

• 研究论文 •

## 以 *N*-乙酰基-5-*N*,4-*O*-噁唑烷酮保护的唾液酸对甲基苯硫苷给体合成神经节苷脂 GM<sub>3</sub> 三糖甲苷衍生物

陈力<sup>a</sup> 梁芬芬<sup>a</sup> 许美凤<sup>a,b</sup> 邢国文<sup>\*,a</sup> 邓志威<sup>b</sup>

(<sup>a</sup>北京师范大学化学学院 北京 100875)

(<sup>b</sup>北京师范大学分析测试中心 北京 100875)

**摘要** 详细研究了 *N*-乙酰基-5-*N*,4-*O*-噁唑烷酮保护的唾液酸对甲基苯硫苷给体 **1** 与四种苄基或苯甲酰基保护的半乳糖甲苷二醇的唾液酸化反应, 以较高的产率(72%~89%)得到了相应的唾液酸化产物,  $\alpha/\beta=(1.6\sim 2.0):1$ . 在此基础上, 以乳糖为原料通过 7 步反应以 19% 的总产率制得了 2,3,6,2',6'-五-*O*-苯甲酰基- $\beta$ -乳糖甲苷 **17**, 使用唾液酸给体 **1** 将化合物 **17** 唾液酸化, 成功地得到神经节苷脂 GM<sub>3</sub> 三糖甲苷衍生物 **18**, 产率 68%,  $\alpha/\beta=1.6:1$ .

**关键词** 唾液酸; 神经节苷脂 GM<sub>3</sub>; 糖苷化; 噁唑烷酮

## Synthesis of the Methyl Glycoside of Ganglioside GM<sub>3</sub> Trisaccharide Derivative with *N*-Acetyl-5-*N*,4-*O*-Oxazolidinone Protected *p*-Toluenethiosialoside

Chen, Li<sup>a</sup> Liang, Fenfen<sup>a</sup> Xu, Meifeng<sup>a,b</sup> Xing, Guowen<sup>\*,a</sup> Deng, Zhiwei<sup>b</sup>

(<sup>a</sup> Department of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875)

(<sup>b</sup> Analytical and Testing Center, Beijing Normal University, Beijing 100875)

**Abstract** The coupling reaction of *N*-acetyl-5-*N*,4-*O*-oxazolidinone protected *p*-toluenethiosialoside **1**, with four kinds of benzyl or benzoyl protected methyl galactoside diols was deeply studied, which showed  $\alpha$ -selectivity with  $\alpha/\beta=1.6\sim 2.0$  and afforded the corresponding sialylation products in high yields (72%~89%). Based on these results, a methyl 2,3,6,2',6'-penta-*O*-benzyl- $\beta$ -lactoside **17** was prepared from lactose with 7 steps in a 19% total yield. Sialylation of compound **17** with donor **1** successfully produced the methyl glycoside ganglioside GM<sub>3</sub> trisaccharide derivative in a 68% yield and  $\alpha/\beta=1.6:1$ .

**Keywords** sialic acid; ganglioside GM<sub>3</sub>; glycosylation; oxazolidinone

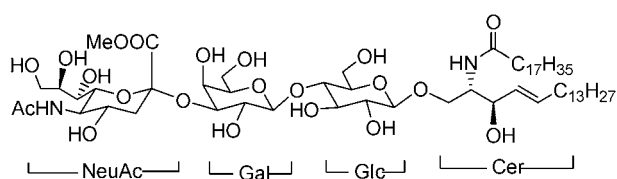
神经节苷脂 GM<sub>3</sub> ( $\alpha$ -Neu5Ac-(2,3)- $\beta$ -Gal-(1,4)- $\beta$ -Glc-(1,1)-Cer) 的结构如 Scheme 1 所示. 它是由三糖残基[为唾液酸(NeuAc)、半乳糖(Gal)和葡萄糖(Glc)]与神经酰胺(Cer)相结合而成的一种复杂的酸性糖脂<sup>[1]</sup>. 研究表明在许多肿瘤细胞表面, 如小细胞肺癌细胞和黑色素瘤细胞, 某些含有唾液酸的糖脂分子被过分表达, 但是在正常组织中它们的含量很少或者几乎不表达, 这些化合物

包括神经节苷脂 GM<sub>3</sub>, GM<sub>2</sub>, GM<sub>1</sub>, GD<sub>3</sub> 和 GD<sub>2</sub> 等<sup>[2]</sup>. 分离 GM<sub>3</sub> 并将其与免疫载体偶联制备肿瘤疫苗是近年来人们较为关注的研究领域之一<sup>[3,4]</sup>. 另外, GM<sub>3</sub> 不仅是合成更加复杂的神经节苷脂同系物 GM<sub>1</sub>, GM<sub>2</sub>, GD<sub>3</sub> 等的中间体<sup>[1]</sup>, 同时也是合成其重要衍生物 deacetyl-, lyso-, deacetyl-lyso-GM<sub>3</sub> 等的前体<sup>[5]</sup>.

\* E-mail: gwxing@bnu.edu.cn

Received November 5, 2008; revised January 12, 2009; accepted February 24, 2009.

国家自然科学基金(No. 20502002)和北京市教育委员会共建项目专项资助项目.



Scheme 1

GM<sub>3</sub> 全合成的关键问题之一是  $\alpha$ -构型的唾液酸基半乳糖苷( $\alpha$ -Neu5Ac-(2,3)-Gal)的构建, 已经有若干研究小组使用化学法<sup>[6~10]</sup>或酶法<sup>[4,11]</sup>报道了 GM<sub>3</sub> 的全合成。就化学合成而言, Gal 糖基受体以 OBn 为保护基最为常见, 最初的唾液酸化糖基给体采用卤原子(如 Br 和 Cl)作为离去基团, 但唾液酸化的产率较低(25%~34%),  $\alpha/\beta$  较差(1:1.2~1:2.6)<sup>[6]</sup>。随后的十几年里, 唾液酸亚磷酸乙酯是研究最多的糖基给体之一, 糖苷化的产率和  $\alpha$  选择性都有不同程度的提高(产率: 30%~86%,  $\alpha/\beta=1.2\sim 9.0$ )<sup>[7]</sup>; 另外, 也报道了以黄原酸乙酯为离去基团, 仅得到  $\alpha$ -构型的唾液酸化产物, 反应产率: 25%~61%<sup>[7a,8]</sup>。Gal 糖基受体以酰基做保护基的研究较少, 反应结果依酰基保护基的不同而存在较大差异。如: Hashimoto 等<sup>[7c]</sup>研究表明, 如果 Gal 糖基受体以 OBz 为保护基, 同样使用唾液酸亚磷酸乙酯为糖基给体, 糖苷化的产率很低(16%); Kondo<sup>[9]</sup>以唾液酸 3 位含有苯硫基辅助基团的唾液酸氯苷为糖基给体, 与 Gal 糖环 6 位以 Piv 为保护基的乳糖衍生物反应, 唾液酸化产率较高(72%), 没有见到  $\beta$ -异构体的生成, 但该反应的反应温度较高(60 °C)。值得注意的是, 近来 Li 等<sup>[10]</sup>报道了以唾液酸 *N*-苯基三氟乙酰亚胺酯为糖基给体, 6 位 TBDPS 保护的 Gal 衍生物为糖基受体, 糖苷化反应的产率(73%)和  $\alpha$  选择性( $\alpha/\beta=8.4:1$ )都较高, 但该合成策略仍需要较长的反应步骤才能得到 GM<sub>3</sub> 分子。

