren bei –30°C und Ar-Schutz, trockenes und fein gepulvertes (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ (378.3 g, 0.69 mol) sowie NaN₃ (24.1 g, 0.37

mol). Die Mischung wurde unter Ar-Atmosphäre 16 h gerührt. Die Kontrolle der Reaktion mit DC [Petrolether–Et₂O 1:1 (v/v)] zeigt eine einheitliche und saubere Umsetzung der Ausgangsverbindung. Zur Aufarbeitung wurde Et₂O zugegeben (500 mL), von den ausgefallenen Cersalzen abfiltriert und mit Et₂O nachgewaschen. Das Filtrat wurde in der Kälte durch mehrmaliges Waschen mit Eiswasser neutralisiert. Die organische Phase wurde getrocknet (MgSO₄) und im Vakuum eingengt. Polare Reaktionsprodukte konnten durch eine schnelle Filtration über Kieselgel [Petrolether–EtOAc 3:2 (v/v)] entfernt werden. Nach Einengen der Fraktionen zur Trockne wurden 130 g (98%) eines Sirups erhalten. DC [Petrolether–Et₂O 1:1 (v/v)]: *R_f* 0.32 (**14**) und DC [Petrolether–Et₂O 1:1 (v/v)]: *R_f* 0.26, 0.39, 0.43 für die Reaktionsprodukte. Eine Untersuchung des Produktgemisches mittels ¹H-NMR zeigt für die separierten tieffeldverschobenen Signale der H-1 Resonanzen folgende Werte: ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 6.10 (d, 0.2 H, *J* 1.0 Hz, H-1α der *manno*-Verbindung), 6.25 (d, 0.4 H, *J* 3.6 Hz, H-1α der *gluco*-Verbindung), 5.02 (d, 0.2 H, *J* 8.2 Hz, H-1β der *gluco*-Verbindung).

Das Gemisch der Azidonitrate **15** (130 g, 0.15 mol) wurde in 1,4-Dioxan (650 mL) gelöst und eine Lösung von NaNO₂ (71.8 g, 10.4 mol) in 90 mL Wasser zugegeben. Bei starkem Rühren wurde 6 h auf 80°C erwärmt. Nach Beendigung der NO-Abspaltung wurde die Lösung auf 150 mL eingengt und in Et₂O (600 mL) aufgenommen. Man wäscht mehrmals mit Wasser bis zur Neutralisierung der organischen Phase, trocknet (Na₂SO₄) und engt zur Trockne ein. Der Rückstand wurde mittels Flash-Chromatographie [Petrolether–EtOAc 4:1 (v/v)] gereinigt. Es wurde ein Gemisch der *gluco*- und *manno*-Verbindung **16** (69.3 g, 57%) als Sirup erhalten; DC [Petrolether–EtOAc 3:2 (v/v)]: *R_f* 0.52, 0.57. *Anal.* Ber. für C₃₆H₆₅N₃O₁₄Si₂ (820.1): C, 52.71; H, 8.00; N, 5.12. Gef.: C, 53.20; H, 7.76; N, 4.90. Als Nebenprodukte können die 1-Acetamido-Verbindungen **19** und **20** erhalten werden.

Verbindung 19. Ausb. 17.4 g (13.5%), Sirup, DC [Petrolether–EtOAc 3:2 (v/v)]: *R_f* 0.33, [*α*]_D²⁰ +16.9° (*c* 1, CHCl₃); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 6.06 (d, 1 H, *J*_{NH,H-1} 7.7 Hz, NH), 5.67 (dd, 1 H, *J*_{1,2} 5.4 Hz, H-1), 5.35 (d, 1 H, *J*_{3',4'} 3.5 Hz, H-4'), 5.21 (dd, 1 H, *J*_{2,3} 10.7, *J*_{3,4} 9.6 Hz, H-3), 4.92 (dd, 1 H, *J*_{2',3'} 10.4, *J*_{1',2'} 7.8 Hz, H-2'), 4.84 (dd, 1 H, H-3'), 4.55 (d, 1 H, H-1'), 3.79 (dd, 1 H, *J*_{4,5} 9.7 Hz, H-4), 3.70 (dd, 1 H, *J*_{6a,6b} 11.8, *J*_{5,6a} 2.5 Hz, H-6a), 3.66 (dd, 1 H, *J*_{5,6b} 1.4 Hz, H-6b), 3.62 (d, 1 H, H-6'b), 3.60 (dd, 1 H, H-2), 3.51 (dd, 1 H, *J*_{4',5'} 1.0, *J*_{5',6'b} 5.4, *J*_{5',6'a} 8.0 Hz, H-5'), 3.46 (dd, 1 H, *J*_{6'a,6'b} 8.9 Hz, H-6'a), 3.31 (ddd, 1 H, H-5), 2.05, 2.04, 1.98, 1.95, 1.90 (5 s, 15 H, 5 CH₃CO), 1.54 [m, 2 H, 2 CH(CH₃)₂], 0.85–0.75 (m, 24 H, 8 CH₃), 0.05–0.01 (m, 12 H, 4 SiCH₃). *Anal.* Ber. für C₃₈H₆₈N₄O₁₄Si₂ (861.1): C, 53.00; H, 7.96; N, 6.51. Gef.: C, 52.90; H, 7.80; N, 6.70.

Verbindung 20. Ausb. 5.5 g (4.3%), Sirup, DC [Petrolether–EtOAc 3:2 (v/v)]: *R_f* 0.26; [*α*]_D²⁰ +6.0° (*c* 1, CHCl₃); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 5.88 (d, 1 H, *J*_{NH,H-1} 8.0 Hz, NH, austauschbar), 5.33 (d, 1 H, *J*_{3',4'} 3.4 Hz, H-4'), 4.97 (dd, 1 H, *J*_{2,3} 10.1, *J*_{3,4} 9.4 Hz, H-3), 4.92 (dd, 1 H, *J*_{1',2'} 7.9, *J*_{2',3'} 10.4 Hz, H-2'), 4.87 (dd, 1 H, *J*_{1,2} 9.5 Hz, H-1), 4.81 (dd, 1 H, *J*_{2',3'} 10.4, *J*_{3',4'} 3.4 Hz, H-3'), 4.57 (d, 1 H, *J*_{1',2'}

7.9 Hz, H-1'), 3.79 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 9.4, $J_{4,5}$ 9.9 Hz, H-4), 3.74 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 1.2, $J_{6a,6b}$ 11.9 Hz, H-6a), 3.70 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 2.4 Hz, H-6b), 3.59 (m, 1 H, H-5'), 3.50 (dd, 1 H, $J_{6'a,6'b}$ 9.0 Hz, H-6'b), 3.45 (dd, 1 H, $J_{6'a,5'}$ 7.8 Hz, H-6'a), 3.29 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10.1, $J_{1,2}$ 9.5 Hz, H-2), 3.28 (dd, 1 H, H-5), 2.05, 2.00, 1.95, 1.94, 1.85 (5 s, 15 H, 5 CH_3CO), 1.55, 1.50 [2 m, 2 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 0.85–0.75 (m, 24 H, 8 CH_3), 0.05, 0.04, –0.03, –0.06 (4 s, 12 H, 4 SiCH_3). *Anal.* Ber. für $\text{C}_{38}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{O}_{14}\text{Si}_2$ (861.1): C, 53.00; H, 7.96; N, 6.51. Gef.: C, 52.81; H, 8.13; N, 6.73.

Verbindung 16 (55.9 g, 68.2 mol) wurde direkt weiter umgesetzt und in absolutem *N,N*-Dimethylformamid (450 mL) gelöst. Es wurde nacheinander Imidazol (9.2 g, 136.4 mmol) und *tert*-Butyldimethylsilylchlorid (20.6 g, 136.4 mmol) zugegeben. Die Lösung wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde auf Eiswasser gegeben und mehrmals mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet (MgSO_4) und zur Trockne eingeeengt. Nach Chromatographie an SiO_2 [Petrolether–EtOAc 3:2 (v/v)] erhielt man die Verbindungen **17** und **18** (56.2 g, 89%) als Epimerengemisch. Mit analytischer HPLC [Lichrosorb Si60 (5 μm), Petrolether–EtOAc 83:17 (v/v), UV-Detektion bei 283 nm, Elutionsgeschwindigkeit 1.0 mL/min, Probenkonzentration 10 mg/mL, Aufgabevolumen 20 μL] wurde ein Epimerenverhältnis von 8.35:1 (**17**:**18**) bestimmt. *Anal.* Ber. für $\text{C}_{42}\text{H}_{79}\text{N}_3\text{O}_{79}\text{N}_3\text{O}_{14}\text{Si}_3$ (934.2): C, 53.99; H, 8.52; N, 4.50. Gef.: C, 54.00; H, 8.15; N, 4.40.

tert-Butyldimethylsilyl O-{6-O-[dimethyl-(2,3-dimethyl-2-butyl)silyl]- β -D-galactopyranosyl}-(1 \rightarrow 4)-2-azido-2-desoxy-6-O-[dimethyl-(2,3-dimethyl-2-butyl)silyl]- β -D-glucopyranosid (**22**) und *tert*-Butyldimethylsilyl O-{6-O-[dimethyl-(2,3-dimethyl-2-butyl)silyl]- β -D-galactopyranosyl}-(1 \rightarrow 4)-2-azido-2-desoxy-6-O-[dimethyl-(2,3-dimethyl-2-butyl)silyl]-D-mannopyranosid (**21**).—Eine Lösung des Epimerengemisches **17** und **18** (51.4 g, 55.0 mmol) in absolutem MeOH (500 mL) wurde mit einer 2 M NaOMe-Lösung auf pH 9 eingestellt. Nach 24 h kann mittels DC [Petrolether–EtOAc 3:2 (v/v)] die einheitliche Bildung von zwei Produkten detektiert werden. Die Lösung wurde mit Ionenaustauscher (Amberlite IR-120, H^+) neutralisiert, filtriert und im Vakuum eingeeengt. Der Rückstand wurde mit Flash-Chromatographie [Petrolether–EtOAc 2:1 \rightarrow 1:2 (v/v) aufgetrennt. Ausb. 36.1 g (86%) **22** und 4.9 g (12%) **21** jeweils als Sirup, DC [Petrolether–EtOAc 3:2 (v/v)]: R_f 0.60 (**22**) und 0.40 (**21**). Verbindung **21** wurde durch ^1H -NMR-Spektroskopie charakterisiert.

