

III Experimenteller Teil

Allgemeine Vorbemerkungen

Die **Schmelzpunkte** wurden mit einer elektrisch beheizten Schmelzpunktapparatur Bock-Monoskop VS bestimmt und sind unkorrigiert.

Die **spezifischen** Drehwerte wurden mit einem Perkin-Elmer Polarimeter 241 bei einer Wellenlänge von 589 nm (Na-D-Linie) bestimmt. Die Messungen wurden bei 20 °C durchgeführt.

Die **¹H- und ¹³C-NMR-Spektren** wurden mit den Spektrometern AC-300 oder WM-300 der Fa. Bruker bei 300 MHz bzw. 75.5 MHz am Institut für Organische Chemie der TU Darmstadt aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm (δ -Skala) mit Tetramethylsilan bei Messungen in CDCl₃ bzw. Natrium-2,2,3,3-tetradeutero-3-trimethylsilylpropionat ($\delta_{\text{H,C}} = 0.00$) in D₂O als internem Standard angegeben.

Die Signalmultiplizitäten (s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, sext = Sextett, m = Multiplett, b = verbreitertes Signal als Präfix bzw. in Kombination mit Multiplizitäten), Intensitäten und strukturellen Zuordnungen sind in Klammern angegeben. Hierbei erfolgte die Bezeichnung der Kohlenhydratringe von Di- und Oligosacchariden, beginnend von dem aglyconischen Ende, mit kleinen, lateinischen, hochgestellten Buchstaben. Die Kopplungskonstanten sind in Hertz (Hz) angegeben und am Ende der ¹H-NMR-Daten aufgelistet, sofern eine Strukturzuordnung der Ringprotonen möglich war. Alle anderen Kopplungskonstanten sind in Verbindung mit dem jeweiligen Signal angegeben.

Die Auswertung der ¹H-NMR-Spektren erfolgte nach erster Ordnung. Die Signalzuordnung der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren gelang unter Verwendung von DEPT-, ¹H/¹H- und ¹H/¹³C-korrelierter Spektren sowie TOCSY- und SELTOCSY-Messungen.

Die **Massenspektren** wurden mit den Spektrometern MAT 311 (Datensystem SS-100 MS) und MAT 212 der Fa. Varian oder Esquire LC der Fa. Bruker an der TU Darmstadt aufgenommen. Die Ionisierung erfolgte durch Felddesorption (FD) oder Elektrospray-Ionisation (ESI); die Angaben der Masse/Ladungsverhältnisse (m/z) beziehen sich auf atomare Masseneinheiten.

Die **Elementaranalysen** wurden im mikroanalytischen Labor des Instituts für Organische Chemie der TU Darmstadt mit einem Perkin-Elmer 240 Elemental Analyser durchgeführt; bestimmt wurden die Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff. Alle Angaben sind Molprozent, die Molmassen besitzen die Dimension [g/mol].

Dünnschichtchromatographische Untersuchungen zur Kontrolle des Reaktionsverlaufes und der Reinheit der Produkte wurden mit Kieselgel 60 F₂₅₄-Fertigplatten der Fa. Merck, Darmstadt, durchgeführt. Die Substanzflecken wurden hierbei durch Fluoreszenz der Substanzen im UV-Licht (254 nm) und/oder Besprühen mit 50proz. Schwefelsäure und Erhitzen auf 150 °C detektiert.

Säulenchromatographische Reinigungen sowie **Trennungen** wurden an Kieselgel 60 (Korngröße 0.063-0.200 mm) der Fa. Fluka durchgeführt. Angaben über die jeweiligen Elutionsmittel sind im Text vermerkt. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck bei einer Badtemperatur von 40 °C entfernt.

Alle Reaktionen wurden unter einer inerten Atmosphäre durchgeführt, wobei absolutierte Lösungsmittel zum Einsatz kamen. In den Umsetzungen der *p*MP-Galactoside zu den entsprechenden Thioglycosiden wurde BF₃·OEt₂ der Fa. Fluka (purum; säurefrei) verwendet.

Mein Dank gilt Frau K. Jungk, Frau R. Lewerenz und Frau C. Rudolph sowie den Herren Dr. S. Braun, M. Fischer, K. O. Runzheimer und Prof. Dr. H. J. Veith für die Durchführung der analytischen und spektroskopischen Messungen am Institut für Organische Chemie der TU Darmstadt.

Allgemeine Glycosylierungsvorschrift A für Thioglycosid-Donoren:

Eine Lösung des entsprechenden Thioglycosids (2 Eq.) und Akzeptors (1 Eq.) in CH₂Cl₂ (10 mL/mmol Akzeptor) wird mit DTBMP (6 Eq.) und frisch geglühtem Molekularsieb (4 Å, 3 g/mmol Akzeptor) versetzt und 15 min gerührt. Danach wird MeOTf (4 Eq.) zugetropft und das Rühren 16 h fortgesetzt. Nach Verdünnen mit CH₂Cl₂ wird die Mischung abfiltriert, mit ges. NaHCO₃-Lösung (2 x) gewaschen, getrocknet (MgSO₄), und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Allgemeine Glycosylierungsvorschrift B für Sulfoxid-Donoren:

Zu einer Lösung des entsprechenden Sulfoxids (2 Eq.) und DTBMP (6 Eq.) in CH₂Cl₂ (20 mL/mmol Donor) wird Tf₂O (1.2 Eq.) bei -78 °C gegeben. Nach 10 min Rühren bei -60 °C gibt man eine Lösung des Akzeptors (1 Eq.) in CH₂Cl₂ (10 mL/mmol Akzeptor) tropfenweise zu und läßt die Mischung langsam auf 0 °C erwärmen (1 h). Die Reaktion wird anschließend durch Zugabe von ges. NaHCO₃-Lösung gestoppt und die organische Phase mit ges. NaHCO₃-Lösung (2 x) gewaschen, getrocknet (MgSO₄) und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

(1) *Allyl-2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-galactopyranosid (20):*

Zu einer gekühlten Lösung (Eisbad) von 1,2,3,4,6-Penta-*O*-acetyl-β-D-galactopyranose^[93] (**19**, 10.0 g, 25.6 mmol) in CH₂Cl₂ (30 mL) wird HBr in Eisessig (33%, 25 mL, 143 mmol) gegeben und anschließend 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Verdünnen mit CH₂Cl₂ (100 mL) schüttet man die Mischung auf Eiswasser und wäscht die organische Phase mit ges. NaHCO₃-Lösung (2 x 150 mL) und ges. NaCl-Lösung (2 x 100 mL). Die nach Trocknen (MgSO₄) und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum (Wasserbadtemperatur 30 °C) erhaltene sirupöse Acetobromgalactose wird ohne weitere Aufreinigung direkt in CH₃CN (55 mL) gelöst, mit Allylalkohol (3.5 mL, 51.2 mmol)

und frisch geglühtem Molekularsieb (3 Å, 6 g) versetzt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von Ag_2CO_3 (14.1 g, 51.2 mmol) und 3 h Rühren verdünnt man mit CH_2Cl_2 (100 mL), filtriert durch Kieselgur und engt im Vakuum ein. Die säulenchromatographische Auftrennung (Toluol/EtOAc 5:1) des erhaltenen Rückstandes ergibt Allylgalactosid **20** (9.15 g, 92%) als hellgelben Sirup, $R_f = 0.29$, Toluol/EtOAc 5:2.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.98, 2.05, 2.06, 2.15$ (4 s, je 3 H, 4 CH_3), 3.93 (dt, 1 H, 5-H), 4.08-4.22 (m, 3 H, 6- H_2 , $\text{CH}_a\text{H}_b\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.32-4.39 (m, 1 H, $\text{CH}_a\text{H}_b\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.53 (d, 1 H, 1-H), 5.03 (dd, 1 H, 3-H), 5.18-5.32 (m, 3 H, 2-H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.39 (dd, 1 H, 4-H), 5.80-5.91 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); $J_{1,2} = 7.9$, $J_{2,3} = 10.4$, $J_{3,4} = 3.4$, $J_{4,5} = 1.0$, $J_{5,6} = 6.6$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 20.4, 20.5, 20.6$ (CH_3), 61.2 (C-6), 77.0 (C-4), 69.0 (C-2), 69.8 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 70.8 (C-3), 100.0 (C-1), 117.3 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 133.3 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 169.2, 169.9, 170.1, 170.2 (4 COMe).

(2) *Allyl- β -D-galactopyranosid* (**21**):

Eine Lösung des Tetraacetats **20** (19.4 g, 50 mmol) in MeOH (100 mL) wird mit NaOMe (0.5 M in MeOH, 5 mL, 2.5 mmol) versetzt und 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Neutralisation mit saurem Ionentauscher (Amberlite IR 120, H^+ -Form) wird filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das als farbloser, amorpher Feststoff erhaltene **21** (11.0 g, quant.) kann anschließend ohne weitere Reinigung umgesetzt werden.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, MeOD): $\delta = 3.45-3.50$ (m, 2 H, 3-H, 5-H), 3.54 (dd, 1 H, 2-H), 3.73-3.79 (m, 2 H, 6- H_2), 3.84 (dd, 1 H, 4-H), 4.11-4.18 (m, 1 H, $\text{CH}_a\text{H}_b\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.27

(d, 1 H, 1-H), 4.34-4.41 (m, 1 H, $\text{CH}_a\text{H}_b\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.13-5.37 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.90-6.03 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); $J_{1,2} = 7.4$, $J_{2,3} = 9.7$, $J_{3,4} = 3.2$, $J_{4,5} = 1.0$ Hz.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, MeOD): $\delta = 62.9$ (C-6), 70.7 (C-4), 71.4 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 73.0 (C-2), 75.4 (C-3), 77.1 (C-5), 104.4 (C-1), 117.9 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 136.3 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$).

(3) *Allyl-3-O-benzyl- β -D-galactopyranosid (24)*:

Eine Suspension des nach Versuch (2) erhaltenen Allylgalactosids **21** (1.10 g, 5 mmol) und Bu_2SnO (1.25 g, 5 mmol) in Toluol (50 mL) wird 16 h am Wasserabscheider erhitzt. Nach Verringerung des Reaktionsvolumens auf ca. 10 mL gibt man Benzylbromid (1.8 mL, 15 mmol) und Bu_4NBr (1.6 g, 5 mmol) zu und erhitzt die Mischung 24 h bei 90 °C. Chromatographie (EtOAc) des nach Einengen im Vakuum erhaltenen Rückstandes ergibt **24** als hellgelben Sirup (0.79 g, 51%), der noch durch Nebenprodukte verunreinigt ist, $R_f = 0.41$, EtOAc. Eine analytisch Probe kann durch Einengen chromatographisch reiner Fraktionen erhalten werden, $[\alpha]_D = -6.8$ ($c = 0.98$, CHCl_3).

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.74$ (bs, 3 H, 3 OH), 3.41 (dd, 1 H, 3-H), 3.44 (t, 2 H, 5-H), 3.80 (dd, 1 H, 6- H_a), 3.82 (dd, 1 H, 2-H), 3.91 (dd, 1 H, 6- H_b), 3.99 (dd, 1 H, 4-H), 4.10-4.16 (m, 1 H, $\text{CH}_a\text{H}_b\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.29 (d, 1 H, 1-H), 4.34-4.40 (m, 1 H, $\text{CH}_a\text{H}_b\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.73 (s, 2 H, CH_2Ph), 5.18-5.33 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.87-6.00 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 7.26-7.39 (m, 5 H, aromatische H); $J_{1,2} = 7.7$, $J_{2,3} = 9.5$, $J_{3,4} = 3.3$, $J_{5,6} = 6.4$, $J_{6,6} = 11.6$ Hz.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 62.1$ (C-6), 66.9 (C-4), 70.2 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 70.8 (C-2), 72.1 (CH_2Ph), 74.3 (C-5), 80.2 (C-3), 102.1 (C-1), 117.9 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 133.9 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 127.9, 128.0, 128.5, 137.6 (aromatische C).

MS (FD): $m/z = 311$ [M^+].

(4) *Allyl-4,6-O-benzyliden-β-D-galactopyranosid (23)*:

Zu einer Suspension des nach Versuch (2) erhaltenen Allylgalactosids **21** (11.0 g, 50 mmol) in CH₃CN (100 mL) gibt man Benzaldehyd-dimethylacetal (9.0 mL, 60 mmol) und eine katalytische Menge an TsOH·H₂O und läßt 24 h bei Raumtemperatur rühren. Nach Zugabe von Et₃N (0.5 mL) wird im Vakuum eingeeengt und der erhaltene Rückstand aus CH₂Cl₂/Cyclohexan kristallisiert: **23** (13.1 g, 85%) als farblose Kristalle, Schmp. 169-170 °C. — $R_f = 0.11$, Toluol/EtOAc 1:1. — $[\alpha]_D = -46.0$ ($c = 0.97$, CHCl₃).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.55$ - 2.95 (b, 2 H, 2-OH, 3-OH), 3.39 - 3.43 (m, 1 H, 5-H), 3.65 (dd, 1 H, 3-H), 3.76 (dd, 1 H, 2-H), 4.03 (dd, 1 H, 6-H_a), 4.08 - 4.15 (m, 2 H, 4-H, CH_aH_bCH=CH₂), 4.27 - 4.32 (m, 1 H, 6-H_b), 4.31 (d, 1 H, 1-H), 4.38 - 4.45 (m, 1 H, CH_aH_bCH=CH₂), 5.18 - 5.35 (m, 2 H, CH₂CH=CH₂), 5.51 (s, 1 H, CHPh), 5.89 - 6.02 (m, 1 H, CH₂CH=CH₂), 7.26 - 7.51 (m, 5 H, aromatische H); $J_{1,2} = 7.6$, $J_{2,3} = 9.6$, $J_{3,4} = 3.8$, $J_{5,6a} = 1.8$, $J_{6,6} = 12.5$ Hz.

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 66.7$ (C-5), 69.2 (C-6), 70.1 (CH₂CH=CH₂), 71.6 (C-2), 72.7 (C-3), 73.4 (C-4), 101.4 (CHPh), 101.7 (C-1), 117.9 (CH₂CH=CH₂), 133.9 (CH₂CH=CH₂), 126.4 , 128.2 , 129.2 , 137.6 (aromatische C).

MS (FD): $m/z = 308$ [M⁺].

(5) *Allyl-3-O-benzyl-4,6-O-benzyliden-β-D-galactopyranosid (25)*:

a) ausgehend von dem 3-O-Benzyl-Ether **24**:

Das nach Versuch (3) erhaltene Rohprodukt von **24** (0.62 g, 2 mmol) wird in DMF (10 mL) gelöst und mit Benzaldehyd-dimethylacetal (0.45 mL, 3 mmol) versetzt. Nach Zugabe von TsOH·H₂O (20 mg) wird die Mischung 2 h am Rotationsverdampfer bei 50 mbar auf 60 °C erhitzt. Anschließend verdünnt man mit CH₂Cl₂ (100 mL) und wäscht

mit ges. NaHCO₃-Lösung (50 mL). Die Kristallisation des nach Trocknen (MgSO₄) und Einengen erhaltenen Rückstandes aus CH₂Cl₂/Cyclohexan ergibt **25** (0.7 g, 88%) als farblose Kristalle.

b) durch Benzylierung von **23**:

Eine Suspension der Benzyliden-Verbindung **23** (8.02 g, 26 mmol) und Bu₂SnO (6.47 g, 26 mmol) in Toluol (250 mL) wird 16 h am Wasserabscheider erhitzt. Nach Verringerung des Reaktionsvolumens auf ca. 20 mL gibt man Benzylbromid (9.7 mL, 82 mmol) zu und läßt die Mischung 80 h bei 90 °C rühren. Säulenchromatographie (Toluol/EtOAc 5:2) des nach Einengen im Vakuum erhaltenen Rückstandes liefert **25** (9.48 g, 91%) als farbloses Pulver.

Schmp. 176-177 °C. — $R_f = 0.18$, Toluol/EtOAc 2:1. — $[\alpha]_D = +31.3$ ($c = 1.03$, CHCl₃).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.59$ (d, 1 H, 2-OH), 3.30-3.33 (m, 1 H, 5-H), 3.48 (dd, 1 H, 3-H), 3.98-4.03 (m, 2 H, 2-H, 6-H_a), 4.04-4.16 (m, 2 H, 4-H, CH_aH_bCH=CH₂), 4.28 (dd, 1 H, 6-H_b), 4.34 (d, 1 H, 1-H), 4.38-4.45 (m, 1 H, CH_aH_bCH=CH₂), 4.74 (s, 2 H, CH₂Ph), 5.18-5.35 (m, 2 H, CH₂CH=CH₂), 5.45 (s, 1 H, CHPh), 5.91-6.02 (m, 1 H, CH₂CH=CH₂), 7.24-7.54 (m, 10 H, aromatische H); $J_{1,2} = 7.8$, $J_{2,3} = 9.7$, $J_{3,4} = 3.6$, $J_{5,6b} = 1.3$, $J_{6,6} = 12.3$ Hz.

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 66.8$ (C-5), 69.4 (C-6), 70.1 (CH₂CH=CH₂), 70.2 (C-2), 71.6 (CH₂Ph), 73.2 (C-4), 79.3 (C-3), 101.2 (CHPh), 101.8 (C-1), 118.1 (CH₂CH=CH₂), 134.1 (CH₂CH=CH₂), 126.5, 128.0, 128.6, 129.0, 137.9, 138.2 (aromatische C).

MS (FD): $m/z = 398$ [M⁺]. — C₂₃H₂₆O₆ (398.45): ber. C 69.33, H 6.58; gef. C 69.22, H 6.49.

(6) *Allyl-2-O-benzoyl-3-O-benzyl-4,6-O-benzyliden-β-D-galactopyranosid (26)*:

Eine Lösung des 2-OH-freien **25** (6.38 g, 16 mmol), Pyridin (2.6 mL, 32 mmol) und DMAP (300 mg, 2.5 mmol) in CH₂Cl₂ (45 mL) wird mit Benzoylchlorid (2.8 mL, 24 mmol) versetzt und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend verdünnt man mit CH₂Cl₂ (200 mL) und wäscht mit 2 M HCl (100 mL), ges. NaHCO₃-Lösung (2 x 100 mL) und ges. NaCl-Lösung (100 mL). Kristallisation des nach Trocknen (MgSO₄) und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhaltenen Rückstandes aus CH₂Cl₂/Cyclohexan ergibt **26** (7.7 g, 96%) als farblose Kristalle, Schmp. 174-175 °C. — $R_f = 0.43$, Toluol/EtOAc 2:1. — $[\alpha]_D = +56.8$ ($c = 1.16$, CHCl₃).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 3.42$ - 3.44 (m, 1 H, 5-H), 3.79 (dd, 1 H, 3-H), 4.09 (dd, 1 H, 6-H_a), 4.09 - 4.17 (m, 1 H, CH_aH_bCH=CH₂), 4.29 (d, 1 H, 4-H), 4.32 - 4.42 (m, 2 H, 6-H_b, CH_aH_bCH=CH₂), 4.63 , 4.74 (2 d, je 1 H, CH₂Ph), 4.64 (d, 1 H, 1-H), 5.06 - 5.26 (m, 2 H, CH₂CH=CH₂), 5.56 (s, 1 H, CHPh), 5.72 (dd, 1 H, 2-H), 5.74 - 5.86 (m, 1 H, CH₂CH=CH₂), 7.17 - 8.17 (m, 15 H, aromatische H); $J_{1,2} = 8.1$, $J_{2,3} = 10.1$, $J_{3,4} = 3.6$, $J_{5,6a} = 1.5$, $J_{6,6} = 12.2$ Hz.

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 66.8$ (C-5), 69.3 (CH₂CH=CH₂), 69.4 (C-6), 70.9 (C-2), 71.0 (CH₂Ph), 73.2 (C-4), 76.9 (C-3), 100.1 (C-1), 101.3 (CHPh), 117.3 (CH₂CH=CH₂), 134.8 (CH₂CH=CH₂), 126.7 , 127.8 , 128.3 , 128.5 , 128.7 , 129.1 , 129.5 , 130.3 , 133.1 , 134.0 , 137.9 , 138.0 (aromatische C), 165.3 (COPh).

MS (FD): $m/z = 502$ [M⁺]. — C₃₀H₃₀O₇ (502.56): ber. C 71.70, H 6.02; gef. C 71.73, H 6.00.

(7) *Allyl-2-O-benzoyl-3,6-di-O-benzyl-β-D-galactopyranosid (22)*:

Zu einer Lösung der Benzyliden-Verbindung **26** (5.53 g, 11 mmol) in THF (140 mL) wird NaBH₃CN (6.91 g, 110 mmol) und frisch geglühtes Molekularsieb (3 Å, gepulvert, 10 g) bei Raumtemperatur gegeben. Nach 10 min Rühren tropft man unter Kühlung (Eisbad) eine ges. Lösung von HCl in Et₂O bis zum Ende der Gasentwicklung zu und läßt 20 min bei Raumtemperatur rühren. Die Mischung wird anschließend mit CH₂Cl₂ (400 mL) verdünnt, durch Kieselgur abgesaugt und der Rückstand mit CH₂Cl₂ (300 mL) nachgespült. Die vereinigten Filtrate werden nacheinander mit Wasser (300 mL), ges. NaHCO₃-Lösung (2 x 200 mL) und ges. NaCl-Lösung (200 mL) gewaschen, getrocknet (MgSO₄), und im Vakuum eingeeengt. Nachfolgend wird mit MeOH nachgedampft (3 x 200 mL) und der erhaltene Rückstand anschließend chromatographisch aufgetrennt (Toluol/EtOAc 5:1): **22** (4.82 g, 87%) als farbloser Sirup, *R*_f = 0.33, Toluol/EtOAc 2:1. — [α]_D = +26.4 (*c* = 1.59, CHCl₃).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.80 (bs, 1 H, 4-OH), 3.63 (dd, 1 H, 3-H), 3.65-3.72 (m, 1 H, 5-H), 3.78 (dd, 1 H, 6-H_a), 3.86 (dd, 1 H, 6-H_b), 4.04-4.11 (m, 1 H, CH_aH_bCH=CH₂), 4.14 (d, 1 H, 4-H), 4.27-4.34 (m, 1 H, CH_aH_bCH=CH₂), 4.49, 4.66 (2 d, je 1 H, CH₂Ph), 4.54 (d, 1 H, 1-H), 4.60 (s, 2 H, CH₂Ph), 5.02-5.21 (m, 2 H, CH₂CH=CH₂), 5.50 (dd, 1 H, 2-H), 5.67-5.80 (m, 1 H, CH₂CH=CH₂), 7.09-8.03 (m, 15 H, aromatische H); *J*_{1,2} = 8.0, *J*_{2,3} = 9.8, *J*_{3,4} = 3.3, *J*_{5,6a} = 5.8, *J*_{5,6b} = 6.1, *J*_{6,6} = 9.8 Hz.

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 66.0 (C-4), 69.0 (C-6), 69.4 (CH₂CH=CH₂), 71.1 (CH₂Ph), 71.2 (C-2), 73.5 (C-5), 73.7 (CH₂Ph), 78.3 (C-3), 99.9 (C-1), 117.1 (CH₂CH=CH₂), 133.7 (CH₂CH=CH₂), 126.8, 127.6, 127.7, 128.3, 128.4, 128.5, 129.8, 130.0, 137.1, 137.9 (aromatische C), 165.4 (COPh).

MS (FD): *m/z* = 504 [M⁺]. — C₃₀H₃₂O₇ (504.58): ber. C 71.41, H 6.39; gef. C 71.31, H 6.34.

- (8) *Allyl-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)-2-O-benzoyl-3,6-di-O-benzyl-β-D-galactopyranosid (33)*:

Die Glycosylierung von Thioglycosid **30**^[100d] (352 mg, 0.8 mmol) und Akzeptor **22** (202 mg, 0.4 mmol) wird entsprechend der allgemeinen Glycosylierungsvorschrift A durchgeführt. Die chromatographische Auftrennung des Rückstandes (Toluol/EtOAc 6:1) ergibt eine Fraktion (227 mg, $R_f = 0.32$, Toluol/EtOAc 4:1), die aus Disaccharid **33** und dem entsprechenden Orthoester **35** in einem Verhältnis von 1.5:1 (laut ¹H-NMR) besteht. Kristallisation dieser Mischung aus EtOAc/Cyclohexan liefert reines **33** (110 mg, 33%) als farblose Kristalle, Schmp. 129-130 °C. — $[\alpha]_D = +11.0$ ($c = 0.68$, CHCl₃).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.98, 2.00, 2.14, 2.15$ (4 s, je 3 H, 4 CH₃), 3.61-3.66 (m, 2 H, 3^a-H, 5^a-H), 3.69-3.78 (m, 2 H, 5^b-H, 6^a-H_a), 3.82 (dd, 1 H, 6^a-H_b), 4.01-4.14 (m, 3 H, 6^b-H₂, CH_aH_bCH=CH₂), 4.20 (d, 1 H, 4^a-H), 4.25-4.31 (m, 1 H, CH_aH_bCH=CH₂), 4.53 (d, 1 H, 1^a-H), 4.55, 4.61 (2 d, je 1 H, CH₂Ph), 4.58 (s, 2 H, CH₂Ph), 4.90 (d, 1 H, 1^b-H), 5.00 (dd, 1 H, 3^b-H), 5.02-5.21 (m, 2 H, CH₂CH=CH₂), 5.24 (dd, 1 H, 2^b-H), 5.36 (d, 1 H, 4^b-H), 5.41 (dd, 1 H, 2^a-H), 5.68-5.81 (m, 1 H, CH₂CH=CH₂), 7.17-7.60, 7.99-8.02 (2 m, 15 H, aromatische H); $J_{1a,2a} = 7.9$, $J_{2a,3a} = 10.0$, $J_{3a,4a} = 2.6$, $J_{5a,6a(a)} = 5.8$, $J_{5a,6a(b)} = 5.9$, $J_{6,6} = 10.0$, $J_{1b,2b} = 7.9$, $J_{2b,3b} = 10.6$, $J_{3b,4b} = 3.1$ Hz.

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 20.7, 20.8$ (4 CH₃), 61.2 (C-6^b), 67.1 (C-4^b), 68.9 (C-2^b), 69.0 (CH₂CH=CH₂), 69.5 (C-6^a), 70.5 (C-3^b), 70.9 (C-5^b), 71.4 (C-2^a), 72.3 (C-4^a), 72.5, 73.7 (2 CH₂Ph), 73.8 (C-5^a), 79.9 (C-3^a), 100.1 (C-1^a), 101.2 (C-1^b), 117.0 (CH₂CH=CH₂), 134.0 (CH₂CH=CH₂), 127.6, 127.7, 128.0, 128.4, 128.5, 129.8, 130.3, 137.5, 138.3 (aromatische C), 165.1 (COPh), 170.1, 170.2, 170.3 (4 COMe); $J_{C-1a,H} = 158.9$, $J_{C-1b,H} = 163.3$ Hz.

MS (FD): $m/z = 834$ [M⁺]. — C₄₄H₅₀O₁₆ (834.87): ber. C 63.30, H 6.04; gef. C 63.04, H 5.92.

- (9) *Allyl-(2,3,4,6-tetra-O-pivaloyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)-2-O-benzoyl-3,6-di-O-benzyl-β-D-galactopyranosid (34)*:

a) Glycosylierung von **22** mit Thioglycosid **31**:

Thioglycosid **31**^[100e] (487 mg, 0.8 mmol) und Akzeptor **22** (202 mg, 0.4 mmol) werden wie in der allgemeinen Glycosylierungsvorschrift A beschrieben gekoppelt. Chromatographische Auftrennung des erhaltenen Rückstandes (Toluol/EtOAc 25:1) ergibt Disaccharid **34** (192 mg, 48%) als farblosen Sirup.

b) Glycosylierung von **22** mit Sulfoxid **32**:

Sulfoxid **32**^[100e] (500 mg, 0.8 mmol) und Akzeptor **22** (202 mg, 0.4 mmol) werden entsprechend der allgemeinen Glycosylierungsvorschrift B umgesetzt. Die Auftrennung des Rückstandes durch Säulenchromatographie (Toluol/EtOAc 25:1) liefert Disaccharid **34** (225 mg, 56%) als farblosen Sirup.

$R_f = 0.51$, Toluol/EtOAc 4:1. — $[\alpha]_D = +14.4$ ($c = 0.75$, CHCl_3).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.12, 1.18, 1.23, 1.24$ (4 s, je 9 H, 4 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.63-3.80 (m, 5 H, 3^a-H, 5^a-H, 5^b-H, 6^a-H₂), 3.93-4.08 (m, 3 H, 6^b-H₂, $\text{CH}_a\text{H}_b\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.24-4.31 (m, 1 H, $\text{CH}_a\text{H}_b\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.38 (d, 1 H, 4^a-H), 4.50 (d, 1 H, 1^a-H), 4.55-4.66 (m, 4 H, 2 CH_2Ph), 5.00-5.18 (m, 3 H, 3^b-H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.10 (d, 1 H, 1^b-H), 5.23 (dd, 1 H, 2^b-H), 5.35 (d, 1 H, 4^b-H), 5.42 (dd, 1 H, 2^a-H), 5.65-5.78 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 7.17-7.60, 7.99-8.02 (2 m, 15 H, aromatische H); $J_{1a,2a} = 7.9$, $J_{2a,3a} = 10.1$, $J_{3a,4a} = 2.4$, $J_{1b,2b} = 7.8$, $J_{2b,3b} = 10.4$, $J_{3b,4b} = 2.8$ Hz.

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 26.9, 27.1, 27.2, 27.3$ ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 38.7, 38.8, 38.9, 39.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 60.8 (C-6^b), 66.7 (C-4^b), 69.2 (C-2^b, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 69.5 (C-6^a), 69.6 (C-4^a), 70.7 (C-5^b), 71.2 (C-3^b), 71.7 (C-2^a), 72.3 (CH_2Ph), 73.9 (C-5^a, CH_2Ph), 79.7 (C-3^a), 99.8 (C-1^b), 100.1 (C-1^a), 117.0 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 133.8 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 127.5,

127.8, 127.9, 128.3, 128.4, 129.8, 130.2, 132.9, 137.5, 138.2 (aromatische C), 165.0 (COPh), 176.8, 177.0, 177.4, 177.7 (4 COtBu); $J_{C-1a,H} = 158.9$, $J_{C-1b,H} = 165.8$ Hz.

MS (FD): $m/z = 1003$ [M^+]. — $C_{56}H_{74}O_{16}$ (1003.19): ber. C 67.05, H 7.43; gef. C 66.95, H 7.39.

(10) (4-Methoxyphenyl)-3-O-allyl- β -D-galactopyranosid (**39**):

Eine Suspension des *p*MP-Galactosids **38**^[110] (6.87 g, 24 mmol) und Bu_2SnO (5.97 g, 24 mmol) in Toluol (150 mL) wird 16 h am Wasserabscheider erhitzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand in THF (90 mL) aufgenommen und mit Bu_4NBr (7.74 g, 24 mmol) und Allylbromid (10.1 mL, 120 mmol) versetzt. Nach 8 h Erhitzen unter Rückfluß destilliert man das Lösungsmittel im Vakuum ab und trennt den erhaltenen Rückstand durch Säulenchromatographie (Toluol/EtOAc 1:1) auf: **39** (5.78 g, 74%) als farbloses Pulver. Eine analytische Probe wurde aus EtOAc kristallisiert, Schmp. 138 °C. — $R_f = 0.58$, $CH_2Cl_2/MeOH$ 5:1. — $[\alpha]_D = -9.0$ ($c = 1.04$, MeOH).

Lit.:^[111] Schmp. 139-140 °C.

1H -NMR (CD_3OD): $\delta = 3.41$ (dd, 1 H, 3-H), 3.59-3.64 (m, 1 H, 5-H), 3.75-3.81 (m, 5 H, 6-H₂, OCH₃), 3.88 (dd, 1 H, 2-H), 4.09 (d, 1 H, 4-H), 4.14-4.32 (m, 2 H, $CH_2CH=CH_2$), 4.77 (d, 1 H, 1-H), 5.16-5.40 (m, 2 H, $CH_2CH=CH_2$), 5.97-6.10 (m, 1 H, $CH_2CH=CH_2$), 6.82-6.88, 7.06-7.11 (2 m, je 2 H, aromatische H); $J_{1,2} = 7.8$, $J_{2,3} = 9.7$, $J_{3,4} = 3.2$ Hz.

^{13}C -NMR (CD_3OD): $\delta = 56.2$ (OCH₃), 62.6 (C-6), 67.1 (C-4), 71.6 (C-2), 72.0 ($CH_2CH=CH_2$), 76.9 (C-5), 82.3 (C-3), 104.2 (C-1), 117.6 ($CH_2CH=CH_2$), 136.7 ($CH_2CH=CH_2$), 115.6, 119.4, 153.4, 156.8 (aromatische C).