总的来说, 尽管人们已经使用多种方法对 GM<sub>3</sub> 进行了全合成研究, 但仍然存在一些问题。在酶法合成中利用唾液酸化糖基转移酶等可以高效构建唾液酸与半乳糖之间的  $\alpha$  糖苷键, 但是这些糖苷酶价格昂贵且只能少量合成<sup>[4,11]</sup>。在以上提到的化学法合成中, 各种唾液酸给体大多都是与 3,4-位羟基游离、其它位 OBn 保护的半乳糖二醇受体发生反应, 通常生成的糖苷化产物不能直接与神经酰胺相连接, 而必须通过保护基操作将 OBn 转化为酰基或其他保护基。这是因为 GM<sub>3</sub> 神经酰胺单元中存在着一个双键, 如果采用直接相连接策略, 在最后脱除 OBn 保护基的氢解反应中神经酰胺的双键将被还原。因此, 发展唾液酸给体与酰基(如 OBz)保护的半乳糖受体的糖苷化反应, 可以简化合成策略, 缩短反应步骤; 这方面的文献报道较少, 仍有待于进一步深入

研究。

我们研究小组在以往的研究中, 设计合成了一种新的 *N*-乙酰基-5-*N*,4-*O*-噁唑烷酮保护的唾液酸对甲基苯硫苷给体 **1**, 并成功地将其应用于与各种糖基受体的唾液酸化反应<sup>[12]</sup>。本文详细研究了给体 **1** 与四种 3,4-位羟基游离其它位苯基或苯甲酰基保护的半乳糖甲苷的唾液酸化反应, 并在此基础上制备了苯甲酰基保护的乳糖二醇受体 **17**, 成功地合成了神经节苷脂 GM<sub>3</sub> 三糖甲苷衍生物 **18**。

## 1 结果与讨论

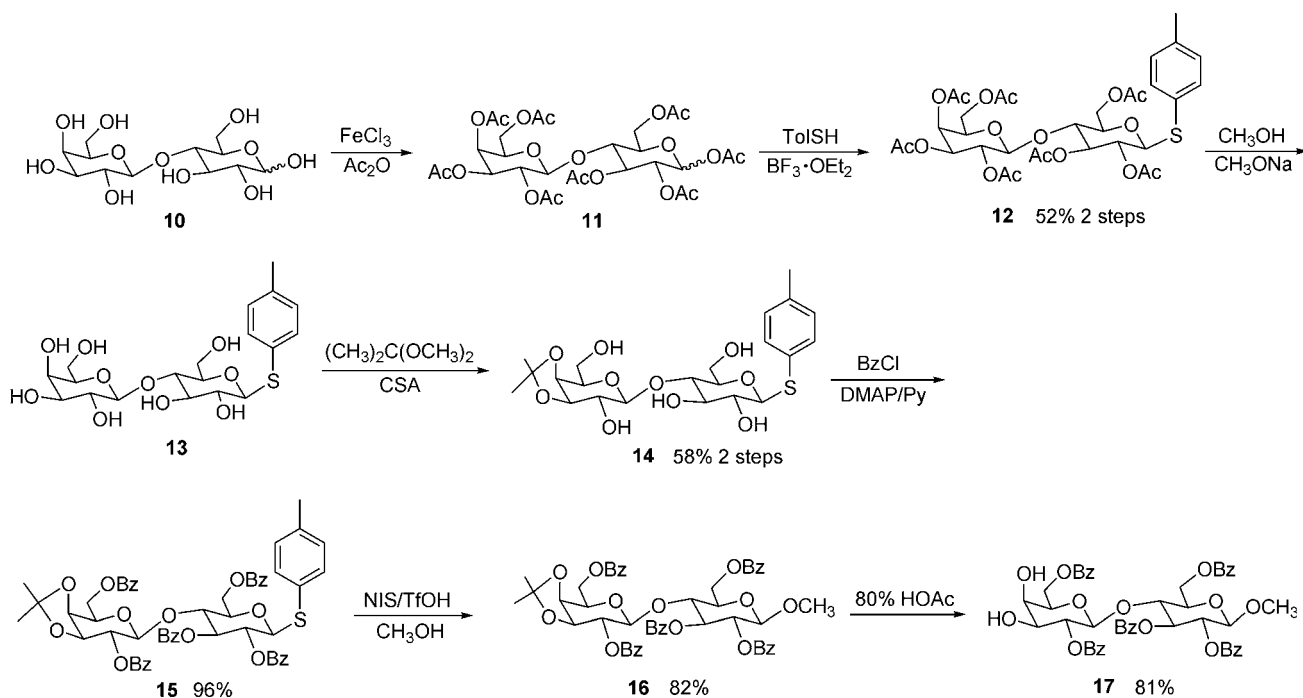
### 1.1 唾液酸给体 **1** 与半乳糖甲苷受体的糖苷化反应

我们曾报道以 *N*-乙酰基-5-*N*,4-*O*-噁唑烷酮保护的唾液酸对甲基苯硫苷 **1** 为糖基给体, 与 2,6-二苄基- $\beta$ -半乳糖甲苷 **2** 反应, 可以较高产率(72%)地得到二糖衍生物 **3**, 并且  $\alpha$ -构型异构体为主产物( $\alpha/\beta=1.8:1$ )<sup>[12]</sup>。本文进一步研究显示, 以 2,6-二苄基- $\alpha$ -半乳糖甲苷 **4** 为糖基受体发生唾液酸化反应, 实验结果与 **2** 类似。在此基础上, 我们尝试了给体 **1** 与 OBz 保护的半乳糖甲苷二醇受体 **6** 和 **8** 的反应。与文献报道 OBz 保护的半乳糖衍生物唾液酸化产率低相比<sup>[9]</sup>, 高产率地得到了相应的糖苷化产物 **7** 和 **9**, 产率分别为 80%和 89%,  $\alpha/\beta=1.6:1, 2.0:1$  (见表 1)。这表明, 硫苷 **1** 在唾液酸化反应中具有较好的底物适应性, 无论是反应活性较高的 OBn 保护的 Gal 糖基受体, 还是活性较低的 OBz 保护的 Gal 糖基受体, 都可以较高产率地得到唾液酸化产物, 并且 OBz 保护的 Gal 糖基受体的产率较高。