Verbindung 22. $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ –13.2° (c 1, CHCl_3); ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 4.48 (d, 1 H, $J_{1,2'}$ 7.6 Hz, H-1'), 4.35 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 7.8 Hz, H-1), 4.19 (brs, 1 H, austauschbar), 3.99 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 2.0, $J_{4',5'}$ 0.5 Hz, H-4'), 3.91 (dd, 1 H, J 3.0, J 11.8 Hz, H-6a), 3.84–3.79 (m, 3 H), 3.68–3.60 (m, 2 H), 3.54–3.50 (m, 2 H), 3.43 (dd, 1 H), 3.34–3.30 (m, 3 H, 2 OH, austauschbar), 3.14–3.11 (m, 2 H, 1 OH, austauschbar), 1.60 [m, 2 H, 2 $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 0.90–0.80 (m, 33 H, 11 CH_3), 0.10–0.00 (m, 18 H, 6 SiCH_3). IR: 3462 (OH), 2113 cm^{-1} (N_3). *Anal.* Ber. für $\text{C}_{34}\text{H}_{71}\text{N}_3\text{O}_{10}\text{Si}_3$ (766.4): C, 53.28; H, 9.36; N, 5.48. Gef.: C, 53.00; H, 8.81; N, 5.40.

Verbindung 21. ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 4.85 (br s, 1 H, H-1), 4.31 (d, 1

H, $J_{1',2'}$ 7.7 Hz, H-1'), 4.18 (s, 1 H, OH, austauschbar), 4.05 (brs, 1 H, H-4'), 3.93–3.84 (m, 5 H), 3.72–3.52 (m, 5 H), 3.25 (m, 1 H), 3.04 (s, 1 H, OH, austauschbar), 2.91 (d, 1 H, J 2.3 Hz, OH, austauschbar), 2.64 (d, 1 H, J 5.4 Hz, OH, austauschbar), 1.65–1.53 [m, 2 H, $CH(CH_3)_2$], 0.96–0.80 (m, 33 H, 11 CH_3), 0.15–0.08 (m, 18 H, 6 $SiCH_3$).

tert-Butyldimethylsilyl-O-{6-O-[dimethyl-(2,3-dimethyl-2-butyl)silyl]-3,4-O-isopropyliden- β -D-galactopyranosyl}-(1 \rightarrow 4)-2-azido-2-desoxy-6-O-[dimethyl-(2,3-dimethyl-2-butyl)silyl]- β -D-glucopyranosid (**23**).—Eine Lösung von **22** (18.2 g, 23.7 mmol) in CH_2Cl_2 (300 mL) wurde mit 2,2-Dimethoxypropan (29.0 mL, 287 mmol) und einer katalytischen Menge Campher-10-sulfonsäure behandelt. Nach 15 h Rühren bei Raumtemperatur gab man die Lösung auf Eiswasser und extrahierte mehrmals mit CH_2Cl_2 . Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit Wasser neutral gewaschen, getrocknet ($MgSO_4$) und im Vakuum eingeeengt. Durch Digerieren des Rückstandes mit Petrolether erhielt man **23** als farblose Kristalle (13.5 g, 71%). Nach Flash-Chromatographie [Petrolether–EtOAc 6:1 (v/v)] der eingeeengten Mutterlauge konnten weitere 2.0 g (11%) **23** erhalten werden, DC [Petrolether–EtOAc 2:1 (v/v)]: R_f 0.73; $[\alpha]_D^{20}$ -4.0° (c 1, $CHCl_3$); 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 4.47 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 7.6 Hz, H-1'), 4.26 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 7.8 Hz, H-1), 3.80–3.00 (m, 13 H), 2.60 (d, 1 H, OH, austauschbar), 1.65–1.68 [m, 2 H, 2 $CH(CH_3)_2$], 1.53, 1.50 (2 s, 6 H, 2 CH_3), 0.92–0.83 (m, 33 H, 11 CH_3), 0.15–0.07 (m, 18 H, 6 $SiCH_3$). IR: 3470 (OH), 2113 cm^{-1} (N_3). Anal. Ber. für $C_{37}H_{75}N_3O_{10}Si_3$ (806.4): C, 55.10; H, 9.39; N, 5.21. Gef.: C, 55.40; H, 9.32; N, 5.10.

Zur weiteren Strukturbestimmung wurde eine Probe von **23** (5.0 mg, 6 μ mol) in $CDCl_3$ (0.4 ml) in einem NMR-Röhrchen mit CCl_3CONCO (20 μ L) versetzt und analysiert. 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 8.39, 8.30 (2 s, 2 H, NH), 4.78 (2 dd, 2 H, H-2', 3), 4.65 (d, 1 H, H-1'), 4.58 (d, 1 H, H-1), 4.22–4.15 (m, 2 H, H-4', 3'), 3.97 (dd, 1 H, H-4), 3.85–3.79 (m, 3 H, H-6'a, b, 6a), 3.75 (m, 1 H, H-6b), 3.70 (m, 1 H, H-5'), 3.33 (dd, 1 H, H-2), 3.26 (m, 1 H, H-5), 1.65–1.56 [m, 2 H, 2 $CH(CH_3)_2$], 1.50, 1.30 (2 s, 6 H, 2 CH_3), 0.95–0.85 (m, 33 H, 11 CH_3), 0.15–0.07 (m, 18 H, 6 $SiCH_3$).

tert-Butyldimethylsilyl-O-(2,3,4-tri-O-benzyl- α -L-fucopyranosyl)-(1 \rightarrow 2)-O-{6-O-[dimethyl-(2,3-dimethyl-2-butyl)silyl]-3,4-O-isopropyliden- β -D-galactopyranosyl}-(1 \rightarrow 4)-O-[2,3,4-tri-O-benzyl- α -L-fucopyranosyl-(1 \rightarrow 3)]-2-azido-2-desoxy-6-O-[dimethyl-(2,3-dimethyl-2-butyl)silyl]- β -D-glucopyranosid (**31**).—Verbindung **23** (242 mg, 0.30 mmol) und 2,3,4-Tri-O-benzyl- α -L-fucopyranosyltrichloracetimidat²⁵ (**24**, 695 mg, 1.20 mmol) wurden zweimal mit Toluol zur Trockne eingedampft, anschließend wurde unter Ar-Atmosphäre in absolutem Et_2O (5 mL) aufgenommen und bei $-15^\circ C$ unter Rühren eine Lösung von Trimethylsilyltrifluormethansulfonat (0.2 mL, 0.1 M in Et_2O , verdünnt in 3 mL Et_2O) langsam zuge tropft. Nach Temperaturerhöhung auf $0^\circ C$ wurde weiteres Imidat **24** zugegeben, bis nach DC-Kontrolle [Petrolether–EtOAc 5:1 (v/v)] keine Ausgangsverbindung **23** mehr nachzuweisen war. Anschließend gab man festes $NaHCO_3$ zu, rührte weitere 5 min bei Raumtemperatur und filtrierte über Kieselguhr. Nach Einengen zur

Trockne wurde mittels Flash-Chromatographie gereinigt [Petrolether–MeBu^tO 6:1 (v/v)]. Ausb. 445 mg (90%), Sirup, DC [Petrolether–EtOAc 5:1 (v/v)]: R_f 0.60; $[\alpha]_D^{20}$ -47.4° (c 1, CHCl₃); analytische HPLC [Lichrosorb Si60 (5 μ m), *n*-Hexan–MeBu^tO, UV-Detektion bei 254 nm, Elutionsgeschwindigkeit 1.0 mL/min, Probenkonzentration 5 mg/mL, Aufgabevolumen 20 μ L: t_R 6.22; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7.40–7.20 (m, 30 H, 6 Ph), 5.53 (d, 1 H, $J_{1''',2''}$ 3.7 Hz, H-1'''), 5.42 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 3.7 Hz, H-1'), 4.98–4.58 (m, 12 H, 6 CH₃Ph), 4.73 (dq, 1 H, H-5'), 4.59 (d, 1 H, $J_{1'',2''}$ 9.2 Hz, H-1''), 4.48 (m, 1 H, H-1), 4.16 (dd, 1 H, H-4''), 4.08–4.02 (m, 2 H, H-3'', 6a), 4.06 (dd, 1 H, H-2'), 4.05 (dd, 1 H, H-2'''), 3.97 (dd, 1 H, H-3'), 3.94–3.87 (m, 3 H, H-6'', 4, 5'''), 3.82 (dd, 1 H, H-6''), 3.67 (m, 1 H, H-4'), 3.67 (dd, 1 H, H-3'''), 3.66–3.64 (m, 1 H, H-5''), 3.57 (brs, 1 H, H-4'''), 3.55 (2 dd, 2 H, H-2'', 6b), 3.40–3.38 (m, 2 H, H-2,3), 2.85 (m, 1 H, H-5), 1.60–1.50 [m, 2 H, 2 CH(CH₃)₂], 1.40, 1.30 (2 s, 6 H, 2 CH₃), 1.09 (d, 3 H, CH₃''), 1.07 (d, 3 H, CH₃'), 0.90 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 0.85–0.80 (m, 24 H, 8 CH₃), 0.15, 0.13, 0.06, 0.04, 0.03, 0.02 (6 s, 18 H, 6 SiCH₃). *Anal.* Ber. für C₉₁H₁₃₁N₃O₁₈Si₃ (1639.4): C, 66.66; H, 8.07; N, 2.56. Gef.: C, 66.50; H, 8.49; N, 2.90.

