

**Darstellung neuartiger Celluloseoligomere und
deren Verknüpfung mit klassischen
und exploratorischen
Glycosidierungsmethoden**

Wojciech Paul Szymanski

Münster 2009

Organische Chemie

**Darstellung neuartiger Celluloseoligomere und
deren Verknüpfung mit klassischen und
exploratorischen Glycosidierungsmethoden**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften im Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von
Wojciech Paul Szymanski
aus Kattowitz

Münster 2009

Dekan: Prof. Dr. Andreas Hensel

Erster Gutachter: Prof. Dr. Hartmut Redlich

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Günter Haufe

Tag der mündlichen Prüfungen: 6.4.2009

Tag der Promotion: 6.4.2009

Die experimentellen Untersuchungen zu der vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Januar 2003 bis Oktober 2008 im Organisch-Chemischen Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster durchgeführt.

Meinem verehrten akademischen Lehrer, Herrn Prof. Dr. Hartmut Redlich, danke ich für die Überlassung des Themas, die angenehme Zusammenarbeit und die ständige Diskussionsbereitschaft im Verlauf dieser Arbeit.

Meiner Familie

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung	17
1.1 Kohlenhydrate	17
1.2 Polysaccharide	18
1.3 Cellulose	19
1.4 Die Glycosidsynthese	23
1.4.1 Allgemeine Aspekte der Glycosidsynthese	24
1.4.2 Nachbargruppenaktivität und Einfluss der Orientierung an C-2 und C-1	26
1.4.3 Reaktivitätskontrolle über weitere Schutzgruppen	30
1.4.4 Weitere Einflussmöglichkeiten der Hydroxykomponente	31
1.4.5 Reaktivitätseinfluss durch den Promotor und die Austrittsgruppe	32
1.4.6 Äußere Einflüsse: Lösungsmittel, Temperatur und Druck	35
1.5 Klassische und moderne Glycosidsynthesen	38
1.5.1 Die <i>Koenigs-Knorr</i> -Synthese	38
1.5.2 Die Trichloracetimidat-Methode	40
1.5.3 Glycosidierung mit Thioglycosiden	41
1.5.4 Weitere moderne Glycosidierungsstrategien	43
2. Aufgabenstellung	46
3. Ergebnisse	48
3.1 Syntheseplanung	48
3.2 Modifikation des reduzierenden Endes	50
3.3 Modifikation des nicht reduzierenden Endes	56
3.4 Selektive Schützung der primären Hydroxyfunktionen	58
3.4.1 Benzylether	59
3.4.2 Acetate und Pivalate	62
3.4.3 Triphenylmethylether und <i>p</i> -Toluolsulfonate	67
3.4.4 <i>p</i> -Methoxyphenylether	72
3.4.5 Silylether	75
3.5 Vervollständigung des orthogonalen Schutzgruppenmusters	77
3.6 Zusammenfassung (Orthogonales Schutzgruppenmuster):	80
3.7 Selektive Entschützung der Oligosaccharide	82
3.7.1 Darstellung der 1-OH freien Alkoholkomponenten	82
3.7.2 Öffnung des Benzylidenacetals	84
3.7.3 Darstellung 6-OH freier Alkoholkomponenten	87
3.8 Zusammenfassung (Alkoholkomponente)	88
3.9 Darstellung der Produkte unter Mikrowelleneinstrahlung	90

3.10 Konventionelle Glycosidierungsreaktionen.....	94
3.10.1 Glycosidierungsreaktionen nach <i>Koenigs-Knorr</i>	94
3.10.2 1,6- <i>O</i> -Glycosidierung nach <i>Koenigs-Knorr</i>	96
3.10.3 1,1- <i>O</i> -Glycosidierung nach <i>Koenigs-Knorr</i>	102
3.10.4 Glycosidierungsreaktionen mit $[ZnCO_3]_2[Zn(OH)_2]_3/ZnBr_2$	108
3.10.5 1,6- <i>O</i> -Glycosidierung mit $[ZnCO_3]_2[Zn(OH)_2]_3/ZnBr_2$	109
3.10.6 1,1- <i>O</i> -Glycosidierung mit $[ZnCO_3]_2[Zn(OH)_2]_3/ZnBr_2$	115
3.10.7 Glycosidierung mit $[ZnCO_3]_2[Zn(OH)_2]_3/ZnBr_2$ unter Mikrowellenbestrahlung.....	116
3.11 Exploratorische Glycosidierungsverfahren.....	119
3.11.1 Glycosidierungsreaktionen mit Glycosylfluoriden.....	119
3.12.1 Darstellung der Glycosylfluoride.....	119
3.11.2 Aktivierung der Alkoholkomponente.....	120
3.11.3 Umsetzung von Transglycosidierungskomplexen mit Glycosylfluoriden.....	121
3.11.4 Glycosidierung mit Titanetrafluorid.....	123
4. Zusammenfassung und Ausblick.....	137
4.1 Zusammenfassung.....	137
4.2 Ausblick.....	140
5. Experimenteller Teil.....	145
5.1 Allgemeines.....	145
5.2 Allgemeine Vorschriften.....	147
5.3 Synthese der Verbindungen.....	152
5.3.1 Pivaloylsyze (zu Kap. 3.1).....	152
5.3.2 Modifikation des reduzierenden Endes (zu Kap. 3.2).....	159
5.3.3 Modifikation des nicht reduzierenden Endes (zu Kap. 3.3).....	198
5.3.4 Primäre Hydroxyfunktion: Benzylether (zu Kap. 3.4.1).....	216
5.3.5 Primäre Hydroxyfunktion: Acetate/Pivalate (zu Kap. 3.4.2).....	219
5.3.6 Primäre Hydroxyfunktion: Triphenylmethylether und <i>p</i> -Toluolsulfonate (zu Kap. 3.4.3).....	227
5.3.7 Primäre Hydroxyfunktion: <i>p</i> -Methoxyphenylether (zu Kap. 3.4.4).....	243
5.3.8 Primäre Hydroxyfunktion: Silylether (zu Kap. 3.4.5).....	253
5.3.9 Vervollständigung des Schutzgruppenmusters (zu Kap. 3.5).....	288
5.3.10 Darstellung 1-OH freier Komponenten (zu Kap. 3.7.1).....	313
5.3.11 Öffnung des Benzylidenacetals (zu Kap. 3.7.2).....	320
5.3.12 Darstellung 6-OH freier Komponentenz (zu Kap. 3.7.3).....	335
5.3.13 Klassische Glycosidierungsverfahren (zu Kap. 3.10).....	346
5.3.14 Exploratorische Glycosidierungsverfahren (zu Kap. 3.11).....	398
Danksagung.....	409
Lebenslauf.....	413

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

Abb.	Abbildung	M	molar
<i>abs.</i>	absolut	Me	Methyl
Ac	Acetyl	MeOH	Methanol
Ac ₂ O	Essigsäureanhydrid	min	Minuten
ar	Aromat	mL	Milliliter
ber.	berechnet	MS	Massenspektrometrie
Bn	Benzyl	neg.	negativ
bzw.	beziehungsweise	NMR	Nuclear Magnetic Resonance
Bz	Benzoyl	Nr.	Nummer
c	Konzentration	Ph	Phenyl
ca.	circa	Piv	Pivaloyl
CH	Cyclohexan	Piv ₂ O	Pivalinsäureanhydrid
d	Tage, Dublett	pos.	positiv
δ	chemische Verschiebung	ppm	Teile pro Million
DC	Dünnschichtchromatographie	q	Quartett
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid	qu.	quartär
DMSO	Dimethylsulfoxid	R _f	Retentionswert
EE	Essigsäureethylester	RT	Raumtemperatur
ESI	Elektrospray-Ionization	s	Sekunde(n), Singulett
Et	Ethyl	Schmp.	Schmelzpunkt
Et ₂ O	Diethylether	t	Zeit, Triplett
FDI	Field Desorption Ionisation	Tab.	Tabelle
GC	Gaschromatographie	TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
gef.	gefunden	TBDPS	<i>tert.</i> -Butyldiphenylsilyl
Ggfs.	gegebenfalls	T/Temp.	Temperatur
h	Stunde(n)	<i>tert.</i>	tertiär
Hz	Hertz	THF	Tetrahydrofuran
<i>J</i>	Kopplungskonstante	TMS	Trimethylsilyl
konz.	konzentriert	TOF	Time of Flight
λ	Wellenlänge	vgl.	vergleiche
Lit.	Literatur	Vol.	Volumen
LS	<i>Lewis</i> -Säure	z.B.	zum Beispiel
m	Multiplett		

I Theoretischer Teil

1. Einleitung

1.1 Kohlenhydrate

Kohlenhydrate zählen neben Isoprenen, Proteinen und Nukleinsäuren zu den Makromolekülen.¹ Sie werden weltweit durch Photosynthese in einem Maßstab von 2×10^{11} Tonnen pro Jahr hergestellt.² In der Natur kommt der größte Teil der Kohlenhydrate als reine Cellulose oder in Kombination mit anderen Polysacchariden, so genannten Hemicellulosen, vor.³ Sie dienen hier als Gerüstsubstanz für Pflanzen. In Form von Stärke oder Glycogen⁴ zeigen Kohlenhydrate Eigenschaften als Energiespeicher, wobei jedoch nur ein geringer Teil von direkter biologischer Bedeutung ist.⁵

Die biologische Bedeutung geht sowohl von Monosacchariden als auch von Oligo- und Polysacchariden aus. Die nicht-kondensierten Vertreter, die Monosaccharide, besitzen Kohlenstoffketten mit mindestens drei C-Atomen und mindestens einem stereogenen Zentrum. Eine Ausnahme bildet Dihydroxyaceton. In der Natur sind Monosaccharide mit fünf und sechs C-Atomen am weitesten verbreitet.

Die Kondensationsprodukte bestehen aus zwei und mehr Monosacchariden, die durch glycosidische Bindungen miteinander verknüpft sind. Diese oligomeren und polymeren Kohlenhydrate sind durch eine weit größere Verknüpfungsvielfalt als die anderen natürlichen Biopolymere – Proteine, Peptide oder Ribo- und Desoxyribonucleotide – gekennzeichnet. Sie sind oft mit Proteinen, Lipiden oder Peptiden als so genannte Glycokonjugate verknüpft und dienen als Träger biologischer Informationen.⁶ Die Übertragung der Informationen erfolgt durch die Ausbildung von nicht-kovalenten Komplexen zwischen den Kohlenhydrat-Liganden und den Protein-Rezeptoren. Diese

¹ T.K. Lindhorst, *ChiuZ*, **2000**,34,38.

² J.A. Dumesic, *Angewandte Chemie*, **2006**, 118, No. 24, 4086-4089.

³ D.Klemm, B. Phillip, T. Heinze, U. Heinze, W. Wagenknecht, *Comprehensive Cellulose Chemistry*, **1998**, Vol. 1,2, Wiley-VCH, Weinheim.

⁴ N. Sharon (Hrsg.), *Complex Carbohydrates, Their Biochemistry, Biosynthesis and Functions*, **1975**, Addison Wesley, Reading, MA, USA.

⁵ J.F. Kennedy, C.A. White, *Bioactive Carbohydrates*, **1984**, Wiley, New York.

⁶ A. Varki, *Glycobiology*, **1993**, 3, 97.

1.2 Polysaccharide

Kohlenhydrat-Protein-Interaktionen sind essentiell bei vielen biologischen Prozessen wie der Steuerung von inter- und intrazellulären Proteintransporten, der Zelladhäsion und bakteriellen und viralen Infektionsvorgängen.⁷

Da die genaue Zuordnung von spezifischen Funktionen an bestimmte Oligosaccharide teilweise schwierig ist, was auf die Mikroheterogenität, die durch die unvollständige Biosynthese des Glycokonjugats verursacht wird, zurückzuführen ist, ist eine detaillierte Aufklärung von Struktur-Wirkungsbeziehungen von großem Interesse. Allerdings können diese Verbindungen meist in nur unzureichender Qualität aus natürlichen Quellen gewonnen werden, so dass eine gezielte Synthese für ausführliche Untersuchungen erforderlich ist.

1.2 Polysaccharide

Annähernd 99% des Kohlenstoffs, die in der Biosphäre vorkommt, sind in den Pflanzen in Form von Hemicellulosen, Cellulose, Stärke, etc. gebunden.⁸ Diese, als „nachwachsende Rohstoffe“ bezeichnete Biomasse, wird durch Photosynthese aufgebaut und gewinnt seit den 70-er Jahren des letzten Jahrhunderts stetig an wirtschaftlicher Bedeutung.

Das Vorkommen der Polysaccharide ist allerdings nicht nur auf Pflanzen beschränkt. So fungiert das β -1,4-verknüpfte 2-N-Acetyl-desoxy-D-glucosamin (Chitin) nicht nur als Gerüstsubstanz in höheren Pilzen, sondern auch als Exoskelett der Anthropoden. Durch ihre strukturelle Ähnlichkeit zur Cellulose findet deacetyliertes Chitin, genannt Chitosan, vielfältige Verwendung in der Industrie, z.B. bei der Herstellung viskoseähnlicher Fasern und Textilien, als Filmbildner in der Papier- und Fotoindustrie oder als Gel bei der Enantiomertrennung von Aminosäuren.

⁷ R. A. Dwek, *Chem. Rev.*, **1996**, 96, 683.

⁸ G. Ebert, *Polysaccharide in Biopolymere*, **1993**, B.G. Teubner, Stuttgart.

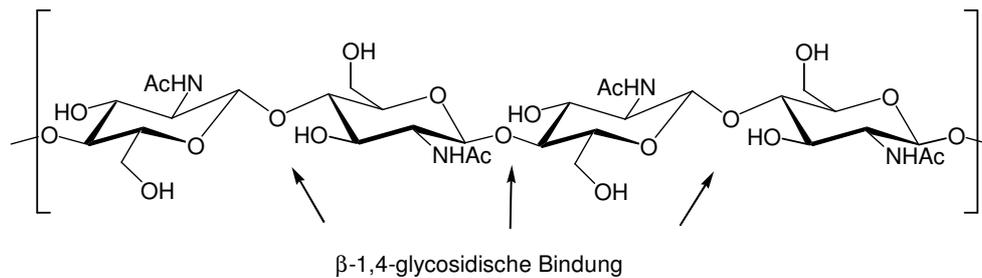


Abb. 1.1: Das Polysaccharid Chitin.

Die pflanzlichen Polysaccharide werden gemäß ihrer Struktur in Polymere aus einem Monosaccharid (Cellulose, Stärke), Polymere aus verschiedenen Monosaccharidresten (Acaciae gummi) sowie in lineare (Cellulose) und verzweigte (Amylopektin) Polymere unterschieden.⁹ Weitere Einteilungen können bezüglich ihrer Herkunft (Kormophyten, Algen, Pilze, Bakterien usw.) und ihrer biologischen Funktion gemacht werden. (Tab.1)

Reservestoffe	Stärke, Inulin, Glucomannane
Zellwandbestandteile	Cellulose, Pektine
Wasserspeicher	Galaktomannane
Regulatoren	Xyloglucan-Oligomere

Tab.1 Biologische Funktion einiger Polysaccharide.

1.3 Cellulose

Die Cellulose ist als weiteres bedeutendes Polysaccharid die am häufigsten auftretende organische Verbindung in der Biosphäre. Von dem in Pflanzen vorkommenden Kohlenstoff liegen durchschnittlich 40% als Cellulose gebunden vor. Ungefähr 10^{15} kg dieses nachwachsenden Rohstoffs werden jedes Jahr auf der Erde

⁹ Lechner, Gehrke, Nordmeyer, *Makromolekulare Chemie*, **2003**, 3.Aufl., Birkhäuser, Basel.

1.3 Cellulose

synthetisiert (Abb. 1.2) und abgebaut. Dies verdeutlicht seine wirtschaftliche Bedeutung.¹⁰

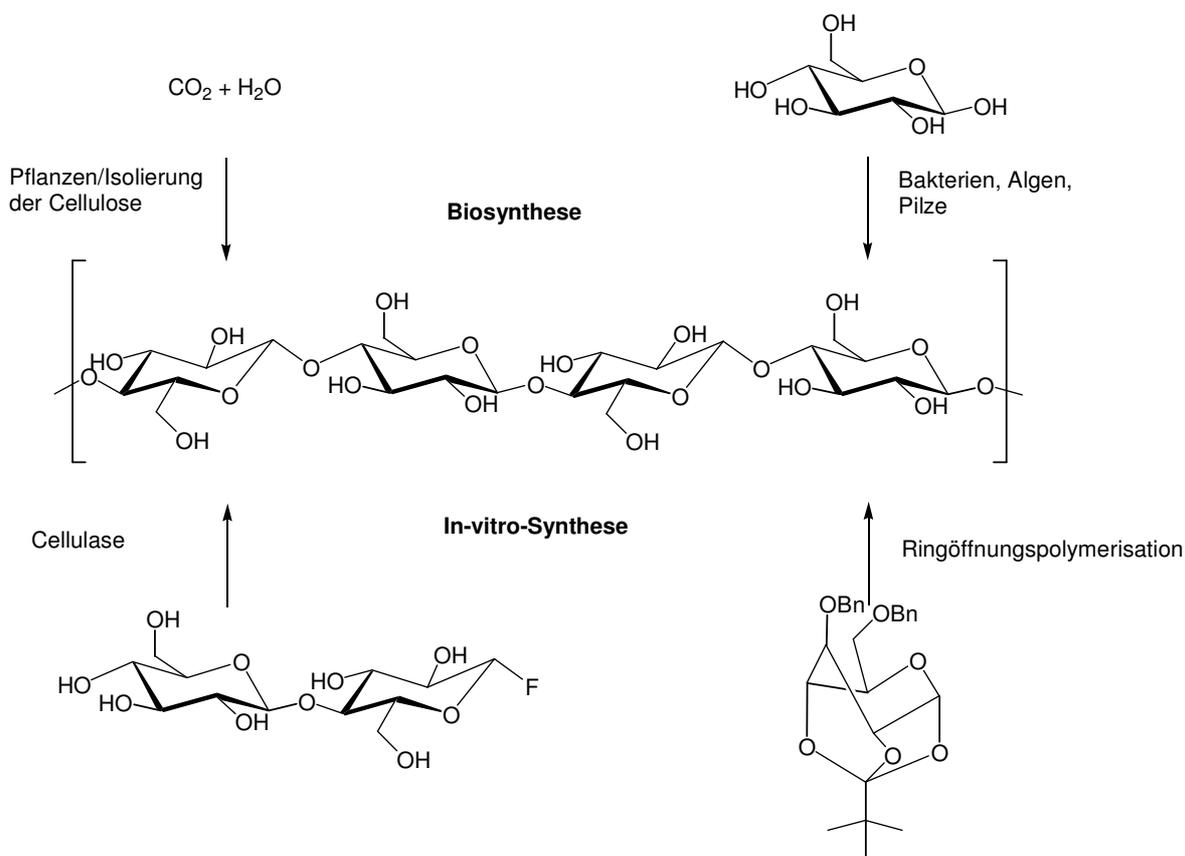


Abb. 1.2: Prinzipielle Wege des Aufbaus von Cellulose.

Die synthetische Darstellung von Cellulose stellt bis heute ein schwierig zu lösendes Problem dar. Die erste Synthese von *Schulbach*¹¹, bei der nach Einwirkung von Säure auf Glucose ein Polyglucan isoliert wurde, enthielt vermutlich neben stark verzweigten und kugelförmigen Verbindungen auch Cellulose. Seitdem wurden zahlreiche Versuche zur Darstellung synthetischer Cellulose unternommen. Die am häufigsten hierfür verwendeten Methoden waren Polykondensationsreaktionen und Ringöffnungspolymerisationen.¹²

¹⁰ B. Klemm, B. Heublein, H.-P. Fink, A. Bohn, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 2-37; *Angew. Chem.*, **2005**, 117, 2-38.

¹¹ H. H. Schulbach, E. Lührs, *L. Ann.*, **1941**, 73, 547.

¹² N.K. Kochetkov, *Tetrahedron*, **1987**, 43, 2389.

Erst 1996 konnte *Nakatsubo*¹³ et al. die erste nicht-enzymatische Synthese von Cellulose veröffentlichen. Diese erfolgte mittels einer kationischen Ringöffnungspolymerisation des 3,6-Di-*O*-benzyl- α -D-glucose-1,2,4-orthopivalats und lieferte das Polysaccharid mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von 19.3 Glucoseeinheiten. Eine enzymatische Darstellung von Cellulose gelang bereits 1991. Die Synthese erfolgte über einen nichtbiosynthetischen Weg mittels einer Kondensation von β -D-Cellobiosefluorid als Substrat der Cellulase, einem Hydrolyseenzym der Cellulose (Abb. 1.2).¹⁴

Cellulose ist ein aus β -1-4-verknüpften Glucoseeinheiten bestehendes Polymer, welche jeweils um 180° verdreht sind, so dass Cellobiose die kleinste sich wiederholende Einheit bildet. Diese β -Konfiguration ermöglicht der Cellulose die Bildung sehr langer gerader Ketten, die je nach Herkunft bei 300-800 bei Holzzellstoffen oder gar bei bis zu 10000 Wiederholungseinheiten bei Baumwolle und anderen Pflanzenfasern liegen. Diese parallel angeordneten Ketten bilden Fibrillen, die untereinander Wasserstoffbrücken ausbilden. Die α -1,4-Bindungen im Glycogen und in Stärke rufen eine völlig andere molekulare Struktur hervor. Anstelle gerader Ketten bilden sie eine hohle Helix.¹⁵

Diese molekulare Struktur der Cellulose bestimmt weitgehend auch ihre Eigenschaften, zu denen Hydrophilie, Chiralität, Abbaubarkeit und chemische Variierbarkeit gehören. Das extensive Wasserstoffbrückennetzwerk führt zu einer Vielzahl von teilkristallinen Faserstrukturen und –morphologien, die je nach Herkunft der jeweiligen Cellulose variieren. Die Polydispersität der Cellulose begründet sich in den amorphen sowie den hochgeordneten kristallinen Bereichen, die aus der hierarchisch aufgebauten, supramolekularen Struktur des Kettenpolysaccharids resultieren.

¹³ F. Nakatsubo, H. Kamitakahara, M. Hori, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 1677.

¹⁴ S. Kobayashi, K. Kashiwa, T. Kawasaki, S. Shoda, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 3079.

¹⁵ J.M. Berg, J.L. Tymoczko, L. Stryer, *Biochemie*, **2003**, Spektrum, Heidelberg.

1.3 Cellulose

Historisch gesehen wurde Cellulose zum ersten Mal 1838 von *A. Payen*¹⁶ als resistenter, faserartiger Stoff beschrieben. Bereits 20 Jahre später erfolgte die industrielle Verwendung des Biopolymers zum ersten thermoplastischen Polymaterial, dem Celluloid, durch die Hyatt Manufacturing Company. Weitere Produkte wie Kunstseide, Cellophan und Viskose folgten bald.¹⁷

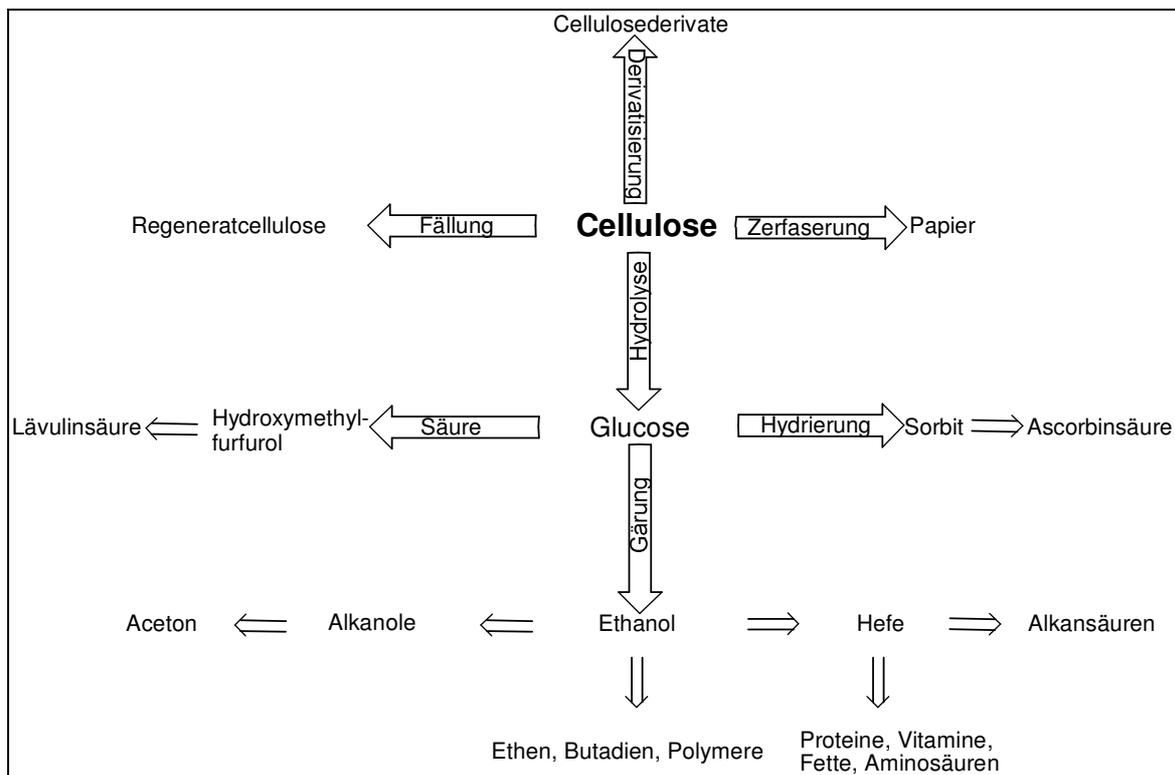


Abb. 1.3: Nutzungsmöglichkeiten von Cellulose.

Heute wird der größte Teil der aus Holz gewonnenen Zellstoffe in der Papierindustrie verwandt. Nur etwa 2% (ca. 3.3 Mio. t im Jahr) dienen der Gewinnung von Cellulose regeneratfasern und -folien sowie der Synthese einer Vielzahl von Ethern und Estern der Cellulose. Diese Cellulosederivate finden in zahlreichen Bereichen Anwendung: Sie werden für Lamine, Beschichtungen, optische Filme, Sorptionsmedien, sowie Additive in Pharmaka, Nahrungsmitteln und Kosmetika verwendet (Abb.1.3).

¹⁶ A. Payen, *C.R. Hebd. Seances. Acad. Sci.*, **1838**, 7, 1052.

¹⁷ D. Fengel, G, Wegener, *Wood*, **1984**, De Gruyter.

Da das Material Cellulose nicht schmelzbar ist, kann es kaum technisch verformt werden. Es kann somit nur in Form gebracht werden, sofern es gelöst und wieder ausgefällt wird. Für die Verarbeitung reiner Cellulose gibt es eine Reihe von Verfahren. In Abhängigkeit von diesen entstehen qualitativ verschiedene Produkte, die sich im Anteil der ungelösten Strukturen, dem Polymerisationsgrad sowie der durch Fällungsbedingungen gesteuerten Morphologie unterscheiden.

Das bekannteste Verfahren ist der Xanthat-Prozess (Viskose-Verfahren), bei dem die Cellulose in wässriger Natronlauge gelöst und mit Natriumxanthogenat umgesetzt wird. Im sauren Milieu zerfällt das Cellulosexanthogenat unter Umkehrung der Bildungsreaktion und reine Cellulose fällt aus. Diese muss allerdings aufwendig vom hierbei auftretenden unangenehmen Geruch gereinigt werden.¹⁸

Modernere Verfahren sind der Cupro-Prozess und der Morpholinoxid-Prozess. Beim Cupro-Prozess wird Cellulose mit einer kupferhaltigen Ammoniaklösung in einen löslichen Komplex überführt. Das Kupfer wird später mittels Ionenaustauscher entfernt. Beim Morpholinoxid-Prozess wird Cellulose ohne Bildung eines Derivats in Lösung überführt. Als Lösungsmittel dient Morpholin-*N*-Oxid. Durch Zugabe von Wasser wird die Cellulose wieder ausgefällt und das Lösungsmittel zurück in den Kreislauf geführt. Dieser Prozess wird industriell bei der Herstellung von *Lyocell*[®]-Fasern verwendet.

Auf Grund des wachsenden Interesses im Bereich der nachwachsenden Rohstoffe, an denen Cellulose den größten Anteil hat, ist es von großer Wichtigkeit neue Erkenntnisse zur Struktur von Cellulose und Cellulosederivaten sowie ihrer umweltfreundlichen Verarbeitung zu gewinnen.

1.4 Die Glycosidsynthese

Die Verknüpfung zweier polyfunktioneller Kohlenhydratbausteine (Mono- und/oder Oligosaccharide) geschieht mit Hilfe der Glycosidsynthese. Polymere aus

¹⁸ D. Klemm, *Das Papier*, **1998**, 12, 697.

1.4 Die Glycosidsynthese

Kohlenhydraten haben eine wesentlich größere Verknüpfungsvielfalt als andere natürliche Biopolymere, wie z.B. Peptide, Proteine, Ribo- und Desoxyribonucleotide, wodurch sie auch weit mehr Informationen pro Baustein enthalten können. Diese Verknüpfungsvielfalt ist allerdings aus Sicht eines Chemikers auch das große Problem bei Glycosidsynthesen. Die polyfunktionellen Reaktionspartner müssen selektiv blockiert und entblockiert werden. Weiterhin müssen konformative, sterische und stereoelektronische Einflüsse berücksichtigt werden. Im Folgenden sollen sowohl die allgemeinen als auch speziellen Aspekte und Probleme einer gezielten Glycosidsynthese veranschaulicht werden.

1.4.1 Allgemeine Aspekte der Glycosidsynthese

Der Name Glycosid bezieht sich auf die Klasse von Verbindungen, in denen die Lactolgruppe einer Furanose oder Pyranose durch einen Alkyloxy- oder Aryloxy-Rest ersetzt ist. Dieser Rest wird als der aglyconische Teil oder das Aglycon bezeichnet, während der Furanosyl- oder Pyranosyl-Rest den glyconischen Teil bzw. das Glycon darstellt. Von Interesse für diese Arbeit sind besonders Verbindungen, bei denen das Aglycon auch einem Kohlenhydratrest entspricht und somit mit dem Glycon ein Oligo- oder Polysaccharid bildet.

Bei der Verknüpfung zweier polyfunktioneller Kohlenhydratbausteine handelt es sich um einen zweistufigen Prozess. Zuerst wird das anomere Zentrum aktiviert, um dann einen sterisch einheitlichen, irreversibel verlaufenden Glycosyltransfer auf eine zweite Kohlenhydratkomponente durchzuführen.¹⁹ Das Glycon (die Glycosylkomponente oder der Glycosyldonor) ist dabei die in der Reaktion eingesetzte Verbindung, über deren anomeres Zentrum eine neue glycosidische Bindung ausgebildet wird. Das Aglycon (die Alkoholkomponente oder Glycosylakzeptor) verfügt über eine freie Hydroxygruppe, über die diese Verknüpfung erfolgt (Abb. 1.4).

¹⁹ R.R. Schmidt, *Angew. Chem.*, **1986**, 98, 213.

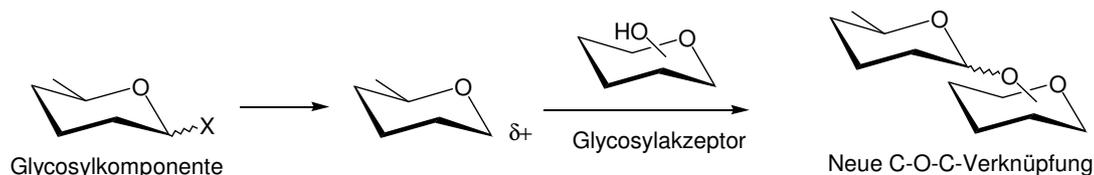


Abb. 1.4: Allgemeine Formulierung einer O-Glycosidsynthese.

Eine ganze Reihe von Parametern nimmt Einfluss auf den Verlauf einer Glycosidsynthese. Diese Vielzahl von Faktoren erfordert eine detaillierte Kenntnis über die einzelnen Einflussmöglichkeiten auf die Glycosidsynthese, um den gewünschten Reaktionsablauf zu erreichen. Im Wesentlichen sind für eine optimale Reaktivitäts- und Stereoselektivitätskontrolle Faktoren zu beachten, die in Tabelle 2 zusammengefasst sind.²⁰

Da die Anzahl der Faktoren, die den Verlauf der Glycosidsynthese beeinflussen, sehr hoch ist, stellt die Steuerung der Reaktion ein großes Problem dar. Vor allem die erwünschte Stereochemie lässt sich nur schwer einstellen, da die Reaktion zu einem Ablauf über das energetisch begünstigte Oxocarbeniumion tendiert und somit einen S_N1-artigen Charakter aufweist, was zur Bildung von Anomerengemischen führt (Abb. 1.5).

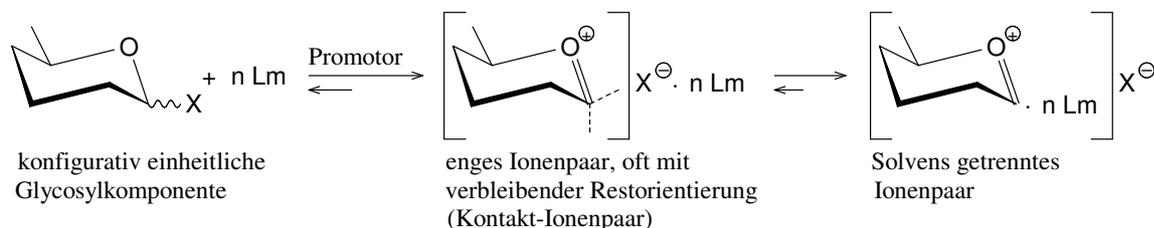
Faktor	Wirkung
Art des Substituenten an C-2	Nachbargruppenaktivität
Orientierung der Substituenten	Äquatorial oder axial
Art der Schutzgruppen	Reaktivität und sterische Einflüsse
Austrittsgruppe X	Anomere Konfiguration und Aktivierung
Promotor	Reaktivität und Aktivierung
Lösungsmittel	Stabilisierung von Intermediaten
Temperatur	Selektivität und Umsatz
Druck	Selektivität und Umsatz

Tab. 2: Faktoren, die den Verlauf der Glycosidsynthese beeinflussen.

²⁰ G.J. Boons, K.J. Hale, *Organic Synthesis with Carbohydrates*, 2000, Academic Press, Sheffield.

1.4 Die Glycosidsynthese

Bei den meisten Glycosidsynthesen wird eher ein S_N2 -artiger Ablauf der Reaktion angestrebt, was im Idealfall zur kompletten Inversion der Konfiguration und einem anomerenreinen Produkt führt. Im folgenden Teil des Kapitels sollen die einzelnen Aspekte der möglichen Einflüsse näher betrachtet werden.



Glycosid-Synthese

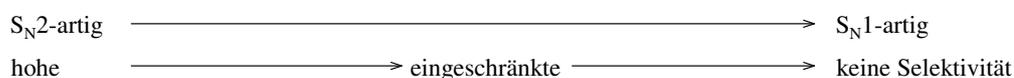


Abb. 1.5: Einfluss des S_N -Charakters auf die Selektivität.

1.4.2 Nachbargruppenaktivität und Einfluss der Orientierung an C-2 und C-1

In der D-Reihe gibt es vier mögliche Grundtypen glycosidischer Bindungen, die sich in Abhängigkeit vom Substituenten an C-2 synthetisieren lassen (Abb.1.6).

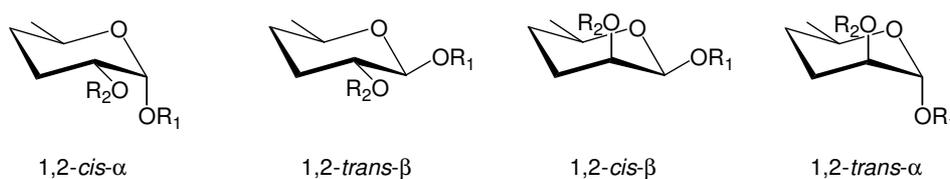


Abb. 1.6: Die vier Grundtypen glycosidischer Bindungen.

Besteht die Zielsetzung der Synthese in der Darstellung von 1,2-*trans*-Glycosiden (z.B. β -Glucoside, β -Galactoside oder α -Mannoside), so bieten sich als Glycosyldonoren Moleküle an, die eine Esterfunktion an Position C-2 besitzen. Hier kommt der Nachbargruppeneffekt der Esterfunktion zum Tragen (Abb. 1.7).

Nachdem die Austrittsgruppe X mittels eines Promotors abgespalten wird, greift der Carbonylsauerstoff der Estergruppe intramolekular an der pseudo-axialen Position des anomeren Zentrums an. Durch die Nachbargruppenbeteiligung entsteht aus dem zuerst gebildeten Oxocarbeniumion ein Acyloxoniumion. Dieses kann von dem Glycosylakzeptor an zwei Positionen angegriffen werden: An C-1 nach einem S_N2 -Mechanismus zum *trans*-Glycosid oder am Kohlenstoff der ehemaligen Carbonylgruppe, wobei Orthoester als unerwünschte Nebenprodukte entstehen, die unter Umständen zum *trans*-Glycosid isomerisiert werden können. Bei der Verwendung von sterisch anspruchsvollen Estern, wie z.B. Pivalaten oder Benzoaten wird die Orthoesterbildung stark zurückgedrängt.²¹

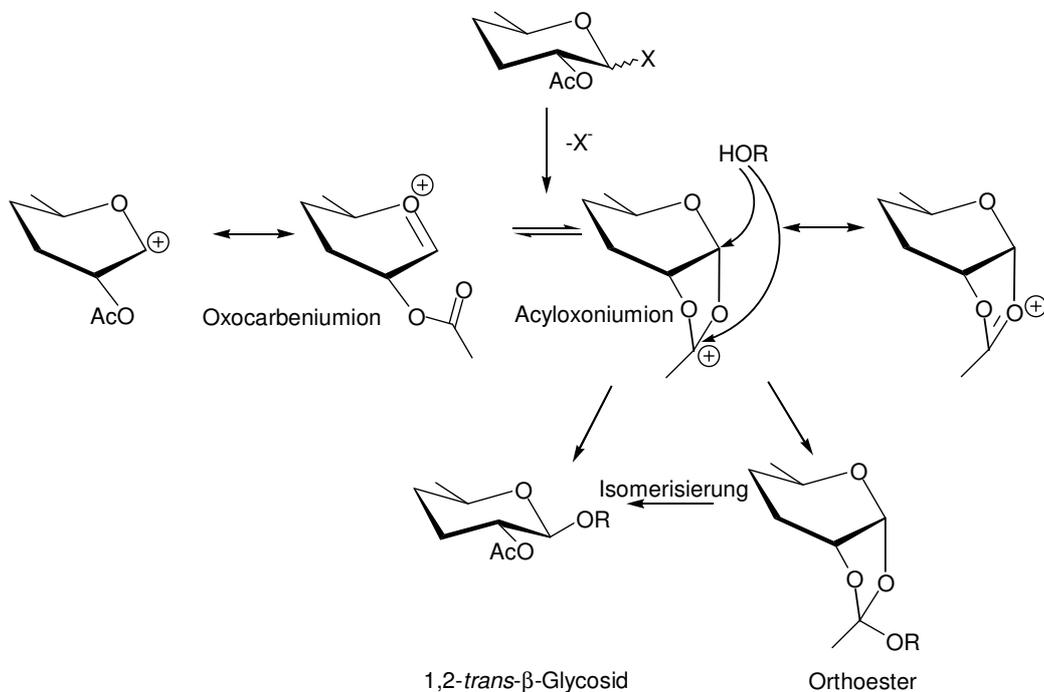


Abb. 1.7: Mechanismus der *trans*-Glycosidierung.

Die 1,2-*cis*-Glycosidierung ist komplizierter als die 1,2-*trans*-Glycosidierung. Eine S_N2 -Reaktion am anomeren Zentrum eines β-Glycosylbromids würde zu einem α-Glucosid führen, allerdings sind β-Glycosylhalogenide durch den anomeren Effekt destabilisiert und daher äußerst labile Verbindungen. R. Lemieux entwickelte eine Methode, um

²¹ a) K.C. Nicolaou, T.J. Caulfield, H. Kataoka, N.A. Stylianides, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 3693;
b) K.C. Nicolaou, C.W. Hummel, Y. Iwabuchi, *ibid*, **1992**, 114, 3126.

1.4 Die Glycosidsynthese

dieses Problem mit Hilfe der *in situ*-Anomerisierung zu umgehen.²² Grundvoraussetzung dieser Methode ist, dass eine nicht partizipierende Gruppe, z.B. eine Etherfunktion, an Position C-2 gebunden ist. Bei dieser speziellen Halogenid-Ionen-Katalyse wird durch Zugabe eines im jeweiligen Lösungsmittel löslichen Salzes (z.B. Tetraalkylammoniumbromid) eine kinetisch kontrollierte Isomerisierung vom thermodynamisch stabileren α -Halogenid zu einem reaktiveren β -Halogenid durchgeführt. Dieses kann dann nach einem S_N2 -Mechanismus mit einem Glycosylakzeptor zu dem gewünschten 1,2-*cis*-Glycosid abreagieren (Abb. 1.7).

Diese Reaktion verläuft selektiv mit Galactose und Fucose als Glycosyldonor. Die Darstellung des α -Glucosids liefert unter vergleichbaren Bedingungen schlechtere Ergebnisse, während die Synthese von β -Mannosiden sich wesentlich komplexer präsentiert. Die Gründe dafür liegen zum einen im anomeren Effekt begründet und zum anderen an dem so genannten $\Delta 2$ -Effekt. Der erste Effekt bevorzugt einen axialen Substituenten am anomeren Zentrum, während der zweite die Stabilisierung eines axialen Substituenten in direkter Nachbarschaft zum anomeren Zentrum unterstützt.²³ Um auch diese Synthesen zu ermöglichen, kann sowohl die Aktivität des Glycosyldonors als auch die Reaktivität der Hydroxygruppe erhöht werden. Weiterhin kann auf bessere Katalysatoren zurückgegriffen werden, wie z.B. Quecksilber- und Silbersalze.²⁴

²² a) R.U. Lemieux, K.B. Hendricks, R.V. Sticks, K. James, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 4056; b) R.U. Lemieux, J.L. Hayimi, *Can. J. Chem.*, **1965**, 43, 2162.

²³ A.J. Kirby, *The Anomeric Effect and Related Stereoelectronic Effects at Oxygen*, **1983**, Springer, New York.

²⁴ M.A.E. Shaban, R.W. Jeanloz, *Carb. Res.*, **1976**, 52, 115.

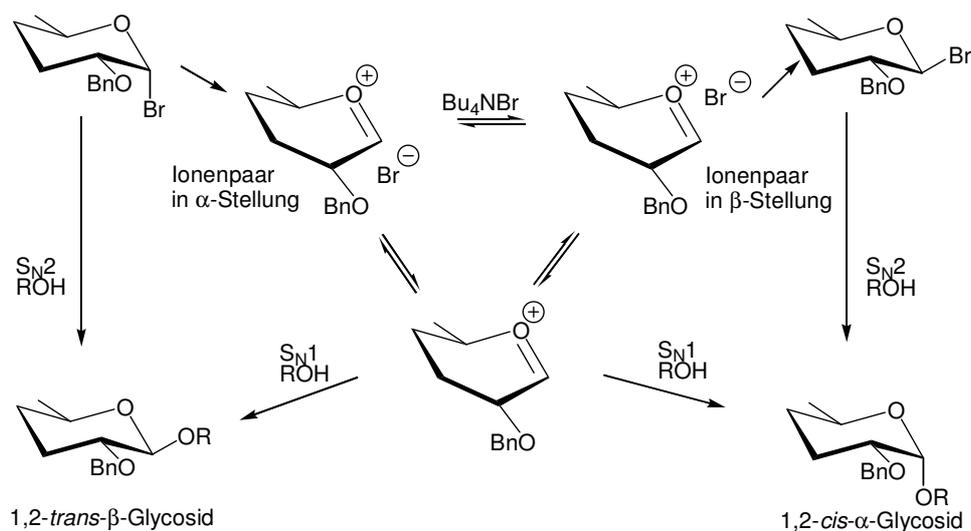


Abb. 1.8: Mechanismus der *in situ*-Anomerisierung.

Eine weitere Einflussmöglichkeit auf die Stereochemie der Glycosidsynthese bietet die Einführung einer chiralen Schutzgruppe an C-2, die mit dem Oxocarbeniumion ein Intermediat bildet, welches nur eine stereospezifische Reaktion erlaubt.²⁵ So begünstigt die Verbindung **1** die Bildung eines Intermediats **2**, welches zum β -Produkt **5** abreagiert. Eine Bildung des Intermediats **4** ist auf Grund der Wechselwirkung mit dem axialen Wasserstoff an C-2 ungünstig (Abb.1.9). Die Verbindung **6** reagiert über das Intermediat **8** zu dem α -Glycosid **10**. Hierbei kann das Intermediat **9** nicht gebildet werden, da sonst die Phenylgruppe und der axiale Wasserstoff an C-3 sich abstoßen würden.²⁶

²⁵ G. J. Boons, J.-H. Kim, H. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 947.

²⁶ G.J. Boons, J.-H. Kim, H. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 12090.

1.4 Die Glycosidsynthese

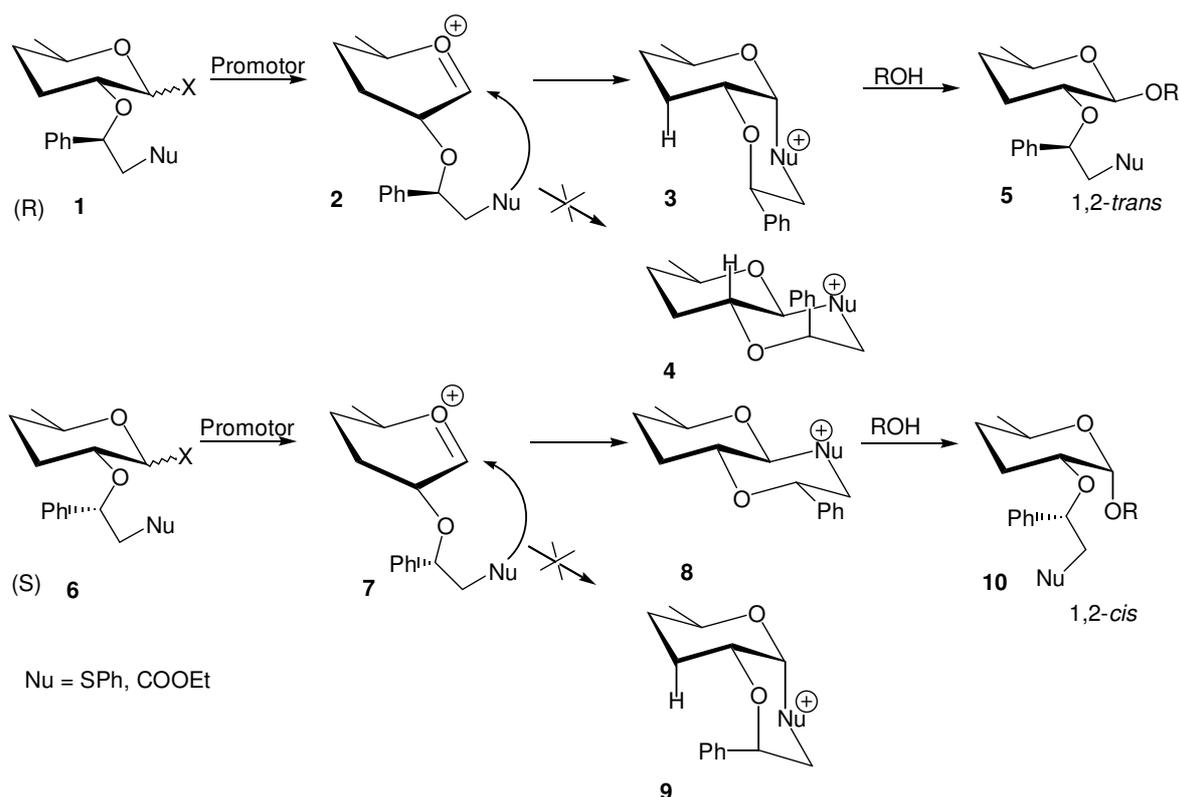


Abb. 1.9: Einfluss einer chiralen Schutzgruppe auf die Stereochemie.

1.4.3 Reaktivitätskontrolle über weitere Schutzgruppen

Bereits 1988 führte *Fraser-Reid* den Begriff „armed/disarmed-effect“ ein, um Unterschiede in der Reaktivität der Glycosyldonoren in Abhängigkeit von ihren Schutzgruppen zu begründen.²⁷ Als Ether geschützte Glycosyldonoren sind wesentlich reaktiver (armed) als solche, die mit Estern geschützt sind (disarmed). Es konnte gezeigt werden, dass es unter identischen Bedingungen nur von den Schutzgruppen abhängen kann, ob eine Glycosidierungsreaktion stattfindet oder nicht. Dieses Konzept konnte in der Folgezeit erfolgreich auf viele weitere Reaktionen übertragen werden.

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass auch die Änderung der Schutzgruppen am Glycosylakzeptor einen wesentlichen Einfluss auf den Verlauf der Synthese haben kann. So reicht die Änderung einer einzelnen Schutzgruppe an der

²⁷ a) D.R. Mootoo, P. Konradsson, U. Udodong, B. Fraser-Reid, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 5583-5584. b) B. Fraser-Reid, Z. Wu, U.E. Udodong, H. Ottosson, *J. Org. Chem.*, **1990**, 55, 6068-6070.

Hydroxykomponente, um die Ausbeute mehr als zu verdoppeln, wie *Madsen* und seine Mitarbeiter bei der Synthese von Disacchariden beweisen konnten.²⁸ So setzten sie das perbenzylierte Galactosid **11** mit drei weiteren Galactosiden **12-14** um, die sich nur in der Art der Schutzgruppe an Position C-6 unterschieden (Abb. 1.10). Unter dem Einsatz eines stark elektrophilen Promotors ergab die am stärksten elektronenziehende (deaktivierende) Schutzgruppe, die Pentafluorobenzoylgruppe, die mit Abstand besten Ergebnisse.