MS (FD): $m/z = 326$ [M^+]. — $C_{16}H_{22}O_7$ (326.34): ber. C 58.89, H 6.79; gef. C 58.91, H 7.02.

(11) (4-Methoxyphenyl)-3-O-allyl-4,6-O-benzyliden- β -D-galactopyranosid (**40**):

Zu einer Lösung des 3-*O*-Allyl-Ethers **39** (6.53 g, 20 mmol) in THF (70 mL) gibt man Benzaldehyd-dimethylacetal (6.0 mL, 40 mmol) und TsOH·H₂O (200 mg). Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wird die Mischung mit CH₂Cl₂ (400 mL) verdünnt und mit ges. NaHCO₃-Lösung (200 mL) und ges. NaCl-Lösung (200 mL) gewaschen. Trocknen (MgSO₄) und Einengen ergibt einen festen Rückstand, der aus CH₂Cl₂/Cyclohexan kristallisiert wird: **40** (7.54 g, 91%) als farblose Nadeln, Schmp. 222-224 °C. — $R_f = 0.11$, Toluol/EtOAc 4:1. — $[\alpha]_D = -20.8$ ($c = 0.52$, CHCl₃).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.52$ (bs, 1 H, 2-OH), 3.49 (d, 1 H, 5-H), 3.53 (dd, 1 H, 3-H), 3.77 (s, 3 H, OCH₃), 4.08 (dd, 1 H, 6-H_a), 4.18 (dd, 1 H, 2-H), 4.19-4.27 (m, 2 H, CH₂CH=CH₂), 4.28 (dd, 1 H, 4-H), 4.35 (dd, 1 H, 6-H_b), 4.82 (d, 1 H, 1-H), 5.20-5.37 (m, 2 H, CH₂CH=CH₂), 5.55 (s, 1 H, CHPh), 5.92-6.03 (m, 1 H, CH₂CH=CH₂), 6.79-6.84, 7.05-7.09, 7.31-7.37, 7.51-7.54 (4 m, 14 H, aromatische H); $J_{1,2} = 7.8$, $J_{2,3} = 9.7$, $J_{3,4} = 3.5$, $J_{4,5} = 0.7$, $J_{5,6a} = 1.8$, $J_{5,6b} = 1.5$, $J_{6,6} = 12.4$ Hz.

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 55.7$ (OCH₃), 66.9 (C-5), 69.3 (C-6), 69.7 (C-2), 70.8 (CH₂CH=CH₂), 73.0 (C-4), 79.0 (C-3), 101.2 (CHPh), 102.7 (C-1), 117.8 (CH₂CH=CH₂), 134.8 (CH₂CH=CH₂), 114.5, 119.4, 126.4, 128.1, 137.6, 151.2, 155.6 (aromatische C).

MS (FD): $m/z = 414$ [M⁺]. — C₂₃H₂₆O₇ (414.45): ber. C 66.66, H 6.32; gef. C 66.28, H 6.31.

(12) (4-Methoxyphenyl)-3-O-allyl-4,6-O-benzyliden-2-O-pivaloyl- β -D-galactopyranosid (**41**):

Eine Lösung der 2-OH freien Verbindung **40** (6.63 g, 16 mmol), Et₃N (5.0 mL, 36 mmol), Pivaloylchlorid (3.9 mL, 32 mmol) und DMAP (980 mg, 8 mmol) in CH₂Cl₂ (200 mL) wird 16 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach der Zugabe von MeOH (20 mL) wird 10 min gerührt und die Lösung mit CH₂Cl₂ (300 mL) verdünnt. Man wäscht mit ges. NaHCO₃-Lösung (3 x 200 mL), trocknet (MgSO₄) und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Die Kristallisation des festen Rückstandes aus CH₂Cl₂/Cyclohexan liefert **41** (7.65 g, 96%) als farblose Kristalle, Schmp. 152 °C. — *R*_f = 0.53, Toluol/EtOAc 4:1. — [α]_D = +2.5 (*c* = 0.91, CHCl₃).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.22 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 3.49-3.52 (m, 1 H, 5-H), 3.67 (dd, 1 H, 3-H), 3.75 (s, 3 H, OCH₃), 4.05-4.20 (m, 2 H, CH₂CH=CH₂), 4.10 (dd, 1 H, 6-H_a), 4.31 (d, 1 H, 4-H), 4.35 (dd, 1 H, 6-H_b), 4.91 (d, 1 H, 1-H), 5.15-5.31 (m, 2 H, CH₂CH=CH₂), 5.55 (dd, 1 H, 2-H), 5.56 (s, 1 H, CHPh), 5.81-5.94 (m, 1 H, CH₂CH=CH₂), 6.75-6.81, 6.94-7.00, 7.27-7.38, 7.53-7.56 (4 m, 14 H, aromatische H); *J*_{1,2} = 8.1, *J*_{2,3} = 10.2, *J*_{3,4} = 3.5, *J*_{4,5} = 0.8, *J*_{5,6a} = 1.8, *J*_{5,6b} = 1.5, *J*_{6,6} = 12.4 Hz.

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 27.3 (C(CH₃)₃), 38.9 (C(CH₃)₃), 55.7 (OCH₃), 66.9 (C-5), 69.2 (C-6), 69.7 (C-2), 70.8 (CH₂CH=CH₂), 73.4 (C-4), 77.4 (C-3), 101.2 (CHPh), 101.3 (C-1), 117.5 (CH₂CH=CH₂), 134.8 (CH₂CH=CH₂), 114.5, 118.9, 126.7, 128.2, 129.1, 137.7, 151.7, 155.4 (aromatische C), 176.8 (CO*t*Bu).

MS (FD): *m/z* = 498 [M⁺]. — C₂₈H₃₄O₈ (498.57): ber. C 67.45, H 6.87; gef. C 67.20, H 6.86.

(13) (4-Methoxyphenyl)-3-O-allyl-6-O-benzyl-2-O-pivaloyl- β -D-galactopyranosid (**36**):

Die Öffnung des Benzyliden-Acetals von **41** (7.48 g, 15 mmol) wird wie in Versuch (7) beschrieben durchgeführt. Die anschließende chromatographische Auftrennung des Rückstandes (Cyclohexan/EtOAc 4:1) ergibt **36** (5.78 g, 77%) als farblosen Sirup, $R_f = 0.42$, Toluol/EtOAc 4:1. — $[\alpha]_D = -4.6$ ($c = 0.87$, CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.22$ (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.60 (s, 1 H, 4-OH), 3.54 (dd, 1 H, 3-H), 3.73-3.79 (m, 4 H, 5-H, OCH_3), 3.81 (dd, 1 H, 6- H_a), 3.88 (dd, 1 H, 6- H_b), 3.99-4.06 (m, 1 H, $\text{CH}_a\text{H}_b\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.12-4.24 (m, 2 H, 4-H, $\text{CH}_a\text{H}_b\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.60 (s, 2 H, CH_2Ph), 4.82 (d, 1 H, 1-H), 5.19-5.31 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.40 (dd, 1 H, 2-H), 5.79-5.92 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.74-6.79, 6.95-6.99, 7.26-7.35 (3 m, 14 H, aromatische H); $J_{1,2} = 8.0$, $J_{2,3} = 9.8$, $J_{3,4} = 3.3$, $J_{5,6a} = 6.2$, $J_{5,6b} = 5.7$, $J_{6,6} = 9.7$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 27.3$ ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 39.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 55.7 (OCH_3), 66.4 (C-4), 69.2 (C-6), 70.2 (C-2), 71.0 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 73.9 (C-5), 74.0 (CH_2Ph), 78.9 (C-3), 101.0 (C-1), 118.1 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 134.0 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 114.5, 118.6, 127.9, 128.5, 138.1, 151.6, 155.4 (aromatische C), 177.1 ($\text{CO}t\text{Bu}$).

MS (FD): $m/z = 500$ [M^+]. — $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{O}_8$ (500.59): ber. C 67.18, H 7.25; gef. C 67.17, H 7.47.

(14) (4-Methoxyphenyl)-3-O-allyl-4,6-O-(prop-2-enyliden)- β -D-galactopyranosid (**42**):

Zu einer Lösung des 3-O-Allyl-Ethers **39** (0.65 g, 2 mmol) in THF (10 mL) gibt man Acrolein-dimethylacetal (0.46 mL, 4 mmol) und TsOH-H₂O (50 mg) und läßt die Mischung 5 h bei Raumtemperatur rühren. Anschließend wird mit CH₂Cl₂ (100 mL) verdünnt, mit ges. NaHCO₃-Lösung (50 mL) und ges. NaCl-Lösung (50 mL) gewaschen und getrocknet (MgSO₄). Die Kristallisation des nach Einengen im Vakuum erhaltenen Rückstandes aus EtOH ergibt **42** (0.6 g, 83%) als farblose Kristalle, Schmp. 165-166 °C. — $R_f = 0.74$, CH₂Cl₂/MeOH 20:1. — $[\alpha]_D = -26.5$ ($c = 0.86$, CHCl₃).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.56$ (s, 1 H, 2-OH), 3.42-3.44 (m, 1 H, 5-H), 3.49 (dd, 1 H, 3-H), 3.76 (s, 3 H, OCH₃), 3.96 (dd, 1 H, 6-H_a), 4.10-4.4.17 (m, 2 H, 2-H, 4-H), 4.21-4.30 (m, 3 H, 6-H_b, CH₂CH=CH₂), 4.77 (d, 1 H, 1-H), 5.01 (d, 1 H, ³ $J = 4.8$ Hz, CHCH=CH₂), 5.21-5.30 (m, 2 H, CH₂CH=CH₂), 5.33 (d, 1 H, ³ $J(Z) = 10.7$ Hz, CHCH=CH_aH_b), 5.50 (d 1 H, ³ $J(E) = 17.4$ Hz, CHCH=CH_aH_b), 5.90-6.04 (m, 2 H, CHCH=CH₂, CH₂CH=CH₂), 6.78-6.83, 7.02-7.08 (2 m, je 2 H, aromatische H); $J_{1,2} = 7.8$, $J_{2,3} = 9.7$, $J_{3,4} = 3.5$ Hz.

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 55.6$ (OCH₃), 66.8 (C-5), 68.8 (C-6), 69.7 (C-2), 70.9 (CH₂CH=CH₂), 72.6 (C-4), 78.6 (C-3), 100.8 (CHCH=CH₂), 102.5 (C-1), 117.9 (CH₂CH=CH₂), 119.4 (CHCH=CH₂), 134.0 (CHCH=CH₂), 134.7 (CH₂CH=CH₂), 114.4, 119.0, 151.3, 155.4 (aromatische C).

MS (ESI): $m/z = 387.2$ [(M+Na)⁺]. — C₁₉H₂₄O₇ (364.39): ber. C 62.63, H 6.64; gef. C 62.49, H 6.67.

(15) (4-Methoxyphenyl)-3-O-allyl-2-O-pivaloyl-4,6-O-(prop-2-enyliden)- β -D-galactopyranosid (**43**):

Eine Lösung der 2-OH freien Verbindung **42** (0.54 g, 1.5 mmol), Et₃N (0.63 mL, 4.5 mmol), Pivaloylchlorid (0.37 mL, 3 mmol) und DMAP (60 mg, 0.5 mmol) in CH₂Cl₂ (200 mL) wird 16 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Danach wird MeOH (5 mL) zugegeben, 10 min gerührt und die Lösung mit CH₂Cl₂ (100 mL) verdünnt. Man wäscht mit ges. NaHCO₃-Lösung (3 x 50 mL), trocknet (MgSO₄) und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Die Kristallisation des festen Rückstandes aus EtOH liefert **43** (0.60 g, 89%) als farblose Kristalle, Schmp. 131-132 °C. — R_f = 0.31, Toluol/EtOAc 4:1. — $[\alpha]_D$ = -8.0 (c = 0.81, CHCl₃).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.21 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 3.46-3.48 (m, 1 H, 5-H), 3.62 (dd, 1 H, 3-H), 3.75 (s, 3 H, OCH₃), 3.97 (dd, 1 H, 6-H_a), 4.04-4.19 (m, 2 H, CH₂CH=CH₂), 4.18 (d, 1 H, 4-H), 4.26 (d, 1 H, 6-H_b), 4.88 (d, 1 H, 1-H), 5.03 (d, 1 H, ³ J = 4.7 Hz, CHCH=CH₂), 5.16-5.30 (m, 2 H, CH₂CH=CH₂), 5.31 (d, 1 H, ³ J (Z) = 10.4 Hz, CHCH=CH_aH_b), 5.50 (dd, 1 H, 2-H), 5.51 (d 1 H, ³ J (E) = 17.8 Hz, CHCH=CH_aH_b), 5.81-6.01 (m, 2 H, CHCH=CH₂, CH₂CH=CH₂), 6.75-6.80, 6.92-6.97 (2 m, je 2 H, aromatische H); $J_{1,2}$ = 8.0, $J_{2,3}$ = 10.2, $J_{3,4}$ = 3.5, $J_{6,6}$ = 12.4 Hz.

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 27.3 (C(CH₃)₃), 38.8 (C(CH₃)₃), 55.6 (OCH₃), 66.8 (C-5), 68.7 (C-6), 69.6 (C-2), 70.8 (CH₂CH=CH₂), 72.9 (C-4), 77.3 (C-3), 100.7 (CHCH=CH₂), 101.2 (C-1), 117.4 (CH₂CH=CH₂), 119.2 (CHCH=CH₂), 134.1 (CHCH=CH₂), 134.6 (CH₂CH=CH₂), 114.4, 118.6, 151.6, 155.3 (aromatische C).

MS (FD): m/z = 448 [M⁺]. — C₂₄H₃₂O₈ (448.51): ber. C 64.27, H 7.19; gef. C 64.11, H 7.18.

(16) (4-Methoxyphenyl)-3,6-di-O-allyl- β -D-galactopyranosid (**45**):

a) durch regioselektive Diallylierung des OH-freien **38**:

Zu einer Suspension des *p*MP-Galactosids **38**^[110] (13.2 g, 46 mmol) in Toluol (200 mL) gibt man (Bu₃Sn)₂O (35 mL, 69 mmol) und erhitzt anschließend 16 h unter Rückfluß am Wasserabscheider. Nachdem die klare Lösung bis auf ein Volumen von 100 mL eingengt wurde, versetzt man anschließend mit Bu₄NI (17.0 g, 46 mmol) und Allylbromid (46.5 mL, 0.55 mol) und rührt 8 h bei 80 °C. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum ergibt die anschließende Säulenchromatographie (Toluol/EtOAc 2:1) des Rückstandes Diallylether **45** (12.8 g, 76%) als gelben Sirup.

b) durch regioselektive Allylierung des 3-O-Allyl-Ethers **39**:

Eine Suspension des 3-O-Allyl-Ethers **39** (0.98 g, 3 mmol) und (Bu₃Sn)₂O (1.14 mL, 2.25 mmol) in Toluol (40 mL) wird 16 h unter Rückfluß am Wasserabscheider erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand erneut in Toluol (8 mL) aufgenommen und mit Bu₄NI (1.10 g, 3 mmol) und Allylbromid (1.5 mL, 18 mmol) versetzt. Die Mischung wird 8 h bei 80 °C erhitzt, anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der erhaltene Sirup säulenchromatographisch (Toluol/EtOAc 2:1) aufgetrennt, so daß **45** (1.06 g, 96%) als gelber Sirup erhalten wird.

c) durch Depivaloylierung von **46**:

Eine Lösung des Dipivaloats **46** (400 mg, 0.75 mmol) in MeOH (15 mL) wird mit LiOH·H₂O (0.63 g, 15 mmol) versetzt und die Suspension 12 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird durch eine Fritte abgesaugt, mit MeOH (20 mL) nachgespült und die vereinigten Filtrate mit saurem Ionentauscher (Amberlite IR 120, H⁺-Form) neutralisiert. Nach Filtration wird eingengt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand chromatographisch (Toluol/EtOAc 2:1) gereinigt: **45** (250 mg, 90%) als gelber Sirup.

$R_f = 0.40$, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 20:1. — $[\alpha]_D = -27.1$ ($c = 1.0$, CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.68$ (d, 1 H, 4-OH), 2.88 (d, 1 H, 2-OH), 3.45 (dd, 1 H, 3-H), 3.67-3.72 (m, 2 H, 5-H, 6- H_a), 3.76 (s, 3 H, OCH_3), 3.78-3.81 (m, 1 H, 6- H_b), 3.97 (dt, 1 H, 2-H), 4.02-4.05 (m, 2 H, 2 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.08 (d, 1 H, 4-H), 4.16-4.28 (m, 2 H, 2 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.74 (d, 1 H, 1-H), 5.20-5.37 (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.88-6.03 (m, 2 H, 2 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.78-6.83, 7.00-7.04 (2 m, je 2 H, aromatische H); $J_{1,2} = 7.9$, $J_{2,3} = 9.5$, $J_{2,\text{OH}} = 1.1$, $J_{3,4} = 3.4$, $J_{4,\text{OH}} = 2.4$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 55.6$ (OCH_3), 66.2 (C-4), 68.9 (C-6), 70.5 (C-2), 71.0, 72.6 (2 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 73.8 (C-5), 80.1 (C-3), 102.4 (C-1), 117.3, 118.1 (2 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 134.3, 134.4 (2 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 114.5, 118.7, 151.2, 155.3 (aromatische C).

MS (FD): $m/z = 367$ $[(\text{M}+\text{H})^+]$. — $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_7$ (366.41): ber. C 62.28, H 7.15; gef. C 62.46, H 7.02.

- (17) (4-Methoxyphenyl)-3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl- β -D-galactopyranosid (**37**) und (4-Methoxyphenyl)-3,6-di-O-allyl-2,4-di-O-pivaloyl- β -D-galactopyranosid (**46**):

Zu einer Lösung des Diols **45** (11.0 g, 30 mmol), Pyridin (4.8 mL, 60 mmol), Et_3N (8.4 mL, 60 mmol) und DMAP (730 mg, 6 mmol) in CH_2Cl_2 (280 mL) gibt man Pivaloylchlorid (9.2 mL, 75 mmol) und läßt 30 h bei Raumtemperatur rühren. Die Mischung wird anschließend mit 2 M HCl (2 x 250 mL) und ges. NaHCO_3 -Lösung (2 x 250 mL) gewaschen und getrocknet (MgSO_4). Der nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhaltene sirupöse Rückstand wird durch Säulenchromatographie (Toluol/EtOAc 4:1) aufgetrennt. Zunächst eluiert das 2,4-Dipivaloat **46** (1.60 g, 10%), $R_f = 0.60$, Toluol/EtOAc 4:1.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.20, 1.27$ (2 s, je 9 H, 2 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.50-3.62 (m, 3 H, 3-H, 6-H₂), 3.75 (m, 3 H, OCH_3), 4.00-4.02 (m, 1 H, 5-H), 3.82-4.17 (m, 4 H, 2 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.87 (d, 1 H, 1-H), 5.12-5.32 (m, 5 H, 2 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, 2-H), 5.51 (d, 1 H, 4-H), 5.70-5.92 (m, 2 H, 2 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.76-6.82, 6.92-6.97 (2 m, je 2 H, aromatische H); $J_{1,2} = 8.2, J_{3,4} = 3.2, J_{4,5} = 0.8$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 26.5, 27.2$ (2 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 38.8, 39.1 (2 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 55.6 (OCH_3), 65.9 (C-4), 68.2 (C-6), 70.1 (C-2), 70.5, 72.5 (2 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 73.0 (C-5), 77.4 (C-3), 101.0 (C-1), 117.0, 117.4 (2 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 134.0, 134.3 (2 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 114.5, 118.2, 151.6, 155.4 (aromatische C), 176.8, 177.6 (2 $\text{CO}t\text{Bu}$).

Einengen der Fraktionen mit $R_f = 0.27$ (Toluol/EtOAc 4:1) liefert das 2-Pivaloat **37** (8.66 g, 64%) als gelben Sirup, $[\alpha]_D = -11.0$ ($c = 1.0, \text{CHCl}_3$).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.22$ (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.57 (bs, 1 H, 4-OH), 3.55 (dd, 1 H, 3-H), 3.72-3.75 (m, 5 H, 5-H, 6-H_a, OCH_3), 3.80-3.83 (m, 1 H, 6-H_b), 4.04-4.12 (m, 4 H, 2 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.06 (m, 1 H, 4-H), 4.82 (d, 1 H, 1-H), 5.17-5.31 (m, 4 H, 2 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.39 (dd, 1 H, 2-H), 5.81-5.95 (m, 2 H, 2 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.73-6.79, 6.92-6.97 (2 m, je 2 H, aromatische H); $J_{1,2} = 8.1, J_{2,3} = 9.8, J_{3,4} = 3.3$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 27.2$ ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 38.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 55.6 (OCH_3), 66.2 (C-4), 68.8 (C-6), 70.2 (C-2), 70.9, 72.6 (2 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 73.9 (C-5), 78.9 (C-3), 100.9 (C-1), 117.2, 117.8 (2 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 134.0, 134.5 (2 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 114.5, 118.7, 151.6, 155.3 (aromatische C), 176.9 ($\text{CO}t\text{Bu}$).

MS (FD): $m/z = 450$ [M^+]. — $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_8$ (450.53): ber. C 63.98, H 7.61; gef. C 64.20, H 7.67.

- (18) (4-Methoxyphenyl)-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-3-O-allyl-6-O-benzyl-2-O-pivaloyl- β -D-galactopyranosid (**47**) und 3,4,6-Tri-O-acetyl- α -D-galactopyranose-1,2-[(4-methoxyphenyl)-3-O-allyl-6-O-benzyl-2-O-pivaloyl- β -D-galactopyranosid-4-yl]-orthoacetat (Orthoester **48**):

Die Kopplung von Thioglycosid **30**^[100d] (530 mg, 1.2 mmol) mit Akzeptor **36** (300 mg, 0.6 mmol) wird entsprechend der allgemeinen Glycosylierungsvorschrift A durchgeführt. Der erhaltene Rückstand wird durch Säulenchromatographie (Toluol/EtOAc 6:1) aufgetrennt. Zunächst eluiert Orthoester **48** (144 mg, 29%), $R_f = 0.27$, Toluol/EtOAc 4:1. — $[\alpha]_D = +34.9$ ($c = 0.94$, CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.20$ (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.71 (s, 3 H, CH_3), 2.06, 2.14, (2 s, 9 H, 3 CH_3), 3.42 (dd, 1 H, 3^a-H), 3.61-3.69 (m, 2 H, 5^a-H , 6^a-H_a), 3.74-3.80 (m, 4 H, 6^a-H_b , OCH_3), 3.85-3.92 (m, 1 H, $\text{CH}_a\text{H}_b\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.07-4.16 (m, 2 H, 6^b-H_2), 4.18-4.25 (m, 2 H, 4^a-H , $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.30 (dt, 1 H, 5^b-H), 4.37 (dt, 1 H, 2^b-H), 4.47-4.56 (m, 2 H, CH_2Ph), 4.82 (d, 1 H, 1^a-H), 5.00 (dd, 1 H, 3^b-H), 5.13-5.30 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.36-5.42 (m, 2 H, 2^a-H , 4^b-H), 5.80-5.92 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.94 (d, 1 H, 1^b-H), 6.73-6.79, 6.91-6.98, 7.27-7.38 (3 m, 9 H, aromatische H); $J_{1a,2a} = 7.9$, $J_{2a,3a} = 10.2$, $J_{3a,4a} = 2.7$, $J_{1b,2b} = 5.0$, $J_{2b,3b} = 6.8$, $J_{3b,4b} = 3.5$, $J_{6,6} = 6.6$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 20.5$, 20.7, 20.8 (3 CH_3), 24.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OR})_3$), 27.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 38.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 55.6 (OCH_3), 61.5 (C-6^b), 65.8 (C-4^b), 67.2 (C-4^a), 68.4 (C-6^a), 68.8 (C-5^b), 70.2 (C-2^a), 71.3 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 71.6 (C-3^b), 72.9 (C-2^b), 73.4 (C-5^a), 73.6 (CH_2Ph), 79.4 (C-3^a), 97.9 (C-1^b), 101.2 (C-1^a), 117.0 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 134.4 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 120.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OR})_3$), 114.4, 118.4, 127.7, 128.5, 151.6, 155.3 (aromatische C), 169.9, 170.0, 170.5 (3 COMe), 176.7 ($\text{CO}t\text{Bu}$); $J_{\text{C}1a\text{-H}} = 160.5$, $J_{\text{C}1b\text{-H}} = 182.2$ Hz.

MS (FD): $m/z = 830$ [M^+]. — $\text{C}_{42}\text{H}_{54}\text{O}_{17}$ (830.88): ber. C 60.71, H 6.55; gef. C 60.95, H 6.69.

Anschließend eluiert Disaccharid **47** (214 mg, 43%), $R_f = 0.22$, Toluol/EtOAc 4:1. — $[\alpha]_D = -5.0$ ($c = 1.09$, CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.20$ (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.99, 2.02, 2.14, 2.17 (4 s, je 3 H, 4 CH_3), 3.51 (dd, 1 H, 3^a-H), 3.70-3.83 (m, 6 H, 5^a-H , 6^a-H_2 , OCH_3), 3.86 (t, 1 H, 5^b-H), 3.99-4.16 (m, 4 H, 6^b-H_2 , $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.23 (d, 1 H, 4^a-H), 4.54-4.61 (m, 2 H, CH_2Ph), 4.79 (d, 1 H, 1^a-H), 4.93 (d, 1 H, 1^b-H), 5.03 (dd, 1 H, 3^b-H), 5.19-5.35 (m, 4 H, 2^a-H , 2^b-H , $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.39 (d, 1 H, 4^b-H), 5.79-5.93 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.73-6.79, 6.93-6.97, 7.27-7.38 (3 m, 9 H, aromatische H); $J_{1a,2a} = 8.0$, $J_{2a,3a} = 10.1$, $J_{3a,4a} = 2.6$, $J_{1b,2b} = 7.9$, $J_{2b,3b} = 10.5$, $J_{3b,4b} = 3.4$, $J_{5b,6b} = 6.8$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 20.6$ (4 CH_3), 27.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 38.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 55.6 (OCH_3), 61.3 (C-6^b), 67.0 (C-4^b), 68.7 (C-2^b), 69.5 (C-6^a), 70.3 (C-2^a), 70.5 (C-5^b), 70.9 (C-3^b), 71.4 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 71.8 (C-4^a), 73.7 (CH_2Ph), 74.0 (C-5^a), 79.8 (C-3^a), 101.0 (C-1^a , C-1^b), 117.3 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 134.0 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 114.4, 118.4, 127.7, 128.4, 138.2, 151.6, 155.2 (aromatische C), 170.0, 170.3 (4 COMe), 176.5 ($\text{CO}t\text{Bu}$); $J_{\text{C}1a\text{-H}} = 160.5$, $J_{\text{C}1b\text{-H}} = 165.5$ Hz.

MS (FD): $m/z = 830$ [M^+]. — $\text{C}_{42}\text{H}_{54}\text{O}_{17}$ (830.88): ber. C 60.71, H 6.55; gef. C 60.92, H 6.73.

- (19) (4-Methoxyphenyl)-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl- β -D-galactopyranosid (**49**) und Orthoester **50**:

Thioglycosid **30**^[100d] (530 mg, 1.2 mmol) und Akzeptor **37** (270 mg, 0.6 mmol) werden entsprechend der allgemeinen Glycosylierungsvorschrift A gekoppelt. Die säulenchromatographische Auftrennung (Toluol/EtOAc 5:1) des Rückstandes ergibt eine einheitliche Fraktion (311 mg, $R_f = 0.20$, Toluol/EtOAc 4:1) einer 6:1 Mischung des Disaccharids **49** und des entsprechenden Orthoesters **50** (laut $^1\text{H-NMR}$).

MS (FD): $m/z = 780 [M^+]$. — $C_{38}H_{52}O_{17}$ (780.82): ber. C 58.45, H 6.71; gef. C 58.55, H 6.80.

Die NMR-Spektren des Gemisches lassen für Disaccharid **49** die vollständigen Signalsätze erkennen:

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.19$ (s, 9 H, $C(CH_3)_3$), 1.99, 2.01, 2.15, 2.17 (4 s, je 3 H, 4 CH_3), 3.51 (dd, 1 H, 3^a -H), 3.66-3.71 (m, 2 H, 5^a -H, 6^a -H_a), 3.75-3.78 (m, 4 H, 6^a -H_b, OCH₃), 3.87 (t, 1 H, 5^b -H), 3.99-4.16 (m, 6 H, 6^b -H₂, 2 $CH_2CH=CH_2$), 4.21 (d, 1 H, 4^a -H), 4.79 (d, 1 H, 1^a -H), 4.91 (d, 1 H, 1^b -H), 5.02 (dd, 1 H, 3^b -H), 5.15-5.35 (m, 6 H, 2^a -H, 2^b -H, 2 $CH_2CH=CH_2$), 5.39 (d, 1 H, 4^b -H), 5.79-5.98 (m, 2 H, 2 $CH_2CH=CH_2$), 6.75-6.81, 6.92-6.97 (2 m, je 2 H, aromatische H); $J_{1a,2a} = 8.0$, $J_{2a,3a} = 10.2$, $J_{3a,4a} = 2.6$, $J_{1b,2b} = 7.9$, $J_{2b,3b} = 10.6$, $J_{3b,4b} = 3.4$, $J_{5b,6b} = 6.4$ Hz.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 20.9$, 21.0 (4 CH_3), 27.3 ($C(CH_3)_3$), 39.0 ($C(CH_3)_3$), 55.8 (OCH₃), 61.4 (C- 6^b), 67.2 (C- 4^b), 68.9 (C- 2^b), 69.2 (C- 6^a), 70.5 (C- 2^a), 70.6 (C- 5^b), 71.1 (C- 3^b), 71.6, 72.7 (2 $CH_2CH=CH_2$), 71.9 (C- 4^a), 74.1 (C- 5^a), 80.0 (C- 3^a), 101.2 (C- 1^a , C- 1^b), 117.2, 117.5 (2 $CH_2CH=CH_2$), 134.1, 134.9 (2 $CH_2CH=CH_2$), 114.6, 118.8, 151.8, 155.4 (aromatische C), 170.3, 170.5, 170.6 (4 COMe), 176.1 (CO t Bu).

(20) (4-Methoxyphenyl)-(2,3,4,6-tetra-O-pivaloyl- β -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-3-O-allyl-6-O-benzyl-2-O-pivaloyl- β -D-galactopyranosid (**53**):

a) Durch Aktivierung von Thioglycosid **31**:

Thioglycosid **31**^[100e] (730 mg, 1.2 mmol) wird mit Akzeptor **36** (300 mg, 0.6 mmol) entsprechend der allgemeinen Glycosylierungsvorschrift A gekoppelt. Die nachfolgende

Säulenchromatographie (Toluol/EtOAc 20:1) des Rückstandes ergibt Disaccharid **53** (384 mg, 64%) als farblosen Hartschaum.

b) Durch Aktivierung von Sulfoxid **32**:

Akzeptor **36** (300 mg, 0.6 mmol) wird mit Sulfoxid **32**^[100e] (750 mg, 1.2 mmol) nach der allgemeinen Glycosylierungsvorschrift B gekoppelt. Die Säulenchromatographie des erhaltenen Rückstandes (Toluol/EtOAc 20:1) ergibt Disaccharid **53** (460 mg, 77%) als farblosen Hartschaum.

$R_f = 0.55$, Toluol/EtOAc 4:1. — $[\alpha]_D = -10.7$ ($c = 0.96$, CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.12, 1.18, 1.19, 1.23, 1.24$ (5 s, je 9 H, 5 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.57 (dd, 1 H, 3^a-H), 3.74-3.80 (m, 6 H, 5^a-H , 6^a-H_2 , OCH_3), 3.92 (t, 1 H, 5^b-H), 3.95-4.18 (m, 4 H, 6^b-H_2 , $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.37 (d, 1 H, 4^a-H), 4.56 (s, 2 H, CH_2Ph), 4.78 (d, 1 H, 1^a-H), 5.09 (dd, 1 H, 3^b-H), 5.13 (d, 1 H, 1^b-H), 5.19-5.35 (m, 4 H, 2^a-H , 2^b-H , $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.39 (d, 1 H, 4^b-H), 5.80-5.93 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.73-6.77, 6.93-6.95 (2 m, je 2 H, aromatische H); $J_{1a,2a} = 7.9$, $J_{2a,3a} = 10.2$, $J_{3a,4a} = 3.0$, $J_{1b,2b} = 7.8$, $J_{2b,3b} = 10.3$, $J_{3b,4b} = 3.3$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 27.1, 27.2, 27.3$ (5 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 38.7, 38.8, 38.9, 39.0 (5 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 55.6 (OCH_3), 61.1 (C-6^b), 66.9 (C-4^b), 69.2 (C-2^b), 69.4 (C-4^a), 69.7 (C-6^a), 70.7 (C-2^a), 70.9 (C-5^b), 71.2 (C-3^b), 71.5 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 73.9 (CH_2Ph), 74.2 (C-5^a), 79.9 (C-3^a), 99.8 (C-1^b), 101.1 (C-1^a), 117.3 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 134.0 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 114.4, 118.4, 127.7, 128.4, 138.3, 151.6, 155.2 (aromatische C), 176.4, 176.6, 177.0, 177.4, 177.8 (5 COtBu); $J_{\text{C}1a\text{-H}} = 160.3$, $J_{\text{C}1b\text{-H}} = 165.0$ Hz.