Die Nebenprodukte **25** und **26** wurden mittels ¹H-NMR Spektroskopie als die beiden anomeren Umlagerungsprodukte des Trichloracetimidats **24** charakterisiert.

Verbindung 25. DC [Petrolether–EtOAc 5:1 (v/v)]: R_f 0.43; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7.35–7.25 (m, 16 H, 3 Ph, NH), 5.62 (dd, 1 H, $J_{1,NH}$ 6.5, $J_{1,2}$ 4.4 Hz, H-1), 4.84–4.52 (m, 6 H, 3 CH₂Ph), 4.05 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 7.9 Hz, H-2), 3.90 (dq, 1 H, $J_{4,5}$ 2.7, J_{5,CH_3} 6.6 Hz, H-5), 3.75 (dd, 1 H, H-4), 3.69 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 2.9 Hz, H-3), 1.30 (d, 3 H, CH₃).

Verbindung 26. DC [Petrolether–EtOAc 5:1 (v/v)]: R_f 0.21; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7.40–7.30 (m, 15 H, 3 Ph), 7.05 (d, 1 H, NH, austauschbar), 5.05 (dd, 1 H, $J_{1,NH}$ 9.1 Hz, H-1), 4.99–4.68 (m, 6 H, 3 CH₂Ph), 3.84 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 9.0 Hz, H-2), 3.70 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 2.6 Hz, H-3), 3.69–3.63 (m, 2 H, H-4,5), 1.19 (d, 3 H, CH₃).

tert-Butyldimethylsilyl-O-(2,3,4-tri-O-benzyl- α -L-fucopyranosyl)-(1 \rightarrow 2)-O-{6-O-[dimethyl-(2,3-dimethyl-2-butyl)silyl]-3,4-O-isopropyliden- β -D-galactopyranosyl}-(1 \rightarrow 4)-2-azido-2-desoxy-6-O-[dimethyl-(2,3-dimethyl-2-butyl)silyl]- β -D-glucopyranosid (**39**).—Wie für **31** beschrieben, wurden **23** (986 mg, 1.20 mmol) und **24** (2.78 g, 4.80 mmol) in trockenem Et₂O (15 mL) gelöst und bei -30°C mit katalytischen Mengen Trimethylsilyltrifluormethansulfonat behandelt. Es wurde weiteres Imidat **24** zugegeben bis das Ausgangsmaterial **23** vollständig umgesetzt war. Nach Aufarbeitung und Reinigung durch Flash-Chromatographie [Petrolether–EtOAc 6:1 (v/v)] wurde 1.30 g (89%) **39** als Sirup isoliert, DC [Petrolether–EtOAc 5:1 (v/v)]: R_f 0.55; analytische HPLC [LiChrosorb Si 60 (5 μ m), *n*-Hexan–MeBu^tO, UV-Detektion bei 254 nm, Elutionsgeschwindigkeit 1.0 mL/min, Probenkonzentration 5 mg/mL, Aufgabevolumen 20 μ L]: t_R 8.85; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7.40–7.25 (m, 15 H, 3 Ph), 5.47 (d, 1 H, $J_{1'',2''}$ 3.8 Hz, H-1''), 4.94, 4.84, 4.73, 4.68, 4.67, 4.65 (6 d, 6 H, 3 CH₂Ph), 4.43, 4.42 (2 d, 2 H, J 7.8, J 7.6 Hz, H-1, 1'),

4.10–3.00 (m, 16 H), 3.92 (s, 1 H, OH, austauschbar), 1.65–1.55 [m, 2 H, 2 $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.50, 1.30 (2 s, 6 H, 2 CH_3), 1.10 (d, 3 H, CH_3''), 0.92 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 0.85–0.80 (m, 24 H, 8 CH_3), 0.15–0.04 (6 s, 18 H, 6 SiCH_3).

Zur weiteren Strukturbestimmung wurde eine Probe von **39** (5 mg) in CDCl_3 (0.4 mL) gelöst und in einem NMR-Röhrchen mit Trichloracetylisocyanat (20 μL) versetzt und analysiert; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 8.30 (s, 1 H, NH), 7.40–7.25 (m, 15 H, 3 Ph), 5.50 (d, 1 H, $J_{1'',2''}$ 3.7 Hz, H-1''), 4.96, 4.89, 4.75, 4.71, 4.70, 4.68 (6 d, 6 H, 3 CH_2Ph), 4.65 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10.2, $J_{3,4}$ 10.1 Hz, H-3), 4.54 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 7.5 Hz, H-1), 4.41 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 8.4 Hz, H-1'), 4.05–3.50 (m, 12 H), 3.55 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 6.3 Hz, H-2'), 3.27 (dd, 1 H, H-2), 2.89 (m, 1 H, H-5), 1.65–1.55 [m, 2 H, 2 $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.40, 1.25 (2 s, 6 H, 2 CH_3), 1.15 (d, 3 H, CH_3''), 0.92 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 0.85–0.80 [m, 24 H, 4 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 0.15–0.04 (6 s, 18 H, 6 SiCH_3).

O-(2,3,4-Tri-O-benzyl- α -L-fucopyranosyl)-(1 \rightarrow 2)-O-{6-O-[dimethyl-(2,3-dimethyl-2-butyl)silyl]-3,4-O-isopropyliden- β -D-galactopyranosyl}-(1 \rightarrow 4)-O-[2,3,4-tri-O-benzyl- α -L-fucopyranosyl-(1 \rightarrow 3)]-2-azido-2-desoxy-6-O-[dimethyl(2,3-dimethyl-2-butyl)silyl]- β -D-glucopyranose (**32**).—Eine Lösung von **31** (500 mg, 0.30 mmol) in Oxolan (7 mL) wurde unter Ar-Atmosphäre auf -20°C gekühlt. Tetrabutylammoniumfluorid (M, 2.5 mL in 7.5 mL Oxolan) wurde tropfenweise über einen Zeitraum von 5 h zugegeben. Nach weiteren 3 h wurde auf Eiswasser gegeben und mehrmals mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet (MgSO_4) und im Vakuum

eingengt. Der Rückstand wurde mit Flash-Chromatographie gereinigt [Petrolther– EtOAc 7:1 (v/v)]. Ausb. 370 mg (81%), amorpher Feststoff, DC [Petrolther– EtOAc 5:1 (v/v)]: R_f 0.28; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 7.35–7.18 (m, 30 H, Ph), 5.52 (d, 1 H, $J_{1'',2''}$ 2.6 Hz, H-1''), 5.44 (d, 0.8 H, $J_{1',2'}$ 3.0 Hz, H-1' β), 5.32 (dd, 0.2 H, H-1 α), 5.27 (d, 0.2 H, H-1' α), 5.00–3.30 (m, 32.8 H), 2.88 (m, 1 H, H-5), 2.85 (d, 0.8 H, $J_{1,\text{OH}}$ 8.0 Hz, OH- β , austauschbar), 2.50 (d, 0.2 H, $J_{\text{OH},1}$ 2.0 Hz, OH- α), 1.62–1.55 [m, 2 H, 2 $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.40, 1.30 (2 s, 6 H, 2 CH_3), 1.10, 1.08 (2 d, 6 H, 2 CH_3), 0.80–0.75 (m, 24 H, 8 CH_3), 0.20–0.04 (m, 12 H, 4 SiCH_3).

O-(2,3,4-Tri-O-benzyl- α -L-fucopyranosyl)-(1 \rightarrow 2)-O-{6-O-[dimethyl-(2,3-dimethyl-2-butyl)silyl]-3,4-O-isopropyliden- β -D-galactopyranosyl}-(1 \rightarrow 4)-O-[2,3,4-tri-O-benzyl- α -L-fucopyranosyl-(1 \rightarrow 3)]-2-azido-2-desoxy-6-O-[dimethyl-(2,3-dimethyl-2-butyl)silyl]- α -D- (**33**) und - β -D-glucopyranosyl-trichloracetimidat (**34**).—Eine Lösung von **32** (450 mg, 0.29 mmol) in trockenem CH_2Cl_2 (15 mL) wurde unter Ar-Atmosphäre mit Trichloracetonitril (0.64 mL, 6.40 mmol) versetzt. Bis zu drei Äquivalenten NaH wurden nun sukzessive zugegeben. DC [Petrolether– Et_2O 2:1 (v/v)] zeigte, daß das Ausgangsmaterial relativ schnell zu zwei Produkten abreagiert. Nach Einengen des Reaktionsgemisches und Filtration über Kieselguhr wurde das Reaktionsprodukt mit Flash-Chromatographie gereinigt [Petrolether– Et_2O 3:1 (v/v)]. Ausb. 182 mg (38%) **33** und 134 mg (28%) **34** als Sirup.