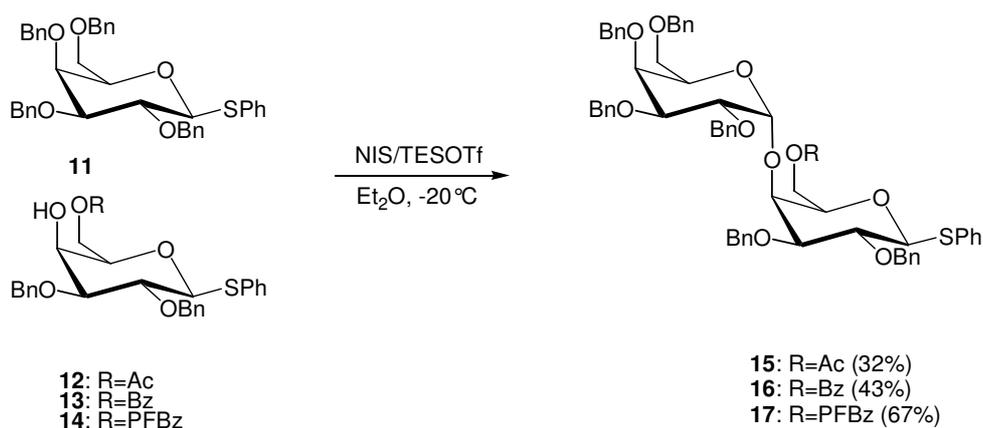


Abb. 1.10: Einfluss einer Schutzgruppe für die Reaktivität der Glycosidierung.

1.4.4 Weitere Einflussmöglichkeiten der Hydroxykomponente

Neben der Möglichkeit die Reaktivität der Hydroxykomponente über verschiedene Schutzgruppenmuster zu variieren, spielt es auch eine entscheidende Rolle, welche Hydroxygruppe für die Glycosidierungsreaktion verwendet wird. So sind grundsätzlich primäre Alkoholfunktionen reaktiver als sekundäre. Doch auch unter den sekundären gibt es Abstufungen (Abb. 1.11).

²⁸ T.H. Schmidt, R. Madsen, *Eur. J. Org. Chem.*, **2007**, 3935-3941.

1.4 Die Glycosidsynthese

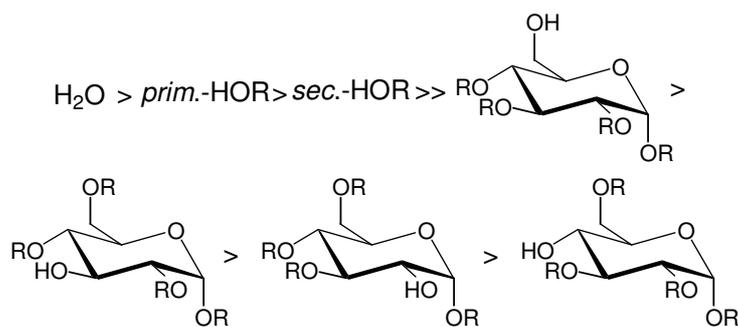


Abb. 1.11: Reaktivitätsunterschiede der Hydroxygruppen.

Meistens ist es bei Glycosidsynthesen erstrebenswert, selektiv nur Komponenten mit einer freien OH-Funktion einzusetzen. Bei großen Reaktivitätsunterschieden zwischen den freien Positionen (z.B. Position C-6 und C-4) kann der Umsatz trotz mehrerer freier Hydroxygruppen ausschließlich ein Produkt liefern.

1.4.5 Reaktivitätseinfluss durch den Promotor und die Austrittsgruppe

Die Austrittsgruppe am anomeren Zentrum nimmt nicht nur Einfluss auf den stereochemischen Verlauf der Reaktion, sondern ist zusammen mit dem eingesetzten Promotor auch ausschlaggebend für die Aktivierung der Glycosidierung. Die Wahl des Promotors, der in äquimolaren und keineswegs katalytischen Mengen zugesetzt wird, hängt von der Art der Austrittsgruppe ab. Um ein für den Reaktionsablauf optimales Paar zu finden, kann das von *R. G. Pearson* erarbeitete HSAB-Konzept (**h**ard and **s**oft **a**cids and **b**ases principle) herangeführt werden.²⁹ Dieses besagt als Regel zur Vorhersage von Reaktionsabläufen: „Harte Säuren verbinden sich bevorzugt mit harten Basen und weiche Säuren verbinden sich bevorzugt mit weichen Basen“. Weiterhin ist zu beachten, dass nach dem Prinzip der maximalen Härte eine Reaktion nur freiwillig abläuft, wenn die Gesamthärte auf der Seite der Produkte zunimmt.³⁰

²⁹ a) R.G. Pearson, *J. Chem. Educ.*, **1968**, Vol. 45, 9, 581-587; b) R.G. Pearson, *J. Chem. Educ.*, **1968**, Vol. 45, 10, 463-468.

³⁰ R.G. Pearson, *J. Chem. Educ.*, **1987**, 64, 561.

Für eine optimale Glycosidierungsreaktion bedeutet das, dass die Austrittsgruppe als Base eine ähnliche Härte wie der elektrophile Teil des Promotors aufweisen muss. Weiterhin sollte das nukleophile Gegenion des Promotors dem Härtegrad des Wasserstoff der Hydroxkomponente entsprechen und letztendlich sollten auch die beiden Glycosidierungskomponenten an den zu verknüpfenden Positionen in ihrer Härte vergleichbar sein (Abb. 1.12).

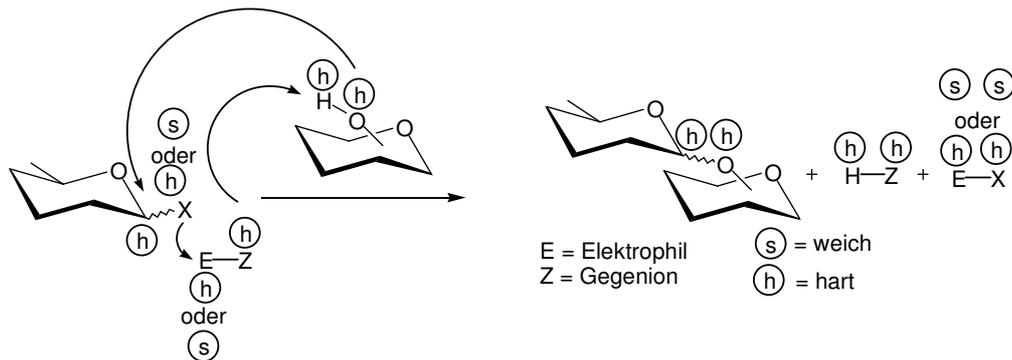


Abb. 1.12: Wechselwirkungen nach dem HSAB-Konzept.

Die Klassifizierung der Substanzen erfolgt nach Art der Bindung, die diese untereinander eingehen, welche wiederum durch den HOMO-LUMO-Abstand bestimmt wird. Da dies nur relativ erfolgen kann, wird zwischen harten, weichen und Molekülen, die im Grenzbereich liegen, unterschieden (Tab. 3). Moleküle, die schlecht polarisierbar sind, besitzen einen großen HOMO-LUMO-Abstand und reagieren somit stark ladungsorientiert. Dies bedeutet, dass harte Säuren und harte Basen eher zur Ionenbindung tendieren, während weiche Säure-Basen-Paare mit kleinem HOMO-LUMO-Abstand und großer Polarisierbarkeit weitgehend kovalente Bindungen eingehen.

1.4 Die Glycosidsynthese

Säuren (Elektrophile)	Basen (Nukleophile)
<u>hart:</u> H ⁺ Alkali- und Erdalkalitionen Al ³⁺ , Cr ³⁺ , Co ³⁺ , Fe ³⁺ , Ga ³⁺ , La ³⁺ Si ⁴⁺ , Ti ⁴⁺ , Zr ⁴⁺ , U ⁴⁺ , Sn ⁴⁺ BF ₃ , B(OR) ₃ , BeMe ₂ I ⁷⁺ , I ⁵⁺ , Cl ⁷⁺ , SO ₃ , CO ₂	<u>hart:</u> H ₂ O, OH ⁻ , F ⁻ , Cl ⁻ CH ₃ CO ₂ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ , CO ₃ ²⁻ , NO ₃ ⁻ ROH, RO ⁻ , R ₂ O NH ₃ , RNH ₂ , N ₂ H ₄
<u>Grenzbereich:</u> Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Sn ²⁺ , Ni ²⁺ , Pb ²⁺ NO ⁺ , R ₃ C ⁺ , C ₅ H ₆ ⁺ , SO ₂ , BR ₃ , GaH ₃	<u>Grenzbereich:</u> Aromatische Amine N ₂ , N ₃ ⁻ , Br ⁻ , NO ₂ ⁻ , SO ₃ ²⁻
<u>weich:</u> Cu ⁺ , Ag ⁺ , Hg ⁺ , Hg ²⁺ , Pd ²⁺ , Pt ²⁺ , Cd ²⁺ I ₂ , Br ₂ , Br ⁺ , I ⁺ , HO ⁺ , RO ⁺ BH ₃ , GaCl ₃ , InCl ₃ Metallatome	<u>weich:</u> R ₂ S, RSH, RS ⁻ I ⁻ , CN ⁻ , R ₃ P, (RO ₃)P, R ₃ As C ₂ H ₄ , C ₆ H ₆ H ⁻ , R ⁻

Tab. 3: Beispiele für die hart/weich-Klassifizierung nach *Pearson*.

In Anbetracht dieser Klassifizierung wurde eine Reihe von Austrittsgruppe-Promotor-Paaren entwickelt, die eine häufige Verwendung in der Glycosidsynthese finden (Abb. 1.13). Wie bereits erwähnt kommt es nicht nur auf die relative Härte der Moleküle an, sondern vor allem darauf, dass die Gesamthärte auf der Seite der Produkte zunimmt.

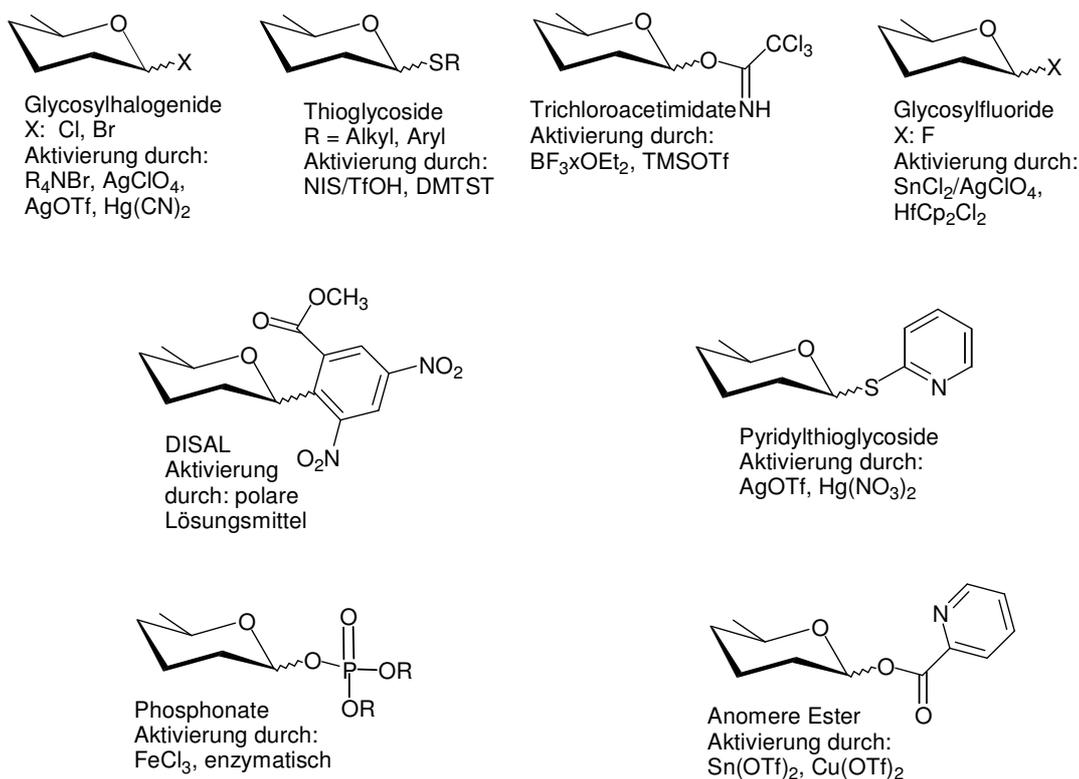


Abb. 1.13: Beispiele für Austrittsgruppe-Promotor-Paare.

1.4.6 Äußere Einflüsse: Lösungsmittel, Temperatur und Druck

Neben den bereits beschriebenen Möglichkeiten von Manipulationen an den eingesetzten Molekülen kann die Glycosidsynthese sowohl stereochemisch als auch in ihrer Ausbeute durch die verwendeten Lösungsmittel, die Reaktionstemperatur und den Druck optimiert werden. Je nach Polarität des Lösungsmittels kann der stereochemische Ablauf der Reaktion entweder kinetisch oder thermodynamisch kontrolliert werden. Gerade beim Ablauf über den S_N1 -Mechanismus ohne Nachbargruppenaktivität bildet das Carbokation mit dem Lösungsmittel einen Komplex, welcher selektiv zu einem α - bzw. β -Glycosid abreagiert (Abb. 1.14). Handelt es sich um wenig polare Lösungsmittel, wie Dichlormethan oder Diethylether, wird die Reaktion thermodynamisch kontrolliert und liefert ein α -Produkt.³¹ Beim Einsatz von polaren Lösungsmitteln, wie Acetonitril oder Propionitril, läuft die

³¹ K. Igarashi, J. Irisawa, T. Honma, *Carbohydr. Res.*, **1975**, 39, 341.

1.4 Die Glycosidsynthese

Reaktion kinetisch über ein α -Nitriliumintermediat ab.³² Hierbei ist eine hohe β -Selektivität zu erwarten.

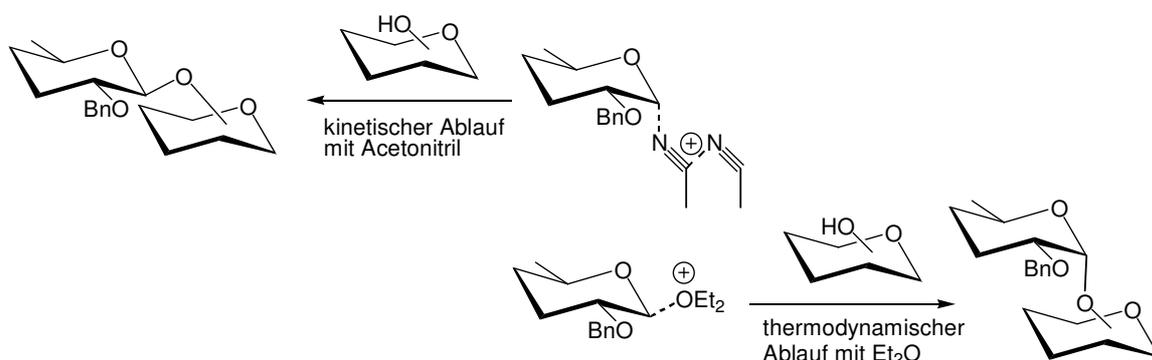


Abb. 1.14: Einfluss des Lösungsmittels auf die Stereochemie.

Die meisten Glycosidierungsreaktionen werden bei tiefer Temperatur durchgeführt, da dies die stereochemische Kontrolle vereinfacht. Nachteilig ist hierbei, dass die Reaktionen entsprechend eine wesentlich längere Laufzeit und starke *Lewis*-Säuren als Promotoren benötigen. Somit gibt es vermehrt Untersuchungen zu Synthesen, die bei hoher Temperatur und/oder unter Druck ablaufen und dafür auf oft giftige und aggressive Promotoren verzichten. Bereits in den 30-er Jahren des letzten Jahrhunderts berichtete *B. Helferich* von Hochtemperatur-Glycosidierungen von Phenolen.³³

Neuere Methoden nutzen die Möglichkeit des Erhitzens in der Mikrowelle. Hierbei kann die Temperatur sehr präzise kontrolliert werden und es wird meist unter Druck in geschlossenen Gefäßen gearbeitet. Für viele Glycosidierungsreaktionen zeigt diese Methode eine sehr gute Stereoselektivität, eine wesentlich verkürzte Reaktionszeit und die Möglichkeit auf Promotoren und gar auf Lösungsmittel zu verzichten.³⁴ Beispielhaft hierfür ist die Umsetzung von ungeschützter D-Glucose mit einfachen Alkoholen zu entsprechenden Glycosiden (Abb. 1.15).³⁵ In Anlehnung an *E. Fischer* (Kap. 1.5) wird der Alkohol im Überschuss zugesetzt und dient gleichzeitig als

³² a) A.J. Ratcliffe, B. Fraser-Reid, *J.Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1990**, 747; b) J.-R. Pougny, P. Sinay, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 4073.

³³ a) B. Helferich, E. Schmitz-Hillebrecht, *Ber.*, **1933**, 66, 378; b) B. Helferich, K.-H. Jung, *Liebigs Ann.*, **1954**, 589, 77.

³⁴ S.K. Das, *Synlett*, **2004**, No.6, 915-932.

³⁵ M. Nüchter, B. Ondruschka, B. Lautenschläger, *Synth. Commun.*, **2001**, 31, 1277.

Lösungsmittel. In einer 20-minütigen Reaktion mit katalytischen Mengen Acetylchlorid werden 60% - 100% des gewünschten Produkts geliefert. Die Ausbeute steigt mit dem Druck. Weitere Beispiele für Synthesen, die unter Mikrowellenaktivierung erfolgen, folgen im nächsten Kapitel.

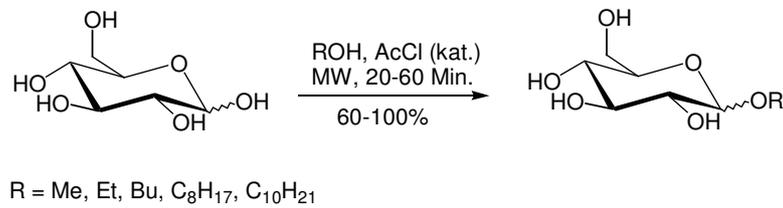


Abb. 1.15: Glycosidierung mit Mikrowellenaktivierung.

1.5 Klassische und moderne Glycosidsynthesen

Von der ersten Glycosidsynthese berichtete bereits 1879 *A. Michael*.³⁶ Ausgehend von Acetobromglucose und Kaliumphenolat stellte er ein Phenylglucosid dar. Die erste industriell bedeutende Synthese entwickelte *E. Fischer*, indem er ungeschützte Monosaccharide unter saurer Katalyse in Kondensationsprodukte überführte.³⁷ Die Glycosidierung verläuft mit großem Überschuss des Alkohols, wobei anfänglich Furanoside gebildet werden, die bei kinetischer Kontrolle auch das Hauptprodukt darstellen. Unter thermodynamischen Bedingungen entstehen hauptsächlich Pyranosen (Abb. 1.16).

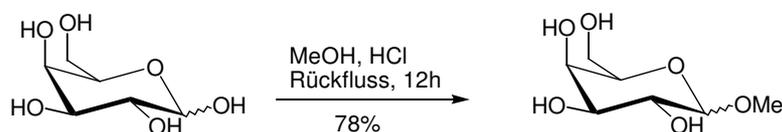


Abb. 1.16: Fischer-Glycosidsynthese am Beispiel der D-Galactose.

1.5.1 Die Koenigs-Knorr-Synthese

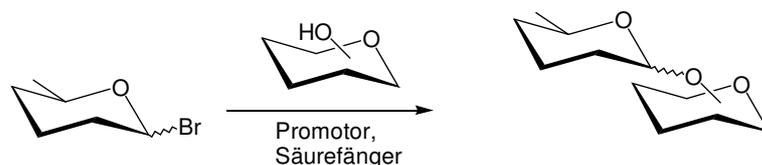
Eine der ältesten und auch heute noch oft genutzten Methoden ist die von *W. Koenigs* und *E. Knorr* entwickelte Synthese, bei der Glycosyl-Halogenide mit Alkoholen unter Aktivierung von Silbersalzen umgesetzt werden.³⁸ Diese als *Koenigs-Knorr*-Glycosidierung bekannte Reaktion wurde im Laufe der Zeit stetig weiter entwickelt und erlaubt heute durch die entsprechende Zusammenstellung des Glycosyl-Halogenids, des Glycosyl-Akzeptors und des Promotors eine optimale Ausbeute und Selektivität für eine Vielzahl von Synthesen. Bei der klassischen Variante werden vorwiegend die eher weichen Bromide eingesetzt (Abb. 1.17). Somit werden auch weiche Säuren, meist Schwermetallsalze, verwendet, was wiederum den Nachteil hat, dass Wasser bzw. Säure gebildet wird, welche abgefangen werden muss. Auch die Stabilität der

³⁶ A. Michael, *J. Am. Chem. Soc.*, **1879**, 1, 305.

³⁷ E. Fischer, *Ber.*, **1893**, 26, 2400.

³⁸ W. Koenigs, E. Knorr, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1901**, 34, 957.

Bromide stellt ein Problem dar, sodass die Synthesen vornehmlich unter Lichtausschluss und tiefen Temperaturen ablaufen müssen.



Promotor: AgClO_4 , AgOTf , AgNO_3 , Ag_2CO_3 , Ag_2O , Ag-Silikat, Ag-Zeolithe,
 $\text{Hg}(\text{CN})_2$, HgBr_2 , HgCl_2 , HgI_2
 Säurefänger: Ag_2CO_3 , Ag_2O , HgO , CdCO_3 , TMU, *sym*-Collidin

Abb. 1.17: Glycosylierung von Glycosylbromiden.

Eine neuere Methode erlaubt die Verwendung von Glycosyl-Fluoriden, welche wesentlich stabiler sind als die entsprechenden Bromanaloga.³⁹ Sie können säulenchromatographisch gereinigt und über längere Zeit gelagert werden. Allerdings müssen sie als harte Basen mit entsprechenden fluorophilen, harten Säuren aktiviert werden, welche wesentlich aggressiver sind (Abb.1.18).

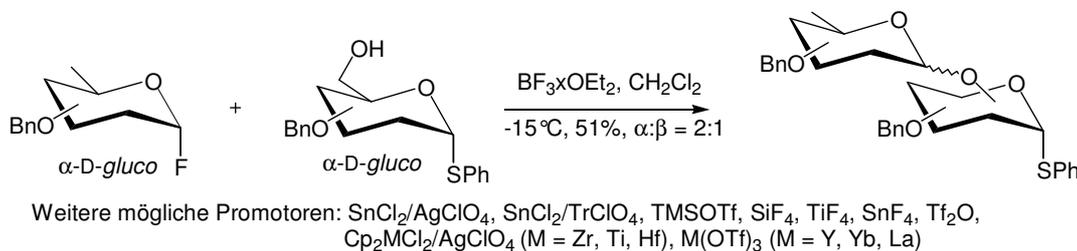


Abb. 1.18: Beispiel für Glycosylierung von Glycosylfluoriden nach *Nicolaou*.

Die Stereochemie der *Koenigs-Knorr*-Synthese kann durch die in vorigen Kapiteln beschriebenen Einflussmöglichkeiten gesteuert werden. So können z.B. mit Nachbargruppenbeteiligung Synthesen von 1,2-*trans*-Glycosiden des D-*gluco*- und D-*manno*-Typs bewerkstelligt werden. Durch *in situ*-Anomerisierung ist wiederum die Darstellung von *cis*-Glycosiden der D-*gluco*-Reihe möglich.

³⁹ K.C. Nicolaou, *Chem. Commun.*, **1984**, 1155.

1.5.2 Die Trichloracetimidat-Methode

Die Suche nach stabilen Austrittsgruppen, die eine stereoselektive Synthese begünstigen, führte über Acetimide⁴⁰ zu den Trichloracetimidaten.⁴¹ Diese Methode gehört zu den erfolgreichsten und am häufigsten angewandten, da je nach dem, ob das Trichloracetonitril unter kinetischen oder thermodynamischen Bedingungen eingeführt wird, die α - bzw. die β -Form erhalten bleibt (Abb. 1.19). Die eigentliche Glycosidierungsreaktion erfolgt dann unter dem Einsatz von katalytischen Mengen „harter“ Lewis-Säuren (z.B. TMSOTf, $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, LiClO_4) zu anomerenreinen Produkten unter Inversion der Konfiguration. Mit dem Trichloracetimidatverfahren können alle vier Grundtypen der glycosidischen Bindung dargestellt werden.

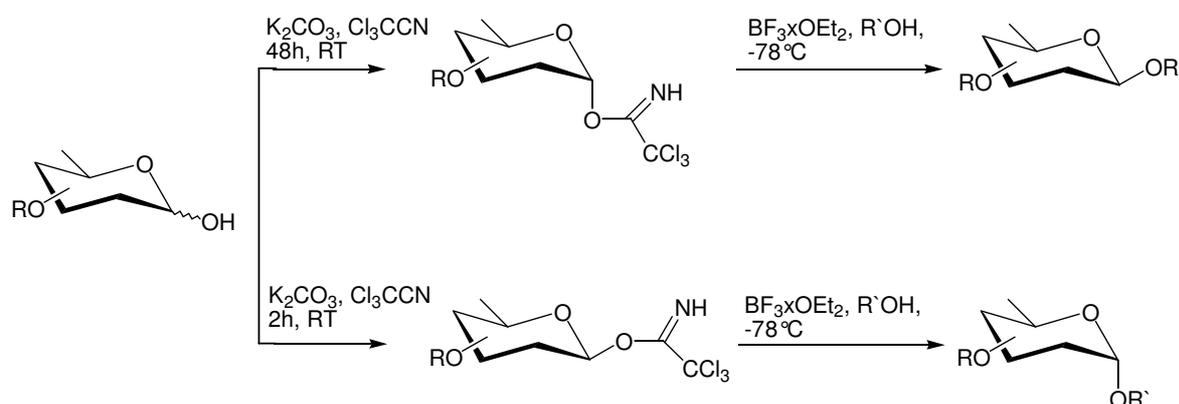


Abb. 1.19: Darstellung und kinetisch kontrollierte Glycosidierung von Trichloracetimidaten.

Wird diese Synthese bei erhöhter Temperatur durchgeführt, so verläuft sie weitgehend nach dem $\text{S}_{\text{N}}1$ -Mechanismus, wodurch die Stereoselektivität stark beeinträchtigt wird. Bei der Umsetzung der Verbindung **18**, die eine nicht partizipierende Funktion an C-2 enthält, bei hoher Temperatur in Dichlormethan mit der Verbindung **19**, wird eine unselektive Reaktion zum Produkt **20** beobachtet (Abb. 1.20).⁴²

⁴⁰ J.-R. Pougny, J.-C. Jacquinet, M. Nasr, D. Duchet, M.-L. Milat, P. Sinay, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 6762.

⁴¹ R.R. Schmidt, J. Michel, *Angew. Chem.*, **1980**, 92, 763.

⁴² A. Lubineau, B. Drouillat, *J. Carbohydr. Chem.*, **1997**, 16, 1179.

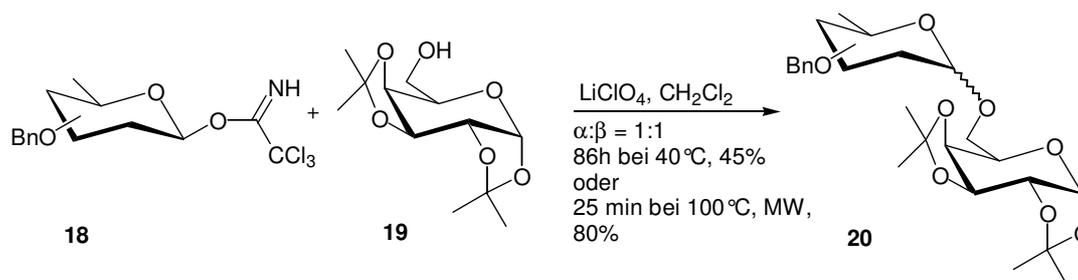


Abb. 1.20: Trichloroacetimidat-Verfahren unter thermodynamischer Kontrolle.

Es konnte aber auch gezeigt werden, dass die Trichloroacetimidat-Methode mit sehr guten Ausbeuten in der Mikrowelle durchgeführt werden kann.⁴³ Soll allerdings ein anomenreines Produkt dargestellt werden, so muss die Stereochemie durch die bereits beschriebenen Einflüsse gesteuert werden.

1.5.3 Glycosidierung mit Thioglycosiden

Die dritte wichtige und häufig verwendete Methode in der O-Glycosidsynthese basiert auf der Anwendung von Thioglycosiden als Glycosidkomponenten.⁴⁴ Die Thioglycoside zeigen viele günstige Eigenschaften. Sie lassen sich leicht synthetisieren, angebracht am anomeren Zentrum besitzen sie eine gute Stabilität gegenüber Schutzgruppenmanipulationen und können bei milden Glycosidierungsbedingungen umgesetzt werden. Des Weiteren kann die anomere Schwefel-Funktion zunächst als Schutzgruppe bei einer Glycosidierung fungieren, um dann selbst direkt in einer weiteren Verknüpfung umgesetzt werden zu können. Vor allem bei Blocksynthesen von Oligosacchariden ist dies ein großer Vorteil.⁴⁵

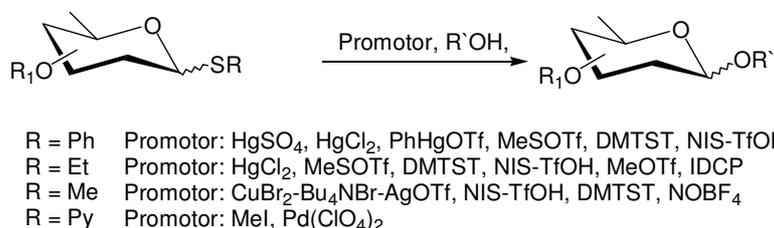


Abb. 1.21: Thioglycoside und mögliche Promotoren.

⁴³ K. Larsen, K. Worm-Leonhard, P. Olsen, A. Hoel, K.J. Jansen, *Org., Biomol., Chem.*, 2005, 3, 3966.

⁴⁴ O. Lockhoff, *Methoden Org. Chem (Houben-Weyl) 4.Aufl.*, 1952, Bd. E 14a/3, 761.

⁴⁵ A. Dahlen, A. Sandgren, M. Lahmann, S. Oscarsson, G. Hilmersson, *Org. Lett.*, 2003, 5, 4085-4088.

1.5 Klassische und moderne Glycosidsynthesen

Nach dem *Pearson*-Konzept wird Schwefel am anomeren Zentrum als eine weiche Base klassifiziert. Somit werden bei den Glycosidsynthesen weiche Säuren als Promotoren eingesetzt. Die Abbildung 1.21 zeigt einige Beispiele für mögliche Promotor/Thioglycosid-Kombinationen.⁴⁶

Der stereochemische Verlauf der Synthese kann durch Bildung von Episulfonium- oder Sulfonium-Ionen als Intermediate beeinflusst werden. So wurde im Arbeitskreis Redlich eine Methode entwickelt, bei der die Reaktivität und Stereochemie durch die Darstellung eines β -ständigen Episulfoniumions **21** gesteuert wird.^{47,48}

Ähnliche Beobachtungen beschreibt *G.-J. Boons* bei der Darstellung von β -ständigen Sulfonium-Ionen.⁴⁹ Sowohl das intramolekular dargestellte Sulfonium-Ion **22**, als auch das durch Additiva synthetisierte Intermediat **23** reagieren selektiv zu den α -Glycosidierungsprodukten (Abb. 1.22).

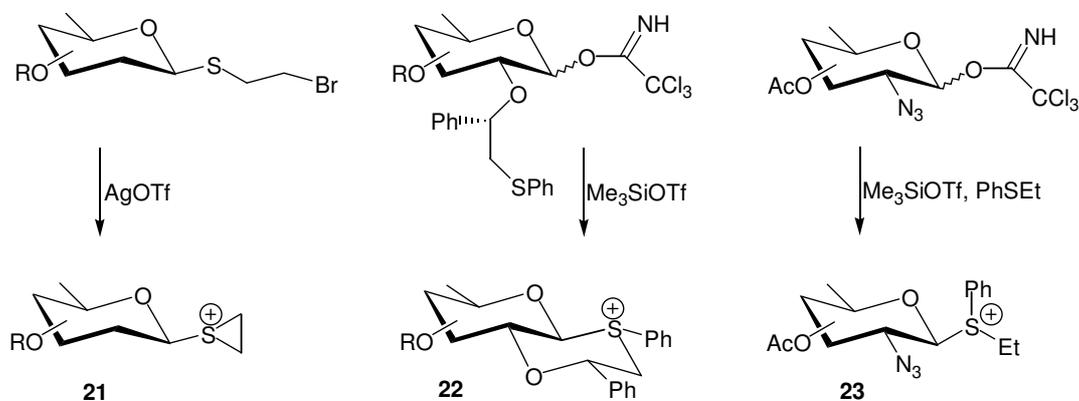


Abb. 1.22: Darstellung von Episulfonium- und Sulfonium-Ionen als β -Intermediate.

⁴⁶ P.J. Garegg, *Adv. Carbohydr., Chem. Biochem.*, **1997**, 52, 179.

⁴⁷ A. Krüger, *Dissertation*, **1997**, WWU Münster.

⁴⁸ A. Krüger, J. Pyplo-Schnieders, H. Redlich, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **2004**, 69, 1843.

⁴⁹ J. Park, S. Kawatkar, J.-H. Kim, G.-J. Boons, *Org. Lett.*, **2007**, 9, 1959-1962.

1.5.4 Weitere moderne Glycosidierungsstrategien

Neben den beschriebenen Standardmethoden, die laufend verbessert werden, gibt es eine ganze Reihe von modernen Strategien, die den Verlauf einer Glycosidierungsreaktion schneller, selektiver und effizienter bewerkstelligen sollen. Hierbei können sowohl die Glycosidierungskomponenten, die Promotoren als auch die äußeren Einflüsse optimiert werden.

Eine bereits angesprochene Möglichkeit ist die Verwendung der Mikrowelle zur Durchführung von Glycosidierungsreaktionen. Hierbei können sowohl bereits bekannte Methoden unter Mikrowellenbedingungen, als auch speziell dafür entwickelte Reaktionen durchgeführt werden. Im Gegensatz zum konventionellen thermischen Erhitzen hängt die Aufheizcharakteristik eines bestimmten Stoffs unter Mikrowelleneinstrahlung von seinen dielektrischen Eigenschaften ab.⁵⁰ So können Lösungsmittel und Verbindungen, die elektromagnetische Energie bei gegebener Frequenz und Temperatur gut in Wärme umwandeln, bereits durch geringe Einstrahlung aktiviert werden und somit viel schonender als beim thermischen Erhitzen umgesetzt werden, was für die oft hitzeempfindlichen Kohlenhydrate von großem Vorteil sein kann.

Beispielhaft ist hierfür die Synthese von Disacchariden von *B. Fraser-Reid* ausgehend von *n*-Pentenyl- und *n*-Pentenylorthoester-Glycosiden als Donoren.⁵¹ So konnten viele Reaktionen unter Mikrowellenbedingungen mit wesentlich besserer Ausbeute und Selektivität durchgeführt werden als entsprechende Synthesen unter Rückfluss (Abb. 1.23).⁵²

⁵⁰ B. L. Hayes, *Microwave Synthesis: Chemistry at the Speed of Light*, **2002**, CEM Publishing, Matthews, NC.

⁵¹ B. Fraser-Reid, U.R. Udodong, Z. Wu, H. Ottoson, R. Merritt, C. Rao, C. Roberts, R. Madsen, *Synlett*, **1992**, 927-942.

⁵² F. Mathew, K.N. Jayaprakash, B. Fraser-Reid, J. Mathew, J. Scicinski, *Tetr. Letters*, **2003**, 9051-9054.

1.5 Klassische und moderne Glycosidsynthesen

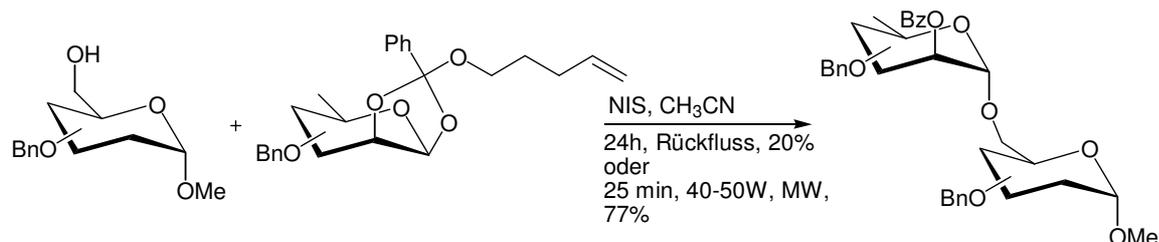


Abb. 1.23: Verknüpfung eines *n*-Pentenylorthoester-Donors.

Ein wichtiger Fortschritt gelang mit der Mikrowellentechnologie bei der 1-4-Verknüpfung von *N*-Acetyl-Glucosaminen. Frühere Untersuchungen zeigten mehrfach, dass die 4-Hydroxy-Gruppe der Derivate von *N*-Acetyl-Glucosaminen ein sehr schlechtes Nucleophil ist.⁵³ Doch gerade diese Bindung ist Bestandteil vieler biologisch wichtiger Oligosaccharide und Glycokonjugate. Studien von *D. Crich* führten nur zu sehr geringen Ausbeuten bei direkter Umsetzung der Verbindung **25**.⁵⁴ Erst Glycosidierungen mit modifizierter Stickstofffunktion und nachträglicher Wiederherstellung des *N*-Acetylamins führten zu knapp 50%-igen Ausbeuten.

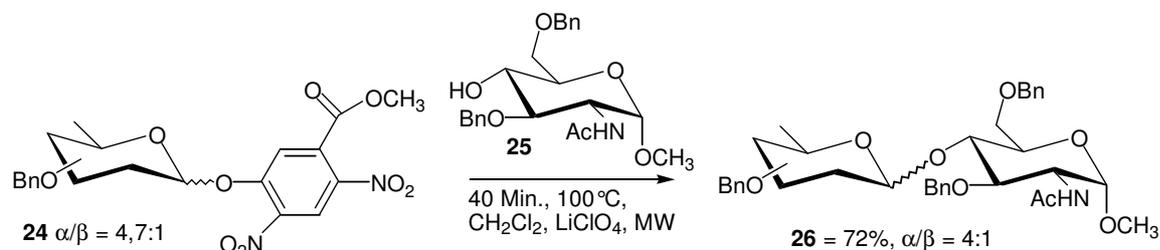


Abb. 2.24: 1-4-*O*-Glycosylierung eines *N*-Acetyl-Glucosamins in der Mikrowelle.

Dagegen zeigen Umsetzungen in der Mikrowelle des entsprechenden Derivats **25** sehr gute Ergebnisse.⁵⁵ Hierfür werden als Glycosyldonoren Methyl-3,5-dinitrosalicylate (DISAL) **24** und ihre Derivate unter milden Bedingungen in Anwesenheit von Lithiumsalzen eingesetzt (Abb. 2.24). Die Stereochemie dieser

⁵³ H. Paulsen, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1982**, 21, 155-224.

⁵⁴ D. Crich, V. Dudkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 6819-6825.

⁵⁵ L. Petersen, K.J. Larsen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2001**, 2175.

Reaktion kann durch die Änderung der Esterschutzgruppe an der DISAL-Funktion gesteuert werden.

2. Aufgabenstellung

Die Entwicklung verschiedener Glycosidierungsmethoden und der Aufbau neuartiger Strukturen aus monomeren Kohlenhydratebausteinen ist bereits Gegenstand vieler Untersuchungen und Forschungsarbeiten. Die regio- und stereoselektive Darstellung von *O*-Glycosiden gehört zu den wichtigsten Bereichen der präparativen Kohlenhydratenchemie und findet eine breite Anwendung in vielen Synthesen.

Im Bereich der Cellulosechemie können oft nur Oligo- und Polysaccharide mit Molekulargewichtsverteilungen variabler Zusammensetzung dargestellt werden. Es ist somit von großem Interesse eine Synthese komplexer Oligosaccharide mit unidisperser Verteilung zu entwickeln. Hierbei eröffnen sich gute Möglichkeiten durch die einfache Verfügbarkeit der Edukte.

Um die Aspekte der Darstellung von unidispersen Oligosacchariden zu untersuchen, werden folgende Punkte eingehend betrachtet:

Darstellung und Funktionalisierung der aus der Pivaloylyse gewonnenen Oligosaccharide zu Vorstufen in der Glycosidsynthese.

Innerhalb dieser Arbeit soll eine orthogonale Schutzgruppenstruktur für Tri-, Tetra- und Pentasaccharide erstellt werden. Hierfür werden als Vorläufer die D-Glucose und D-Cellobiose benutzt und die an ihnen erarbeiteten Glycosyl- und Hydroxystrukturen auf höhere Oligomere übertragen. Des Weiteren sollen möglichst viele Positionen der Saccharide durch gezielte Entschützung für die Glycosidsynthese einzeln zugänglich gemacht werden.

Glycosidierungsreaktionen mit den dargestellten Glycosyl- und Hydroxykomponenten.

Die synthetisierten Glycosyl- und Hydroxykomponenten sollen im Rahmen einer Glycosidsynthese miteinander verknüpft werden, um eine möglichst effiziente und selektive Darstellung von unidispersen Oligosacchariden zu erreichen. Hierbei werden einerseits bekannte Glycosidierungsstrategien, wie die *Koenigs-Knorr-Synthese*, untersucht, andererseits wird auch nach neuartigen Möglichkeiten zur Synthese der Glycosidverbindungen gesucht.

3. Ergebnisse

3.1 Syntheseplanung

Da sowohl die enzymatisch als auch die synthetisch dargestellten Cellulosen kein definiertes Molekulargewicht aufweisen, sondern aus Glucanketten unterschiedlicher Kettenlänge zusammengesetzt sind (Polydispersität), bedarf es neuer Verfahren, die zu molekulargewichtseinheitlicher (unidisperser) Cellulose führen. Die Polymerisationsreaktionen sind in dieser Hinsicht schwer steuerbar. Es kann allerdings der Weg über selektive *O*-Glycosidierung eingeschlagen werden, um Moleküle exakt definierter Größe darzustellen.

Um diese Verknüpfung durchführen zu können, bedarf es einer guten Zugänglichkeit der entsprechenden Celluloseoligomere. Diese können über die Acylyse aus der Cellulose gewonnen werden. Die Acylyse gehört zu den ältesten Abbaureaktionen von polymeren Kohlenhydraten und wird mittels eines Katalysators sowie mit Hilfe von Carbonsäureanhydriden durchgeführt.⁵⁶ Bei der klassischen Acetolyse wird unter Verwendung von Essigsäureanhydrid und Schwefel- oder Essigsäure die Cellulose bis zum Glucosepentaacetat abgebaut.⁵⁷

Eine Weiterentwicklung der Acylyse stellt der Einsatz von *Lewis*-Säuren anstelle der Protonensäuren dar.⁵⁸ Eine milde Variante der Acylyse, die das Entstehen von Nebenprodukten verhindert und selektiv nur die β -glycosidischen Bindungen spaltet, ist die Pivaloylyse. Diese Methode wurde im Arbeitskreis *Redlich* entwickelt und auf einen präparativen Maßstab ausgeweitet.^{59,60,61} So kann Cellulosetriacetat **27** mit Pivalinsäureanhydrid und Bortrifluorid-Diethyletherat bei 40 °C in Dichlormethan zu Cellooligomeren abgebaut werden. Die anfallenden Oligosaccharide können mittels Normaldrucksäule bis zum Hexa- **33** sowie mittels HPLC bis zum Octasaccharid **35**

⁵⁶ A. P. N. Franchimont, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1879**, 12, 1938.

⁵⁷ W. Schliemann, *Liebigs Ann. Chem.*, **1910**, 378, 366.

⁵⁸ F. W. Lichtenthaler, J. Breunig, W. Fischer, *Tetrahedron Lett.*, **1971**, 2825.

⁵⁹ K. Samm, *Dissertation*, Universität Hamburg, **1990**.

⁶⁰ S. Huschens, *Dissertation*, Universität Münster, **1995**.

⁶¹ R. Gerdes, *Dissertation*, Universität Münster, **2000**.

aufgetrennt werden.⁶² Die Anteile der Produkte können über die Reaktionslaufzeit variiert werden.

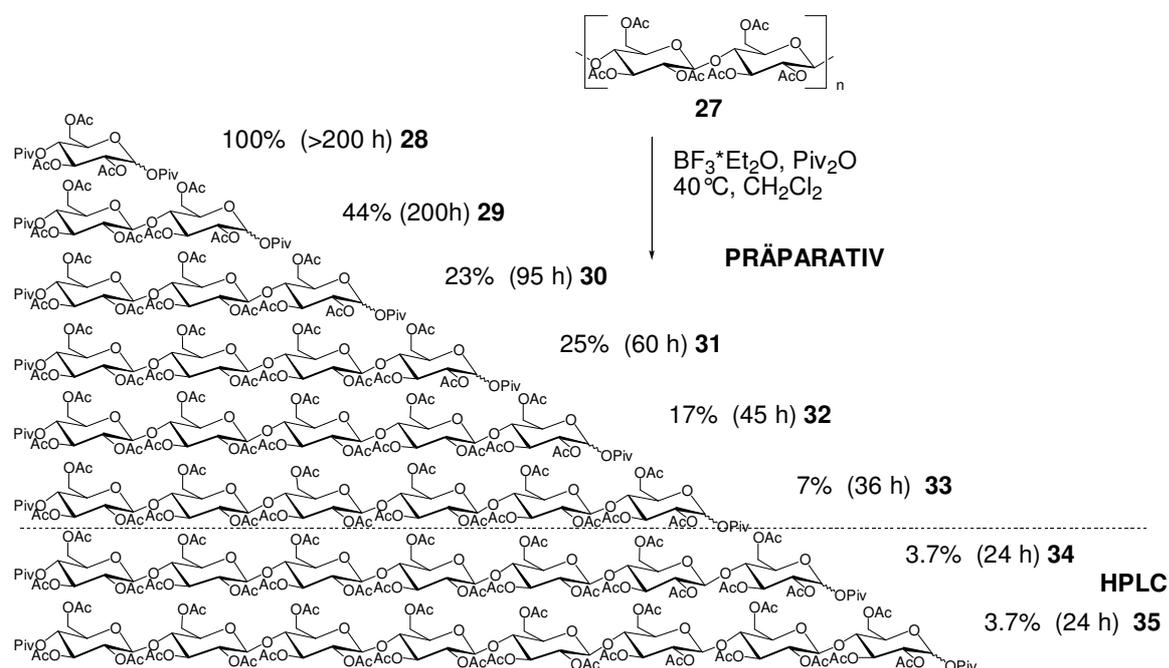


Abb. 3.1: Pivaloylyse des Cellulosetriacetats.

Nach der Auftrennung der einzelnen Oligosaccharide richtet sich das Hauptaugenmerk auf die Synthese eines möglichst differenzierten Schutzgruppenmusters für die einzelnen Oligomere. Die dabei einzuführenden Schutzgruppen sollen orthogonal sein, d.h. jede einzelne soll unter Bedingungen abspaltbar sein, unter denen die anderen intakt bleiben. Hierdurch ließe sich für die späteren Glycosidsynthesen eine Vielfalt an Verknüpfungsmöglichkeiten erlangen. Dabei soll zuerst das reduzierende Ende (R_1) des Saccharids modifiziert werden, um danach das nicht reduzierende Ende (R_2 und R_3) und die primären OH-Funktionen (R_4) orthogonal zu schützen. Anschließend können einzelne Hydroxygruppen zwecks Glycosidierung frei gemacht werden (Abb. 3.2). Die ersten Erfolge wurden im Arbeitskreis *Redlich* bereits an Mono – und Disacchariden von *J. Pyplo-Schnieders*⁶³

⁶² P. Arndt, S. Huschens, R. Gerdes, J. Pyplo-Schnieders, H. Redlich, *Cellulose*, **2005**, Vol.13, 317-326.

⁶³ J. Pyplo-Schnieders, *Dissertation*, **2001**, Universität Münster.

3.2 Modifikation des reduzierenden Endes

(1-4-*O*-Glycoside) und *R. Gerdes* (1-6-*O*-Glycoside) erzielt, jedoch konnten die Ergebnisse nicht auf höhere Oligomere übertragen werden.⁶⁴

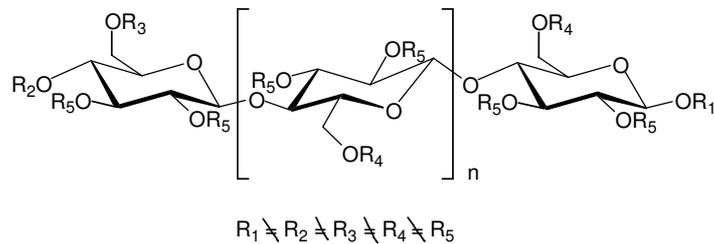


Abb.3.2: Allgemeines Schema zur Schutzgruppenstrategie.

3.2 Modifikation des reduzierenden Endes

Wie bereits erwähnt wird zuerst das reduzierende Ende der Saccharide geschützt. Ausgehend von den Produkten der Pivaloylyse **28-32** geschieht dies in einer zweistufigen Synthese über die entsprechenden Bromide **37-41**. Die 4-*O*-pivaloylierten Edukte können durch eine Umsetzung mit Titan-tetrabromid⁶⁵ quantitativ in Oligosaccharidbromide überführt werden.