MS (FD): $m/z = 999$ [M^+]. — $\text{C}_{54}\text{H}_{78}\text{O}_{17}$ (999.20): ber. C 64.91, H 7.87; gef. C 65.04, H 7.97.

(21) (4-Methoxyphenyl)-(2,3,4,6-tetra-O-pivaloyl- β -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl- β -D-galactopyranosid (**54**):

a): Durch Aktivierung von Thioglycosid **31**:

Thioglycosid **31**^[100e] (730 mg, 1.2 mmol) und Akzeptor **37** (270 mg, 0.6 mmol) werden entsprechend der allgemeinen Glycosylierungsvorschrift A gekoppelt. Die chromatographische Auftrennung (Toluol/EtOAc 19:1) des Rückstandes liefert Disaccharid **54** (397 mg, 70%) als farblosen Hartschaum.

b): Durch Aktivierung von Sulfoxid **32**:

Akzeptor **37** (270 mg, 0.6 mmol) wird mit Sulfoxid **32**^[100e] (750 mg, 1.2 mmol) entsprechend der allgemeinen Glycosylierungsvorschrift B umgesetzt. Nach Säulenchromatographie (Toluol/EtOAc 20:1) des erhaltenen Rückstandes fällt Disaccharid **54** (404 mg, 71%) als farbloser Hartschaum an.

$R_f = 0.49$, Toluol/EtOAc 4:1. — $[\alpha]_D = -12.3$ ($c = 1.08$, CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.12, 1.19, 1.23, 1.28$ (4 s, 45 H, 5 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.57 (dd, 1 H, 3^a-H), 3.66-3.72 (m, 3 H, 5^a-H, 6^a-H₂), 3.75 (s, 3 H, OCH_3), 3.91-3.95 (m, 1 H, 5^b-H), 3.96-4.07 (m, 4 H, 6^b-H_a, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_a\text{H}_b\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.11-4.18 (m, 2 H, 6^b-H_b, $\text{CH}_a\text{H}_b\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.35 (d, 1 H, 4^a-H), 4.77 (d, 1 H, 1^a-H), 5.08 (dd, 1 H, 3^b-H), 5.11 (d, 1 H, 1^b-H), 5.17-5.33 (m, 6 H, 2^a-H, 2^b-H, 2 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.40 (d, 1 H, 4^b-H), 5.80-5.97 (m, 2 H, 2 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.74-6.78, 6.90-6.95 (2 m, je 2 H, aromatische H); $J_{1a,2a} = 7.9$, $J_{2a,3a} = 10.2$, $J_{3a,4a} = 3.0$, $J_{1b,2b} = 7.7$, $J_{2b,3b} = 10.4$, $J_{3b,4b} = 3.0$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 27.1, 27.2, 27.3$ ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 38.8, 38.9, 39.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 55.6 (OCH_3), 61.1 (C-6^b), 66.8 (C-4^b), 69.1 (C-4^a, C-6^a), 69.3 (C-2^b), 70.6 (C-2^a), 70.8 (C-5^b), 71.2 (C-3^b), 71.4, 72.6 (2 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 74.1 (C-5^a), 79.7 (C-3^a),

99.7 (C-1^b), 101.1 (C-1^a), 117.1, 117.3 (2 CH₂CH=CH₂), 134.0, 134.6 (2 CH₂CH=CH₂), 114.4, 118.3, 151.6, 155.2 (aromatische C), 176.4, 176.8, 177.0, 177.4, 177.8 (5 CO_tBu).

MS (FD): m/z = 949 [M⁺]. — C₅₀H₇₆O₁₇ (949.14): ber. C 63.27, H 8.07; gef. C 63.35, H 8.11.

(22) *Phenyl-3-O-allyl-1-thio-β-D-galactopyranosid (60)*:

Eine Suspension des Thioglycosids **59**^[100d] (8.17 g, 30 mmol) und Bu₂SnO (7.47 g, 30 mmol) in Toluol (150 mL) wird 16 h unter Rückfluß am Wasserabscheider erhitzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum nimmt man den Rückstand in THF (120 mL) auf und versetzt mit Bu₄NBr (9.67 g, 30 mmol) und Allylbromid (12.7 mL, 150 mmol). Nach 8 h Erhitzen unter Rückfluß wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der erhaltene Rückstand durch Säulenchromatographie (Toluol/EtOAc 1:1) aufgetrennt: 3-*O*-Allyl-Ether **60** (6.37 g, 68%) in Form farbloser Kristalle, Schmp. 116-118 °C. — *R*_f = 0.68, CH₂Cl₂/MeOH 5:1. — [α]_D = -18.9 (*c* = 0.94, MeOH).

¹H-NMR (300 MHz, CD₃OD): δ = 3.34 (dd, 1 H, 3-H), 3.53 (dt 1 H, 5-H), 3.71 (t, 1 H, 2-H), 3.72 (dd, 1 H, 6-H_a), 3.77 (dd, 1 H, 6-H_b), 4.07 (dd, 1 H, 4-H), 4.12-4.26 (m, 2 H, CH₂CH=CH₂), 4.60 (d, 1 H, 1-H), 5.13-5.18, 5.28-5.36 (2 m, je 1 H, CH₂CH=CH₂), 5.92-6.05 (m, 1 H, CH₂CH=CH₂), 7.06-7.32, 7.53-7.57 (2 m, 5 H, aromatische H); *J*_{1,2} = 9.8, *J*_{2,3} = 9.1, *J*_{3,4} = 3.7, *J*_{4,5} = 0.8, *J*_{5,6} = 6.7, *J*_{6,6} = 11.4 Hz.

¹³C-NMR (75.5 MHz, CD₃OD): δ = 63.1 (C-6), 67.9 (C-4), 70.5 (C-2), 72.3 (CH₂CH=CH₂), 80.5 (C-5), 84.0 (C-3), 90.7 (C-1), 117.8 (CH₂CH=CH₂), 136.9 (CH₂CH=CH₂), 128.5, 130.3, 132.7, 136.3 (aromatische C).

MS (FD): m/z = 312 [M⁺]. — C₁₅H₂₀O₅S (312.39): ber. C 57.67, H 6.45; gef. C 57.74, H 6.40.

(23) *Phenyl-3-O-allyl-4,6-O-benzyliden-1-thio-β-D-galactopyranosid (61)*:

3-*O*-Allyl-Ether **60** (6.25 g, 20 mmol) wird wie in Versuch (11) beschrieben umgesetzt. Die Kristallisation des erhaltenen Rückstandes aus EtOH liefert **61** (7.53 g, 94%) als farblose Nadeln, Schmp. 161-162 °C. — $R_f = 0.25$, Toluol/EtOAc 4:1. — $[\alpha]_D = +14.5$ ($c = 0.94$, CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.52$ (bs, 1 H, 2-OH), 3.49 (d, 1 H, 5-H), 3.53 (dd, 1 H, 3-H), 3.77 (s, 3 H, OCH_3), 4.08 (dd, 1 H, 6- H_a), 4.18 (dd, 1 H, 2-H), 4.19-4.27 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.28 (dd, 1 H, 4-H), 4.35 (dd, 1 H, 6- H_b), 4.82 (d, 1 H, 1-H), 5.20-5.37 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.55 (s, 1 H, CHPh), 5.92-6.03 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.79-6.84, 7.05-7.09, 7.31-7.37, 7.51-7.54 (4 m, 14 H, aromatische H); $J_{1,2} = 7.8$, $J_{2,3} = 9.7$, $J_{3,4} = 3.5$, $J_{4,5} = 0.7$, $J_{5,6a} = 1.8$, $J_{5,6b} = 1.5$, $J_{6,6} = 12.4$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 55.7$ (OCH_3), 66.9 (C-5), 69.3 (C-6), 69.7 (C-2), 70.8 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 73.0 (C-4), 79.0 (C-3), 101.2 (CHPh), 102.7 (C-1), 117.8 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 134.8 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 114.5, 119.4, 126.4, 128.1, 137.6, 151.2, 155.6 (aromatische C).

MS (FD): $m/z = 400$ [M^+]. — $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{S}$ (400.49): ber. C 65.98, H 6.04; gef. C 66.15, H 5.97.

(24) *Phenyl-3-O-allyl-4,6-O-benzyliden-2-O-pivaloyl-1-thio-β-D-galactopyranosid (62)*:

Das 2-OH freie **61** (6.41 g, 16 mmol) wird entsprechend Versuch (12) pivaloyliert. Die Kristallisation des Rückstandes aus EtOH ergibt **62** (7.21 g, 93%) als farblose Kristalle, Schmp. 131-133 °C. — $R_f = 0.55$, Toluol/EtOAc 4:1. — $[\alpha]_D = -7.8$ ($c = 0.96$, CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.22$ (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.49-3.52 (m, 1 H, 5-H), 3.67 (dd, 1 H, 3-H), 3.75 (s, 3 H, OCH_3), 4.05-4.20 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.10 (dd, 1 H, 6- H_a), 4.31 (d, 1 H, 4-H), 4.35 (dd, 1 H, 6- H_b), 4.91 (d, 1 H, 1-H), 5.15-5.31 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.55 (dd, 1 H, 2-H), 5.56 (s, 1 H, CHPh), 5.81-5.94 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.75-6.81, 6.94-7.00, 7.27-7.38, 7.53-7.56 (4 m, 14 H, aromatische H); $J_{1,2} = 8.1$, $J_{2,3} = 10.2$, $J_{3,4} = 3.5$, $J_{4,5} = 0.8$, $J_{5,6a} = 1.8$, $J_{5,6b} = 1.5$, $J_{6,6} = 12.4$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 27.3$ ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 38.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 55.7 (OCH_3), 66.9 (C-5), 69.2 (C-6), 69.7 (C-2), 70.8 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 73.4 (C-4), 77.4 (C-3), 101.2 (CHPh), 101.3 (C-1), 117.5 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 134.8 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 114.5, 118.9, 126.7, 128.2, 129.1, 137.7, 151.7, 155.4 (aromatische C), 176.8 ($\text{CO}t\text{Bu}$).

MS (FD): $m/z = 484$ [M^+]. — $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{O}_6\text{S}$ (484.61): ber. C 66.92, H 6.66; gef. C 66.90, H 6.72.

(25) *Phenyl-3-O-allyl-6-O-benzyl-2-O-pivaloyl-1-thio-β-D-galactopyranosid (63)*:

Die Öffnung des Benzyliden-Acetals von Thioglycosid **62** (7.48 g, 15 mmol) erfolgt wie in Versuch (7) beschrieben. Die chromatographische Auftrennung (Cyclohexan/EtOAc 5:1) des erhaltenen Rückstandes ergibt Thioglycosid **63** (4.39 g, 82%) als farblosen Sirup, $R_f = 0.40$, Toluol/EtOAc 4:1. — $[\alpha]_D = +3.4$ ($c = 1.03$, CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.25$ (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.51 (bs, 1 H, 4-OH), 3.64 (dd, 1 H, 3-H), 3.68 (t, 1 H, 5-H), 3.77-3.86 (m, 2 H, 6- H_2), 3.95-4.18 (m, 3 H, 4-H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.58 (s, 2 H, CH_2Ph), 4.65 (d, 1 H, 1-H), 5.15-5.29 (m, 3 H, 2-H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.76-5.90 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 7.21-7.51 (m, 10 H, aromatische H); $J_{1,2} = 10.1$, $J_{2,3} = 9.3$, $J_{3,4} = 3.3$, $J_{4,5} = 0.6$, $J_{5,6} = 6.0$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 27.2$ ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 38.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 66.5 (C-4), 68.4 (C-2), 69.3 (C-6), 70.9 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 73.7 (CH_2Ph), 77.4 (C-5), 79.8 (C-3), 87.0 (C-1), 117.9 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 133.9 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 127.0, 127.6, 127.8, 128.6, 128.8, 131.9, 133.9, 138.0 (aromatische C), 176.8 (COtBu).

MS (FD): $m/z = 486$ [M^+]. — $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{O}_6\text{S}$ (486.63): ber. C 66.64, H 7.04; gef. C 66.46, H 7.11.

(26) *Phenyl-4-O-acetyl-3-O-allyl-6-O-benzyl-2-O-pivaloyl-1-thio- β -D-galactopyranosid (55)*:

Eine Lösung von Thioglycosid **63** (4.87 g, 10 mmol), Et_3N (2.8 mL, 20 mmol), und DMAP (244 mg, 2 mmol) in CH_2Cl_2 (40 mL) wird mit Ac_2O (1.4 mL, 15 mmol) versetzt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe von MeOH (5 mL) setzt man das Rühren noch weitere 10 min fort und verdünnt anschließend mit CH_2Cl_2 (100 mL). Die Lösung wird mit ges. NaHCO_3 -Lösung (2 x 100 mL) gewaschen, getrocknet (MgSO_4) und im Vakuum eingengt. Die säulenchromatographische Reinigung des Rückstandes (Cyclohexan/EtOAc, 7:1) liefert das Acetat **55** (4.92 g, 93%) als farblosen Sirup, $R_f = 0.47$, Toluol/EtOAc 9:1. — $[\alpha]_{\text{D}} = -12.7$ ($c = 1.0$, CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.24$ (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.06 (s, 3 H, CH_3), 3.51-3.57 (m, 2 H, 3-H, 6- H_a), 3.63 (dd, 1 H, 6- H_b), 3.81 (dt, 1 H, 5-H), 3.85-3.92, 4.10-4.17 (2 m, je 1 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.45, 4.58 (2 d, je 1 H, CH_2Ph), 4.71 (d, 1 H, 1-H), 5.11-5.24 (m,

3 H, 2-H, CH₂CH=CH₂), 5.54 (dd, 1 H, 4-H), 5.71-5.84 (m, 1 H, CH₂CH=CH₂), 7.23-7.38, 7.45-7.52 (2 m, 10 H, aromatische H); $J_{1,2} = 10.2$, $J_{3,4} = 3.3$, $J_{4,5} = 0.7$, $J_{5,6} = 6.2$, $J_{6,6} = 9.6$ Hz.

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 20.8$ (CH₃), 27.1 (C(CH₃)₃), 38.7 (C(CH₃)₃), 66.5 (C-4), 68.2 (C-6), 68.4 (C-2), 70.7 (CH₂CH=CH₂), 73.7 (CH₂Ph), 76.2 (C-5), 80.0 (C-3), 87.4 (C-1), 117.7 (CH₂CH=CH₂), 134.0 (CH₂CH=CH₂), 127.7, 127.9, 128.0, 128.5, 128.9, 131.9, 133.8, 137.6 (aromatische C), 170.3 (COMe), 176.8 (CO t Bu).

MS (FD): $m/z = 528$ [M⁺]. — C₂₉H₃₆O₇S (528.66): ber. C 65.89, H 6.86; gef. C 65.72, H 6.97.

(27) *Phenyl-4-O-acetyl-3-O-allyl-6-O-benzyl-2-O-pivaloyl- β -D-galactopyranosylsulfoxid*
(**56**):

Zu einer Lösung von Thioglycosid **55** (4.76 g, 9 mmol) in CH₂Cl₂ (75 mL) wird bei -78 °C unter Rühren eine Lösung von *m*CPBA (1.55 g, 9 mmol) in CH₂Cl₂ (30 mL) zugetropft. Nach 15 min Rühren bei dieser Temperatur gießt man die Mischung in ges. NaHCO₃-Lösung (200 mL), trennt die organische Phase ab und wäscht mit ges. NaHCO₃-Lösung (100 mL). Trocknen (MgSO₄) und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum ergibt einen festen Rückstand, der durch Säulenchromatographie (Cyclohexan/EtOAc, 3:1) aufgetrennt wird: Sulfoxid **56** (4.51 g, 92%, 1:1 Mischung der beiden Diastereomere) als farbloses Pulver.

Unpolareres Diastereomer: $R_f = 0.20$, Toluol/EtOAc 4:1. — $[\alpha]_D = -85.6$ ($c = 1.04$, CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.26$ (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.00 (s, 3 H, CH_3), 3.42-3.50 (m, 2 H, 6- H_2), 3.62 (dd, 1 H, 3-H), 3.71 (t, 1 H, 5-H), 3.82-3.89, 4.10-4.17 (2 m, je 1 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.16 (d, 1 H, 1-H), 4.34 (dd, 2 H, CH_2Ph), 5.12-5.24 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.46 (t, 1 H, 2-H), 5.47 (dd, 1 H, 4-H), 5.70-5.83 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 7.19-7.65 (m, 10 H, aromatische H); $J_{1,2} = 9.9$, $J_{2,3} = 9.4$, $J_{3,4} = 3.2$, $J_{5,6} = 6.0$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 20.8$ (CH_3), 27.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 38.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 66.0 (C-4), 66.3 (C-2), 68.0 (C-6), 70.8 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 73.7 (CH_2Ph), 77.5 (C-5), 78.2 (C-3), 91.4 (C-1), 117.8 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 133.9 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 125.6, 127.9, 128.0, 128.8, 131.3, 137.6, 139.9 (aromatische C), 170.2 (COMe), 176.3 (CO t Bu).

Polareres Diastereomer: $R_f = 0.16$, Toluol/EtOAc 4:1. — $[\alpha]_D = -1.5$ ($c = 0.72$, CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.26$ (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.76 (s, 3 H, CH_3), 3.23 (dd, 1 H, 6- H_a), 3.47 (dd, 1 H, 6- H_b), 3.54 (dd, 1 H, 3-H), 3.75 (m, 1 H, 5-H), 3.81-3.88, 4.08-4.14 (2 m, je 1 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.40 (dd, 2 H, CH_2Ph), 4.47 (d, 1 H, 1-H), 5.06 (t, 1 H, 2-H), 5.12-5.23 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.41 (dd, 1 H, 4-H), 5.69-5.82 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 7.23-7.84 (m, 10 H, aromatische H); $J_{1,2} = 10.2$, $J_{2,3} = 9.4$, $J_{3,4} = 3.1$, $J_{4,5} = 0.8$, $J_{5,6a} = 7.2$, $J_{5,6b} = 5.6$, $J_{6,6} = 9.7$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 20.4$ (CH_3), 27.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 39.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 65.8 (C-4), 66.5 (C-2), 67.4 (C-6), 70.7 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 73.8 (CH_2Ph), 76.4 (C-5), 78.0 (C-3), 92.7 (C-1), 118.0 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 133.8 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 127.1, 128.0, 128.4, 128.6, 131.6, 137.6, 138.4 (aromatische C), 169.7 (COMe), 177.2 (CO t Bu).

MS (FD): $m/z = 544$ [M^+]. — $\text{C}_{29}\text{H}_{36}\text{O}_8\text{S}$ (544.66): ber. C 63.95, H 6.66; gef. C 64.11, H 6.76.

(28) *Phenyl-3,6-di-O-allyl-1-thio-β-D-galactopyranosid (64)*:

Eine Suspension des 3-*O*-Allyl-Ethers **60** (0.63 g, 2.0 mmol) und $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$ (0.76 mL, 1.5 mmol) in Toluol (40 mL) wird 16 h unter Rückfluß am Wasserabscheider erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand erneut in Toluol (7 mL) aufgenommen und mit Bu_4NI (0.74 g, 2.0 mmol) und Allylbromid (0.98 mL, 12 mmol) versetzt. Die Mischung wird anschließend 8 h bei 80 °C erhitzt, im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der erhaltene Sirup säulenchromatographisch (Toluol/Aceton 5:1) aufgetrennt: **64** (360 mg, 51%) als farbloser Feststoff, $R_f = 0.38$, Toluol/EtOAc 4:1. — $[\alpha]_D = -22.2$ ($c = 0.99$, CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.59$ (d, 1 H, 4-OH), 2.71 (d, 1 H, 2-OH), 3.39 (dd, 1 H, 3-H), 3.64 (t, 1 H, 5-H), 3.72-3.78 (m, 3 H, 2-H, 6-H₂), 4.03-4.08 (m, 3 H, 4-H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.17-4.22 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.54 (d, 1 H, 1-H), 5.19-5.34 (m, 4 H, 2 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.89-5.95 (m, 2 H, 2 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 7.23-7.32, 7.48-7.52 (2 m, 5 H, aromatische H), $J_{1,2} = 9.8$, $J_{2,3} = 9.0$, $J_{2,\text{OH}} = 2.3$, $J_{3,4} = 3.2$, $J_{4,\text{OH}} = 2.1$, $J_{5,6} = 5.7$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 66.5$ (C-4), 68.7 (C-2), 69.2 (C-6), 70.9, 72.6 (2 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 77.4 (C-5), 81.3 (C-3), 88.6 (C-1), 117.4, 118.1 (2 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 134.3, 134.4 (2 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 127.8, 129.0, 132.4, 132.5 (aromatische C), 176.8 (CO t Bu).

MS (FD): $m/z = 352$ [M^+]. — $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{S}$ (352.45): ber. C 61.34, H 6.81; gef. C 60.81, H 6.93.

(29) *Phenyl-3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl-1-thio-β-D-galactopyranosid (65)*:

*p*MP-Galactosid **37** (5.40 g, 12 mmol) wird in 1,2-Dichlorethan (110 mL) gelöst und anschließend bei Raumtemperatur nacheinander mit Thiophenol (4.9 mL, 48 mmol) und BF₃·OEt₂ (0.75 mL, 6.0 mmol) versetzt. Daraufhin läßt man 15 min rühren, wäscht mit ges. NaHCO₃-Lösung (400 mL) und extrahiert die wäßrige Phase mit CH₂Cl₂ (2 x 100 mL). Nach dem Trocken (MgSO₄) der vereinigten organischen Phasen wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Toluol/EtOAc 6:1) aufgetrennt: Thioglycosid **65** (4.13 g, 79%) als farbloser Sirup, *R*_f = 0.38, Toluol/EtOAc 4:1. — [α]_D = +5.5 (*c* = 1.0, CHCl₃).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.25 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 2.56 (bs, 1 H, 4-OH), 3.51 (dd, 1 H, 3-H), 3.66 (t, 1 H, 5-H), 3.68-3.82 (m, 2 H, 6-H₂), 3.96-4.17 (m, 5 H, 4-H, 2 CH₂CH=CH₂), 4.65 (d, 1 H, 1-H), 5.16-5.33 (m, 5 H, 2-H, 2 CH₂CH=CH₂), 5.77-5.97 (m, 2 H, 2 CH₂CH=CH₂), 7.23-7.32, 7.48-7.52 (2 m, 5 H, aromatische H), *J*_{1,2} = 10.2, *J*_{2,3} = 9.3, *J*_{3,4} = 3.2, *J*_{6,6} = 6.0 Hz.

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 27.2 (C(CH₃)₃), 38.7 (C(CH₃)₃), 66.4 (C-4), 68.4 (C-2), 69.0 (C-6), 70.9, 72.6 (2 CH₂CH=CH₂), 77.3 (C-5), 79.8 (C-3), 87.1 (C-1), 117.3, 117.9 (2 CH₂CH=CH₂), 133.9, 134.4 (2 CH₂CH=CH₂), 127.6, 128.8, 131.9, 133.9 (aromatische C), 176.8 (CO*t*Bu).

MS (FD): *m/z* = 436 [M⁺]. — C₂₃H₃₂O₆S (436.57): ber. C 63.28, H 7.39; gef. C 63.12, H 7.33.

(30) *Phenyl-4-O-acetyl-3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl-1-thio-β-D-galactopyranosid (57)*:

Thioglycosid **65** (4.36 g, 10.0 mmol) wird entsprechend Versuch (26) acetyliert. Die nachfolgende chromatographische Trennung (Toluol/EtOAc, 9:1) liefert Acetat **57**

(4.49 g, 94%) als farblosen Sirup, $R_f = 0.65$, Toluol/EtOAc 4:1. — $[\alpha]_D = +8.1$ ($c = 1.02$, CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.25$ (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.12 (s, 3 H, CH_3), 3.50 (dd, 1 H, 6- H_a), 3.56 (dd, 1 H, 3-H), 3.59 (dd, 1 H, 6- H_b), 3.78 (t, 1 H, 5-H), 3.85-4.16 (m, 4 H, 2 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.71 (d, 1 H, 1-H), 5.12-5.30 (m, 5 H, 2-H, 2 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.52 (dd, 1 H, 4-H), 5.70-5.94 (m, 2 H, 2 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 7.26-7.32, 7.47-7.53 (2 m, 5 H, aromatische H); $J_{1,2} = 10.2$, $J_{2,3} = 9.7$, $J_{3,4} = 3.2$, $J_{4,5} = 0.8$, $J_{5,6} = 6.2$, $J_{6,6} = 9.9$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 20.8$ (CH_3), 27.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 38.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 66.6 (C-4), 68.3 (C-6), 68.4 (C-2), 70.7, 72.5 (2 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 76.3 (C-5), 77.0 (C-3), 87.3 (C-1), 117.5, 117.7 (2 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 132.0, 133.7 (2 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 127.7, 128.9, 132.0, 133.7 (aromatische C), 170.3 (COMe), 176.8 (CO t Bu).

MS (FD): $m/z = 478$ [M^+]. — $\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{O}_7\text{S}$ (478.60): ber. C 62.74, H 7.16; gef. C 62.55, H 7.28.

(31) *Phenyl-4-O-acetyl-3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl- β -D-galactopyranosylsulfoxid (56)*:

Die Oxidation des Thioglycosids **55** (4.55 g, 9.5 mmol) wurde nach Versuch (27) durchgeführt. Chromatographische Auftrennung des Rückstandes (Cyclohexan/EtOAc, 2:1) ergibt Sulfoxid **56** (4.95 g, 84%, 1:1 Mischung beider Diastereomere, $^1\text{H-NMR}$) als farbloses Pulver.

Unpolareres Diastereomer: Schmp. 141-142 °C. — $R_f = 0.24$, Cyclohexan/EtOAc, 2:1. — $[\alpha]_D = -2.4$ ($c = 1.0$, CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.27$ (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.07 (s, 3 H, CH_3), 3.41 (dd, 1 H, 6- H_a), 3.45 (dd, 1 H, 6- H_b), 3.63 (dd, 1 H, 3-H), 3.66 (t, 1 H, 5-H), 3.72-3.82 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 3.83-4.00, 4.05-4.17 (2 m, je 1 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.15 (d, 1 H, 1-H),

5.13-5.24 (m, 4 H, 2 CH₂CH=CH₂), 5.46 (dd, 1 H, 4-H), 5.49 (t, 1 H, 2-H), 5.67-5.82 (m, 2 H, 2 CH₂CH=CH₂), 7.48-7.52, 7.61-7.68 (2 m, 5 H, aromatische H); $J_{1,2} = 10.0$, $J_{2,3} = 9.9$, $J_{3,4} = 3.2$, $J_{4,5} = 1.0$, $J_{5,6a} = 6.3$, $J_{5,6b} = 5.8$, $J_{6,6} = 10.2$ Hz.

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 20.8$ (CH₃), 27.1 (C(CH₃)₃), 38.8 (C(CH₃)₃), 65.8 (C-4), 66.3 (C-2), 67.9 (C-6), 70.7, 72.3 (2 CH₂CH=CH₂), 77.5 (C-5), 78.0 (C-3), 91.3 (C-1), 117.5, 117.9 (2 CH₂CH=CH₂), 133.8, 134.1 (2 CH₂CH=CH₂), 125.5, 128.8, 131.3, 134.1 (aromatische C), 170.2 (COMe), 176.3 (CO t Bu).

Polareres Diastereomer: Schmp. 116-117 °C. — $R_f = 0.18$, Cyclohexan/EtOAc, 2:1. — $[\alpha]_D = +4.3$ ($c = 1.0$, CHCl₃).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.27$ (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.81 (s, 3 H, CH₃), 3.20 (dd, 1 H, 6-H_a), 3.43 (dd, 1 H, 6-H_b), 3.57 (dd, 1 H, 3-H), 3.74 (t, 1 H, 5-H), 3.84-4.15 (m, 4 H, 2 CH₂CH=CH₂), 4.49 (d, 1 H, 1-H), 5.05 (t, 1 H, 2-H), 5.13-5.25 (m, 4 H, 2 CH₂CH=CH₂), 5.39 (dd, 1 H, 4-H), 5.69-5.86 (m, 2 H, 2 CH₂CH=CH₂), 7.47-7.56, 7.80-7.86 (2 m, 5 H, aromatische H); $J_{1,2} = 10.3$, $J_{2,3} = 9.4$, $J_{3,4} = 3.0$, $J_{5,6a} = 7.0$, $J_{5,6b} = 5.6$, $J_{6,6} = 9.8$ Hz.

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 20.3$ (CH₃), 27.1 (C(CH₃)₃), 38.9 (C(CH₃)₃), 65.6 (C-4), 66.3 (C-2), 67.1 (C-6), 70.5, 72.4 (2 CH₂CH=CH₂), 76.1 (C-5), 77.7 (C-3), 92.4 (C-1), 117.6, 118.0 (2 CH₂CH=CH₂), 133.6, 134.1 (2 CH₂CH=CH₂), 127.0, 128.2, 131.6, 138.0 (aromatische C), 169.6 (COMe), 177.1 (CO t Bu).

MS (FD): $m/z = 494$ [M⁺]. — C₂₅H₃₄O₈S (494.60): ber. C 60.71, H 6.93; gef. C 60.58, H 6.99.

(32) (4-Methoxyphenyl)-(4-O-acetyl-3-O-allyl-6-O-benzyl-2-O-pivaloyl- β -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-3-O-allyl-6-O-benzyl-2-O-pivaloyl- β -D-galactopyranosid (**66**):

a) bei Verwendung von Thioglycosid **55**:

Akzeptor **36** (300 mg, 0.6 mmol) wird mit Thioglycosid **55** (630 mg, 1.2 mmol) entsprechend der allgemeinen Glycosylierungsvorschrift A gekoppelt. Die säulenchromatographische Trennung des Rückstandes (Toluol/EtOAc 15:1) führt zu Disaccharid **66** (380 mg, 69%), das als farbloser Sirup anfällt.

b) durch Tf₂O-Aktivierung von Sulfoxid **56**:

Die Umsetzung von Akzeptor **36** (300 mg, 0.6 mmol) mit Sulfoxid **55** (650 mg, 1.2 mmol) entsprechend der allgemeinen Glycosylierungsvorschrift B liefert nach Säulenchromatographie **66** (446 mg, 81%) als farblosen Sirup. Die Ausbeute eines zehnfachen Ansatzes beträgt 79%.

c) durch TfOH-Aktivierung von Sulfoxid **56**:

Sulfoxid **56** (325 mg, 0.6 mmol) und Akzeptor **36** (100 mg, 0.2 mmol) werden in CH₂Cl₂ (15 mL) gelöst und auf -40 °C gekühlt. Daraufhin wird TEP (0.5 mL, 0.26 mmol) und TfOH (18 μ L, 0.2 mmol) zugegeben und die Mischung langsam (1 h) auf 0 °C erwärmt. Nach Verdünnen mit CH₂Cl₂ (50 mL) wird mit ges. NaHCO₃-Lösung (2 x 25 ml) gewaschen, getrocknet (MgSO₄) und im Vakuum eingengt. Säulenchromatographie (Toluol/EtOAc 15:1) des Rückstandes liefert **66** (132 mg, 72%) als farblosen Sirup.

$R_f = 0.31$, Toluol/EtOAc 9:1. — $[\alpha]_D = -9.1$ ($c = 1.22$, CHCl₃).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.19, 1.28$ (2 s, je 9 H, 2 C(CH₃)₃), 2.01 (s, 3 H, CH₃), 3.48-3.56 (m, 4 H, 3^a-H, 3^b-H, 6^b-H₂), 3.66-3.82 (m, 7 H, 5^a-H, 5^b-H, 6^a-H₂, OCH₃),

3.84-3.95, 4.08-4.18 (2 m, je 2 H, 2 CH₂CH=CH₂), 4.45 (dd, 2 H, CH₂Ph), 4.46 (d, 1 H, 4^a-H), 4.45 (s, 2 H, CH₂Ph), 4.78 (d, 1 H, 1^a-H), 5.06 (t, 1 H, 2^b-H), 5.09-5.22 (m, 4 H, 2 CH₂CH=CH₂), 5.13 (d, 1 H, 1^b-H), 5.34 (dd, 1 H, 2^a-H), 5.48 (d, 1 H, 4^b-H), 5.72-5.85 (m, 2 H, 2 CH₂CH=CH₂), 6.72-6.77, 6.81-6.94, 7.25-7.76 (3 m, 14 H, aromatische H); $J_{1a,2a} = 7.8$, $J_{2a,3a} = 10.3$, $J_{3a,4a} = 2.3$, $J_{1b,2b} = 8.1$, $J_{3b,4b} = 2.9$ Hz.