Verbindung **33**. DC [Petrolether– Et_2O 2:1 (v/v)]: R_f 0.66; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -11.3^\circ$ (c 1, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 8.66 (s, 1 H, NH, austauschbar), 7.36–7.16

(m, 30 H, 6 Ph), 6.49 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 2.5 Hz, H-1), 5.48 (d, 1 H, $J_{1'',2''}$ 2.4 Hz, H-1''), 5.25 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 2.5 Hz, H-1'), 4.90–4.55 (m, 12 H, 6 CH₂Ph), 4.70 (m, 1 H, H-5'), 4.51 (d, 1 H, $J_{1'',2''}$ 7.8 Hz, H-1''), 4.15–3.35 (m, 14 H), 4.07 (dd, 1 H, H-2'), 4.00 (dd, 1 H, H-2''), 3.94 (m, 1 H, H-5''), 3.69 (dd, 1 H, H-2), 3.54 (dd, 1 H, H-2''), 1.57–1.50 [m, 2 H, 2 CH(CH₃)₂], 1.36, 1.30 (2 s, 6 H, 2 CH₃), 1.10, 1.04 (2 d, 6 H, CH₃'), 0.83–0.75 (m, 24 H, 8 CH₃), 0.06–0.00 (4 s, 12 H, 4 SiCH₃). *Anal.* Ber. für C₈₇H₁₁₇Cl₃N₄O₁₈Si₂ · 1 H₂O (1687.4): C, 61.93; H, 7.11; N, 3.32. Gef.: C, 61.50; H, 6.86; N, 3.45.

Verbindung 34. DC [Petrolether–Et₂O 2 : 1 (v/v)]: R_f 0.60; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): 8.70 (s, 1 H, NH), 7.35–7.16 (m, 30 H, 6 Ph), 5.62 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 8.4 Hz, H-1), 5.49 (d, 1 H, $J_{1'',2''}$ 3.8 Hz, H-1''), 5.46 (d, 1 H, J 3.7 Hz, H-1'), 4.96, 4.92, 4.85, 4.82, 4.80, 4.80, 4.79, 4.70, 4.70, 4.67, 4.61 (12 d, 12 H, 6 CH₂Ph), 4.73 (ddd, 1 H, $J_{5',6'}$ 6.6 Hz, H-5'), 4.60 (d, 1 H, $J_{1'',2''}$ 8.5 Hz, H-1''), 4.20–3.52 (m, 11 H), 4.09 (dd, 1 H, $J_{2'',3''}$ 9.7 Hz, H-2''), 4.04 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 10.1 Hz), 3.99 (dd, 1 H, $J_{3,4}=J_{4,5}$ 9.4 Hz, H-4), 3.91 (ddd, 1 H, H-5''), 3.76 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 8.9 Hz, H-2), 3.55 (dd, 1 H, H-2''), 3.54 (dd, 1 H, H-3), 3.00 (m, 1 H, H-5), 1.55–1.45 [m, 2 CH(CH₃)₂], 1.30, 1.20 (2 s, 6 H, 2 CH₃), 1.08, 1.02 (2 d, 6 H, CH₃', CH₃''), 0.83–0.75 (m, 24 H, 8 CH₃), 0.06–0.00 (4 s, 12 H, 4 SiCH₃).

Methyl-2,3,4-tri-O-(4-chlorbenzyl)- α -L-fucopyranosid (28).—Methyl- α -L-fucopyranosid (27, 31.0 g, 0.17 mol) wurde in absolutem *N,N*-Dimethylformamid (700 mL) gelöst und mechanisch gerührt. Es wurden katalytische Mengen Tetrabutylammoniumiodid sowie 18-Krone-6 zugegeben. Anschließend gab man sukzessive und abwechselnd NaH (4 × 4.2 g, 0.70 mol) sowie tropfenweise 4-Chlorbenzylchlorid (4 × 28 mL, 0.87 mol) zu. Die Temperatur wurde bei 40°C gehalten. Nach weiteren 12 h Rühren bei Raumtemperatur wurden MeOH (50 mL) zugetropft, über Celite abgesaugt und zum Rückstand eingengt. Es wurde in Et₂O (500 mL) aufgenommen, mit Wasser neutralisiert sowie mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingengt. Der Rückstand konnte mittels Säulenchromatographie [Petrolether–Et₂O 8 : 1 → 2 : 1 (v/v)] gereinigt werden. Ausb. 91.3 g (96%), Sirup; DC [Petrolether–EtOAc 3 : 1 (v/v)]: R_f 0.42; $[\alpha]_D^{20}$ –102.3° (*c* 1, MeOH); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7.35–7.20 (m, 12 H, 3 C₆H₄), 4.89–4.58 (m, 6 H, 3 CH₂Ph), 4.69 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3.6 Hz, H-1), 3.97 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10.0 Hz, H-2), 3.88 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 2.9 Hz, H-3), 3.85 (m, 1 H, J_{5,CH_3} 6.6 Hz, H-5), 3.61 (dd, 1 H, $J_{4,5} \leq 0.5$ Hz, H-4), 3.37 (s, 3 H, OCH₃), 1.15 (d, 1 H, CH₃). *Anal.* Ber. für C₂₈H₂₉Cl₃O₅ (551.9): C, 60.93; H, 5.31. Gef.: C, 60.49; H, 5.40.

2,3,4-Tri-O-(4-chlorbenzyl)-L-fucopyranose (29).—Eine Lösung von 28 (91.1 g, 0.165 mol) wurde unter Erwärmen in 80%iger AcOH (520 mL) und 2 M HCl (82 mL) gelöst und 10 h bei 100°C gerührt. Nach weiterem Rühren (12 h) bei Raumtemperatur wurde der entstandene Kristallbrei in CH₂Cl₂ gelöst. Nach Ausschütteln mit Wasser wurde die wässrige Phase zweimal mit CH₂Cl₂ rückextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden vorsichtig mit gesättigter NaHCO₃-Lösung neutralisiert, anschließend noch zweimal mit H₂O gewaschen, getrocknet (Na₂SO₄) und im Vakuum eingengt. Der Rückstand

wurde mit Petrolether–Et₂O kristallisiert. Ausb. 60 g (68%). Die Mutterlauge wurde eingengt und mittels Flash-Chromatographie [Petrolether–EtOAc 2:1 (v/v)] gereinigt. Auf diese Weise wurden weitere 12 g (14%) kristalline Verbindung erhalten. DC [Petrolether–EtOAc 2:1 (v/v)] R_f 0.16, [Petrolether–EtOAc 1:1 (v/v)]: R_f 0.45; $[\alpha]_D^{20}$ –48.9° (c 1, CHCl₃); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7.32–7.20 (m, 12 H, 3 C₆H₄), 5.28 (dd, 0.7 H, H-1α), 4.90–4.60 (m, 6.3 H, H-1β, 3 CH₂Ph), 4.13 (m, 0.7 H, H-5α), 3.98, 3.86 (2 m, 2 × 0.7 H, H-2α, 3α), 3.70–3.45 (4 m, 4 × 0.3 H, H-2β, 3β, 4β, 5β), 3.63 (dd, 0.7 H, H-2α), 2.92 (d, 0.3 H, OH-1β, austauschbar), 2.74 (d, 0.7 H, OH-1α, austauschbar), 1.50 (d, 3 × 0.3 H, CH₃-β), 1.18 (d, 3 × 0.7 H, CH₃-α). Anal. Ber. für C₂₇H₂₇Cl₃O₅ · 0.5 H₂O (546.9): C, 59.30; H, 5.16. Gef.: C, 59.70; H, 5.11.

O-(2,3,4-Tri-O-(4-chlorbenzyl)-α-L-fucopyranosyl)trichloracetimidat (30).—Eine Lösung von **29** (11.9 g, 21.9 mmol) wurde in trockenem CH₂Cl₂ (100 mL) unter Zugabe von Trichloracetonitril (21.9 mL) und 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (2.1 mL, 14.0 mmol) 6 h unter Ar-Atmosphäre gerührt. Nach Einengen bis fast zur Trockne wurde das dunkle Reaktionsgemisch direkt mittels Flash-Chromatographie [Petrolether–Et₂O 2:1 (v/v)] gereinigt. Ausb. 11.6 g (79.0%), gelbliches Öl, DC [Petrolether–Et₂O 1:1 (v/v)]: R_f 0.74; $[\alpha]_D^{20}$ –74.9° (c 1, CHCl₃); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 8.52 (s, 1 H, NH), 7.35–7.20 (m, 12 H, 3 C₆H₄), 6.52 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3.5 Hz, H-1), 4.92–4.60 (m, 6 H, 3 CH₂Ph), 4.16 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10.0 Hz, H-2), 4.11 (m, 1 H, H-5), 3.97 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 2.9 Hz, H-3), 3.67 (dd, 1 H, $J_{4,5} \leq 0.5$ Hz, H-4), 1.20 (d, 3 H, J 6.5 Hz, CH₃). Anal. Ber. für C₂₉H₂₇Cl₆NO₅ · H₂O (700.3): C, 49.74; H, 4.17; N, 2.00. Gef.: C, 49.50; H, 4.05; N, 2.10.

tert-Butyldimethylsilyl-O-[2,3,4-tri-O-(4-chlorbenzyl)-α-L-fucopyranosyl]-(1 → 2)-O-{6-O-[dimethyl-(2,3-dimethyl-2-butyl)silyl]-3,4-O-isopropyliden-β-D-galactopyranosyl}-(1 → 4)-O-[2,3,4-tri-O-(4-chlorbenzyl)-α-L-fucopyranosyl-(1 → 3)]-2-azido-2-desoxy-6-O-[dimethyl-(2,3-dimethyl-2-butyl)silyl]-β-D-glucopyranosid (35) und tert-Butyldimethylsilyl-O-[2,3,4-tri-O-(4-chlorbenzyl)-α-L-fucopyranosyl]-(1 → 2)-O-{6-O-[dimethyl-(2,3-dimethyl-2-butyl)silyl]-3,4-O-isopropyliden-β-D-galactopyranosyl}-(1 → 4)-2-azido-2-desoxy-6-O-[dimethyl-(2,3-dimethyl-2-butyl)silyl]-β-D-glucopyranosid (40).—Wie für **31** beschrieben, wurden **23** (403 mg, 0.50 mmol) und Trichloracetimidat **30** (4 × 682 mg, 4.0 mmol) in trockenem Et₂O (6 mL) mit Trimethylsilyltrifluormethansulfonat (0.1 M, 0.8 mL) als Katalysator bei –20°C umgesetzt. Nach 6 h und weiteren 5 h bei Raumtemperatur wurde wie beschrieben aufgearbeitet. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte mittels Flash-Chromatographie [Petrolether–EtOAc 5:1 (v/v)]. Geringe Mengen des Trisaccharids **40** konnten durch eine weitere Chromatographie mit Toluol–Aceton 60:1 (v/v) als Elutionsmittel abgetrennt werden.