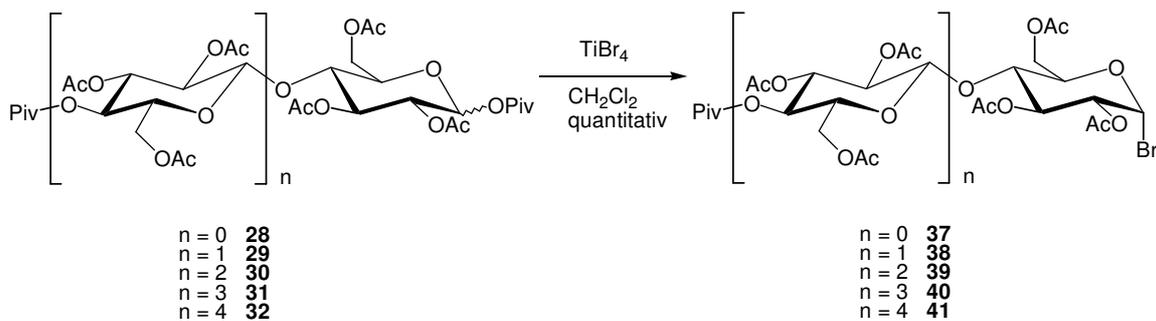


Abb. 3.3: Darstellung der Oligosaccharidbromide.

Obwohl die Pivaloylyse einen guten Zugriff auf Saccharide unterschiedlicher Kettenlänge ermöglicht, werden zusätzlich auch die käuflichen D-Glucose **42** und die

⁶⁴ P. Arndt, K. Bockholt, R. Gerdes, S. Huschens, J. Pyplo, H. Redlich, K. Samm, *Cellulose*, **2003**, 10, 75-83.

⁶⁵ H. Paulsen, *Chem. Ber.*, **1978**, 111, 2358.

D-Cellobiose **43** als Edukte verwendet. Die gute und günstige Verfügbarkeit dieser beiden Edukte ist der aufwendigen Trennung der Pivaloylyseprodukte vorzuziehen. Sie können in einer zweistufigen Synthese nahezu quantitativ in ihre Bromide überführt werden (Abb. 3.4).

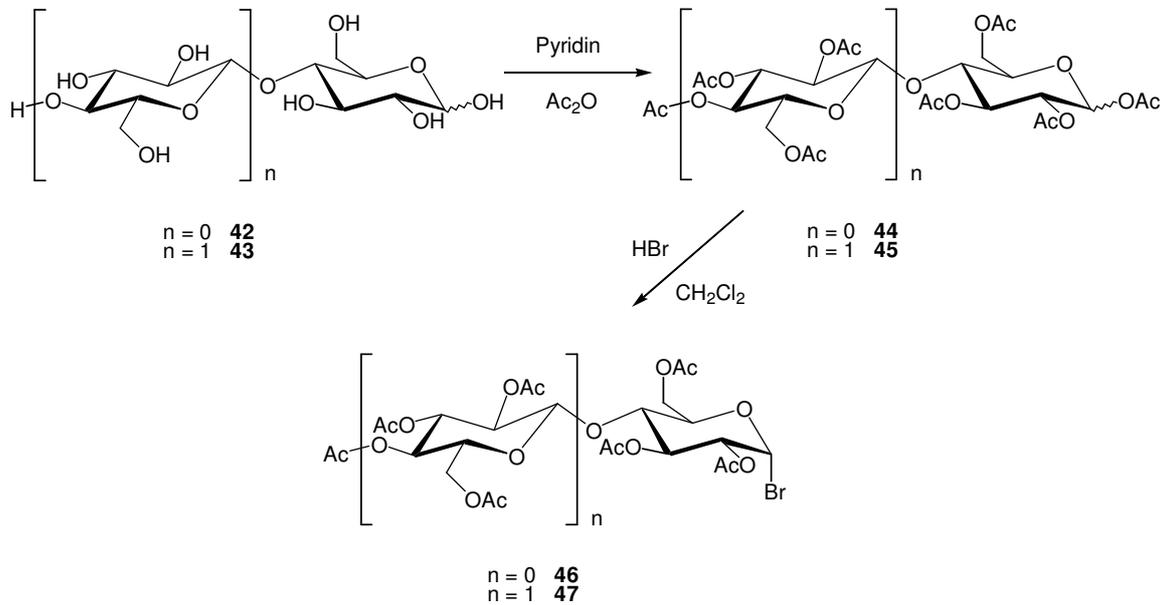
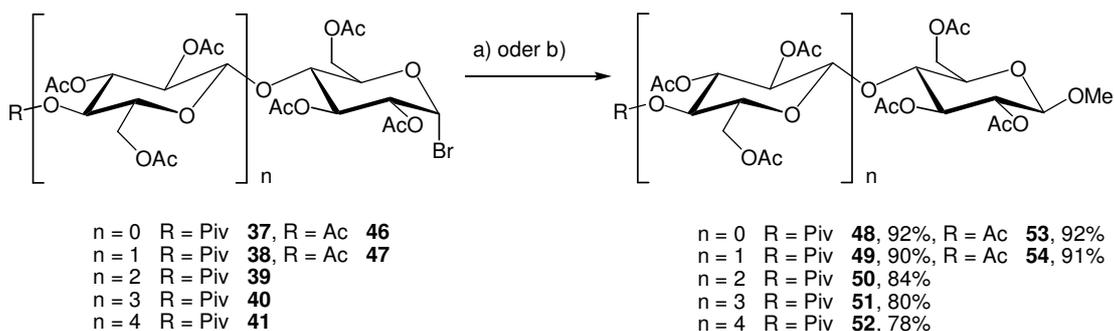


Abb. 3.4: Darstellung der Bromide der D-Glucose und D-Cellobiose.

Die dargestellten Bromide werden in einem weiteren Schritt mit Alkoholen umgesetzt und somit wird das anomere Zentrum als Ether geschützt. Einen permanenten Schutz bietet die Umsetzung mit Methanol zu den Methylglucosiden. Dieser sehr reaktive Alkohol lässt sich mit hohen Ausbeuten mit der anomeren Position der Saccharide zu Reaktion bringen und verhindert weitgehend das Entstehen möglicher Zersetzungs- und Umlagerungsprodukte (Abb. 3.5). Es lassen sich Methylglucoside bis zum Pentasaccharid darstellen, wobei die Ausbeuten zwischen 78 und 92% liegen (Tab. 3.1).

3.2 Modifikation des reduzierenden Endes



a) AgOTf, CH₂Cl₂, RT b) [ZnCO₃]₂[Zn(OH)₂]₃, Toluol, 110 °C

Abb. 3.5: Darstellung der Methylglucoside.

Glycosyldonor	Methylglucosid	Methode/Reaktionszeit [h]	Ausbeute [%]
38	48	a)/16	90%
39	49	a)/24	84%
40	50	a)/24	80%
41	51	a)/36	78%
46	52	a)/8	92%
47	54	a)/16	90%
38	48	b)/8	82%
39	49	b)/16	78%
40	50	b)/24	75%
46	51	b)/4	88%
47	54	b)/8	84%

Tab. 3.1: Darstellung der Methylglucoside.

Das Schützen des reduzierenden Endes mit einem Methylether verläuft schnell und mit guten Ausbeuten, macht aber gleichzeitig die anomere Position für weitere Reaktionen unbrauchbar. Um die Orthogonalität der gesamten Verbindung sicherzustellen, werden auch andere Schutzgruppen getestet, um so die Option einer milden Abspaltung beibehalten zu können.

Als erstes wird die *p*-Anisyl-Gruppe untersucht, die eine sehr gute Stabilität gegenüber starken Säuren und Basen sowie gängigen Oxidations- und Reduktionsmitteln aufweist.⁶⁶ Ihre Abspaltung kann anschließend unter milden oxidativen Bedingungen und unter Verwendung von Cerammoniumnitrat bewerkstelligt werden.⁶⁷

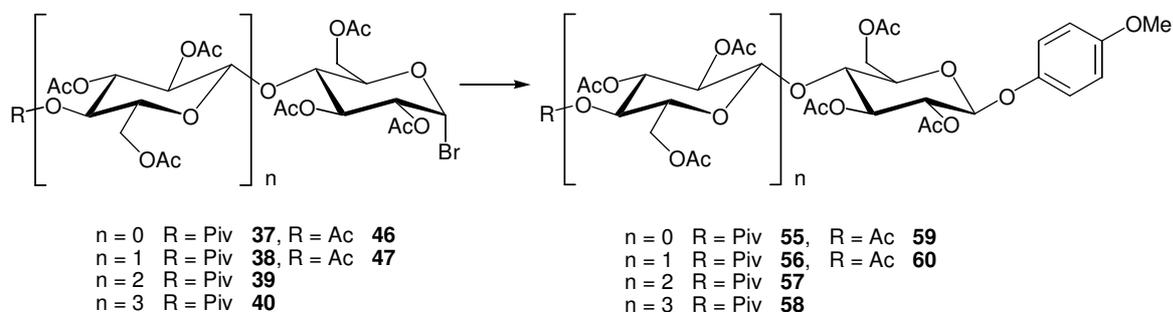


Abb. 3.6: Darstellung der 4-Methoxyphenolglucoside.

Zuerst wird der *p*-Anisylrest wie beim Methylglucosid im Sinne einer *Koenigs-Knorr*-Glycosidierung mit Silbertriflat als Promotor und 4-Methoxyphenol umgesetzt. Hier konnten von *J. Pyplo* bei Probeansätzen mit dem Disaccharid gute Ergebnisse erzielt werden. Allerdings können diese nicht auf größere Ansätze (>2g) und Oligosaccharide übertragen werden. Zum einen steigt die benötigte Menge an teurem Silberreagenz, zum anderen verschiebt sich die Ausbeute von dem gewünschten Produkt zu dem 1-OH-freien Kohlenhydrat. Die Ursache hierfür liegt in der Oxidation des Methoxyphenyls durch das Silberkation.

Um dieses Problem zu beheben, wird ein alternativer Weg eingeschlagen, bei dem auf Silbersalze verzichtet wird. Hierbei wird das bromierte Saccharid in einer Substitutionsreaktion in Acetonitril mit Diisopropylethylamin (*Hünig's Base*) und 4-Methoxyphenol umgesetzt.⁶⁸ Allerdings kann bereits für das Disaccharid nur noch eine schlechte Ausbeute von 11% isoliert werden, während als Hauptprodukt das 1,2-Glycol **61** entsteht (Abb. 3.7).

⁶⁶ T. Nakano, Y. Ito, T. Ogawa, *Tetrahedron Lett.*, **1990**, 31(11), 1597.

⁶⁷ R. Johansson, B. Samuelsson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1984**, 2371.

⁶⁸ A. Kuboki, T. Sekiguchi, T. Sugai, H. Okta, *Synlett* **1998**, 479-482.

3.2 Modifikation des reduzierenden Endes

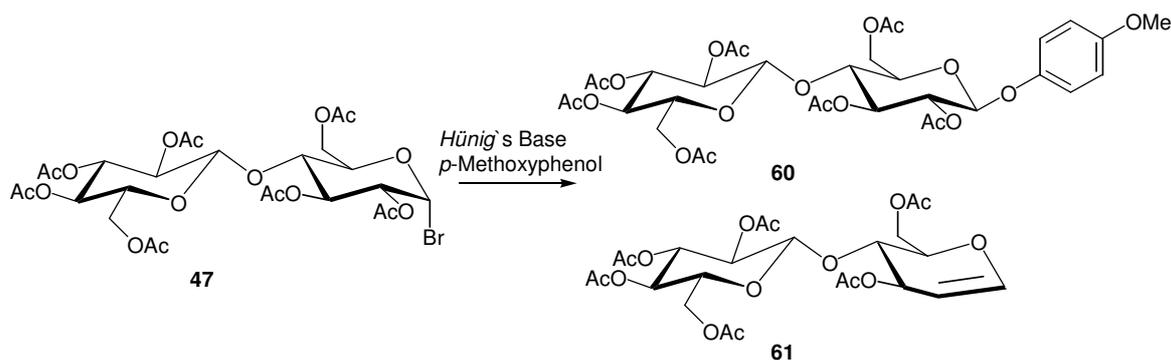


Abb. 3.7: Substitutionsreaktion mit 4-Methoxyphenol.

Der schlechte Zugriff auf die 1-*p*-Anisylverbindungen (Tab 3.2) zwingt dazu, eine andere Schutzgruppe zu wählen, die die Vorteile der guten Stabilität und milden Abspaltbarkeit aufweist, aber zu besseren Ausbeuten führt. Außerdem kann der *p*-Anisylrest im weiteren Syntheseverlauf als Schutzgruppe für primäre OH-Funktionen genutzt werden, da er sich in Gegenwart freier sekundärer Hydroxygruppen unter *Mitsunobu*-Bedingungen anbringen lässt.⁶⁹

Edukt	Promotor	Produkt	Ausbeute
38	AgOTf	56	81%
39	AgOTf	57	18%
40	AgOTf	58	2%
46	AgOTf	59	90%
47	AgOTf	60	82%
47	Hünig's Base	60	11%

Tab. 3.2: Darstellung der 1-*p*-Anisylsaccharide.

Eine Schutzgruppe, die den gewünschten Anforderungen entspricht, ist der 4-Nitrophenylrest.⁷⁰ Sie zeigt eine sehr gute Resistenz gegenüber den meisten Reagenzien und muss zwecks ihrer Abspaltung zuerst reduziert werden. Nachdem

⁶⁹ Mitsunobu, O. *Synthesis*, **1981**, 1.

⁷⁰ K. Fukase, T. Yasukochi, Y. Nakai, S. Kusumoto, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 29(12), 1389-1390.

dies mit Wasserstoff auf Palladium/Kohle erfolgt ist, kann mit Cerammoniumnitrat die OH-Funktion wieder hergestellt werden.

Die anfänglichen Versuche, die Schutzgruppe mit Hilfe der *Koenigs-Knorr*-Glycosidierung einzuführen, zeigen nur sehr schlechten oder gar keinen Umsatz. Jedoch werden durch die Substitutionsreaktion wesentlich bessere Ergebnisse als mit der *p*-Anisylgruppe erzielt. So kann der 4-Nitrophenylrest mit Ausbeuten zwischen 60-75% für die entsprechenden Mono- Di-, Tri-, Tetra- und Pentasaccharide eingebracht werden (Abb. 3.8). Als Nebenprodukt fällt in kleineren Mengen (10-15%) das entsprechende Oxy-Glycal an. Vor allem die kleineren Saccharide können durch einfaches Umkristallisieren aus Ethanol rein dargestellt werden, wodurch auf aufwendiges chromatographieren verzichtet werden kann. Nachteilig sind hier die großen Überschüsse an Reagenz und Base (8-10 Äquivalente), welche nicht optimiert werden konnten. Allerdings kann das überschüssige 4-Nitrophenol durch Chromatographieren zurückgewonnen werden.

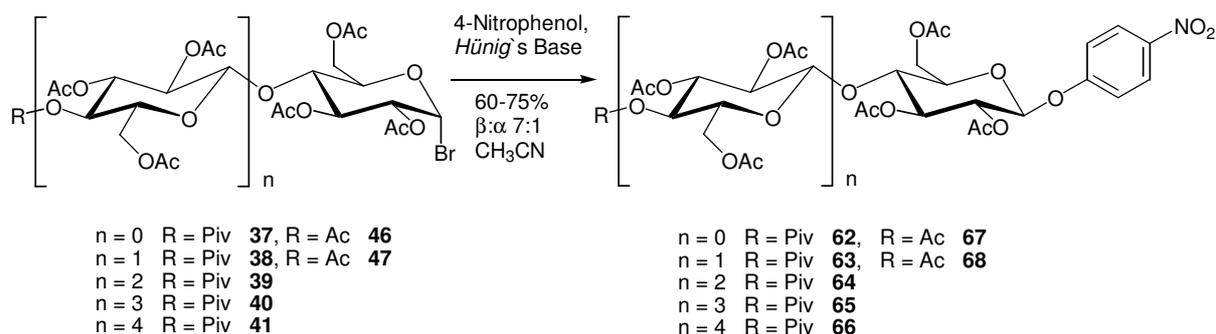


Abb. 3.8: Substitutionsreaktion mit 4-Nitrophenol.

Im weiteren Verlauf der Synthese werden nur noch mit Methanol und 4-Nitrophenol geschützte Zucker eingesetzt. Aus bereits genannten Gründen wird auf das Schützen des reduzierenden Endes mit *p*-Methoxyphenol verzichtet.

3.3 Modifikation des nicht reduzierenden Endes

Um einen Zugriff auf das nicht reduzierende Ende zu bekommen, müssen vorher die Acetyl- und Pivaloylgruppen alkalisch verseift werden.^{71,72} Unabhängig von der Schutzgruppe am reduzierenden Ende findet diese Umsetzung quantitativ statt und die Produkte können ungereinigt weiter eingesetzt werden (Abb. 3.9). Bereits in früheren Arbeiten des Arbeitskreises *Redlich* hat sich die Benzylidenacetalschutzgruppe an dieser Stelle bewährt. Zum einen bietet sie die Möglichkeit der selektiven Öffnung zu 4- oder 6-OH-freien Verbindungen, zum anderen verhindert sie nach der Öffnung der Benzylether die Wanderung vorhandener Esterfunktionen.

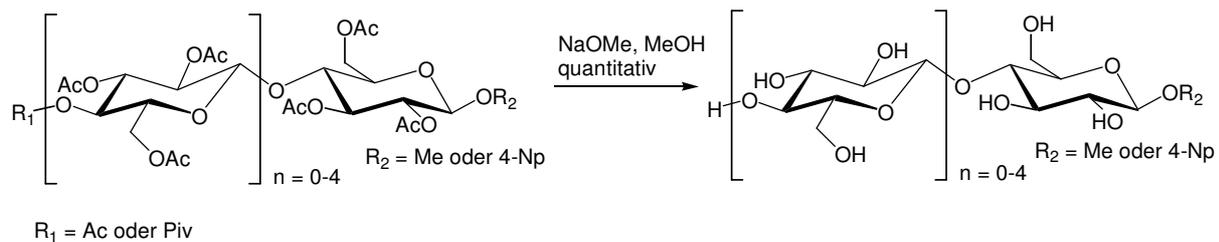


Abb. 3.9: Alkalische Verseifung mit Natriummethanolat.

Zur Einführung des Benzylidenacetals haben sich zwei Methoden etabliert: Die Umacetalisierung mit Benzaldehyddimethylacetal und *p*-Toluolsulfonsäure⁷³ sowie die Umsetzung mit Zinkchlorid in Benzaldehyd.⁷⁴ Während die erste Methode starke Ausbeuteverluste bei höheren Oligosacchariden zeigt, können mit der zweiten Methode sehr gute Umsätze erzielt werden. Dabei wird der Zucker in Benzaldehyd suspendiert und löst sich nach Zugabe frisch aufgeschmolzenen Zinkchlorids innerhalb weniger Tage auf. Für die anschließende Aufreinigung muss der Zucker acetyliert und säulenchromatographisch gereinigt werden (Abb. 3.10). Die

⁷¹ G. Zemplen, A. Kunz, *Ber.*, **1923**, 56, 1705.

⁷² G. Zemplen, A. Gerecs, I. Hadacsy, *ibid.*, **1936**, 69, 1827.

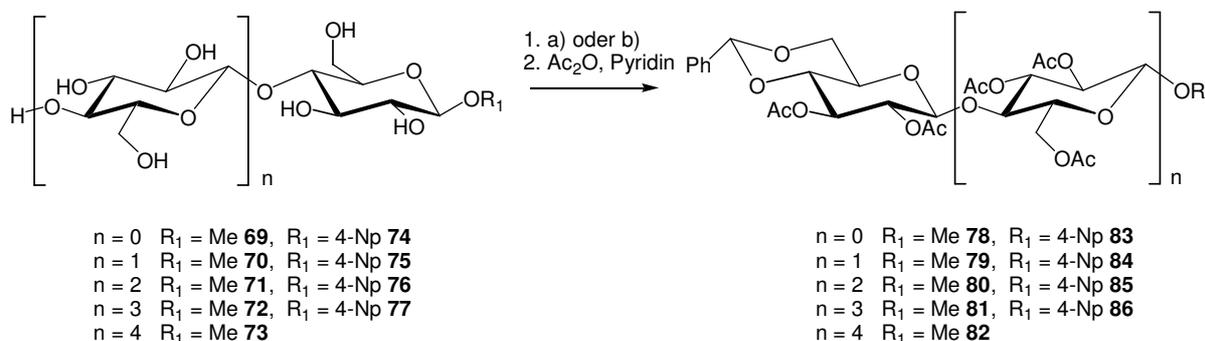
⁷³ J. J. Patron, R. V. Stick, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.*, **1988**, 41, 81.

⁷⁴ H. G. Fletcher, jr., *Methods Carbohydr. Chem. Vol II*, **1963**, 307.

Umsetzungen und die Ausbeuten an peracetylierten Produkten sind in der Tabelle 3.3 zusammengefasst:

Edukt	Methode	Produkt	Ausbeute
69	a	78	90%
69	b	78	85%
70	a	79	75%
70	b	79	80%
71	b	80	76%
72	b	81	71%
73	b	82	55%
74	b	83	88%
75	a	84	76%
75	b	84	78%
76	b	85	72%
77	b	86	68%

Tab. 3.3: Darstellung der Benzylidenacetale.



a) *p*-TSA, PhCH(OMe)₂, DMF, RT, 4-6 h; b) PhCHO, 10 Äq. ZnCl₂, 3d

Abb. 3.10: Darstellung der benzylidengeschützten Glycoside.

Nach der Aufreinigung werden die Verbindungen **78-86** wieder mit Natriummethanolat in Methanol deacetyliert und können ungereinigt für die weitere Synthese eingesetzt werden (Abb. 3.11).

3.4 Selektive Schützung der primären Hydroxyfunktionen

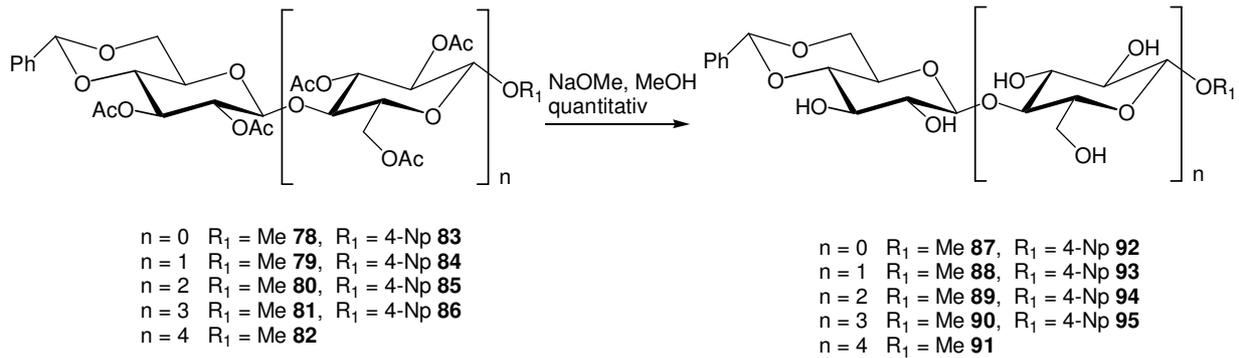


Abb. 3.11: Deacetylierung der benzylidengeschützten Verbindungen.

3.4 Selektive Schützung der primären Hydroxyfunktionen

Sowohl das reduzierende als auch das nicht reduzierende Ende der Saccharide kann somit gezielt geschützt werden. Für Mono- und Disaccharide werden hierfür 5 Stufen benötigt, während für die höheren Oligosaccharide 4 Reaktionsschritte ausreichen (Abb. 3.12). Das selektive Entschützen dieser Positionen wird ausführlich in Kapitel 3.5 beschrieben.

Für die Vervollständigung des orthogonalen Schutzgruppenmusters werden vorerst Schutzgruppen untersucht, die eine selektive Einführung an den primären Positionen der Kohlenhydrate erlauben und eine gute Stabilität bei der Besetzung der restlichen freien Hydroxyfunktionen der Zucker aufweisen. Hierfür werden neben den Sacchariden mit dem bereits beschriebenen Schutzgruppenmuster auch solche Saccharide benutzt, die keine Benzylidenacetalgruppe tragen, sowie Methylglucoside. Grund hierfür ist der einfachere und schnellere Zugang zu solchen Kohlenhydraten. Des Weiteren liegt das Hauptaugenmerk, neben der Darstellung eines orthogonalen Schutzgruppenmusters, in der Synthese neuartiger 1-6-verknüpfter Glycoside, sodass ein guter und schneller Zugang zu 6-OH-freien Sacchariden von besonderem Interesse ist.

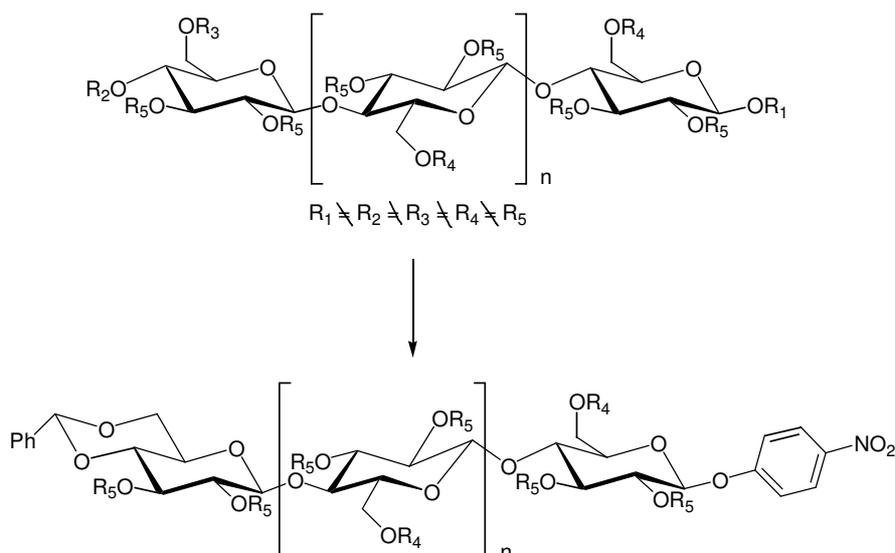


Abb. 3.12: Allgemeines Schutzgruppenmuster unter Berücksichtigung der bereits eingeführten Schutzgruppen.

3.4.1 Benzylether

Als eine der einfachsten Zugangsmöglichkeiten zu 6-OH-freien Sacchariden ist die selektive Benzylieerung dieser Positionen zu nennen. Anschließend können die restlichen Hydroxygruppen peracetyliert werden und die Benzylether durch eine reduktive Hydrierung mit H_2/Pd wieder entfernt werden⁷⁵. Über eine nahezu quantitative Reaktion einer primären Hydroxyfunktion in Anwesenheit einer sekundären Funktion mit Natriumhydrid und Benzylbromid bei $-70^\circ C$ berichtet *T. Masamune et al.*⁷⁶ Für die Übertragung dieser Ergebnisse auf Kohlenhydrate werden vorerst das stabilere, käufliche Methyl- α -D-glucosid **96** und das entschützte Disaccharid **75** verwendet (Abb. 3.13). Neben dem beschriebenen Syntheseweg werden vorerst auch andere unterschiedliche Benzylieerungsmethoden an dem Monosaccharid **96** bei $-15^\circ C$ mit 1.5 Äquivalenten des jeweiligen Benzylieerungsreagenzes dünnschicht-chromatographisch und massenspektroskopisch verfolgt (Tab. 3.4).

⁷⁵ F. Zymalkowski, *Katalytische Hydrierung*, F. Enke Verlag Stuttgart, **1965**.

⁷⁶ A. Fukuzawa, H. Sato, T. Masamune, *Tetrahedron Letters*, Vol.28, **1987**, 4303-4306.

3.4 Selektive Schützung der primären Hydroxyfunktionen

Reagenzien	Beobachtung über 24 h
BnBr/Ag ₂ O	wenig Umsatz, mehrfach Benzylierung
Benzyltrichloroacetimidat/ CF ₃ COOH	wenig Umsatz, mehrfach Benzylierung
BnBr/NaH	kaum Edukt, zuerst einfach und zweifach, dann auch mehrfach Benzylierung

Tab. 3.4: Voruntersuchungen zur selektiven Benzylierung.

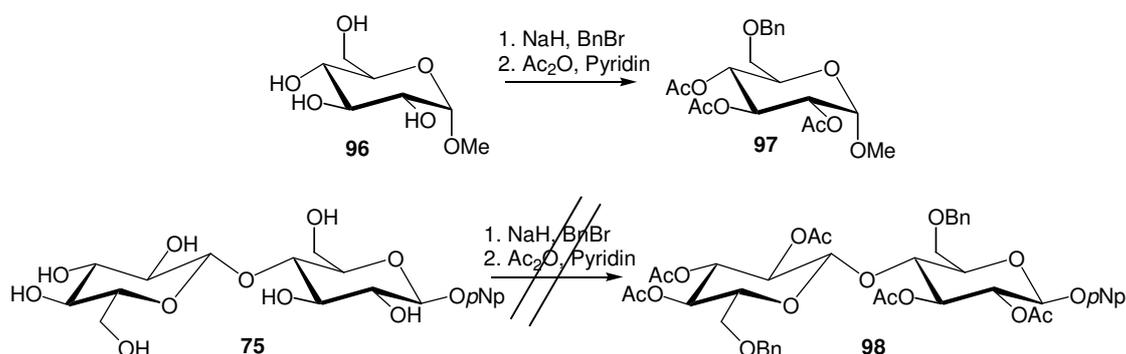


Abb. 3.13: Selektive Benzylierung der primären Hydroxyfunktionen.

Hier kann bei der Umsetzung mit Natriumhydrid und Benzylbromid⁷⁷ das beste Ergebnis beobachtet werden, während die Reaktionen mit Benzylbromid/Silberoxid⁷⁸ und Benzyltrichloroacetimidat/Trifluoressigsäure⁷⁹ unter Berücksichtigung des genannten Syntheseverlaufs nur wenig Umsatz zu selektiv benzylierten Produkten zeigen. Somit wird die erstgenannte Methode hinsichtlich der Reaktionsbedingung optimiert (Tab 3.5). Nach anschließender Acetylierung kann das Monosaccharid **97** mit einer Ausbeute von 58% gewonnen werden. Das beste Ergebnis wird bei –40 °C mit 1.5 Äquivalenten der Reagenzien nach 24 Stunden erreicht. Bei längeren Umsatzzeiten erhöht sich der Anteil mehrfach benzylierter Produkte.

⁷⁷ M. A. Tilak, *Tetrahedron Lett.*, **1968**, 60, 6323.

⁷⁸ R. Kuhn, I. Löw, H. Trischmann, *Chem. Ber.*, **1957**, 90, 203.

⁷⁹ T. Iversen, K. R. Bundle, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1981**, 1240.

Edukt	Bedingungen	Beobachtungen	Produkt
96	- 20 °C, 1.5 Äq.	kaum Edukt, zuerst einfach und zweifach, dann auch mehrfach Benzylierung	97
96	- 40 °C, 1.5 Äq	kaum Edukt, 58% Produkt, zum Teil zweifach benzyliert	97
96	- 60 °C, 1.5 Äq	kaum Umsatz	97
96	- 40 °C, 0.9 Äq	viel Edukt, einfach und zweifach benzyliert	97
75	- 40 °C, 1.8 Äq	einfach, zweifach und mehrfach benzyliert	98
75	- 40 °C, 3.0 Äq	einfach, zweifach und mehrfach benzyliert	98
93	- 40 °C, 1.5 Äq.	kaum Edukt, 22% Produkt und mehrfach benzyliert	98

Tab. 3.5: Selektive Benzylierung mit NaH/BnBr.

Das Ergebnis kann allerdings nicht auf das Disaccharid **75** übertragen werden. Massenspektroskopische Untersuchungen zeigen ein Gemisch von einfach, zweifach und mehrfach benzylierten Produkten, deren Auftrennung wenig ratsam erscheint. Stattdessen wird auf das Disaccharid **93** zurückgegriffen, welches bereits mit einer Benzylidenacetalschutzgruppe ausgestattet ist und somit nur noch eine freie primäre Hydroxyfunktion trägt (Abb. 3.14). Es lässt sich hier das gewünschte Produkt **98** mit einer Ausbeute von 22% isolieren. Auf Grund dieses starken Umsatzrückgangs sowie des großen Zuwachses an mehrfach benzylierten Produkten werden Untersuchungen an höheren Homologen unterlassen.

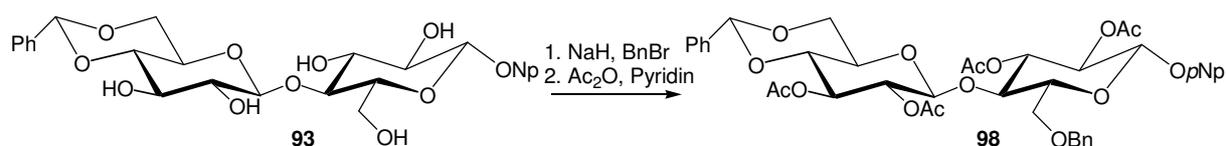


Abb. 3.14: Selektive Benzylierung des Disaccharids **93**.

3.4.2 Acetate und Pivalate

Die Möglichkeit einer selektiven Veresterung der primären Hydroxyfunktion ist für Monosaccharide bereits beschrieben. Jedoch konnte der Versuch der Acetylierung mit Acetylchlorid bei -78°C ⁸⁰ bereits von *R. Gerdes*⁶⁰ nicht erfolgreich auf Cellulosederivate übertragen werden. Auch die Untersuchungen zur selektiven Abspaltung der Esterfunktion, die von *J. Pyplo*⁶² unternommen wurden, konnten keine zufriedenstellenden Ergebnisse liefern.

Eine weitere Möglichkeit bietet die Umsetzung der 6-OH-Funktionen mit Pivalinsäurechlorid oder Pivalinsäureanhydrid im basischen Medium. Die in der Literatur⁸¹ bekannten Synthesen sowie Arbeiten innerhalb des Arbeitskreises^{82,83} zeigen, dass eine Einführung der Pivaloylschutzgruppe an der primären Position von Monosacchariden mit sehr guten Ausbeuten durchgeführt werden kann. Zusätzlich bietet diese Schutzgruppe den Vorteil, dass sie eine wesentlich größere Stabilität gegenüber Basen und Säuren und eine niedrigere Wanderungstendenz als die Acetylschutzgruppe aufweist. So können die restlichen, weniger reaktiven Hydroxygruppen einfacher geschützt werden.

Um die optimalen Bedingungen zu finden, werden zuerst Untersuchungen an dem Monosaccharid **96** unternommen (Abb. 3.15). In einem Pyridin/Dichlormethan-Gemisch mit 1.5 Äquivalenten Pivaloylchlorid können hier die besten Ergebnisse erzielt werden. Nach anschließender Acetylierung kann die Verbindung **99ac** mit einer Ausbeute von 78% isoliert werden (Tab. 3.6).

⁸⁰ K. Ischihara, H. Kurihara, H. Yamamoto, *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 3791.

⁸¹ K. C. Nicolaou, S. E. Webber, *Synthesis*, **1986**, 453-461.

⁸² A.-C. Gentschev, *Diplomarbeit 2008*, WWU Münster.

⁸³ J. Kettner, *Staatsexamensarbeit 2007*, WWU Münster.

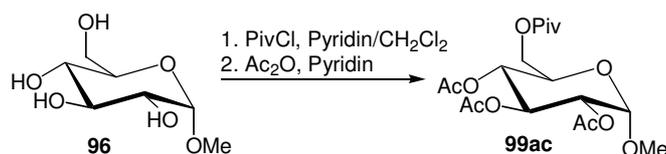


Abb. 3.15: Selektive Pivaloylierung des Monosaccharids.

Reaktionsbedingungen	Ergebnisse
-15 °C, DMF, 1.2 Äq. PivCl, 6h	mehrfache Umsetzungen
0 °C, Pyridin/CH ₂ /Cl ₂ 1/1, 1.5 Äq. PivCl, 18h	Produkt 78%
0 °C, DMF, 1.5 Äq. Piv ₂ O, 24h	wenig Umsatz

Tab. 3.6: Pivaloylierung des Monosaccharids **96**.

Als nächstes soll dieses Ergebnis auf höhere Oligomere übertragen werden (Abb. 3.16). Dies gelingt nur bedingt: Das bereits als Benzylidenacetal geschützte Disaccharid **93** kann mit guten Ausbeuten selektiv pivaloyliert werden und ergibt nach der Acetylierung das Produkt **100ac**. Allerdings kommt es zu einem großen Einbruch an Umsatz und Selektivität, sobald mehr als eine primäre Hydroxyfunktion geschützt werden soll (Tab. 3.7). Bei den Oligosacchariden **75** und **94** lässt sich eine Position erfolgreich besetzen. Die Umsetzung der zweiten Position erfordert jedoch wesentlich mehr Zeit, was zur Bildung mehrfach pivaloylierter Verbindungen und somit letztendlich zu einem komplexen Produktgemisch führt. Die gewünschten Produkte **101** und **102** sind zwar in dem Massenspektrum (ESI) erkennbar, jedoch nicht rein isolierbar.

3.4 Selektive Schützung der primären Hydroxyfunktionen

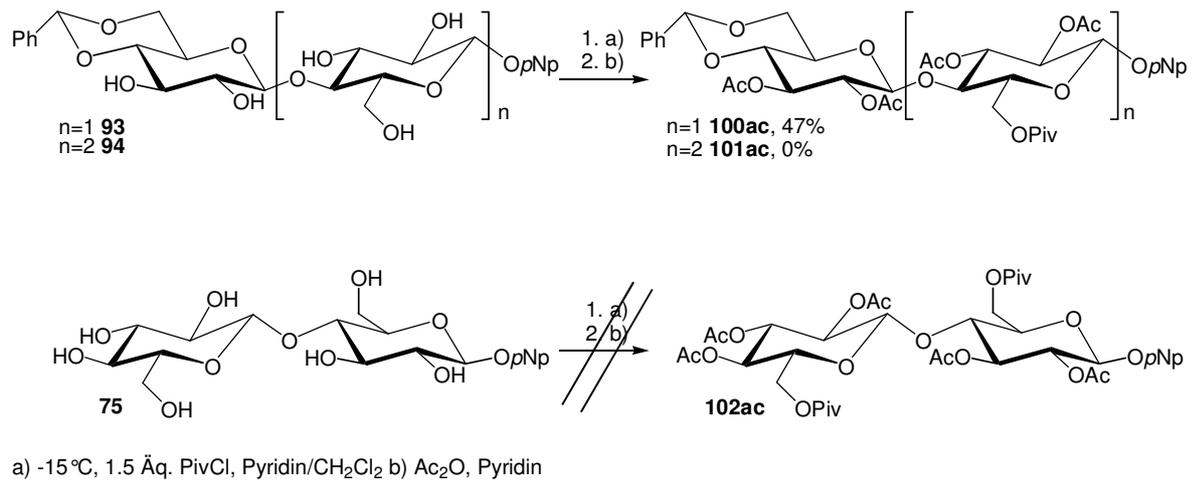


Abb. 3.16: Selektive Pivaloylierung der Oligosaccharide.

Edukt	Reaktionsbedingungen	Beobachtungen	Produkt
93	0°C, Pyridin/CH ₂ /Cl ₂ 1/1, 1.5 Äq. PivCl, 24h	nach Acetylierung 47% Produkt	100
75	0°C, Pyridin/CH ₂ /Cl ₂ 1/1, 3.0 Äq. PivCl, 36h	einfache, zweifache und mehrfache Umsetzung	102
75	0°C, Pyridin/CH ₂ /Cl ₂ 1/1, 1.8 Äq. PivCl, 48h	einfache Umsetzung und Gemisch	102
94	0°C, Pyridin/CH ₂ /Cl ₂ 1/1, 3.0 Äq. PivCl, 48h	einfache Umsetzung; längere Zeit: Gemisch	101

Tab. 3.7: Versuche zur selektiven Pivaloylierung der Oligosaccharide.

Die Ergebnisse verdeutlichen, dass auch diese Synthesesequenz nicht auf höhere Oligomere übertragbar ist. Lediglich die Umsetzung des Disaccharids **93** ermöglicht eine Fortführung der Reaktionen zur Darstellung eines orthogonalen Schutzgruppenmusters. Hierbei dürfen nach der Einführung der Pivaloylgruppe die Positionen 2 und 3 nicht verestert werden, da sonst eine gezielte Abspaltung des Pivalats nicht mehr möglich wäre. Es bietet sich hier das Methylenacetal als eine stabile Schutzgruppe an. Entsprechende Untersuchungen werden in Kapitel 3.5 beschrieben.

Eine weitere häufig im Arbeitskreis *Redlich* verwendete Möglichkeit, eine auf einfache Weise abspaltbare Esterfunktion an den primären Hydroxypositionen einzuführen, bietet die Acetylyse. So kann eine vollständig benzylierte D-Glucose **103** durch die Reaktion mit Essigsäureanhydrid und katalytischen Mengen Schwefelsäure an den Positionen 1 und 6 peracetyliert werden (Abb. 3.17).⁸⁴ Dabei entsteht das dreifach benzylierte Produkt **104**, welches nun durch basische Verseifung entschützt werden kann.

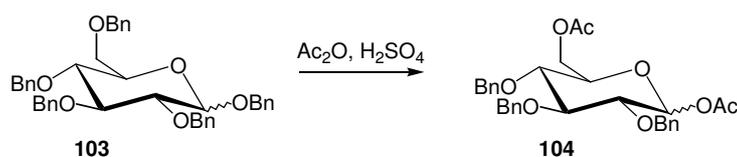


Abb. 3.17: Acetylyse am Beispiel der perbenzylierten D-Glucose.

Für höhere Oligomere muss dieses Verfahren allerdings variiert werden, da bereits katalytische Mengen einer starken Säure eine Spaltung der 1,4- β -Glycoside verursachen würden. Es ist eine ganze Reihe an Verfahren bekannt, die sich des Essigsäureanhydrids und einer Lewisäure wie z.B. des Eisenchlorids⁸⁵ oder Zinkiodids⁸⁶ bedienen. Allerdings ist hier die Selektivität bereits beim Monosaccharid nicht zufriedenstellend. Eine weitere, milde Methode bietet das Reaktionsgemisch aus Essigsäureanhydrid und Essigsäure (2/1) sowie Zinkchlorid als Lewisäure.⁸⁷ Hierbei wird von sehr guten Ergebnissen bei der selektiven 6-O-Debenzylierung verschiedener Monosaccharide und eines 1-6-verknüpften Disaccharids berichtet.

Für die eigene Untersuchung wird das Disaccharid **75** gewählt, welches nach dem bereits beschriebenen Verfahren mit Natriumhydrid und Benzylbromid zum Disaccharid **105** benzyliert wird. Dieses hat die Grundform der Cellobiose, welche die größte Stabilität der Cellulosebausteine aufweist, und auch die *p*-Nitrophenylschutzgruppe ist weniger labil gegenüber *Lewis*-Säuren als Methyl- und

⁸⁴ J. I. Sakai, T. Takeda, Y. Ogihara, *Carbohydr. Res.*, **1981**, 95, 125.

⁸⁵ B. Gamon, V. R. Small, *J. Org. Chem.*, **1974**, 39, 3728.

⁸⁶ S. Edith, G. Burton, *J. Chem. Res. Synop.*, **1990**, 8, 248.

⁸⁷ G. Yang, X. Ding, F. Kong, *Tetrahedron Letters*, Vol. 38, **1997**, 6725-6728.

3.4 Selektive Schützung der primären Hydroxyfunktionen

Benzylether, wodurch eine Reaktion am anomeren Zentrum unterdrückt werden soll (Abb. 3.18).⁸⁸

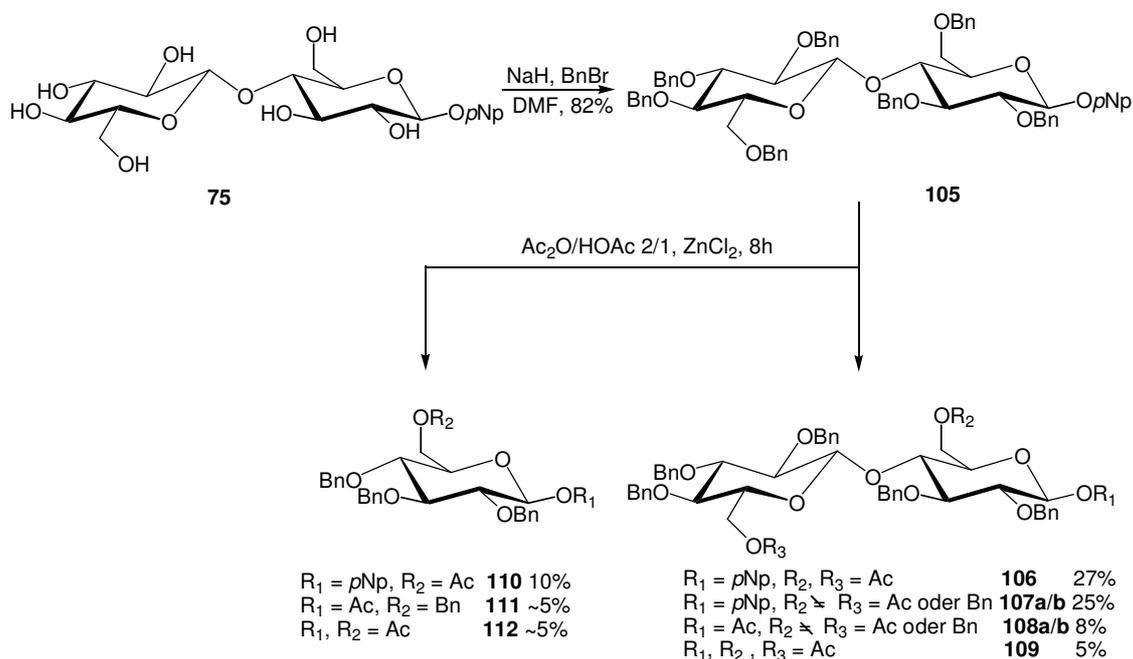


Abb. 3.18: Acylyse des Disaccharids **105**.

Es zeigt sich, dass tatsächlich in erster Linie die primären Benzylether abreagieren. Sobald das Edukt komplett umgesetzt ist, sind noch 52% des durch *p*-Nitrophenyl geschützten Disaccharids vorhanden. Durch säulenchromatographisches Auftrennen können jedoch nur 27% des gewünschten Produkts **106** gewonnen werden. Weitere 25% sind einfach acetyliert (**107a/b**), während bereits ca. 20% an Monosacchariden (**110-112**) zu beobachten sind. In Anbetracht dessen, dass alle anderen Stufen dieses Syntheseweges mit sehr guten Ausbeuten zu bewerkstelligen sind, wäre dies ein akzeptabler Zugang zu benzylierten, 6-OH freien Disacchariden. Allerdings ist auf Grund der hohen Produktverluste bei der Acetylyse und des sehr komplexen Trennungsvorgangs eine Ausweitung des Verfahrens auf Tri- oder Tetrasaccharide nicht sinnvoll.

⁸⁸ T. W. Greene, *Protective Groups in Organic Synthesis, Third Edition.*, Wiley&Sons. Inc., **1999**.

3.4.3 Triphenylmethylether und *p*-Toluolsulfonate

Das Schützen der primären Funktionen durch Triphenylmethylether (Trityl), Methylsulfonate (Mesylate) und *p*-Toluolsulfonate (Tosylate) findet in der Celluloseforschung immer häufiger Anwendung. Es lassen sich ganze Cellulosestränge mit Hilfe komplexierender Agentien (*N,N*-Dimethylacetamid und Lithiumchlorid) mit durchschnittlichen Besetzungsgraden von über 90% schützen.⁸⁹ Da es sich hierbei jeweils um sehr gute Abgangsgruppen handelt, liegt die Problematik weitgehend in der weiteren Verarbeitung der dargestellten Komponenten. Es finden sich jedoch ausreichend Hinweise in der Literatur, dass sich mit diesen Funktionen geschützte Monosaccharide recht problemlos mit einfachen Schutzgruppen wie Acetaten und Benzylethern weiter verarbeiten lassen.⁹⁰

Da es bei den Tosylaten und vor allem bei den Mesylaten zu vermehrter Besetzung der sekundären OH-Funktionen kommt, werden zuerst die Tritylether untersucht. Eine einfache Einführungsmethode ist die Umsetzung mit Triphenylmethylchlorid und einer Stickstoffbase⁹¹, welche zur Darstellung der gewünschten Saccharide **113-115** führt (Abb. 3.19).

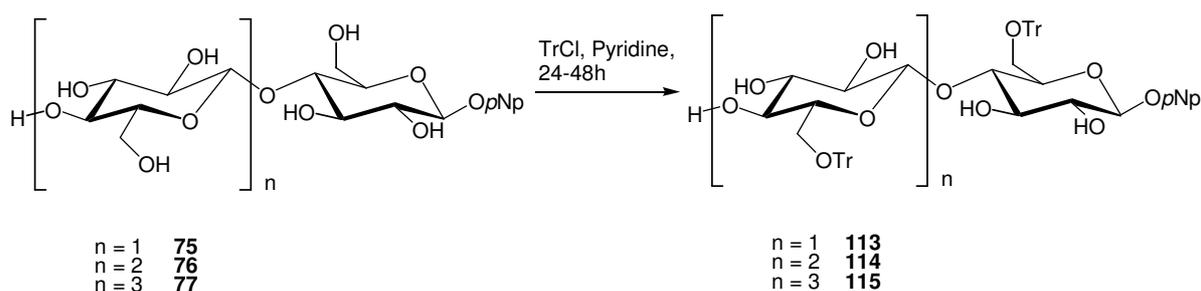


Abb. 3.19: Darstellung der mit Tritylether geschützten Oligosaccharide.

⁸⁹ B. Philipp, W. Wagenknecht, I. Nehls, D. Klemm, T. Heinze, A. Stein, *Polym. News*, **1996**, 21, 155.

⁹⁰ S. Kötter, U. Krallmann-Wenzel, S. Ehlers, T. K. Lindhorst, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1998**, 2193-2200.

⁹¹ B. Helferich, *Adv. Carbohydr. Chem.*, **1948**, 79-111.

3.4 Selektive Schützung der primären Hydroxyfunktionen

Die massenspektroskopischen Untersuchungen zeigen, dass in allen Fällen die gewünschten Produkte entstehen. Es liegen zwar jeweils auch die unvollständig tritylierten Saccharide vor, deren Anteil ist aber wesentlich geringer. Eine verlängerte Reaktionszeit führt nicht zur vollständigen Umsetzung. Stattdessen wird beobachtet, dass es bei den Tri- und Tetrasacchariden zu einer langsamen Spaltung der glycosidischen Bindung kommt. Für weitere Untersuchungen sollen die restlichen Hydroxyfunktionen geschützt werden. Dies wird vorerst an dem α -Methylglucosid **96** getestet. Die übrigen Positionen dabei mit Acetaten, Pivalaten und Benzylethern geschützt (Abb. 3.20). Des Weiteren wird die säulenchromatographische Reinigung der säurelabilen Produkte **117-119** durch Zusatz von 5-10% Triethylamin zum Laufmittelgemisch ermöglicht. Das Chromatographieren muss sehr zügig durchgeführt werden, da ein längerer Kontakt der Produkte mit Kieselsäure zur Abspaltung des Tritylethers führt.