### 1.2 乳糖受体 **17** 的制备与 GM<sub>3</sub> 三糖甲苷衍生物的合成

受以上研究结果的鼓舞, 我们制备了 OBz 保护的乳糖甲苷糖基受体 **17**, 期望能够通过同样的糖苷化方法得到 GM<sub>3</sub> 三糖甲苷衍生物。乳糖受体 **17** 的合成路线见 Scheme 2。以乳糖 **10** 为起始原料, 通过全乙酰化、转化为对甲基苯硫苷、脱除乙酰基三步反应, 得到了  $\beta$ -乳糖对甲基苯硫苷 **13**。

考虑到化合物 **13** 中除 1 号位为硫苷键外, 其它位均连接着一个羟基, 如果要将半乳糖单元 3',4'位有选择性地保护起来, 就需要控制丙酮叉试剂 2,2-二甲氧基丙烷的加入量, 通常加入 1.2 倍的量, 但是反应效果并不理想, 得到的产物并不如预期的单一, 而是有很多产物点, 且比例相差不大。进一步研究显示<sup>[13]</sup>, 如果以 2,2-二甲氧基丙烷直接作为溶剂与化合物 **13** 反应, 然后再将所得的产物用混合溶剂[V(甲醇):V(水)=10:1]加热回流处理, 可以得到相对单一的化合物 **14**。另外, 经过优化



Scheme 2

实验条件发现, 将 2,2-二甲氧基丙烷直接作为溶剂时反应体系的 pH 值用樟脑磺酸调至 2~3, 加热回流反应, 可以大为缩短反应时间。

将丙酮叉保护的乳糖硫苷 **14** 进一步苯甲酰化后得到化合物 **15**。将硫苷 **15** 转化为甲苷 **16** 时, 我们采用了糖苷化的方法, 以化合物 **15** 作为糖基给体, 甲醇为糖基受体, 使用 NIS/TfOH 为促进剂, 反应过程中用 TLC 检测发现 1 h 后化合物 **15** 已经完全消失, 并且有新点生成。随后经过柱层析(乙酸乙酯-石油醚为洗脱剂)分离纯化后得到的目标产物却很少。仔细研究发现, 在柱层析过程中, 乙酸乙酯和石油醚体系对目标化合物的溶解性不好, 产物很难从硅胶层析柱上洗脱下来, 改用二氯甲烷为洗脱剂可以较好地解决这一问题, 顺利得到了化合物 **16**, 产率为 82%。脱除化合物 **16** 的丙酮叉保护基需要较高的反应温度, 最终使用体积分数为 80% 的乙酸溶液为溶剂 80 °C 下将半乳糖 3',4' 的羟基游离出来, 得到了苯甲酰基保护的乳糖甲苷二醇受体 **17**。

使用唾液酸给体 **1** 与苯甲酰基保护的半乳糖二醇受体 **8** 同样的糖苷化条件将化合物 **17** 唾液酸化, 顺利得到目标产物 **18**, 产率: 68%; 与半乳糖受体 **8** 的糖苷化反应相比, 反应的  $\alpha$  选择性基本一致( $\alpha/\beta=1.6:1$ )。

### 1.3 唾液酸化产物 $\alpha/\beta$ 构型的确定

测定唾液酸衍生物的  $\alpha/\beta$  构型有许多方法, 如通过核磁共振谱分析唾液酸 H-3eq, H-4 的特征化学位移值等<sup>[4]</sup>。但是有时唾液酸异构体的 H-3eq 的化学位移值区别不明显, 或者难以归属 H-4 的核磁共振峰信号。在本

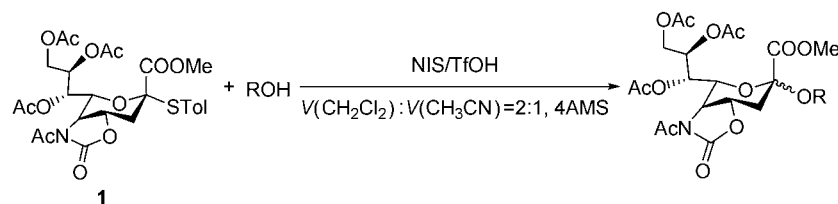
文中, 我们合成的唾液酸糖苷化产物异构体可以通过硅胶柱层析的方法分离, 其  $\alpha/\beta$  构型的测定采用了另外一种方法, 即通过测定偶合常数  $^3J_{C-1, H-3ax}$  来确定 *N*-乙酰基-5-*N*,4-*O*-噁唑烷酮保护的唾液酸糖苷化产物的  $\alpha/\beta$  构型<sup>[15]</sup>。以化合物 **5** 为例, 首先测得糖苷化主产物的偶合常数  $^3J_{C-1, H-3ax}=5.6$  Hz, 即确定其为 **5 $\alpha$** ; 相应地, 另外一个次产物的偶合常数  $^3J_{C-1, H-3ax}=0$  Hz, 即为 **5 $\beta$** 。

总之, 与文献[9]使用唾液酸亚磷酸乙酯与苯甲酰基保护的半乳糖二醇受体反应产率低(16%)相比, *N*-乙酰基-5-*N*,4-*O*-噁唑烷酮保护的唾液酸对甲基苯硫苷 **1** 在唾液酸化反应中具有较好的底物适应性, 无论是反应活性较高的 OBn 保护的 Gal 糖基受体, 还是活性较低的 OBz 保护的 Gal 糖基受体, 都可以较高产率地得到唾液酸化产物(72%~89%), 并且 OBz 保护的 Gal 糖基受体的产率较高。以乳糖为原料, 通过 7 步反应以 19% 的总产率制得了 2,3,6,2',6'-五-苯甲酰基- $\beta$ -乳糖甲苷 **17**。使用唾液酸给体 **1** 将化合物 **17** 唾液酸化, 以 68% 的产率得到了神经节苷脂 GM<sub>3</sub> 三糖甲苷衍生物 **18** ( $\alpha/\beta=1.6:1$ )。在此研究基础上, 进一步合成含神经酰胺单元的 GM<sub>3</sub> 分子正在进行之中。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