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 20.8$ (CH₃), 27.3, 27.4 (2 C(CH₃)₃), 38.8, 38.9 (2 C(CH₃)₃), 55.6 (OCH₃), 67.0 (C-4^b), 67.8 (C-4^a), 68.4 (C-6^b), 69.5 (C-6^a), 70.4 (C-2^a), 70.9 (C-2^b), 71.0, 71.1 (2 CH₂CH=CH₂), 72.6 (C-5^b), 73.7, 73.9 (2 CH₂Ph), 74.2 (C-5^a), 76.9 (C-3^b), 80.4 (C-3^a), 99.2 (C-1^b), 101.2 (C-1^a), 117.0, 117.5 (2 CH₂CH=CH₂), 134.3 (2 CH₂CH=CH₂), 114.4, 118.6, 125.4, 127.6, 127.8, 127.9, 128.5, 129.1, 137.7, 137.9, 138.6, 151.7, 155.3 (aromatische C), 170.3 (COMe), 176.7, 177.4 (2 CO^tBu); $J_{C1a-H} = 156.9$, $J_{C1b-H} = 161.4$ Hz.

MS (FD): $m/z = 919$ [M⁺]. — C₅₁H₆₆O₁₅ (919.07): ber. C 66.65, H 7.24; gef. C 66.64, H 7.16.

(33) (4-Methoxyphenyl)-(4-O-acetyl-3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl- β -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl- β -D-galactopyranosid (**67**):

a) bei Verwendung von Thioglycosid **57**:

Akzeptor **37** (270 mg, 0.6 mmol) wird mit Thioglycosid **57** (570 mg, 1.2 mmol) entsprechend der allgemeinen Glycosylierungsvorschrift A umgesetzt. Die chromatographische Trennung (Toluol/EtOAc 9:1) des erhaltenen Rückstandes liefert Disaccharid **67** (403 mg, 82%) als gelben Sirup. Die Ausbeute einer Reaktion mit zehnfachem Ansatz beträgt 80%.

b) durch Tf₂O-Aktivierung von Sulfoxid **58**:

Die Umsetzung von Sulfoxid **58** (590 mg, 1.2 mmol) mit Akzeptor **37** (270 mg, 0.6 mmol) entsprechend der allgemeinen Glycosylierungsvorschrift B ergibt nach Säulenchromatographie (Toluol/EtOAc 9:1) Disaccharid **67** (422 mg, 86%) als farblosen Sirup.

$R_f = 0.51$, Toluol/EtOAc 4:1. — $[\alpha]_D = -6.0$ ($c = 1.0$, CHCl₃).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.19, 1.27$ (2 s, je 9 H, 2 C(CH₃)₃), 2.13 (s, 3 H, CH₃), 3.43-3.56 (m, 4 H, 3^a-H, 3^b-H, 6^b-H₂), 3.65-3.73 (m, 4 H, 5^a-H, 5^b-H, 6^a-H₂), 3.75 (s, 3 H, OCH₃), 3.82-4.23 (m, 8 H, 4 CH₂CH=CH₂), 4.44 (d, 1 H, 4^a-H), 4.77 (d, 1 H, 1^a-H), 5.04 (m, 1 H, 2^b-H), 5.10 (d, 1 H, 1^b-H), 5.12-5.37 (m, 8 H, 4 CH₂CH=CH₂), 5.30-5.36 (m, 1 H, 2^a-H), 5.44 (d, 1 H, 4^b-H), 5.73-6.00 (m, 4 H, 4 CH₂CH=CH₂), 6.73-6.79, 6.90-6.95 (2 m, je 2 H, aromatische H), $J_{1a,2a} = 7.9$, $J_{3a,4a} = 2.4$, $J_{1b,2b} = 8.0$, $J_{3b,4b} = 2.7$ Hz.

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 20.9$ (CH₃), 27.2, 27.3 (2 C(CH₃)₃), 38.8, 38.9 (2 C(CH₃)₃), 55.6 (OCH₃), 67.0 (C-4^b), 67.8 (C-4^a), 68.4 (C-6^b), 69.1 (C-6^a), 70.4 (C-2^a), 70.7 (C-2^b), 70.9, 71.1, 72.6 (4 CH₂CH=CH₂), 72.5 (C-5^b), 74.2 (C-5^a), 76.8 (C-3^b), 80.2 (C-3^a), 99.2 (C-1^b), 101.2 (C-1^a), 117.0, 117.2, 117.6, 117.7 (4 CH₂CH=CH₂), 134.2, 134.3, 134.4, 135.0 (4 CH₂CH=CH₂), 114.4, 118.6, 151.7, 155.2 (aromatische C), 170.4 (COMe), 176.7, 177.4 (2 CO^{*t*}Bu). $J_{C1a-H} = 160.3$, $J_{C1b-H} = 159.9$ Hz.

MS (FD): $m/z = 819$ [(M+H)⁺]. — C₄₃H₆₂O₁₅ (818.95): ber. C 63.06, H 7.63, gef. C 62.86, H 7.66.

- (34) (4-Methoxyphenyl)-(3-O-allyl-6-O-benzyl-2-O-pivaloyl- β -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-3-O-allyl-6-O-benzyl-2-O-pivaloyl- β -D-galactopyranosid (**69**):

Disaccharid **66** (2.30 g, 2.5 mmol) wird in CH₂Cl₂ (4 mL) und MeOH (16 mL) gelöst und mit NaOMe (0.5 M in MeOH, 1.0 mL, 0.5 mmol) versetzt. Nach 16 h Rühren bei Raumtemperatur neutralisiert man mit saurem Ionentauscher (Amberlite IR 120, H⁺-Form) und filtriert ab. Nach dem Einengen der Lösung im Vakuum ergibt die säulenchromatographische Reinigung (Toluol/EtOAc 6:1) des Rückstandes Alkohol **69** (1.86 g, 85%) als gelben Sirup, $R_f = 0.32$, Toluol/EtOAc 4:1. — $[\alpha]_D = -17.4$ ($c = 1.0$, CHCl₃).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.18, 1.28$ (2 s, je 9 H, 2 C(CH₃)₃), 3.47-3.52 (m, 2 H, 3^a-H, 3^b-H), 3.58-3.62 (m, 1 H, 5^a-H) 3.67-3.83 (m, 8 H, 5^b-H, 6^{a,b}-H₂, OCH₃), 3.87-4.19 (m, 4 H, 2 CH₂CH=CH₂), 4.04 (bs, 1 H, 4^b-H), 4.46 (d, 1 H, 4^a-H), 4.48-4.50 (m, 4 H, 2 CH₂Ph), 4.77 (d, 1 H, 1^a-H), 5.08-5.29 (m, 6 H, 1^b-H, 2^b-H, 2 CH₂CH=CH₂), 5.35 (dd, 1 H, 2^a-H), 5.70-5.91 (m, 2 H, 2 CH₂CH=CH₂), 6.71-6.76, 6.89-6.95, 7.23-7.37 (3 m, 14 H, aromatische H); $J_{1a,2a} = 7.9$, $J_{2a,3a} = 10.2$, $J_{3a,4a} = 2.3$ Hz.

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 27.2, 27.3$ (2 C(CH₃)₃), 38.8, 38.9 (2 C(CH₃)₃), 55.6 (OCH₃), 66.6 (C-4^b), 67.5 (C-4^a), 69.1, 69.8 (C-6^{a,b}), 70.3 (C-2^a), 70.7 (C-2^b), 70.9, 71.1 (2 CH₂CH=CH₂), 73.6 (C-5^b), 73.8 (2 CH₂Ph), 74.4 (C-5^a), 78.6 (C-3^b), 80.4 (C-3^a), 98.8 (C-1^b), 101.1 (C-1^a), 116.9, 117.9 (2 CH₂CH=CH₂), 134.0, 134.2 (2 CH₂CH=CH₂), 114.4, 118.6, 127.5, 127.7, 128.3, 128.4, 138.3, 138.5, 151.6, 155.2 (aromatische C), 176.7, 177.4 (2 CO t Bu).

MS (FD): $m/z = 877$ [M⁺]. — C₄₉H₆₄O₁₄ (877.04): ber. C 67.10, H 7.35, gef. C 67.01, H 7.24.

- (35) (4-Methoxyphenyl)-(3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl- β -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl- β -D-galactopyranosid (**70**):

Disaccharid **67** (2.30 g, 2.8 mmol) wird entsprechend Versuch (34) deacetyliert. Die säulenchromatographische Reinigung (Toluol/EtOAc 4:1) des Rückstandes ergibt Alkohol **70** (1.83 g, 84%) als gelben Sirup, $R_f = 0.29$, Toluol/EtOAc 4:1. — $[\alpha]_D = -15.5$ ($c = 1.0$, CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.19, 1.28$ (2 s, je 9 H, 2 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.35 (bs, 1 H, 4^b-OH), 3.47-3.54 (m, 2 H, $3^{a,b}\text{-H}$), 3.56-3.60 (m, 1 H, 5^a-H), 3.65-3.78 (m, 5 H, 5^b-H , $6^{a,b}\text{-H}_2$), 3.75 (s, 3 H, OCH_3), 3.94-4.25 (m, 8 H, 4 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.02-4.04 (m, 1 H, 4^b-H), 4.44 (d, 1 H, 4^a-H), 4.77 (d, 1 H, 1^a-H), 5.06-5.11 (m, 2 H, 1^b-H , 2^b-H), 5.13-5.32 (m, 8 H, 4 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.34 (dd, 1 H, 2^a-H), 5.77-5.98 (m, 4 H, 4 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.73-6.79, 6.88-6.94 (2 m, je 2 H, aromatische H), $J_{1a,2a} = 7.9$, $J_{2a,3a} = 10.3$, $J_{3a,4a} = 2.5$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 27.2, 27.3$ (2 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 38.8, 38.9 (2 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 55.6 (OCH_3), 66.4 (C-4^b), 67.6 (C-4^a), 68.9, 69.4 ($\text{C-6}^{a,b}$), 70.3 (C-2^a), 70.6 (C-2^b), 70.9, 71.0, 72.5, 72.6 (4 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 73.5 (C-5^b), 74.4 (C-5^a), 78.6 (C-3^b), 80.3 (C-3^a), 99.8 (C-1^b), 101.1 (C-1^a), 116.9, 117.1, 117.3, 118.0 (4 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 134.0, 134.3, 134.5, 134.8 (4 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 114.3, 118.5, 151.6, 155.1 (aromatische C), 176.7, 177.4 (2 COtBu).

MS (FD): $m/z = 777$ $[(\text{M}+\text{H})^+]$. — $\text{C}_{41}\text{H}_{60}\text{O}_{14}$ (776.92): ber. C 63.38, H 7.78, gef. C 3.09, H 7.65.

- (36) (4-Methoxyphenyl)-(4-O-acetyl-3-O-allyl-6-O-benzyl-2-O-pivaloyl- β -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-(3-O-allyl-6-O-benzyl-2-O-pivaloyl- β -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-3-O-allyl-6-O-benzyl-2-O-pivaloyl- β -D-galactopyranosid (**71**):

Sulfoxid **56** (870 mg, 1.6 mmol) und Alkohol **69** (700 mg, 0.8 mmol) werden entsprechend der allgemeinen Glycosylierungsvorschrift B gekoppelt. Nach Säulenchromatographie (Toluol/EtOAc 12:1) des Rückstandes erhält man Trisaccharid **71** (790 mg, 76%) als gelben Sirup, $R_f = 0.54$, Toluol/EtOAc 4:1. — $[\alpha]_D = -8.2$ ($c = 1.0$, CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.18, 1.25, 1.26$ (3 s, je 9 H, 3 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.99 (s, 3 H, CH_3), 3.43-3.52 (m, 5 H, $3^{\text{a-c}}\text{-H}$, 6^{c}-H_2), 3.55-3.77 (m, 10 H, $5^{\text{a-c}}\text{-H}$, $6^{\text{a,b}}\text{-H}_2$, OCH_3), 3.92-4.15 (m, 6 H, 3 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.33 (d, 1 H, 4^{a}-H), 4.40 (d, 1 H, 4^{b}-H), 4.38-4.62 (m, 6 H, 3 CH_2Ph), 4.74 (d, 1 H, 1^{a}-H), 4.98 (d, 1 H, 1^{b}-H), 5.01-5.10 (m, 3 H, 1^{c}-H , $2^{\text{b,c}}\text{-H}$), 5.13-5.25 (m, 6 H, 3 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.30 (dd, 1 H, 2^{a}-H), 5.47 (d, 1 H, 4^{c}-H), 5.69-5.86 (m, 3 H, 3 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.70-6.76, 6.90-6.96, 7.21-7.42 (3 m, 19 H, aromatische H); $J_{1\text{a},2\text{a}} = 7.9$, $J_{2\text{a},3\text{a}} = 10.3$, $J_{3\text{a},4\text{a}} = J_{3\text{b},4\text{b}} = 2.3$, $J_{3\text{c},4\text{c}} = 2.9$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 20.8$ (CH_3), 27.2, 27.3, 27.4 (3 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 38.8, 38.9 (3 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 55.6 (OCH_3), 66.8 (C-4^{c}), 68.3 ($\text{C-4}^{\text{a,b}}$, C-6^{c}), 69.5 (C-6^{a}), 70.1 (C-6^{b}), 70.4, 70.7 ($\text{C-2}^{\text{a-c}}$), 70.9, 71.2 (3 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 72.4 (C-5^{c}), 73.7 (C-5^{b}), 73.7 (3 CH_2Ph), 74.6 (C-5^{a}), 77.0 (C-3^{c}), 80.3 ($\text{C-3}^{\text{a,b}}$), 99.5 ($\text{C-1}^{\text{b,c}}$), 101.2 (C-1^{a}), 116.9, 117.5 (3 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 134.2, 134.4, 134.5 (3 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 114.4, 118.6, 125.3, 127.3, 127.6, 127.7, 127.8, 128.0, 128.2, 129.0, 137.7, 138.6, 138.9, 151.7, 155.2 (aromatische C), 170.2 (COMe), 176.6, 176.8, 177.3 (3 $\text{CO}t\text{Bu}$); $J_{\text{C-1a,H}} = 160.0$, $J_{\text{C-1b,H}} = J_{\text{C-1c,H}} = 166.0$ Hz.

MS (FD): $m/z = 1295$ [M^+]. — $\text{C}_{72}\text{H}_{94}\text{O}_{21}$ (1295.52): ber. C 66.75, H 7.31, gef. C 66.63, H 7.29.

- (37) (4-Methoxyphenyl)-(4-O-acetyl-3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl- β -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-(3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl- β -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl- β -D-galactopyranosid (**72**):

Thioglycosid **57** (760 mg, 1.6 mmol) wird mit Alkohol **70** (620 mg, 0.8 mmol) entsprechend der allgemeinen Glycosylierungsvorschrift A gekoppelt. Die chromatographische Auftrennung (Toluol/EtOAc 6:1) des Rückstandes ergibt Trisaccharid **72** (715 mg, 78%) als gelben Sirup, $R_f = 0.41$, Toluol/EtOAc 4:1. — $[\alpha]_D = -4.8$ ($c = 1.0$, CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.18, 1.25, 1.26$ (3 s, je 9 H, 3 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.12 (s, 3 H, CH_3), 3.42-3.52 (m, 5 H, $3^{\text{a-c}}\text{-H}$, 6^{c}-H_2), 3.54 (t, 1-H, $J_{5,6} = 6.2$ Hz, 5-H) 3.58-3.72 (m, 5 H, 2 5-H, $6^{\text{a,b}}\text{-H}_2$), 3.75 (s, 3 H, OCH_3), 3.83-4.20 (m, 12 H, 6 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.33 (d, 1 H, 4^{a}-H), 4.39 (d, 1 H, 4^{b}-H), 4.75 (d, 1 H, 1^{a}-H), 4.98 (d, 1 H, 1^{b}-H), 5.01 (dd, 1 H, 2^{b}-H), 5.04 (dd, 1 H, 2^{c}-H), 5.07 (d, 1 H, 1^{c}-H), 5.12-5.35 (m, 12 H, 6 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.30-5.35 (m, 1 H, 2^{a}-H), 5.42 (d, 1 H, 4^{c}-H), 5.70-6.00 (m, 6 H, 6 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.74-6.78, 6.90-6.94 (2 m, je 2 H, aromatische H); $J_{1\text{a},2\text{a}} = 7.8$, $J_{3\text{a},4\text{a}} = 2.5$, $J_{1\text{b},2\text{b}} = 7.8$, $J_{2\text{b},3\text{b}} = 9.4$, $J_{3\text{b},4\text{b}} = 2.6$, $J_{1\text{c},2\text{c}} = 7.9$, $J_{2\text{c},3\text{c}} = 9.8$, $J_{3\text{c},4\text{c}} = 3.0$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 20.8$ (CH_3), 27.2, 27.3, 27.4 (3 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 38.8 (3 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 55.6 (OCH_3), 66.9 (C-4^{c}), 67.9 (C-4^{b}), 68.3 (C-4^{a}), 68.4 (C-6^{c}), 69.1 (C-6^{a}), 69.8 (C-6^{b}), 70.4, 70.6, 70.8 ($\text{C-2}^{\text{a-c}}$), 70.9, 71.0, 71.1, 72.5 (6 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 72.4 (C-5^{c}), 73.7 (C-5^{b}), 74.6 (C-5^{a}), 76.9 (C-3^{c}), 80.1, 80.3 ($\text{C-3}^{\text{a,b}}$), 99.2 (C-1^{c}), 99.5 (C-1^{b}), 101.1 (C-1^{a}), 116.6, 116.9, 117.0, 117.4, 117.5 (6 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 134.2, 134.3, 134.4, 134.5, 135.0 (6 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 114.3, 118.5, 151.7, 155.1 (aromatische C), 170.2 (COMe), 176.6, 176.8, 177.3 ($\text{CO}t\text{Bu}$); $J_{\text{C-1a,H}} = 160.2$, $J_{\text{C-1b,H}} = 165.4$, $J_{\text{C-1c,H}} = 166.6$ Hz.

MS (FD): $m/z = 1145$ [M^+]. — $\text{C}_{60}\text{H}_{88}\text{O}_{21}$ (1145.34): ber. C 62.92, H 7.74, gef. C 62.53, H 7.77.

- (38) *Phenyl-(4-O-acetyl-3-O-allyl-6-O-benzyl-2-O-pivaloyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)-3-O-allyl-6-O-benzyl-2-O-pivaloyl-1-thio-β-D-galactopyranosid (68)*:

a) durch Glycosylierung von Thio-Akzeptor **63**:

Thioglycosid **63** (73 mg, 0.15 mmol) wird mit Sulfoxid **56** (244 mg, 0.45 mmol) entsprechend Versuch (32c) glycosyliert. Der erhaltene Rückstand wird anschließend chromatographisch (Toluol/EtOAc 15:1) aufgetrennt, wobei Thio-Disaccharid **68** (85 mg, 63%) als farbloser Sirup erhalten wird.

b) aus dem *p*MP-Disaccharid **66**:

Zu einer Lösung von Disaccharid **66** (2.3 g, 2.5 mmol) und PhSSiMe₃ (1.9 mL, 10 mmol) in 1,2-Dichlorethan (25 mL) tropft man BF₃·OEt₂ (0.22 mL, 1.75 mmol) bei Raumtemperatur zu. Nach 2 h Rühren bei 40 °C wird die abgekühlte Lösung mit CH₂Cl₂ (100 mL) verdünnt und mit ges. NaHCO₃-Lösung (2 x 100 mL) gewaschen. Trocknen (MgSO₄) und Einengen im Vakuum führt zu einem sirupösen Rückstand, der säulenchromatographisch (Toluol/EtOAc 17:1) aufgetrennt wird: Thio-Disaccharid **68** (1.92 g, 85%) als farbloser Sirup.

$R_f = 0.60$, Toluol/EtOAc 4:1. — $[\alpha]_D = -8.3$ ($c = 1.0$, CHCl₃).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.22, 1.27$ (2 s, je 9 H, 2 C(CH₃)₃), 2.00 (s, 3 H, CH₃), 3.44-3.55 (m, 4 H, 3^{a,b}-H, 6^b-H₂), 3.66 (t, 1 H, 5^a-H), 3.71 (t, 1 H, 5^b-H), 3.74-3.78 (m, 2 H, 6^a-H₂), 3.83-3.96, 4.09-4.15 (2 m, je 2 H, 2 CH₂CH=CH₂), 4.45 (dd, 2 H, CH₂Ph), 4.46 (d, 1 H, 4^a-H), 4.56 (s, 2 H, CH₂Ph), 4.65 (d, 1 H, 1^a-H), 5.02-5.07 (m, 2 H, 1^b-H, 2^b-H), 5.10-5.25 (m, 5 H, 2^a-H, 2 CH₂CH=CH₂), 5.48 (d, 1 H, 4^b-H), 5.72-5.85 (m, 2 H, 2 CH₂CH=CH₂), 7.20-7.45 (m, 15 H, aromatische H); $J_{1a,2a} = 10.0$, $J_{3a,4a} = 2.2$, $J_{5a,6a} = 6.0$, $J_{1b,2b} = 8.0$, $J_{3b,4b} = 2.8$, $J_{5b,6b} = 6.5$ Hz.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 20.8$ (CH_3), 27.2, 27.4 (2 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 38.7, 38.9 (2 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 66.8 (C-4^b), 68.2 (C-6^b), 68.4 (C-4^a), 69.0 (C-2^a), 69.7 (C-6^a), 70.7 (C-2^b), 70.8, 71.1 (2 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 72.4 (C-5^b), 73.7, 73.8 (2 CH_2Ph), 76.9 (C-3^b), 77.7 (C-5^a), 81.3 (C-3^a), 87.8 (C-1^a), 99.4 (C-1^b), 117.1, 117.6 (2 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 134.2, 134.3 (2 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 127.2, 127.6, 127.8, 127.9, 128.3, 128.5, 128.9, 131.1, 135.0, 137.6, 138.5 (aromatische C), 170.3 (COMe), 176.6, 177.2 (2 CO t Bu).

MS (FD): $m/z = 927$ [(M+Na)⁺]. — $\text{C}_{50}\text{H}_{64}\text{O}_{13}\text{S}$ (905.11): ber. C 66.35, H 7.13, gef. C 6.22, H 7.09.

(39) *Phenyl-(4-O-acetyl-3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl- β -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl-1-thio- β -D-galactopyranosid (74)*:

Disaccharid **67** (2.46 g, 3 mmol) wird entsprechend Versuch (38b) umgesetzt. Der so erhaltene Rückstand wird anschließend durch Säulenchromatographie (Toluol/EtOAc 10:1) aufgetrennt: Thio-Disaccharid **74** (2.08 g, 86%) als gelber Sirup, $R_f = 0.56$, Toluol/EtOAc 4:1. — $[\alpha]_D = -5.3$ ($c = 1.1$, CHCl_3).

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.22$, 1.26 (2 s, je 9 H, 2 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.12 (s, 3 H, CH_3), 3.44 (dd, 1 H, 6^b-H_a), 3.48-3.52 (m, 3 H, 3^{a,b}-H, 6^b-H_b), 3.60 (t, 1 H, 5^a-H), 3.62-3.69 (m, 2 H, 5^b-H, 6^a-H_a), 3.73 (dd, 1 H, 6^a-H_b), 3.83-4.18 (m, 8 H, 4 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.41 (d, 1 H, 4^a-H), 4.62 (d, 1 H, 1^a-H), 4.99-5.04 (m, 2 H, 1^b-H, 2^b-H), 5.11-5.30 (m, 9 H, 2^a-H, 4 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.42 (d, 1 H, 4^b-H), 5.70-5.98 (m, 4 H, 4 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 7.21-7.28, 7.41-7.45 (2 m, 5 H, aromatische H); $J_{1a,2a} = 10.0$, $J_{3a,4a} = 2.3$, $J_{5a,6a} = 5.9$, $J_{3b,4b} = 2.7$, $J_{5b,6b} = 6.2$, $J_{6b,6b} = 9.4$ Hz.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 21.0$ (CH_3), 27.2, 27.4 (2 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 38.8, 39.0 (2 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 67.0 (C-4^b), 68.5 (C-6^b), 68.6 (C-4^a), 69.1 (C-2^a), 69.4 (C-6^a), 70.7 (C-2^b), 70.9, 71.2 (2 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 72.6 (C-5^b, 2 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 77.0 (C-3^b), 77.9 (C-5^a), 81.3

(C-3^a), 87.9 (C-1^a), 99.5 (C-1^b), 117.0, 117.3, 117.7 (4 CH₂CH=CH₂), 134.2, 134.3, 134.4, 135.1 (4 CH₂CH=CH₂), 127.3, 129.0, 131.2, 135.0 (aromatische C), 170.4 (COMe), 176.8, 177.3 (2 CO^tBu); $J_{C1a-H} = 157.2$, $J_{C1b-H} = 163.8$ Hz.

MS (FD): $m/z = 805 [M^+]$. — C₄₂H₆₀O₁₃S (804.99): ber. C 62.67, H 7.51, gef. C 62.33, H 7.38.

(40) *Phenyl-(4-O-acetyl-3-O-allyl-6-O-benzyl-2-O-pivaloyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)-3-O-allyl-6-O-benzyl-2-O-pivaloyl-β-D-galactopyranosylsulfoxid (73)*:

Eine Lösung von Disaccharid **68** (2.72 g, 3.0 mmol) in CH₂Cl₂ (15 mL) wird nacheinander mit Kieselgel 60 (230-400 mesh, 600 mg), Ac₂O (0.31 mL, 3.3 mmol) und H₂O₂ (30%, 0.37 mL, 3.6 mmol) versetzt. Nach 16 h Rühren bei Raumtemperatur wird mit CH₂Cl₂ verdünnt (100 mL), durch eine Fritte abgesaugt und mit ges. KHSO₃-Lösung (100 mL), ges. NaHCO₃-Lösung (100 mL) und ges. NaCl-Lösung (100 mL) gewaschen. Trocknen (MgSO₄) und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum ergibt einen festen Rückstand, der durch Säulenchromatographie (Cyclohexan/EtOAc 4:1, dann 5:2) aufgetrennt wird: **73** (2.46 g, 89%, 2:1 Mischung zugunsten des polareren Diastereomeren) als farbloser Hartschaum.

Unpolareres Diastereomer: $R_f = 0.21$, Toluol/EtOAc 4:1. — $[\alpha]_D = -59.4$ ($c = 0.85$, CHCl₃).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.24$, 1.30 (2 s, je 9 H, 2 C(CH₃)₃), 2.01 (s, 3 H, CH₃), 3.46 (d, 2 H, 6^b-H₂), 3.48-3.50 (m, 1 H, 5^a-H), 3.51-3.60 (m, 2 H, 3^b-H, 6^a-H_a), 3.62 (dd, 1 H, 3^a-H) 3.69 (t, 1 H, 5^b-H), 3.75 (dd, 1 H, 6^a-H_b), 3.83-3.94, 4.08-4.15 (2 m, je 2 H, 2 CH₂CH=CH₂), 4.05 (d, 1 H, 1^a-H), 4.33, 4.42 (2 dd, je 2 H, 2 CH₂Ph), 4.39 (d, 1 H, 4^a-H), 4.97-5.04 (m, 2 H, 1^b-H, 2^b-H), 5.11-5.26 (m, 4 H, 2 CH₂CH=CH₂), 5.45 (d, 1 H, 4^b-H), 5.46 (t, 1 H, 2^a-H), 5.72-5.85 (m, 2 H, 2 CH₂CH=CH₂), 7.20-7.61 (m 15 H,

aromatische H); $J_{1a,2a} = J_{2a,3a} = 9.8$, $J_{3a,4a} = 2.8$, $J_{5,6} = 4.5$, $J_{6,6} = 9.7$, $J_{1b,2b} = 7.9$, $J_{3b,4b} = 3.5$ Hz.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 20.6$ (CH_3), 27.1, 27.3 (2 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 38.4, 38.5 (2 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 66.7 (C-2^a, C-4^b), 68.2 (C-6^b), 68.4 (C-4^a), 69.4 (C-6^a), 70.6 (C-2^b), 70.9, 71.0 (2 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 72.5 (C-5^b), 73.6 (2 CH_2Ph), 77.0 (C-5^a), 79.3 (C-3^b), 81.1 (C-3^a), 92.1 (C-1^a), 99.6 (C-1^b), 117.2, 117.5 (2 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 134.0, 134.1 (2 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 125.3, 127.5, 127.7, 127.8, 128.2, 128.4, 128.7, 131.0, 137.6, 138.5, 140.2 (aromatische C), 170.2 (COMe), 176.2, 177.4 (2 CO*t*Bu).

Polareres Diastereomer: $R_f = 0.15$, Toluol/EtOAc 4:1. — $[\alpha]_D = +20.8$ ($c = 0.95$, CHCl_3).

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.24$, 1.27 (2 s, je 9 H, 2 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.03 (s, 3 H, CH_3), 3.41 (d, 2 H, 6^b-H₂), 3.44-3.49 (m, 2 H, 3^a-H, 6^a-H_a), 3.52 (dd, 1 H, 3^b-H), 3.57-3.65 (m, 2 H, 5^a-H, 6^a-H_b), 3.66 (t, 1 H, 5^b-H), 3.82-4.01, 4.07-4.15 (2 m, je 2 H, 2 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.08 (d, 1 H, 1^a-H), 4.28 (d, 1 H, 4^a-H), 4.35 (s, 2 H, CH_2Ph), 4.35, 4.44 (2 d, je 1 H, CH_2Ph), 4.85-4.95 (m, 2 H, 1^b-H, 2^b-H), 5.11-5.27 (m, 4 H, 2 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.45 (d, 1 H, 4^b-H), 5.46 (t, 1 H, 2^a-H), 5.71-5.86 (m, 2 H, 2 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 7.23-7.73 (m 15 H, aromatische H); $J_{1a,2a} = 9.5$, $J_{2a,3a} = 9.6$, $J_{1b,2b} = 8.0$, $J_{2b,3b} = 9.5$, $J_{3b,4b} = 2.8$ Hz.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 20.8$ (CH_3), 27.1, 27.3 (2 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 38.4, 38.5 (2 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 66.4 (C-2^a, C-4^b), 68.0 (C-6^b), 68.2 (C-4^a), 69.2 (C-6^a), 70.5 (C-2^b), 70.9, 71.0 (2 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 72.3 (C-5^b), 73.6 (2 CH_2Ph), 77.0 (C-3^b), 78.5 (C-5^a), 80.2 (C-3^a), 93.7 (C-1^a), 99.9 (C-1^b), 117.2, 117.5 (2 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 134.0, 134.1 (2 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 125.3, 127.5, 127.7, 127.8, 128.2, 128.4, 128.7, 131.0, 137.6, 138.5, 140.2 (aromatische C), 170.2 (COMe), 176.2, 177.4 (2 CO*t*Bu).

MS (FD): $m/z = 795$ [(M-S(O)Ph)⁺]. — $\text{C}_{50}\text{H}_{64}\text{O}_{14}\text{S}$ (921.11): ber. C 65.20, H 7.00, gef. C 65.19, H 6.96.