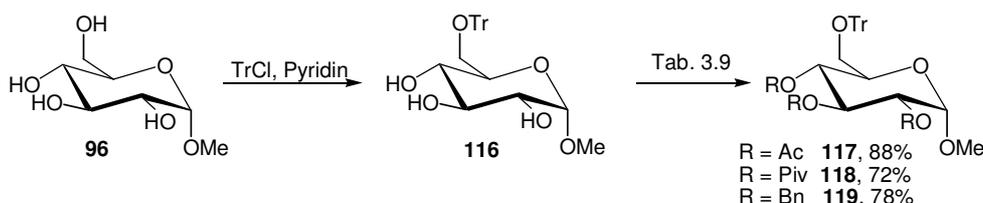


Abb. 3.20: Vollständiges Schützen des Monosaccharids.

Edukt	Reaktionsverlauf	Produkt
116	Ac ₂ O, Pyridin, RT, 12h	117
116	PivCl, Pyridin, 70 °C, 24h	118
116	BnBr, NaH, DMF, RT, 24h	119

Tab. 3.9: Reaktionsverlauf beim Schützen des Tritylsaccharids **116**.

Die an dem α -Methylglucosid erzielten Ergebnisse lassen sich nur bedingt auf die Oligosaccharide **113-115** übertragen. Alle an Position 6 mit Tritylethern geschützten Kohlenhydrate können peracetyliert werden, wobei allerdings vermehrt die Bildung von Nebenprodukten durch die Substitution der weniger stabilen Ether durch Acetate zu beobachten ist. Es lässt sich nur das Disaccharid **113** unter erheblichen

Ausbeuteverlusten chromatographieren, während das Tri- und Tetrasaccharid **114-115** auf Grund des komplexeren Trennungsproblems und der damit verbundenen längeren Verweildauer auf der Chromatographiesäule nicht rein gewonnen werden können (Abb. 3.21). Grundsätzlich wäre eine Abspaltung der Tritylschutzgruppen mit der Kieselsäure durchaus wünschenswert, allerdings verhindert die gleichzeitig erfolgende Acetatwanderung die selektive Entstehung 6-OH freier Verbindungen. Auch die Versuche zur Entschützung des Disaccharids **113** mit Essigsäure⁹² und Ameisensäure⁹³ zeigen, dass es zu vermehrter Acetatwanderung kommt.

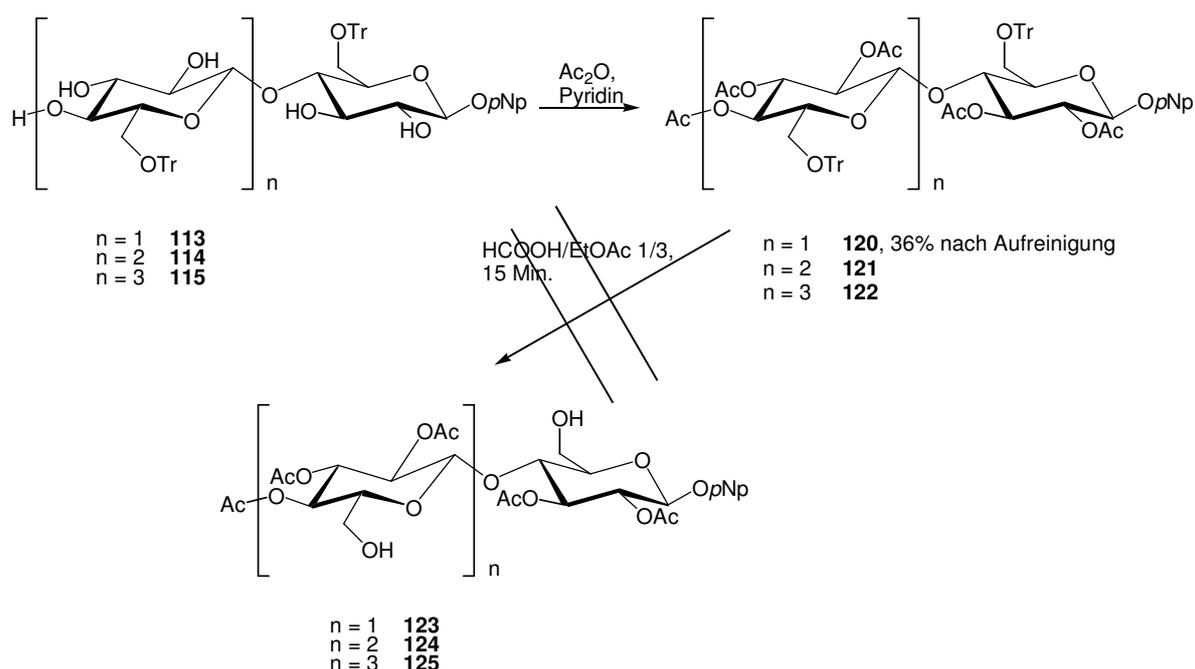


Abb. 3.21: Acetylierung und Detritylierung der Oligosaccharide.

Um die unerwünschte Wanderung der Acetatfunktionen zu unterdrücken, wird auf die Pivalate zurückgegriffen, die eine wesentlich kleinere Wanderungstendenz zeigen. Es lässt sich allerdings nur das Disaccharid **113** vollständig als Pentapivalat schützen (Abb. 3.22). Die höheren Oligomere können nur unvollständig umgesetzt werden und neigen zur Abspaltung der Tritylfunktion sowie zur Zersetzung. Das Disaccharid **126** wird vor der Aufreinigung 24 Stunden mit Kieselgel gerührt und kann nach

⁹² F. Micheel, *Ber.*, **1932**, 65, 262-265.

⁹³ M. Bessodes, D. Komiotis, K. Antonakis, *Tetrahedron Letters*, Vol. 27, **1986**, 579-580.

3.4 Selektive Schützung der primären Hydroxyfunktionen

säulenchromatographischer Reinigung direkt als 6-OH freie Verbindung gewonnen werden.

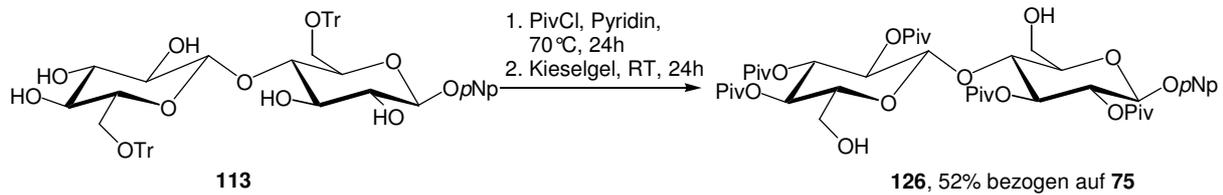


Abb. 3.22: Darstellung des 6-OH freien Disaccharids **126**.

Es kann mittels Veresterung nur für das Disaccharid das gewünschte Produkt isoliert werden. Daher wird versucht die als Tritylether geschützten Edukte zu benzylieren. Eine Benzylierung mit Benzylbromid und Natriumhydrid kann allerdings nicht einmal das Disaccharid vollständig schützen und erfordert eine zwischenzeitliche Aufreinigung, welche zur Abspaltung der Tritylether führt. Gleichzeitig ist vor allem bei den höheren Oligomeren ein komplexes Produktbild zu beobachten, in welchem auch die Zersetzung der Verbindungen zu sehen ist. Eine mildere Methode mit Trifluoressigsäure und Benzyltrichloroacetimidat ermöglicht nur eine vereinzelte Schützung der sekundären Hydroxygruppen.

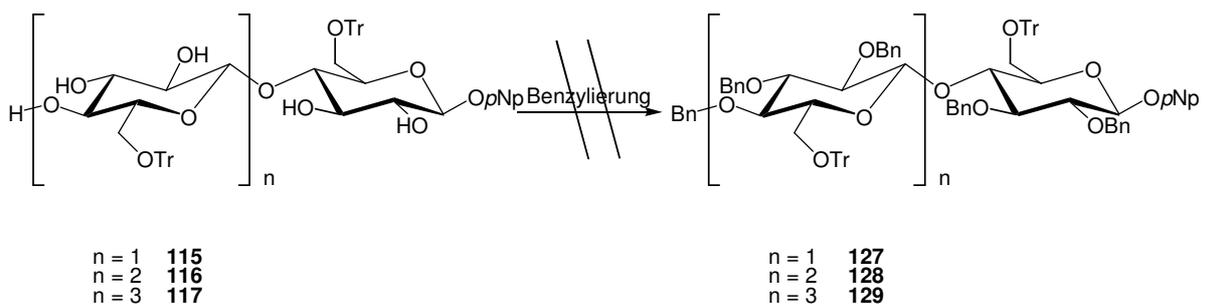


Abb. 3.23: Versuche zur Benzylierung der Tritylsaccharide.

Eine weitere Schutzgruppe, die sich gut an der primären Hydroxyposition einführen lässt, ist das *p*-Toluolsulfonat (Tosylat) (Abb. 3.24 und 3.25).⁹⁴ Der Umsatz kann

⁹⁴ L. F. Fieser, M. Fieser, *Reagents for Organic Synthesis, Vol. 1*, 1967, Wiley, New York.

dünnschichtchromatographisch verfolgt werden und die Produkte **133-135** können nach der Acetylierung rein gewonnen werden.

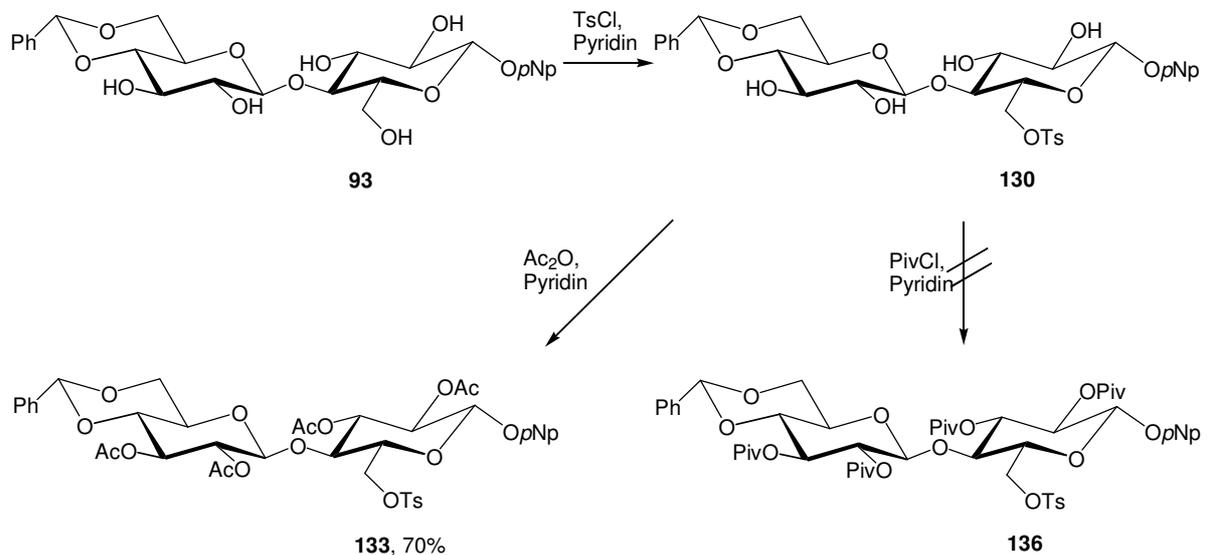


Abb. 3.24: Darstellung des tosylierten Disaccharids **133**.

Da die selektive Abspaltung der Tosylate reductiv und im basischen Medium stattfindet, eignen sich Acetate wegen ihrer Basenlabilität nicht als Schutzgruppen. Das Tosylat fungiert als eine sehr gute Abgangsgruppe und wird bei der Anbringung weiterer Schutzgruppen selbst substituiert. So wird nur noch der Versuch zur Pivaloylierung unternommen, doch bereits mit Pivaloylchlorid in Pyridin wird das Tosylat zum Teil durch Pivalate ersetzt. Es wird nicht weiter als sinnvoll angesehen, das Tosylat in das orthogonale Schutzgruppenmuster einzuarbeiten. Stattdessen soll seine Eigenschaft als Abgangsgruppe genutzt werden, um es mit stabileren Funktionen zu substituieren (Kap. 3.4.4).

3.4 Selektive Schützung der primären Hydroxyfunktionen

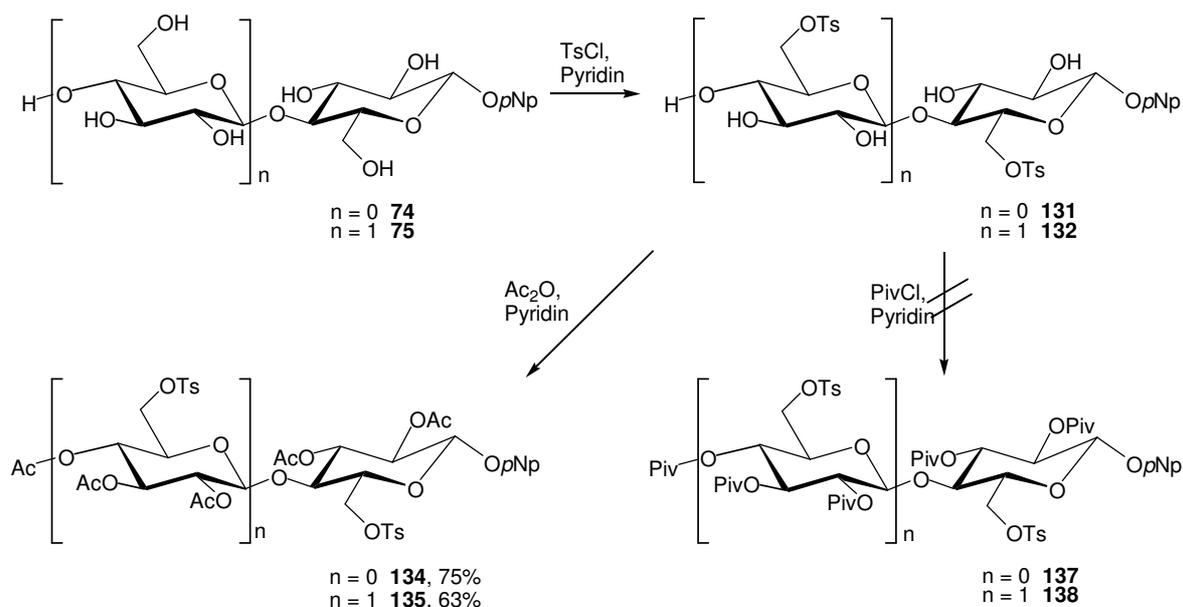


Abb. 3.25: Darstellung der tosylierten Verbindungen **134** und **135**.

3.4.4 *p*-Methoxyphenylether

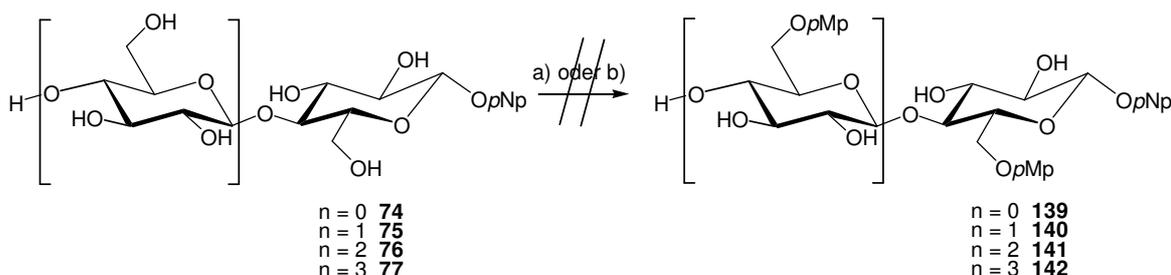
Substituierte Benzylether können im Gegensatz zu unsubstituierten Benzylethern wesentlich selektiver an der primären Hydroxyfunktion eingeführt werden. Einen weiteren Vorteil bietet der *p*-Methoxyphenylether als Schutzgruppe, da er in Gegenwart des *p*-Nitrophenylethers mit Cerammoniumnitrat mittels eines Ein-Elektronen-Transfers oxidiert werden kann.^{95,96} Eine viel versprechende Methode zur Darstellung der *p*-Anisyl geschützten Verbindungen bietet die *Mitsunobu*-Reaktion.⁹⁷ Hierbei werden die Saccharide **74-77** unter Rückfluss im Tetrahydrofuran mit *p*-Methoxyphenol, Triphenylphosphin und Diethylazodicarboxylat umgesetzt (Abb. 3.26).⁹⁸ Trotz zahlreicher Versuche und Variationen der Reaktionsbedingungen bezüglich des Lösungsmittels und der Äquivalente der Reagenzien können im Massenspektrum nur kleine Anteile an gewünschten Produkten in dem komplexen Gemisch detektiert werden.

⁹⁵ R. Johansson, B. Samuelsson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1984**, 2371.

⁹⁶ P. Jacob, P. Gallery, P. S. Shulgin, A. T. Castagnoli, *J. Org. Chem.*, **1976**, 41, 3627.

⁹⁷ O. Mitsunobu, *Synthesis*, **1981**, 1.

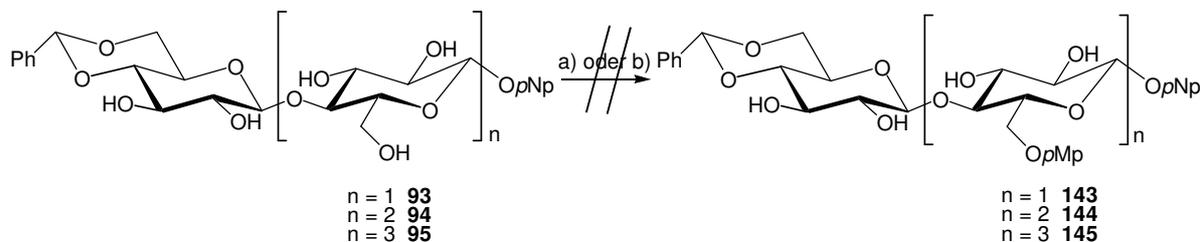
⁹⁸ T. Fukuyama, A. A. Laird, L. M. Hotchkiss, *Tetrahedron Lett.*, **1985**, 26 (55), 6291.



a) *p*-Methoxyphenol, DEAD, PPh₃, THF b) NaH, *p*-Methoxyphenylchlorid, THF

Abb. 3.26: Versuche zur Darstellung *p*-Anisyl geschützter Saccharide.

Ein großes Problem stellt die Löslichkeit der längeren Kohlenhydrate und auch der Reagenzien dar, die bei der mehrfachen Umsetzung entsprechend in größerer Menge zugesetzt werden müssen. Um dieses Problem zu umgehen, werden die besser löslichen, benzylidenierten Saccharide **93-95** eingesetzt (Abb. 3.27). Außerdem können die Kohlenhydrate zuerst mit Natriumhydrid in Tetrahydrofuran metalliert werden und anschließend mit *p*-Methoxyphenylchlorid umgesetzt werden.^{99,100} Bei dieser Methode geht die Selektivität allerdings weitgehend verloren, sodass teilweise auch die sekundären Positionen geschützt werden. Gleichzeitig ist eine Zersetzung der Saccharide zu beobachten.



a) *p*-Methoxyphenol, DEAD, PPh₃, THF b) NaH, *p*-Methoxyphenylchlorid, THF

Abb. 3.27: Versuche zur Darstellung *p*-Anisyl geschützter Benzyliden-saccharide.

Die Probleme der Löslichkeit und der Selektivität lassen sich umgehen, indem die primären Positionen zuerst mit guten Abgangsgruppen substituiert werden, um dann

⁹⁹ J. L. Marco, J. A. Hueso-Rodriguez, *Tetrahedron Lett.*, **1988**, 29, 2459.

¹⁰⁰ P. Almendros, A. Rae, E. J. Thomas, *Tetrahedron Lett.*, **2000**, 41, 9565-9568.

3.4 Selektive Schützung der primären Hydroxyfunktionen

als *p*-Methoxyphenylether geschützt zu werden. So benutzt *R. Madsen* in seiner Synthese der Oligomere der Galactonsäure sowohl als Tritylether als auch als Tosylate geschützte Galactosederivate für eine selektive Umsetzung.¹⁰¹ Im ersten Fall wird das benzylierte Galactosederivat entschützt und nach der *Mitsunobu*-Methode weiter verarbeitet. Im zweiten Fall werden die tosylierten Monosaccharide nach einer Vorschrift von *B. Fraser-Reid* mit *p*-Methoxyphenolat zur Reaktion gebracht.¹⁰² Somit werden die bereits tosylierten Saccharide **130-132** nach der zweiten Variante umgesetzt (Abb. 3.28).

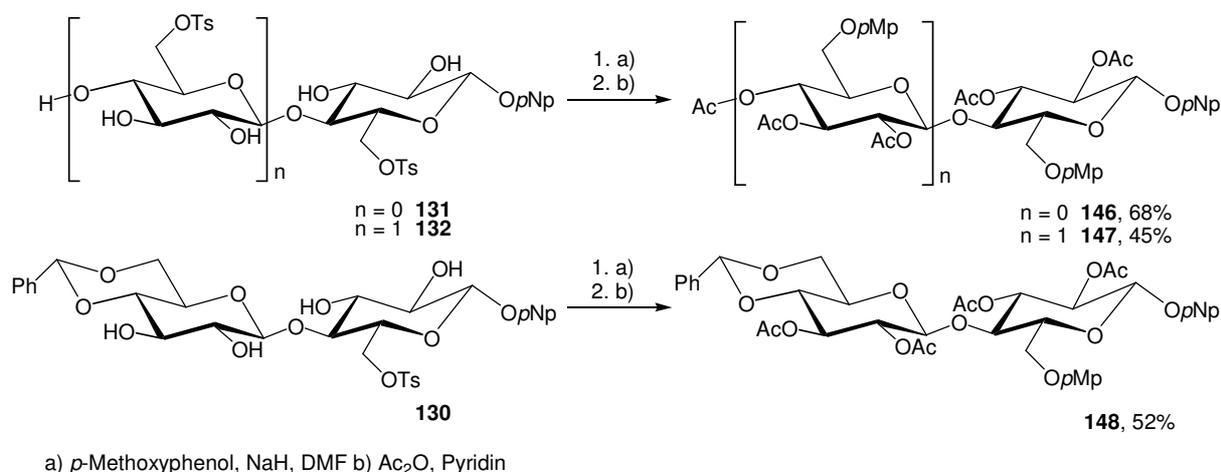


Abb. 3.28: Darstellung der durch *p*-Anisyl geschützten Saccharide.

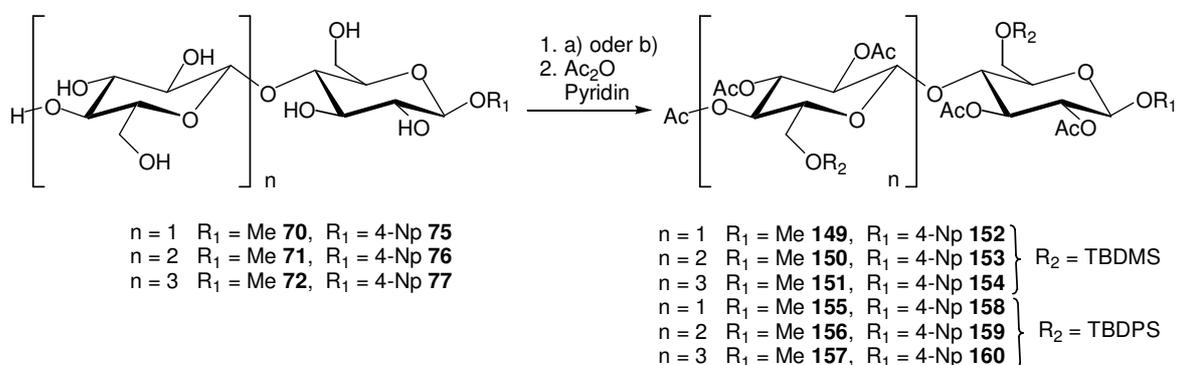
Es gelingt die Darstellung eines orthogonalen Schutzgruppenmusters in Form des Disaccharids **148**. Doch auch hier ist eine Ausweitung der Synthese auf höhere Oligomere nicht möglich.

¹⁰¹ M. H. Clausen, M. R. Jorgensen, J. Thorsen, R. Madsen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2001**, 543-551.

¹⁰² B. Fraser-Reid, G. D. Vito, R. Alonso, M. A. Zottola, *J. Org. Chem.*, **1989**, 54, 6123-6125.

3.4.5 Silylether

Die bisherigen Untersuchungen führen bei der Darstellung eines orthogonalen Schutzgruppenmusters für Saccharide mit mehr als zwei Glucoseeinheiten nicht zu zufriedenstellenden Ergebnissen. Es wird daher auf die Silylether zurückgegriffen, deren Darstellung bereits von *R. Gerdes*⁶⁰ beschrieben wurde. Die selektive Abspaltung stellte jedoch ein Hindernis für weitere Umsetzungen dar. Es werden die *tert.*-Butyldimethylschutzgruppe, deren Einführung von *R. Gerdes* mit guten Ausbeuten durchgeführt werden konnte, sowie die *tert.*-Butyldiphenylschutzgruppe, die nach einem optimierten Verfahren mit zufriedenstellenden Ergebnissen synthetisiert werden kann, verwendet. Die zweitgenannte Methode zeigt im Vergleich zur ersten eine in etwa 100-fach größere Stabilität gegenüber sauren Bedingungen, eine bessere Resistenz gegenüber *Lewis*-Säuren und eine wesentlich geringere Wanderungstendenz, weshalb sie eine weitere Aufarbeitung und Umsetzung begünstigen sollte.^{103,104}



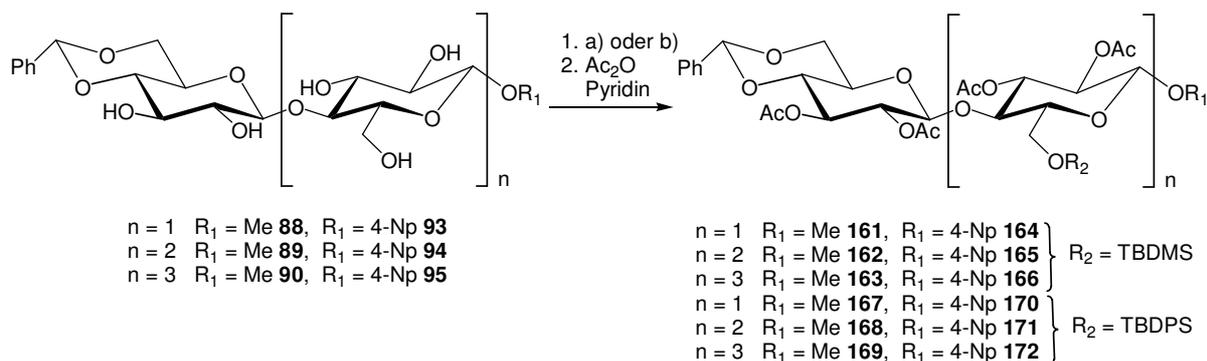
a) TBDPSCI oder TBDMSCI, Pyridin, DMAP, CH_2Cl_2 , RT b) TBDMSCI oder TBDPSCI, Imidazol, DMF, 70°C

Abb. 3.29: Silylierung der Oligomere.

¹⁰³ Y. Torisawa, M. Shibasaki, S. Ikegami, *Chem. Pharm. Bull.*, **1983**, 31, 2607.

¹⁰⁴ P. R. Ashton, R. Königer, J. F. Stoddart, D. Alker, V. D. Harding, *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 903.

3.4 Selektive Schützung der primären Hydroxyfunktionen



a) TBDPSCI oder TBDMSCI, Pyridin, DMAP, CH_2Cl_2 , RT b) TBDMSCI oder TBDPSCI, Imidazol, DMF, 70°C

Abb. 3.30: Silylierung der benzylidenierten Oligomere.

Edukt	TBDMS-Ether (Methode)	TBDPS-Ether (Methode)
70	149 , 73%, (a)	155 , 78%, (b)
71	150 , 69%, (a)	156 , 71%, (b)
72	151 , 66%, (a)	157 , 64%, (b)
75	152 , 70%, (a)	158 , 76%, (b)
76	153 , 65%, (b)	159 , 66%, (b)
77	154 , 51%, (b)	160 , 49%, (b)
88	161 , 70%, (b)	167 , 80%, (b)
89	162 , 61%, (b)	168 , 71%, (b)
90	163 , 55%, (a)	169 , 58%, (b)
93	164 , 68%, (b)	170 , 74%, (b)
94	165 , 63%, (b)	171 , 65%, (b)
95	166 , 53%, (b)	172 , 54%, (b)

Tab. 3.10: Darstellung der Silylether.

Die Verbindungen **70-72** und **75-77** können nach zwei verschiedenen Methoden^{105,106} mit guten Ausbeuten in die entsprechenden Silylether überführt werden (Abb. 3.29). Die anschließende Acetylierung erfolgt mit Essigsäureanhydrid und Pyridin zwecks Aufreinigung und Ausbeutebestimmung. Auf Grund der großen Basenlabilität und der

¹⁰⁵ R. E. Ireland, D. M. Olbrecht, *Helv. Chim. Acta*, **1986**, 69, 1273.

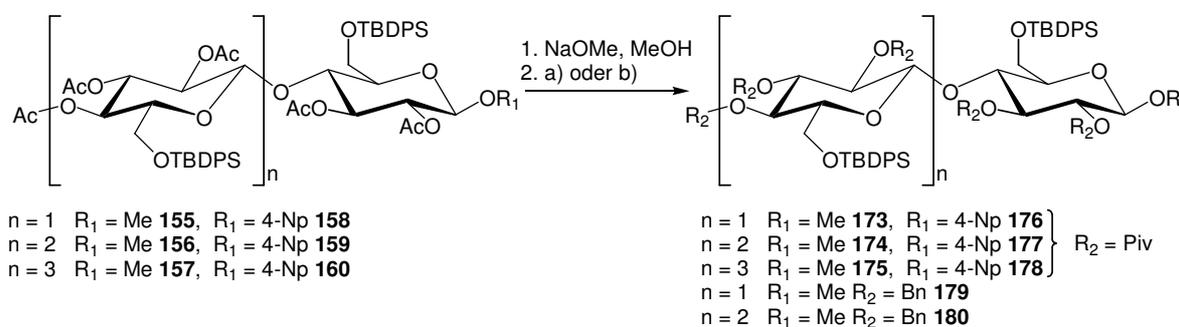
¹⁰⁶ S. Hanessian, P. Lavallee, *Can. J. Chem*, **1975**, 53, 2975.

hohen Wanderungstendenz sind Acetate grundsätzlich für weitere Untersuchungen nicht geeignet. So werden zum einen die benzylierten Verbindungen **88-90** und **93-95** für weitere Forschungsarbeiten silyliert (Abb. 3.30), zum anderen wird der Versuch unternommen andere Schutzgruppen an den restlichen Positionen einzuführen (Kap. 3.5). Die Ergebnisse der Silylierung sind in Tabelle 3.10 zusammengefasst.

3.5 Vervollständigung des orthogonalen Schutzgruppenmusters

Es bleiben bei den silylierten Di- bis Tetrasacchariden nur noch die Positionen 2 und 3 ungeschützt. Da diese für die spätere Glycosidsynthese von untergeordneter Bedeutung sind, werden sie nicht mehr zusätzlich differenziert. Wie bereits angemerkt, kommen Acetate auf Grund früherer Erfahrungen nicht in Frage. Es werden daher hauptsächlich Benzylether (aktivierende Wirkung bei der Glycosidierung), Pivalate (geringe Wanderungstendenz) und Methylenacetale (sehr gute Stabilität) untersucht.

Die besten Ergebnisse liefern die Pivalate, die die Saccharide **155-160** und **167-172** in guten Ausbeuten zu den gewünschten Produkten umsetzen. Allerdings ist die vollständige Reaktion der höheren Oligomere zeitaufwendig und diese müssen zwischenzeitlich aufgereinigt und nochmals umgesetzt werden (Abb. 3.31 und 3.32). Die durch *tert.*-Butyldimethylsilylether geschützten Saccharide zeigen zum Teil große Ausbeuteverluste, die auf die wesentlich geringere Stabilität zurückzuführen sind. Daher wird hier nur das Disaccharid **181** für weitere Untersuchungen isoliert.



a) PivCl, Pyridin, 70 °C, 60-85% b) BnBr, NaH, 0 °C

Abb. 3.31: Weitere Umsetzung der silylierten Saccharide.

3.5 Vervollständigung des orthogonalen Schutzgruppenmusters

Es wird versucht auch die Benzylether als weitere Schutzgruppe zu etablieren. Da Silylether im stark basischen Medium nur eine geringe Stabilität aufweisen, erfolgt die Benzyliebung in mehreren Schritten bei 0°C und zwischenzeitlicher Aufreinigung. Es gelingt so, das Disaccharid **179** mit 24% und das Trisaccharid **180** mit 18% Ausbeute zu synthetisieren (Abb. 3.31).

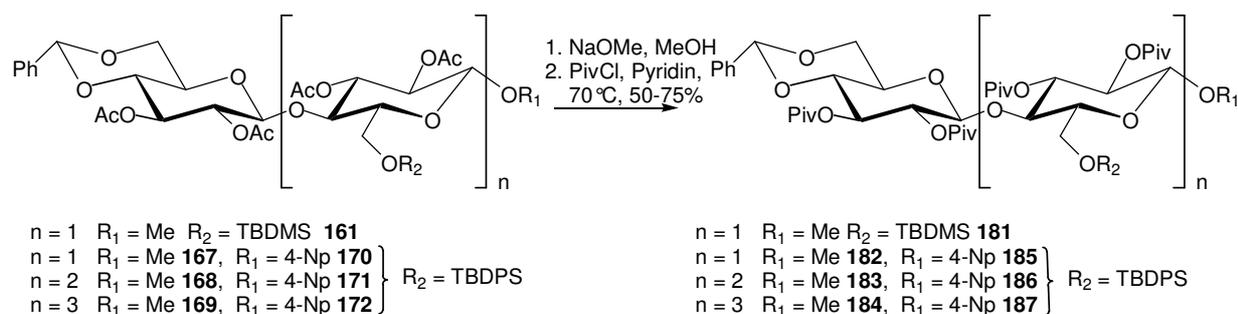
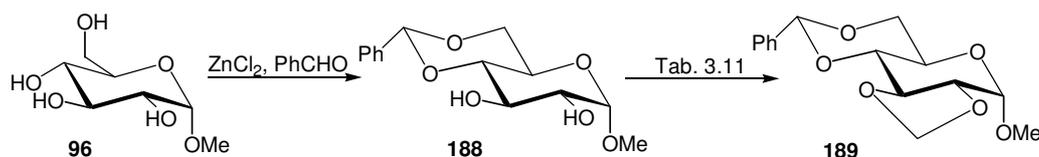


Abb. 3.32: Pivaloylierung der silylierten Saccharide.

Obwohl die Umsetzung mit Pivalaten gute Ergebnisse liefert, wird zusätzlich der Versuch unternommen die Kohlenhydrate als Methylenacetale zu schützen, da somit eine sehr gute Stabilität sowohl gegenüber Basen als auch Säuren gegeben wäre. Hierfür werden das funktionalisierte α -Methylglucosid **96** und die Disaccharide **100** und **170** untersucht. Für das Monosaccharid **188** liefern zwei Methoden gute Ergebnisse: Die Umsetzung mit Kaliumhydroxid und Dibrommethan in Dimethylsulfoxid¹⁰⁷ sowie mit Dimethoxymethan und Bortrifluoroetherat¹⁰⁸ (Abb. 3.33). In Anbetracht dessen, dass bei diesen Reaktionen das Pivalat bei der Verbindung **100** und auch der Silylether der Verbindung **170** sehr drastischen Bedingungen ausgesetzt wären, werden weitere Methode mit milderer Reagenzien wie Cäsiumcarbonat¹⁰⁹ und Kaliumcarbonat¹¹⁰ getestet, jedoch mit wesentlich schlechteren Ausbeuten (Tab. 3.11).



¹⁰⁷ A. Liptak, V. A. Olah, J. Kerkegyarto, *Synthesis*, **1982**, 421.

¹⁰⁸ R. Leguijt, *Dissertation*, Universität Münster, **2005**.

¹⁰⁹ R. E. Zelle, W. J. McClellan, *Tetrahedron Letters*, **1991**, Vol. 22, 2461-2464.

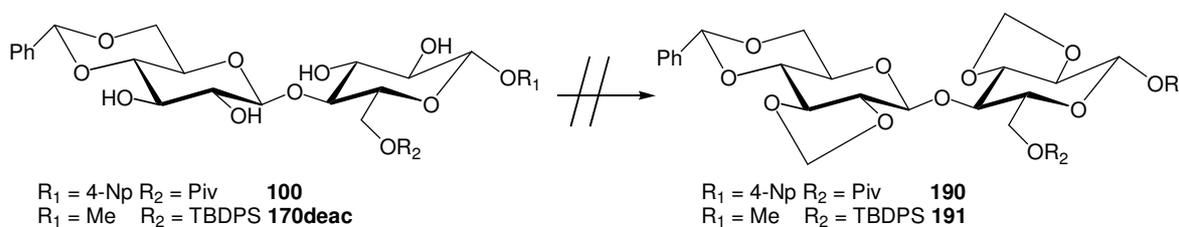
¹¹⁰ P. Magnus, I. K. Sebat, *Tetrahedron* **54**, **1998**, 15509-15524.

Abb. 3.33: Einführung des Methylenacetals.

Edukt	Methode	Produkt	Beobachtung
188	KOH, CH ₂ Br ₂ , DMSO	189	65%
188	BF ₃ *Et ₂ O, H ₂ C(OMe) ₂	189	60%
188	Cs ₂ CO ₃ , CH ₂ Br ₂ , DMF	189	wenig Umsatz
188	K ₂ CO ₃ , CH ₂ Br ₂ , DMF	189	wenig Umsatz
100	KOH, CH ₂ Br ₂ , DMSO	190	Spuren, Zersetzung
100	BF ₃ *Et ₂ O, H ₂ C(OMe) ₂	190	Zersetzung
170deac	KOH, CH ₂ Br ₂ , DMSO	191	10-15%, Zersetzung
170deac	BF ₃ *Et ₂ O, H ₂ C(OMe) ₂	191	Zersetzung

Tab. 3.11: Darstellung der Methylenacetale.

Erwartungsgemäß liefern die entsprechenden Umsetzungen der Disaccharide jeweils komplexe Produktgemische, bei denen nur kleine Anteile der gewünschten Kohlenhydrate **190** und **191** im Massenspektrum (ESI) erkennbar sind (Abb. 3.34).

**Abb. 3.34:** Einführung des Methylenacetals am Disaccharid.

3.6 Zusammenfassung (Orthogonales Schutzgruppenmuster):

3.6 Zusammenfassung (Orthogonales Schutzgruppenmuster):

Es gelingt somit ein orthogonales Schutzgruppenmuster für die Oligosaccharide zu entwickeln (Abb. 3.35). Es wird deutlich, dass der Schritt vom Di- zum Tri- oder Tetrasaccharid mit einem erheblichen Verlust an Reaktivität verbunden ist, wodurch etablierte Verfahren nur bedingt übertragbar sind. Bei den Versuchen die Reaktivität zu erhöhen, erfolgt die teilweise Zersetzung der Edukte oder der Verlust der Selektivität. So können für das Disaccharid gleich mehrere Schutzgruppenmuster vorgestellt werden, die an Position 6 Benzylether (**98**), Acetat (**106**), Tritylether (**120**), *p*-Methoxyphenylether (**148**) und *tert*-Butyldimethylsilylether (**181**) tragen. Es kann aber nur die Synthese mit *tert*-Butyldiphenylsilylether in zufriedenstellenden Ausbeuten auf die höheren Oligomere übertragen werden (Tab. 3.12).

Im weiteren Verlauf der Synthese werden die einzelnen Schutzgruppen wieder selektiv entfernt und die dargestellten Produkte für die Glycosidierungsreaktionen verwendet.

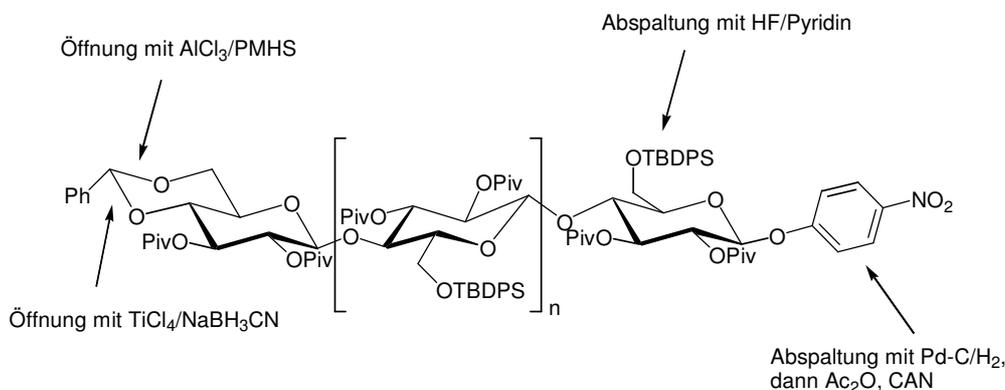


Abb. 3.36: Orthogonales Schutzgruppenmuster mit Entschützungsstrategie.

Edukt	Ausbeute als	Ausbeute als <i>p</i> Np-	Anzahl Stufen
-------	--------------	---------------------------	---------------

	Methylglucosid	Glucosid	
D-Cellobiose	182, 36%	185, 33%	7
D-Cellobiose	173, 46%	176, 42%	6
D-Cellotriose	183, 28%	186, 24%	6
D-Cellotriose	174, 39%	177, 33%	5
D-Cellotetraose	184, 21%	187, 17%	6
D-Cellotetraose	175, 31%	178, 25%	5

Tab. 3.12: Übersicht dargestellter Produkte.

3.7 Selektive Entschützung der Oligosaccharide

Im folgenden Kapitel soll die Darstellung der verschiedenen Alkoholkomponenten für die Glycosidsynthese untersucht werden. Es sollen gezielt 1-, 4- und 6-OH freie Verbindungen synthetisiert werden.¹¹¹

3.7.1 Darstellung der 1-OH freien Alkoholkomponenten

Wie im Kapitel 3.2 beschrieben, wird das reduzierende Ende mit drei unterschiedlichen Ethern geschützt: Als Methyl-, *p*-Methoxyphenyl- und *p*-Nitrophenylether. Es soll nur die Abspaltung der beiden letzteren untersucht werden, da Methylether vornehmlich mit starken *Lewis*-Säuren oder im sauren Medium entfernt werden, wodurch andere glycosidische Bindungen in den Verbindungen beeinflusst würden.¹¹² Die beiden substituierten Benzylether unterscheiden sich stark in ihrer Reaktivität. So kann die *p*-Methoxyphenylgruppe direkt mit Cerammoniumnitrat oxidiert werden (Abb.3.37),¹¹³ während die *p*-Nitrophenylfunktion zu so genannten „Safety Catch“-Schutzgruppen gehört.¹¹⁴ Diese liegen in einer chemisch stabilen Vorstufe vor und müssen zur Abspaltung in ein aktives Intermediat überführt werden. Dies geschieht hier durch Hydrierung mit Palladium-Kohle zum Amin, welches dann wieder oxidativ entfernt werden kann.¹¹⁵ Die Hydrierung findet in Tetrahydrofuran oder Essigsäureanhydrid statt, wobei im zweiten Fall die Aminofunktion acetyliert wird. Hierdurch wird die zwischenzeitliche Aufreinigung erleichtert.

¹¹¹ M. Schelhaas, H. Waldmann, *Angew. Chem.*, **1996**, 108, 2192-2219.

¹¹² B. C. Ranu, S. Bhar, *Org. Prep. Proced. Int.*, **1996**, 28, 371.

¹¹³ T. Fukuyama, A. A. Laird, L. M. Hotchkins, *Tetrahedron Lett.*, **1985**, 26 (55), 6291.

¹¹⁴ M. Piatek, *Int. J. Pept. Protein Res.*, **1993**, 42, 97-117.

¹¹⁵ K. Fukase, T. Yasukochi, Y. Nakai, S. Kusumoto, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37 (19), 3343.

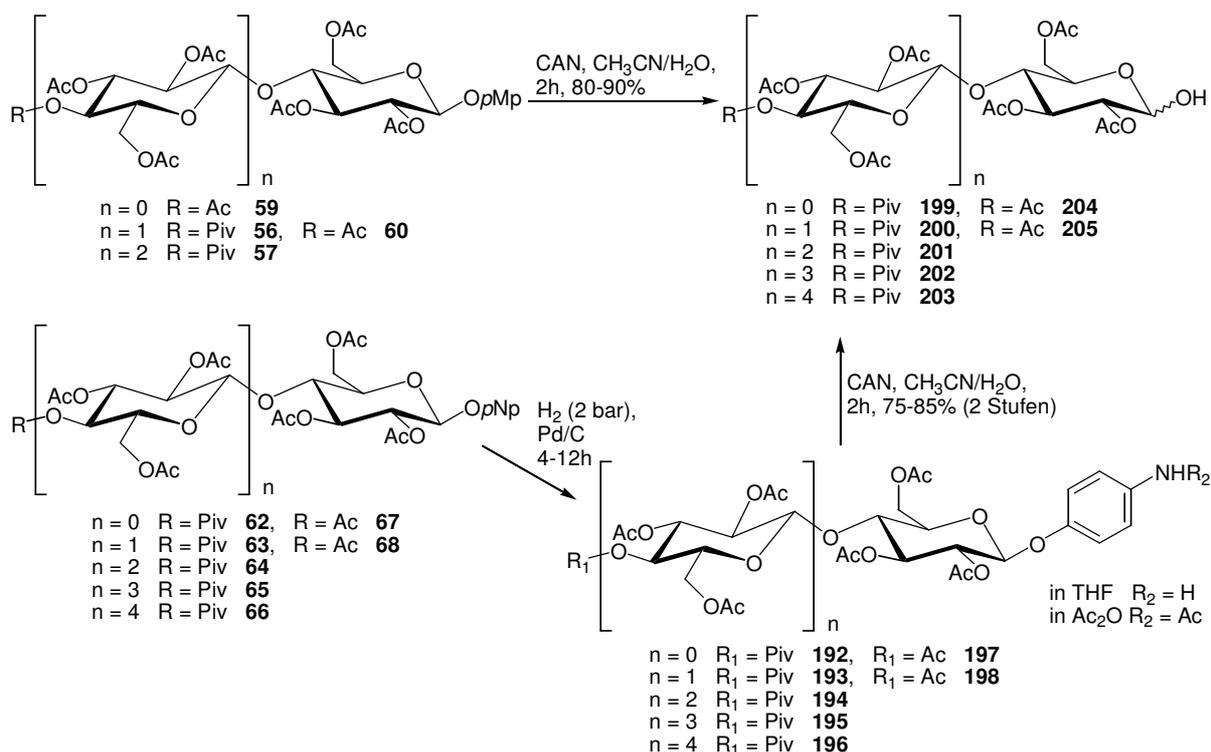


Abb. 3.37: Darstellung der 1-OH freien Saccharide.

Ein kleiner Anteil der dargestellten 1-OH freien Saccharide wird jeweils mit Pyridin und Essigsäureanhydrid acetyliert, um die entstehenden Anomerengemische zu untersuchen. Diese liegen bei den erhaltenen Produkten **199ac-205ac** weitgehend als α -Anomere vor. Die Zusammensetzungsverhältnisse variieren zwischen 1.8:1 und 2.5:1.

Allgemein sind die Benzylidenacetale der 1,3-Diole schwerer reduzierbar als die der 1,2-Diole.¹¹⁶ Es zeigt sich auch, dass das 4,6-O-Benzylidenacetal stabiler gegenüber der Hydrierung in Essigsäureanhydrid ist als die *p*-Nitrophenylgruppe (Abb. 3.38). Da auch Silylether¹¹⁷ sowohl gegenüber der Hydrierung als auch der Oxidation resistent sind, kann die *p*-Nitrophenylschutzgruppe selektiv und mit guten Ausbeuten entfernt werden.

¹¹⁶ A. Liptak, A. Bobak, P. Nanasi, *Acta. Chim. Acad. Sci. Hung.*, **1977**, 94, 261-266.

¹¹⁷ M. Nakatsuka, J. A. Ragan, T. Sammakia, D. B. Smith, D. E. Uehling, S. L. Schreiber, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 5583-5601.

3.7 Selektive Entschützung der Oligosaccharide

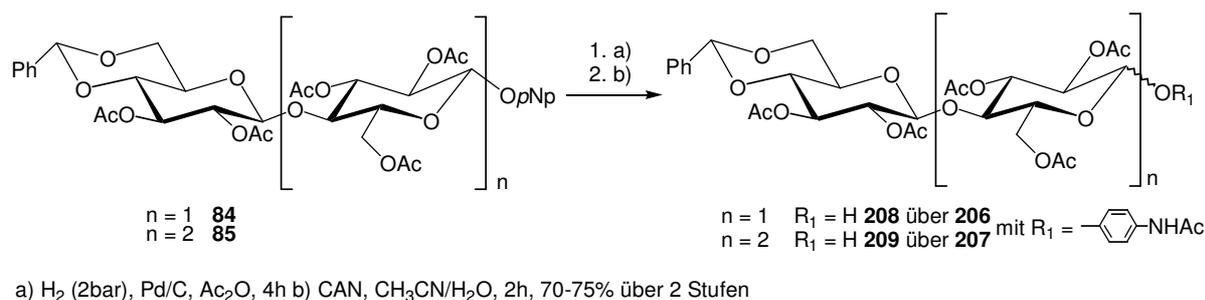


Abb. 3.38: Darstellung der benzylidenierten 1-OH freien Saccharide.