Verbindung **35**. 655 mg (71%), Sirup, DC [Toluol–Aceton 30:1 (v/v)]: R_f 0.63; $[\alpha]_D^{20}$ –62.0° (c 1, CHCl₃); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7.40–7.25 (m, 24 H, 6 C₆H₄), 5.48 (d, 1 H, $J_{1''',1''}$ 3.8 Hz, H-1'''), 5.42 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 3.6 Hz, H-1'), 4.87–4.57 (m, 12 H, 6 CH₂), 4.72 (dq, 1 H, H-5'), 4.55 (d, 1 H, $J_{1'',2''}$ 6.9 Hz, H-1''), 4.49 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 7.11 Hz, H-1), 4.16 (dd, 1 H, $J_{4'',5''}$ 2.0, $J_{3'',4''}$ 5.2 Hz, H-4''), 4.04

(dd, 1 H, $J_{2'',3''}$ 7.1 Hz, H-3''), 4.02–3.84 (m, 7 H), 3.76 (m, 1 H), 3.67–3.50 (m, 6 H), 3.40–3.35 (m, 2 H, H-2,3), 2.88 (m, 1 H, H-5), 1.65, 1.60 [2 m, 2 H, 2 CH(CH₃)₂], 1.45, 1.35 (2 s, 6 H, 2 CH₃), 1.20 (d, 3 H, CH₃''), 1.15 (d, 3 H, CH₃'), 0.95 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 0.90–0.80 (m, 24 H, 8 CH₃), 0.24, 0.20, 0.13, 0.10, 0.07, 0.04 (6 s, 18 H, 6 SiCH₃). *Anal.* Ber. für C₉₁H₁₂₅Cl₆N₃O₂₃Si₃ (1846.0): C, 59.20; H, 6.82; N, 2.28. Gef.: C, 59.50; H, 6.87; N, 2.60.

Verbindung 40. 65 mg (10%), Sirup, DC [Toluol–Aceton 30:1 (v/v)]: R_f 0.42; $[\alpha]_D^{20}$ –41.0° (c 1, CHCl₃); ¹H-NMR (500 Mz, CDCl₃): δ 7.30–7.20 (m, 12 H, 6 C₆H₄), 5.51 (d, 1 H, $J_{1'',2''}$ 3.8 Hz, H-1''), 4.87, 4.78, 4.71 (3 d, 3 H, 1.5 CH₂), 4.65–4.57 (m, 3 H, 1.5 CH₂), 4.46, 4.43 (2 d, 2 H, J 7.7, J 8.0 Hz, H-1, 1'), 4.15–3.00 (m, 16 H), 1.60 [m, 2 H, 2 CH(CH₃)₂], 1.55 (brs, 1 H, OH, austauschbar), 1.50, 1.32 (2 s, 6 H, 2 CH₃), 1.13 (d, 3 H, CH₃''), 0.92 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 0.85–0.78 (m, 24 H, 8 CH₃), 0.15–0.04 (6 s, 18 H, SiCH₃).

O-[2,3,4-Tri-O-(4-chlorbenzyl)-α-L-fucopyranosyl]-(1 → 2)-O-{6-O-[dimethyl-(2,3-dimethyl-2-butyl)silyl]-3,4-O-isopropyliden-β-D-galactopyranosyl}-(1 → 4)-O-[2,3,4-tri-O-(4-chlorbenzyl)-α-L-fucopyranosyl-(1 → 3)]-2-azido-2-desoxy-6-O-[dimethyl-(2,3-dimethyl-2-butyl)silyl]-β-D-glucopyranose (36).—Wie für 40 beschrieben wurde eine Lösung von 35 (609 mg, 0.33 mL) in Oxolan (10 mL) gelöst und unter Ar-Atmosphäre bei –20°C eine Tetrabutylammoniumfluorid-Lösung (M in Oxolan) zugetropft. Nach 4 h wurde wie beschrieben aufgearbeitet und mit Flash-Chromatographie gereinigt [Petrolether–Et₂O 1:1 (v/v)]. Ausb. 465 mg (82%); DC [Toluol–Aceton 20:1 (v/v)]: R_f 0.44, 0.39; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7.28–7.10 (m, 24 H, 6 C₆H₄), 5.43 (d, 1 H, $J_{1''',2''}$ 3.2 Hz, H-1'''), 5.37 (d, 0.5 H, H-1'), 5.29 (dd, 0.5 H, H-1α), 5.23 (d, 0.5 H, H-1'), 4.85–3.30 (m, 33 H), 3.00 (d, 0.5 H, $J_{1\beta,\text{OH}}$ 5.0 Hz, OH-1β, austauschbar), 2.70 (m, 0.5 H, H-5β), 2.15 (d, 0.5 H, $J_{1\beta,\text{OH}}$ 2.5 Hz, OH-1α, austauschbar), 1.50 [m, 2 H, 2 CH(CH₃)₂], 1.35, 1.25 (2 s, 6 H, 2 CH₃), 1.10–1.00 (m, 6 H, 2 CH₃), 0.80–0.70 [m, 24 H, 4 C(CH₃)₂], 0.10–0.00 (m, 12 H, 4 SiCH₃). *Anal.* Ber. für C₈₅H₁₁₁Cl₆N₃O₁₈Si₂ (1731.7): C, 58.96; H, 6.46; N, 2.43. Gef.: C, 59.50; H, 6.87; N, 2.80.

O-[2,3,4-Tri-O-(4-chlorbenzyl)-α-L-fucopyranosyl]-(1 → 2)-O-{6-O-[dimethyl-(2,3-dimethyl-2-butyl)silyl]-3,4-O-isopropyliden-β-D-galactopyranosyl}-(1 → 4)-O-[2,3,4-tri-O-(4-chlorbenzyl)-α-L-fucopyranosyl-(1 → 3)]-2-azido-2-desoxy-6-O-[dimethyl-(2,3-dimethyl-2-butyl)silyl]-α-D- (37) und -β-D-glucopyranosyl-trichloracetimidat (38).—Eine Lösung von 36 (1.69 g, 0.98 mmol) in absolutem CH₂Cl₂ (50 mL) wurde bei Raumtemperatur unter Ar-Atmosphäre mit Trichloracetimidat (0.98 mL, 9.8 mmol) versetzt. Unter Rühren wurde sukzessive 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (6 × 37 μL) zugegeben. Nach 24 h wurde im Vakuum eingengt und der Rückstand nach Filtration über SiO₂ [Toluol–Aceton 25:1 (v/v)] mittels MPLC [Petrolether–EtOAc 7:1 (v/v)] aufgetrennt.

Verbindung 37. 950 mg (52%), Sirup, DC [Toluol–Aceton 25:1 (v/v)]: R_f 0.57; $[\alpha]_D^{20}$ –27.0° (c 1, CHCl₃); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 8.75 (s, 1 H, NH), 7.35–7.17 (m, 24 H, 6 C₆H₄), 6.55 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 2.5 Hz, H-1), 5.46 (d, 1 H, $J_{1''',2''}$ 3.6 Hz, H-1'''), 5.28 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 3.6 Hz, H-1'), 4.85–4.55 (m, 12 H, 6 CH₂), 4.74 (m, 1

H, H-5'), 4.58 (d, 1 H, H-1''), 4.20 (dd, 1 H, H-4''), 4.08 (dd, 1 H, H-3''), 4.00 (m, 1 H, H-5'''), 4.05–3.30 (m, 16 H), 1.60 [m, 2 H, 2 CH(CH₃)₂], 1.42, 1.32 (2 s, 6 H, 2 CH₃), 1.18 (d, 3 H, CH₃'), 1.12 (d, 3 H, CH₃'), 0.90–0.80 [m, 24 H, 4 C(CH₃)₂], 0.08, 0.07, 0.04, 0.03 (4 s, 12 H, 4 SiCH₃).