- (41) (4-Methoxyphenyl)-(4-O-acetyl-3-O-allyl-6-O-benzyl-2-O-pivaloyl- β -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-[(3-O-allyl-6-O-benzyl-2-O-pivaloyl- β -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)]₂-3-O-allyl-6-O-benzyl-2-O-pivaloyl- β -D-galactopyranosid (**75**):

Sulfoxid **73** (1.10 g, 1.2 mmol) und Alkohol **69** (530 mg, 0.6 mmol) werden entsprechend der allgemeinen Glycosylierungsvorschrift B gekoppelt. Säulenchromatographie (Toluol/EtOAc 11:1) des Rückstandes ergibt Tetrasaccharid **75** (760 mg, 76%) als gelben Sirup, $R_f = 0.52$, Toluol/EtOAc 4:1. — $[\alpha]_D = -10.0$ ($c = 0.98$, CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.17, 1.23, 1.24, 1.25$ (4 s, je 9 H, 4 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.00 (s, 3 H, CH_3), 3.38-3.49 (m, 6 H, 3^{a-d}-H, 6^d-H₂), 3.51-3.58 (m, 3 H, 2 5-H, 6-H_a), 3.61-3.79 (m, 10 H, 2 5-H, 2 6-H₂, 6-H_b, OCH_3), 3.80-4.15 (m, 8 H, 4 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.29 (d, 1 H, $J_{3,4} = 2.3$ Hz, 4-H), 4.32 (d, 1 H, $J_{3,4} = 2.3$ Hz, 4-H), 4.34 (d, 1 H, $J_{3,4} = 2.3$ Hz, 4-H), 4.41-4.64 (m, 8 H, 4 CH_2Ph), 4.74 (d, 1 H, 1^a-H), 4.91-5.05 (m, 6 H, 1^{b-d}-H, 2^{b-d}-H), 5.06-5.26 (m, 8 H, 4 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.29 (dd, 1 H, 2^a-H), 5.48 (d, 1 H, 4^d-H), 5.69-5.87 (m, 4 H, 4 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.69-6.75, 6.91-6.96, 7.20-7.42 (3 m, 24 H, aromatische H); $J_{1a,2a} = 7.9$, $J_{2a,3a} = 9.8$, $J_{3d,4d} = 3.0$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 20.8$ (CH_3), 27.2, 27.3, 27.4, 27.5 (4 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 38.8, 38.9 (4 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 55.6 (OCH_3), 66.7 (C-4^d), 67.7 (C-4), 68.2 (C-6^d), 68.9, 69.0 (2 C-4), 69.5 (C-6^a), 70.0 (C-6^{b,c}), 70.4, 70.5 (C-2^{a-d}), 70.6, 70.9 (4 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 72.3 (C-5^d), 73.6, 73.7 (4 CH_2Ph), 73.8, 73.9 (C-5^{b,c}), 74.9 (C-5^a), 76.7 (C-3^d), 80.1, 80.4 (C-3^{a-c}), 99.5, 99.7, 99.9 (C-1^{b-d}), 101.1 (C-1^a), 116.8, 116.9, 117.0, 117.7 (4 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 134.2, 134.4, 134.5 (4 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 114.4, 118.5, 125.3, 127.4, 127.6, 127.8, 127.9, 128.9, 128.2, 128.3, 128.5, 129.0, 137.7, 138.6, 138.8, 138.9, 155.1 (aromatische C), 170.3 (COMe), 176.6, 176.8, 177.9, 177.3 (4 CO t Bu).

MS (ESI): $m/z = 1694.2$ [(M+Na)⁺]. — $\text{C}_{93}\text{H}_{122}\text{O}_{27}$ (1671.97): ber. C 66.81, H 7.35, gef. C 66.65 H 7.11.

(42) (4-Methoxyphenyl)-[(3-O-allyl-6-O-benzyl-2-O-pivaloyl- β -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)]₃-3-O-allyl-6-O-benzyl-2-O-pivaloyl- β -D-galactopyranosid (**77**):

Tetrasaccharid **75** (750 mg, 0.45 mmol) wird entsprechend Versuch (34) deacetyliert. Säulenchromatographie (Toluol/EtOAc 6:1) des Rückstandes liefert **77** (630 mg, 86%) als farblosen Hartschaum, $R_f = 0.29$, Toluol/EtOAc 4:1. — $[\alpha]_D = -18.3$ ($c = 0.92$, CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.17, 1.23, 1.25$ (4 s, je 9 H, 4 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.49 (bs, 1 H, 4^d-OH), 3.38-3.48 (m, 4 H, 3^{a-d}-H), 3.50-3.59 (m, 4 H, 3 5-H , 6-H_a), 3.61-3.81 (m, 11 H, 5-H , 3 6-H_2 , 6-H_b , OCH_3), 3.84-4.15 (m, 8 H, 4 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.04 (bs, 1 H, 4^d-H), 4.30 (d, 1 H, $J_{3,4} = 2.4$ Hz, 4-H), 4.32 (d, 1 H, $J_{3,4} = 2.6$ Hz, 4-H), 4.35 (bd, 1 H, 4-H), 4.42 (s, 2 H, CHPh), 4.46-4.64 (m, 6 H, 3 CH_2Ph), 4.74 (d, 1 H, 1^a-H), 4.91-4.99 (m, 3 H, 1^{b-d}-H), 5.01-5.27 (m, 11 H, 2^{b-d}-H , 4 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.28 (dd, 1 H, 2^a-H), 5.67-5.89 (m, 4 H, 4 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.69-6.74, 6.91-6.97, 7.23-7.41 (3 m, 24 H, aromatische H); $J_{1a,2a} = 7.9$, $J_{2a,3a} = 9.9$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 27.2, 27.3, 27.4$ (4 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 38.7, 38.8 (4 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 55.5 (OCH_3), 66.3 ($\text{C-}4^d$), 67.7, 68.8 ($\text{C-}4^{a-c}$), 69.0, 69.8, 70.0 ($\text{C-}6^{a-d}$), 70.4, 70.5, 70.9 ($\text{C-}2^{a-d}$), 70.8, 71.0, 71.2 (4 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 73.3 ($\text{C-}5^d$), 73.5, 73.6 (4 CH_2Ph), 73.9 ($\text{C-}5^{b,c}$), 74.8 ($\text{C-}5^a$), 78.8 ($\text{C-}3^d$), 79.9, 80.0, 80.2 ($\text{C-}3^{a-c}$), 99.4, 99.5, 99.6 ($\text{C-}1^{b-d}$), 101.1 ($\text{C-}1^a$), 116.8, 116.9, 117.0, 118.0 (4 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 134.0, 134.3, 134.4 (4 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 114.3, 118.4, 125.3, 127.4, 127.6, 127.7, 127.8, 128.0, 128.2, 128.4, 129.0, 138.0, 138.5, 138.7, 138.8, 151.7, 155.0 (aromatische C), 176.5, 176.8, 177.9, 177.2 (4 $\text{CO}t\text{Bu}$).

MS (ESI): $m/z = 1652.6$ [$(\text{M}+\text{Na})^+$], 837.9 [$(\text{M}+2 \text{Na})^{2+}$]. — $\text{C}_{91}\text{H}_{120}\text{O}_{26}$ (1629.93): ber. C 67.06, H 7.42, gef. C 66.79 H 7.36.

- (43) (4-Methoxyphenyl)-(4-O-acetyl-3-O-allyl-6-O-benzyl-2-O-pivaloyl- β -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-[(3-O-allyl-6-O-benzyl-2-O-pivaloyl- β -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)]₄-3-O-allyl-6-O-benzyl-2-O-pivaloyl- β -D-galactopyranosid (**79**):

Sulfoxid **73** (405 mg, 0.44 mmol) und Alkohol **77** (360 mg, 0.22 mmol) werden entsprechend der allgemeinen Glycosylierungsvorschrift B umgesetzt. Säulenchromatographie (Toluol/EtOAc 11:1) des Rückstandes liefert Hexasaccharid **79** (415 mg, 78%) als gelben Sirup, $R_f = 0.49$, Toluol/EtOAc 4:1. — $[\alpha]_D = -4.8$ ($c = 1.02$, CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.17, 1.21, 1.22, 1.23$ (4 s, 54 H, 6 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.00 (s, 3 H, CH_3), 3.32-3.45 (m, 5 H, 5 3-H), 3.47-3.60 (m, 10 H, 3-H, 5^{a-e}-H, 2 6-H₂), 3.61-3.78 (m, 12 H, 5^f-H, 4 6-H₂, OCH_3), 3.80-4.10 (m, 12 H, 6 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.25 (d, 1 H, $J_{3,4} = 2.1$, 4-H), 4.30 (bs, 3 H, 3 4-H), 4.33 (d, 1 H, $J_{3,4} = 2.8$, 4-H), 4.36-4.62 (m, 12 H, 6 CH_2Ph), 4.72 (d, 1 H, 1^a-H), 4.84 (d, 1 H, 1-H), 4.90-5.25 (m, 21 H, 4 1-H, 2^{b-f}-H, 6 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.28 (dd, 1 H, 2^a-H), 5.48 (d, 1 H, 4^f-H), 5.64-5.85 (m, 6 H, 6 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.70-6.74, 6.90-6.96, 7.21-7.41 (3 m, 34 H, aromatische H); $J_{1a,2a} = 7.9$, $J_{2a,3a} = 10.1$, $J_{3f,4f} = 3.2$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 20.8$ (CH_3), 27.2, 27.3, 27.4, 27.5 (6 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 38.8 (6 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 55.6 (OCH_3), 66.7 (C-4^f), 68.0, 68.5, 68.8, 68.9 (C-4^{a-e}), 68.1 (C-6^f), 69.4 (C-6^a), 69.8 (C-6^{b-e}), 70.5, 70.8 (6 C-2), 70.6, 71.1, 71.2, 71.3 (6 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 72.3 (C-5^f), 73.4, 73.6 (6 CH_2Ph), 74.0, 74.4 (C-5^{b-e}), 74.9 (C-5^a), 76.0 (C-3^f), 80.0, 80.3 (C-3^{a-e}), 99.5, 99.8 (C-1^{b-e}), 101.1 (C-1^a), 116.9, 117.1, 117.7 (6 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 134.1, 134.4, 134.5 (6 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 114.3, 118.5, 127.4, 127.6, 127.7, 127.8, 127.9, 128.1, 128.3, 128.5, 137.6, 138.5, 138.8, 151.8, 155.0 (aromatische C), 170.3 (COMe), 176.6, 176.7, 176.8, 177.9, 177.2 (6 COtBu).

MS (ESI): $m/z = 2447.0$ [$(\text{M}+\text{Na})^+$], 1234.9 [$(\text{M}+2 \text{Na})^{2+}$]. — $\text{C}_{135}\text{H}_{178}\text{O}_{39}$ (2424.87):
ber. C 66.87, H 7.40, gef. C 66.88 H 7.61.

- (44) (4-Methoxyphenyl)-(4-O-acetyl-3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl- β -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-[(3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl- β -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)]₂-3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl- β -D-galactopyranosid (**76**):

Thioglycosid **74** (2.25 g, 2.8 mmol) und Akzeptor **70** (1.09 g, 1.4 mmol) werden entsprechend der allgemeinen Glycosylierungsvorschrift A umgesetzt. Säulenchromatographie (Toluol/EtOAc 7:1) liefert Tetrasaccharid **76** (1.59 g, 77%) als gelben Sirup, $R_f = 0.41$, Toluol/EtOAc 4:1. — $[\alpha]_D = -5.9$ ($c = 0.9$, CHCl₃).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.18, 1.23, 1.24, 1.26$ (4 s, je 9 H, 4 C(CH₃)₃), 2.12 (s, 3 H, CH₃), 3.39-3.53 (m, 8 H, 3^{a-d}-H, 2 5-H, 6^d-H₂), 3.59-3.71 (m, 8 H, 2 5-H, 6^{a-c}-H₂), 3.75 (s, 3 H, OCH₃), 3.83-4.19 (m, 16 H, 8 CH₂CH=CH₂), 4.31-4.34 (m, 3 H, 4^{a-c}-H), 4.74 (d, 1 H, 1^a-H), 4.93-5.04 (m, 6 H, 1^{b-d}-H, 2^{b-d}-H), 5.10-5.35 (m, 17 H, 2^a-H, 8 CH₂CH=CH₂), 5.43 (d, 1 H, 4^d-H), 5.61-6.00 (m, 8 H, 8 CH₂CH=CH₂), 6.72-6.79, 6.90-6.97 (2 m, je 2 H, aromatische H); $J_{1a,2a} = 7.9$, $J_{3d,4d} = 2.8$ Hz.

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 20.8$ (CH₃), 27.1, 27.2, 27.3, 27.4 (4 C(CH₃)₃), 38.7, 38.8 (4 C(CH₃)₃), 55.5 (OCH₃), 66.8 (C-4^d), 68.0, 68.5 (C-4^{a-c}), 68.3 (C-6^d), 69.3, 69.5, 69.6 (C-6^{a-c}), 70.3 (C-2^a), 70.7, 70.8 (C-2^{b-d}), 70.8, 70.9, 71.1, 72.4 (8 CH₂CH=CH₂), 72.3 (C-5^d), 73.6, 74.0 (C-5^{b,c}), 74.7 (C-5^a), 76.9 (C-3^d), 79.9, 80.1 (C-3^{a-c}), 99.4, 99.5 (C-1^{b-d}), 101.1 (C-1^a), 116.5, 116.8, 116.9, 117.0, 117.3, 117.5, 117.6 (8 CH₂CH=CH₂), 134.1, 134.2, 134.4, 134.9, 135.0 (8 CH₂CH=CH₂), 114.3, 118.5, 151.7, 155.0 (aromatische C), 170.4 (COMe), 176.5, 176.7, 176.8, 177.1 (4 CO^tBu).

MS (ESI): $m/z = 1494.6$ [(M+Na)⁺]. — C₇₇H₁₁₄O₂₇ (1471.73): ber. C 62.84, H 7.81; gef. C 62.51, H 7.75.

- (45) (4-Methoxyphenyl)-[(3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl- β -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)]₃-3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl- β -D-galactopyranosid (**78**):

Tetrasaccharid **76** (1.77 g, 1.2 mmol) wird nach Versuch (34) deacetyliert und der erhaltene Rückstand chromatographisch aufgetrennt (Toluol/EtOAc 3:1): Alkohol **78** (1.42 g, 83%) als gelber Sirup, $R_f = 0.23$, Toluol/EtOAc 4:1. — $[\alpha]_D = -14.8$ ($c = 0.84$, CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.18, 1.23, 1.24, 1.27$ (4 s, je 9 H, 4 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.36 (bs, 1 H, 4^{d}-OH), 3.38-3.47 (m, 4 H, $3^{\text{a-d}}\text{-H}$), 3.48-3.54 (m, 3 H, 3 5-H), 3.55-3.68 (m, 9 H, 5-H, $6^{\text{a-d}}\text{-H}_2$), 3.75 (s, 3 H, OCH_3), 3.90-4.20 (m, 16 H, 8 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.00-4.02 (m, 1 H, 4^{d}-H), 4.31-4.34 (m, 3 H, $4^{\text{a-c}}\text{-H}$), 4.73 (d, 1 H, 1^{a}-H), 4.92-5.04 (m, 5 H, $1^{\text{b-d}}\text{-H}$, $2^{\text{b,c}}\text{-H}$), 5.06 (dd, 1 H, 2^{d}-H), 5.11-5.34 (m, 16 H, 8 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.27-5.33 (m, 1 H, 2^{a}-H), 5.76-5.95 (m, 8 H, 8 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.73-6.78, 6.90-6.96 (2 m, je 2 H, aromatische H); $J_{1\text{a},2\text{a}} = 7.9$, $J_{1\text{d},2\text{d}} = 8.0$, $J_{2\text{d},3\text{d}} = 9.9$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 27.4, 27.5, 27.6$ (4 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 38.9, 39.0 (4 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 55.8 (OCH_3), 66.5 ($\text{C-}4^{\text{d}}$), 68.3, 68.6, 68.8 ($\text{C-}4^{\text{a-c}}$), 69.1, 69.9, 70.2 ($\text{C-}6^{\text{a-d}}$), 70.3, 70.6, 71.0 ($\text{C-}2^{\text{a-d}}$), 71.1, 71.4, 72.6, 72.7 (8 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 73.5 ($\text{C-}5^{\text{d}}$), 74.2, 74.4 ($\text{C-}5^{\text{b,c}}$), 74.9 ($\text{C-}5^{\text{a}}$), 79.0 ($\text{C-}3^{\text{d}}$), 80.1, 80.3, 80.4 ($\text{C-}3^{\text{a-c}}$), 99.5, 99.7 ($\text{C-}1^{\text{b-d}}$), 101.3 ($\text{C-}1^{\text{a}}$), 116.8, 116.9, 117.0, 117.2, 117.3, 117.5 (8 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 134.1, 134.6, 134.9, 135.2 (8 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 114.5, 118.6, 151.9, 155.2 (aromatische C), 176.8, 177.0, 177.5 (4 COtBu).

MS (ESI): $m/z = 1452.5$ [$(\text{M}+\text{Na})^+$]. — $\text{C}_{75}\text{H}_{112}\text{O}_{26}$ (1429.69): ber. C 63.01, H 7.90; gef. C 62.78, H 7.98.

- (46) (4-Methoxyphenyl)-(4-O-acetyl-3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl- β -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-[(3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl- β -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)]₄-3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl- β -D-galactopyranosid (**80**):

Alkohol **78** (1.43 g, 1.0 mmol) wird mit Thioglycosid **74** (1.61 g, 2.0 mmol) entsprechend der allgemeinen Glycosylierungsvorschrift A gekoppelt. Säulenchromatographie (Toluol/EtOAc 5:1) des Rückstandes liefert Hexasaccharid **80** (1.63 g, 77%) als gelben Sirup, $R_f = 0.29$, Toluol/EtOAc 4:1. — $[\alpha]_D = -3.6$ ($c = 1.1$, CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.18, 1.22, 1.23, 1.23, 1.24, 1.26$ (6 s, je 9 H, 6 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.12 (s, 3 H, CH_3), 3.36-3.54 (m, 12 H, $3^{\text{a-f}}\text{-H}$, $5^{\text{b-e}}\text{-H}$, 6^{f}-H_2), 3.56-3.70 (m, 12 H, $5^{\text{a-f}}\text{-H}$, $6^{\text{a-e}}\text{-H}_2$), 3.75 (s, 3 H, OCH_3), 3.83-4.20 (m, 24 H, 12 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.27-4.35 (m, 5 H, $4^{\text{a-e}}\text{-H}$), 4.74 (d, 1 H, 1^{a}-H), 4.84 (d, 1 H, $J_{1,2} = 8.0$ Hz, 1-H), 4.87 (d, 1 H, $J_{1,2} = 7.9$, 1-H), 4.90-5.02 (m, 8 H, 3 1-H, $2^{\text{b-f}}\text{-H}$), 5.10-5.35 (m, 24 H, 12 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.30-5.35 (m, 1 H, 2^{a}-H), 5.43 (d, 1 H, 4^{f}-H), 5.70-6.00 (m, 12 H, 12 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.73-6.78, 6.90-6.95 (2 m, je 2 H, aromatische H); $J_{1\text{a},2\text{a}} = 7.9$, $J_{3\text{f},4\text{f}} = 2.9$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 20.8$ (CH_3), 27.2, 27.4, 27.5 (6 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 38.7, 38.8 (6 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 55.6 (OCH_3), 66.8 (C-4^{f}), 68.1, 68.3, 68.8 ($\text{C-4}^{\text{a-e}}$), 68.4 (C-6^{f}), 69.0 (C-6^{a}), 70.1, 70.3 ($\text{C-6}^{\text{b-e}}$), 70.5, 70.8 ($\text{C-2}^{\text{a-f}}$), 70.9, 71.1, 72.4, 72.5 (12 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 72.4 (C-5^{f}), 73.7, 74.3 ($\text{C-5}^{\text{b-e}}$), 74.8 (C-5^{a}), 77.0 (C-3^{f}), 80.0, 80.2 ($\text{C-3}^{\text{a-e}}$), 99.4, 99.9 ($\text{C-1}^{\text{b-f}}$), 101.1 (C-1^{a}), 116.2, 116.6, 116.9, 117.5, 117.6 (12 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 134.2, 134.2, 134.5, 135.0 (12 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 114.3, 118.4, 151.8, 155.3 (aromatische C), 170.3 (COMe), 176.5, 176.6 (6 $\text{CO}t\text{Bu}$).

MS (ESI): $m/z = 2146.9$ [$(\text{M}+\text{Na})^+$]. — $\text{C}_{111}\text{H}_{166}\text{O}_{39}$ (2124.51): ber. C 62.75, H 7.88; gef. C 62.44, H 7.96.

- (47) *Phenyl-(4-O-acetyl-3-O-allyl-6-O-benzyl-2-O-pivaloyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)-[(3-O-allyl-6-O-benzyl-2-O-pivaloyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)]₄-3-O-allyl-6-O-benzyl-2-O-pivaloyl-1-thio-β-D-galactopyranosid (81)*:

Das 6-*O*-benzylierte Hexasaccharid **79** (970 mg, 0.4 mmol) und PhSSiMe₃ (0.3 mL, 1.6 mmol) werden in 1,2-Dichlorethan (5 mL) gelöst und bei Raumtemperatur mit BF₃·OEt₂ (35 μL, 0.28 mmol) versetzt. Nach 5 h Rühren bei 50 °C wird mit CH₂Cl₂ verdünnt (200 mL) und mit ges. NaHCO₃-Lösung (2 x 100 mL) gewaschen. Durch chromatographische Reinigung (Toluol/EtOAc 10:1) des Rückstandes erhält man Thioglycosid **81** (810 mg, 84%) als farblosen Hartschaum, *R*_f = 0.56, Toluol/EtOAc 4:1. — [α]_D = -4.0 (*c* = 0.65, CHCl₃).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.19, 1.20, 1.21, 1.23, 1.27 (5 s, 54 H, 6 C(CH₃)₃), 2.00 (s, 3 H, CH₃), 3.33-3.43 (m, 5 H, 5 3-H), 3.47-3.78 (m, 19 H, 3-H, 5^{a-f}-H, 6^{a-f}-H₂), 3.82-4.14 (m, 12 H, 6 CH₂CH=CH₂), 4.24, 4.30, 4.33 (3 bs, 5 H, 4^{a-c}-H), 4.37-4.55 (m, 12 H, 6 CH₂Ph), 4.60 (d, 1 H, 1^a-H), 4.84 (d, 1 H, *J*_{1,2} = 7.7 Hz, 1-H), 4.86 (d, 1 H, *J*_{1,2} = 7.6 Hz, 1-H), 4.90 (d, 1 H, *J*_{1,2} = 7.9 Hz, 1-H), 4.95-5.24 (m, 20 H, 2 1-H, 2^{a-f}-H, 6 CH₂CH=CH₂), 5.48 (d, 1 H, 4^f-H), 5.66-5.86 (m, 6 H, 6 CH₂CH=CH₂), 7.17-7.46 (m, 35 H, aromatische H); *J*_{1a,2a} = 10.9 Hz.

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 20.8 (CH₃), 27.1, 27.3, 27.4, 27.5 (6 C(CH₃)₃), 38.6, 38.7, 38.8 (6 C(CH₃)₃), 66.6 (C-4^f), 67.7, 68.1 (2 C-4), 68.1 (C-6^f), 68.8, 69.0, 69.4 (3 C-4), 69.8, 70.5, 70.6, 70.7 (C-6^{a-c}), 70.8, 71.1, 71.3 (6 C-2, 6 CH₂CH=CH₂), 72.3 (C-5^f), 73.4, 73.5, 73.6, 73.7 (6 CH₂Ph), 73.9, 74.3, 74.4, (C-5^{b-c}), 77.2 (C-3^f), 78.5 (C-5^a), 80.0, 80.1, 80.4, 81.0 (C-3^{a-c}), 87.2 (C-1^a), 99.4, 99.8, 100.0 (C-1^{b-c}), 116.8, 116.9, 117.0, 117.7 (6 CH₂CH=CH₂), 134.1, 134.4, 135.0 (6 CH₂CH=CH₂), 126.9, 127.3, 127.5, 127.6, 127.7, 127.8, 128.0, 128.3, 128.5, 128.8, 130.8, 137.6, 138.5, 138.8 (aromatische C), 170.2 (COMe), 176.5, 176.6, 176.7, 176.8, 177.2 (6 CO^tBu).

MS (ESI): *m/z* = 2433.1 [(M+Na)⁺]. — C₁₃₄H₁₇₆O₃₇S (2410.91): ber. C 66.76, H 7.36; gef. C 66.66, H 7.35.

- (48) *Phenyl-[(3-O-allyl-6-O-benzyl-2-O-pivaloyl- β -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)]₅-3-O-allyl-6-O-benzyl-2-O-pivaloyl-1-thio- β -D-galactopyranosid (83):*

Thioglycosid **81** (600 mg, 0.25 mmol) wird entsprechend der unter Versuch (34) beschriebenen Vorgehensweise deacetyliert. Die chromatographische Reinigung (Toluol/EtOAc 6:1) des Rückstandes liefert das 4-OH-freie **83** (536 mg, 91%) als farblosen Sirup, $R_f = 0.36$, Toluol/EtOAc 4:1. — $[\alpha]_D = -1.6$ ($c = 0.82$, CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.18, 1.19, 1.20, 1.24, 1.27$ (5 s, 54 H, 6 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.44 (bs, 1 H, 4^f-OH), 3.33-3.47 (m, 6 H, 3^{a-f}-H), 3.49-3.53 (m, 4 H, 4 5-H), 3.56-3.67 (m, 6 H, 2 5-H, 2 6- H_2), 3.68-3.79 (m, 8 H, 4 6- H_2), 3.81-4.14 (m, 12 H, 6 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.03-4.06 (m, 1 H, 4^f-H), 4.24 (d, 1 H, $J_{3,4} = 2.3$ Hz, 4-H), 4.28-4.32 (m, 4 H, 4 4-H), 4.40-4.56 (m, 12 H, 6 CH_2Ph), 4.60 (d, 1 H, 1^a-H), 4.82-4.97 (m, 5 H, 1^{b-f}-H), 5.09-5.30 (m, 18 H, 2^{a-f}-H , 6 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.66-5.90 (m, 6 H, 6 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 7.20-7.45 (m, 35 H, aromatische H); $J_{1a,2a} = 10.0$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 27.4, 27.5, 27.6, 27.7$ (6 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 38.7, 38.8 (6 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 66.3 ($\text{C-}4^f$), 67.8, 68.4, 69.0, 69.3, 69.4 ($\text{C-}4^{a-c}$), 70.0, 70.1, 70.3, 70.6, 70.7, 70.8, 71.0, 71.1, 71.3 ($\text{C-}2^{a-f}$, $\text{C-}6^{a-f}$, 6 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 73.6, 73.7, 73.8 (6 CH_2Ph), 74.1, 74.2, 74.4, 74.6 ($\text{C-}5^{b-f}$), 78.8 ($\text{C-}5^a$), 79.1, 80.3, 80.5, 81.3 ($\text{C-}3^{a-f}$), 87.3 ($\text{C-}1^a$), 99.6, 100.0, 100.2 ($\text{C-}1^{b-f}$), 116.8, 116.9, 117.0, 118.0 (6 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 134.2, 134.4, 134.5 (6 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 125.4, 127.0, 127.4, 127.5, 127.8, 127.9, 128.0, 128.4, 128.6, 129.0, 131.0, 138.7, 139.0 (aromatische C), 176.6, 176.7, 176.8 (6 COtBu).

MS (ESI): $m/z = 2391.4$ $[(\text{M}+\text{Na})^+]$. — $\text{C}_{132}\text{H}_{174}\text{O}_{36}\text{S}$ (2368.87): ber. C 66.93, H 7.40; gef. C 66.52, H 7.50.

- (49) *Phenyl-[(3-O-allyl-6-O-benzyl-2-O-pivaloyl- β -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)]₅-3-O-allyl-6-O-benzyl-2-O-pivaloyl- β -D-galactopyranosylsulfoxid (**85**):*

Eine Lösung von Hexasaccharid **83** (543 mg, 0.23 mmol) in CH₂Cl₂ (2 mL) wird nacheinander mit Kieselgel 60 (230-400 mesh, 50 mg), Ac₂O (24 μ L, 0.25 mmol) und H₂O₂ (30%, 28 μ L, 0.28 mmol) versetzt. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur wird mit CH₂Cl₂ (50 mL) verdünnt, durch eine Fritte abgesaugt und mit ges. KHSO₃-Lösung (25 mL), ges. NaHCO₃-Lösung (25 mL) und ges. NaCl-Lösung (25 mL) gewaschen. Nach Trocknen (MgSO₄) und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man einen sirupösen Rückstand, dessen chromatographische Auftrennung (Toluol/EtOAc 3:1) Sulfoxid **85** (485 mg, 89%) in sirupöser Form als einzelnes Diastereomer liefert, $R_f = 0.19$, Toluol/EtOAc 4:1. — $[\alpha]_D = +6.0$ ($c = 1.51$, CHCl₃).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.17, 1.18, 1.21, 1.22, 1.22, 1.27$ (6 s, 54 H, 6 C(CH₃)₃), 2.20-2.50 (b, 1 H, 4^f-OH), 3.31-3.40 (m, 4 H, 3^{b-c}-H), 3.43-3.58 (m, 10 H, 3^{a,f}-H, 5^{a-f}-H, 6-H₂), 3.60-3.73 (m, 10 H, 5 6-H₂), 3.76-3.97 (m, 6 H, 3 CH₂CH=CH₂), 4.00-4.10 (m, 7 H, 4^f-H, 3 CH₂CH=CH₂), 4.08 (d, 1 H, 1^a-H), 4.13 (b, 1 H, 4-H), 4.24 (d, 1 H, $J_{3,4} = 2.6$ Hz, 4-H), 4.28-4.31 (m, 3 H, 3 4-H), 4.32-4.56 (m, 12 H, 6 CH₂Ph), 4.71 (d, 1 H, $J_{1,2} = 7.8$ Hz, 1-H), 4.82 (d, 1 H, $J_{1,2} = 8.0$ Hz, 1-H), 4.86-4.98 (m, 4 H, 3 1-H), 4.90- 5.10 (m, 5 H, 2^{b-f}-H), 5.00-5.28 (m, 12 H, 6 CH₂CH=CH₂), 5.37 (t, 1 H, 2^a-H), 5.65-5.89 (m, 6 H, 6 CH₂CH=CH₂), 7.20-7.40, 7.70-7.73 (2 m, 35 H, aromatische H); $J_{1a,2a} = 9.3$, $J_{2a,3a} = 9.2$ Hz.

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 27.1, 27.4, 27.5$ (6 C(CH₃)₃), 38.7 (6 C(CH₃)₃), 66.4 (C-4^f), 67.3, 68.3, 68.8, 69.0 (C-4^{b-c}), 70.2 (C-6), 70.4 (C-4^a), 70.6, 70.7 (5 C-6), 70.8, 71.0, 71.1, 71.2 (C-2^{a-f}), 71.3, 71.4 (6 CH₂CH=CH₂), 73.7, 73.8, 73.9 (6 CH₂Ph), 74.0, 74.1, 74.2, 74.5 (C-5^{b-f}), 77.2, 79.0, 79.3, 80.0, 80.2, 80.5 (C-3^{a-f}, C-5^a), 94.0 (C-1^a), 99.4, 99.6, 99.8, 100.1, 100.5 (C-1^{b-f}), 116.8, 116.9, 117.1, 117.8 (6 CH₂CH=CH₂), 134.0, 134.2, 134.4, 134.5 (6 CH₂CH=CH₂), 125.7, 127.3, 127.4, 127.6, 127.7, 127.8, 128.2, 128.4, 128.5, 128.7, 131.2, 138.5, 138.8, 140.4 (aromatische C), 176.6, 176.7, 177.2 (6 CO t Bu).

MS (ESI): $m/z = 2407.5$ $[(M+Na)^+]$. — $C_{132}H_{174}O_{37}S$ (2384.87): ber. C 66.48, H 7.35; gef. C 66.32, H 7.53.

- (50) *Phenyl-(4-O-acetyl-3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl- β -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-[(3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl- β -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)]₄-3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl- β -D-galactopyranosid (**82**):*

Das 3,6-Diallyl-geschütztes Hexasaccharid **80** (860 mg, 0.4 mmol) und $PhSSiMe_3$ (0.3 mL, 1.6 mmol) werden in 1,2-Dichlorethan (5 mL) gelöst und bei Raumtemperatur mit $BF_3 \cdot OEt_2$ (35 μ L, 0.28 mmol) versetzt. Nach 3 h Rühren bei 50 °C wird mit CH_2Cl_2 verdünnt (200 mL) und mit ges. $NaHCO_3$ -Lösung (2 x 100 mL) gewaschen. Durch chromatographische Reinigung (Toluol/EtOAc 5:1) des Rückstandes erhält man Thioglycosid **82** (720 mg, 85%) als gelben Sirup, $R_f = 0.22$, Toluol/EtOAc 4:1. — $[\alpha]_D = -2.5$ ($c = 0.97$, $CHCl_3$).