所用试剂均为分析纯或化学纯, 无水二氯甲烷和乙腈加氢化钙回流, 而后蒸馏得到; 薄层层析所用硅

表1 唾液酸给体 **1** 与半乳糖/乳糖受体的糖苷化反应Table 1 Glycosylation of sialosyl donor **1** with galactose and lactose acceptors

Entry	Acceptor	Product	Yield ( $\alpha/\beta$ )
1			72% (1.8 : 1)
2			74% (1.7 : 1)
3			80% (1.6 : 1)
4			89% (2.0 : 1)
5			68% (1.6 : 1)

胶板 HSGF<sub>254</sub>, 由烟台市化学工业研究所生产; 柱层析硅胶(200~300 目)由青岛市基意达硅胶试剂厂生产; HRMS-ESI 采用 Brucker Apex IV FTMS 测定; 核磁共振谱采用 Brucker Avance 500 和 Avance III 400 测定, 内标为 TMS 或溶剂残余峰。

## 2.2 2,3,6,2',3',4',6'-七-O-乙酰基-1-S- $\beta$ -D-吡喃乳糖对甲基苯硫苷(**12**)的合成

于 250 mL 茄形瓶中加入醋酸酐 60 mL, FeCl<sub>3</sub> (1.0 g), 冰浴下分批加入乳糖(10.0 g, 27.8 mmol), 加完后冰浴下搅拌 20 min, 撤去冰浴, 升至室温, 反应 3.5 h 后, 旋转蒸发除去大部分醋酸酐和醋酸, 残留物用 200 mL

乙酸乙酯稀释, 饱和食盐水、饱和碳酸氢钠溶液、饱和氯化钠溶液洗涤, 硫酸镁干燥。减压除去溶剂, 真空干燥后得到淡黄色粘稠液体 **11**, 直接用于下步反应。将上述产物溶解于 85 mL 二氯甲烷中, 加入对甲基硫酚(5.45 g), 冰浴搅拌下滴加三氟化硼乙醚(BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>) (7.1 mL), 室温搅拌反应过夜。次日再补加三氟化硼乙醚(7.0 mL), 继续搅拌 12 h 后, 加入 100 mL 二氯甲烷稀释, 分别用饱和 NaHCO<sub>3</sub> 溶液、饱和 NaCl 溶液洗涤, 有机相用无水硫酸镁干燥。柱层析[洗脱液 V(石油醚): V(乙酸乙酯)=3 : 1]纯化后, 再用二氯甲烷-乙醚-石油醚重结晶得无色粒状晶体 **12** [10.8 g, 52% (两步)]. <sup>1</sup>H NMR

(CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz)  $\delta$ : 1.98 (s, 3H), 2.05~2.16 (m, 18H), 2.36 (s, 3H), 3.61~3.64 (m, 1H), 3.75 (t,  $J=9.5$  Hz, 1H), 3.87 (t,  $J=6.9$  Hz, 1H), 4.06~4.15 (m, 3H), 4.48 (d,  $J=7.9$  Hz, 1H), 4.53 (dd,  $J=12.0, 1.8$  Hz, 1H), 4.61 (d,  $J=10.1$  Hz, 1H), 4.88 (t,  $J=9.5$  Hz, 1H), 4.97 (dd,  $J=10.3, 3.4$  Hz, 1H), 5.10~5.13 (m, 1H), 5.22 (t,  $J=9.3$  Hz, 1H), 5.35 (d,  $J=2.9$  Hz, 1H), 7.13 (d,  $J=7.9$  Hz, 2H), 7.39 (d,  $J=8.1$  Hz, 2H); 与文献[16]报道相一致. <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$ : 170.3 (2C), 170.1, 170.0, 169.7, 169.5, 169.0, 138.6, 133.8, 132.5, 129.9, 129.6, 127.7, 101.0, 85.6, 76.7, 76.1, 73.9, 71.0, 70.7, 70.3, 69.1, 66.6, 62.5, 62.1, 60.8, 21.2, 20.8 (2C), 20.7, 20.6 (2C), 20.5.

### 2.3 3',4'-*O*-异亚丙基-1-*S*- $\beta$ -*D*-吡喃乳糖对甲基苯硫苷(14)的合成

将化合物 **12** (2.4 g, 3.2 mmol)溶解到 20 mL 的无水甲醇中, 加入甲醇钠(0.24 g, 4.5 mmol). 室温反应 1 h 后, 加入酸性树脂, 中和溶液 pH 值至中性, 过滤除去树脂, 减压蒸去甲醇, 得白色固体 **13**. 在此固体中加入 2,2-二甲氧基丙烷 10 mL, 再加入樟脑磺酸直到反应体系的 pH 值在 2~3, 加热回流搅拌过夜. 加入 1 mL 三乙胺淬灭反应, 测 pH 为碱性, 搅拌 15 min, 减压蒸去溶剂, 残余物加入甲苯再旋蒸除去溶剂, 重复操作三次以彻底除去三乙胺. 残余物中加入 30 mL 甲醇, 3 mL 水, 加热回流 6 h, 再加入 1 mL 三乙胺淬灭反应, 减压除去溶剂, 残余物柱层析[洗脱液  $V$ (二氯甲烷):  $V$ (甲醇)=35:1]纯化, 再用甲醇-二氯甲烷重结晶, 得白色粉末状固体 **14** [0.92 g, 58%(两步)]. <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>OD, 500 MHz)  $\delta$ : 1.34 (s, 3H), 1.49 (s, 3H), 2.34 (s, 3H), 3.26 (t,  $J=9.3$  Hz, 1H), 3.42~3.47 (m, 2H), 3.52~3.59 (m, 2H), 3.74~3.95 (m, 5H), 4.06 (t,  $J=6.4$  Hz, 1H), 4.20 (d,  $J=5.4$  Hz, 1H), 4.37 (d,  $J=8.3$  Hz, 1H), 4.54 (dd,  $J=9.8, 1.5$  Hz, 1H), 7.15 (d,  $J=7.8$  Hz, 2H), 7.48 (d,  $J=6.8$  Hz, 2H); <sup>13</sup>C NMR (CD<sub>3</sub>OD, 100 MHz)  $\delta$ : 141.4, 136.3, 133.4, 133.0, 113.6, 106.6, 91.9, 83.4, 83.0, 82.9, 80.4, 77.9, 77.6, 77.0, 76.0, 65.0, 64.5, 30.9, 29.1, 23.7; HRMS (ESI) calcd for (M+Na)<sup>+</sup> C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>NaO<sub>10</sub>S 511.1614, found 511.1602.