Verbindung 38. 226 mg (12%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} - 52.0^\circ$ (c 1, CHCl₃); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 8.75 (s, 1 H, NH), 7.34–7.15 (m, 24 H, C₆H₄), 5.67 (d, 1 H, J_{1,2} 8.5 Hz, H-1), 5.50 (d, 1 H, J_{1'',2''} 3.4 Hz, H-1'''), 5.43 (d, 1 H, J_{1',2'} 3.2 Hz, H-1'), 4.88–4.55 (m, 12 H, 6 CH₂), 4.75 (m, 1 H, H-5'), 4.60 (d, 1 H, H-1''), 4.19 (m, 1 H, H-4''), 4.07 (dd, 1 H, H-3''), 3.90 (m, 1 H, H-5'''), 3.79 (dd, 1 H, H-2), 3.56 (dd, 1 H, H-2''), 4.10–3.50 (m, 13 H), 3.10 (m, 1 H, H-5), 1.57 [m, 2 H, 2 CH(CH₃)₂], 1.43, 1.32 (2 s, 6 H, 2 CH₃), 1.15–1.10 (2 d, 6 H, CH₃', CH₃'), 0.90–0.80 [m, 24 H, 4 C(CH₃)₂], 0.10–0.02 (4 s, 12 H, 4 SiCH₃).

8-Ethoxycarbonyl-oct-1-yl-O-[2,3,4-tri-O-(4-chlorbenzyl)-α-L-fucopyranosyl]-(1 → 2)-O-[6-O-[dimethyl(2,3-dimethyl-2-butyl)silyl]-3,4-O-isopropyliden-β-D-galactopyranosyl]-(1 → 4)-O-[2,3,4-tri-O-(4-chlorbenzyl)-α-L-fucopyranosyl-(1 → 3)]-2-azido-2-desoxy-6-O-[dimethyl-(2,3-dimethyl-2-butyl)silyl]-β-D-glucopyranosid (41) und α-Anomer (Verfahren 1).—Trichloracetimidat **37** (845 mg, 0.45 mmol) und 8-Ethoxycarbonyloctanol (273 mg, 1.35 mmol) wurden unter Ar-Atmosphäre in absolutem Et₂O (7.0 mL) gelöst. Bei –45°C wurde unter Rühren eine Lösung von Trimethylsilyltrifluormethansulfonat (0.5 mL, 0.1 M in Et₂O, verdünnt mit 4 mL Et₂O) sukzessive zugegeben. DC-Kontrolle [Petrolether–Et₂O 2 : 1 (v/v)] zeigte nach 2 h vollständige Umsetzung der Ausgangsverbindung **37**. Anschliessend gab man festes NaHCO₃ zu, rührte weitere 10 min und lässt dabei auf Raumtemp. kommen. Es wurde über Celite filtriert und zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde über eine kurz Filtriersäule [Petrolether–Et₂O 1 : 1 (v/v)] gegeben und anschliessend mittels MPLC [Petrolether–Et₂O 3 : 1 (v/v)] gereinigt.

α-Anomer der Verbindung 41. Ausb. 327 mg (38%), Sirup, DC [Petrolether–Et₂O 2 : 1 (v/v)]: *R_f* 0.63; $[\alpha]_D^{20} - 18.6^\circ$ (c, 1, CHCl₃); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7.30–7.17 (m, 24 H, 6 C₆H₄), 5.46 (d, 1 H, J_{1'',2''} 3.8 Hz, H-1'''), 5.27 (d, 1 H, J_{1',2'} 3.7 Hz, H-1'), 4.89 (d, 1 H, J_{1,2} 3.5 Hz, H-1), 4.88, 4.83, 4.80, 4.79, 4.78, 4.75 (6 d, 6 H, 3 CH₂), 4.75 (ddd, 1 H, J_{CH',5'} 6.5 Hz, H-5'), 4.66, 4.64, 4.61, 4.60, 4.59, 4.59 (6 d, 6 H, 3 CH₂), 4.56 (d, 1 H, J_{1'',2''} 8.5 Hz, H-1''), 4.18 (dd, 1 H, J_{4',5'} 2.1, J_{3'',4''} 5.3 Hz, H-4''), 4.11 (q, 2 H, J 7.1 Hz, OCH₂CH₃), 4.08 (dd, 1 H, J_{3'',4''} 5.3, J_{2'',3''} 7.3 Hz, H-3''), 4.03 (ddd, 1 H, J_{CH'',5''} 7.2 Hz, H-5'''), 4.00 (dd, 1 H, H-2'''), 3.99 (dd, 1 H, H-2'), 3.94 (dd, 1 H, J 9.7 Hz, H-3), 3.90 (dd, 1 H, H-4), 3.84 (dd, 1 H, J_{5'',6''a} 5.0, J_{6''a,6''b} 8.6 Hz, H-6''a), 3.77 (dd, 1 H, J_{5'',6''b} 9.4 Hz, H-6''b), 3.65 (dddd, 1 H, H-5''), 3.64 (dd, 1 H, J_{2',3'} 10.0 Hz, H-3'), 3.62 (br.d, 1 H, H-4'''), 3.56 (dd, 1 H, H-3'''), 3.55 (dd, 1 H, J_{2'',3''} 7.3 Hz, H-2''), 3.50 (br.d, 1 H, H-4'), 3.50–3.42 (m, 4 H, OCH₂, H-6a, b), 3.35 (m, 1 H, H-5), 3.27 (dd, 1 H, J_{1,2} 3.6, J_{2,3} 9.7 Hz, H-2), 2.25 (t, 2 H, CH₂), 1.60, 1.55 [2 m, 4 H, 2 CH(CH₃)₂, CH₂], 1.45, 1.35 (2 s, 6 H, 2 CH₃), 1.30–1.25 (m, 10 H, 5 CH₂), 1.20 (t, 3 H, OCH₂CH₃), 1.17 (d, 3 H, CH₃'), 1.15 (d, 3 H, CH₃'), 0.85–0.80 (m, 24 H, 8 CH₃), 0.10 (s, 6 H, 2 SiCH₃), 0.04, 0.03 (2

s, 6 H, 2 SiCH₃). *Anal.* Ber. für C₉₆H₁₃₁Cl₆N₃O₂₀Si₂ (1916.01): C, 60.17; H, 6.90; N, 2.19. Gef.: C, 60.00; H, 7.14; N, 2.20.

Verbindung 41. Ausb. 403 mg (47%), amorpher Feststoff, DC [Petrolether–Et₂O 2:1 (v/v)]: *R_f* 0.35; [Petrolether–Et₂O 1:1 (v/v)]: *R_f* 0.65; [α]_D²⁰ –54.9° (c 1, CHCl₃); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7.35–7.16 (m, 24 H, 6 C₆H₄), 5.48 (d, 1 H, *J*_{1″,2″} 3.7 Hz, H-1″), 5.43 (d, 1 H, *J*_{1′,2′} 3.6 Hz, H-1′), 4.88, 4.81, 4.80, 4.79, 4.78, 4.74 (6 d, 6 H, 3 CH₂), 4.72 (dq, 1 H, *J*_{CH₃,5′} 6.6 Hz, H-5′), 4.67, 4.66, 4.63, 4.62, 4.60, 5.57 (6 d, 6 H, 3 CH₂), 4.61 (d, 1 H, *J*_{1″,2″} 7.4 Hz, H-1″), 4.24 (d, 1 H, *J*_{1,2} 7.5 Hz, H-1), 4.18 (dd, 1 H, *J*_{3″,4″} 5.2, *J*_{4″,4″} 5.2, *J*_{4″,5″} 1.9 Hz, H-4″), 4.12 (q, 2 H, OCH₂CH₃), 4.05 (dd, 1 H, *J*_{2″,3″} 7.0 Hz, H-3″), 4.02–3.97 (m, 3 H, H-6a, 2′, 2″), 3.93 (m, 1 H, H-6″), 3.91 (dd, 1 H, H-4), 3.87 (dd, 1 H, H-3′), 3.60 (qd, 1 H, H-5″), 3.84 (m, 1 H, CH), 3.77 (dd, 1 H, *J* 9.4, *J* 8.8 Hz, H-6″), 3.65 (m, 1 H, *J*_{4″,5″} 1.9, H-5″), 3.64–3.60 (m, 3 H, H-6b, 4′, 4″), 3.56 (br.d, 1 H, *J* 2.6 Hz, H-3″), 3.53 (dd, 1 H, *J*_{3″,4″} 8.6 Hz, H-3″), 3.48 (m, 1 H, CH), 3.43–3.38 (m, 2 H, H-2,3), 2.83 (br.d, 1 H, *J*_{4,5} 9.6 Hz, H-5), 2.30 (d, 2 H, CH₂), 1.65–1.55 [2 m, 2 H, 2 CH(CH₃)₂], 1.40, 1.30 (2 s, 6 H, 2 CH₃), 1.40–1.30 (m, 8 H, 4 CH₂), 1.25 (t, 3 H, CH₃), 1.15, 1.11 (2 d, 6 H, CH′₃, CH″₃), 0.90–0.80 (m, 24 H, 8 CH₃), 0.10, 0.07, 0.04, 0.02 (4 s, 12 H, 4 SiCH₃). *Anal.* Ber. für C₉₆H₁₃₁Cl₆N₃O₂₀Si₂ · H₂O (1934.01): C, 59.62; H, 6.93; N, 2.17. Gef.: C, 59.50; H, 7.06; N, 2.15.