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.19, 1.20, 1.23, 1.24, 1.26$ (5 s, 54 H, 6 $C(CH_3)_3$), 2.11 (s, 3 H, CH_3), 3.36-3.43 (m, 4 H, 3^{b-e} -H), 3.45-3.54 (m, 8 H, $3^{a,f}$ -H, 5^{b-e} -H, 6^f -H₂), 3.56-3.70 (m, 12 H, $5^{a,f}$ -H, 6^{a-e} -H₂), 3.82-4.14 (m, 24 H, 12 $CH_2CH=CH_2$), 4.23-4.35 (m, 5 H, 4^{a-e} -H), 4.61 (d, 1 H, 1^a -H), 4.83 (d, 1 H, $J_{1,2} = 8.0$ Hz, 1-H), 4.88 (d, 1 H, $J_{1,2} = 7.8$ Hz, 1-H), 4.90-5.04 (m, 8 H, 3 1-H, 2^{b-f} -H), 5.05-5.10 (m, 1 H, 2^a -H), 5.08-5.35 (m, 24 H, 12 $CH_2CH=CH_2$), 5.42 (d, 1 H, 4^f -H), 5.72-5.98 (m, 12 H, 12 $CH_2CH=CH_2$), 7.18-7.24, 7.43-7.47 (2 m, 5 H, aromatische H); $J_{1a,2a} = 10.0$, $J_{3f,4f} = 3.1$ Hz.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 20.8$ (CH_3), 27.2, 27.4, 27.5, 27.6 (6 $C(CH_3)_3$), 38.8 (6 $C(CH_3)_3$), 67.0 ($C-4^f$), 68.1, 68.5, 68.9, 69.3, 69.4 ($C-4^{a-e}$), 68.8 ($C-6^f$), 69.3, 69.4, 70.0, 70.3, 71.1, 71.2 ($C-2^{a-f}$, $C-6^{a-e}$), 70.8, 71.4, 72.5, 72.6 (12 $CH_2CH=CH_2$), 72.6 ($C-5^f$), 73.8, 74.2, 74.4 ($C-5^{b-e}$), 77.2 ($C-3^f$), 78.7 ($C-5^a$), 80.2, 80.5 ($C-3^{b-e}$), 81.2 ($C-3^a$), 87.3 ($C-1^a$), 99.6, 99.9 ($C-1^{b-f}$), 116.6, 117.0, 117.1, 117.6 (12 $CH_2CH=CH_2$), 134.3,

134.4, 134.6, 135.2 (12 CH₂CH=CH₂), 127.1, 128.9, 131.1 (aromatische C), 170.3 (COMe), 176.7, 176.9, 177.2 (6 CO_tBu).

MS (ESI): m/z = 2133.2 [(M+Na)⁺]. — C₁₁₀H₁₆₄O₃₇S (2110.55): ber. C 62.60, H 7.83; gef. C 62.68, H 7.95.

(51) *Phenyl-[(3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)]₅-3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl-β-D-galactopyranosid (84)*:

Hexasaccharid **82** (675 mg, 0.32 mmol) wird wie in Versuch (34) beschrieben deacetyliert. Die chromatographische Reinigung (Toluol/EtOAc 3:1) des erhaltenen Rückstandes liefert das 4-OH-freie **84** (612 mg, 93%) als farblosen Hartschaum, R_f = 0.29, Toluol/EtOAc 2:1. — [α]_D = -8.1 (c = 0.84, CHCl₃).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.19, 1.20, 1.22, 1.24, 1.25, 1.27 (6 s, je 9 H, 6 C(CH₃)₃), 2.45 (bs, 1 H, 4^f-OH), 3.35-3.51 (m, 11 H, 3^{a-f}-H, 5^{b-f}-H), 3.54-3.77 (m, 13 H, 5^a-H, 6^{a-f}-H₂), 3.87-4.15 (m, 24 H, 12 CH₂CH=CH₂), 3.99-4.02 (m, 1 H, 4^f-H), 4.24 (d, 1 H, J_{3,4} = 2.4 Hz, 4-H), 4.29 (d, 1 H, J_{3,4} = 2.4 Hz, 4-H), 4.30-4.34 (m, 3 H, 3 4-H), 4.61 (d, 1 H, 1^a-H), 4.82 (d, 1 H, J_{1,2} = 7.9 Hz, 1-H), 4.86 (d, 1 H, J_{1,2} = 7.9 Hz, 1-H), 4.87 (d, 1 H, J_{1,2} = 7.9 Hz, 1-H), 4.91-5.04 (m, 8 H, 2 1-H, 2^{a-f}-H), 5.09-5.34 (m, 24 H, 12 CH₂CH=CH₂), 5.75-5.97 (m, 12 H, 12 CH₂CH=CH₂), 7.20-7.27, 7.43-7.46 (2 m, 5 H, aromatische H); J_{1a,2a} = 10.0 Hz.

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 27.3, 27.5, 27.6 (6 C(CH₃)₃), 38.8 (6 C(CH₃)₃), 66.6 (C-4^f), 68.1, 68.6, 69.3, 69.5 (C-4^{a-e}), 69.3, 69.8, 70.1, 70.4 (C-6^{a-f}), 70.7, 71.0, 71.2, 72.9, 73.0 (C-2^{a-f}, 12 CH₂CH=CH₂), 73.6, 74.2, 74.5 (C-5^{b-e}), 78.8 (C-5^a), 79.1, 80.2, 80.5, 81.3 (C-3^{a-f}), 87.3 (C-1^a), 99.5, 99.6, 100.0 (C-1^{b-f}), 116.7, 117.0, 117.4, 118.0 (12

CH₂CH=CH₂), 134.2, 134.7, 134.8, 135.1, 135.3 (12 CH₂CH=CH₂), 127.1, 129.0, 131.1 (aromatische C), 176.7, 177.3 (6 CO_tBu).

MS (ESI): $m/z = 2091.9 [(M+Na)^+]$. — C₁₀₈H₁₆₂O₃₆S (2068.51): ber. C 62.71, H 7.89; gef. C 62.29, H 7.88.

(52) *Phenyl-(4-O-acetyl-3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)-(3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)-3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl-1-thio-β-D-galactopyranosid (86)*:

Trisaccharid **72** (2.86 g, 2.5 mmol) wird entsprechend Versuch (50) zum Thioglycosid umgesetzt. Säulenchromatographie (Toluol/EtOAc 8:1) des erhaltenen Rückstandes ergibt **86** (2.50 g, 88%) als gelben Sirup, $R_f = 0.42$, Toluol/EtOAc 4:1. — $[\alpha]_D = -7.1$ ($c = 0.96$, CHCl₃).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.20, 1.21, 1.29$ (3 s, je 9 H, 3 C(CH₃)₃), 2.12 (s, 3 H, CH₃), 3.41-3.48 (m, 6 H, 3^{a-c}-H, 5^c-H, 6^c-H₂), 3.57-3.62 (m, 2 H, 5-H, 6-H_a) 3.65-3.74 (m, 4 H, 5^a-H, 6-H_b, 6-H₂), 3.83-4.17 (m, 12 H, 6 CH₂CH=CH₂), 4.32 (d, 1 H, 4^a-H), 4.42 (d, 1 H, 4^b-H), 4.62 (d, 1 H, 1^a-H), 4.90 (d, 1 H, 1^b-H), 4.98-5.11 (m, 4 H, 1^c-H, 2^{a-c}-H), 5.12-5.35 (m, 12 H, 6 CH₂CH=CH₂), 5.42 (d, 1 H, 4^c-H), 5.61-6.00 (m, 6 H, 6 CH₂CH=CH₂), 7.20-7.28, 7.43-7.46 (2 m, 5 H, aromatische H); $J_{1a,2a} = 10.0$, $J_{3a,4a} = 2.4$, $J_{1b,2b} = 7.9$, $J_{3b,4b} = 2.0$, $J_{3c,4c} = 2.9$ Hz.

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 20.8$ (CH₃), 27.2, 27.4, 27.5 (3 C(CH₃)₃), 38.7, 38.8, 38.9 (3 C(CH₃)₃), 67.0 (C-4^c), 67.5 (C-4^b), 68.5 (C-6^c), 69.1, 69.2, 69.3 (C-2^a, C-4^a, C-6), 70.1 (C-6), 70.7, 70.8 (C-2^{b,c}), 71.0, 71.1 (CH₂CH=CH₂), 72.4, 72.5, 72.6 (C-5^c, CH₂CH=CH₂), 73.7 (C-5^b), 77.0 (C-3^c), 78.4 (C-5^a), 80.6 (C-3^b), 81.2 (C-3^a), 87.2 (C-1^a), 99.1 (C-1^c), 99.9 (C-1^b), 116.5, 116.9, 117.0, 117.4, 117.5 (6 CH₂CH=CH₂),

134.2, 134.4, 134.5, 134.9, 135.1 (6 CH₂CH=CH₂), 127.0, 128.8, 131.0, 135.0 (aromatische C), 170.2 (COMe), 176.5, 176.7, 177.3 (CO_tBu).

MS (ESI): m/z = 1153.6 [(M-H+Na)⁺].

- (53) *Phenyl-(3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)-(3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)-3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl-1-thio-β-D-galactopyranosid (87)*:

Thio-Trisaccharid **86** (2.3 g, 2.0 mmol) wird entsprechend Versuch (34) deacetyliert. Die chromatographische Reinigung (Toluol/EtOAc 4:1) des erhaltenen Rückstandes ergibt das 4-OH-freie **87** (1.96 g, 90%) in Form eines farblosen Hartschaumes, $R_f = 0.21$, Toluol/EtOAc 4:1. — $[\alpha]_D = -13.5$ ($c = 1.08$, CHCl₃).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.20, 1.21, 1.30$ (3 s, je 9 H, 3 C(CH₃)₃), 2.49 (bs, 1 H, 4^c-OH), 3.39-3.49 (m, 3 H, 3^{a-c}-H), 3.51-3.68 (m, 8 H, 5^{a-c}-H, 6-H_a, 2 6-H₂), 3.74 (dd, 1 H, 6-H_b), 3.90-4.17 (m, 12 H, 6 CH₂CH=CH₂), 3.99-4.01 (m, 1 H, 4^c-H), 4.32 (d, 1 H, 4^a-H), 4.41 (d, 1 H, 4^b-H), 4.62 (d, 1 H, 1^a-H), 4.90 (d, 1 H, 1^b-H), 5.02-5.11 (m, 4 H, 1^c-H, 2^{a-c}-H), 5.11-5.35 (m, 12 H, 6 CH₂CH=CH₂), 5.75-5.98 (m, 6 H, 6 CH₂CH=CH₂), 7.20-7.28, 7.42-7.47 (2 m, 5 H, aromatische H), $J_{1a,2a} = 10.0$, $J_{3a,4a} = 2.4$, $J_{1b,2b} = 7.9$, $J_{3b,4b} = 1.9$, $J_{5,6b} = 5.9$ Hz.

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 27.1, 27.4, 27.5$ (3 C(CH₃)₃), 38.7, 38.8, 38.9 (3 C(CH₃)₃), 66.5 (C-4^c), 67.6 (C-4^b), 69.0 (C-6^c), 69.1, 69.4 (C-2^a, C-4^a), 69.6, 70.2 (C-6^{a,b}), 70.6, 70.8 (C-2^{b,c}), 71.0, 71.1, 72.4, 72.5 (6 CH₂CH=CH₂), 73.5, 74.0 (C-5^{b,c}), 78.4 (C-5^a), 78.9 (C-3^c), 80.7 (C-3^b), 81.2 (C-3^a), 87.2 (C-1^a), 99.0 (C-1^c), 99.9 (C-1^b), 116.5, 116.8, 116.9, 117.0, 117.1, 117.5 (6 CH₂CH=CH₂), 134.0, 134.5, 134.6, 134.9, 135.0 (6 CH₂CH=CH₂), 127.0, 128.9, 131.0, 135.0 (aromatische C), 176.5, 176.7, 177.3 (CO_tBu).

MS (ESI): $m/z = 1112.6 [(M+Na)^+]$. — $C_{57}H_{84}O_{18}S$ (1089.34): ber. C 62.85, H 7.77; gef. C 62.90, H 7.87.

- (54) *Phenyl-(3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl- β -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-(3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl- β -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl- β -D-galactopyranosylsulfoxid (88)*:

Zu einer Lösung von Thioglycosid **87** (610 mg, 0.56 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) gibt man Kieselgel 60 (230-400 mesh, 110 mg), Ac_2O (59 μ L, 0.62 mmol) und H_2O_2 (30%, 68 μ L, 0.68 mmol). Nach 8 h Rühren bei Raumtemperatur wird mit CH_2Cl_2 (100 mL) verdünnt, durch eine Fritte abgesaugt und mit ges. $KHSO_3$ -Lösung (50 mL), ges. $NaHCO_3$ -Lösung (50 mL) und ges. $NaCl$ -Lösung (50 mL) gewaschen. Durch Trocknen ($MgSO_4$) und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man einen festen Rückstand, der nach Säulenchromatographie (Toluol/EtOAc 7:4) Sulfoxid **88** (544 mg, 88%, 1:1 Gemisch der Diastereomeren) als farbloses Pulver liefert.

Unpolareres Diastereomer, $R_f = 0.28$, Toluol/EtOAc 1:1. — $[\alpha]_D = -39.3$ ($c = 0.82$, $CHCl_3$).

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.23, 1.24, 1.25$ (3 s, je 9 H, 3 $C(CH_3)_3$), 2.45 (b, 1 H, 4^c -OH), 3.36-3.57 (m, 8 H, 3^{a-c} -H, 5^{a-c} -H, 6-H₂), 3.60-3.76 (m, 4 H, 2 6-H₂), 3.81-4.19 (m, 12 H, 6 $CH_2CH=CH_2$), 3.99-4.01 (m, 1 H, 4^c -H), 4.08 (d, 1 H, 1^a -H), 4.18 (d, 1 H, 4^a -H), 4.40 (d, 1 H, 4^b -H), 4.71 (d, 1 H, 1^b -H), 4.91 (dd, 1 H, 2^b -H), 4.97-5.07 (m, 2 H, 1^c -H, 2^c -H), 5.11-5.30 (m, 12 H, 6 $CH_2CH=CH_2$), 5.37 (t, 1 H, 2^a -H), 5.75-5.95 (m, 6 H, 6 $CH_2CH=CH_2$), 7.46-7.49, 7.70-7.75 (2 m, 5 H, aromatische H); $J_{1a,2a} = 9.4$, $J_{2a,3a} = 9.4$, $J_{3a,4a} = 1.8$, $J_{1b,2b} = 7.8$, $J_{2b,3b} = 10.1$, $J_{3b,4b} = 2.3$ Hz.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 27.2, 27.4, 27.5$ (3 $C(CH_3)_3$), 38.8 (3 $C(CH_3)_3$), 66.5 ($C-4^c$), 67.2 ($C-4^b$), 68.3 ($C-2^a$), 69.0, 69.3 ($C-6^{a-c}$), 70.2 ($C-4^a$), 70.6, 70.7 ($C-2^{b,c}$), 70.9,

71.1, 71.6, 72.2, 72.5, 72.6 (6 CH₂CH=CH₂), 73.5, 73.8 (C-5^{b,c}), 78.8 (C-3^c), 79.2, 80.0 (C-3^a, C-5^a), 80.7 (C-3^b), 94.1 (C-1^a), 99.0 (C-1^c), 100.6 (C-1^b), 116.9, 117.1, 117.3, 117.4, 118.0 (6 CH₂CH=CH₂), 134.2, 134.4, 134.5, 134.7, 135.0 (6 CH₂CH=CH₂), 126.0, 128.8, 131.4, 140.4 (aromatische C), 176.6, 176.8, 177.2 (3 CO_tBu).

Polareres Diastereomer: $R_f = 0.21$, Toluol/EtOAc 1:1. — $[\alpha]_D = +11.6$ ($c = 0.95$, CHCl₃).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.22, 1.23, 1.31$ (3 s, je 9 H, 3 C(CH₃)₃), 2.45 (bs, 1 H, 4^c-OH), 3.41 (dd, 1 H, 3^b-H), 3.46-3.60 (m, 6 H, 3^c-H, 5^{a-c}-H, 6-H₂), 3.62-3.75 (m, 5 H, 3^a-H, 2 6-H₂), 3.78-4.15 (m, 12 H, 6 CH₂CH=CH₂), 3.99-4.01 (m, 1 H, 4^c-H), 4.16 (d, 1 H, 1^a-H), 4.30 (d, 1 H, 4^a-H), 4.38 (d, 1 H, 4^b-H), 4.83 (d, 1 H, 1^b-H), 4.97 (dd, 1 H, 2^b-H), 4.99-5.05 (m, 2 H, 1^c-H, 2^c-H), 5.09-5.35 (m, 13 H, 2^a-H, 6 CH₂CH=CH₂), 5.71-5.96 (m, 6 H, 6 CH₂CH=CH₂), 7.45-7.48, 7.57-7.60 (2 m, 5 H, aromatische H); $J_{1a,2a} = 9.8$, $J_{3a,4a} = 2.3$, $J_{1b,2b} = 7.9$, $J_{2b,3b} = 10.1$, $J_{3b,4b} = 3.1$, $J_{2c,3c} = 10.2$ Hz.

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 27.2, 27.3, 27.5$ (3 C(CH₃)₃), 38.8, 38.9 (3 C(CH₃)₃), 66.5 (C-4^c), 67.1 (C-2^a), 67.8 (C-4^b), 69.0 (C-6^c), 69.3 (C-4^a), 69.6, 69.8 (C-6^{a,b}), 70.6, 70.7 (C-2^{b,c}), 71.0, 71.1, 71.2, 72.5, 72.6 (6 CH₂CH=CH₂), 73.5, 74.0 (C-5^{b,c}), 78.8 (C-3^c), 80.0 (C-5^a), 80.6 (C-3^b), 80.7 (C-3^a), 91.9 (C-1^a), 99.0 (C-1^c), 100.0 (C-1^b), 116.5, 116.8, 116.9, 117.1, 117.9 (6 CH₂CH=CH₂), 134.0, 134.2, 134.5, 134.6, 134.9 (6 CH₂CH=CH₂), 125.4, 128.8, 131.0, 140.2 (aromatische C), 176.2, 176.8, 177.3 (3 CO_tBu).

MS (FD): $m/z = 1129$ [(M+H+Na)⁺]. — C₅₇H₈₄O₁₉S (1105.34): ber. C 61.94, H 7.66; gef. C 60.54, H 7.55.

(55) Versuche zur Cyclisierung der Tri- und Hexasaccharide:

a) bei Verwendung der Sulfoxide **85** und **88**, normale Zugabe:

Eine Lösung des jeweiligen Sulfoxids (0.1 mmol) und DTBMP (62 mg, 0.3 mmol) in CH₂Cl₂ wird in der entsprechenden Konzentration vorgelegt und auf -60 °C abgekühlt. Daraufhin wird mit Tf₂O (10 µL, 0.06 mmol) versetzt und die Mischung 1 h bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend gibt man nochmals Tf₂O (10 µL, 0.06 mmol) zu, hält die Mischung 1 h bei dieser Temperatur und erwärmt langsam (6 h) auf Raumtemperatur.

b) Inverse Zugabe bei Verwendung der Sulfoxide **85** und **88**:

Zu einer auf -60 °C gekühlten Mischung aus Tf₂O (20 µL, 0.12 mmol) und CH₂Cl₂ (0.5 mL) wird im Verlauf von 1 h eine Lösung des entsprechenden Sulfoxids (0.1 mmol) in CH₂Cl₂ (15 mL) getropft. Die Mischung wird anschließend langsam (3 h) auf 0 °C erwärmt.

c) Aktivierung der Thioglycoside **84** und **87**, normale Zugabe:

Eine Lösung des Thioglycosids (0.1 mmol) und DTBMP (62 mg, 0.3 mmol) in dem entsprechenden Volumen an CH₂Cl₂ (1 mL bzw. 5 mL) wird mit frisch geglühtem Molekularsieb (4 Å, 0.5 g) versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend gibt man MeOTf (22 µL, 0.2 mmol) zu und läßt 8 h rühren.

d) Inverse Zugabe für die Thioglycosid-Aktivierung von **84** und **87**:

Zu einer Mischung aus MeOTf (22 µL, 0.2 mmol für **84** bzw. 33 µL, 0.3 mmol bei Verwendung von **87**) und frisch geglühtem Molekularsieb (4 Å, 0.5 g) in CH₂Cl₂ (0.5 mL) wird im Verlauf von 6 h eine Lösung des Thioglycosids (0.1 mmol) in CH₂Cl₂ (15 mL) getropft und weitere 6 h gerührt.

- (56) (4-Methoxyphenyl)-[(3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl- β -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)]₅-3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl- β -D-galactopyranosid (**89**):

Hexasaccharid **80** (640 mg, 0.3 mmol) wird nach Versuch (34) deacetyliert und der erhaltene Rückstand chromatographisch gereinigt (Toluol/EtOAc 2:1): Alkohol **89** (542 mg, 87%) als gelber Sirup, $R_f = 0.12$, Toluol/EtOAc 4:1. — $[\alpha]_D = -11.3$ ($c = 1.21$, CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.18, 1.22, 1.23, 1.24, 1.27$ (5 s, 54 H, 6 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.52 (bs, 1 H, 4^f-OH), 3.36-3.55 (m, 11 H, 3^{a-f}-H , 5^{b-f}-H), 3.55-3.73 (m, 13 H, 5^a-H , 6^{a-f}-H_2), 3.75 (s, 3 H, OCH_3), 3.88-4.20 (m, 24 H, 12 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.00-4.02 (m, 1 H, 4^f-H), 4.25-4.34 (m, 5 H, 4^{a-e}-H), 4.74 (d, 1 H, 1^a-H), 4.82-5.09 (m, 10 H, 1^{b-f}-H , 2^{b-f}-H), 5.11-5.34 (m, 24 H, 12 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.27-5.33 (m, 1 H, 2^a-H), 5.73-5.98 (m, 12 H, 12 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.74-6.79, 6.90-6.96 (2 m, je 2 H, aromatische H); $J_{1a,2a} = 7.9$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 27.4, 27.5, 27.6$ (6 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 38.9, 39.0 (6 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 55.6 (OCH_3), 66.4 ($\text{C-}4^f$), 68.3, 68.8 ($\text{C-}4^{a-e}$), 68.9, 69.6, 69.8, 70.0, 70.1 ($\text{C-}6^{a-f}$), 70.2, 70.6, 70.8, 71.0 ($\text{C-}2^{a-f}$), 71.0, 71.1, 72.2 (12 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 73.4 ($\text{C-}5^f$), 73.9, 74.0, 74.3, 74.7 ($\text{C-}5^{a-e}$), 78.8 ($\text{C-}3^f$), 80.0, 80.2, 80.3 ($\text{C-}3^{a-e}$), 99.3, 99.5, 99.7 ($\text{C-}1^{b-f}$), 101.1 ($\text{C-}1^a$), 116.6, 116.8, 116.9, 117.3, 117.9 (12 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 134.0, 134.5, 134.9, 135.0 (12 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 114.3, 118.6, 151.9, 155.2 (aromatische C), 176.8, 177.0, 177.5 (6 COtBu).

MS (ESI): $m/z = 2105.2$ [$(\text{M}+\text{Na})^+$]. — $\text{C}_{109}\text{H}_{164}\text{O}_{38}$ (2082.47): ber. C 62.87, H 7.94; gef. C 62.59, H 7.83.

- (57) (4-Methoxyphenyl)-(4-O-acetyl-3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl- β -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-[(3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl- β -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)]₅-3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl- β -D-galactopyranosid (**90**):

Alkohol **89** (530 mg, 0.25 mmol) wird mit Thioglycosid **57** (300 mg, 0.63 mmol) entsprechend der allgemeinen Glycosylierungsvorschrift A gekoppelt. Säulenchromatographie (Toluol/EtOAc 4:1) des Rückstandes liefert Heptasaccharid **90** (300 mg, 49%) als gelben Sirup, $R_f = 0.21$, Toluol/EtOAc 4:1. — $[\alpha]_D = -6.3$ ($c = 0.68$, CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.18, 1.22, 1.23, 1.24, 1.26$ (5 s, 63 H, 7 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.11 (s, 3 H, CH_3), 3.36-3.52 (m, 13 H, $3^{\text{a-g-H}}$, $5^{\text{b-f-H}}$, $6^{\text{g-H}_2}$), 3.54-3.70 (m, 13 H, $5^{\text{a-g-H}}$, $6^{\text{a-f-H}_2}$), 3.75 (s, 3 H, OCH_3), 3.83-4.20 (m, 28 H, 14 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.23-4.35 (m, 6 H, $4^{\text{a-f-H}}$), 4.74 (d, 1 H, $1^{\text{a-H}}$), 4.83 (d, 1 H, $J_{1,2} = 7.9$ Hz, 1-H), 4.86 (d, 1 H, $J_{1,2} = 8.1$ Hz, 1-H), 4.88-5.02 (m, 10 H, 4 1-H, $2^{\text{b-g-H}}$), 5.10-5.33 (m, 28 H, 14 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.30-5.35 (m, 1 H, $2^{\text{a-H}}$), 5.42 (d, 1 H, $4^{\text{g-H}}$), 5.71-5.98 (m, 14 H, 14 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.73-6.78, 6.90-6.95 (2 m, je 2 H, aromatische H); $J_{1\text{a},2\text{a}} = 7.9$, $J_{3\text{f},4\text{f}} = 3.0$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 20.9$ (CH_3), 27.4, 27.5, 27.6 (7 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 38.8 (7 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 55.7 (OCH_3), 66.9 (C-4^{f}), 68.4, 68.8 ($\text{C-4}^{\text{a-g}}$), 68.4 (C-6^{g}), 69.4 (C-6^{a}), 69.9, 70.2, 70.3 ($\text{C-6}^{\text{b-f}}$), 70.4, 70.6 ($\text{C-2}^{\text{a-g}}$), 70.9, 71.0, 71.1, 71.2, 72.1, 72.2 (14 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 72.4 (C-5^{g}), 73.9, 74.2, 74.5 ($\text{C-5}^{\text{b-f}}$), 75.0 (C-5^{a}), 77.2 (C-3^{f}), 80.2, 80.4 ($\text{C-3}^{\text{a-f}}$), 99.6, 99.8 ($\text{C-1}^{\text{b-g}}$), 101.3 (C-1^{a}), 116.6, 116.9, 117.5, 117.6 (14 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 134.0, 134.1, 134.4, 135.2 (14 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 114.5, 118.6, 151.6, 155.1 (aromatische C), 170.2 (COMe), 176.5, 176.6, 176.7, 177.1 (7 COtBu).

MS (ESI): $m/z = 2473.7$ [$(\text{M}+\text{Na})^+$]. — $\text{C}_{128}\text{H}_{192}\text{O}_{45}$ (2450.90): ber. C 62.73, H 7.90; gef. C 62.96, H 8.00.

(58) (4-Methoxyphenyl)-(3,6-di-O-allyl- β -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-3,6-di-O-allyl- β -D-galactopyranosid (**91**):

Zu einer Lösung von Disaccharid **67** (410 mg, 0.5 mmol) in MeOH (15 mL) gibt man LiOH \cdot H₂O (630 mg, 15 mmol) und erhitzt anschließend 16 h unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen wird durch eine Fritte abgesaugt, mit saurem Ionentauscher (Amberlite IR 120, H⁺-Form) neutralisiert, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Auftrennung (Toluol/EtOAc 1:1) des Rückstandes liefert **91** (270 mg, 88%) als gelben Sirup, $R_f = 0.13$, Toluol/EtOAc 2:1. — $[\alpha]_D = -16.7$ ($c = 0.78$, CHCl₃).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.50$ -3.00 (b, 3 H, 3 OH), 3.37 (dd, 1 H, 3^b-H), 3.48 (dd, 1 H, 3^a-H), 3.54-3.58 (m, 1 H, 5^b-H), 3.60-3.68 (m, 3 H, 5^a-H, 6^{a,b}-H_a), 3.71-3.77 (m, 4 H, 6^b-H_b, OCH₃), 3.78 (dd, 1 H, 2^b-H), 3.83-3.89 (m, 1 H, 6^a-H_b), 3.95-4.07 (m, 4 H, 2 CH₂CH=CH₂), 3.97 (m, 1 H, 4^b-H), 4.06 (dd, 1 H, 2^a-H), 4.13 (d, 1 H, 4^a-H), 4.17-4.35 (m, 4 H, 2 CH₂CH=CH₂), 4.40 (d, 1 H, 1^b-H), 4.70 (d, 1 H, 1^a-H), 5.12-5.36 (m, 8 H, 4 CH₂CH=CH₂), 5.82-6.01 (m, 4 H, 4 CH₂CH=CH₂), 6.76-6.82, 6.99-7.04 (2 m, je 2 H, aromatische H); $J_{1a,2a} = 7.8$, $J_{2a,3a} = 9.7$, $J_{3a,4a} = 3.1$, $J_{1b,2b} = 7.7$, $J_{2b,3b} = 9.4$, $J_{3b,4b} = 3.5$ Hz.

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 55.8$ (OCH₃), 66.8 (C-4^b), 69.0 (C-6^a), 69.4 (C-6^b), 71.2 (CH₂CH=CH₂), 71.6 (C-2^a), 72.0 (C-2^b), 72.4, 72.6, 72.7 (3 CH₂CH=CH₂), 74.0 (C-5^{a,b}), 76.5 (C-4^a), 80.4 (C-3^a), 80.5 (C-3^b), 102.8 (C-1^a), 105.9 (C-1^b), 116.9, 117.5, 117.6, 118.5 (4 CH₂CH=CH₂), 134.3, 134.7, 135.0 (4 CH₂CH=CH₂), 114.7, 119.0, 151.5, 155.6 (aromatische C).

MS (FD): $m/z = 609$ [(M+H)⁺]. — C₃₁H₄₄O₁₂ (608.68): ber. C 61.17, H 7.28, gef. C 60.99, H 7.32.

(59) (4-Methoxyphenyl)- β -D-galactopyranosid (**38**):

Die Desallylierung des 3,6-Di-*O*-allyl-Ethers **45** wird durchgeführt

a) unter Verwendung des Wilkinson-Katalysators:

Zu einer Lösung von **45** (275 mg, 0.75 mmol) und DBU (50 μ L, 0.35 mmol) in EtOH/H₂O (9:1, 15 mL) gibt man (Ph₃P)₃RhCl (231 mg, 0.25 mmol) und erhitzt 45 min unter Rückfluß. Nach Entfernen der Lösungsmittel im Vakuum wird der Rückstand in EtOAc (100 mL) aufgenommen und mit Wasser (50 mL) gewaschen. Danach wird getrocknet (MgSO₄), im Vakuum eingeeengt und in Aceton (15 mL) aufgenommen. Nach Zugabe von 1 M HCl (3 mL) erhitzt man die Mischung 30 min unter Rückfluß, neutralisiert die erkaltete Lösung mit basischem Ionentauscher (Amberlite IR 68), filtriert und entfernt die Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird anschließend chromatographisch (CH₂Cl₂/MeOH 6:1) aufgetrennt, wobei zunächst verschiedene Nebenprodukte eluieren. Die Fraktionen mit $R_f = 0.32$ (CH₂Cl₂/MeOH 5:1) liefern das ungeschützte **38** (100 mg, 47%) als farbloses Pulver.