3.7.2 Öffnung des Benzylidenacetals

Der große Vorteil des Benzylidenacetals ist die Möglichkeit der regioselektiven Öffnung zum 4- bzw. 6-OH freien Produkt.¹¹⁸ Dieser Vorteil wird in vielen Synthesen genutzt. Daher gibt es eine ganze Reihe möglicher Öffnungsreaktionen. Auch innerhalb des Arbeitskreises *Redlich* findet diese Schutzgruppe eine breite Anwendung und die Öffnungsprodukte können meist mit guten Ausbeuten gewonnen werden. So konnte die Position 4 beim acetylierten Trisaccharid **80** nach einem Verfahren von *Seebach*¹¹⁹ mit Titan-tetrachlorid und Natriumcyanoborhydrid von *J. Pyplo* mit einer Ausbeute von 69% freigesetzt werden. Es ist gelungen eine entsprechende benzylierte Verbindung mit Triethylsilan und Trifluoressigsäure nach einem Verfahren von *B. Fraser-Reid*¹²⁰ mit einer Ausbeute von 40% zu gewinnen.

Die Darstellung 6-OH freier Saccharide war Gegenstand der Untersuchungen von *R. Gerdes*. Hier zeigte die reduktive Öffnung der benzylierten Zucker mit Lithiumaluminiumhydrid und Aluminiumchlorid die besten Ergebnisse.¹²¹ Diese ließen sich allerdings nicht auf veresterte Kohlenhydrate übertragen. Es musste mit Polymethylhydrosilan und Aluminiumchlorid eine sanftere Methode gewählt werden, um acetylierte Edukte zu öffnen (Abb. 3.39).¹²²

¹¹⁸ P. Fügedi, A. Liptak, P. Nanasi, *Carbohydr. Res.*, **1982**, 104, 55-67.

¹¹⁹ G. Adam, D. Seebach, *Synthesis*, **1988**, 373.

¹²⁰ A. Arasappan, B. Fraser-Reid, *J. Org. Chem.*, **1996**, 61.2401.

¹²¹ A. Liptak, I. Jodal, P. Nanasi, *Carbohydr. Res.*, **1975**, 44,1.

¹²² S. Chandrasekhar, R. Reddy, R. J. Rao, *Tetrahedron*, **2001**, 57, 3435-3438.

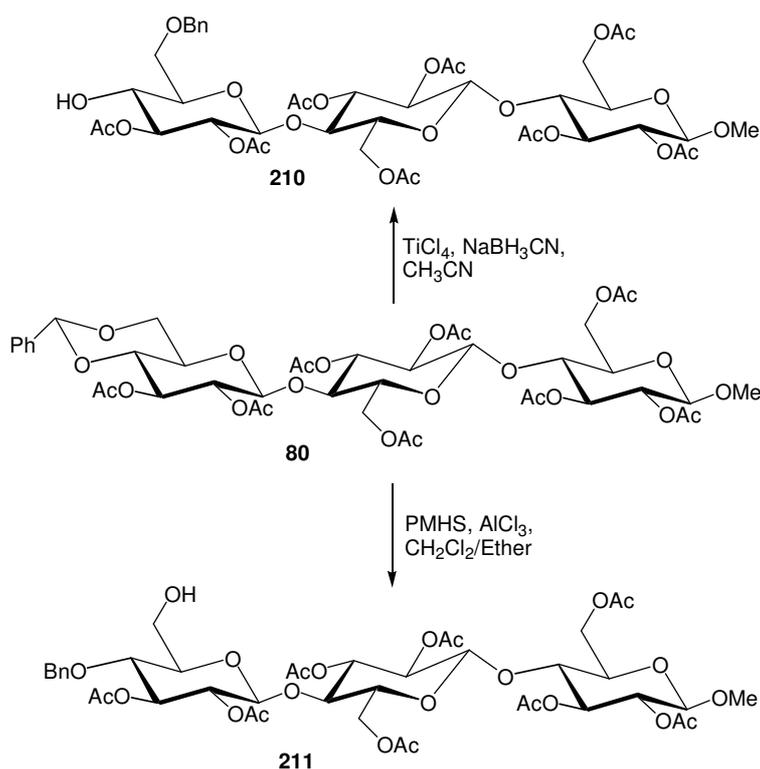


Abb. 3.39: Beispiele für die Öffnung des Benzylidenacetals.

Mit diesen Reaktionen können Mono-, Di- und Trisaccharide erfolgreich geöffnet werden. Allerdings führen Esterfunktionen zu Ausbeuteverlusten und auch die Übertragung auf höhere Oligomere gelang nicht. Daher wird eine neue Methode angewandt, die mit katalytischen Mengen der *Lewis*-Säure auskommt und die Regioselektivität über das Reduktions- und Lösungsmittel steuert.¹²³ Die Acetale werden mit katalytischen Mengen Kupfertriflat geöffnet und die C4 und C6 aktivierten Komplexe stehen miteinander im Gleichgewicht. Bei Zugabe von Boran als Reduktionsmittel in einem unpolaren Lösungsmittel entsteht das 6-OH freie kinetische Produkt. Wird hingegen das Zwitterion mit einem polaren Lösungsmittel stabilisiert und ein sterisch anspruchsvolles Reagenz zugegeben, erfolgt die Öffnung zum 4-OH freien Produkt. Auf Grund der minimalen Mengen an *Lewis*-Säure (1-5%) ist eine Esterwanderung nicht zu beobachten.

¹²³ C. R. Shie, Z. H. Tzeng, S. S. Kulkarni, B. J. Uang, C. Y. Hsu, S. C. Hung, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2005**, 44, 1665-1668.

3.7 Selektive Entschützung der Oligosaccharide

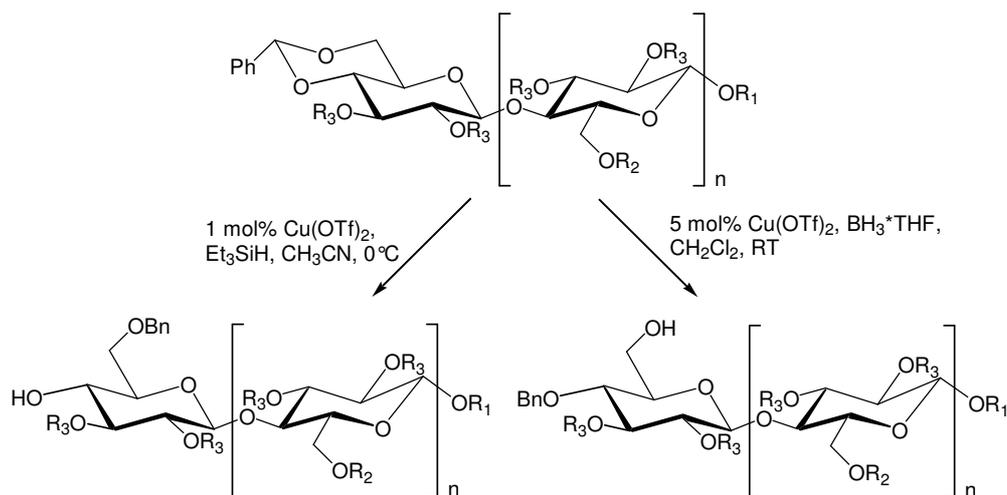


Abb. 3.40: Öffnung der Benzylidenacetale.

n	R ₁	R ₂	R ₃	Edukt	4-OH Produkt	6-OH Produkt
1	Me	Ac	Ac	79	212 , 63%	213 , 84%
2	Me	Ac	Ac	80	210 , 54%	211 , 77%
3	Me	Ac	Ac	81	214 , 51%	215 , 76%
0	4-Np	Ac	Ac	83		216 , 90%
1	4-Np	Ac	Ac	84		217 , 78%
2	4-Np	Ac	Ac	85		218 , 72%
3	4-Np	Ac	Ac	86		219 , 70%
1	4-Np	TBDPS	Piv	185		220 , 75%
2	4-Np	TBDPS	Piv	186		221 , 64%

Tab. 3.13: Öffnung der Benzylidenacetale.

In einer systematischen Untersuchung lassen sich die Saccharide **79-81**, **83-86** und **185-186** zu den 6-OH freien Verbindungen umsetzen. Da die 4-OH freien Kohlenhydrate von untergeordnetem Interesse für die weitere Synthese sind, werden nur die Verbindungen **79-81** entsprechend geöffnet (Abb. 3.40). Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.13 zusammengefasst.

3.7.3 Darstellung 6-OH freier Alkoholkomponenten

Die Entfernung der *tert.*-Butyldiphenylsilylschutzgruppe erfolgt entweder mit starken Basen, mit Säuren oder im leicht basischen Milieu unter Einsatz von Fluoridionen. Die ersten Vorversuche zeigen, dass acetylierte Edukte unter diesen Bedingungen zu keinen zufriedenstellenden Ergebnissen führen. Somit werden, wie bereits im Kapitel 3.4.5 beschrieben, weitgehend pivaloylierte Edukte untersucht. Es werden vorerst drei unterschiedliche Methoden an dem Disaccharid **173** getestet (Abb. 3.41). Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.14 zusammengefasst.

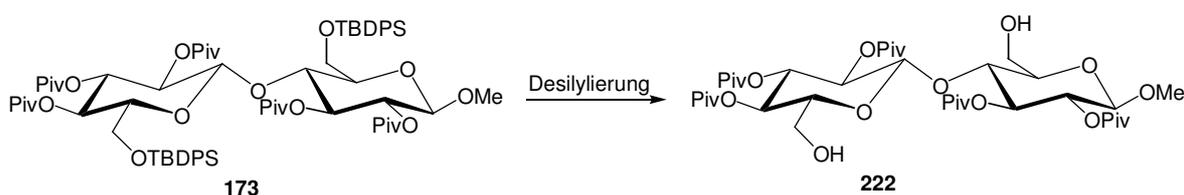


Abb.3.41: Desilylierung des Disaccharids.

Edukt	Methode	Beobachtungen	Produkt
173	TBAF, THF, 15Min ¹²⁴	leichte Bräunung	222 , 90%
173	HF*Pyridin, THF, 2h ¹²⁵	keine	222 , 86%
173	3%HCl in MeOH, 12h ¹²⁶	Spaltung der glycosidischen Bindungen	222 , 60%

Tab. 3.14: Desilylierung des Disaccharids.

Alle weiteren Desilylierungen werden somit mit Tetrabutylammoniumfluorid durchgeführt und führen mit guten Ausbeuten zu den gewünschten Produkten (Abb. 3.41).

¹²⁴ S. Hanessian, P. Lavalley, *Can. J. Chem.*, **1975**, 53, 2975.

¹²⁵ K. C. Nicolaou, S. P. Seitz, M. R. Pavia, N. A. Petasis, *J. Org. Chem.*, **1979**, 44, 4011.

¹²⁶ E. M. Nashed, C. P. J. Glaudemans, *J. Org. Chem.*, **1987**, 52, 5255.

3.8 Zusammenfassung (Alkoholkomponente)

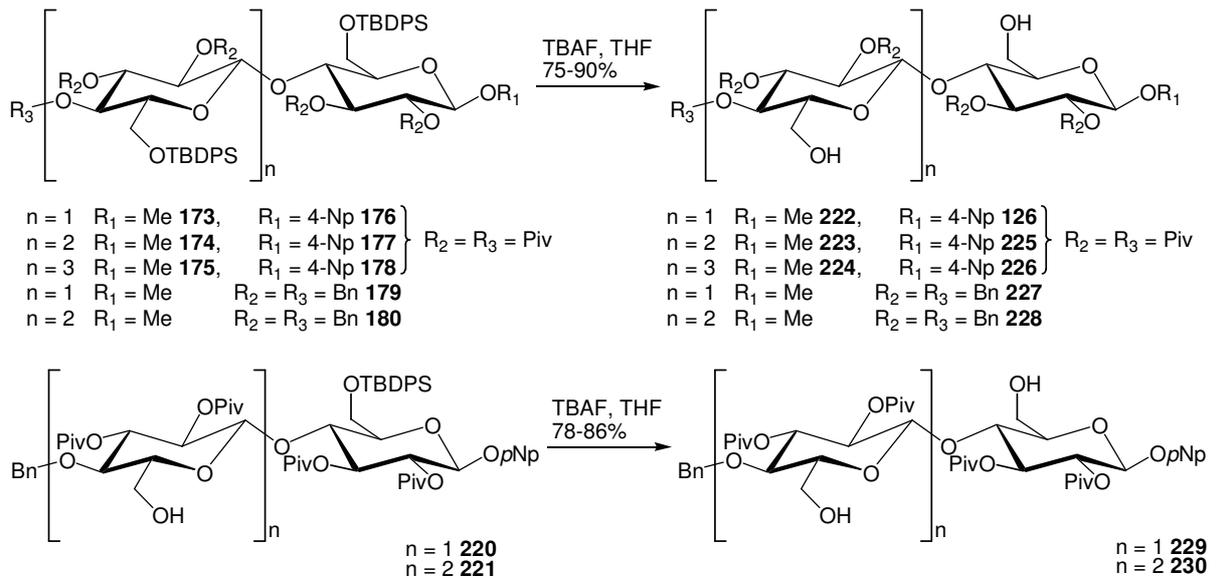


Abb. 3.42: Darstellung der 6-OH freien Saccharide.

Zur Vervollständigung der Ergebnisse wird auch die Verbindung **106** durch basische Verseifung zum Produkt **231** entschützt (Abb. 3.42).

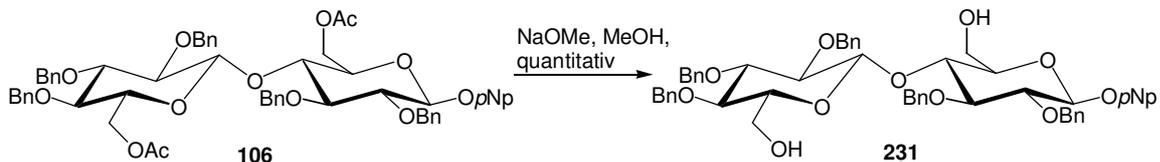


Abb. 3.43: Alternative Darstellung der Verbindung **231**.

3.8 Zusammenfassung (Alkoholkomponente)

Das dargestellte orthogonale Schutzgruppenmuster lässt sich an den gewünschten Positionen mit guten Ausbeuten entschützen und ermöglicht somit einen gezielten Zugang zu regioselektiven Glycosidierungsreaktionen (Abb. 3.44).

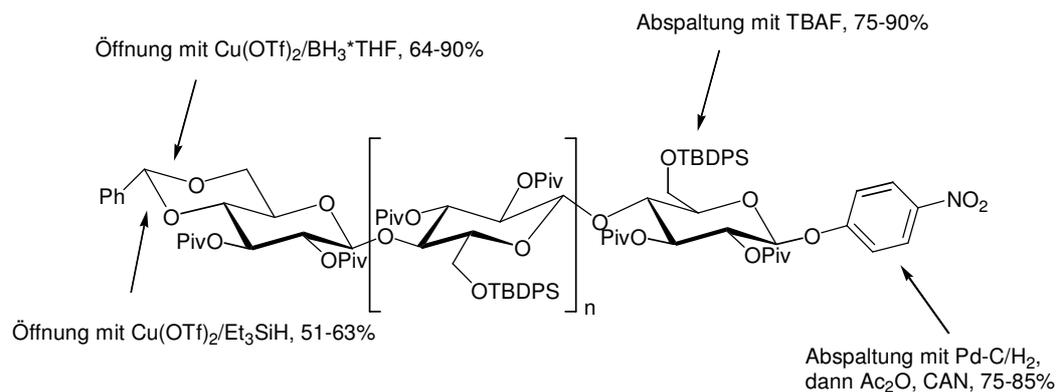
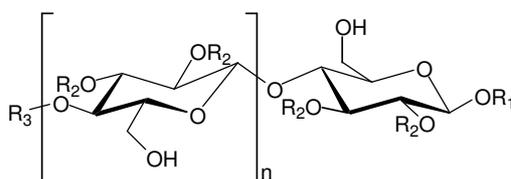


Abb. 3.44: Orthogonales Schutzgruppenmuster mit Öffnungsreaktionen.



Edukt	über	R ₁	R ₂	R ₃	Produkt	Stufen (Ausbeute)
D-Cellobiose	176	4-Np	Piv	Piv	126	7 (38%)
D-Cellobiose	185	4-Np	Piv	Bn	229	9 (23%)
D-Cellobiose	106	4-Np	Bn	Bn	231	7 (21%)
D-Cellobiose	173	Me	Piv	Piv	222	7 (41%)
D-Cellobiose	179	Me	Bn	Bn	227	7 (19%)
D-Cellotriose	177	4-Np	Piv	Piv	225	6 (26%)
D-Cellotriose	186	4-Np	Piv	Bn	230	8 (15%)
D-Cellotriose	180	Me	Bn	Bn	228	6 (13%)
D-Cellotriose	174	Me	Piv	Piv	223	6 (31%)
D-Cellotetraose	178	4-Np	Piv	Piv	226	6 (19%)
D-Cellotetraose	175	Me	Piv	Piv	224	6 (23%)

Tab. 3.15: Übersicht 6-OH freie Produkte.

3.9 Darstellung der Produkte unter Mikrowelleneinstrahlung

Da das Hauptinteresse in der Synthese 1-6-verknüpfter Glycoside liegt, werden in der Tabelle 3.15 die nun verfügbaren 6-OH freien Alkoholkomponenten zusammengefasst.

3.9 Darstellung der Produkte unter Mikrowelleneinstrahlung

Immer häufiger bedient sich die moderne organische Chemie der Mikrowelle, um Reaktionen zu optimieren, zu beschleunigen oder die Selektivität zu verbessern.¹²⁷ Die Mikrowellenstrahlung besteht aus elektromagnetischer Strahlung im Frequenzbereich zwischen 0,3-300 GHz. Um Störungen mit den Telekommunikations- und Mobiltelefon-Frequenzen zu vermeiden, haben die haushaltsüblichen Mikrowellen und die für chemische Synthesen bestimmten Mikrowellenreaktoren eine Frequenz von 2,45 GHz. Jedoch ist die Energie eines Mikrowellenphotons in diesem Frequenzbereich zu gering, um chemische Bindungen aufzubrechen. Dies bedeutet, dass nicht die Mikrowellen selbst die chemischen Reaktionen auslösen.

Die Beschleunigung der Reaktionen beruht auf der effizienten Energieübertragung durch dielektrisches Erhitzen. Dieses Phänomen wird bestimmt durch die Fähigkeit eines Solvens oder Reagenzes, Mikrowellenenergie zu absorbieren und in Wärme umzuwandeln. Die Erwärmung erfolgt hauptsächlich durch dipolare Polarisation und Ionenleitung: Beim Bestrahlen mit Mikrowellenfrequenzen richten sich die Dipole und Ionen im angelegten Feld aus. Das Feld oszilliert, und da das Dipol- und Ionenfeld versucht, sich mit dem wechselnden elektrischen Feld neu auszurichten, wird durch Molekülreibung und Dielektrizitätsverlust Wärme frei. Wenn der Dipol nicht genügend Zeit hatte sich auszurichten oder in dem neu angelegten Feld schnell zu reorientieren, entsteht keine Erwärmung. Der Aufheizcharakter bestimmter Stoffe (z.B. Lösungsmittel) unter Mikrowellenbestrahlung hängt von den dielektrischen Eigenschaften ab. Die Fähigkeit bestimmter Verbindungen, elektromagnetische

¹²⁷ C. O. Kappe, *Angew. Chem.*, **2004**, 116, 6408-6443.

Energie bei gegebener Frequenz und Temperatur in Wärme umzuwandeln, wird durch den Verlustfaktor $\tan \delta$ bestimmt: $\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon'$.¹²⁸

Um eine effiziente Absorption zu erzielen, muss die Voraussetzung erfüllt sein, dass $\tan \delta$ für ein Reaktionsmedium groß ist. Es wird zwischen starken ($\tan \delta > 0,5$), mittleren ($\tan \delta = 0,1-0,5$) und schwachen ($\tan \delta < 0,1$) Lösungsmitteln unterschieden (Tab.3.16). So werden Lösungsmittel wie Wasser, Methanol, Dichlormethan oder Acetonitril durch die Mikrowellenstrahlung ausreichend erhitzt und gehören daher zu den aktiven Lösungsmitteln. Inaktive Lösungsmittel hingegen sind unter anderem Toluol, Hexan, Diethylether und Tetrachlorkohlenstoff.

Lösungsmittel	$\tan \delta$	Lösungsmittel	$\tan \delta$
Ethanol	0.941	H ₂ O	0.123
DMSO	0.825	Acetonitril	0.062
Methanol	0.659	THF	0.047
DMF	0.161	Dichlormethan	0.042
1,2-Dichlorethan	0.127	Toluol	0.040

Tab. 3.16: Dielektrische Verlustfaktoren verschiedener Lösungsmittel.¹²⁹

Da Kohlenhydrate für gewöhnlich nicht über längere Zeit höheren Temperaturen ausgesetzt werden können, scheint die Mikrowelle mit der kurzen und gezielten Erhitzung eine ganze Reihe neuer Möglichkeiten zu eröffnen. So können viele Reaktionen mit guten Ergebnissen und mit wesentlich verkürzter Zeit durchgeführt werden.^{130,131} Außerdem können auch im Rahmen dieser Arbeit die meisten Synthesestufen parallel unter Mikrowelleneinstrahlung dargestellt werden (Abb. 3.45).

Die Untersuchungen zeigen, dass die Reaktionszeiten bei vergleichbaren Ausbeuten wesentlich verkürzt werden können (Tab. 3.17). Eine Ausnahme bildet die Darstellung

¹²⁸ ϵ'' = Dielektrizitätsverlust = Effizienz der Umwandlung von elektromagnetischer Strahlung in Wärme; ϵ' = Dielektrizitätskonstante = Polarisierbarkeit der Moleküle durch Anlage eines elektrischen Feldes.

¹²⁹ B. L. Hayes, *Microwave Synthesis: Chemistry at the Speed of Light*, CEM Publishing, **2002**, Matthews, NC.

¹³⁰ S. K. Das, *Synlett*, **2004**, 6, 915-932.

¹³¹ A. Cosaro, U. Chiachio, V. Pistara, G. Romeo, *Curr. Org. Chem.*, **2004**, 8, 511-538.

3.9 Darstellung der Produkte unter Mikrowelleneinstrahlung

der Silylether. Die Entschützung erfolgt auch unter konventionellen Bedingungen in wenigen Minuten bzw. Stunden, sodass eine Nutzung der Mikrowelle nicht zweckmäßig erscheint. Weitere Untersuchungen zur Stabilität der Bromide und zur Glycosidsynthese in der Mikrowelle folgen in Kapitel **3.11.3**.

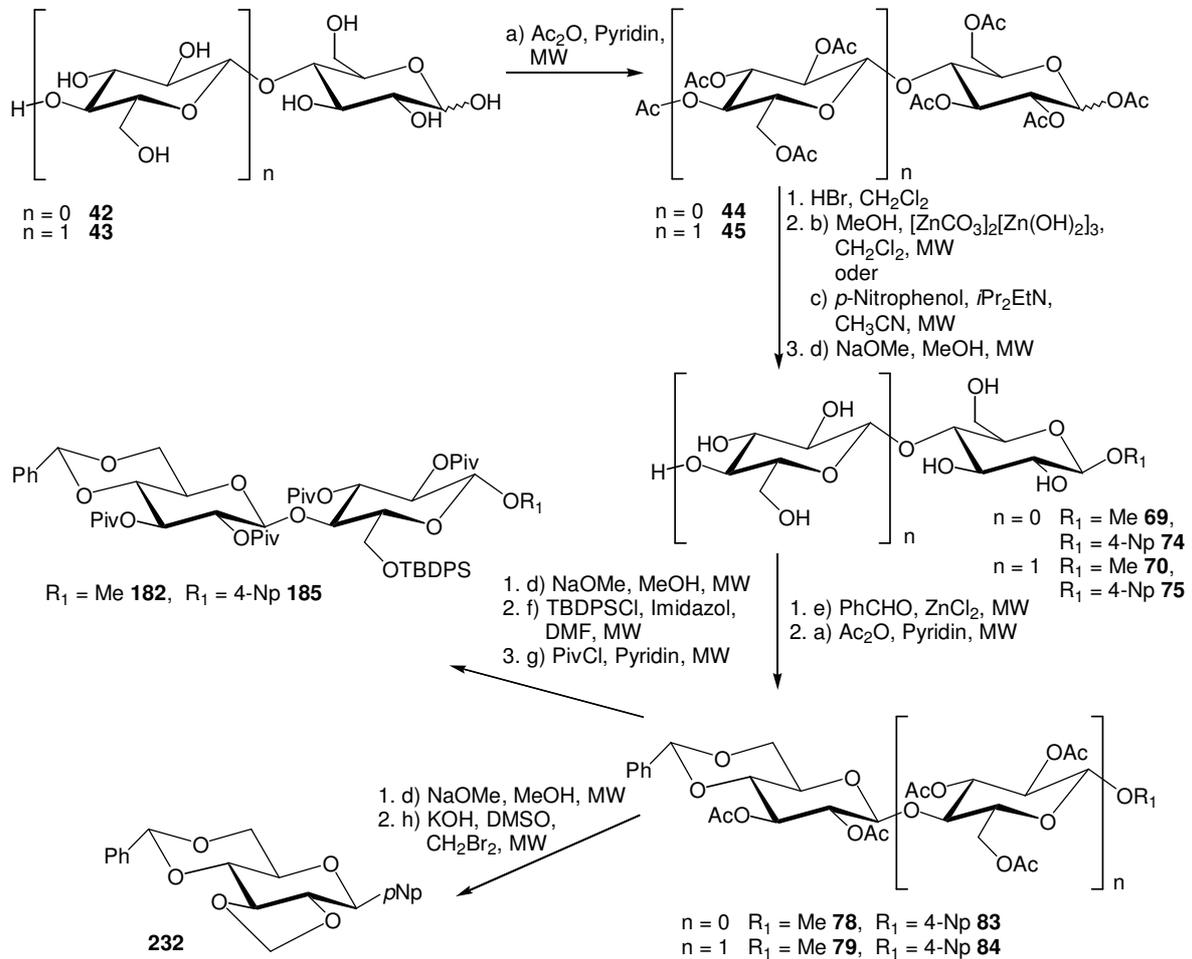


Abb. 3.45: Darstellung des Schutzgruppenmusters in der Mikrowelle.

Reaktion	Konventionell			Mikrowelle		
	T [°C]	Dauer [h]	Ausbeute	T [°C]	Dauer [Min.]	Ausbeute
a)	25	6-12	100%	120	2-5	100%
b)	90*	24	75-90%	100	5-10	70-90%
c)	25	48-72	60-75%	90	10	60-65%
d)	25	6-12	100%	100	2-5	100%
e)	25	72	70-90%	120	10-15	70-75%
f)	25	24-72	65-80%	120	5-25	Spuren
g)	70	24-48	75-85%	120	10-15	60-70%
h)	25	12	65%	150	5	75%

*in Toluol

Tab. 3.17: Vergleich der Reaktionen in der Mikrowelle und konventionell.

3.10 Konventionelle Glycosidierungsreaktionen

3.10.1 Glycosidierungsreaktionen nach *Koenigs-Knorr*

Die bisherigen Untersuchungen im Arbeitskreis *Redlich* zeigen, dass die besten Ergebnisse bei der Verknüpfung von Kohlenhydraten mit der *Koenigs-Knorr*-Methode erzielt werden. Hierbei wird eine Alkoholkomponente mit einem 1-Bromid unter Einsatz von Silbertriflat und eines Säurefängers umgesetzt (Abb. 3.46).

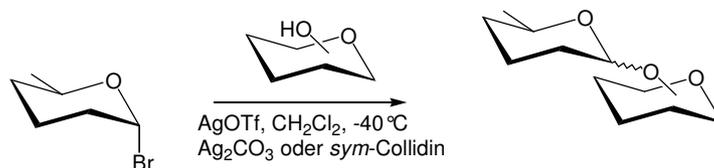


Abb. 3.46: Glycosidierung nach *Koenigs-Knorr*.

Sowohl bei der Darstellung der 1,4-*O*-Glycoside als auch bei der Darstellung der 1,6-*O*-Glycoside treten Probleme auf, sodass bei den Ausbeuten und auch der Größe der hergestellten Verbindungen relativ schnell Grenzen erreicht werden. Es können in beiden Fällen mit mäßigen Ausbeuten maximal die Hexasaccharide dargestellt werden (Abb. 3.47).

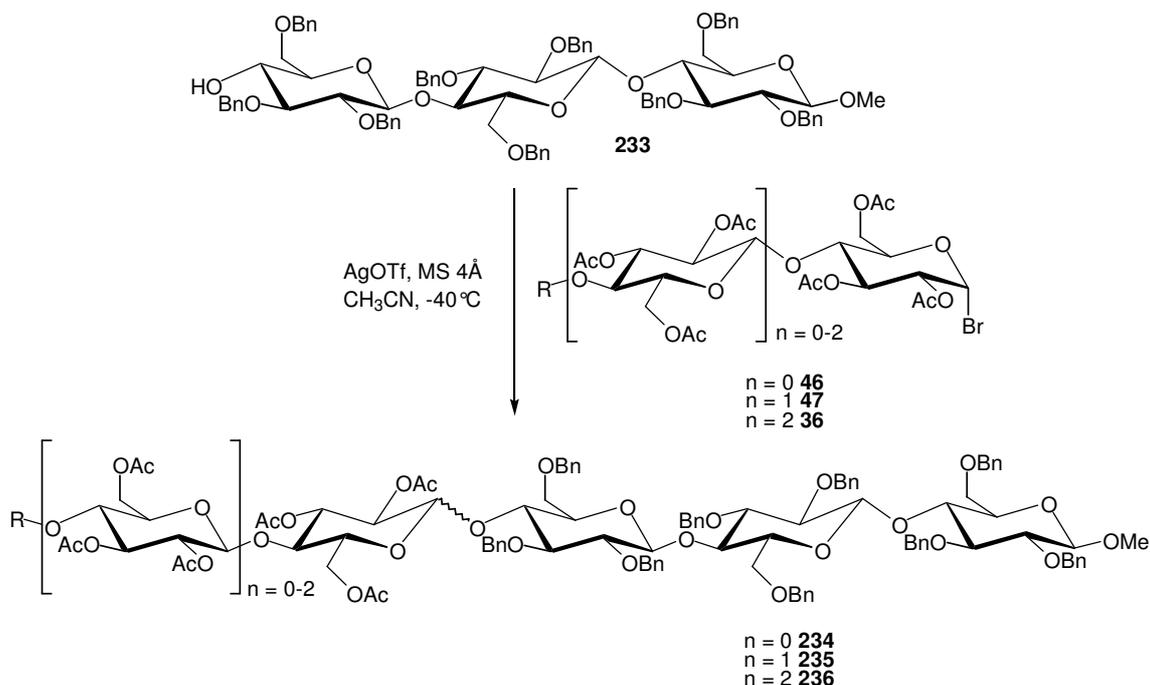


Abb. 3.47: Darstellung der 1,4-*O*-Glycoside.

Die Problematik liegt in erster Linie in der Acylwanderung beim Einsatz von *Lewis*-Säuren. Werden die bereits genannten Säurefänger eingesetzt, kann zwar diese Wanderung unterdrückt werden, jedoch entstehen dann vermehrt Orthoester. Die Bildung der Orthoester wird begünstigt durch die Stabilisierung des intermediär gebildeten Oxocarbeniumions. Diese erfolgt durch den Zusatz von Basen¹³² und polaren Lösungsmitteln.¹³³ Somit kann sich das Acyloxoniumion nahezu quantitativ ausbilden. Die anschließende Reaktion findet allerdings nicht an der anomeren Position, sondern an dem Kation des Dioxolanringes statt. Ein weiteres Problem stellt das bei dem Einsatz von Silberoxid und Silbercarbonat entstehende Wasser dar, das in einer Konkurrenzreaktion die 1-OH-freie Verbindung bildet.

Im Rahmen der eigenen Untersuchungen liegt der Schwerpunkt in der Darstellung 1-6-verknüpfter Verbindungen. Des Weiteren soll die Synthese neuartiger, Trehalose-ähnlicher 1,1-*O*-Glycoside untersucht werden. In beiden Fällen wird vorerst versucht die Bedingungen der *Koenigs-Knorr*-Glycosidierung auf die entsprechende Problematik zu übertragen und zu optimieren.

¹³² F. Kong, *Carbohydr. Res.*, Vol. 342, **2007**, 345-373.

¹³³ G. Wulff, G. Röhle, W. Krüger, *Chem. Ber.*, 105, **1972**, 1097.

3.10.2 1,6-O-Glycosidierung nach *Koenigs-Knorr*

Für die ersten Untersuchungen werden Monosaccharide verwendet: Zum einen die entsprechend funktionalisierte α -D-Glucose **238** als Alkoholkomponente, zum anderen die bromierten Derivate der D-Glucose **46**, **242** und **243** als Glycosylkomponenten. Die Darstellung der Substanzen erfolgt in kurzen Sequenzen mit hohen Ausbeuten (Abb. 3.48).

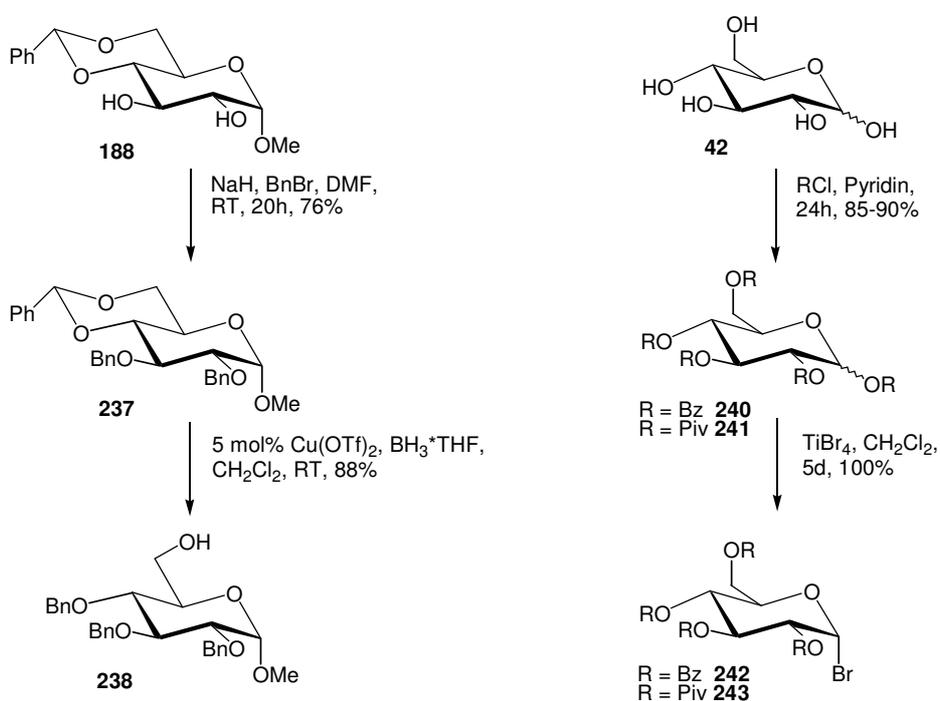


Abb. 3.48: Darstellung der Edukte für die Glycosidsynthese.

Die Modelluntersuchungen an Monosacchariden zeigen, dass die Umsetzungen stark von der Beschaffenheit des Säurefängers und dessen eingesetzter Menge abhängig sind. Beim Einsatz von Silbertriflat oder anderen Silbersalzen in Verbindung mit organischen Basen wie 2,6-Lutidin, 2,4-Lutidin oder *sym*-Collidin erfolgt überwiegend die Bildung der Orthoester (Abb. 3.49).¹³⁴ Auch die Verwendung polarer Lösungsmittel begünstigt die Entstehung der Orthoester. So eignen sich Diethylether und

¹³⁴ J. Banoub, D. R. Bundle, *Can. J. Chem.*, **1979**, 57, 2091-2097.

Methyldichlorid am besten für die Darstellung der Glucoside.¹³⁵ Die Versuche finden in Methyldichlorid statt, da die höheren Homologa eine schlechte Löslichkeit in Diethylether zeigen.

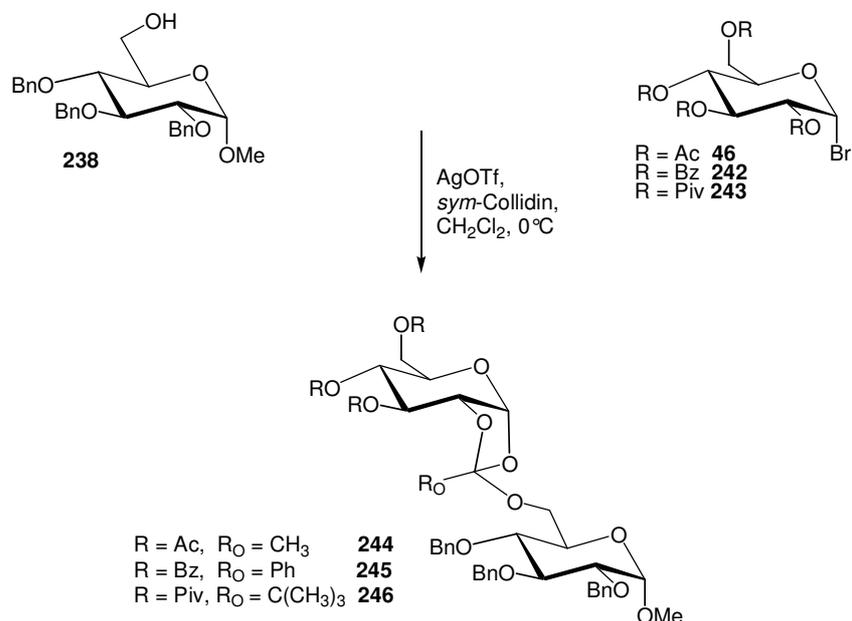


Abb. 3.49: Darstellung der Orthoester.

Eine Reduzierung der Menge der Base führt weitgehend zu dem gewünschten Glycosidierungsprodukt (Abb. 3.50), jedoch ist dann vermehrt die Wanderung der Acylschutzgruppen als Konkurrenzreaktion zu beobachten. Der Einsatz von basischen Silbersalzen, wie Silberoxid oder Silbercarbonat, als Säurefänger führt zur Bildung von Wasser und starken Ausbeuteverlusten. Alternativ wird auch basisches Zinkcarbonat eingesetzt, welches die 1-Halogenide stabilisiert. In Verbindung mit Silbertriflat ist eine Ausbeutesteigerung jedoch nicht zu beobachten (Tab. 3.18).

¹³⁵ G. Wulff, G. Röhle, *Chem. Ber.*, 105, **1972**, 1122-1132.

3.10 Konventionelle Glycosidierungsreaktionen

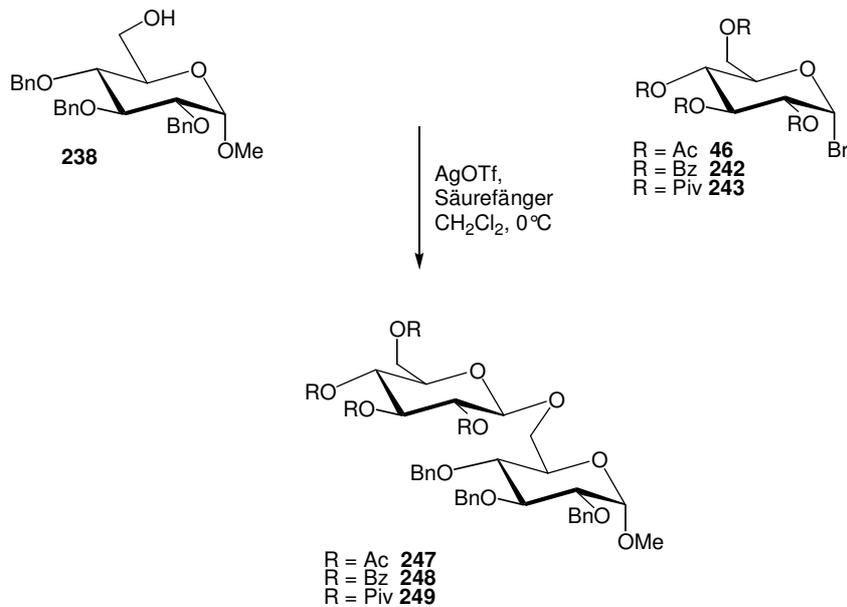


Abb. 3.50: Darstellung der Disaccharide nach *Koenigs-Knorr*.

Bromid	Säurefänger	Disaccharid	Orthoester
46	AgCO ₃ , 1.5 Äq.	247, 76%	244, 10%
46	<i>sym</i> -Collidin, 1.5 Äq.	247, 0%	244, 82%
46	<i>sym</i> -Collidin, 0.9 Äq.	247, 78%	244, 15%
46	Ag ₂ O, 1.5 Äq.	247, 65%	244, 20%
46	[Zn(CO ₃) ₂][Zn(OH) ₂] ₃ , 1.5 Äq.	247, 70%	244, 0%
242	AgCO ₃ , 1.5 Äq.	248, 76%	245, 10%
242	<i>sym</i> -Collidin, 1.5 Äq.	248, 0%	245, 94%
242	<i>sym</i> -Collidin, 0.9 Äq.	248, 65%	245, 20%
242	Ag ₂ O, 1.5 Äq.	248, 64%	245, 15%
242	[Zn(CO ₃) ₂][Zn(OH) ₂] ₃ , 1.5 Äq.	248, 60%	245, 0%
243	AgCO ₃ , 1.5 Äq.	249, 60%	246, 0%
243	<i>sym</i> -Collidin, 0.9 Äq.	249, 62%	246, 10%
243	Ag ₂ O, 1.5 Äq.	249, 55%	246, 0%
243	[Zn(CO ₃) ₂][Zn(OH) ₂] ₃ , 1.5 Äq.	249, 52%	246, 0%

Tab. 3.18: Darstellung der Disaccharide ausgehend von dem Edukt **238**.

Es ist ersichtlich, dass die besten Ergebnisse mit Silbercarbonat als Säurefänger erzielt werden, da hierbei die wenigsten Nebenprodukte entstehen. Der Einsatz von pivaloylierten Glucosyldonoren unterdrückt zwar die Bildung der Orthoester, senkt aber gleichzeitig auch die Reaktivität und verschlechtert den Umsatz.

Im nächsten Schritt werden die Bedingungen auf die Verknüpfung des Monosaccharids **238** mit höheren Bromiden übertragen. Hierfür wird die D-Cellobiose entsprechend funktionalisiert (Abb. 3.51).

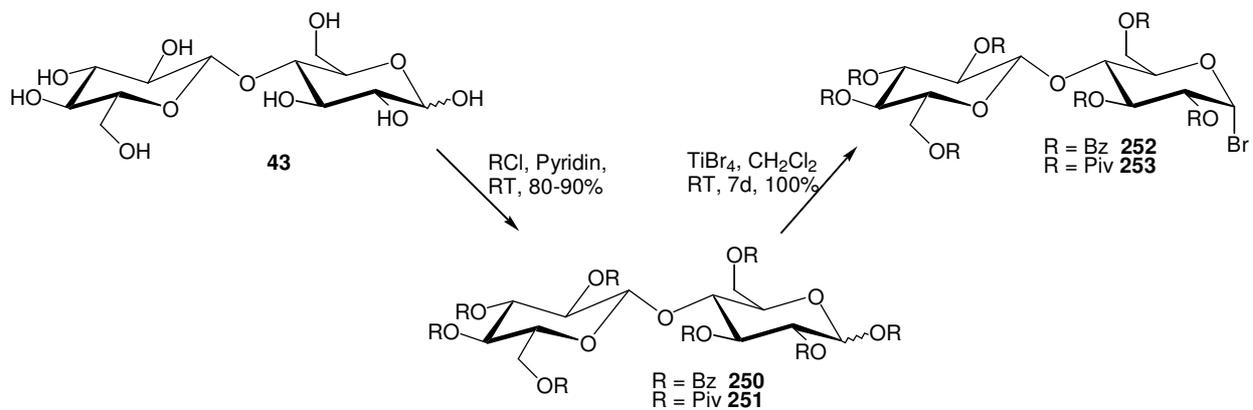


Abb. 3.51: Darstellung der Cellobiosebromide.

Die Umsetzung findet bei Raumtemperatur mit Silbercarbonat als Säurefänger statt (Abb. 3.52). Es sind nur geringe Mengen an Orthoester zu beobachten, die bei der Aufarbeitung abgetrennt werden können. Die Reaktion mit den peracetylierten und perbenzoylierten Bromiden ist nach 12-16 Stunden beendet. Die pivaloylierten Bromide zeigen eine wesentlich höhere Stabilität und benötigen eine längere Reaktionszeit.

3.10 Konventionelle Glycosidierungsreaktionen

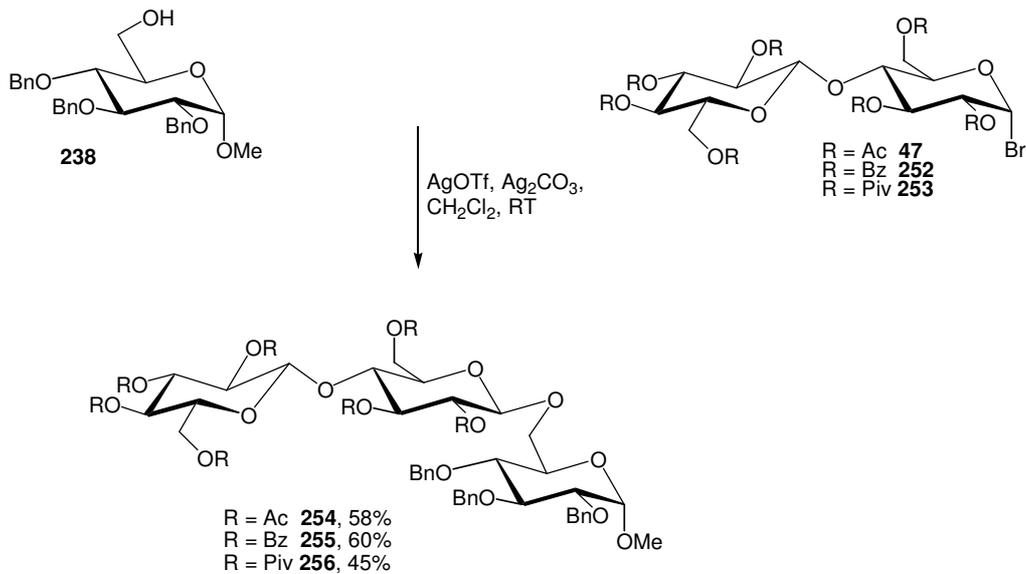


Abb. 3.53: Darstellung der Trisaccharide nach *Koenigs-Knorr*.

Als Nächstes werden die Oligosaccharidbromide (Tri- bis Penta-) mit dem Monosaccharid **238** umgesetzt (Abb. 3.54). Die Ausbeuten nehmen erwartungsgemäß ab. Grund hierfür ist die wegen ihrer Größe stark abnehmende Wahrscheinlichkeit der Annäherung der sich zu verknüpfenden Funktionen. Konkurrenzreaktionen stellen die Acetylwanderung und die Bildung von Wasser dar.

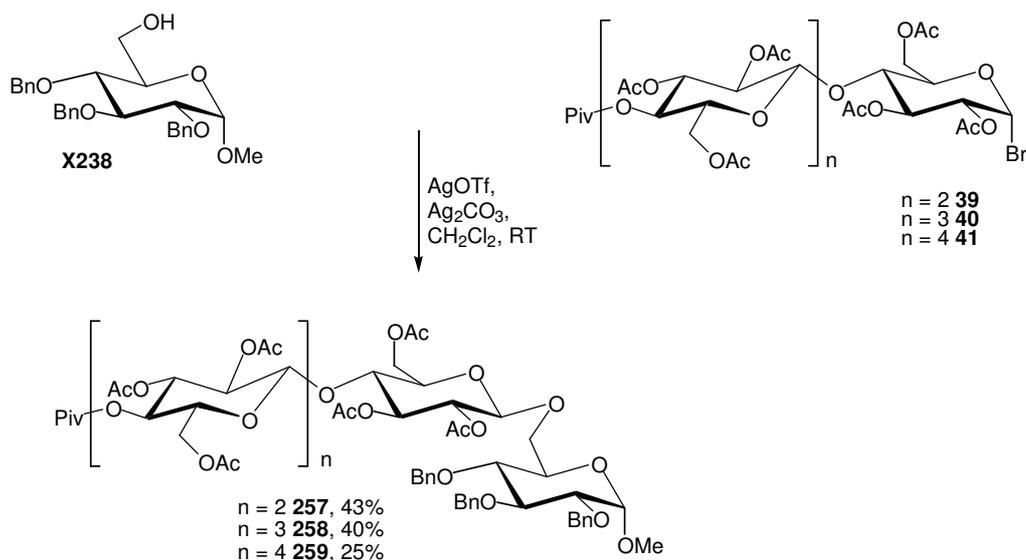


Abb. 3.54: Darstellung des Tetra-, Penta- und Hexasaccharids.

Die Übertragung der Reaktion auf die nächste Alkoholkomponente wurde bereits von *R. Gerdes* durchgeführt. Es konnten zwar die entsprechenden Tetra- und Hexasaccharide synthetisiert werden, jedoch nahmen die Umsätze stark ab. Die Ursachen hierfür bilden die mit der Größe stark abnehmende Reaktivität der beiden Komponenten und die schlechter werdende Löslichkeit. Eine Verlängerung der Reaktionszeiten führt zur Zersetzung und zu Nebenreaktionen, jedoch nicht zu einer Verbesserung der Ausbeuten.

Um diese Probleme zu umgehen, wird eine pivaloylierte Alkoholkomponente **126** eingesetzt. Dies verbessert die Löslichkeit und unterdrückt die Acylwanderung. Es werden auch benzylierte und pivaloylierte Glycosyldonoren verwendet, die wesentlich stabiler sind als entsprechende peracetylierte Bromide (Abb. 3.55).