### 2.4 3',4'-*O*-异亚丙基-2,3,6,2',6'-五-*O*-苯甲酰基-1-*S*- $\beta$ -*D*-吡喃乳糖对甲基苯硫苷(15)的合成

于 25 mL 茄形瓶中加 4 mL 吡啶, 化合物 **14** (543 mg, 1.1 mmol), DMAP (68 mg, 0.56 mmol), 冰浴下加入苯甲酰氯(2.8 mL, 22.2 mmol), 室温搅拌 6 h. 用甲醇淬灭反应, 加入 100 mL 二氯甲烷稀释, 分别用饱和 NaHCO<sub>3</sub> 溶液、饱和 NaCl 溶液洗涤, 有机层用无水 MgSO<sub>4</sub> 干燥. 减压除去溶剂, 残余物用二氯甲烷-石油醚重结晶, 得白色针状晶体 **15** (1.08 g, 96%). <sup>1</sup>H NMR

(CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz)  $\delta$ : 1.27 (s, 3H), 1.54 (s, 3H), 2.26 (s, 3H), 3.64~3.68 (m, 1H), 3.81~3.89 (m, 2H), 4.09~4.14 (m, 2H), 4.22~4.27 (m, 2H), 4.48 (dd,  $J=11.7, 4.9$  Hz, 1H), 4.60 (d,  $J=7.8$  Hz, 1H), 4.68 (d,  $J=11.7$  Hz, 1H), 4.82 (d,  $J=9.8$  Hz, 1H), 5.15 (t,  $J=7.3$  Hz, 1H), 5.39 (t,  $J=9.8$  Hz, 1H), 5.74 (t,  $J=9.3$  Hz, 1H), 6.91 (d,  $J=8.3$  Hz, 2H), 7.30~7.65 (m, 17H), 7.94~8.02 (m, 8H), 8.09 (d,  $J=7.3$  Hz, 2H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$ : 166.0, 165.8, 165.6, 165.2, 164.9, 138.4, 133.7, 133.4, 133.2, 133.1, 133.0, 129.9, 129.86, 129.8, 129.7, 129.6, 129.5, 129.54, 129.5, 129.3, 128.7, 128.4, 128.39, 128.37, 128.1, 127.7, 110.9, 100.2, 85.9, 77.1, 75.4, 73.9, 73.7, 73.1, 71.3, 70.5, 62.8, 27.4, 26.2, 21.2; HRMS (ESI) calcd for (M+Na)<sup>+</sup> C<sub>57</sub>H<sub>52</sub>NaO<sub>15</sub>S 1031.2925, found 1031.2941.

### 2.5 3',4'-*O*-异亚丙基-2,3,6,2',6'-五-*O*-苯甲酰基-1-*O*- $\beta$ -*D*-吡喃乳糖甲苷(16)的合成

于 50 mL 茄形瓶中加入化合物 **15** (700 mg, 0.7 mmol), 再加入无水二氯甲烷 10 mL 和乙腈 5 mL, 加入无水 CH<sub>3</sub>OH (43.4  $\mu$ L, 1.05 mmol), 室温搅拌 1 h 后, 冰浴下搅拌 1 h, 加入 NIS (365 mg, 1.5 mmol), TfOH (62  $\mu$ L, 0.7 mmol). 反应 1 h 后用三乙胺淬灭反应, 加入 150 mL 二氯甲烷稀释, 分别用 20%的 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液、饱和 NaCl 溶液洗涤, 有机层用无水 MgSO<sub>4</sub> 干燥. 减压除去溶剂, 残余物柱层析[洗脱液(二氯甲烷)]纯化得白色固体 **16** (520 mg, 82%). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 1.25 (s, 3H), 1.52 (s, 3H), 3.43 (s, 3H), 3.67 (dd,  $J=11.4, 7.6$  Hz, 1H), 3.79~3.85 (m, 2H), 4.07 (dd,  $J=5.5, 1.5$  Hz, 1H), 4.20~4.28 (m, 3H), 4.48 (dd,  $J=12.1, 4.1$  Hz, 1H), 4.56~4.64 (m, 3H), 5.14 (t,  $J=7.3$  Hz, 1H), 5.42 (t,  $J=8.7$  Hz, 1H), 5.73 (t,  $J=9.4$  Hz, 1H), 7.26~8.11 (m, 25H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$ : 166.0, 165.9, 165.6, 165.3, 164.9, 133.4, 133.3, 133.2, 133.1, 133.0, 130.0, 129.9, 129.84, 129.80, 129.7, 129.6, 129.55, 129.5, 129.4, 129.36, 128.7, 128.5, 128.4, 128.3, 128.1, 101.9, 100.2, 77.1, 75.3, 73.7, 73.2, 73.0, 72.7, 71.9, 71.4, 62.9, 62.6, 57.1, 27.4, 26.2; HRMS (ESI) calcd for (M+Na)<sup>+</sup> C<sub>51</sub>H<sub>48</sub>NaO<sub>16</sub> 939.2840, found 939.2804.

### 2.6 2,3,6,2',6'-五-*O*-苯甲酰基-1-*O*- $\beta$ -*D*-吡喃乳糖甲苷(17)的合成

将化合物 **16** (480 mg, 0.5 mmol)置于 25 mL 茄形瓶中, 加入 5 mL 80%的 HOAc, 80  $^{\circ}$ C 油浴下搅拌反应 7 h. 反应液用 150 mL 二氯甲烷稀释, 饱和 NaHCO<sub>3</sub> 溶液、饱和 NaCl 溶液洗涤, 有机层用无水 MgSO<sub>4</sub> 干燥. 减压除去溶剂, 残余物柱层析[洗脱液  $V$ (石油醚):  $V$ (乙酸乙酯)=2:1]纯化得白色粉末 **17** (370 mg, 81%). <sup>1</sup>H NMR

(CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 3.44 (s, 3H), 3.47 (t,  $J=6.7$  Hz, 1H), 3.58 (dd,  $J=11.4, 6.6$  Hz, 1H), 3.67 (dd,  $J=9.8, 3.5$  Hz, 1H), 3.77 (d,  $J=3.3$  Hz, 1H), 3.81~3.85 (m, 1H), 4.05 (dd,  $J=11.4, 6.5$  Hz, 1H), 4.16 (t,  $J=9.5$  Hz, 1H), 4.50~4.63 (m, 4H), 5.24 (dd,  $J=9.6, 7.9$  Hz, 1H), 5.41 (dd,  $J=9.7, 7.9$  Hz, 1H), 5.68 (t,  $J=9.4$  Hz, 1H), 7.30~7.62 (m, 15H), 7.92~8.07 (m, 10H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 166.3, 166.0, 165.9, 165.3, 133.4, 133.3, 133.26, 133.2, 133.1, 130.0, 129.8, 129.7, 129.68, 129.6, 129.5, 129.3, 129.2, 128.6, 128.5, 128.3, 101.7, 101.0, 76.2, 73.6, 73.1, 73.0, 72.7, 72.6, 71.7, 68.7, 62.7, 62.0, 57.0; HRMS (ESI) calcd for (M + Na)<sup>+</sup> C<sub>48</sub>H<sub>44</sub>NaO<sub>16</sub> 899.2527, found 899.2530.