Nach Acetylierung eines Reaktionsansatzes in Pyridin (5 mL) und Ac₂O (2.0 mL, 21 mmol) unter Zugabe von DMAP (50 mg, 0.41 mmol) und nachfolgender Säulenchromatographie (Toluol/EtOAc 6:1) kann, neben anderen Derivaten, (4-Methoxyphenyl)-2,3,4-tri-*O*-acetyl-6-*O*-propyl- β -D-galactopyranosid (**93**) isoliert werden, $R_f = 0.54$, Toluol/EtOAc 4:1.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.88$ (t, 3 H, ³ $J = 7.4$ Hz, CH₂CH₂CH₃), 1.54 (sext, 2 H, ³ $J = 7.4$ Hz, CH₂CH₂CH₃), 2.00, 2.07, 2.17 (3 s, je 3 H, 3 CH₃), 3.30- 3.45 (m, 2 H, CH₂CH₂CH₃), 3.50 (dd, 1 H, 6-H_a), 3.58 (dd, 1 H, 6-H_b), 3.76 (s, 3 H, OCH₃), 3.92 (dt, 1 H, 5-H), 4.92 (d, 1 H, 1-H), 5.10 (dd, 1 H, 3-H), 5.44 (dd, 1 H, 2-H), 5.48 (dd, 1 H, 4-H), 6.78-6.84, 6.94-7.00 (2 m, je 2 H, aromatische H); $J_{1,2} = 8.0$, $J_{2,3} = 10.4$, $J_{3,4} = 3.4$, $J_{4,5} = 0.8$, $J_{5,6} = 6.2$, $J_{6,6} = 9.8$ Hz.

b) mittels *trans*-PdCl₂(NH₃)₂:

Eine Lösung von **45** (275 mg, 0.75 mmol) in *t*BuOH (12 mL) wird mit *trans*-PdCl₂(NH₃)₂ (53 mg, 0.25 mmol) versetzt und 6 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend filtriert man, engt im Vakuum ein und reinigt den erhaltenen Rückstand durch Säulenchromatographie (CH₂Cl₂/MeOH 6:1): **38** (190 mg, 88%) als farbloses Pulver.

c) durch Verwendung von DIBAL/[NiCl₂(dppp)]:

Zu einer Lösung von **45** (275 mg, 0.75 mmol) in Et₂O (3.5 mL) wird bei 0 °C zunächst [NiCl₂(dppp)] (4 mg, 7.5 µmol) und danach DIBAL (1 M in THF, 3.75 mL, 3.75 mmol) gegeben. Nach 10 min Rühren bei dieser Temperatur läßt man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen und stoppt die Reaktion nach 2 h durch Zugabe von Wasser (2 mL). Nach 1 h Rühren wird Eisessig (1 mL) zugegeben und weiter gerührt, bis sich eine klare Mischung gebildet hat. Anschließend engt man im Vakuum bis zur Trockne ein und dampft mit Toluol (3 x 20 mL) nach. Der Rückstand wird daraufhin mit Pyridin (3 mL), Ac₂O (2 mL, 21 mmol) und DMAP (50 mg, 0.41 mmol) versetzt und bei 40 °C gerührt. Nach 4 h wird zunächst MeOH (2 mL) zugegeben, 15 min gerührt und danach mit CH₂Cl₂ (100 mL) verdünnt. Man wäscht mit 2 M HCl (2 x 50 mL), ges. NaHCO₃-Lösung (50 mL) und ges. NaCl-Lösung (50 mL), trocknet (MgSO₄) und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Die chromatographische Auftrennung (Toluol/EtOAc 5:1) des erhaltenen Rückstandes ergibt das Peracetat **92** (*R*_f = 0.25, Toluol/EtOAc 4:1), das nachfolgend in MeOH (5 mL) gelöst wird. Nach der Zugabe von NaOMe (0.5 M in MeOH, 0.5 mL, 0.25 mmol) rührt man 4 h bei Raumtemperatur, neutralisiert anschließend mit saurem Ionentauscher (Amberlite IR 120, H⁺-Form) und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man **38** (190 mg, 89%) als farbloses Pulver.

d) mittels $\text{NaBH}_4/[\text{NiCl}_2(\text{dppp})]$:

Die Desallylierung von **45** (275 mg, 0.75 mmol) in THF/EtOH (4:1, 10 mL) mit NaBH_4 (113 mg, 3 mmol) wird wie unter (c) beschrieben durchgeführt: **38** (182 mg, 85%) als farbloses Pulver.

Schmp. 152-154 °C. — $[\alpha]_{\text{D}} = -40.3$ ($c = 1.12$, MeOH).

Lit.:^[129] Schmp. 160-161 °C. — $[\alpha]_{\text{D}} = -41.8$ ($c = 0.28$, MeOH).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, MeOD): $\delta = 3.37\text{-}3.84$ (m, 8 H, 2-H, 3-H, 5-H, 6-H₂, OCH₃), 3.99 (d, 1 H, 4-H), 4.92 (d, 1 H, 1-H), 6.95-7.00, 7.07-7.11 (2 m, je 2 H, aromatische H); $J_{1,2} = 7.4$, $J_{3,4} = 3.1$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, MeOD): $\delta = 58.6$ (OCH₃), 63.6 (C-6), 71.3 (C-4), 73.4 (C-2), 75.3 (C-3), 78.3 (C-5), 104.7 (C-1), 117.8, 121.0, 153.9, 157.4 (aromatische C).

MS (FD): $m/z = 286$ [M^+].

(60) *(4-Methoxyphenyl)-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-galactopyranosid (94)*:

Zu einer Lösung von Disaccharid **91** (140 mg, 0.23 mmol) in Et₂O (1 mL) wird bei 0 °C zunächst $[\text{NiCl}_2(\text{dppp})]$ (2.5 mg, 4.6 μmol) und dann DIBAL (1 M in THF, 2.3 mL, 2.3 mmol) gegeben. Nach 8 h Rühren unter fortgesetzter Kühlung läßt man die Reaktionsmischung noch weitere 16 h bei Raumtemperatur rühren. Anschließend gibt man zunächst Et₂O (20 mL) und dann Wasser (2 mL) zu, läßt 1 h hydrolysieren und löst die ausgefallenen Aluminate durch Zugabe von Eisessig (1 mL). Daraufhin wird eingeeengt, mit Toluol (3 x 20 mL) nachgedampft und der feste Rückstand mit Pyridin (3 mL) versetzt. Nach Zugabe von Ac₂O (2 mL, 21 mmol) und DMAP (50 mg, 0.41 mmol) wird 4 h bei 40 °C gerührt, MeOH (2 mL) zugegeben, 15 min gerührt und danach mit CH₂Cl₂

(100 mL) verdünnt. Man wäscht mit 2 M HCl (2 x 50 mL), ges. NaHCO₃-Lösung (50 mL) und ges. NaCl-Lösung (50 mL), trocknet (MgSO₄) und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Säulenchromatographie (Toluol/EtOAc 2:1) des erhaltenen Rückstandes ergibt das peracetylierte **94** (134 mg, 78%) als gelben, glasartigen Feststoff, $R_f = 0.15$, Toluol/EtOAc 2:1. — $[\alpha]_D = +5.0$ ($c = 0.97$, CHCl₃).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.00, 2.05, 2.06, 2.08, 2.13, 2.15, 2.20$ (7 s, je 3 H, 7 CH₃), 3.65-3.69 (m, 1 H, 5^b-H), 3.77 (s, 3 H, OCH₃), 3.80-3.82 (m, 1 H, 5^a-H), 3.86 (t, 1 H, 5^b-H), 4.10 (d, 2 H, 6^b-H₂), 4.16 (d, 1 H, 4^a-H), 4.31 (dd, 1 H, 6^b-H_a), 4.38 (dd, 1 H, 6^b-H_b), 4.48 (d, 1 H, 1^b-H), 4.85 (d, 1 H, 1^a-H), 4.95 (dd, 1 H, 3^a-H), 5.02 (dd, 1 H, 3^b-H), 5.25-5.35 (m, 2 H, 2^{a,b}-H), 5.38 (d, 1 H, 4^b-H), 6.78-6.83, 6.93-6.98 (2 m, je 2 H, aromatische H); $J_{1a,2a} = 7.9$, $J_{2a,3a} = 10.2$, $J_{3a,4a} = 3.1$, $J_{5a,6a(a)} = 7.0$, $J_{5a,6a(b)} = 4.9$, $J_{6a,6a} = 11.8$, $J_{1b,2b} = 7.9$, $J_{2b,3b} = 10.6$, $J_{3b,4b} = 3.4$ Hz.

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 20.6, 20.7, 20.8$ (7 CH₃), 55.6 (OCH₃), 61.3 (C-6^b), 63.2 (C-6^a), 66.8 (C-4^b), 68.5 (C-2^b), 69.0 (C-2^a), 70.6 (C-3^b, C-5^b), 72.5 (C-5^a), 73.1 (C-3^a), 74.0 (C-4^a), 100.3 (C-1^a), 101.8 (C-1^b), 114.4, 118.6, 151.1, 155.5 (aromatische C), 169.2, 169.5, 170.2, 170.4, 170.5 (7 COMe).

MS (FD): $m/z = 743$ [(M+H)⁺].

(61) (4-Methoxyphenyl)-(β -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)- β -D-galactopyranosid (**95**):

Das Peracetat **94** (134 mg, 0.18 mmol) wird in MeOH (5 mL) gelöst, mit NaOMe (0.5 M in MeOH, 0.2 mL, 0.1 mmol) versetzt und 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Neutralisation mit saurem Ionentauscher (Amberlite IR 120, H⁺-Form) wird abfiltriert, eingengt und der Rückstand chromatographisch (CH₂Cl₂/MeOH 3:1) gereinigt: **95** (72 mg, 90%) als amorphen Feststoff, $R_f = 0.14$, CH₂Cl₂/MeOH 3:1. — $[\alpha]_D = -34.7$ ($c = 0.97$, H₂O).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, D_2O): $\delta = 3.60\text{-}3.68$ (m, 2 H, 2^b-H , 3^b-H), $3.69\text{-}3.72$ (m, 1 H, 5^b-H), $3.75\text{-}3.81$ (m, 3 H, 6^a-H_a , 6^b-H_2), 3.82 (s, 3 H, OCH_3), $3.83\text{-}3.91$ (m, 4 H, 2^a-H , 3^a-H , 5^a-H , 6^a-H_b), 3.92 (dd, 1 H, 4^b-H), 4.24 (bd, 1 H, 4^a-H), 4.64 (d, 1 H, 1^b-H), $4.94\text{-}5.01$ (m, 1 H, 1^a-H), $6.96\text{-}7.02$, $7.11\text{-}7.16$ (2 m, je 2 H, aromatische H); $J_{1b,2b} = 7.4$, $J_{3b,4b} = 3.3$, $J_{4b,5b} = 0.6$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 58.7$ (OCH_3), 63.2 ($\text{C-}6^a$), 63.8 ($\text{C-}6^b$), 71.5 ($\text{C-}4^b$), 73.9 ($\text{C-}2^a$), 74.3 ($\text{C-}2^b$), 75.6 ($\text{C-}3^b$), 75.9 ($\text{C-}3^a$), 77.3 ($\text{C-}5^a$), 78.0 ($\text{C-}5^b$), 79.8 ($\text{C-}4^a$), 104.6 ($\text{C-}1^a$), 107.1 ($\text{C-}1^b$), 117.9 , 121.2 , 153.8 , 157.6 (aromatische C).

MS (ESI): $m/z = 471.2$ [$(\text{M}+\text{Na})^+$].

(62) (4-Methoxyphenyl)-(3,6-di-O-allyl- β -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-(3,6-di-O-allyl- β -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-3,6-di-allyl-O- β -D-galactopyranosid (**96**):

Zu einer Lösung von Trisaccharid **72** (390 mg, 0.34 mmol) in MeOH (15 mL) wird LiOH \cdot H $_2$ O (570 mg, 13.6 mmol) gegeben und anschließend 16 h unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abkühlen filtriert man und neutralisiert mit saurem Ionentauscher (Amberlite IR 120, H $^+$ -Form). Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand säulenchromatographisch aufgetrennt (Toluol/EtOAc 1:1): **96** (266 mg, 92%) als gelber Sirup, $R_f = 0.21$, Toluol/EtOAc 1:1. — $[\alpha]_D = -11.5$ ($c = 1.04$, CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.70\text{-}3.30$ (b, 4 H, 4 OH), 3.36 (dd, 1 H, 3^c-H), 3.39 (dd, 1 H, 3^b-H), 3.47 (dd, 1 H, 3^a-H), $3.48\text{-}3.63$ (m, 3 H, 5^{a-c}-H), $3.54\text{-}3.88$ (6^{a-c}-H_2), 3.73 (m, 1 H, 2^c-H), 3.75 (s, 3 H, OCH_3), $3.82\text{-}4.40$ (m, 12 H, 6 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 3.87 (m, 1 H, 2^b-H), 3.96 (m, 1 H, 4^c-H), 4.01 (m, 1 H, 4^b-H), 4.03 (m, 1 H, 2^a-H), 4.10 (d, 1 H, 4^a-H), 4.34 (d, 1 H, 1^c-H), 4.37 (d, 1 H, 1^b-H), 4.68 (d, 1 H, 1^a-H), $5.13\text{-}5.37$ (m, 12 H, 6 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), $5.82\text{-}6.03$ (m, 6 H, 6 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), $6.76\text{-}6.80$, $6.99\text{-}7.05$ (2 m, je 2 H,

aromatische H); $J_{1a,2a} = 7.8$, $J_{2a,3a} = 9.0$, $J_{3a,4a} = 2.9$, $J_{1b,2b} = 8.0$, $J_{2b,3b} = 8.9$, $J_{3b,4b} = 3.2$,
 $J_{1c,2c} = 7.9$, $J_{2c,3c} = 9.4$, $J_{3c,4c} = 3.2$ Hz.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 55.6$ (OCH_3), 66.7 (C-4^c), 68.8, 69.0, 69.2 (C-6^{a-c}),
71.1, 72.1, 72.4, 72.5 (6 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 71.3 (C-2^a), 71.9 (C-2^b), 72.8 (C-2^c), 73.6, 73.7,
73.8 (C-5^{a-c}), 76.0 (C-4^a), 77.3 (C-4^b), 80.2, 80.3, 80.5 (C-3^{a-c}), 102.6 (C-1^a), 105.6
(C-1^b), 106.1 (C-1^c), 116.7, 116.8, 117.3, 117.4, 117.8, 118.3 (6 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 134.2,
134.5, 134.6, 134.8 (6 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 114.5, 118.9, 151.3, 155.4 (aromatische C).

MS (FD): $m/z = 851$ [M^+]. — $\text{C}_{43}\text{H}_{62}\text{O}_{17}$ (850.95): ber. C 60.69, H 7.34, gef. C 60.53, H
7.24.

- (63) (4-Methoxyphenyl)-[(3,6-di-O-allyl- β -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)]₃-3,6-di-O-allyl- β -D-galactopyranosid (**97**):

Die Abspaltung der Acylschutzgruppen von Tetrasaccharid **76** (440 mg, 0.3 mmol) mit LiOH·H₂O (630 mg, 15.0 mmol) erfolgt wie unter (62) beschrieben. Chromatographie (Toluol/EtOAc 1:2) des erhaltenen Rückstandes liefert das 2,4-OH-freie **97** (295 mg, 90%) als gelben Sirup, $R_f = 0.26$, Toluol/EtOAc 1:2. — $[\alpha]_D = +3.4$ ($c = 0.98$, CHCl₃).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.80$ -3.15 (b, 5 H, 5 OH), 3.32-3.40 (m, 3 H, 3^{b-d}-H), 3.43-3.52 (m, 3 H, 3^a-H, 2 5-H), 3.54-3.69 (m, 6 H, 2 5-H, 6^{a-d}-H_a), 3.72-3.85 (m, 10 H, 2^{b-d}-H, 6^{a-d}-H_b, OCH₃), 3.92-4.08 (m, 12 H, 2^a-H, 4^{b-d}-H, 4 CH₂CH=CH₂), 4.10 (d, 1 H, 4^a-H), 4.17-4.42 (m, 9 H, 1-H, 4 CH₂CH=CH₂), 4.32 (d, 1 H, $J_{1,2} = 7.8$ Hz, 1-H), 4.37 (d, 1 H, $J_{1,2} = 7.6$ Hz, 1-H), 4.68 (d, 1 H, 1^a-H), 5.13-5.38 (m, 16 H, 8 CH₂CH=CH₂), 5.81-6.03 (m, 8 H, 8 CH₂CH=CH₂), 6.77-6.83, 6.99-7.05 (2 m, je 2 H, aromatische H); $J_{1a,2a} = 7.8$, $J_{3a,4a} = 3.0$ Hz.

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 55.6$ (OCH₃), 66.6 (C-4^d), 69.0, 69.1 (C-6^{a-d}), 71.1, 72.3, 72.4, 72.5 (8 CH₂CH=CH₂), 71.4 (C-2^a), 72.0, 72.6, 72.8 (C-2^{b-d}), 73.4, 73.5, 73.7, 73.8 (C-5^{a-d}), 75.6 (C-4^a), 76.9, 77.8 (C-4^{b,c}), 80.1, 80.2, 80.4 (C-3^{a-d}), 102.5 (C-1^a), 105.3, 105.8, 106.1 (C-1^{b-d}), 116.3, 116.8, 117.1, 117.3, 117.6, 117.8, 118.1, 118.4 (8 CH₂CH=CH₂), 134.1, 134.4, 134.6, 134.8 (8 CH₂CH=CH₂), 114.4, 118.9, 151.2, 155.3 (aromatische C).

MS (ESI): $m/z = 1116.5$ [(M+Na)⁺].

(64) (4-Methoxyphenyl)-[(3,6-di-O-allyl- β -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)]₅-3,6-di-O-allyl- β -D-galactopyranosid (**98**):

Hexasaccharid **80** (1.0 g, 0.47 mmol) wird mit LiOH·H₂O (1.38 g, 33 mmol) entsprechend Versuch (62) entschützt. Säulenchromatographie (CH₂Cl₂/MeOH 20:1) des Rückstandes ergibt **98** (660 mg, 89%) als farblosen Hartschaum, $R_f = 0.21$, CH₂Cl₂/MeOH 20:1. — $[\alpha]_D = +10.8$ ($c = 0.72$, CHCl₃).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.80$ -3.15 (b, 7 H, 7 OH), 3.27-3.34 (m, 5 H, 3^{b-f}-H), 3.38-3.60 (m, 13 H, 3^a-H, 5^{a-f}-H, 6^{a-f}-H_a), 3.63-3.80 (m, 14 H, 2^{b-f}-H, 6^{a-f}-H_b, OCH₃), 3.84-4.01 (m, 18 H, 2^a-H, 4^{b-f}-H, 6 CH₂CH=CH₂), 4.06 (d, 1 H, 4^a-H), 4.10-4.23 (m, 8 H, 4 CH₂CH=CH₂), 4.24-4.34 (m, 9 H, 1^{b-f}-H, 2 CH₂CH=CH₂), 4.62 (d, 1 H, 1^a-H), 5.05-5.30 (m, 24 H, 12 CH₂CH=CH₂), 5.75-5.95 (m, 12 H, 12 CH₂CH=CH₂), 6.71-6.76, 6.93-6.99 (2 m, je 2 H, aromatische H); $J_{1a,2a} = 7.7$, $J_{3a,4a} = 3.0$ Hz.

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 55.6$ (OCH₃), 66.7 (C-4^f), 68.7, 68.9, 69.0, 69.2 (C-6^{a-f}), 71.1, 72.0, 72.3, 72.4, 72.5, 72.7, 72.8 (12 CH₂CH=CH₂), 71.4, 71.9, 72.7, 72.8, 72.9 (C-2^{a-f}), 73.4, 73.6, 73.7, 73.8 (C-5^{a-f}), 75.4, 76.0, 76.5, 77.2, 77.9 (C-4^{a-c}), 80.2, 80.3, 80.5 (C-3^{a-f}), 102.6 (C-1^a), 105.2, 105.4, 105.6, 106.0, 106.4 (C-1^{b-f}), 116.7, 116.8, 116.9, 117.2, 117.3, 117.8, 118.1 (12 CH₂CH=CH₂), 134.1, 134.5, 134.7, 134.8 (12 CH₂CH=CH₂), 114.4, 119.0, 151.2, 155.4 (aromatische C).

MS (ESI): $m/z = 1600.4$ [(M+Na)⁺]. — C₇₉H₁₁₆O₃₂ (1577.77): ber. C 60.14, H 7.41; gef. C 59.79, H 7.21.

- (65) (4-Methoxyphenyl)-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-(2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-galactopyranosid (**99**):

Eine Lösung von Trisaccharid **96** (170 mg, 0.2 mmol) in THF/EtOH (4:1, 5 mL) wird bei 0 °C mit [NiCl₂(dppp)] (1.3 mg, 2.4 μ mol) und NaBH₄ (90 mg, 2.4 mmol) versetzt und 24 h bei dieser Temperatur gerührt. Danach gibt man Et₂O (10 mL) und H₂O (2 mL) zu und rührt 1 h. Nach der Zugabe von Eisessig (0.5 mL) wird nochmals 15 min gerührt und anschließend im Vakuum eingengt. Der Rückstand wird zunächst mit Toluol (3 x 10 mL) nachgedampft und anschließend in Pyridin (4 mL) aufgenommen, mit Ac₂O (5 mL, 53.6 mmol) und DMAP (50 mg, 0.41 mmol) versetzt und 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin wird die Mischung mit CH₂Cl₂ (100 mL) verdünnt und mit 2 M HCl (2 x 50 mL) und ges. NaHCO₃-Lösung (50 mL) gewaschen, getrocknet (MgSO₄) und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Nach säulenchromatographischer Auftrennung (Toluol/EtOAc 1:1) des Rückstandes kann so das peracetylierte Trisaccharid **99** (155 mg, 75%) als farbloser Sirup erhalten werden, $R_f = 0.24$, Toluol/EtOAc 1:1. — $[\alpha]_D = +12.6$ ($c = 0.98$, CHCl₃).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.98, 2.04, 2.05, 2.07, 2.08, 2.11, 2.12, 2.17, 2.18, 2.20$ (10 s, je 3 H, 10 CH₃), 3.77 (s, 3 H, OCH₃), 3.78-3.85 (m, 2 H, 5^{a,c}-H), 4.08-4.19 (m, 5 H, 4^b-H, 6^b-H_a, 6^c-H₂), 4.25-4.48 (m, 3 H, 6^a-H₂, 6^b-H_b), 4.43 (d, 1 H, 1^b-H), 4.50 (d, 1 H, 1^c-H), 4.82 (d, 1 H, 1^a-H), 4.91 (dd, 1 H, 3^b-H), 4.95 (dd, 1 H, 3^a-H), 5.02 (dd, 1 H, 3^c-H), 5.11 (dd, 1 H, 2^b-H), 5.19 (dd, 1 H, 2^c-H), 5.32 (m, 1 H, 2^a-H), 5.37 (d, 1 H, 4^c-H), 6.78-6.83, 6.93-6.98 (2 m, je 2 H, aromatische H); $J_{1a,2a} = 7.9$, $J_{2a,3a} = 10.5$, $J_{3a,4a} = 3.1$, $J_{1b,2b} = 7.7$, $J_{2b,3b} = 10.4$, $J_{3b,4b} = 3.0$, $J_{1c,2c} = 7.9$, $J_{2c,3c} = 10.3$, $J_{3c,4c} = 3.5$ Hz.

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 20.6, 20.7, 20.8$ (10 CH₃), 55.6 (OCH₃), 61.3 (C-6^c), 63.4 (C-6^{a,b}), 66.9 (C-4^c), 68.6 (C-2^c), 69.0, 69.1 (C-2^{a,b}), 70.7, 70.8 (C-3^c, C-5^c), 72.3 (C-5^{a,b}), 73.0, 73.2 (C-3^{a,b}), 73.6, 73.8 (C-4^{a,b}), 100.5 (C-1^a), 101.5, 101.6 (C-1^{b,c}), 114.4, 118.8, 151.1, 155.6 (aromatische C), 169.2, 169.5, 170.2, 170.4, 170.5, 170.7 (10 COMe).

MS (FD): $m/z = 1030$ [M⁺].

(66) (4-Methoxyphenyl)-(β -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-(β -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)- β -D-galactopyranosid (**100**):

Das Peracetat **99** (149 mg, 0.15 mmol) wird in MeOH (5 mL) gelöst, mit NaOMe (0.5 M in MeOH, 0.2 mL, 0.1 mmol) versetzt und 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Neutralisation mit saurem Ionentauscher (Amberlite IR 120, H⁺-Form) wird abfiltriert und im Vakuum eingeeengt. Durch chromatographische Aufreinigung (CH₂Cl₂/MeOH 1:1) des Rückstandes erhält man das OH-freie **100** (77 mg, 84%) als farblosen Feststoff, $R_f = 0.51$, CH₂Cl₂/MeOH 1:1. — $[\alpha]_D = -5.9$ ($c = 0.5$, H₂O).

¹H-NMR (300 MHz, D₂O): $\delta = 3.58$ - 3.74 (m, 5 H, 2^{b,c}-H, 3^c-H, 5^{b,c}-H), 3.76 - 3.8 (m, 5 H, 3^b-H, 2 6-H₂), 3.82 (s, 3 H, OCH₃), 3.83 - 3.88 (m, 5 H, 2^a-H, 3^a-H, 5^a-H, 6-H₂), 3.91 (d, 1 H, 4^c-H), 4.19 (d, 1 H, 4^b-H), 4.24 (m, 1 H, 4^a-H), 4.61 (d, 1 H, 1^c-H), 4.69 (d, 1 H, 1^b-H), 4.95 - 5.02 (m, 1 H, 1^a-H), 6.96 - 7.02 , 7.11 - 7.16 (2 m, je 2 H, aromatische H); $J_{1b,2b} = 7.8$, $J_{3b,4b} = 3.0$, $J_{1c,2c} = 7.4$, $J_{2c,3c} = 10.0$, $J_{3c,4c} = 2.9$ Hz.

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 58.6$ (OCH₃), 63.3 , 63.4 , 63.8 (C-6^{a-c}), 71.5 (C-4^c), 73.9 (C-2^a), 74.2 (C-2^c), 74.7 (C-2^b), 75.6 (C-3^c), 76.0 , 76.1 (C-3^{a,b}), 77.3 , 77.4 (C-5^{a,b}), 78.0 (C-5^c), 80.0 (C-4^b), 80.3 (C-4^a), 104.5 (C-1^a), 107.2 , 107.3 (C-1^{b,c}), 117.9 , 121.1 , 153.8 , 157.6 (aromatische C).

MS (FD): $m/z = 633$ [(M+Na)⁺].

(67) (4-Methoxyphenyl)-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-[(2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-galactopyranosyl)]₄-(1 \rightarrow 4)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-galactopyranosid (**101**):

Hexasaccharid **98** (80 mg, 50 μ mol) wird mit DIBAL (1 M in THF, 1.3 mL, 1.3 mmol) und [NiCl₂(dppp)] (0.6 mg, 1 μ mol) wie in Versuch (60) beschrieben desallyliert und anschließend acetyliert. Die chromatographische Auftrennung (Toluol/EtOAc 1:2) des Rückstandes liefert das Peracetat **101** (30 mg, 32%) als farblosen Sirup, $R_f = 0.12$, Toluol/EtOAc 1:2. — $[\alpha]_D = +15.6$ ($c = 0.5$, CHCl₃).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.99, 2.03, 2.04, 2.06, 2.08, 2.11, 2.11, 2.12, 2.15, 2.16, 2.17, 2.18$ (19 s, je 3 H, 19 CH₃), 3.63-3.68 (m, 4 H, 5^{b-e}-H), 3.76 (s, 3 H, OCH₃), 3.79-3.85 (m, 2 H, 5^{a,f}-H), 4.06-4.24 (m, 11 H, 4^{a-e}-H, 6^{b-e}-H_a, 6^f-H₂), 4.29-4.48 (m, 11 H, 1^{b-f}-H, 6^a-H₂, 6^{b-e}-H_b), 4.81 (d, 1 H, 1^a-H), 4.85-4.93 (m, 4 H, 3^{b-e}-H), 4.95 (dd, 1 H, 3^a-H), 5.01 (dd, 1 H, 3^f-H), 5.02-5.13 (m, 4 H, 2^{b-e}-H), 5.21 (dd, 1 H, 2^f-H), 5.30 (m, 1 H, 2^a-H), 5.37 (d, 1 H, 4^f-H), 6.78-6.82, 6.91-6.96 (2 m, je 2 H, aromatische H); $J_{1a,2a} = 8.0, J_{2a,3a} = 10.4, J_{3a,4a} = 3.5, J_{3f,4f} = 3.0$ Hz.

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 20.6, 20.8, 20.9$ (19 CH₃), 55.6 (OCH₃), 61.3 (C-6^f), 63.0, 63.4, 63.5 (C-6^{a-e}), 66.8 (C-4^f), 68.6, 68.8, 69.1 (C-2^{a-f}), 70.7 (C-3^f, C-5^f), 72.1, 72.3, 73.1, 73.5, 73.9 (C-3^{a-e}, C-4^{a-e}, C-5^{a-e}), 100.4 (C-1^a), 101.3, 101.5, 101.8 (C-1^{b-e}), 114.4, 118.8, 151.2, 155.6 (aromatische C), 169.4, 169.6, 170.4, 170.5, 170.8, 171.0, 171.1 (19 COMe).

MS (ESI): $m/z = 1918$ [(M+Na)⁺].

(68) (4-Methoxyphenyl)-[$(\beta$ -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)] $_5$ - β -D-galactopyranosid (**102**):

Das Peracetat **101** (30 mg, 16 μ mol) wird entsprechend Versuch (66) deacetyliert. Durch chromatographische Aufreinigung ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ 6:6:1) des Rückstandes erhält man das OH-freie **102** (15 mg, 85%) als farblosen Feststoff, $R_f = 0.31$, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ 6:6:1.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, D_2O): $\delta = 3.56\text{-}3.80$ (m, 23 H, $2^{\text{b-f}}$ -H, $3^{\text{b-f}}$ -H, $5^{\text{b-f}}$ -H, 4 6-H $_2$), 3.81 (s, 3 H, OCH_3), 3.83-3.88 (m, 7 H, 2^{a} -H, 3^{a} -H, 5^{a} -H, 2 6-H $_2$), 3.90 (d, 1 H, 4^{f} -H), 4.16 (bs, 4 H, $4^{\text{b-e}}$ -H), 4.23 (bs, 1 H, 4^{a} -H), 4.59 (d, 1 H, 1^{f} -H), 4.62-4.65 (d, 1 H, $1^{\text{b-e}}$ -H), 4.94-5.01 (m, 1 H, 1^{a} -H), 6.96-7.01, 7.10-7.15 (2 m, je 2 H, aromatische H); $J_{1\text{f},2\text{f}} = 7.4$, $J_{3\text{f},4\text{f}} = 2.9$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 58.7$ (OCH_3), 63.3, 63.4, 63.6, 63.8 (C-6 $^{\text{a-f}}$), 71.4 (C-4 $^{\text{f}}$), 73.9 (C-2 $^{\text{a}}$), 74.2, 74.6 (C-2 $^{\text{b-f}}$), 75.6, 76.0, 76.1 (C-3 $^{\text{a-f}}$), 77.3, 77.4, 78.0 (C-5 $^{\text{a-f}}$), 80.0, 80.2, 80.4 (C-4 $^{\text{a-e}}$), 104.5 (C-1 $^{\text{a}}$), 107.1 (C-1 $^{\text{b-f}}$), 117.9, 121.1, 153.7, 157.6 (aromatische C).

MS (ESI): $m/z = 1119.6$ [(M+Na) $^+$].

(69) (4-Methoxyphenyl)-[(3-O-allyl-6-O-benzyl- β -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)] $_3$ -3-O-allyl-6-O-benzyl- β -D-galactopyranosid (**103**):

Tetrasaccharid **75** (577 mg, 0.34 mmol) wird mittels $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (580 mg, 13.8 mmol) nach Versuch (62) von den Esterschutzgruppen befreit. Chromatographie ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 40:1) des erhaltenen Rückstandes ergibt das 2,4-OH-freie **103** (400 mg, 90%) als farblosen Hartschaum, $R_f = 0.45$, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 20:1. — $[\alpha]_{\text{D}} = +2.1$ ($c = 1.14$, CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.20-2.80 (b, 5 H, 5 OH), 3.34-3.45 (m, 4 H, $3^{\text{a-d}}$ -H), 3.41-3.50 (m, 6 H, 2 5-H) 3.53-3.73 (m, 6 H, 2 5-H, $6^{\text{a-d}}$ -H_a), 3.75 (s, 3 H, OCH_3), 3.76-3.95 (m, 7 H, $2^{\text{b-d}}$ -H, $6^{\text{a-d}}$ -H_b), 3.97 (d, 1 H, $J_{3,4}$ = 3.4 Hz, 4-H), 4.00 (d, 1 H, $J_{3,4}$ = 3.1 Hz, 4-H), 4.02 (d, 1 H, $J_{3,4}$ = 3.3 Hz, 4-H), 4.06 (dd, 1 H, 2^{a} -H), 4.11 (d, 1 H, 4^{a} -H), 4.17-4.32 (m, 8 H, 4 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.34-4.39 (m, 3 H, $1^{\text{b-d}}$ -H), 4.40-4.55 (m, 8 H, 4 CH_2Ph), 4.69 (d, 1 H, 1^{a} -H), 5.15-5.35 (m, 8 H, 4 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.85-6.02 (m, 4 H, 4 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.76-6.80, 7.00-7.45, 7.17-7.30 (3 m, 24 H, aromatische H); $J_{1\text{a},2\text{a}}$ = 7.7, $J_{2\text{a},3\text{a}}$ = 9.7, $J_{3\text{a},4\text{a}}$ = 3.1 Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): δ = 55.6 (OCH_3), 66.6 (C-4^{d}), 68.8, 69.0, 69.3 ($\text{C-6}^{\text{a-d}}$), 71.1, 72.3, 72.4 (4 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 71.4 (C-2^{a}), 72.0, 72.7, 72.9 ($\text{C-2}^{\text{b-d}}$), 73.1, 73.2, 73.4 (CH_2Ph), 73.5, 73.6, 73.7, 73.9 ($\text{C-5}^{\text{a-d}}$), 75.5 (C-4^{a}), 76.9, 77.9 ($\text{C-4}^{\text{b-d}}$), 80.1, 80.3, 80.5 ($\text{C-3}^{\text{a-d}}$), 102.5 (C-1^{a}), 105.3, 106.1, 106.4 ($\text{C-1}^{\text{b-d}}$), 117.3, 117.8, 117.9, 118.3 (4 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 134.1, 134.4, 134.5, 134.9 (4 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 114.5, 118.9, 127.5, 127.6, 127.7, 127.8, 128.3, 138.0, 138.2, 138.4, 151.2, 155.4 (aromatische C).