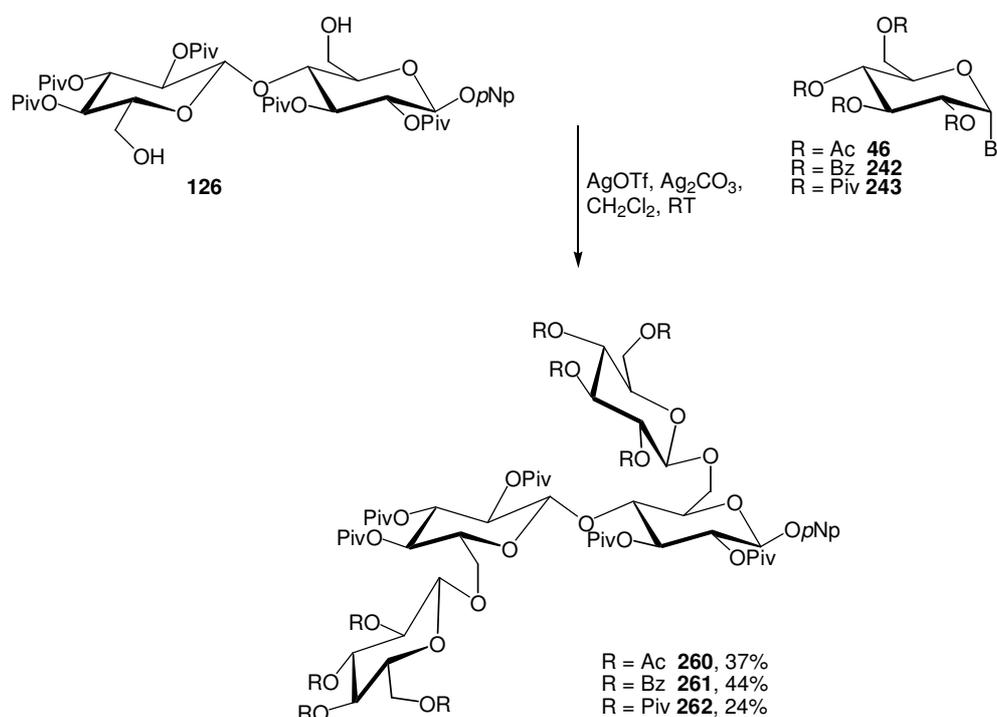


Abb. 3.55: Darstellung der verzweigten Tetrasaccharide.

Die Ergebnisse zeigen, dass pivaloylierte Verbindungen die Reaktivität stark absenken. Beste Resultate können mit benzylierten Bromiden erzielt werden, allerdings ist hier eine starke Wanderungstendenz zu beobachten. Mit dieser Methode lassen sich zwar noch, wenn auch mit schlechten Ausbeuten, die Hexasaccharide

3.10 Konventionelle Glycosidierungsreaktionen

herstellen (Abb. 3.56), eine Übertragung auf höhere Oligomere wird jedoch nicht mehr als sinnvoll betrachtet. Hierfür wird nach neuen Synthesen gesucht, welche in den weiteren Kapiteln vorgestellt werden.

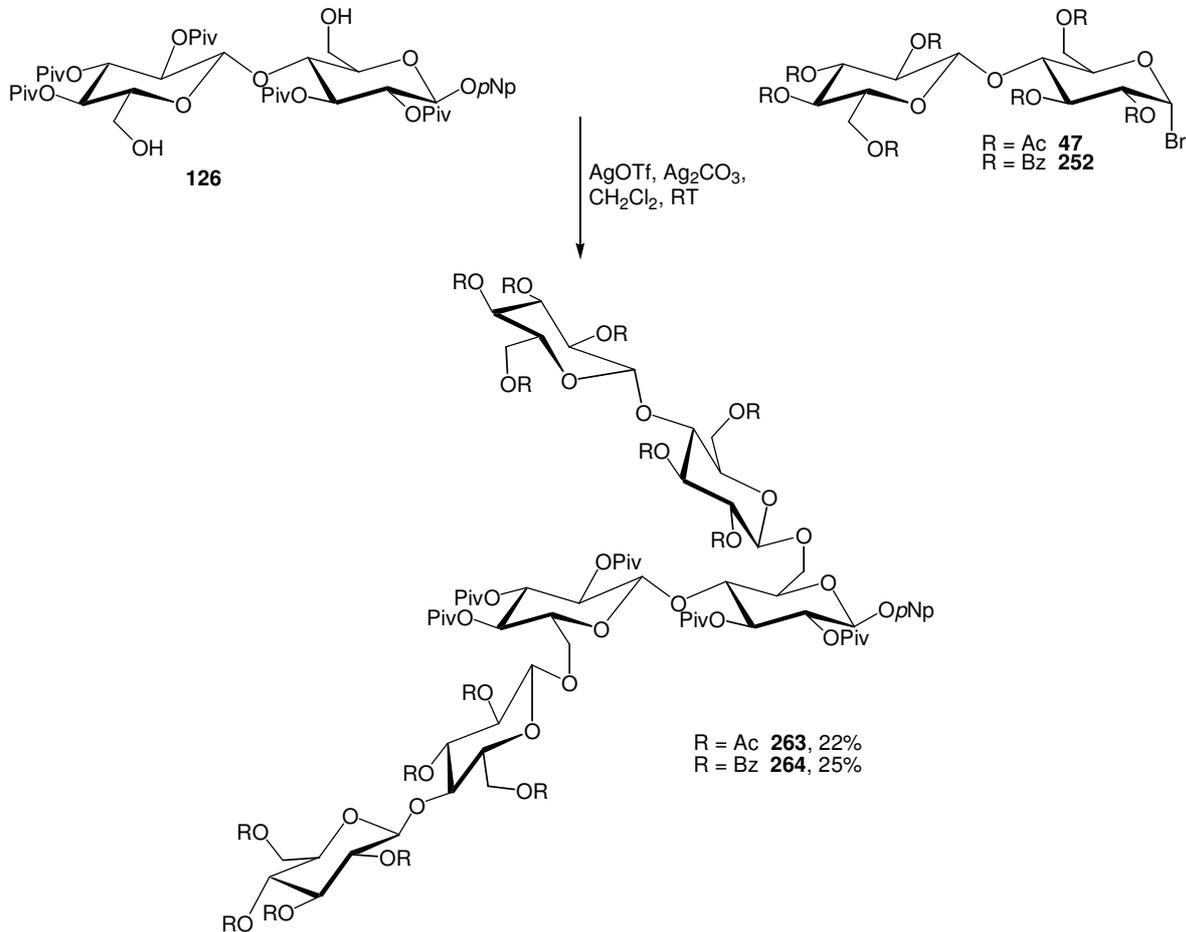


Abb. 3.56: Darstellung der Hexasaccharide.

3.10.3 1,1-O-Glycosidierung nach *Koenigs-Knorr*

Die α,α -Trehalose **265** ist ein natürlich vorkommendes Disaccharid, welches aus zwei über die anomeren Positionen verknüpften D-Glucosen besteht und somit nicht-reduzierend wirkt. In größeren Mengen kommt es in der Biosynthese von Bakterien,

Pilzen, Pflanzen und Insekten vor. Eine Bedeutung für den Stoffwechsel von Säugetieren ist nicht bekannt.¹³⁶

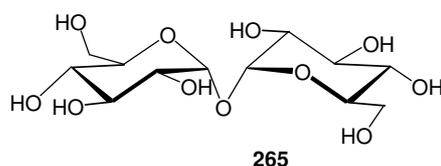


Abb. 3.57: Natürlich vorkommende α,α -Trehalose.

Der biologische Abbau zu zwei Glucosemolekülen erfolgt über das Enzym Trehalase, das auch im Darmtrakt von Menschen vorhanden ist.¹³⁷ Den Hauptanwendungsbereich bildet die Lebensmittelindustrie, wo Trehalose als diätetischer und zahnfreundlicher Ersatzstoff für Saccharose verwandt wird (45% Süßkraft bezogen auf Saccharose).¹³⁸ Da es sich bei der α,α -Trehalose um das stabilste natürliche Disaccharid handelt (unreaktiv gegenüber Aminen, Aminosäuren, Proteinen), wird gegenwärtig eine ganze Reihe von Anwendungen in der Polymerdarstellung und Medizintechnologie untersucht.¹³⁹

Die synthetische Darstellung erfolgt weitgehend enzymatisch.¹⁴⁰ Es können zwar die α,α -Trehalose¹⁴¹, β,β -Trehalose¹⁴² (*iso*-Trehalose) und α,β -Trehalose¹⁴³ (*neo*-Trehalose) chemisch synthetisiert werden, allerdings liegen die Ausbeuten meist im Bereich zwischen 30% und 50%, zudem können diese Verfahren nicht mit den biochemischen Methoden konkurrieren. Daher bietet es sich im Rahmen dieser Arbeit an, den guten Zugang zu den Glycosidierungskomponenten auszunutzen, um Oligosaccharide des *Trehalose*-Typus darzustellen.

¹³⁶ A. D. Elbein, Y. T. Pan, I. Pastuszak, D. Carroll, *Glycobiology*, **2003**, 13, 17-27.

¹³⁷ A. D. Elbein, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, **1974**, 30, 227-256.

¹³⁸ T. Higashiyama, *Pure Appl. Chem.*, Vol. 74, **2002**, 1263-1269.

¹³⁹ N. Teramoto, N. D. Sachinalva, M. Shibata, *Molecules*, **2008**, 1773-1816.

¹⁴⁰ R. P. Gibson, J. P. Turkenburg, S. J. Lloyd, G. J. Davies, *Chem. Biol.*, **2002**, 1337-1346.

¹⁴¹ R. U. Lemieux, H. F. Bauer, *Can. J. Chem.*, **1954**, 32, 340-344.

¹⁴² B. Helferich, K. Weis, *Chem. Ber.*, **1956**, 89, 314-316.

¹⁴³ V. E. Sharp, M. Stacey, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 285-288.

3.10 Konventionelle Glycosidierungsreaktionen

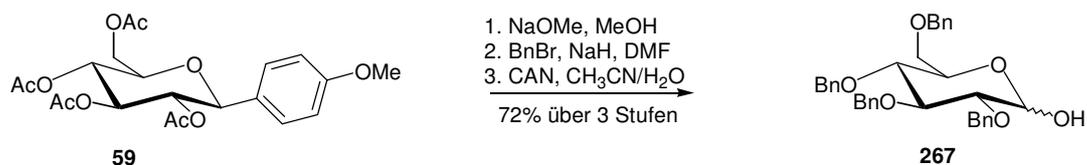


Abb. 3.58: Darstellung des Glycosylakzeptors **267**.

Die ersten Untersuchungen beziehen sich auf die optimalen Reaktionsbedingungen für die Verknüpfung. So wird der Glycosylakzeptor **267**, der in einer einfachen Synthesesequenz hergestellt (Abb.3.58) oder käuflich erworben werden kann, bei verschiedenen Temperaturen mit dem Bromid **46** umgesetzt. Neben dem Säurefänger wird zur Stabilisierung und zum Abfangen der Protonen basisches Zinkcarbonat und gepulvertes Molsieb 4 Å zugesetzt. In allen Fällen kann das Produkt **269** isoliert werden. Es zeigt sich, dass die Reaktion bei 0°C zu den besten Ausbeuten führt. Bei niedrigeren Temperaturen verläuft der Umsatz sehr langsam, bei höheren Temperaturen bilden sich vermehrt Nebenprodukte. So kann eine Dimerisierung der beiden Edukte sowie die Hydrolyse des Bromids beobachtet werden. Des Weiteren ist beim Einsatz von acetylierten und benzylierten Edukten eine Wanderung dieser Gruppen zu beobachten. Im nächsten Schritt werden Schutzgruppenmanipulationen unternommen (Abb. 3.59). Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.19 zusammengefasst.

Bei allen Synthesen bildet das α,β -Disaccharid das Hauptprodukt, das sich durch aufwendiges Chromatographieren von den restlichen Produkten abtrennen lässt. Das α,α -Produkt wird nur beobachtet, sofern der Glycosyldonor im Überschuss eingesetzt wird. Die Verhältnisse der unterschiedlichen Anomere sind den ¹H-NMR-Spektren entnommen.

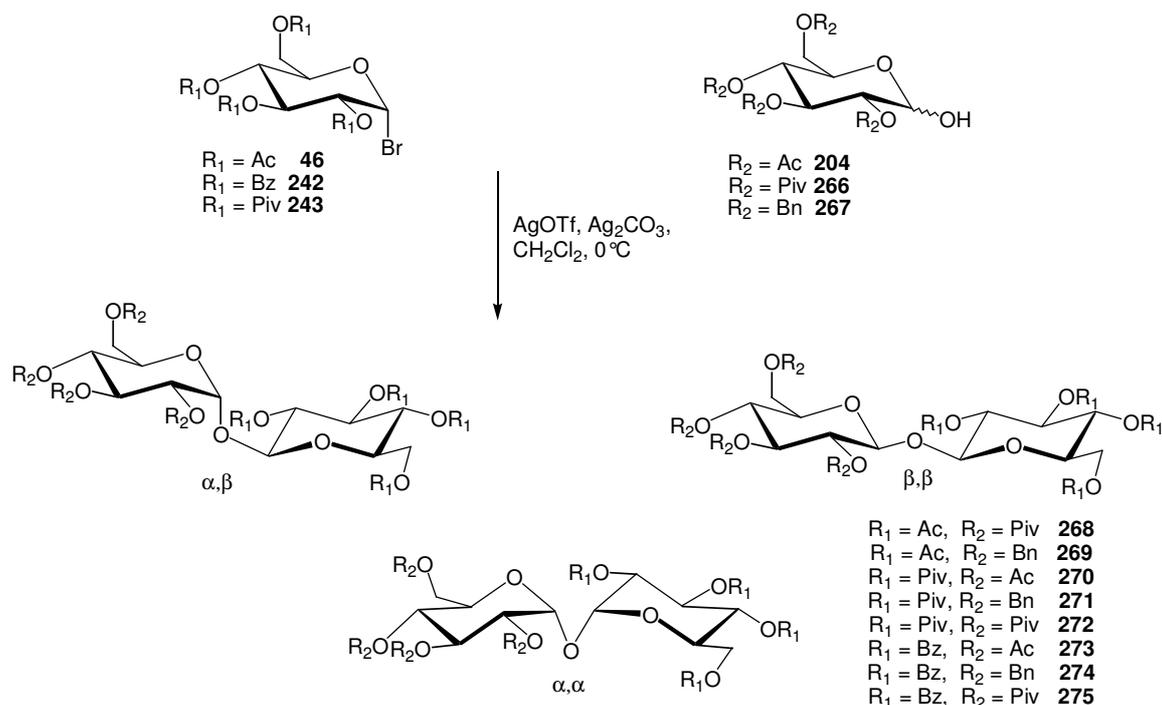


Abb. 3.59: Darstellung der Disaccharide des *Trehalose*-Typus.

Donor	Akzeptor	Produkt	Verhältnis $\alpha,\beta : \beta,\beta : \alpha,\alpha$
46 , 1.5 Äq.	266 , 1.0 Äq.	268 , 27%	3:1:0
46 , 1.2 Äq.	267 , 1.0 Äq.	269 , 35%	5:1:0
46 , 2.0 Äq.	267 , 1.0 Äq.	269 , 30%	4:1:0.5
242 , 1.5 Äq.	204 , 1.0 Äq.	273 , 33%	2.5:1:0
242 , 1.5 Äq.	266 , 1.0 Äq.	275 , Spuren	nicht bestimmt
242 , 1.5 Äq.	267 , 1.0 Äq.	274 , 56%	6:1:0
242 , 2.5 Äq.	267 , 1.0 Äq.	274 , 36%	4:1:1
243 , 1.5 Äq.	204 , 1.0 Äq.	270 , 13%	nicht bestimmt
243 , 1.5 Äq.	266 , 1.0 Äq.	272 , Spuren	nicht bestimmt
243 , 1.5 Äq.	267 , 1.0 Äq.	271 , 20%	8:1:0

Tab. 3.19: Disaccharide des *Trehalose*-Typus.

Es lässt sich somit sagen, dass die besten Ausbeuten und die besten Selektivitäten mit benzylierten bzw. benzoylierten Edukten erzielt werden können. Diese

3.10 Konventionelle Glycosidierungsreaktionen

Erkenntnisse werden bei der Darstellung von höheren Sacchariden angewandt. Als Nächstes wird das benzylierte Monosaccharid **267** mit den entsprechenden Di-, Tri- und Tetrasacchariden umgesetzt (Abb. 3.60 und 3.61).

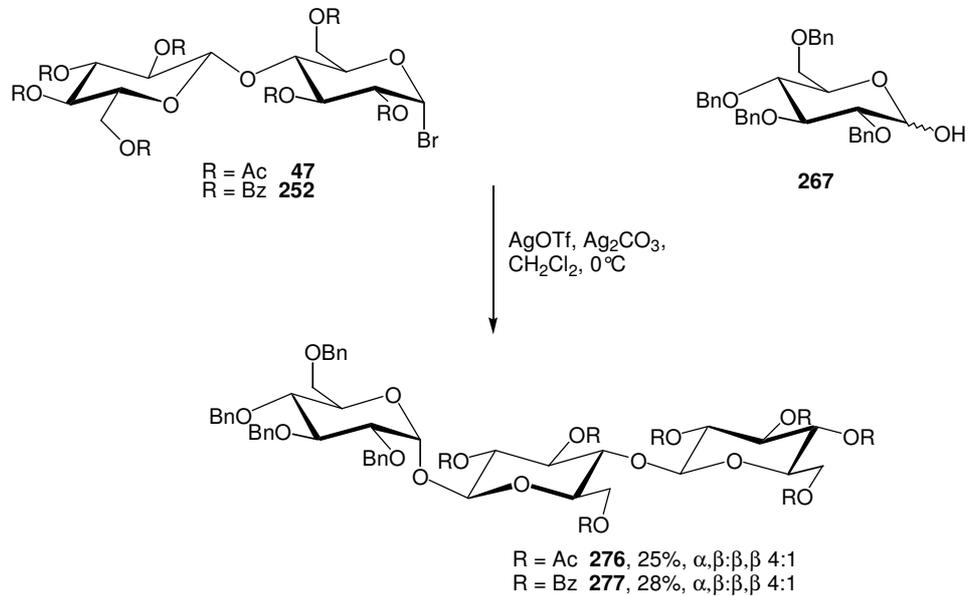


Abb. 3.60: Darstellung der Trisaccharide des *Trehalose*-Typus.

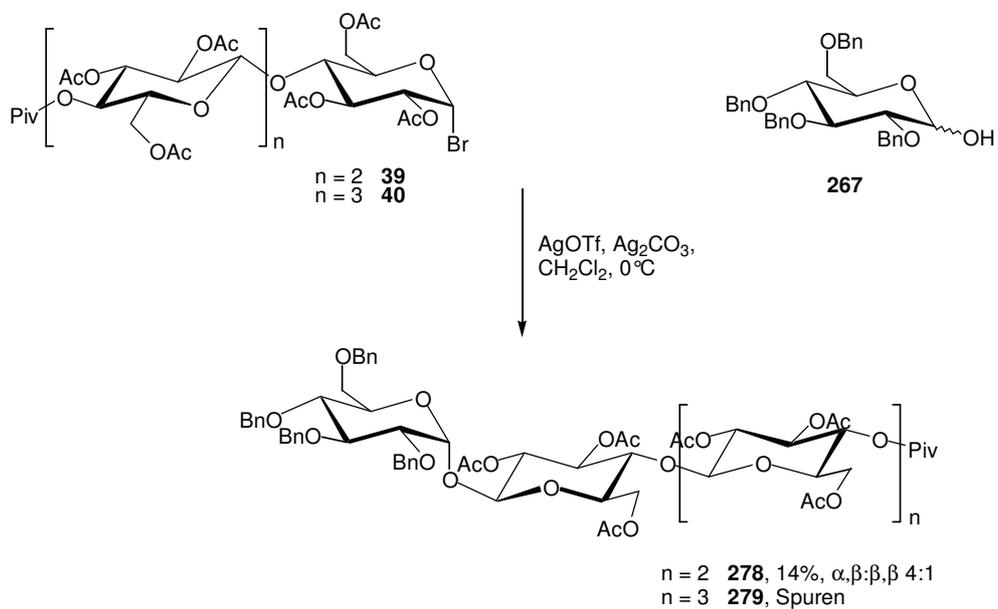


Abb. 3.61: Darstellung höherer Oligomere des *Trehalose*-Typus.

Bereits die ersten Untersuchungen zeigen einen starken Umsatzrückgang bei der Verlängerung der Saccharidkette um weitere Glucoseeinheiten. Zusätzlich ist ein starker Zuwachs am Dimerisierungsprodukt des Monosaccharids **267** zu beobachten. Diese Beobachtungen sind mit der Abnahme der Reaktivität in Abhängigkeit zum Radius zu erklären. Die Dimerisierung kann stark unterdrückt werden, wenn Moleküle gleicher Größe miteinander verknüpft werden (Abb. 3.62).

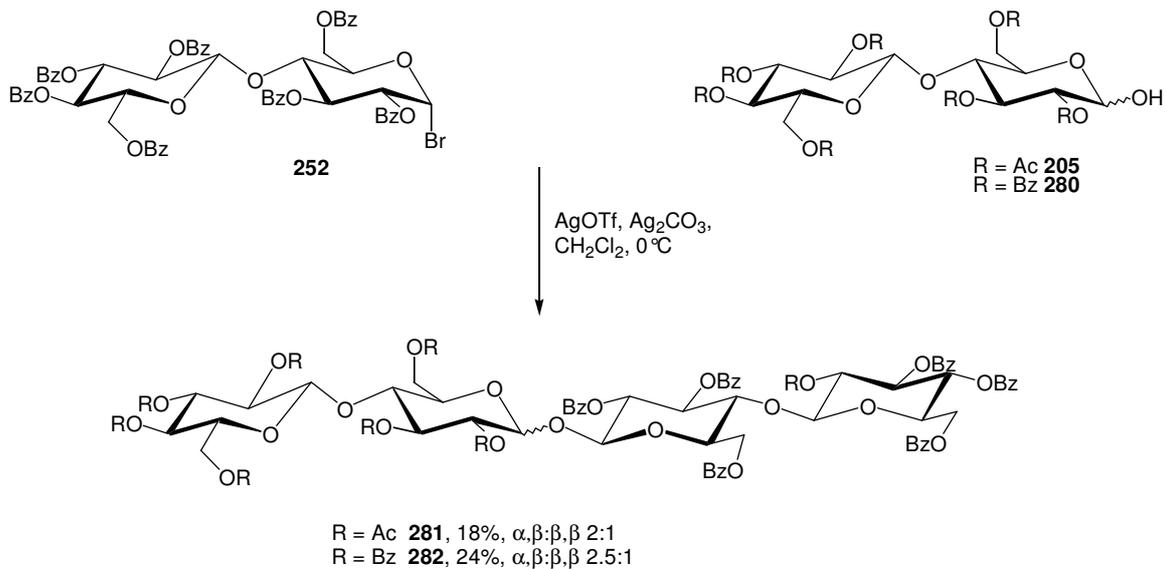


Abb. 3.62: Darstellung der Tetrasaccharide des *Trehalose*-Typus.

Es können auch benzylidengeschützte Saccharide mit dieser Methode verknüpft werden (Abb. 3.63).

3.10.4 Glycosidierungsreaktionen mit $[\text{ZnCO}_3]_2[\text{Zn}(\text{OH})_2]_3/\text{ZnBr}_2$

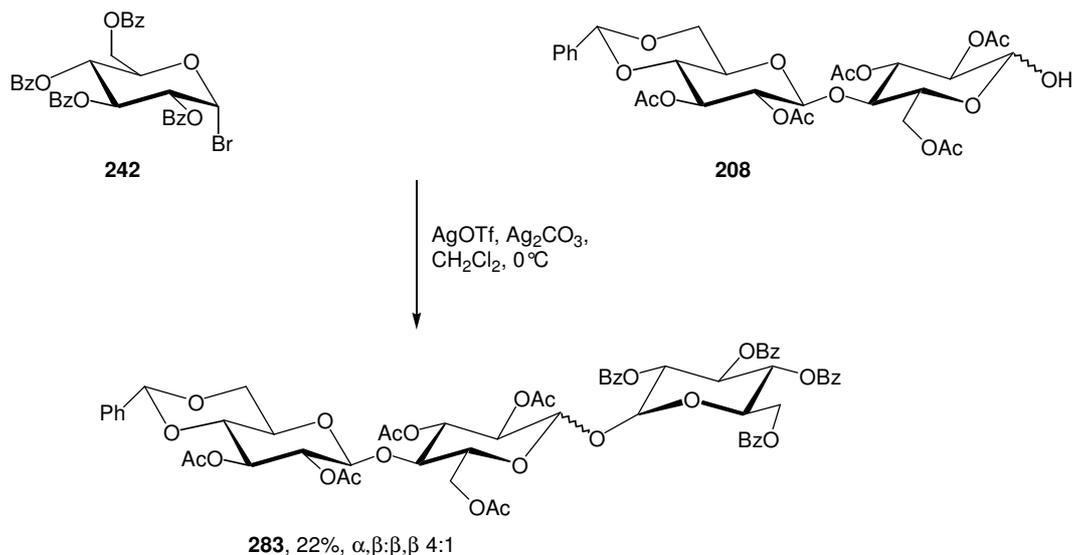


Abb. 3.63: Darstellung des benzylidengeschützten Saccharids des *Trehalose*-Typus.

Somit können mehrere neuartige Oligosaccharide dargestellt werden, die eine 1,1-O-Bindung enthalten und dem *Trehalose*-Typus entsprechen. Auf Grund des starken Rückgangs der Ausbeuten bei der Übertragung der Synthese auf höhere Oligomere wird auch in diesem Bereich nach verbesserten Methoden gesucht.

3.10.4 Glycosidierungsreaktionen mit $[\text{ZnCO}_3]_2[\text{Zn}(\text{OH})_2]_3/\text{ZnBr}_2$

Einen neuartigen Promotor für die Glycosidsynthese beschreiben A. Vasella und J. Xu.¹⁴⁴ Es handelt sich hierbei um basisches Zinkcarbonat, $[\text{ZnCO}_3]_2[\text{Zn}(\text{OH})_2]_3$, welches wesentlich bessere Ergebnisse als die bereits bekannten schwachen Promotoren Cadmium- und Zinkcarbonat zeigen soll.¹⁴⁵ Es werden mit Hilfe dieses Promotors Verknüpfungen bis zum Octasaccharid beschrieben. Dieses Verfahren soll auf die eigene Problematik angewandt werden.

¹⁴⁴ A. Vasella, J. Xu, *Helvetica Chimica Acta*, Vol. 82, **1999**, 1728-1752.

¹⁴⁵ R. B. Conrow, S. Bernstein, *J. Org. Chem.*, **1971**, 863.

3.10.5 1,6-O-Glycosidierung mit $[\text{ZnCO}_3]_2[\text{Zn}(\text{OH})_2]_3/\text{ZnBr}_2$

Für die ersten Untersuchungen werden wieder zwei Monosaccharide verwendet. Als Alkoholkomponente fungiert die Verbindung **238**, als Glycosylkomponente das Bromid **242**. Beide Verbindungen werden unter wasserfreien Bedingungen mit 1.5 Äquivalenten an basischem Zinkcarbonat unter Rückfluss in Toluol erhitzt. Allerdings wird auch nach einer Reaktionsdauer von fünf Tagen, trotz stetiger Wärmezufuhr, kein Umsatz beobachtet. Erst nach der Zugabe einer katalytischen Menge Zinkbromid findet eine nahezu vollständige Bildung des gewünschten Produkts **248** statt.

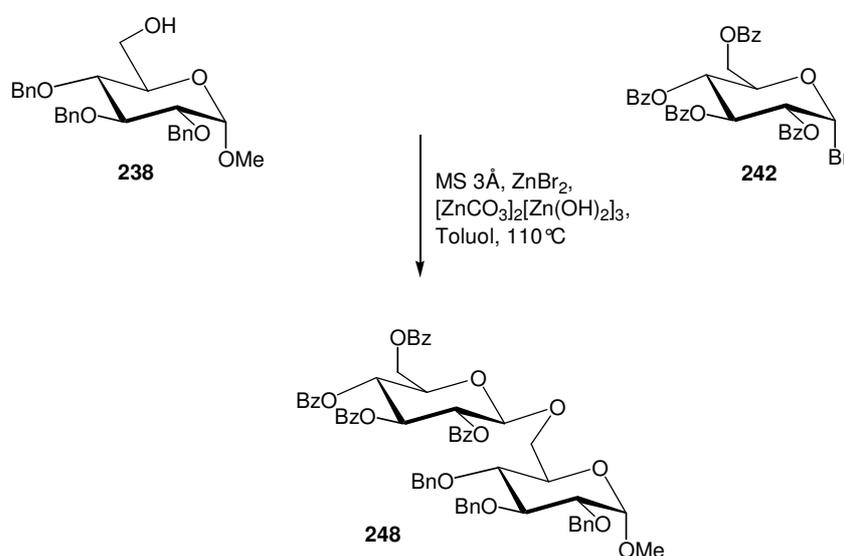


Abb. 3.64: Darstellung des Disaccharids **248**.

Weitere Nachforschungen zeigen, dass das basische Zinkcarbonat unter wasserfreien Bedingungen zunächst die Bromide stabilisiert. Dies wird durch Untersuchungen belegt, bei denen die Bromide der D-Glucose **46** (Ac), **242** (Bz) und **243** (Piv) unter Mikrowellenbestrahlung für jeweils 10 Minuten in Dichlormethan auf 120 °C erhitzt werden. Ihre Stabilität und der Grad der Zersetzung werden dünnschichtchromatographisch und massenspektroskopisch festgehalten (Tab. 3.20).

Bromid	Ohne Zusatz	$[\text{ZnCO}_3]_2[\text{Zn}(\text{OH})_2]_3$	$[\text{ZnCO}_3]_2[\text{Zn}(\text{OH})_2]_3/\text{ZnBr}_2$
46 (Ac)	Zersetzung	Leichte Zersetzung	Zersetzung

3.10.4 Glycosidierungsreaktionen mit $[\text{ZnCO}_3]_2[\text{Zn}(\text{OH})_2]_3/\text{ZnBr}_2$

242 (Bz)	Leichte Zersetzung	stabil	Leichte Zersetzung
243 (Piv)	stabil	stabil	Leichte Zersetzung

Tab. 3:20: Stabilität der Bromide.

Es zeigt sich auch, dass nur das am wenigsten stabile, peracetylierte Glucosylbromid **46** mit basischem Zinkcarbonat zur Reaktion mit einer Alkoholkomponente gebracht werden kann, da sich hier vermutlich Zinkbromid bildet, welches die Reaktion katalysiert. Die in Abbildung 3.64 dargestellte Reaktion kann erst durch den Zusatz von Zinkbromid gestartet werden. Hierbei werden Ausbeuten von 90% erreicht.

Insgesamt zeigen die Untersuchungen, dass das basische Zinkcarbonat nicht der eigentliche Promotor ist, sondern das Zinkbromid. Bei den Arbeiten von *Vasella* et al. wirken Spuren von Wasser katalytisch und erzeugen über Wasserstoffbromid den wirksamen Katalysator, Zinkbromid. Dies konnte beim wasserfreier Synthese im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden.

Diese Ergebnisse werden auf die Darstellung höherer Oligomere übertragen. Auf Grund der Erfahrung, dass größere Oligomere eine schlechte Löslichkeit in Toluol zeigen, wird zuerst das pivaloylierte Cellobiosebromid **253** eingesetzt. Dieses zeigt allerdings eine so hohe Stabilität, dass der Umsatz nur sehr langsam verläuft und zu unzureichenden Ausbeuten führt. Für weitere Reaktionen wird vorher nach geeigneten Lösungsmitteln gesucht. 1,2-Dichlorethan und Dichlormethan (für Mikrowellenversuche Kap. 3.11.3) haben sich hierbei als geeignete Lösungsmittel erwiesen.

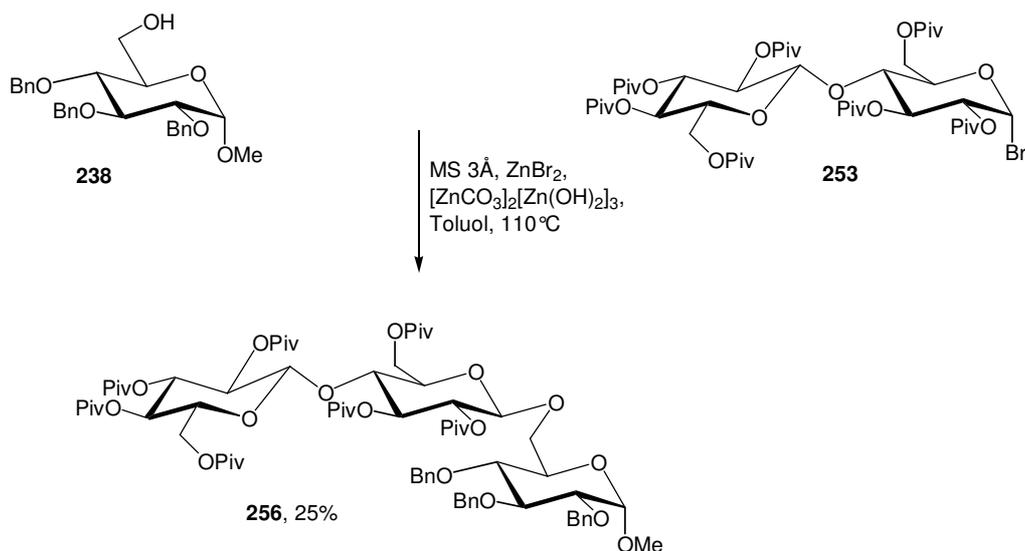


Abb.:3.65: Darstellung des Trisaccharids **256**.

Die pivaloylierte Alkoholkomponente **126** wird mit Mono-, Di- und Trisaccharidbromiden umgesetzt (Abb. 3.66). Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.21 zusammengefasst. Es entstehen neben den gewünschten Produkten zum großen Teil die einfach verknüpften Saccharide. Eine weitere Umsetzung wird einerseits durch die intermolekulare Wanderung der Benzoyl- und Acetylschutzgruppen, andererseits durch die Zunahme an Größe bedingten Reaktivitätsrückgang verhindert. Es kann somit bei der Glycosidierung mit dem Trisaccharidbromid **284**, welches analog der Abb. 3.51 dargestellt werden kann, innerhalb kurzer Zeit ein Pentasaccharid beobachtet werden. Eine vollständige Verknüpfung zum Octasaccharid **286** wird nur in Spuren detektiert.

Bromid	Lösungsmittel	T [°C]	Produkt	Ausbeute
242	Toluol	110	261	62%
47	Toluol	110	263	28%
252	Toluol	110	264	32%
252	Dichlorethan	80	264	34%
253	Toluol	110	285	0%
284	Dichlorethan	80	286	Spuren [ESI]

Tab. 3.21: Umsetzung der Alkoholkomponente **126**.

3.10.4 Glycosidierungsreaktionen mit $[\text{ZnCO}_3]_2[\text{Zn}(\text{OH})_2]_3/\text{ZnBr}_2$

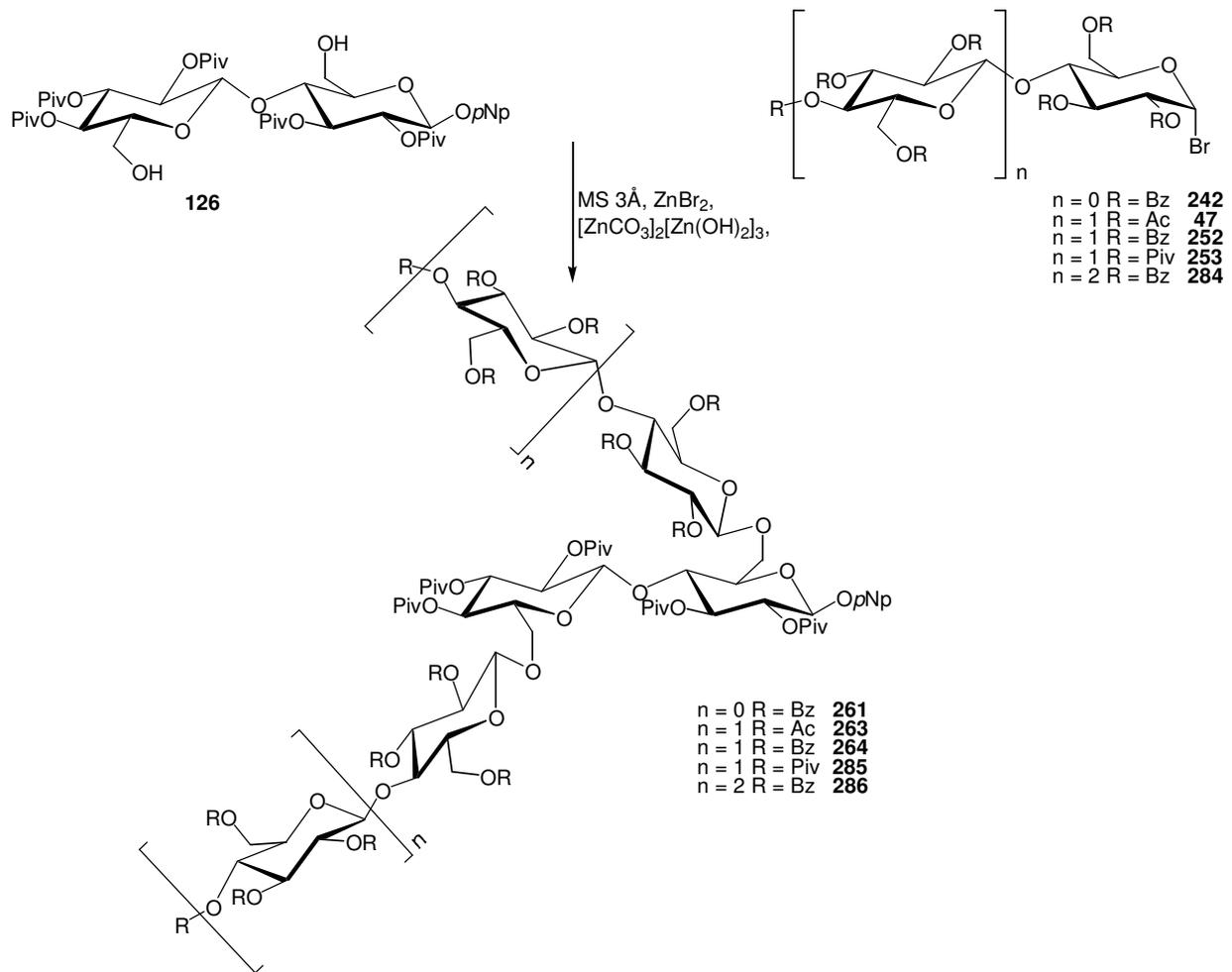


Abb. 3.66: Reaktionen der Alkoholkomponente **126** mit ZnBr_2 -Katalyse.

Die entsprechende Alkoholkomponente **223** wird mit dem perbenzoylierten Glucosebromid **242** umgesetzt. Es kann eine Umsetzung zum Tetra- und Pentasaccharid beobachtet werden. Eine vollständige Reaktion zum Hexasaccharid **287** erfolgt nur sehr langsam.

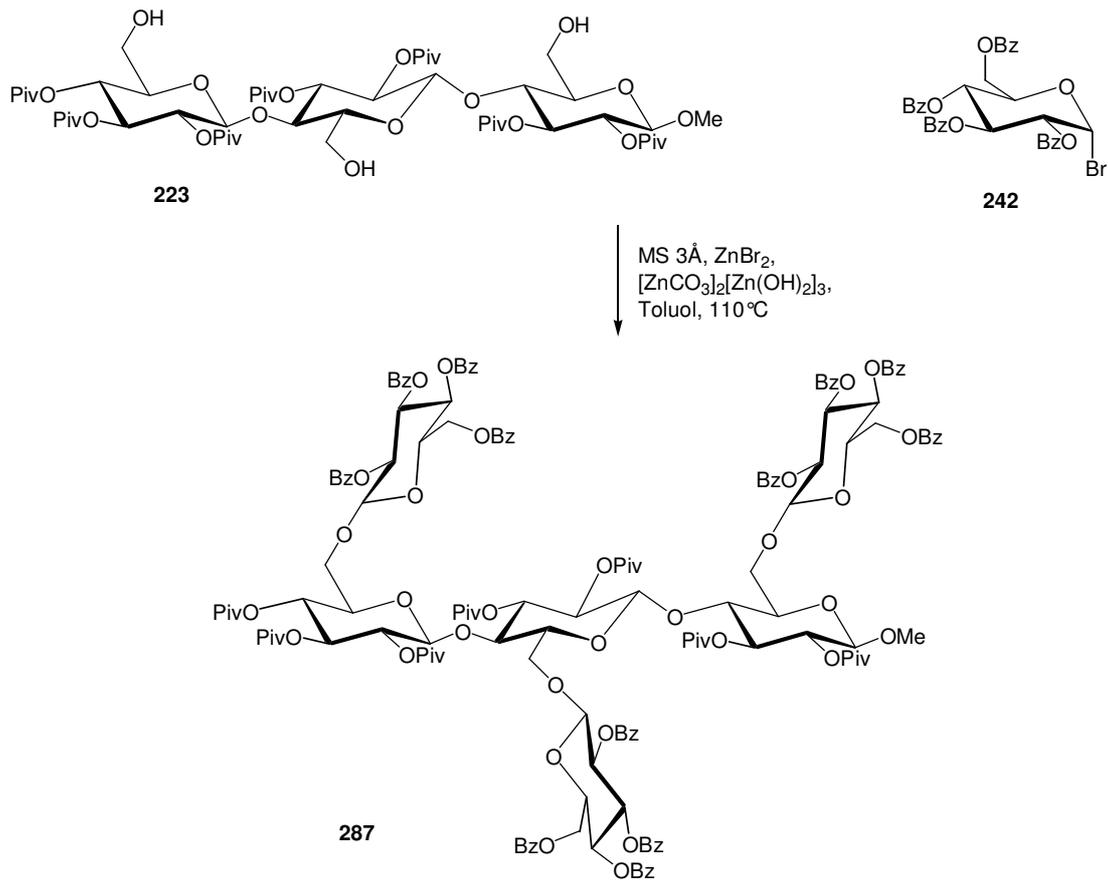


Abb. 3.67: Darstellung des Hexasaccharids **287**.

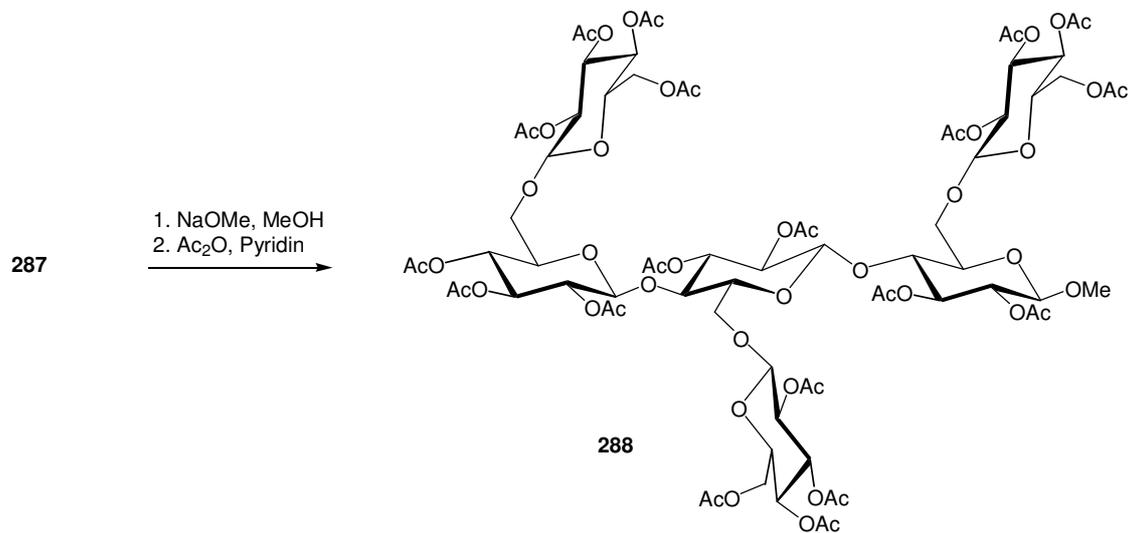


Abb. 3.68: Umfunktionalisierung des Hexasaccharids.

3.10.4 Glycosidierungsreaktionen mit $[\text{ZnCO}_3]_2[\text{Zn}(\text{OH})_2]_3/\text{ZnBr}_2$

Um das komplexe Produktgemisch auftrennen zu können, werden die Esterfunktionen entfernt und das Rohprodukt acetyliert. Es können neben einem Gemisch von Tetra- und Pentasacchariden auch kleine Mengen des Hexasaccharids gewonnen werden.

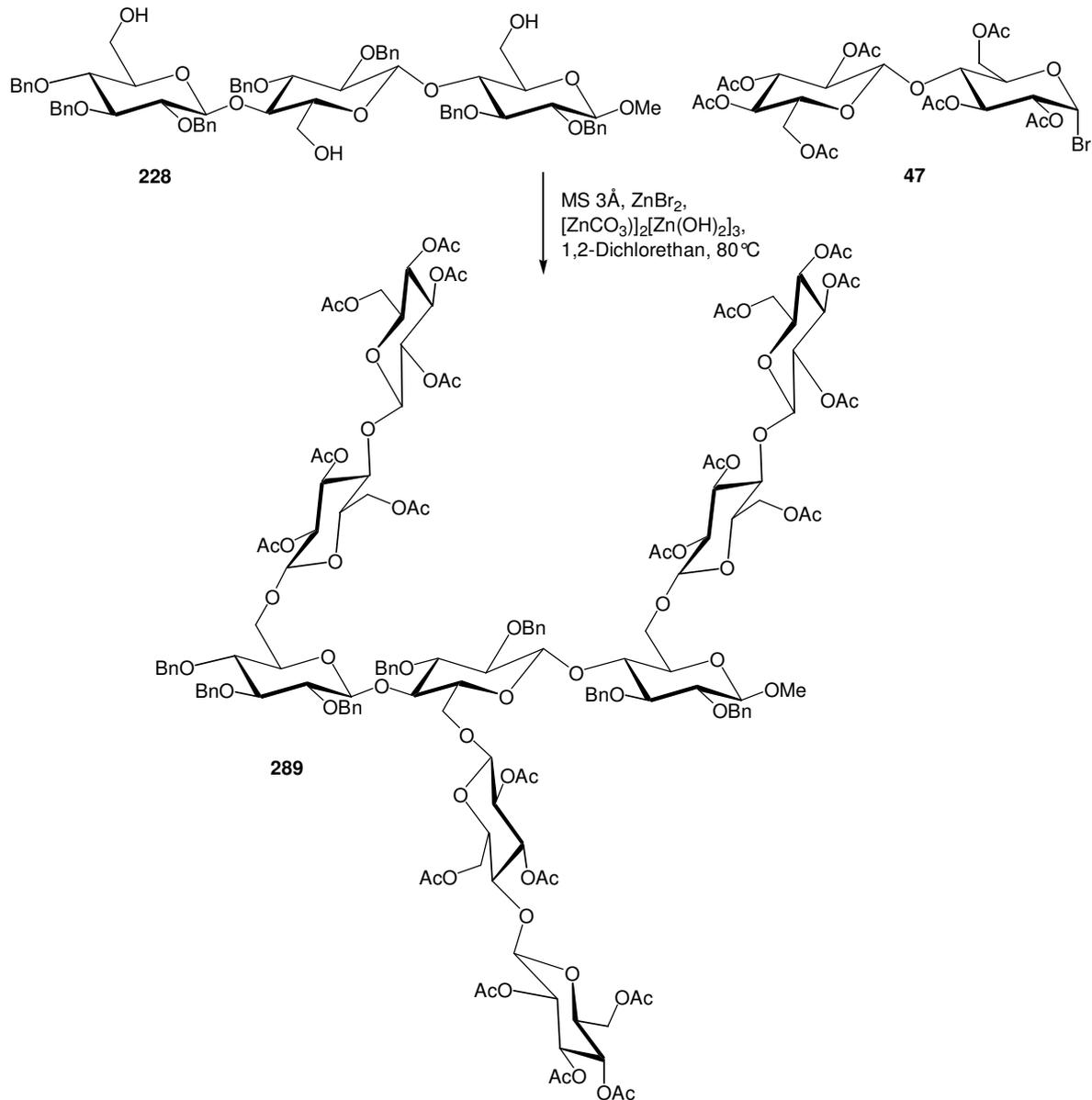


Abb. 3.69: Darstellung des Nonasaccharids.

Des Weiteren wird der Versuch unternommen das Nonasaccharid **289** darzustellen. Hierfür wird die reaktivere Alkoholkomponente **228** verwandt und mit Cellobiosebromid umgesetzt. Es können zwar die Penta- und Heptasaccharide nachgewiesen werden,

das gewünschte Produkt kann jedoch nach mehrmaliger Aufreinigung nur in Spuren massenspektroskopisch detektiert werden.

3.10.6 1,1-O-Glycosidierung mit $[\text{ZnCO}_3]_2[\text{Zn}(\text{OH})_2]_3/\text{ZnBr}_2$

Die neuartigen Glycosidierungsbedingungen werden auch bei der Darstellung der Saccharide des *Trehalose*-Typus angewandt. Die beiden Monosaccharide **242** und **267** lassen sich mit einer 50%-igen Ausbeute zu dem Disaccharid **274** verknüpfen, wobei weitgehend das α,β -Produkt entsteht (Abb. 3.70). Es lässt sich keine wesentliche Verbesserung gegenüber der *Koenigs-Knorr*-Methode beobachten.