### 2.7 (5-乙酰氨基-7,8,9-三-O-乙酰基-5-N,4-O-碳酰基-3,5-二去氧-D-神经氨酸甲酯)-(2→3)-2,3,6,2',6'-五-O-苯甲酰基-1-O-β-D-吡喃乳糖甲苷(18)的合成

在 20 mL 磨口试管中加入给体 **1** (45.8 mg, 0.079 mmol)、受体 **17** (100.0 mg, 0.114 mmol)、4 Å 分子筛 50 mg, 氩气保护下加入 3 mL 无水二氯甲烷、1.5 mL 无水乙腈, 室温搅拌 1 h, 而后在 -50 °C 下继续搅拌 0.5 h, 加入 NIS (39.6 mg, 0.17 mmol), TfOH (7 μL, 0.079 mmol), -50 °C 下搅拌反应 1 h, TLC 检测反应完全, 加入 0.1 mL 饱和 NaHCO<sub>3</sub> 溶液淬灭反应, 硅藻土助滤, 滤液用 100 mL 二氯甲烷稀释, 用 20% Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液、饱和食盐水洗涤, 无水硫酸镁干燥. 减压除去溶剂, 残余物柱层析[洗脱液 V(石油醚): V(乙酸乙酯)=3:1]得透明状固体 **18** (72 mg, 68%,  $\alpha/\beta=1.6:1$ ). **18** $\alpha$ : <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 1.52 (s, 3H), 1.91 (s, 3H), 1.93 (s, 3H), 2.00~2.06 (m, 1H), 2.41 (s, 3H), 2.74 (dd,  $J=12.0, 3.2$  Hz, 1H), 3.41 (s, 3H), 3.43~3.51 (m, 2H), 3.57~3.68 (m, 5H), 3.72~3.83 (m, 2H), 3.89~3.94 (m, 1H), 4.08 (dd,  $J=10.7, 5.3$  Hz, 1H), 4.17~4.22 (m, 1H), 4.37~4.39 (m, 2H), 4.42~4.49 (m, 2H), 4.52~4.63 (m, 2H), 4.78 (d,  $J=7.9$  Hz, 1H), 5.31~5.41 (m, 2H), 5.47 (bs, 2H), 5.68 (t,  $J=9.4$  Hz, 1H), 7.28~7.62 (m, 15H), 7.92~8.16 (m, 10H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz)  $\delta$ : 171.6, 170.8, 170.1, 170.0, 168.5 (<sup>3</sup>J<sub>C-1, H-3ax</sub>=6.0 Hz), 165.9, 165.6, 165.3, 165.2, 164.8, 153.3, 133.4, 133.1, 133.0, 130.1, 130.0, 129.9, 129.8, 129.7, 129.7, 129.6, 129.56, 129.5, 129.4, 128.8, 128.63, 128.6, 128.53, 128.5, 128.4, 128.36, 128.3, 128.2, 101.8, 100.7, 97.3, 75.7, 75.2, 74.9, 74.0, 73.1, 73.0, 71.9, 71.8, 71.3, 70.7, 68.2, 66.7, 63.2, 62.7, 62.3, 58.7, 57.0, 53.2, 35.9, 29.7, 24.5, 20.9, 20.7, 20.2; HRMS (ESI) calcd for (M + Na)<sup>+</sup> C<sub>67</sub>H<sub>67</sub>NNaO<sub>28</sub> 1356.3747, found 1356.3757. **18** $\beta$ : <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 1.96 (s,

3H), 2.01 (s, 3H), 2.05~2.08 (m, 4H), 2.47 (s, 3H), 2.62 (dd,  $J=12.5, 3.6$  Hz, 1H), 3.07 (d,  $J=5.7$  Hz, 1H), 3.41~3.49 (m, 5H), 3.54~3.68 (m, 2H), 3.73 (dd,  $J=12.4, 3.7$  Hz, 1H), 3.77 (s, 3H), 3.82~3.87 (m, 2H), 4.07 (dd,  $J=11.1, 4.5$  Hz, 1H), 4.20 (t,  $J=9.5$  Hz, 1H), 4.24 (d,  $J=2.6$  Hz, 1H), 4.29~4.35 (m, 1H), 4.51 (dd,  $J=12.0, 4.2$  Hz, 1H), 4.56~4.68 (m, 4H), 5.11 (bs, 2H), 5.26~5.31 (m, 1H), 5.39~5.43 (m, 1H), 5.45~5.49 (m, 1H), 5.62~5.64 (m, 1H), 5.74 (t,  $J=9.5$  Hz, 1H), 7.29~7.57 (m, 15H), 7.92~8.06 (m, 10H).

**2.8** (5-乙酰氨基-7,8,9-三-O-乙酰基-5-N,4-O-碳酰基-3,5-二去氧-D-神经氨酸甲酯)-(2→3)-2,6-二-O-苄基-1-O-α-D-吡喃半乳糖甲苷(5), (5-乙酰氨基-7,8,9-三-O-乙酰基-5-N,4-O-碳酰基-3,5-二去氧-D-神经氨酸甲酯)-(2→3)-2,6-二-O-苯甲酰基-1-O-α-D-吡喃半乳糖甲苷(7), (5-乙酰氨基-7,8,9-三-O-乙酰基-5-N,4-O-碳酰基-3,5-二去氧-D-神经氨酸甲酯)-(2→3)-2,6-二-O-苯甲酰基-1-O-β-D-吡喃半乳糖甲苷(9)的合成同文献[12]