Verbindung 41 (Verfahren 2).—Eine Lösung des α -Trichloracetimidates **37** (540 mg, 0.29 mmol) und 8-Ethoxycarboxyloctanol (176 mg, 0.87 mmol) wurden unter Ar-Atmosphäre in absolutem CH₂Cl₂ (7 mL) aufgenommen und auf –20°C abgekühlt, dann wurde absolutes Hexan (8 mL) zugegeben. Unter Rühren konnte die Reaktion durch Zugabe von BF₃–Et₂O (0.45 mL, 0.1 M in CH₂Cl₂) gestartet werden. DC-Kontrolle [Petrolether–Et₂O 2:1 (v/v)] zeigte nach 5 h vollständige Umsetzung. Zur Aufarbeitung gab man etwas festes NaHCO₃ zu und liess auf Raumtemp. kommen. Anschliessend wurde über Kieselguhr filtriert und zur Trockne eingengt. Das Rohprodukt wurde mittels MPLC [Petrolether–Et₂O 2:1 (v/v)] gereinigt. Es konnten 460 mg (83%) eines Sirups erhalten werden.

8-Ethoxycarbonyl-oct-1-yl-O-[2,3,4-tri-O-(4-chlorbenzyl)- α -L-fucopyranosyl]-(1 → 2)-O-(3,4-O-isopropyliden- β -D-galactopyranosyl)-(1 → 4)-O-[2,3,4-tri-O-(4-chlorbenzyl)- α -L-fucopyranosyl-(1 → 3)]-2-azido-2-desoxy- β -D-glucopyranosid (42**).**—Eine Lösung von **41** (112 mg, 58.0 μ mol) in Oxolan (30 mL) wurde bei Raumtemp. tropfenweise mit einer Lösung von Tetrabutylammoniumfluorid (0.35 mL, 0.1 M in Oxolan) versetzt. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. wurde auf Eis gegeben und mehrmals mit Et₂O extrahiert. Die organische Phase wurde mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet (MgSO₄) und im Vakuum eingengt. Die Reinigung erfolgte mit MPLC [Petrolether–EtOAc 2:3 (v/v)]. Ausb. 84 mg (88%), Sirup; DC [Petrolether–EtOAc 1:2 (v/v)]: *R_f* 0.56; [α]_D²⁰ –49.8° (c 1, CHCl₃); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7.20–7.05 (m, 24 H, C₆H₄), 5.54 (d, 1 H, *J*_{1″,2″} 2.8 Hz, H-1″), 5.28 (d, 1 H, *J*_{1′,2′} 3.8 Hz, H-1′), 4.88, 4.82, 4.80, 4.78, 4.77, 4.73, 4.70, 4.68, 4.64, 4.64, 4.61, 4.57 (12 d, 12 H, 6 CH₂), 4.64 (ddd, 1 H, H-5′), 4.43, 4.30 (2 d, 2 H, *J* 8.5, *J* 7.4 Hz, H-1, 1″), 4.17 (dd, 1 H), 4.12 (q, 2 H, *J*

7.14, OCH_2CH_3), 4.08 (dd, 1 H), 4.00–3.40 (m, 18 H), 3.00 (m, 1 H, H-5), 2.28 (t, 2 H, CH_2), 1.68 (br.s, 2 H, 2 OH, austauschbar), 1.60–1.50 (2 m, 4 H, 2 CH_2), 1.40–1.30 (m, 8 H, 4 CH_2), 1.40, 1.30 (2 s, 6 H, 2 CH_3), 1.26 (t, 3 H, OCH_2CH_3), 1.15, 1.11 (2 d, 6 H, CH_3' , CH_3''); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}-\text{CD}_3\text{OD}$): δ 7.35–7.26 (m, 24 H, 6 C_6H_4), 5.40 (d, 1 H, $J_{1''',2''}$ 3.7 Hz, H-1'''), 5.28 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 3.7 Hz, H-1'), 4.79, 4.76, 4.74, 4.72, 4.71, 4.70, 4.69, 4.69, 4.66, 4.61, 4.56, 4.53 (12 d, 12 H, 6 CH_2), 4.48 (m, 1 H, H-5'), 4.50, 4.51 (2 d, 2 H, J 8.0, J 8.4 Hz, H-1,1''), 4.16–3.16 (m, 23 H), 2.25 (t, 2 H, CH_2), 1.58, 1.48 (2 m, 4 H, 2 CH_2), 1.35, 1.25 (2 s, 6 H, 2 CH_3), 1.40–1.25 (m, 8 H, 4 CH_2), 1.15 (t, 3 H, CH_3), 1.12, 1.05 (2 d, 6 H, CH_3' , CH_3''). *Anal.* Ber. für $\text{C}_{80}\text{H}_{95}\text{Cl}_6\text{N}_3\text{O}_{20} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1649.39): C, 58.26; H, 5.93; N, 2.55. Gef.: C, 57.75; H, 5.91; N, 2.20.

8-Ethoxycarbonyl-oct-1-yl-O-[2,3,4-tri-O-(4-chlorbenzyl)- α -L-fucopyranosyl]-(1 \rightarrow 2)-O-(3,4-O-isopropyliden- β -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-O-[2,3,4-tri-O-(4-chlorbenzyl)- α -L-fucopyranosyl-(1 \rightarrow 3)]-2-acetamido-2-desoxy- β -D-glucopyranosid (**43**).— Verbindung **42** (260 mg, 0.16 mmol) wurde in Pyridin (40 mL) gelöst und dann Wasser (20 mL) zugegeben. Bei Raumtemp. leitete man unter Rühren langsam H_2S ein (1 h). Nach 21 h war die Reaktion vollständig beendet. Die Lösung wurde bis fast zur Trockne eingeeengt, mit EtOAc und H_2O aufgenommen und die verdünnte wässrige Phase mehrmals mit EtOAc extrahiert. Die organische Phase wurde mit H_2O und gesättigter NaCl-Lösung neutralisiert, getrocknet (MgSO_4) und im Vakuum eingeeengt. Der Rückstand wurde in CH_2Cl_2 (20 mL) aufgenommen, Ac_2O (3 mL) zugegeben und bei Raumtemp. 22 h gerührt. Die Lösung wurde auf Eis gegeben und mehrmals mit CH_2Cl_2 extrahiert. Nach Waschen der organischen Phase mit Wasser wurde getrocknet (MgSO_4) und im Vakuum eingeeengt. Das Rohprodukt wurde in CH_2Cl_2 gelöst und mittels Flash-Chromatographie [Petrolether–EtOAc 1:3 (v/v)] gereinigt. Ausb. 168 mg (64%), amorpher Feststoff, DC [Petrolether–EtOAc 1:3 (v/v)]: R_f 0.21; $[\alpha]_D^{20} -55.3^\circ$ (c 1, CHCl_3); IR (KBr): keine Azidbande; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 7.30–7.23 (m, 24 H, 6 C_6H_4), 5.61 (d, 1 H, $J_{\text{NH},2}$ 7.2 Hz, NH, austauschbar), 5.41 (d, 1 H, $J_{1''',2''}$ 3.8 Hz, H-1'''), 5.08 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 3.7 Hz, H-1'), 4.98 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 8.0 Hz, H-1), 4.87, 4.81, 4.81, 4.75, 4.71 (5 d, 5 H, 2.5 CH_2), 4.71 (br.s, 2 H, CH_2), 4.65, 4.64, 4.63, 4.61, 4.57 (5 d, 5 H, 2.5 CH_2), 4.60 (ddd, 1 H, $J_{5',\text{CH}'}$ 6.7 Hz, H-5'), 4.46 (d, 1 H, $J_{1'',2''}$ 8.5 Hz, H-1''), 4.22 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 9.2, $J_{3,4}$ 8.4 Hz, H-3), 4.19 (dd, 1 H, J 5.6, J 7.1 Hz, H-3''), 4.11 (q, 2 H, J 7.2 Hz, OCH_2CH_3), 4.09 (dd, 1 H, $J_{4'',5''}$ 1.9 Hz, H-4''), 4.05 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 2.8, $J_{2',3'}$ 10.1 Hz, H-3'), 4.02 (ddd, 1 H, $J_{5''',\text{CH}''}$ 6.7 Hz, H-5'''), 3.99 (dd, 1 H, $J_{1',2'}$ 3.9, $J_{2',3'}$ 10.1 Hz, H-2'), 3.98 (dd, 1 H, $J_{1'',2''}$ 3.8, $J_{2'',3''}$ 10.0 Hz, H-2''), 3.88 (dd, 1 H, $J_{5'',6''a}$ 6.1, $J_{6''a,6''b}$ 11.7 Hz, H-6''a), 3.81 (m, 1 H, H-5''), 3.79 (dd, 1 H, H-4), 3.79–3.76 (m, 4 H, OCH_2 , H-5, 6a, b), 3.75 (dd, 1 H, H-6b''), 3.71 (dd, 1 H, H-4'), 3.68 (dd, 1 H, $J_{3''',4''}$ 2.8, $J_{2''',3''}$ 10.0 Hz, H-3'''), 3.62 (dd, 1 H, H-4'''), 3.57 (dd, 1 H, H-2''), 3.43 (m, 1 H, OCH_2), 3.15 (m, 2 H, H-2, OH-6, austauschbar), 2.90 (br.s, 1 H, OH, austauschbar), 2.26 (t, 2 H, CH_2), 1.75 (s, 3 H, COCH_3), 1.60–1.50 (m, 4 H, 2 CH_2), 1.40, 1.34 (2 s, 6 H, 2 CH_3),

1.30–1.25 (m, 8 H, 4 CH₂), 1.25 (t, 3 H, OCH₂CH₃), 1.17 (d, 1 H, CH₃'''), 1.12 (d, 1 H, CH₃'); FABMS (70 eV): *m/z* 1644 (20), 1447 (15), 1127 (8), 924 (18).