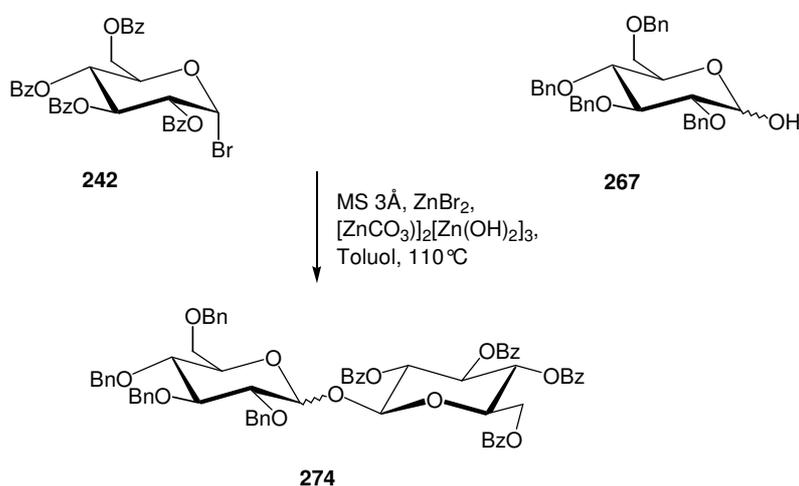


Abb. 3.70: Darstellung des Disaccharids **274**.

Bei der Synthese der höheren Oligomere ist ein drastischer Reaktivitätsrückgang zu beobachten. Entsprechend können die in Abbildung 3.71 gezeigten Oligosaccharide des *Trehalose*-Typus nur dünnstichtchromatographisch und massenspektroskopisch nachgewiesen werden.

3.10.4 Glycosidierungsreaktionen mit $[\text{ZnCO}_3]_2[\text{Zn}(\text{OH})_2]_3/\text{ZnBr}_2$

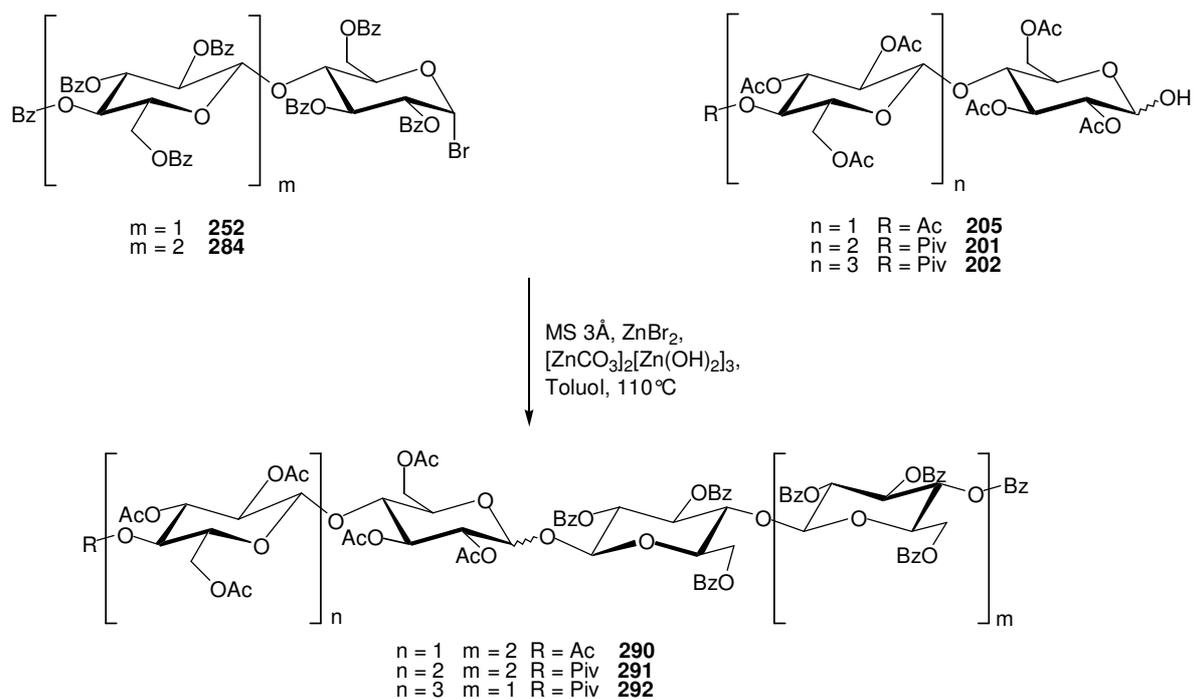


Abb. 3.71: Darstellung höherer Oligomere des *Trehalose*-Typus.

3.10.7 Glycosidierung mit $[\text{ZnCO}_3]_2[\text{Zn}(\text{OH})_2]_3/\text{ZnBr}_2$ unter Mikrowellenbestrahlung

Im Kapitel 3.9 wurde bereits gezeigt, dass nahezu die gesamte Synthese mit vergleichbaren Ausbeuten und stark verkürzter Reaktionszeit unter Mikrowellenbestrahlung durchgeführt werden kann. Es bietet sich an, die entsprechenden Glycosidierungsreaktionen mit dem basischen Zinkcarbonat in der Mikrowelle durchzuführen, da sie eine erhöhte Temperatur erfordert. Hierbei kann auf Dichlormethan zurückgegriffen werden, da die Versuche in verschlossenen Gefäßen stattfinden und somit Temperaturen von 100-120°C eingestellt werden können. Die Glycosidierungsreaktionen werden qualitativ durchgeführt und die Umsätze dünnschichtchromatographisch und massenspektroskopisch verfolgt.

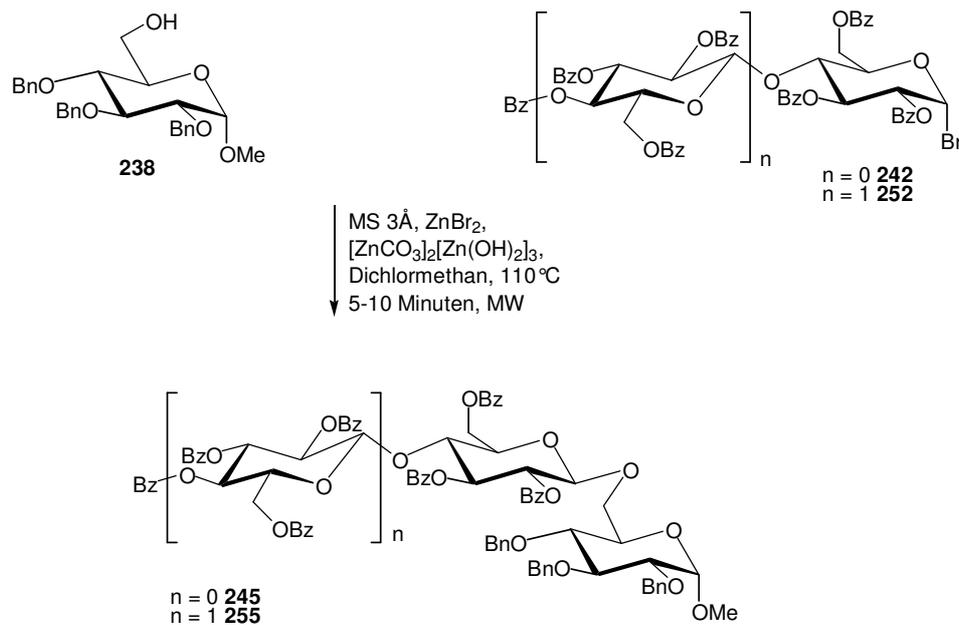


Abb. 3.72: Glycosidierungsreaktionen unter Mikrowellenbestrahlung.

Die Verknüpfungen mit dem Monosaccharid **238** führen weitgehend zu den Glycosidierungsprodukten (Abb. 3.72). Hierbei reichen katalytische Menge an Zinkbromid und nur wenige Minuten des Erhitzens.

Bei der Ausweitung der Synthese auf das Disaccharid **126** entstehen fast ausschließlich die einfach verknüpften Produkte (Abb. 3.73).

3.10.4 Glycosidierungsreaktionen mit $[\text{ZnCO}_3]_2[\text{Zn}(\text{OH})_2]_3/\text{ZnBr}_2$

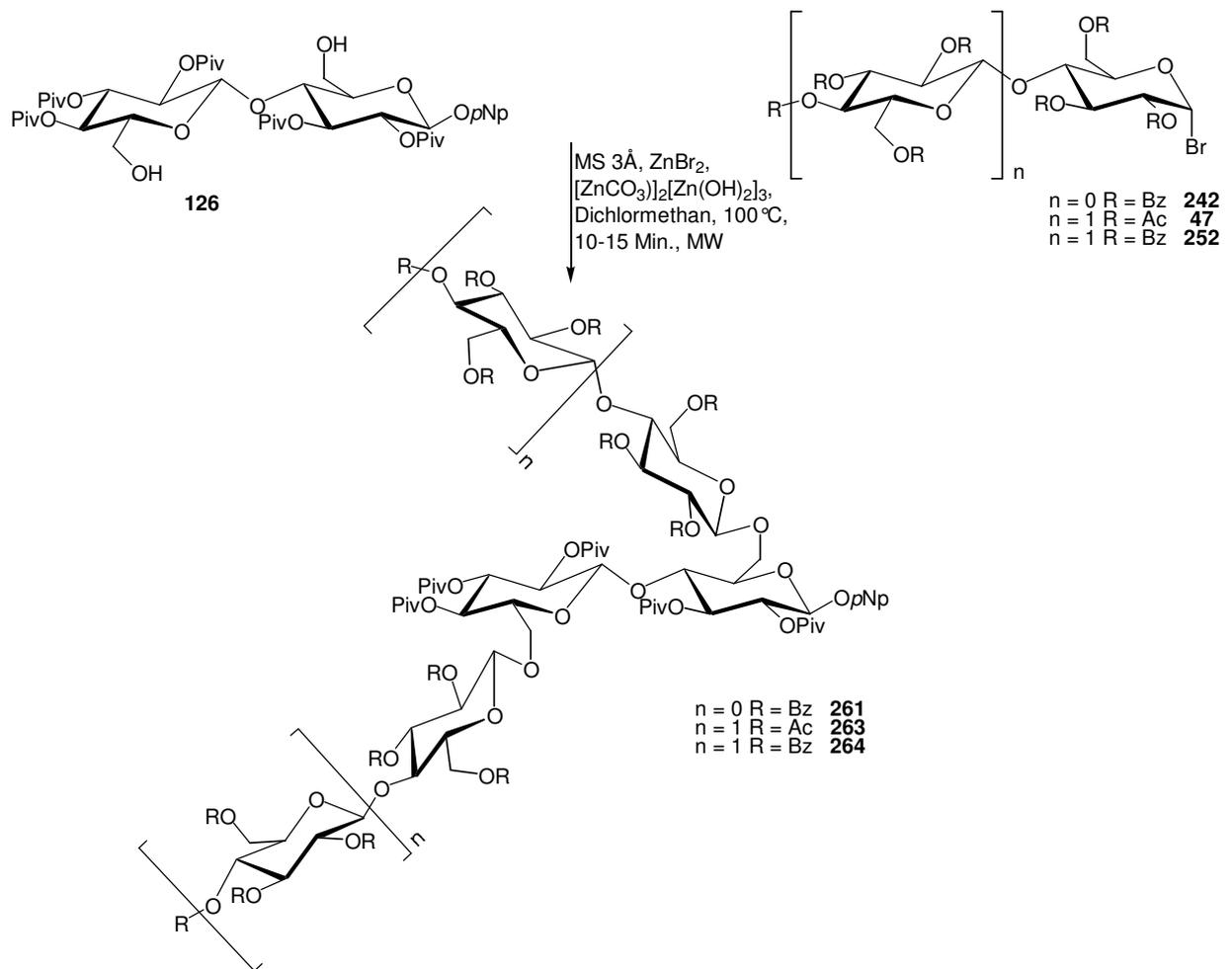


Abb. 3.73: Glycosidierungsreaktionen unter Mikrowellenbestrahlung.

3.11 Exploratorische Glycosidierungsverfahren

3.11.1 Glycosidierungsreaktionen mit Glycosylfluoriden

Die bisherigen Untersuchungen zeigen, dass die Glycosidierungsreaktionen an der zu geringen Reaktivität der Alkoholfunktion im Vergleich zu dem eher instabilen Bromid scheitern. Es wird daher einerseits versucht die Alkoholkomponente zu aktivieren, andererseits wird der Einsatz von Glycosylfluoriden erprobt, die wesentlich stabiler sind als die entsprechenden Glycosylbromide.

3.12.1 Darstellung der Glycosylfluoride

Die peracetylierten Fluoride der D-Glucose können sowohl als α - als auch als β -Anomer käuflich erworben werden. Da von der D-Glucose größere Mengen benötigt werden, werden diese synthetisch dargestellt. Das α -Anomer wird durch die Umsetzung der peracetylierten Verbindung **44** mit dem HF-Pyridin-Komplex gewonnen.¹⁴⁶ Das β -Produkt wird durch die Umsetzung des entsprechenden Bromids **46** mit Silberfluorid erhalten.¹⁴⁷ Das Disaccharid **294** wird nach der gleichen Methode synthetisiert (Abb. 3.74).

¹⁴⁶ G. A. Olah, J. T. Welch, Y. D. Vankar, M. Nojima, I. Kerekes, J. A. Olah, *J. Org. Chem.* **44**, **1979**, 3872.

¹⁴⁷ F. Micheel, A. Klemer, G. Baum, *Chem. Ber.*, **1955**, 88,475.

3.11 Exploratorische Glycosidierungsverfahren

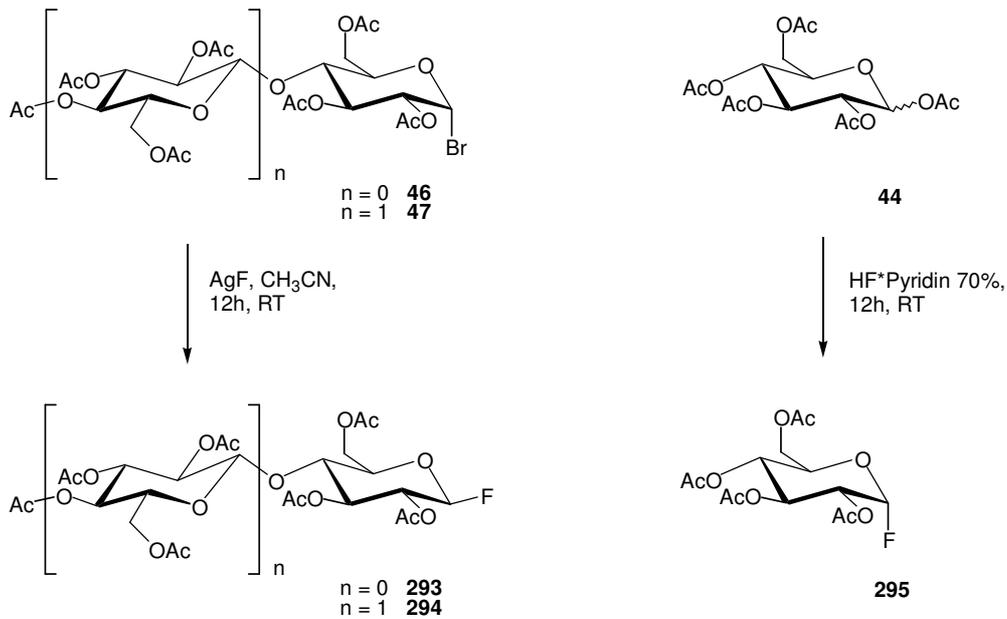


Abb. 3.74: Darstellung der Glycosylfluoride.

3.11.2 Aktivierung der Alkoholkomponente

Das OH-freie Monosaccharid **238** wird mit Trimethylsilylcyanid zu der Verbindung **296** umgesetzt. Dieses Verfahren bietet die Möglichkeit wasser- und säurefrei zu arbeiten, da die als Nebenprodukt anfallende Blausäure im Ölpumpenvakuum vollständig entfernt werden kann.

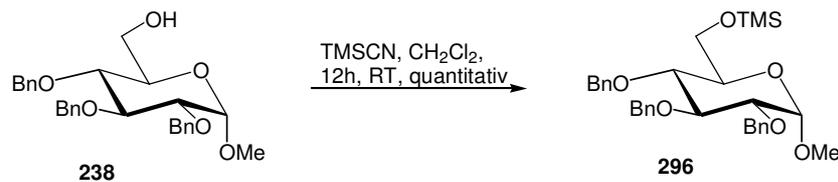


Abb. 3.75: Umsetzung mit Trimethylsilylcyanid.

Als nächstes kann das Saccharid **296** mit verschiedenen *Lewis*-Säuren einen Transglycosidierungskomplex bilden, dessen Entstehung mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie über die entsprechenden Trimethylsilylhalogenide nachgewiesen

werden kann. Dieser Nachweis war Gegenstand der Untersuchungen von C. Friedrich, welche parallel zu dieser Arbeit durchgeführt wurden.¹⁴⁸

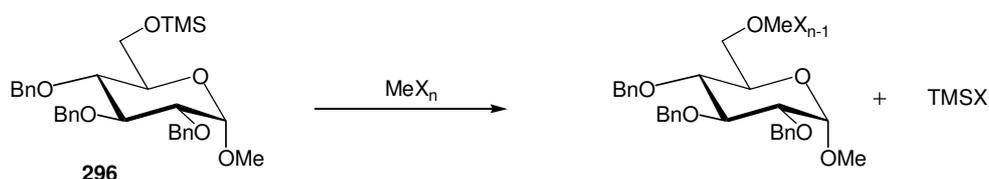


Abb. 3.76: Bildung des Transglycosidierungskomplexes.

3.11.3 Umsetzung von Transglycosidierungskomplexen mit Glycosylfluoriden

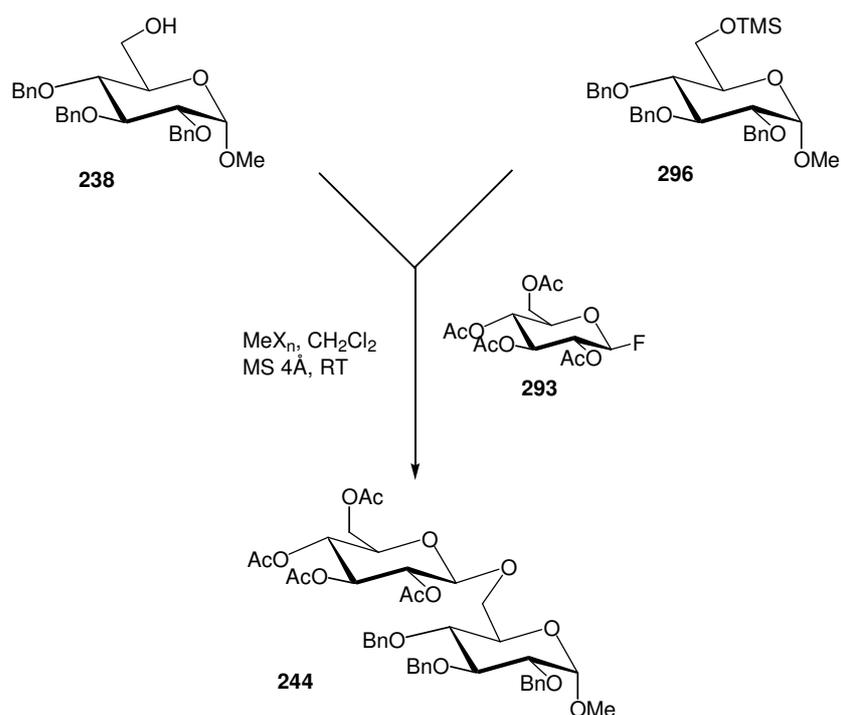


Abb. 3.77: Verknüpfung mit peracetyliertem β -D-Glucosefluorid.

Es ist bereits eine große Anzahl an Katalysatoren, Promotoren und deren Kombinationen bei der Glycosidsynthese mit Glycosylfluoriden beschrieben worden.¹⁴⁹

¹⁴⁸ C. Friedrich, *Diplomarbeit*, 2008, WWU Münster.

3.11 Exploratorische Glycosidierungsverfahren

Für die eigenen Untersuchungen werden vorerst einige *Lewis*-Säuren auf das aktivierte System (Abb. 3.77) übertragen und zum Vergleich auch die OH-freie Verbindung **238** umgesetzt. Bei diesen Reaktionen wird der Glycosylakzeptor mit einer *Lewis*-Säure versetzt und die Bildung des Transglycosidierungskomplexes dünnschichtchromatographisch verfolgt. Anschließend wird das peracetylierte β -D-Glucosefluorid **293**, welches reaktiver ist, zugesetzt. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch und massenspektroskopisch verfolgt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.22 zusammengefasst.

Edukt	Lewis-Säure	Verlauf	Bemerkungen
296	SbCl ₅	- 40 °C, 15 Min TGK	Zersetzung
296	AgBF ₄	2h TGK	Wenig Produkt, 12h
238	AgBF ₄		Langsame Produktbildung, 24h
296	ZnCl ₂	15 Min. TGK	Produktbildung, 12h
296	ZnBr ₂	15 Min. TGK	Produktbildung, 3h
296	ZnF ₂	TMS stabil	Nur Edukte
296	CdF ₂	TMS stabil	Nur Edukte
296	BF ₃ *Et ₂ O ¹⁵⁰	0 °C, TGK	Wenig Produkt, Zersetzung
296	TiCl ₄	TMS stabil, 7d	Nur Edukte
238	TiCl ₄		Langsame Umsetzung
296	TiF ₄ ¹⁵¹	TGK, 2h	Nur Edukte
238	TiF ₄		Weitgehend Produkt, 3h

TGK – Transglycosidierungskomplex

Tab. 3.22: Verknüpfung mit peracetyliertem β -D-Glucosefluorid.

Durch diese Untersuchungen können die *Lewis*-Säuren in mehrere Gruppen eingeordnet werden. Antimonpentachlorid und Bortrifluorid zeigen eine zu hohe Reaktivität, die zur Zersetzung der Edukte und zur Bildung von zahlreichen Nebenprodukten führt. Die Umsetzung mit Zinksalzen führt zwar zu dem gewünschten

¹⁴⁹ M. Shimizu, H. Togo, M. Yokoyama, *Synthesis*, **1997**, 799.

¹⁵⁰ H. Kunz, W. Sanger, *Helv. Acta. Chem*, **1985**, 68, 283.

¹⁵¹ M. Kreuzer, J. Thiem, *Carbohydr. Res.*, **1986**, 149, 347.

Produkt, allerdings liegt auf Grund der extremen Hydrophilie der Zinkverbindungen die Vermutung nahe, dass die Reaktionen H^+ -katalysiert sind. Belegt wird dies durch 1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen, in denen gezeigt wird, dass sich nicht die entsprechenden Trimethylsilylhalogenide bilden, sondern das Hexamethyldisilan, welches aus der Hydrolyse der Trimethylsilylhalogenide hervorgeht. Des Weiteren ist sehr trockenes Zinkfluorid in organischen Lösungsmitteln (CH_2Cl_2 , THF, DMSO) unlöslich und zeigt unter Wasserausschluss keine Interaktion mit der TMS-geschützten Verbindung **296**. Ähnliche Ergebnisse liefert auch das Cadmiumfluorid.

Bessere Ergebnisse liefern das Silberbortetrafluorid und die Titanhalogenide. Gerade Titantetrafluorid führt bei der Umsetzung mit der OH-freien Verbindung **238** zu einer sehr schnellen und fast vollständigen Produktbildung. Allerdings zeigt das Edukt **96** unter extrem trockenen Bedingungen keine Reaktion mit den Titanhalogeniden. Bei der Umsetzung der beiden Glycosylkomponenten **296** und **293** mit Titantetrachlorid können nach 7 Tagen die unveränderten Edukte beobachtet werden. Bei gleicher Umsetzung mit Titantetrafluorid ist nach wenigen Stunden die Bildung des Transglycosidierungskomplexes zu beobachten, was auch 1H -NMR-spektroskopisch belegt werden kann. Dies ist auf die höhere Reaktivität und einen wesentlich weniger kovalenten Charakter des Titantetrafluorids im Vergleich zu Titantetrachlorid zurückzuführen. Eine Verknüpfung kann aber nicht detektiert werden.

3.11.4 Glycosidierung mit Titantetrafluorid

Die Reaktionen mit Titantetrafluorid zeigen sowohl bei der Umsetzung der OH-freien Verbindungen, als auch bei der Bildung des Transglycosidierungskomplexes ein großes Potential. Eine Besonderheit des Titantetrafluorids gegenüber anderen Titanhalogeniden ist die oktaedrische Sechserkoordination der kristallinen Verbindungen, während alle anderen Halogenide tetraedrisch aufgebaute Moleküle sind. Wird Titantetrafluorid als Katalysator eingesetzt, verläuft der Mechanismus über ein hyperkoordiniertes Titanatom. Dies wird bei der Umsetzung der reaktiven 2-

3.11 Exploratorische Glycosidierungsverfahren

Desoxy-Verbindung **297** mit einer Alkoholkomponente in Diethylether bzw. Hexan belegt (Abb. 3.78).¹⁵²

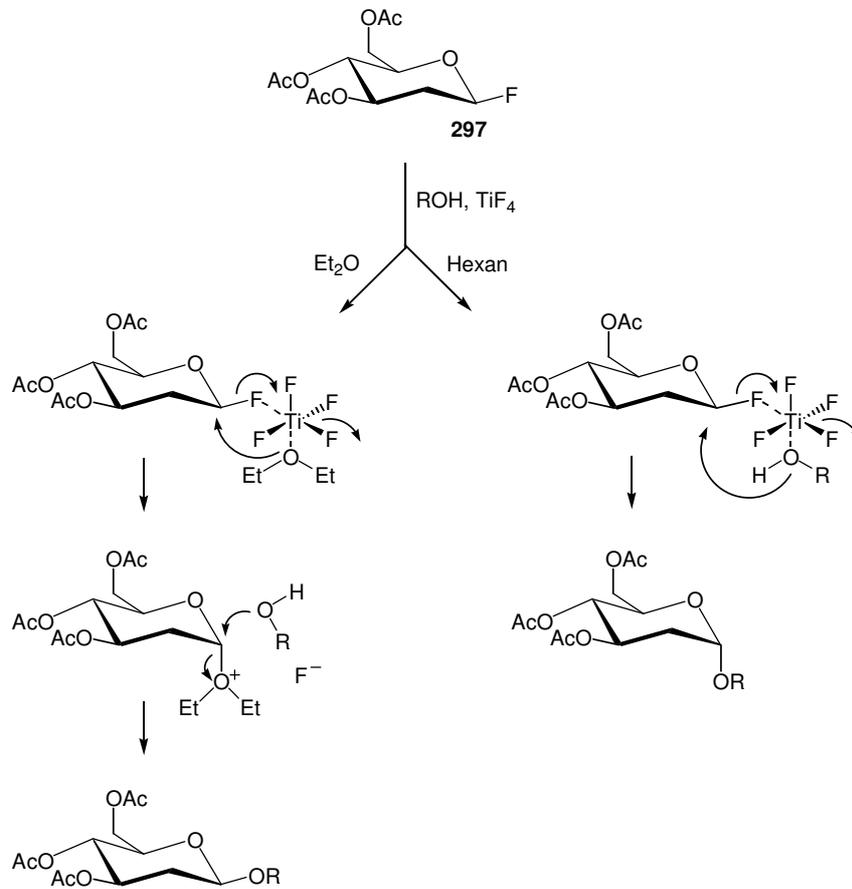


Abb. 3.78: Mechanismus der Umsetzung mit TiF₄.

Die oktaedrische Koordinierung am Titan bildet eine increased-valence-Struktur, die die Reaktivität wesentlich erhöht.¹⁵³ Erfolgt allerdings der Einsatz des Titantetrafluorids bei einer wesentlich unreaktiveren Verbindung mit einer Esterschutzgruppe an Position 2 in einem unpolaren Lösungsmittel, wird zwar das Transglycosidierungskomplex gebildet, es wird jedoch keine Reaktion beobachtet (Abb. 3.79).

¹⁵² J. Lünemann, I. Lundt, J. Thiem, *Liebigs Ann. Chem.*, **1991**, 759-764.

¹⁵³ C. Janiak, T. M. Klapötke, H.-J. Meyer, *Moderne Anorganische Chemie*, **2003**, 2.Aufl..

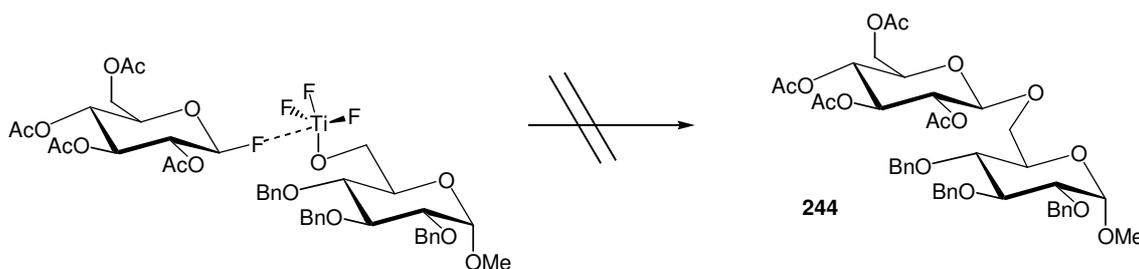


Abb. 3.79: Umsetzung im unpolaren Lösungsmittel.

Die Grundlage weiterer mechanistischen Betrachtungen, die zur Deutung der oben aufgeführten experimentellen Ergebnisse beitragen sollen, stellen einerseits die *Lewis*-Säure – *Lewis*-Base-Wechselwirkungen, andererseits die Härte bzw. Weichheit des eingesetzten Metallreagenzes dar. Die *Lewis*-Säure – *Lewis*-Base-Wechselwirkungen beschreiben ein Prozess, bei dem ein Elektronenpaar-Donor mit einem Akzeptor-Atom eines Reagenzes oder eines Substrats interagiert und dadurch die Reaktionsrate einer gegebenen chemischen Reaktion erhöht.¹⁵⁴

Eine entscheidende Rolle spielen hier die Typen der beteiligten Molekülorbitale. Dabei ergeben sich nach *A. Jensen* neun mögliche Kombinationen von *Lewis*-Säure – *Lewis*-Base-Wechselwirkungen, wobei die *Lewis*-Säuren als Akzeptoren und die *Lewis*-Basen als Donoren fungieren (Tab. 3.23).¹⁵⁵ Für den speziellen Fall der Wechselwirkung des Titan tetrafluorids (Akzeptor) mit dem Sauerstoff des Kohlenhydrats (Donor) ist die Interaktion des Typs $n - \sigma^*$ zu betrachten. Die Orbitalwechselwirkung $n - \sigma^*$ schließt die Beteiligung organometallischer Reagenzien der Hauptgruppen-Elemente als *Lewis*-Säuren ein. Ferner muss bei dieser Interaktion das Metall in der Lage sein, seine Koordinationssphäre zu erweitern und so einen hypervalenten Zustand zu erreichen. Beide Kriterien werden zwar von dem Titanreagenz erfüllt, die Aktivierung reicht aber für eine Reaktion nicht aus.

¹⁵⁴ S.E. Denmark and G.L. Beutner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1560.

¹⁵⁵ A. W. B. Jensen, *The Lewis Acid-Base Concepts*, Wiley-Interscience, New York, **1980**; b) W. B. Jensen, *Chem. Rev.* **1978**, 78,1.

3.11 Exploratorische Glycosidierungsverfahren

Donor	Akzeptor		
	n^*	σ^*	π^*
n	$n - n^*$	$n - \sigma^*$	$n - \pi^*$
σ	$\sigma - n^*$	$\sigma - \sigma^*$	$\sigma - \pi^*$
π	$\pi - n^*$	$\pi - \sigma^*$	$\pi - \pi^*$

Tabelle 3.23. Orbital-Analyse nach *Jensen*.

Wie bereits erwähnt, ist der Reaktionsverlauf stark von der Härte bzw. Weichheit der eingesetzten Metallverbindungen abhängig. Die Härte einer *Lewis*-Säure hängt dabei nicht nur von dem Metallion, sondern auch von den gebundenen Substituenten ab.¹⁵⁶ Titanverbindungen gehören bereits zu den relativ harten *Lewis*-Säuren. Durch die Fluoridsubstituenten wird die Härte noch wesentlich erhöht, so dass nach dem Prinzip der Zunahme der absoluten Härte, nur wenige Reaktionen ohne weitere Katalyse möglich sind. Die Bildung des Transglycosidierungskomplexes durch die Abspaltung des Trimethylsilylfluorids gehört dazu, wodurch das entsprechende Titanat erzwungen werden kann.

Bei weiteren Untersuchungen werden Lösungsmittel und Reagenzien getestet, deren Zusatz eine Aktivierung des gewünschten Glycosidierungsmechanismus verspricht. Es wird eine oktaedrische Koordination am Titan ermöglicht und somit eine reaktive, hypervalente Spezies gebildet. Hierfür werden einerseits Lösungsmittel, die über ein freies Elektronenpaar verfügen, verwandt, andererseits wird in Dichlormethan eine katalytische Menge einer Base oder Säure zugesetzt. In den meisten Fällen kommt es zu einer sofortigen Umsetzung, wobei jeweils die β -Produkte entstehen, da der Nachbargruppeneffekt überwiegt.

¹⁵⁶ S. Woodward, *Tetrahedron*, **2002**, 58, 1017.

Lösungsmittel	Katalysator	Ergebnis
Pyridin		Kein Umsatz
Acetonitril		Produkt, aber viele Nebenprodukte
CH ₂ Cl ₂	<i>i</i> Pr ₂ EtN	Wenig Umsatz
CH ₂ Cl ₂	HMPA	Sehr guter Umsatz
CH ₂ Cl ₂	PivCl	Sehr guter Umsatz
CH ₂ Cl ₂	Piv ₂ O	Sehr guter Umsatz
CH ₂ Cl ₂	H ₂ O/HF*	Sehr guter Umsatz

*Einsatz von Dichlormethan ohne Molsieb

Tab. 3.24: Aktivierung des Transglycosidierungskomplexes.

Die in der Tabelle gezeigten Umsätze lassen sich in drei Kategorien einordnen. Die ersten vier bewirken eine Katalyse nach dem Prinzip der *Lewis*-Base-Katalyse. Es kommt jeweils zu einer Wechselwirkung der Akzeptor-Donor-Orbitale nach *Jensen* des Typus $n - \sigma^*$ (Ausnahme bildet Pyridin mit $\pi - \sigma^*$ - Wechselwirkung). Die Bildung eines reaktiven Säure-Base-Addukts und seine weitere Reaktion zum Verknüpfungsprodukt ist in Abbildung 3.80 dargestellt.

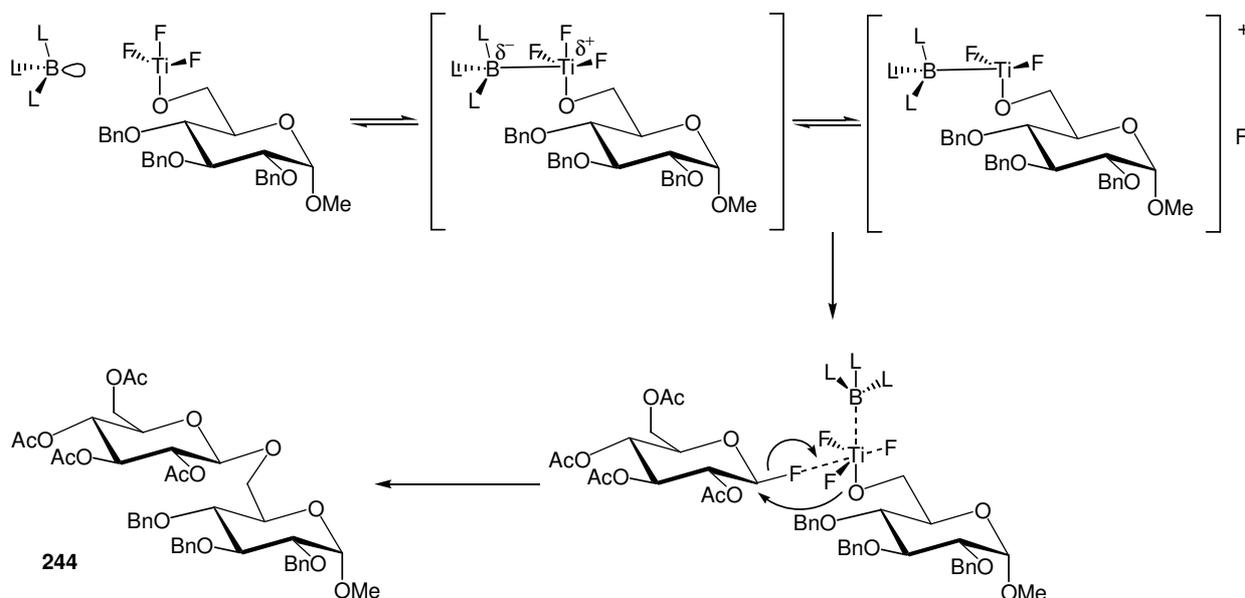


Abb. 3.80: *Lewis*-Base-katalysierte Aktivierung des Transglycosidierungskomplexes.

3.11 Exploratorische Glycosidierungsverfahren

Bei einer solchen Umsetzung kommt es zu einer Erhöhung der Elektronendichte im Akzeptor-Fragment, was von *Gutman*¹⁵⁷ empirisch vorausgesagt wurde und mit röntgenkristallographischen Untersuchungen der Addition einer *Lewis*-Base an eine *Lewis*-Säure bestätigt wurde.¹⁵⁸ Die Verteilung der Elektronendichte auf einzelne Atome hängt von den Bindungslängen ab. Steigt die Koordinationszahl des Metallatoms, so verändern sich die Längen der vom Zentralatom ausgehenden Bindungen sowie der Bindung zwischen dem Donor und Akzeptor, um auf diese Weise die Änderung der Elektronendichte zu kompensieren.

Bei dem Titanatom kommt es bei der Bindung an die *Lewis*-Base infolge einer Koordinationszahl-Erhöhung zu Verlängerung der von Titan ausgehenden Bindungen. Dies entspricht einem so genannten „spill-over“-Effekt, der dazu führt, dass die Elektronendichte sich auf die elektronegativeren Liganden verteilt. Eine Konsequenz dieses Effekts ist somit eine erhöhte Elektrophilie am Zentralatom der *Lewis*-Säure im Addukt.

Bei den weiteren in der Tabelle 3.24 gezeigten Reaktionen handelt es sich um eine Protonenkatalyse (HF/H₂O) bzw. um eine Aktivierung nach Art der Pivaloylyse, wobei ein Carbanium-Kation erzeugt wird (Abb. 3.81). Einerseits ergibt sich durch die Bildung des Carbanium-Kations die Möglichkeit der Umglycosidierung, welche im nächsten Abschnitt des Kapitels beschrieben wird, andererseits wird das Titanatom aktiviert und kann zu dem gewünschten Produkt mit entsprechenden Glycosylfluoriden abreagieren. In beiden Fällen werden unreaktive Spezies durch katalytische Mengen eines Reagenzies zur Reaktion gebracht.

¹⁵⁷ V. Gutmann, *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interaction*, Plenum, New York, **1978**, chap. 1.

¹⁵⁸ V. Gutmann, *Coord. Chem. Rev.* **1975**, 15, 207.

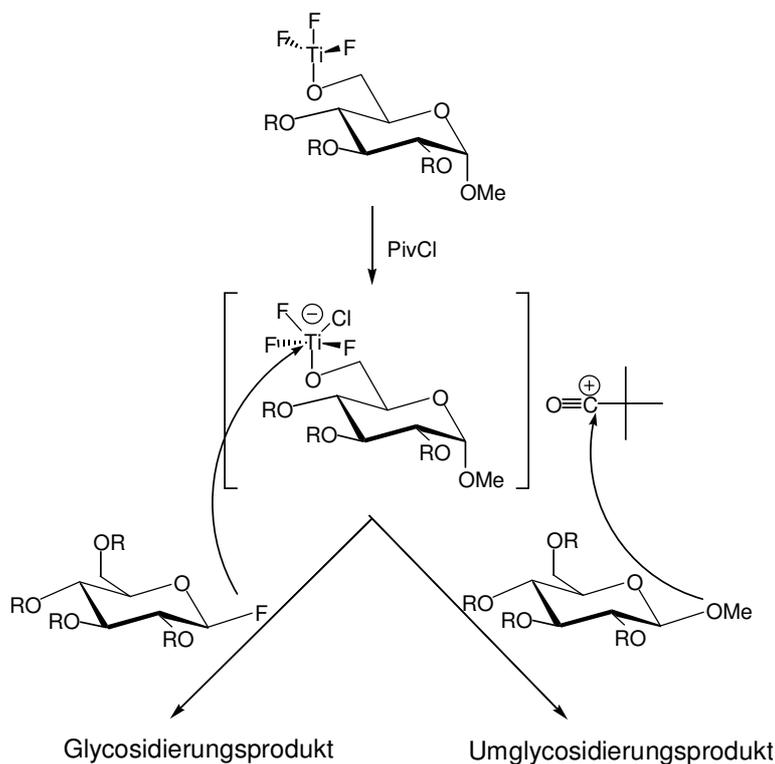


Abb. 3.81: Mechanismus der Katalyse am Beispiel von Pivaloylchlorid.

In weiteren Untersuchungen wird die Menge des Titanetrafluorids reduziert. Die vollständige Bildung des Transglycosidierungskomplexes erfolgt nur mit einem äquivalenten Anteil an *Lewis*-Säure. Nichtsdestotrotz kann die eingesetzte Menge des Titanetrafluorids bis auf 20% verringert werden, da der Transglycosidierungskomplex nachgebildet wird und es zu einem vollständigen Umsatz kommt. Bei einer weiteren Reduzierung des Anteils des Reagenzes findet nur eine teilweise Umsetzung statt, da das Titanfluorid durch kleinste Spuren an Wasser deaktiviert wird.

3.11 Exploratorische Glycosidierungsverfahren

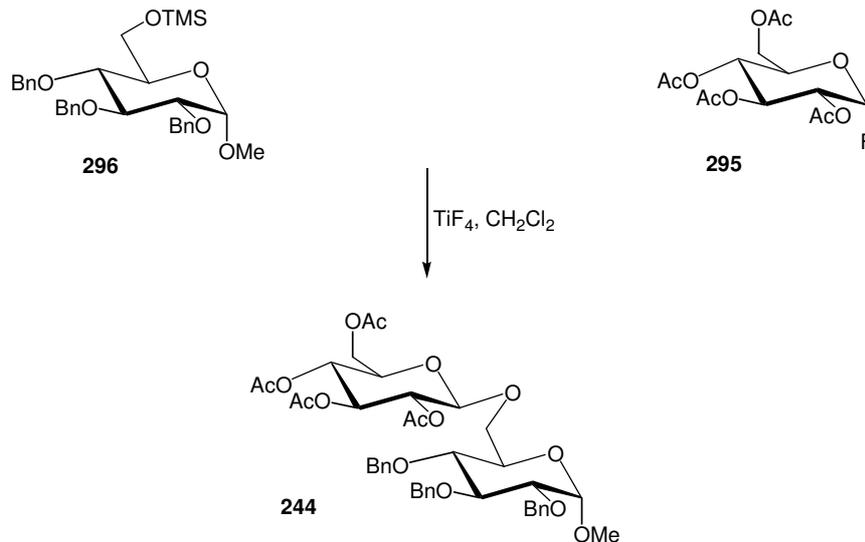


Abb. 3.82: Umsetzung mit peracetyliertem α -D-Glucosefluorid.

Die Reaktionen der peracetylierten β -D-Glucose verlaufen unter Einsatz von Titanetrafluorid nahezu quantitativ. Es werden anschließend Verbindungen eingesetzt, die eine wesentlich geringere Reaktivität zeigen: Das entsprechende α -D-Glucosefluorid und das β -D-Methylglucosid (Abb. 3.82 und 3.83). In beiden Fällen verläuft die Reaktion wesentlich langsamer, wobei während aus dem α -D-Glucosefluorid das Produkt **244** gewonnen werden kann, sind nur kleine Mengen dieses Produkts bei der Umsetzung des β -D-Methylglucosids zu beobachten. Ähnliche Versuche mit inaktiven Verbindungen führten unter dem Einsatz von Antimonpentachlorid *U. Schlüter*¹⁵⁹ und *P. Winkelmann*¹⁶⁰ durch. Eine weitere Untersuchung erfolgte durch *Ch. Friedrich*.

¹⁵⁹ U. Schlüter, *Dissertation 2000*, WWU Münster.

¹⁶⁰ P. Winkelmann, *Dissertation 2004*, WWU Münster.

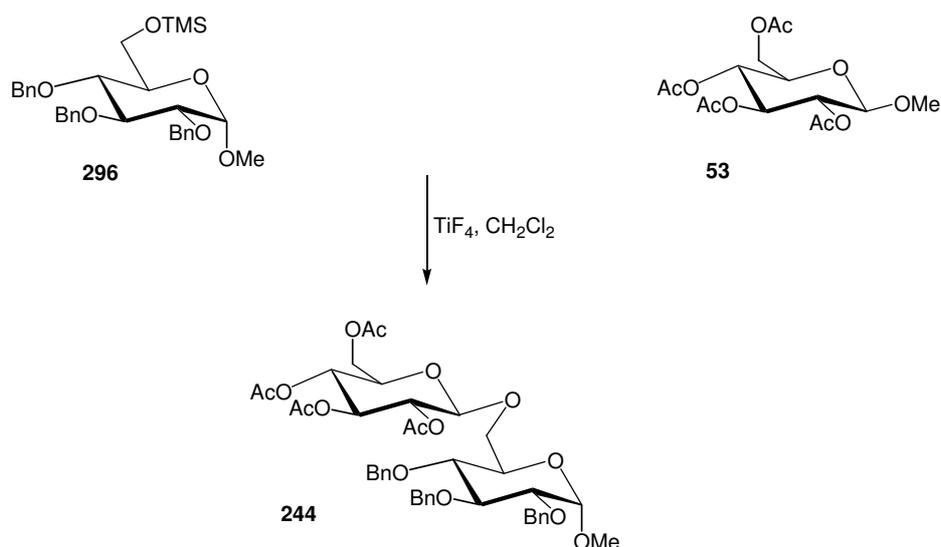


Abb. 3.83: Umsetzung mit peracetyliertem β -D-Methylglucosid.

Die hohe Reaktivität des dargestellten Systems soll auf Mehrfachverknüpfungen übertragen werden. Zunächst wird die Verbindung **297** eingesetzt, die an den Positionen 4 und 6 aktiviert wird. Es wird beim ersten Versuch mit je einem Äquivalent des Titanetrafluorids und des Glycosylfluorids **293** umgesetzt. Es bildet sich erwartungsgemäß ausschließlich das einfach verknüpfte Produkt **298**. In einem weiteren Versuch werden zwei Äquivalente der Reagenzien zugegeben. Es erfolgt eine zügige Bildung des Produkts **298**, allerdings entsteht das Trisaccharid **299** nur sehr langsam und unvollständig.

3.11 Exploratorische Glycosidierungsverfahren

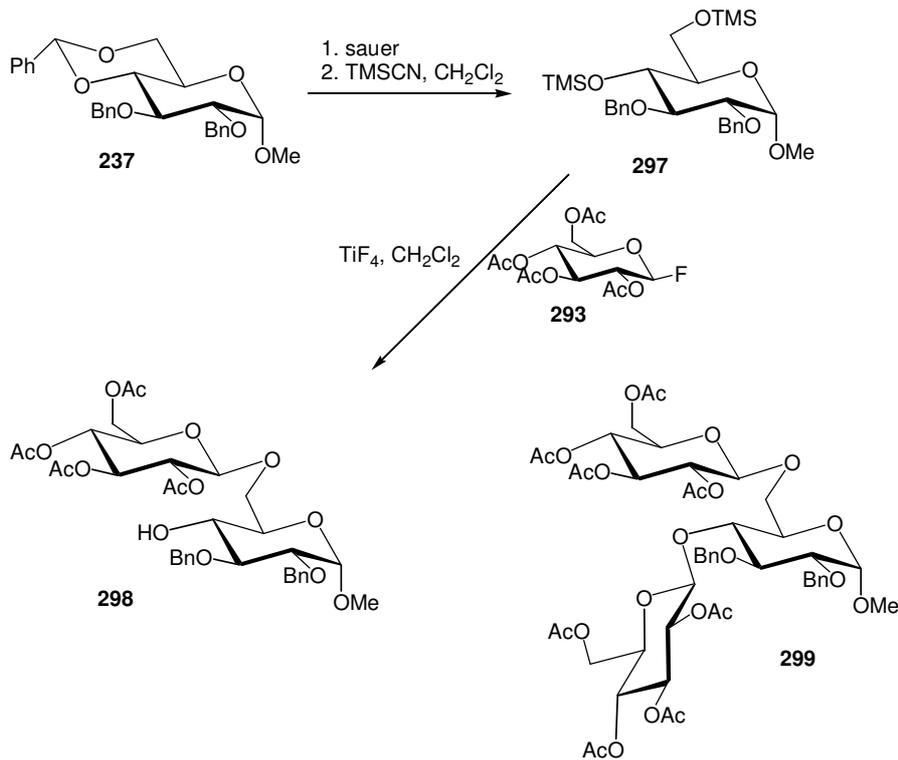


Abb. 3.84: Mehrfachverknüpfung mit Titantetrafluorid.

Im nächsten Schritt wird die Verbindung **300**, die bis zu vier Mal verknüpft werden kann, mit dem Glycosylfluorid **293** umgesetzt. Es wird zunächst ein Äquivalent des Glycosylfluorids zugegeben, dann, in weiteren Versuchen, 4 und 7 Äquivalente. Die Ansätze werden zur Vereinheitlichung der komplexen Produktgemische peracetyliert. Im ersten Fall entsteht ausschließlich das einfach verknüpfte Produkt **301**, bei der Umsetzung mit einer äquimolaren Menge. Bei der Zugabe eines Überschusses des Glycosylfluorids entstehen Mehrfachverknüpfungen. Es kann auch das Pentasaccharid beobachtet werden, jedoch kann die Reaktion nicht so weit optimiert werden, dass dieses das Hauptprodukt bildet.