**5** $\alpha$ : <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz)  $\delta$ : 2.01 (s, 3H), 2.03 (s, 3H), 2.13 (s, 3H), 2.50 (s, 3H), 2.52~2.55 (m, 1H), 2.79 (dd,  $J=12.5, 3.7$  Hz, 1H), 3.42 (s, 3H), 3.67~3.72 (m, 2H), 3.80 (dd,  $J=9.8, 5.9$  Hz, 1H), 3.85~3.87 (m, 4H), 3.90~3.94 (m, 2H), 4.10~4.17 (m, 2H), 4.30 (dd,  $J=10.0, 3.2$  Hz, 1H), 4.45 (dd,  $J=12.2, 2.9$  Hz, 1H), 4.48 (dd,  $J=9.6, 1.3$  Hz, 1H), 4.53~4.62 (m, 3H), 4.71 (d,  $J=3.4$  Hz, 1H), 4.75 (d,  $J=12.2$  Hz, 1H), 5.33 (dt,  $J=7.4, 2.5$  Hz, 1H), 5.60 (dd,  $J=7.1, 1.2$  Hz, 1H), 7.29~7.36 (m, 10H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz)  $\delta$ : 172.3, 170.8, 170.3, 169.7, 168.2 (<sup>3</sup>J<sub>C-1, H-3ax</sub>=5.6 Hz), 153.6, 138.2, 138.1, 128.5, 128.4, 128.0, 127.9, 127.7, 100.0, 98.7, 75.9, 75.0, 73.9, 73.6, 73.54, 73.5, 71.9, 70.2, 70.0, 69.4, 68.7, 63.1, 58.7, 55.4, 53.4, 33.8, 24.7, 21.2, 20.8, 20.7; HRMS (ESI) calcd for (M + Na)<sup>+</sup> C<sub>40</sub>H<sub>49</sub>NNaO<sub>18</sub> 854.2847, found 854.2840. **5** $\beta$ : <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 2.03 (s, 3H), 2.09 (s, 6H), 2.12~2.13 (m, 1H), 2.47 (s, 3H), 2.90 (dd,  $J=12.6, 3.7$  Hz, 1H), 3.34 (s, 3H), 3.35~3.36 (m, 1H), 3.69 (s, 3H), 3.73~3.81 (m, 4H), 3.82~3.88 (m, 2H), 4.01~4.15 (m, 5H), 4.46 (dd,  $J=9.3, 2.2$  Hz, 1H), 4.50~4.62 (m, 7H), 4.68~4.76 (m, 2H), 5.37~5.42 (m, 2H), 7.32~7.34 (m, 10H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz)  $\delta$ : 172.6, 171.0, 170.7, 169.8, 166.7 (<sup>3</sup>J<sub>C-1, H-3ax</sub>=0 Hz), 153.7, 138.0, 137.7, 128.4, 128.2, 128.1, 127.8, 127.7, 127.6, 99.0, 98.4, 75.4, 74.7, 74.6, 73.9, 73.4, 73.2, 73.0, 71.5, 70.7, 70.2, 68.2, 63.6, 59.1, 55.4, 52.9, 35.2, 24.7, 21.2, 20.8, 20.7.

7 $\alpha$ :  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 2.04 (s, 4H), 2.07 (s, 3H), 2.08 (s, 3H), 2.34~2.40 (m, 1H), 2.49 (s, 3H), 2.65 (dd,  $J=12.2, 3.5$  Hz, 1H), 3.38 (s, 3H), 3.72 (s, 3H), 3.74~3.76 (m, 1H), 3.93 (dd,  $J=12.2, 7.5$  Hz, 1H), 4.05~4.13 (m, 2H), 4.20~4.24 (m, 2H), 4.45 (dd,  $J=12.2, 2.5$  Hz, 1H), 4.51 (dd,  $J=9.4, 1.1$  Hz, 1H), 4.57~4.62 (m, 2H), 4.75 (dd,  $J=11.7, 4.3$  Hz, 1H), 5.08 (d,  $J=3.6, 1\text{H}$ ), 5.36 (dt,  $J=7.6, 2.5$  Hz, 1H), 5.48 (dd,  $J=10.4, 3.7$  Hz, 1H), 5.60 (dd,  $J=7.7, 1.1$  Hz, 1H), 7.42~7.49 (m, 4H), 7.56~7.62 (m, 2H), 8.05~8.07 (m, 4H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz)  $\delta$ : 172.1, 170.7, 170.2, 169.8, 167.9 ( $^3J_{\text{C-1, H-3ax}}=5.8$  Hz), 166.4, 165.7, 153.6, 133.4, 133.2, 130.0, 129.8, 129.7, 129.6, 128.6, 128.5, 99.3, 97.6, 75.8, 74.8, 71.8, 71.2, 69.7, 69.5, 69.1, 67.9, 64.4, 63.3, 58.9, 55.3, 53.4, 34.4, 24.7, 21.1, 20.8, 20.7; HRMS (ESI) calcd for  $(\text{M}+\text{H})^+ \text{C}_{40}\text{H}_{46}\text{NO}_{20}$  860.2613, found 860.2611. 7 $\beta$ :  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 2.03 (s, 3H), 2.07 (s, 3H), 2.11~2.13 (m, 1H), 2.18 (s, 3H), 2.30 (s, 3H), 2.80 (dd,  $J=12.8, 3.7$  Hz, 1H), 3.39 (s, 3H), 3.57~3.65 (m, 1H), 3.79 (s, 3H), 4.02~4.09 (m, 2H), 4.11~4.15 (m, 2H), 4.20 (dd,  $J=10.2, 2.9$  Hz, 1H), 4.27~4.31 (m, 1H), 4.35 (dd,  $J=9.4, 2.1$  Hz, 1H), 4.42 (dd,  $J=12.2, 2.4$  Hz, 1H), 4.55~4.64 (m, 2H), 4.99 (d,  $J=3.6$  Hz, 1H), 5.37 (dd,  $J=6.9, 1.9$  Hz, 1H), 5.52 (dd,  $J=10.2, 3.6$  Hz, 1H), 5.55~5.58 (m, 1H), 7.43~7.53 (m, 4H), 7.56~7.65 (m, 2H), 8.05~8.11 (m, 4H).