8-Ethoxycarbonyl-oct-1-yl-O-α-L-fucopyranosyl-(1 → 2)-O-β-D-galactopyranosyl-(1 → 4)-O-[α-L-fucopyranosyl-(1 → 3)]-2-acetamido-2-desoxy-β-D-glucopyranosid (44).—Verbindung **43** (39 mg, 23.7 μmol) wurde in einem Gemisch von EtOAc, EtOH, H₂O und Trifluoressigsäure (30:30:30:1) gelöst. Nach Zugabe von Pd-C (10 mg) wurde unter H₂-Atmosphäre 22 h gerührt. DC-Kontrolle [EtOAc–EtOH–H₂O 5:2:1 (v/v)] zeigte vollständige Umsetzung zu einem einheitlichen Produkt. Es wurde durch Zugabe von Triethylamin neutralisiert, über Kieselguhr filtriert und zur Trockne eingengt. Das Rohprodukt wurde mittels MPLC [EtOAc–EtOH–H₂O 5:3:1 (v/v)] gereinigt, in Wasser aufgenommen und lyophilisiert. Ausb. 20.8 mg (88%), amorpher Feststoff, DC [Ethylacetat–Ethanol–Wasser 5:3:1 (v/v)]: *R_f* 0.34; [α]_D²⁰ –51.3° (c 1, H₂O); ¹H-NMR [500 MHz, (CD₃)₂SO]: δ 7.95 (d, 1 H, *J*_{NH,2} 9.2 Hz, NH, austauschbar), 5.12 (d, 1 H, *J* 4.1 Hz, OH, austauschbar), 4.94 (d, 1 H, *J*_{1'',2''} 3.5 Hz, H-1''), 4.82 (d, 1 H, *J*_{1',2'} 3.8 Hz, H-1'), 4.79 (dd, 1 H, *J* 5.2, 6.1 Hz, OH, austauschbar), 4.69 (dq, 1 H, *J* 6.7 Hz, H-5'), 4.67 (d, 1 H, *J* 6.5 Hz, OH, austauschbar), 4.49 (d, 1 H, *J* 5.5 Hz, OH, austauschbar), 4.46 (dd, 1 H, *J* 5.6, 5.9 Hz, OH, austauschbar), 4.41 (2 d, 2 H, OH, H-1'''), 4.31 (d, 1 H, *J*_{1,2} 8.0 Hz, H-1), 4.31 (d, 1 H, *J* 4.4 Hz, OH, austauschbar), 4.15 (d, 1 H, *J* 5.9 Hz, OH, austauschbar), 4.04 (q, 2 H, *J* 7.2 Hz, OCH₂CH₃), 4.01 (d, 1 H, OH, austauschbar), 4.00 (dq, 1 H, *J* 6.9 Hz, H-5'''), 3.70 (m, 1 H, CH₂O), 3.65 (dd, 1 H, H-2), 3.55 (dd, 1 H, H-2'''), 3.40 (m, 1 H, CH₂O), 3.38 (dd, 1 H, H-2'), 3.12 (m, 1 H, H-5), 2.76 (d, 1 H, *J* 8.6 Hz, austauschbar), 2.26 (t, 2 H, CH₂CO₂), 1.78 (s, 3 H, CH₃CO), 1.50, 1.43 (2 m, 4 H, 2 CH₂), 1.26–1.23 (m, 8 H, 4 CH₂), 1.17 (t, 3 H, *J* 7.2 Hz, CH₃CH₂O), 1.08 (d, 3 H, *J* 6.5 Hz, CH₃'''), 1.04 (d, 3 H, *J* 6.5 Hz, CH₃'); ¹H-NMR (500 MHz, D₂O): δ 8.51 (br.s, 1 H, NH), 5.11 (d, 1 H, *J*_{1'',2''} 3.0 Hz, H-1''), 4.93 (d, 1 H, *J*_{1',2'} 4.2 Hz, H-1'), 4.70 (dq, 1 H, *J*_{CH',5'} 6.7 Hz, H-5'), 4.34 (2 d, 2 H, H-1,1''), 4.09 (dq, 1 H, *J*_{CH'',5''} 6.8 Hz, H-5'''), 3.99 (q, 2 H, OCH₂CH₃), 3.86 (dd, 1 H, H-6a), 3.70 (m, 2 H, H-3, 4), 3.70–3.60 (m, 2 H, H-2''', 3'''), 3.72 (m, 1 Hm OCH₂), 3.54 (dd, 1 H, H-2'), 3.40 (m, 1 H, OCH₂), 3.28 (m, 1 H, H-5), 2.21 (t, 2 H, CH₂CO₂), 1.86 (s, 3 H, CH₃CO), 1.44 (m, 2 H, CH₂CH₂CO₂), 1.37 (m, 2 H, CH₂CH₂CO), 1.15–1.13 (m, 8 H, 4 CH₂), 1.09 (t, 3 H, OCH₂CH₃), 1.08 (d, 3 H, CH₃'''), 1.07 (d, 3 H, CH₃').

DANK

Dem Bundesministerium für Forschung und Technologie sei gedankt für die finanzielle Unterstützung (Förderkennzeichen: 01GA8708/6). Herrn Dr. Klaus G.W. Pachler und Herrn Helmut Müller danken wir für die Durchführung der NMR-Experimente sowie für die Messung der Massenspektren. Frau Gerbig danken wir für die Bearbeitung des Manuskripts.

LITERATUR

- 1 K.O. Lloyd, S. Beychok und E.A. Kabat, *Biochemistry*, 6 (1967) 1448–1454; H. Clausen, J.M. Mackibbin und S. Hakomori, *Biochemistry*, 24 (1985) 6190–6194.
- 2 H.F. Oettgen (Ed.), *Gangliosides and Cancer*, VCH, Weinheim, 1989.
- 3 K. Shigeta, Y. Ito, T. Ogawa, Y. Kirihata, S. Hakomori und R. Kannagi, *J. Biol. Chem.*, 262 (1987) 1358–1362.
- 4 S. Hakomori, *Annu. Rev. Immunol.*, 2 (1984) 103–126.
- 5 J.C. Jacquinet und P. Sinaÿ, *J. Org. Chem.*, 42 (1977) 720–724.
- 6 O. Hindsgaul, T. Norberg, J. LePende und R.U. Lemieux, *Carbohydr. Res.*, 109 (1982) 109–142.
- 7 U. Spohr und R.U. Lemieux, *Carbohydr. Res.*, 174 (1988) 211–237.
- 8 S. Nilsson, H. Löhn und T. Norberg, *Glycoconjugate J.*, 6 (1989) 21–34.
- 9 R.R. Schmidt und A. Töpfer, *Tetrahedron Lett.*, 32 (1991) 3353–3356.
- 10 E. Nudelman, S.B. Levery, T. Kaizu und S. Hakomori, *J. Biol. Chem.*, 261 (1986) 11247–11253.
- 11 S.B. Levery, E.D. Nudelman, N.H. Andersen und S. Hakomori, *Carbohydr. Res.*, 151 (1986) 311–328.
- 12 T. Kaizu, S.B. Levery, E. Nudelman, R.E. Stenkamp und S. Hakomori, *J. Biol. Chem.*, 261 (1986) 11254–11258.
- 13 R.U. Lemieux und R.M. Ratcliffe, *Can. J. Chem.*, 57 (1979) 1244–1251; R.U. Lemieux und R.M. Ratcliffe, Ger. Offen., 2816340; *Chem. Abstr.*, 90 (1979) 87,846.
- 14 R.R. Schmidt, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 213–236; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 212–235; R.R. Schmidt, in W. Bartmann und K.B. Sharpless (Eds.), *Stereochemistry of Organic and Bioorganic Transformations, Workshop Conference Hoechst*, Vol. 17, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1987, S. 169; R.R. Schmidt, *Pure Appl. Chem.*, 6 (1989) 1257.
- 15 W. Kinzy und R.R. Schmidt, *Tetrahedron Lett.*, 28 (1987) 1981–1984.
- 16 V.W. Goodlett, *Anal. Chem.*, 38 (1966) 1407–1408.
- 17 M.E. Haque, T. Kikuchi, K. Yoshimoto und Y. Tsuda, *Chem. Pharm. Bull.*, 33 (1985) 2243–2255.
- 18 N.V. Bovin, S.E. Zurabyan und A.Ya. Khorlin, *J. Carbohydr. Chem.*, 2 (1983) 249–262.
- 19 W. Kinzy und R.R. Schmidt, *Liebigs Ann. Chem.*, (1985) 1537–1545.
- 20 J.-P. Lorentzen und H. Paulsen, *Carbohydrate Res.*, 136 (1985) 153–176.
- 21 W. Kinzy, unveröffentlichte Ergebnisse, 1988.
- 22 H. Paulsen und J.P. Hölck, *Liebigs Ann. Chem.*, (1982) 1121–1131.
- 23 H. Paulsen und J.P. Hölck, *Carbohydr. Res.*, 109 (1982) 89–107.
- 24 W. Kinzy, *Die Trichloracetimidatmethode zur Synthese von Glykokonjugaten*, Konstanzer Dissertation, Universität Konstanz, Hartung & Gorre Verlag, Konstanz, 1986, S.70.
- 25 B. Wegmann und R.R. Schmidt, *Carbohydr. Res.*, 184 (1988) 254–261.
- 26 R.R. Schmidt, private Mitteilung, 1991.
- 27 K. Oertle, *Tetrahedron Lett.*, 26 (1985) 5515–5517.
- 28 R.D. Walkup und R.T. Cunningham, *Tetrahedron Lett.*, 28 (1987) 4019–4021.
- 29 P.W. Kent und S.D. Dimitrijevic, *J. Fluorine Chem.*, 10 (1977) 455–478.