MS (ESI): m/z = 1315.6 [(M-H+Na)⁺].

- (70) (4-Methoxyphenyl)-(2,3,4-tri-O-acetyl-6-O-benzyl- β -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-[(2,3-di-O-acetyl-6-O-benzyl- β -D-galactopyranosyl)]₂-(1 \rightarrow 4)-2,3-di-O-acetyl-6-O-benzyl- β -D-galactopyranosid (**104**):

Die Abspaltung der Allylgruppen aus Tetrasaccharid **103** (183 mg, 0.14 mmol) erfolgt mit DIBAL (1 M in THF, 1.9 mL, 1.9 mmol) und [NiCl₂(dppp)] (1.8 mg, 3 μ mol) wie in Versuch (60) beschrieben. Säulenchromatographie (Toluol/EtOAc 2:1) des Rückstandes ergibt das acetylierte **104** (165 mg, 78%) als farblosen Sirup, $R_f = 0.16$, Toluol/EtOAc 2:1. — $[\alpha]_D = -14.3$ ($c = 0.28$, CHCl₃).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.97, 1.99, 2.02, 2.06, 2.08, 2.10, 2.15, 2.19$ (9 s, je 3 H, 9 CH₃), 3.38-3.41 (m, 2 H, 6^d-H₂), 3.44-3.52 (m, 2 H, 6-H₂), 3.53-3.59 (m, 2 H, 5^{b,c}-H), 3.65-3.70 (m, 2 H, 6-H₂), 3.74 (s, 3 H, OCH₃), 3.75-3.81 (m, 4 H, 5^{a,d}-H, 6^a-H₂), 4.12 (d, 1 H, $J_{3,4} = 3.0$ Hz, 4-H), 4.15 (bs, 2 H, 2 4-H), 4.27-4.31, 4.42-4.46 (2 m, je 3 H, CH₂Ph), 4.44-4.46 (m, 1 H, 1-H), 4.51 (d, 1 H, 1^d-H), 4.56, 4.64 (2 d, je 1 H, CH₂Ph), 4.59 (d, 1 H, $J_{1,2} = 7.5$ Hz, 1-H), 4.85 (d, 1 H, 1^a-H), 4.91-5.03 (m, 4 H, 3^{a-d}-H), 5.07-5.14 (m, 2 H, 2^{b,c}-H), 5.25 (dd, 1 H, 2^d-H), 5.30 (m, 1 H, 2^a-H), 5.47 (d, 1 H, 4^d-H), 6.74-6.78, 6.94-6.99, 7.15-7.39 (3 m, 24 H, aromatische H); $J_{1a,2a} = 7.9$, $J_{2a,3a} = 10.2$, $J_{1d,2d} = 7.9$, $J_{2d,3d} = 10.5$, $J_{3d,4d} = 3.4$ Hz.

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 20.6, 20.7$ (9 CH₃), 55.6 (OCH₃), 67.2 (C-6^d), 67.4 (C-4^d), 68.7 (C-2^d), 69.1, 69.2, 69.8 (C-6^{a-c}), 69.6 (C-2^{a-c}), 71.0 (C-3^d), 71.8, 72.0 (C-4, C-5^d), 73.2, 73.3, 73.6 (C-3^{a-c}, 2 C-4, C-5^{b,c}), 74.4 (C-5^a), 100.4 (C-1^a), 100.4, 101.2, (C-1^{b,c}), 101.6 (C-1^d), 114.5, 118.5, 127.3, 127.4, 127.5, 127.6, 127.8, 127.9, 128.0, 128.3, 128.4, 128.6, 137.5, 138.8, 151.3, 155.4 (aromatische C), 169.4, 169.6, 170.0, 170.1 (9 COMe).

MS (ESI): $m/z = 1534.6$ [(M+Na)⁺].

(71) (4-Methoxyphenyl)-[$(\beta$ -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-]₃- β -D-galactopyranosid (**105**):

Zu einer Lösung des acetylierten **104** (114 mg, 75 μ mol) in AcOH (puriss., 3 mL) gibt man Pd-C (10%, 120 mg) und läßt anschließend 5 h unter einer H₂-Atmosphäre (1 bar) rühren. Danach wird durch Kieselgur filtriert, im Vakuum eingeeengt und mit Toluol (3 x 50 mL) nachgedampft. Nach Aufnehmen des Rückstandes in MeOH (3 mL) wird NaOMe (0.5 m in MeOH, 0.2 mL, 0.1 mmol) zugegeben und 6 h gerührt. Die Lösung wird anschließend mit saurem Ionentauscher (Amberlite IR120) neutralisiert und filtriert. Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum ergibt das ungeschützte Tetrasaccharid **105** (52 mg, 90%) in analytisch reiner Form als farblosen Feststoff, $R_f = 0.18$, CH₂Cl₂/MeOH/H₂O 12:6:1. —

¹H-NMR (300 MHz, D₂O): $\delta = 3.58$ - 3.80 (m, 13 H, 2^{b-d}-H, 3^{b-d}-H, 5^{b-d}-H, 2 6-H₂), 3.82 (s, 3 H, OCH₃), 3.83- 3.89 (m, 7 H, 2^a-H, 3^a-H, 5^a-H, 2 6-H₂), 3.91 (d, 1 H, 4^d-H), 4.16- 4.18 (m, 2 H, 4^{b,c}-H), 4.24 (bs, 1 H, 4^a-H), 4.60 (d, 1 H, 1^d-H), 4.65, 4.67 (2 d, je 1 H, 1^{b,c}-H), 4.93- 5.00 (m, 1 H, 1^a-H), 6.96- 7.01 , 7.11- 7.16 (2 m, je 2 H, aromatische H); $J_{1b,2b} = J_{1c,2c} = 8.0$, $J_{1d,2d} = 7.3$, $J_{3d,4d} = 2.6$ Hz.

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 58.6$ (OCH₃), 63.2, 63.3, 63.5, 63.8 (C-6^{a-d}), 71.4 (C-4^d), 73.8 (C-2^a), 74.2 (C-2^d), 74.6, 74.7 (C-2^{b,c}), 75.6 (C-3^d), 75.9 (C-3^a), 76.0, 76.1 (C-3^{b,c}), 77.2, 77.3, 77.9 (C-5^{a-d}), 80.0, 80.2, 80.4 (C-4^{a-c}), 104.8 (C-1^a), 107.2 (C-1^{b-d}), 117.8, 121.1, 153.8, 157.5 (aromatische C).

MS (ESI): $m/z = 795.3$ [(M+Na)⁺].

IV Literaturverzeichnis

- [1] J. Lehmann, *Kohlenhydrate: Chemie und Biologie*, 2. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1996**.
- [2] *Carbohydrates: Structure and Function* (Hrsg.: J. Preiss), Vol. 3 der Reihe *The Biochemistry of Plants* (Hrsg.: P. K. Stumpf, E. E. Conn), Acad. Press, New York, **1980**.
- [3] *Carbohydrates* (Hrsg.: J. Preiss), Vol. 14 der Reihe *The Biochemistry of Plants*, (Hrsg.: P. K. Stumpf, E. E. Conn), Acad. Press, New York, **1986**.
- [4] *The Polysaccharides, Vol. 1* (Hrsg.: G. O. Aspinall), Acad. Press, New York, **1982**.
- [5] a) D. Voet, J. G. Voet, *Biochemie*, VCH, Weinheim, **1992**, S. 249-251, S.457-481.
b) L. Stryer, *Biochemie*, 5. Aufl., Spektrum-Verlag, Heidelberg, **1990**, S. 467-485.
- [6] Lit.^[1], S. 186-193, S. 263-326.
- [7] Lit.^[1], S. 161-186.
- [8] A. Varki, *Glycobiology* **1993**, 3, 97-130.
- [9] T. Feizi, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **1993**, 3, 701-710.
- [10] C. R. Bertozzi, *Chem. Biol.* **1995**, 2, 703-708.
- [11] R. A. Dwek, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 683-720.
- [12] H. Lis, N. Sharon, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 637-674.
- [13] E. A. Simanek, G. J. McGarvey, J. A. Jablonowski, C.-H. Wong, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 833-862.
- [14] Lit.^[1], S. 200-218.
- [15] B. Alberts, D. Bray, J. Lewis, M. Raff, K. Roberts, J. D. Watson, *Molekularbiologie der Zelle*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, **1990**, S. 981-996.
- [16] Lit.^[1], S. 223-256.
- [17] Lit.^[1], S. 155-159.
- [18] a) W. Mackie, R. D. Preston in *Algal Physiology and Biochemistry* (Hrsg.: W. D. P. Stewart), Blackwell, London, **1974**, S. 40-85.
b) E. Percival in *The Carbohydrates: Chemistry and Biochemistry*, 2nd Ed., Vol. 2B, Acad. Press, New York, **1970**, S. 537-568.

- c) Lit.^[1], S. 171-174.
- ^[19] a) D. A. Rees, E. R. Morris, D. Thom, J. K. Madden in Lit.^[4a], Kap. 5.
b) E. R. Morris, D. A. Rees, G. Robinson, *J. Mol. Biol.* **1980**, *138*, 349-362.
c) I. T. Norton, D. M. Goodall, K. R. Austen, E. R. Morris, D. A. Rees, *Biopolymers* **1986**, *25*, 1009-1029.
- ^[20] a) G. O. Aspinall in Lit.^[2], S. 474-500.
b) A. Bacic, P. J. Harris, B. A. Stone in Lit.^[3], S. 297-371.
c) K. Keegstra, K. W. Talmadge, W. D. Bauer, P. Albersheim, *Plant Physiol.* **1973**, *51*, 188-196.
d) M. McNeil, A. G. Darvill, S. C. Fry, P. Albersheim, *Ann. Rev. Biochem.* **1984**, *53*, 625-663.
- ^[21] a) M. T. Al-Kaisey, K. C. B. Wilkie, *Carbohydr. Res.* **1992**, *227*, 147-161.
b) M. C. Jarvis, D. C. Apperley, *Plant Physiol.* **1990**, *92*, 61-65.
- ^[22] a) E. A. Davis, C. Derouet, C. Herve du Penhoat, C. Morvan, *Carbohydr. Res.* **1990**, *197*, 205-215.
b) F. Goubet, C. Morvan, *Plant Cell Physiol.* **1993**, *34*, 1297-1303.
c) R. Girault, F. Bert, C. Rihouey, A. Jauneau, C. Morvan, M. Jarvis, *Int. J. Biol. Macromolecules* **1997**, *21*, 179-188.
- ^[23] a) B. J. H. Stevens, R. S. Selvendran, *Carbohydr. Res.* **1984**, *128*, 321-333.
b) P. Massiot, X. Rouau, J.-F. Thibault, *Carbohydr. Res.* **1988**, *172*, 229-242.
- ^[24] J. M. Labavitch, L. E. Freeman, P. Albersheim, *J. Biol. Chem.* **1976**, *251*, 5904-5910.
- ^[25] a) S. Eda, K. Kato, *Agric. Biol. Chem.* **1978**, *42*, 2253-2257.
b) S. Eda, K. Miyabe, Y. Akiyama, A. Onishi, K. Kato, *Carbohydr. Res.* **1986**, *159*, 205-216.
- ^[26] a) R. Pressey, *Plant Physiol.* **1983**, *71*, 132-135.
b) R. Pressey, D. S. Himmelsbach, *Carbohydr. Res.* **1984**, *127*, 356-359.
- ^[27] R. Toman, S. Karacsonyi, V. Kovacik, *Carbohydr. Res.* **1972**, *25*, 371-378.
- ^[28] L. A. Crawshaw, J. S. G. Reid, *Planta* **1984**, *160*, 449-454.
- ^[29] a) D. A. Brant in Lit.^[2], S. 425-472.
b) V. S. R. Rao, P. K. Qasba, P. V. Balaji, R. Chandrasekaran, *Conformation of*

- Carbohydrates*, Harwood Acad. Publ., Amsterdam, **1998**, S. 191-220.
- [30] P. R. Sundararajan, V. S. R. Rao, *Biopolymers* **1970**, *9*, 1239-1247.
- [31] D. A. Rees, W. E. Scott, *J. Chem. Soc. B* **1971**, 469-479.
- [32] B. A. Burton, D. A. Brant, *Biopolymers* **1983**, *22*, 1769-1792.
- [33] F. Tanaka, Y. Mizoguchi, Y. Shuto, K. Okamura, K. Ogawa, T. Koshijima, *Mokuzai Kenkyu Shiryo* **1986**, *22*, 37-45 [*Chem. Abstr.* **1987**, *107*, 35367e].
- [34] C. A. Duda, E. S. Stevens, J. S. G. Reid, *Macromolecules* **1991**, *24*, 431-435.
- [35] G. Rappenecker, P. Zugenmaier, *Carbohydr. Res.* **1981**, *89*, 11-19.
- [36] a) G. Wenz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 851-870; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 803-822.
b) J. Szejtli, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1743-1753.
- [37] a) F. Cramer, *Einschlußverbindungen*, Springer, Berlin, **1954**.
b) W. Saenger, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 343-361; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 344-362.
c) R. J. Bergeron in *Inclusion Compounds, Vol.3* (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol), Acad. Press, London, **1984**, S. 391-443.
- [38] a) J. Szejtli in *Inclusion Compounds, Vol.3* (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol), Acad. Press, London, **1984**, S. 331-339.
b) J. Szejtli, *Cyclodextrin Technology*, Kluwer Acad., Dordrecht, **1988**.
c) J. Szejtli in *Cyclodextrins* (Hrsg.: J. Szejtli, T. Osa), *Vol. 3* der Reihe *Comprehensive Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. MacNicol, F. Vögtle, J.-M. Lehn), Pergamon, Oxford, **1996**, S. 603-614.
d) A. R. Hedges, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2035-2044.
- [39] a) R. Breslow, S. D. Dong, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1997-2011.
b) K. Takahashi, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2013-2033.
- [40] S. A. Nepogodiev, J. F. Stoddard, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1959-1976.
- [41] a) D. Sibilska, E. Smolkova-Keulemansova in *Inclusion Compounds, Vol.3* (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol), Acad. Press, London, **1984**, S. 229-243.
b) A. Harada, B. Zsardon in *Cyclodextrins* (Hrsg.: J. Szejtli, T. Osa), *Vol. 3* der

- Reihe *Comprehensive Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. MacNicol, F. Vögtle, J.-M. Lehn), Pergamon, Oxford, **1996**, S. 573-585.
- [42] A. R. Khan, P. Forgo, K. J. Stine, V. T. D'Souza, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1977-1996.
- [43] Y. Takahashi, T. Ogawa, *Carbohydr. Res.* **1987**, *164*, 277-296.
- [44] Y. Takahashi, T. Ogawa, *Carbohydr. Res.* **1987**, *169*, 127-149.
- [45] S. A. Nepogodiev, J. F. Stoddard, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1919-1958.
- [46] T. Nakagawa, K. Ueno, M. Kashiwa, J. Watanabe, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 1921-1924.
- [47] a) M. Mori, Y. Ito, T. Ogawa, *Carbohydr. Res.* **1989**, *192*, 131-146.
b) M. Mori, Y. Ito, T. Ogawa, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 1273-1276.
c) M. Mori, Dissertation (Japn.), University of Tokyo, **1991**.
- [48] a) K. Fujita, H. Shimada, K. Ohta, Y. Nogami, K. Nasu, T. Koga, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1783-1784; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1621-1622.
b) Y. Nagami, K. Nasu, T. Koga, K. Ohta, K. Fujita, S. Immel, H. J. Lindner, G. E. Schmitt, F. W. Lichtenthaler, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1987-1991; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1899-1902.
- [49] a) F. W. Lichtenthaler, S. Immel, *Tetrahedron: Asymmetry*, **1994**, *5*, 2045-2060.
b) S. Immel, Dissertation, TH Darmstadt, **1995**.
- [50] a) F. M. Richards, *Ann. Rev. Biophys. Bioeng.* **1977**, *6*, 151-176.
b) F. M. Richards, *Carlsberg. Res. Commun.* **1979**, *44*, 47-63.
c) M. L. Conolly, *J. Appl. Cryst.* **1983**, *16*, 548-558.
d) M. L. Conolly, *Science* **1983**, *221*, 709-713.
- [51] a) H. Paulsen, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 184-201; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 155-170.
b) R. R. Schmidt, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 213-236; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 212-235.
c) S. H. Khan, O. Hindsgaul, *Molecular Glycobiology* **1994**, 206-229.
d) D. M. Whitfield, S. P. Douglas, *Glycoconjugate J.* **1996**, *13*, 5-17.
e) G.-J. Boons, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 1095-1121.

- f) G. H. Veeneman in *Carbohydrate Chemistry* (Hrsg.: G.-J. Boons), Blackie Acad. and Prof., London, **1998**, S. 98-174.
- g) G.-J. Boons in Lit.^[51f], S. 175-222.
- [52] K. Toshima, K. Tatsuda, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1503-1501.
- [53] W. Koenigs, E. Knorr, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1901**, *34*, 1503-1531.
- [54] P. J. Garegg, P. Ossowski, *Acta Chem. Scand.* **1983**, *B37*, 249-250.
- [55] B. Helferich, K. Weis, *Chem. Ber.* **1956**, *89*, 314-321.
- [56] R. U. Lemieux, J. I. Hayami, *Can. J. Chem.* **1965**, *43*, 2162-2173.
- [57] H. Paulsen, O. Lockhoff, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3102-3114.
- [58] C. A. A. van Boeckel, T. Beetz, A. C. Kock-van Dalen, H. van Bekkum, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1987**, *106*, 596-598.
- [59] a) T. Mukaiyama, Y. Murai, S. Shoda, *Chem. Lett.* **1981**, 431-438.
b) K. C. Nicolaou, T. J. Caulfield, H. Kataoka, *Carbohydr. Res.* **1990**, *202*, 177-191.
- [60] a) K. Suzuki, H. Maeta, T. Matsumoto, G. Tsuchihashi, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 3571-3574.
b) K. C. Nicolaou, C. W. Hummel, Y. Iwabuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3126-3128.
c) K. C. Nicolaou, N. J. Bockovich, D. R. Carcanague, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8843-8844.
- [61] R. R. Schmidt, *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 1257-1270.
- [62] R. R. Schmidt in *Modern Methods in Carbohydrate Synthesis* (Hrsg.: S. H. Khan, R. A. O'Neill), Harwood Acad. Publ., Amsterdam **1996**, S. 20-54.
- [63] J. Dahmén, T. Frejd, G. Magnusson, G. Noori, *Carbohydr. Res.* **1983**, *114*, 328-330.
- [64] S. Hanessian, J. Banoub, *Carbohydr. Res.* **1977**, *59*, 261-267.
- [65] T. Ogawa, K. Beppu, S. Nakabayashi, *Carbohydr. Res.* **1981**, *93*, C6-C9.
- [66] T. Norberg in *Modern Methods in Carbohydrate Synthesis* (Hrsg.: S. H. Khan, R. A. O'Neill), Harwood Acad. Publ., **1996**, Amsterdam, S. 82-106.
- [67] H. Lönn, *Carbohydr. Res.* **1985**, *139*, 115-121.
- [68] M. Nilsson, T. Norberg, *Carbohydr. Res.* **1988**, *183*, 71-82.

- [69] P. Fügedi, P. J. Garegg, *Carbohydr. Res.* **1986**, *149*, C9-C12.
- [70] G. H. Veeneman, S. H. van Leeuwen, J. H. van Boom, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 1331-1334.
- [71] a) D. Kahne, S. Walker, Y. Cheng, D. van Engen, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6881-6882.
b) J. Gildersleeve, A. Smith, K. Sakurai, S. Raghavan, D. Kahne, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6176-6182.
- [72] I. Alonso, N. Khair, M. Martín-Lomas, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1477-1480.
- [73] a) Y. Ichikawa, G. C. Look, C.-H. Wong, *Anal. Biochem.* **1992**, *202*, 215-238.
b) C.-H. Wong, R. L. Halcomb, Y. Ichikawa, T. Kajimoto, *Angew. Chem.* **1995**, *105*, 453-474; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 412-432.
c) C.-H. Wong, R. L. Halcomb, Y. Ichikawa, T. Kajimoto, *Angew. Chem.* **1995**, *105*, 569-593; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 521-546.
d) V. Kren, J. Thiem, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 463-473.
- [74] a) G. C. Look, C.-H. Wong, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 4253-4256.
b) W. H. Binder, H. Kählig, W. Schmid, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 10407-10418.
c) A. Trincone, E. Pagnotta, G. Sodano, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 1415-1416.
d) K. Fukase, T. Yasukochi, Y. Suda, M. Yoshida, S. Kusomoto, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 6763-6766.
e) C. Unverzagt, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2507-2510; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2350-2353.
- [75] a) J.-M. Wieruszewski, J.-C. Michalski, J. Montreuil, G. Strecker, J. Peter-Katalinic, H. Egge, H. van Halbeek, J. H. G. M. Mutsaers, J. F. G. Vliegthart, *J. Biol. Chem.* **1987**, *262*, 6650-6657.
b) K. Nath, A. K. Chakraborty, *Carbohydr. Res.* **1987**, *161*, 91-96.
- [76] E. J. C. Curtis, J. K. N. Jones, *Can. J. Chem.* **1965**, *43*, 2508-2511.
- [77] a) M. E. Chacón-Fuertes, M. Martín-Lomas, *Carbohydr. Res.* **1975**, *43*, 51-56.
b) D. D. Cox, E. K. Metzner, E. J. Reist, *Carbohydr. Res.* **1978**, *62*, 245-252.
- [78] a) P. A. J. Gorin, *Carbohydr. Res.* **1982**, *101*, 13-20.
b) J. D. Fontana, J. H. Duarte, M. Iacomini, P. A. J. Gorin, *Carbohydr. Res.* **1982**, *108*, 221-228.

- c) A. Rashid, W. Mackie, *Carbohydr. Res.* **1992**, 227, 147-155.
- d) H. Ohtake, T. Iimori, S. Ikegami, *Synlett* **1998**, 1420-1421.
- [79] a) G. Vic, J. J. Hastings, O. W. Howarth, D. H. G. Crout, *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, 7, 709-720.
- b) D. A. MacManus, U. Grabowska, K. Biggadike, M. I. Bird, S. Davies, E. N. Vulfson, T. Gallagher, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1999**, 295-305.
- [80] a) H. A. El-Shenawy, C. Schuerch, *Carbohydr. Res.* **1984**, 131, 227-238.
- b) H. A. El-Shenawy, C. Schuerch, *Carbohydr. Res.* **1984**, 131, 239-246.
- [81] B. Fraser-Reid, U. E. Udong, Z. Wu, H. Ottosson, J. R. Merrit, C. S. Rao, C. Roberts, R. Madsen, *Synlett* **1992**, 927-942.
- [82] P. Kovác, R. B. Taylor, *Carbohydr. Res.* **1987**, 167, 153-157.
- [83] a) C. A. A. van Boeckel, T. Beetz, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 2775-3778.
- b) P. Kovác, C. P. J. Glaudemans, W. Guo, T. C. Wong, *Carbohydr. Res.* **1985**, 140, 299-311.
- [84] P. M. Collins, M. H. Ali, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 4517-4520.
- [85] a) G. Excoffier, M. Paillet, M. Vignon, *Carbohydr. Res.* **1985**, 136, C10-C11.
- b) G. Bonas, G. Excoffier, M. Paillet, M. Vignon, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1989**, 108, 259-261.
- [86] a) M. Nishizawa, H. Imagawa, Y. Kan, H. Yamada, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 5551-5454.
- b) M. Nishizawa, H. Imagawa, K. Kubo, Y. Kan, H. Yamada, *Synlett.* **1992**, 447-448.
- c) M. Nishizawa, H. Imagawa, E. Morikuni, S. Hatakeyama, H. Yamada, *Chem. Pharm. Bull.* **1994**, 42, 1365-1366.
- [87] a) S. A. Nepogodiev, G. Gattuso, J. F. Stoddard in *Proceedings Eighth International Symposium on Cyclodextrins*, Budapest, 1996 (Hrsg.: J. Szejtli, L. Szente), Kluwer Acad., Dordrecht, **1996**, S. 89-94.
- b) P. R. Ashton, S. J. Cantrill, G. Gattuso, S. Menzer, S. A. Nepogodiev, A. N. Shipway, J. F. Stoddard, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1299-1314.
- [88] P. R. Ashton, C. L. Brown, S. Menzer, S. A. Nepogodiev, J. F. Stoddard, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 580-591.

- [⁸⁹] P. M. Collins, M. H. Ali, *Abstracts Eighth European Carbohydrate Symposium (EUROCARB VIII)*, Sevilla, Spanien, **1995**, S. A-93.
- [⁹⁰] a) S. Houdier, P. J. A. Vottéro, *Carbohydr. Res.* **1993**, *248*, 377-384.
b) S. Houdier, P. J. A. Vottéro, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 365-367; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 354-356.
- [⁹¹] a) L. V. Backinowsky, S. A. Nepogodiev, N. K. Kochetkov, *Carbohydr. Res.* **1989**, *185*, C1-C3.
b) N. K. Kochetkov, S. A. Nepogodiev, L. V. Backinowsky, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 139-150.
c) L. V. Backinowsky, S. A. Nepogodiev, N. K. Kochetkov, *Bioorgan. Khim* **1988**, *14*, 1122-1124.
d) S. A. Nepogodiev, L. V. Backinowsky, N. K. Kochetkov, *Mendeleev Commun.* **1993**, 170.
e) S. A. Nepogodiev, L. V. Backinowsky, N. K. Kochetkov, *Russ. Chem. Bull.* **1993**, *42*, 1418-1422.
- [⁹²] J. C. Jacquinet, P. Sinäy, *Tetrahedron* **1979**, *35*, 365-371.
- [⁹³] M. L. Wolfrom, A. Thompson, *Methods Carbohydr. Chem.* **1963**, *2*, 211-213.
- [⁹⁴] a) T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*, 2. Aufl., Wiley, New York, **1991**.
b) F. Guibe, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 13509-13556.
- [⁹⁵] a) S. David, S. Hanessian, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 643-663.
b) J. Staněk, *Top. Curr. Chem.* **1990**, *154*, 209-256.
c) T. B. Grindley, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1998**, *53*, 17-142.
- [⁹⁶] a) P. Kovác, C. P. J. Glaudemans, *Carbohydr. Res.* **1985**, *142*, 158-164.
b) S. David, A. Thieffry, A. Veyrières, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1981**, 1796-1801.
- [⁹⁷] A. K. Ray, U. B. Maddali, A. Roy, N. Roy, *Carbohydr. Res.* **1990**, *197*, 93-100.
- [⁹⁸] H. Qin, T. B. Grindley, *J. Carbohydr. Chem.* **1996**, *15*, 95-108.
- [⁹⁹] P. J. Garegg, H. Hultberg, S. Wallin, *Carbohydr. Res.* **1982**, *108*, 97-101.
- [¹⁰⁰] Die Galactosyl-Donoren **27 - 32** wurden nach den folgenden Vorschriften dargestellt:

- a) **27**: R. R. Schmidt, M. Stumpp, *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, 1249-1256.
- b) **28**: K. P. R. Kartha, H. J. Jennings, *J. Carb. Chem.* **1990**, 9, 777-781.
- c) **29**: W. A. Szarek, G. Gryniewicz, B. Doboszewski, G. W. Hay, *Chem. Lett.* **1984**, 1751-1754.
- d) **30**: N. Khair, M. Martin-Lomas, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 7017-7021.
- e) **31** und **32**: L. Yan, D. Kahne, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9239-9248.
- ^[101] a) M. L. Milat, P. A. Zollo, P. Sinaÿ, *Carbohydr. Res.* **1980**, 100, 263-273.
- b) C. Augé, A. Veyrières, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1979**, 1825-1832.
- ^[102] P. H. Seeberger, M. Eckhardt, C. E. Gutteridge, S. J. Danishefsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10064-10072.
- ^[103] C. Thompson, M. Ge, D. Kahne, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1237-1244.
- ^[104] a) S. Mehta, M. Pinto in *Modern Methods in Carbohydrate Synthesis* (Hrsg.: S. H. Khan, R. A. O'Neill), Harwood Acad. Publ., Amsterdam, **1996**, S. 125.
- b) P. J. Garreg, P. Konradsson, I. Kvanstrom, T. Norberg, S. C. T. Svensson, B. Wigilius, *Acta Chem. Scand. B* **1985**, 39, 655-667.
- c) W. Wang, F. Kong, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 5744-5745.
- ^[105] A. Harreus, H. Kunz, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 717-730.
- ^[106] O. Kanie, F. Barresi, Y. Ding, J. Labbe, A. Otter, L. S. Forsberg, B. Ernst, O. Hindsgaul, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2912-2915; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2721-2722.
- ^[107] a) R. Johansson, B. Samuelsson, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1984**, 201-202.
- b) T. Fukuyama, A. A. Laird, L. M. Hotchkiss, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 6291-6292.
- ^[108] S. Chandrasekhar, G. Sumithra, J. S. Yadav, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 1645-1646.
- ^[109] Z. Zhang, G. Magnusson, *Carbohydr. Res.* **1996**, 295, 41-55.
- ^[110] Z. Zhang, G. Magnusson, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 2383-2393.
- ^[111] F. Goto, T. Ogawa, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 5099-5102.
- ^[112] P. J. Garegg, H. Hultberg, S. Oscarson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1982**, 2395-2397.
- ^[113] Y.-M. Zhang, J.-M. Mallet, P. Sinaÿ, *Carbohydr. Res.* **1992**, 236, 73-88.

- [114] S. Immel, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [115] C. Foces-Foces, A. Alemany, M. Barnabé, M. Martín-Lomas, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 3502-3506.
- [116] J. Kihlberg, T. Frejd, K. Jansson, G. Magnusson, *Carbohydr. Res.* **1986**, *152*, 113-130.
- [117] R. Kakarla, R. G. Dulina, N. T. Hatzenbuehler, Y. W. Hui, M. J. Sofia, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8347-8349.
- [118] R. Boss, R. Scheffold, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 578-579; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 588.
- [119] E. J. Corey, W. Suggs, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 3224.
- [120] R. A. W. Johstone, A. H. Wilby, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 129-170.
- [121] a) G. A. Olah, S. C. Narang, B. G. B. Gupta, R. Malhotra, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 1247-1251.
b) A. Kamal, E. Laxman, N. V. Rao, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 371-372.
- [122] a) C. C. Price, W. H. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1773.
b) J. Gigg, R. Gigg, *J. Chem. Soc. C* **1966**, 82-86.
- [123] T. Bieg, W. Szeja, *J. Carbohydr. Chem.* **1985**, *4*, 441-446.
- [124] T. Taniguchi, K. Ogasawara, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1137-1139; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1136-1137.
- [125] a) H. Imai, T. Nishiguchi, K. Fukuzumi, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 1622-1627.
b) T. Nishiguchi, K. Tachi, K. Fukuzumi, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 237-240.
c) C. Masters, A. A. Kiffer, J. P. Visser, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1357-1364.
- [126] U. Ellervik, G. Magnusson, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 9314-9322.
- [127] a) C. Herve du Penhoat, V. Michon, R. Goldberg, *Carbohydr. Res.* **1987**, *165*, 31-42.
b) M. H. J. Keenan, P. S. Belton, J. A. Matthew, S. J. Howson, *Carbohydr. Res.* **1985**, *138*, 168-170.
- [128] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 3. Aufl., Thieme-Verlag, Stuttgart, **1992**, S.166-167.
- [129] U. Murukata, T. Ogawa, *Carbohydr. Res.* **1992**, *235*, 95-114.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Markus Oberthür
geboren am 21.04.1970 in Darmstadt
verheiratet

Bildungsweg

08/1976-06/1980	Friedrich-Ebert-Grundschule, Griesheim
08/1980-05/1989	Lichtenberg-Gymnasium, Darmstadt
05/1989	Zeugnis der allgemeinen Hochschulreife
06/1989-09/1990	Grundwehrdienst
10/1990- 09/1995	Studium der Chemie an der Technischen Universität Darmstadt
04/1992	Diplom-Vorexamen
02/1995	Diplom-Hauptexamen
03/1995-09/1995	Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. Dr. h.c. F. W. Lichtenthaler: <i>Differenziert blockierte Glycosyl-Donoren zum Aufbau $\beta(1\rightarrow4)$-verknüpfter Galactooligosaccharide</i>
seit 10/1995	Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. Dr. h.c. F. W. Lichtenthaler
seit 04/1996	Wissenschaftlicher Assistent in den organisch-chemischen Praktika

Darmstadt, 1. November 1999

Markus Oberthür
Alicenstr. 20a
64293 Darmstadt

Darmstadt, 1. November 1999

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, daß ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Markus Oberthür