9 $\alpha$ :  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$ : 2.04 (bs, 7H), 2.07 (s, 3H), 2.43 (s, 3H), 2.85 (dd,  $J=11.9, 3.2$  Hz, 1H), 3.50 (s, 3H), 3.53~3.56 (m, 1H), 3.72 (s, 3H), 3.74~3.75 (m, 1H), 3.79~3.88 (m, 1H), 3.91~3.99 (m, 2H), 4.31 (t,  $J=6.7$  Hz, 1H), 4.43 (dd,  $J=12.2, 2.3$  Hz, 1H), 4.51~4.55 (m, 2H), 4.57~4.63 (m, 2H), 4.67 (dd,  $J=11.3, 6.3$  Hz, 1H), 5.11~5.13 (m, 1H), 5.37~5.41 (m, 1H), 5.49 (dd,  $J=9.1, 1.5$  Hz, 1H), 5.56 (dt,  $J=8.1, 2.3$  Hz, 1H), 7.43~7.60 (m, 6H), 8.06 (d,  $J=7.4$  Hz, 2H), 8.14 (d,  $J=7.4$  Hz, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz)  $\delta$ : 171.9, 170.9, 170.5, 170.1, 168.8 ( $^3J_{\text{C-1, H-3ax}}=5.6$  Hz), 166.2, 165.4, 153.4, 133.3, 133.26, 130.1, 130.0, 129.9, 129.6, 128.5, 128.4, 102.1, 97.2, 75.3, 74.9, 74.1, 71.5, 71.4, 70.5, 68.2, 66.8, 63.6, 63.0, 58.7, 56.9, 53.3, 36.1, 29.7, 24.6, 21.2, 20.9, 20.3; HRMS(ESI) calcd for  $(\text{M}+\text{Na})^+ \text{C}_{40}\text{H}_{45}\text{NNaO}_{20}$  882.2433, found 882.2416. 9 $\beta$ :  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 2.01 (s, 3H), 2.04~2.05 (m, 1H), 2.06 (s, 3H); 2.18 (s, 3H), 2.37 (s, 3H), 2.68 (dd,  $J=12.7, 3.7$  Hz, 1H), 3.43~3.44 (m, 1H), 3.48 (s, 3H), 3.58~3.62 (m, 1H),

3.64 (s, 3H), 3.88~3.91 (m, 1H), 3.96 (dd,  $J=9.6, 3.2$  Hz, 1H), 4.00~4.05 (m, 2H), 4.30~4.37 (m, 1H), 4.46 (dd,  $J=9.3, 2.3$  Hz, 1H), 4.50 (dd,  $J=12.1, 2.6$  Hz, 1H), 4.52 (d,  $J=7.8$  Hz, 1H), 4.60 (dd,  $J=11.6, 7.0$  Hz, 2H), 4.69 (dd,  $J=11.6, 5.1$  Hz, 1H), 5.40~5.44 (m, 2H), 5.55~5.58 (m, 1H), 7.44~7.50 (m, 4H), 7.57~7.64 (m, 2H), 8.02~8.07 (m, 4H).

## References

- Kolter, T.; Sandhoff, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 1532.
- (a) Fuentes, R.; Allman, R.; Mason, M. D. *Lung Cancer* **1997**, *18*, 21.  
(b) Ritter, G.; Livingston, P. O. *Semin. Cancer Biol.* **1991**, *2*, 401.  
(c) Hersey, P. *Cancer Treat. Res.* **1991**, *54*, 137.
- (a) Bitton, R. J.; Guthmann, M. D.; Gabri, M. R.; Carnero, A. J. L.; Alonso, D. F.; Fainboim, L.; Gomez, D. E. *Oncol. Rep.* **2002**, *9*, 267.  
(b) Fernández, L. E.; Alonso, D. F.; Gomez, D. E.; Vázquez, A. M. *Expert Rev. Vaccines* **2003**, *2*, 89.
- Lee, K. J.; Mao, S.; Sun, C.; Gao, C.; Blixt, O.; Arrues, S.; Hom, L. G.; Kaufmann, G. F.; Hoffman, T. Z.; Coyle, A. R.; Paulson, J.; Felding-Habermann, B.; Janda, K. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12439.
- (a) Nores, G. A.; Hanai, N.; Levery, S. B.; Eaton, H. L.; Salyan, M. E. K.; Hakomori, S. *Carbohydr. Res.* **1988**, *179*, 393.  
(b) Valiente, O.; Mauri, L.; Casellato, R.; Fernandez, L. E.; Sonnino, S. *J. Lipid Res.* **2001**, *42*, 1318.
- (a) Numata, M.; Sugimoto, M.; Shibayama, S.; Ogawa, T. *Carbohydr. Res.* **1988**, *174*, 73.  
(b) Paulsen, H.; Von Deessen, U. *Carbohydr. Res.* **1986**, *146*, 147.
- (a) Greilich, U.; Brescello, R.; Jung, K.-H.; Schmidt, R. R. *Liebigs Ann.* **1996**, 663.  
(b) Martin, T. J.; Brescello, R.; Toepfer, A.; Schmidt, R. R. *Glycoconjugate J.* **1993**, *10*, 16.  
(c) Sakamoto, H.; Nakamura, S.; Tsuda, T.; Hashimoto, S. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 7691.  
(d) Duclos, R. I., Jr. *Carbohydr. Res.* **2000**, *328*, 489.  
(e) Castro-Palomino, J. C.; Ritter, G.; Fortunato, S. R.; Reinhardt, S.; Old, L. J.; Schmidt, R. R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1998.
- Zhu, Z.-Y.; Zhang, Y.-M. *Acta Chim. Sinica* **2007**, *65*, 2909 (in Chinese).  
(朱振元, 张勇民, 化学学报, **2007**, *65*, 2909.)
- Tomoo, T.; Kondo, T.; Abe, H.; Tsukamoto, S.; Isobe, M.; Goto, T. *Carbohydr. Res.* **1996**, *284*, 207.
- Liu, Y.; Ruan, X.; Li, X.; Li, Y. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 4287.

- 11 (a) Liu, K. K.-C.; Danishefsky, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4933.  
(b) Ito, Y.; Pauson, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1603.  
(c) Nishimura, S.-I.; Yamada, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10555.
- 12 Liang, F. F.; Chen, L.; Xing, G. W. *Synlett* **2009**, 425.
- 13 Catelani, G.; Colonna, F.; Marra, A. *Carbohydr. Res.* **1988**, *182*, 297.
- 14 Boons, G. J.; Demchenko, A. V. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 4539.
- 15 (a) Hori, H.; Nakajima, T.; Nishida, Y.; Ohruji, H.; Meguro, H. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 6317.  
(b) Prytulla, S.; Lauterwein, J.; Klessinger, M.; Thiem, J. *Carbohydr. Res.* **1991**, *215*, 345.
- 16 Choudhury, A. K.; Ray, A. K.; Roy, N. *J. Carbohydr. Chem.* **1995**, *14*, 1153.

(A0811053 Cheng, B.; Dong, H.)