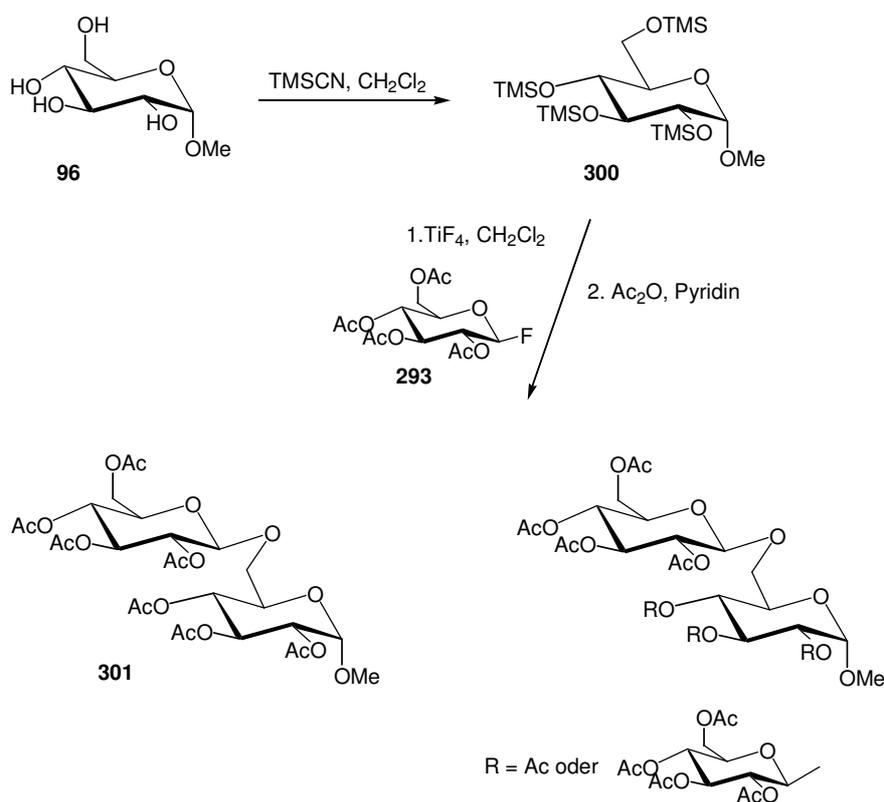
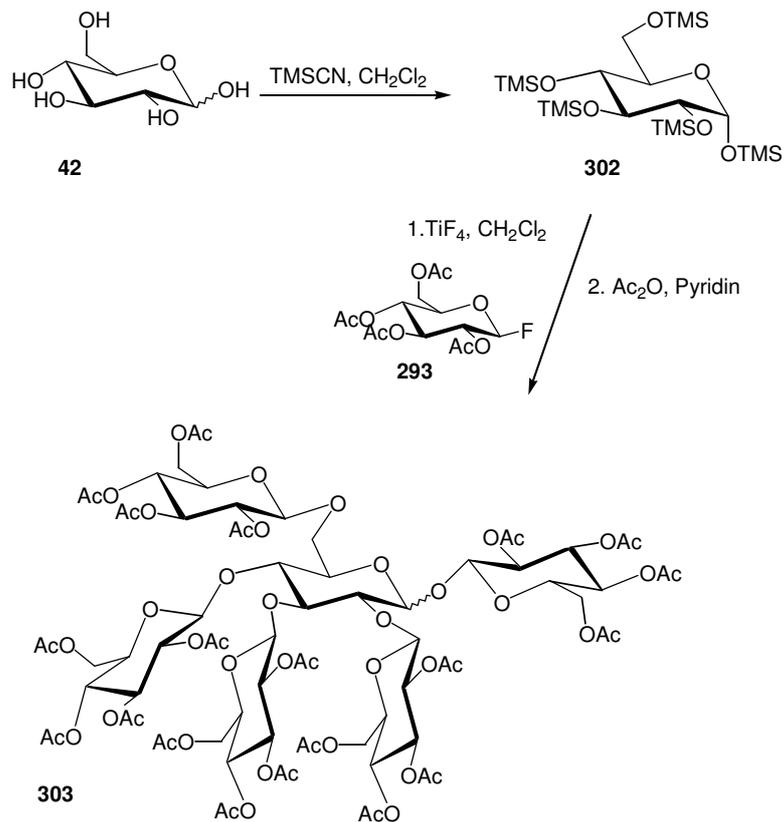


Abb. 3.85: Darstellung des Pentasaccharids.

Zuletzt wird die vollständig trimethylsilyl-geschützte D-Glucose mit 1.5 Äquivalenten Glycosylfluorid pro aktivierte Alkoholfunktion versetzt und anschließend das Produktgemisch peracetyliert. Auch diese Reaktion beginnt sehr zügig. Eine vollständige Umsetzung ist jedoch nicht zu beobachten. Das Hexasaccharid **303** kann detektiert werden, allerdings besteht die Hauptmenge des Produktgemisches aus Di-, Tri, Tetra- und Pentasacchariden.

3.11 Exploratorische Glycosidierungsverfahren



und Di-, Tri-, Tetra- und Pentasaccharide

Abb. 3.86: Darstellung des Hexasaccharids.

Weiterhin kann das Trisaccharid **254** aus dem D-Cellobiosefluorid **293** mit einer Ausbeute von 64% hergestellt werden. Eine Verlängerung der Fluoridkomponente ist somit auch möglich.

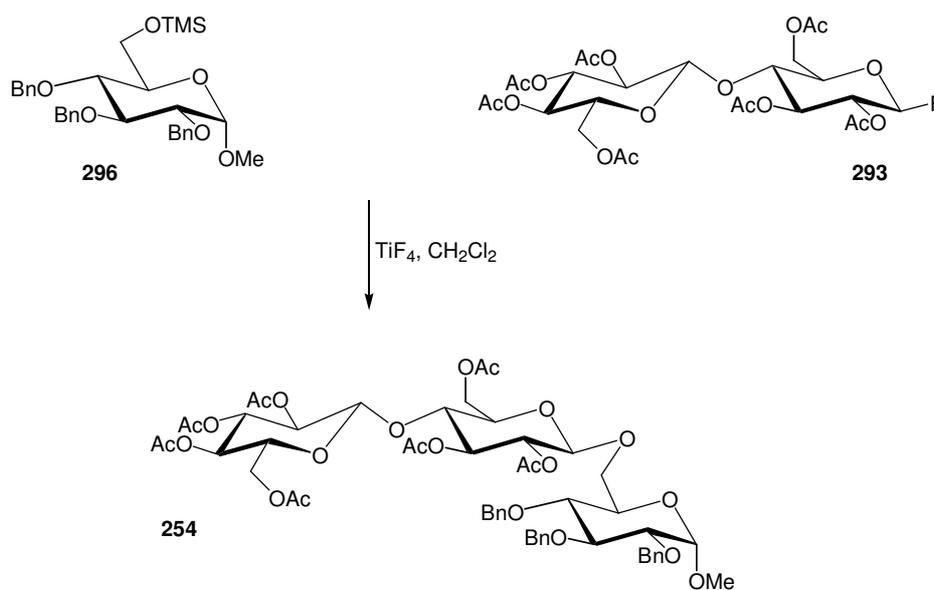


Abb. 3.87: Darstellung des Trisaccharids.

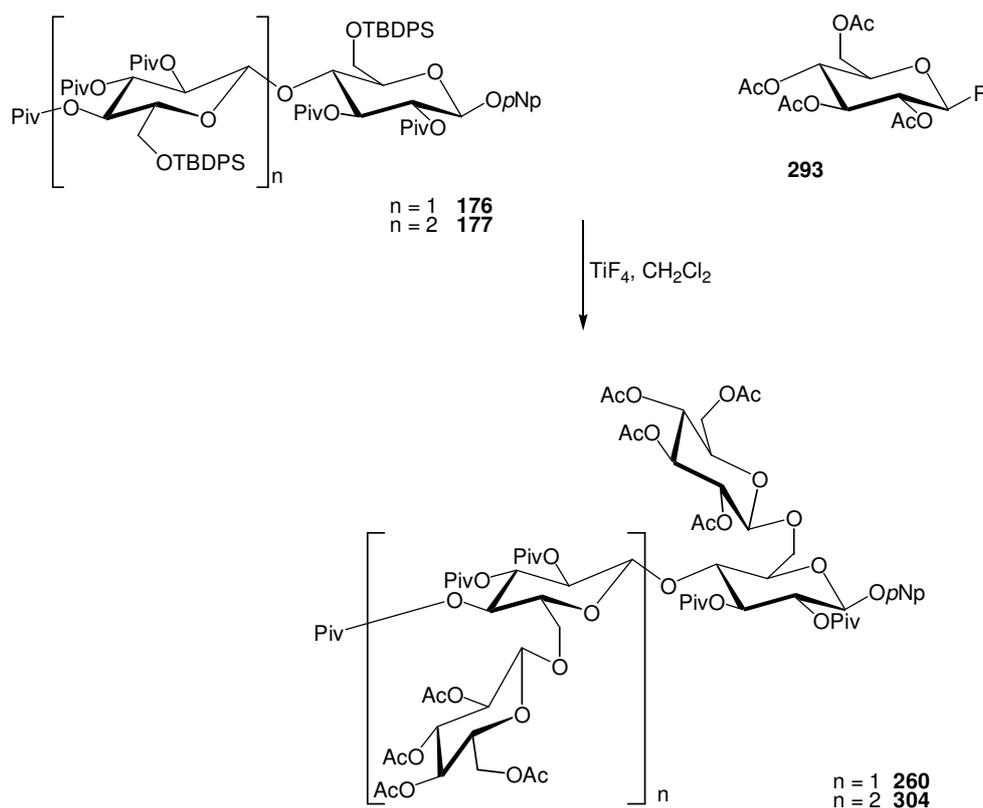


Abb. 3.88: Direkte Umsetzung der TBDPS-geschützten Saccharide.

Abschließend wird noch untersucht, ob ein direkter Umsatz der TBDPS-geschützten Saccharide möglich ist. Hierbei kann auf die Desilylierung und die anschließende

3.11 Exploratorische Glycosidierungsverfahren

Aufreinigung verzichtet werden. Erstaunlicherweise ergeben sich hier direkte Umsätze im Falle des Disaccharids **176** zum Produkt **260**, wobei allerdings die Einfachverknüpfung überwiegt. Im Falle des Trisaccharids **177** können nur die entsprechenden Tetra- und Pentasaccharide detektiert werden. Beide Reaktionen verlaufen wesentlich langsamer als vergleichbare Umsätze mit OH-freien oder TMS-geschützten Sacchariden. Da allerdings kein Literaturhinweis auf die Entschützung der komplexeren Silylether mit Titanetrafluorid gefunden wurde, zeigt sich auch hier nochmals das weite Spektrum der Möglichkeiten für Glycosidierungssynthesen mit diesem Reagenz.

4. Zusammenfassung und Ausblick

4.1 Zusammenfassung

Darstellung und Funktionalisierung der aus der Pivaloylyse gewonnenen Oligosaccharide zu Vorstufen in der Glycosidsynthese.

Der gute Zugang zu den aus der Pivaloylyse gewonnenen Oligosacchariden ermöglicht eine Vielzahl von Untersuchungen, um den kürzesten und schnellsten Zugang zu einem orthogonalen Schutzgruppenmuster zu erarbeiten. Es gelingt in einer kurzen Synthesefrequenz die einzelnen Alkoholfunktionen differenziert zu schützen und geeignete Reaktionen für eine selektive Entschützung zu zeigen.

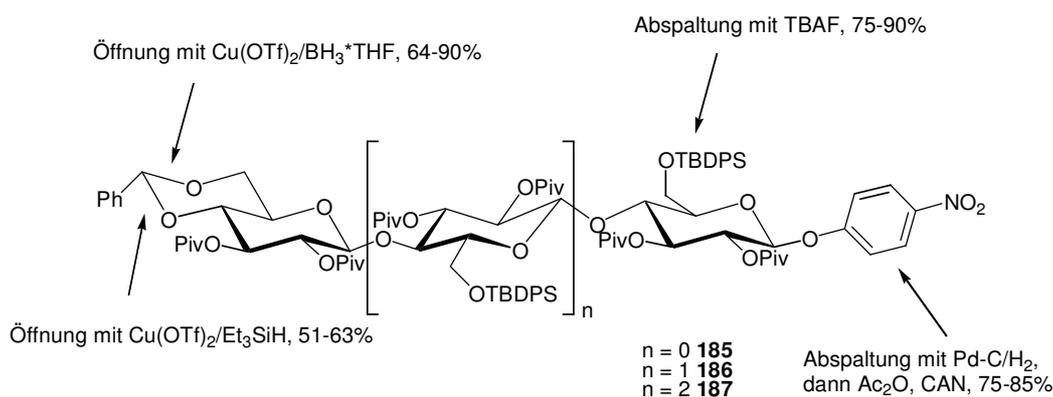


Abb. 4.1: Orthogonales Schutzgruppenmuster.

Es konnte des Weiteren eine Vielzahl von systematischen Schutzgruppenmanipulationen an den Oligosacchariden durchgeführt und untersucht werden, die in dieser Form wegen der sonst schlechten und extrem teuren Beschaffung neuartig sind. Es konnte sowohl das reduzierende Ende (Kap. 3.2) als auch das nichtreduzierende Ende (Kap. 3.3) der Saccharide mit sehr guten Ausbeuten geschützt werden. Die Entschützung dieser Positionen gelang mit modernen Methoden mit nahezu quantitativen Ausbeuten (Kap. 3.7.1 und 3.7.2) und die Produkte konnten für weitere Synthese eingesetzt werden.

4.1 Zusammenfassung

Das Hauptaugenmerk der Synthese war auf die Darstellung 6-OH freier Produkte gerichtet. Hier konnte eine Vielzahl von Schutzgruppen selektiv an der primären Position angebracht und untersucht werden (Kap. 3.4). Bei der darauffolgenden Entschützung konnten mit sehr guten Ausbeuten die gewünschten Produkte isoliert werden (Kap. 3.7.3).

Die gesamte Synthesefrequenz konnte erfolgreich unter Mikrowelleneinstrahlung wiederholt werden.

Weiterhin können die Oligomere zu 1-Halogenosen umgesetzt werden und bilden somit die Bausteine für eine Glycosidsynthese.

Glycosidierungsreaktionen mit den dargestellten Glycosyl- und Hydroxykomponenten.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden die dargestellten Glycosyl- und Hydroxykomponenten im Rahmen einer Glycosidsynthese verwandt. Es wurde vorerst, in Anlehnung an frühere Arbeiten, die *Koenigs-Knorr*-Glycosidierung weitgehend untersucht (Kap. 3.10). Dabei wurde versucht durch Variationen von Reaktionsbedingungen und Promotoren die Ausbeuten zu verbessern und die Bildung von Orthoestern zu unterdrücken. Es konnten sowohl 6-*O*-, als auch neuartige 1-*O*-Glycoside des *Trehalose*-Typus dargestellt werden. Bei den 6-*O*-Glycosidierungsreaktionen lassen sich nur mäßige Verbesserungen beobachten, sodass auf andere Methoden zurückgegriffen wird.

Bei Umsetzung von 1-Bromiden gelang beim Einsatz von basischem Zinkcarbonat zu zeigen, dass die Reaktion durch Zinkbromid katalysiert wird. Durch die Verwendung dieser Kombination war es möglich eine Reihe von Glycosidierungsreaktionen durchzuführen. Hierbei konnten die meisten Ergebnisse gegenüber der *Koenigs-Knorr*-Synthese mit Silberreagenzien verbessert und Octa- sowie Nonasaccharide detektiert werden. Diese Synthese konnte auch unter Mikrowellenbestrahlung erfolgreich angewandt werden.

Die klassischen Methoden der Glycosidierung wurden optimiert, die Ausbeuten und Promotoren verbessert. Des Weiteren wird der Einsatz von Glycosylfluoriden mit zahlreichen *Lewis*-Säuren bei Glycosidierungsreaktionen mit aktivierten Alkoholkomponenten getestet (Kap. 3.11).

Besonders interessante Ergebnisse lieferte Titantetrafluorid, welches über einen Transglycosidierungskomplex unter zusätzlicher Aktivierung durch einen weiteren Katalysator mit sehr guten Ausbeuten zu den gewünschten Verknüpfungsprodukten abreagiert. Die gute Reaktivität dieser Reagenzienkombination ermöglicht die Umsetzung nicht aktivierter Verbindungen, wie α -D-Glucosefluorid, β -D-Methylglucosid und TBDPS-geschützten Verbindungen.

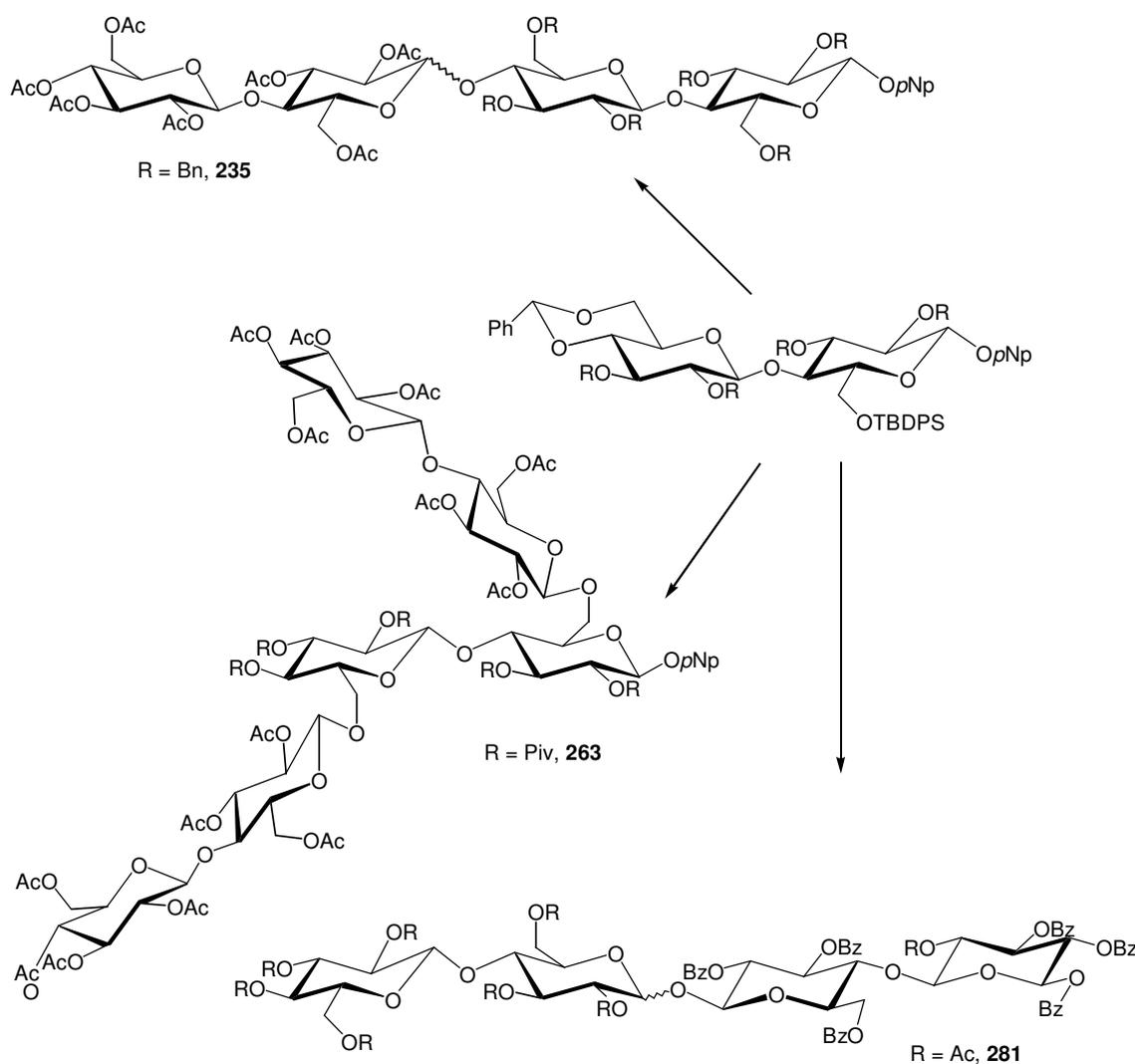


Abb. 4.2: Beispiele für Verknüpfungen ausgehend vom Disaccharid.

4.2 Ausblick

Dank der Pivaloylyse ist ein günstiger und einfacher Zugang zu Abbauprodukten der Cellulose in hervorragender Reinheit möglich. Diese können in Glycosidsynthesen eingesetzt werden, was in vielen Bereichen von großem Interesse ist. Sowohl die Glycosyl- als auch die Hydroxykomponenten können hergestellt und miteinander verknüpft werden. Dadurch eröffnen sich neue Möglichkeiten für die Grundlagenforschung, wodurch beispielsweise Erkenntnisse zum Lösungszustand und zur supramolekularen Strukturierung von Cellulosederivaten in Lösung gewonnen werden können.

Gerade in einer Zeit zunehmender Ressourcenknappheit ist ein nachwachsender Rohstoff wie Cellulose von übergeordnetem Interesse für die Polymerforschung und Entwicklung neuartiger Materialien. Durch die Darstellung und Erforschung von neuen Verknüpfungen und Strukturen der Oligocellulosen kann der bereits breit geförderte Anwendungsbereich dieses wichtigen Rohstoffes weiter ausgedehnt werden.

Die in dieser Arbeit gezeigte, gute Erreichbarkeit der funktionalisierten Komponenten und die viel versprechenden Ergebnisse bei der Verknüpfung dieser mit neuartigen Reagenzienkombinationen stellen eine solide Grundlage für weitere Untersuchungen bezüglich der Glycosidsynthese der Oligomere der Cellulose dar.

II Experimenteller Teil

5. Experimenteller Teil

5.1 Allgemeines

Die durchgeführten Reaktionen und Reinigungsschritte wurden dünnschichtchromatographisch auf Aluminiumfertigfolien (Kieselgel 60 F₂₅₄, Fa. Merck) verfolgt. Die Laufmittelzusammensetzungen sind bei den jeweiligen Arbeitsvorschriften in Volumenverhältnissen (v/v) angegeben. Die Detektion erfolgte durch UV-Absorption, Ansprühen mit 0.2%iger ethanolischer Naphtoresorcinlösung / 2 N Schwefelsäure (1/1) und anschließender Wärmebehandlung.

Präparative säulenchromatographische Trennungen erfolgten an Kieselgel 60 (230 – 400 mesh, Fa. Merck) bei Mitteldruck in Glassäulen der Firma Reichelt (Dosierpumpen: ProMinent Duramat, Druck = 3-5 bar). Bei Ansätzen im größeren Maßstab (ab ca. 5 g) erfolgte die Trennung bei Normaldruck an Kieselgel 60 (70-230 mesh) auf Glassäulen der Firma Reichelt oder der Glasbläserei des Organisch-Chemischen Instituts der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster. Die benutzten Laufmittelsysteme wurden so eingestellt, dass für die zu isolierende Substanz dünnschichtchromatographisch ein R_f-Wert von 0.2 (Normaldruck) bzw. 0.1 (Mitteldruck) gemessen wurde. Das verwendete Laufmittel befindet sich in den jeweiligen Arbeitsvorschriften in Volumenverhältnissen (v/v) angegeben.

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit einem Bruker WM 300 (¹H: 300.13 MHz, ¹³C: 75.48 MHz), Bruker AMX 400 (¹H: 400.13 MHz, ¹³C: 100.62 MHz) und dem Varian-Spektrometer UNITY*plus* 600 (¹H: 599.86 MHz, ¹³C: 150.85 MHz). Die chemische Verschiebung δ wird in ppm angegeben. Innerer Standard ist jeweils das Eigensignal des verwendeten Lösungsmittels (CDCl₃: ¹H: δ = 7.26, ¹³C: δ = 77.00).

Massenspektren wurden entweder nach der MALDI-TOF-Methode (**M**atrix **A**ssisted **L**aser **D**esorption **I**onisation – **T**ime **o**f **F**light; Gerät: LAZARUS IIIDE, Eigenbau Dr. H. Luftmann, Organisch Chemisches Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster; Meßmethode: Flugzeitmassenspektrometer; Ionisationsbedingungen: Laserdesorption; Laser: 337 nm N₂ Laser; Pulsbreite: 3ns;

5.1 Allgemeines

Beschleunigungsspannung: 16 – 19 kV; Fluglänge: 1 – 2 m; Matrix: 2,5-Dihydroxybenzoesäure; Massenunsicherheit 0.05 – 0.1 %) oder mit der Elektrospraymethode (Gerät: Quadrupolmassenspektrometer QUATTRO LCZ der Firma Waters-Micromass mit Nanosprayeinlass) aufgenommen und beziehen sich auf die stöchiometrische Masse. ES-Exakte Massenbestimmung wurde auf dem Micro-ToF (Bruer Daltronics, Bremen) mit Schleifeneinlass vorgenommen. Die Massenkalisierung erfolgte unmittelbar vor der Probemessung mit Natriumformiat-Clustern.

Optische Rotationen wurden mit einem Perkin-Elmer Polarometer 341 in dm Küvetten bei $\lambda = 589 \text{ nm}$ (Na-D-Linie) und einer Temperatur von 20°C ermittelt ($[\lambda]_{20D} = \alpha/l \cdot c [\text{grad}\cdot\text{cm}^2/10\text{g}]$).

Elementaranalysen wurden mit einem Analyseautomat CHN-O-RAPID der Fa. Hereaus durchgeführt und beziehen sich auf die stöchiometrische Masse.

Absolute Lösungsmittel wurden nach literaturbekannten Verfahren hergestellt, weitere Lösungsmittel vor Gebrauch destilliert. Als Schutzgas wurde Argon 4.8 der Firma Messer Griesheim verwendet. Alle käuflichen Chemikalien wurden, falls nicht anders vermerkt, ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

Hydrierungen wurden mit Wasserstoff aus einem Wasserstoffgenerator der Firma Nitrox des Typs UHP-40H durchgeführt.

Reaktionen unter dem Einsatz von Mikrowellenbestrahlung wurden in Geräten der Firma CEM durchgeführt. Für kleine Ansätze (4-8 mL) wurde die Mikrowelle DiscoverTM BenchMate, für größere die MARSTM eingesetzt.

5.2 Allgemeine Vorschriften

A O-Acetylierung

Die zu acetylierende Verbindung wird in absolutem Pyridin gelöst und anschließend mit 0.5 Volumenanteilen (bezogen auf das eingesetzte Pyridin) absolutem Essigsäureanhydrid versetzt. Der Ansatz wird bei Raumtemperatur gerührt. Die Acetylierung ist im allgemeinen nach 2-4 h abgeschlossen, ansonsten wird eine Spatelspitze *N,N*-Dimethylaminopyridin (*Steglich*-Reagenz) zugefügt oder/und auf 60 °C erwärmt. Zur Aufarbeitung wird der Ansatz im Hochvakuum eingeengt und mehrmals mit Toluol codestilliert. Kleinere Ansätze können direkt säulenchromatographisch gereinigt werden, größere Ansätze werden besser vorher in Dichlormethan aufgenommen und mit 2 N Salzsäure und Wasser gewaschen.

B De-O-Acetylierung

Die zu deacetylierende Substanz wird in absolutem Methanol gelöst. Anschließend wird durch Zugabe von Natriummethanolat ein pH-Wert von 10-11 eingestellt. Nach Abschluß der Reaktion wird der Ansatz mit saurem Ionenaustauscher (Amberlyst) neutralisiert. Der Ionenaustauscher wird abfiltriert, sorgfältig mit Methanol nachgespült und das Filtrat am Rotationsverdampfer zur Trockne eingeengt. Bei Ansätzen, die sofort weiter umgesetzt werden sollen, kann auch mit konzentrierter Salzsäure neutralisiert werden.

C O-Pivaloylierung

Variante C1:

Die zu pivaloylierende Verbindung wird in absolutem Pyridin gelöst und anschließend mit 0.5 Volumenanteilen (bezogen auf das eingesetzte Pyridin) absolutem Pivalinsäureanhydrid und einer Spatelspitze *N,N*-Dimethylaminopyridin (*Steglich*-Reagenz) versetzt. Der Ansatz wird bei 70 °C gerührt. Die Pivaloylierung ist im allgemeinen nach 24 h abgeschlossen. Zur Aufarbeitung wird der Ansatz im

5.2 Allgemeine Vorschriften

Hochvakuum eingeeengt und mehrmals mit Toluol codestilliert. Anschließend wird der Ansatz säulenchromatographisch gereinigt.

Variante C2:

Die zu pivaloylierende Verbindung wird in absolutem Pyridin gelöst und anschließend mit 1.5 Äquivalenten pro freie OH-Gruppe absolutem Pivalinsäurechlorid versetzt. Der Ansatz wird bei 70°C gerührt. Die Pivaloylierung ist im allgemeinen nach 24 - 48 h abgeschlossen. Zur Aufarbeitung wird der Ansatz im Hochvakuum eingeeengt und mehrmals mit Toluol codestilliert. Danach wird das Rohprodukt mit Toluol aufgenommen, mit Natriumhydrogensulfat ausgeschüttelt, mehrmals mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wird der Ansatz säulenchromatographisch gereinigt.

D Bromierung der 1-O-Acetylsaccharide

50 mmol des Saccharids werden in 20 - 25 mL absoluten Dichlormethans gelöst und unter Eiskühlung mit 37 mL einer 33 %-igen Lösung von Bromwasserstoff in Eissessig versetzt. Zur Aufarbeitung wird der Ansatz mit Toluol verdünnt und im Vakuum (Wasserstrahlpumpe) eingeeengt. Es wird mehrmals mit Toluol codestilliert und im Hochvakuum getrocknet. Es entsteht das reine α -Anomer.

E Bromierung der 1-O-Pivaloylsaccharide

0.5 mmol des jeweiligen Saccharides werden in 20 - 25 mL abs. Dichlormethan gelöst und mit 0.75 mmol (1.5 Äquivalente) Titan-tetrabromid versetzt. Der sich rotbraun färbende Ansatz wird anschließend 7 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird der Ansatz mit Toluol verdünnt und mit wasserfreiem Natriumacetat bis zur Entfärbung gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das entstandene Produkt ist jeweils das α -Anomer.

F O-Benzylisierung

Variante F1:

Die zu benzylierende Verbindung wird in absolutem *N,N*-Dimethylformamid gelöst, auf 0°C abgekühlt und mit Natriumhydrid (60 %ige oder 80 %ige Suspension in Mineralöl, 2 Äquivalente pro Hydroxygruppe) portionsweise versetzt. Nach 2 - 3 Stunden wird langsam Benzylbromid (1.5 Äquivalente pro Hydroxygruppe) zugetropft. Es wird auf Raumtemperatur aufgetaut und der Ansatz über Nacht gerührt. Nach Abschluß der Reaktion wird überschüssiges Natriumhydrid durch Zugabe von Methanol vernichtet und die Reaktionslösung im Hochvakuum zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird aus Dichlormethan/Wasser extrahiert, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer abdestilliert. Anschließend erfolgt eine säulenchromatographische Reinigung.

Variante F2:

Die zu benzylierende Verbindung wird im absoluten Dichlormethan gelöst, auf 0°C abgekühlt und 1.5 Äquivalenten Benzyltrichloroacetimidat versetzt. Nach Zugabe von 1.5 Äquivalenten Trimethyltrifluoromethansulfonat (TMS-OTf) wird 24 Stunden gerührt. Der Ansatz wird eingengt, mit Diethylether/Pentan (1:5) aufgenommen und filtriert. Anschließend wird mit Natriumhydrogencarbonat ausgeschüttelt, mit Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum getrocknet. Es erfolgt eine säulenchromatographische Reinigung.

G Benzylidenierung**Variante G1:**

Zur Benzylidenierung werden 10 mmol des Edukts in 15 - 20 mL Benzaldehyd aufgenommen und mit 10 Äquivalenten frisch aufgeschmolzenem Zinkchlorid versetzt. Der Zucker löst sich dann vollständig mit einer Gelbfärbung auf. Zur Vervollständigung der Reaktion wird drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird bei kleinen Mengen mit Methanol gequenchet und eingengt. Das Rohprodukt wird ungereinigt weiter eingesetzt. Größere Ansätze werden zwecks säulenchromatographischer Reinigung acetyliert.

5.2 Allgemeine Vorschriften

Variante G2:

1 mmol der Ausgangsverbindung werden in 15 mL absoluten *N,N*-Dimethylformamid gelöst und mit *p*-Toluolsulfonsäure versetzt. Danach werden 1.5 Äquivalente Benzaldehyddimethylacetal zur Lösung gegeben. Die Reaktion wird bei 40 °C am Rotationsverdampfer unter verminderten Druck gerührt. Bei höheren Temperaturen werden vermehrt Nebenprodukte beobachtet. Zur Aufarbeitung wird bei kleinen Mengen die Reaktion mit Methanol abgebrochen und der Ansatz eingeeengt. Das Rohprodukt kann ungereinigt weiter eingesetzt werden. Größere Ansätze werden unter Eiskühlung mit konz. Ammoniak neutralisiert, filtriert und eingeeengt. Anschließend wird zwecks säulenchromatographischer Reinigung acetyliert.

H Selektive O-Silylierung von primären Hydroxygruppen

Variante H1:

10 mmol der Substanz werden in 10 mL absoluten Dichlormethan und 10 mL absolutem Pyridin gelöst und mit 1.5 Äquivalenten pro primäre Hydroxygruppe Silylierungsreagenz versetzt. Nach 12 - 24 Stunden ist die Reaktion vollständig. Das Rohprodukt wird acetyliert und säulenchromatographisch gereinigt.

Variante H2:

10 mmol der Substanz werden in 15 mL *N,N*-Dimethylformamid versetzt. Anschließend werden 1.5 Äquivalente pro primäre Hydroxygruppe Imidazol und Silylierungsreagenz zugegeben. Nach 24 Stunden wird das Rohprodukt eingeeengt, acetyliert und säulenchromatographisch gereinigt.

I De-O-Silylierung

Unter Schutzgasatmosphäre werden 10 mmol Substanz im absolutem Tetrahydrofuran gelöst. Es werden 1.2 Äquivalente einer 1 molaren TBAF-Lösung in Tetrahydrofuran pro silylierte Hydroxfunktion zugegeben und bei Raumtemperatur

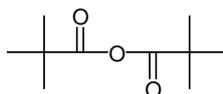
gerührt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch kontrolliert und ist für gewöhnlich nach wenigen Minuten abgeschlossen. Es wird mit Dichlormethan verdünnt, mit saurem Ionenaustauscher neutralisiert, filtriert und das Rohprodukt eingeeengt. Es erfolgt säulenchromatographische Reinigung.

5.3 Synthese der Verbindungen

5.3.1 Pivaloylsy (zu Kap. 3.1)

Pivalinsäureanhydrid (36)

Zu 108 mL Pivalinsäurechlorid in 300 mL Toluol werden unter Eiskühlung 85.6 mL absolutes Pyridin zugetropft. Danach werden 92.3 mL Pivalinsäure in 100 mL Toluol zugetropft. Die Reaktion wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und der ausfallende Feststoff abfiltriert. Das Filtrat eingeeengt und in Vakuum destilliert.



Ausbeute: 100.3 g (65%), farblose Flüssigkeit.

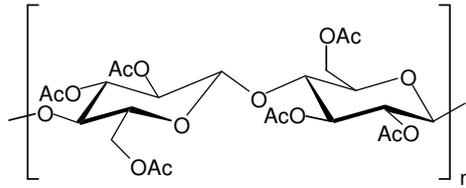
$C_{10}H_{18}O_3$ (186.248 g/mol)

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturwerten.¹⁶¹

2,3,6-Tri-O-acetylcellulose (27)

Acetonlösliches Celluloseacetat (Aldrich) wird im Trockenschrank bei 100°C 24 Stunden getrocknet. Anschließend werden 30 g in 500 mL Eisessig gelöst, mit 60 mL Essigsäureanhydrid und 2.1 mL 72 %-iger Perchlorsäure versetzt. Nach 2 Stunden wird das Reaktionsgemisch in 2 L Wasser geschüttet und der ausfallende Niederschlag abgesaugt. Der Niederschlag wird mit Wasser gewaschen und mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert. Es wird erneut filtriert und im Hochvakuum getrocknet.

¹⁶¹ E. A. Braude, C. J. Timmons, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 4, 3766.



Ausbeute: 31.2 g, farbloser Feststoff.

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturwerten.¹⁶²

Pivaloylyse

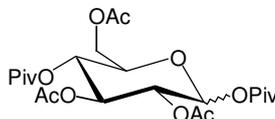
30 g der 2,3,6-Tri-O-acetylcellulose **27** werden in 2.5 L absoluten Dichlormethan gelöst. Weiterhin werden zu der Lösung 995 mL (4.9 mol) frisch destilliertes Pivalinsäureanhydrid **36** zugetropft. Es wird bis zur Siedehitze erwärmt und dann werden 200 mL (1.59 mol) Bortrifluoridetherat zugegeben. Nach 48 Stunden wird der Reaktionsansatz mit Natriumhydrogencarbonat hydrolysiert. Die wäßrige Phase wird mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingeeengt. Das überschüssige Pivalinsäureanhydrid wird im Hochvakuum entfernt. Anschließend erfolgt säulenchromatographische Reinigung. Bei Ansätzen bis 10 g wird diese unter Mitteldruck durchgeführt. Es wird zuerst mit reinem Cyclohexan das restliche Pivalinsäureanhydrid von den Produkten entfernt. Danach wird das Monomer **28** mit dem Laufmittelsystem Cyclohexan/Essigester 10/1 eluiert. Es folgen das Dimer **29** (CH/EE 6/1), Trimer **30** (CH/EE 3/1), Tetramer **31** (CH/EE 2/1) so wie das Penta- **32** und Hexamer **33** mit CH/EE 1/1. Größere Ansätze werden auf einer Normaldrucksäule gereinigt. Nach der Vorreinigung mit reinem Cyclohexan, werden die einzelnen Saccharide wie folgt eluiert: Monomer (CH/EE 6/1), Dimer (CH/EE 4/1), Trimer (CH/EE 2/1) und weitere bis zum Hexasaccharid mit CH/EE 1/1.

¹⁶² S. Huschens, *Dissertation*, 1996, WWU Münster.

5.3 Synthese der Verbindungen

Ausbeute (in % bei 48 Stunden Reaktionsdauer) und analytische Daten:

2,3,6-Tri-O-acetyl-1,4-di-O-pivaloyl- α/β -D-glucopyranose (28)



Ausbeute: 7.8 %, farbloser Feststoff ($\alpha:\beta = 2.5:1$).

$C_{22}H_{34}O_{11}$ (474.499 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 497.1999 [M + Na]⁺

Gef.: 497.2006 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

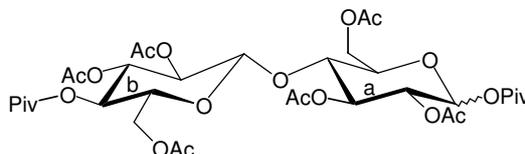
α -Anomer:

δ (ppm) = 1.18 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.29 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.97 (s, 3H, CH₃), 2.00 (s, 3H, CH₃), 2.07 (s, 3H, CH₃), 4.06 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 2.4$, $J_{H6,H6'} = 12.8$, H6'), 4.08 (ddd, 1H, $J_{H4,H5} = 9.2$, $J_{H5,H6} = 4.6$, $J_{H5,H6'} = 2.4$, H5), 4.23 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 4.6$, $J_{H6,H6'} = 12.8$, H6), 5.06 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 3.6$, $J_{H2,H3} = 10.4$, H2), 5.10 (dd, 1H, $J_{H3,H4} = 9.6$, $J_{H4,H5} = 9.2$, H4), 5.43 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 10.4$, $J_{H3,H4} = 9.6$, H3), 6.29 (d, 1H, $J_{H1,H2} = 3.6$, H1).

β -Anomer:

δ (ppm) = 1.17 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.28 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.99 (s, 3H, CH₃), 2.00 (s, 3H, CH₃), 2.07 (s, 3H, CH₃), 3.80 (ddd, 1H, $J_{H4,H5} = 10.0$, $J_{H5,H6} = 4.8$, $J_{H5,H6'} = 2.4$, H5), 4.08 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 2.4$, $J_{H6,H6'} = 12.8$, H6'), 4.25 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 4.8$, $J_{H6,H6'} = 12.8$, H6), 5.08 (dd, 1H, $J_{H3,H4} = 9.8$, $J_{H4,H5} = 10.0$, H4), 5.09 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 8.4$, $J_{H2,H3} = 9.6$, H2), 5.21 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.6$, $J_{H3,H4} = 9.8$, H3), 5.68 (d, 1H, $J_{H1,H2} = 8.4$, H1).

4-O-(2,3,6-Tri-O-acetyl-4-O-pivaloyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-1-O-pivaloyl- α / β -D-glucopyranose (29)



Ausbeute: 21.6 %, farbloser Feststoff (α : β = 4:1).

$C_{34}H_{50}O_{19}$ (762.749 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 785.2844 [M + Na]⁺

Gef.: 785.2849 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

α -Anomer:

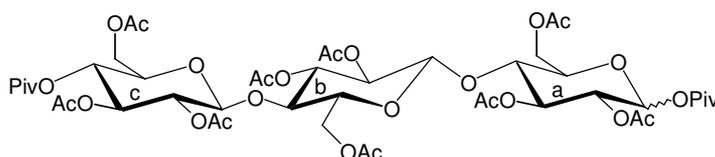
δ (ppm) = 1.15 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.27 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.96 (s, 3H, CH₃), 1.97 (s, 3H, CH₃), 2.01 (s, 3H, CH₃), 2.04 (s, 3H, CH₃), 2.06 (s, 3H, CH₃), 2.07 (s, 3H, CH₃), 3.67 (ddd, 1H, $J_{H4b,H5b}$ = 10.2, $J_{H5b,H6b}$ = 2.4, $J_{H5b,H6'b}$ = 4.0, H5b), 3.79 (dd, 1H, $J_{H3a,H4a}$ = 8.8, $J_{H4a,H5a}$ = 10.0, H4a), 4.01 (dd, 1H, $J_{H5b,H6b}$ = 2.4, $J_{H6b,H6'b}$ = 12.8, H6b), 4.08 (ddd, 1H, $J_{H4a,H5a}$ = 10.0, $J_{H5a,H6a}$ = 3.6, $J_{H5a,H6'a}$ = 2.4, H5a), 4.16 (dd, 1H, $J_{H5b,H6'b}$ = 4.0, $J_{H6b,H6'b}$ = 12.8, H6'b), 4.23 (dd, 1H, $J_{H5a,H6a}$ = 3.6, $J_{H6a,H6'a}$ = 12.8, H6a), 4.45 (dd, 1H, $J_{H5a,H6'a}$ = 2.4, $J_{H6a,H6'a}$ = 12.8, H6'a), 4.59 (d, 1H, $J_{H1b,H2b}$ = 8.0, H1b), 4.87 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b}$ = 8.0, $J_{H2b,H3b}$ = 10.4, H2b), 4.97 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a}$ = 3.6, $J_{H2a,H3a}$ = 10.4, H2a), 5.10 (dd, 1H, $J_{H3b,H4b}$ = 10.0, $J_{H4b,H5b}$ = 10.2, H4b), 5.43 (dd, 1H, $J_{H2b,H3b}$ = 10.4, $J_{H3b,H4b}$ = 10.0, H3b), 5.49 (dd, 1H, $J_{H2a,H3a}$ = 10.4, $J_{H3a,H4a}$ = 8.8, H3a), 6.26 (d, 1H, $J_{H1a,H2a}$ = 3.6, H1a).

β -Anomer:

δ (ppm) = 5.71 (d, 1H, $J_{H1a,H2a}$ = 8.0, H1a).

5.3 Synthese der Verbindungen

4-O-(4-O-(2,3,6-Tri-O-acetyl-4-O-pivaloyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-1-O-pivaloyl-α/β-D-glucopyranose (30)



Ausbeute: 19.5 %, farbloser Feststoff ($\alpha:\beta = 2.7:1$).

$C_{46}H_{66}O_{27}$ (1051.000 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1073.3689 [M + Na]⁺

Gef.: 1073.3694 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

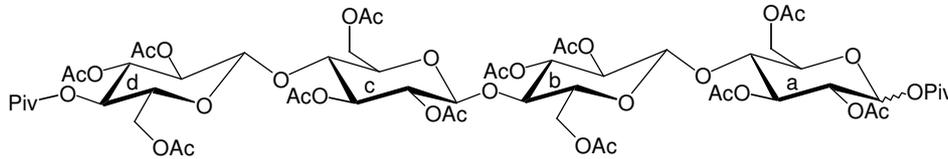
α -Anomer:

δ (ppm) = 1.14 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.27 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.96 (s, 3H, CH₃), 1.97 (s, 3H, CH₃), 1.98 (s, 3H, CH₃), 2.00 (s, 3H, CH₃), 2.01 (s, 3H, CH₃), 2.04 (s, 3H, CH₃), 2.06 (s, 3H, CH₃), 2.07 (s, 3H, CH₃), 2.10 (s, 3H, CH₃), 3.61 (m, 2H, 5b, 5c), 3.81 (dd, 1H, $J_{H3b,H4b} = 8.8$, $J_{H4b,H5b} = 9.6$, H4b), 3.92 (dd, 1H, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, $J_{H4a,H5a} = 10.4$, H4a), 3.98 (m, 1H, H5a), 4.05 (dd, 1H, $J_{H5c,H6c} = 2.0$, $J_{H6c,H6'c} = 12.8$, H6c), 4.13 (dd, 1H, $J_{H5b,H6b} = 3.6$, $J_{H6b,H6'b} = 12.4$, H6b), 4.16 (dd, 1H, $J_{H5c,H6'c} = 3.6$, $J_{H6c,H6'c} = 12.8$, H6'c), 4.28 (dd, 1H, $J_{H5a,H6a} = 4.0$, $J_{H6a,H6'a} = 12.4$, H6a), 4.41 (dd, 1H, $J_{H5b,H6'b} = 2.4$, $J_{H6b,H6'b} = 12.4$, H6'b), 4.47 (dd, 1H, $J_{H5a,H6'a} = 2.6$, $J_{H6a,H6'a} = 12.4$, H6'a), 4.53 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b), 4.52 (d, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.0$, H1c), 4.87 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, $J_{H2b,H3b} = 10.6$, H2b), 4.89 (dd, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.0$, $J_{H2c,H3c} = 10.4$, H2c), 4.95 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 3.8$, $J_{H2a,H3a} = 10.2$, H2a), 5.06 (dd, 1H, $J_{H3c,H4c} = 10.0$, $J_{H4c,H5c} = 10.2$, H4c), 5.17 (dd, 1H, $J_{H2b,H3b} = 10.6$, $J_{H3b,H4b} = 8.8$, H3b), 5.21 (dd, 1H, $J_{H2c,H3c} = 10.4$, $J_{H3c,H4c} = 10.0$, H3c), 5.39 (dd, 1H, $J_{H2a,H3a} = 10.2$, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, H3a), 6.26 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 3.6$, H1a).

β -Anomer:

δ (ppm) = 5.70 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, H1a).

4-O-(4-O-(4-O-(2,3,6-Tri-O-acetyl-4-O-pivaloyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-1-O-pivaloyl- α/β -D-glucopyranose (31)



Ausbeute: 16.1 %, farbloser Feststoff ($\alpha:\beta = 5.2:1$).

$C_{58}H_{82}O_{35}$ (1339.251 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1361.4534 [M + Na]⁺

Gef.: 1361.4537 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

α -Anomer:

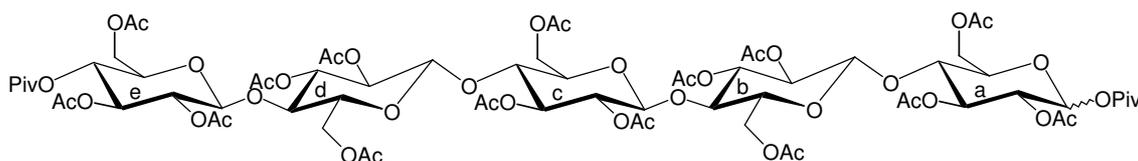
δ (ppm) = 1.14 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.27 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.96 (s, 3H, CH₃), 1.97 (s, 3H, CH₃), 1.98 (s, 3H, CH₃), 1.99 (s, 3H, CH₃), 2.00 (s, 3H, CH₃), 2.01 (s, 3H, CH₃), 2.02 (s, 3H, CH₃), 2.03 (s, 3H, CH₃), 2.04 (s, 3H, CH₃), 2.06 (s, 3H, CH₃), 2.07 (s, 3H, CH₃), 2.10 (s, 3H, CH₃), 3.59 (m, 3H, 5b, 5c, 5d), 3.79 (dd, 1H, $J_{H3b,H4b} = 8.8$, $J_{H4b,H5b} = 10.0$, H4b), 3.92 (dd, 1H, $J_{H3a,H4a} = 9.2$, $J_{H4a,H5a} = 10.4$, H4a), 3.98 (dd, 1H, $J_{H3c,H4c} = 8.8$, $J_{H4c,H5c} = 10.0$, H4c), 4.01 (m, 1H, H5a), 4.03 (dd, 1H, $J_{H5d,H6d} = 1.6$, $J_{H6d,H6'd} = 12.4$, H6d), 4.13-4.17 (m, 2H, H6, H6), 4.21 (dd, 1H, $J_{H5c,H6c} = 3.6$, $J_{H6c,H6'c} = 12.4$, H6c), 4.31 (dd, 1H, $J_{H5a,H6a} = 3.6$, $J_{H6a,H6'a} = 12.4$, H6a), 4.41-4.52 (m, 3H, H6, H6, H6), 4.56 (d, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.0$, H1c), 4.57 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b), 4.62 (d, 1H, $J_{H1d,H2d} = 8.0$, H1d), 4.83 (dd, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.0$, $J_{H2c,H3c} = 10.6$, H2c), 4.85 (dd, 1H, $J_{H1d,H2d} = 8.0$, $J_{H2d,H3d} = 10.4$, H2d), 4.87 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, $J_{H2b,H3b} = 10.2$, H2b), 4.95 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 3.8$, $J_{H2a,H3a} = 10.2$, H2a), 5.06 (dd, 1H, $J_{H3d,H4d} = 10.2$, $J_{H4d,H5d} = 10.0$, H4d), 5.10 (dd, 1H, $J_{H2b,H3b} = 10.2$, $J_{H3b,H4b} = 8.8$, H3b), 5.12 (dd, 1H, $J_{H2c,H3c} = 10.6$, $J_{H3c,H4c} = 8.8$, H3c), 5.15 (dd, 1H, $J_{H2d,H3d} = 10.4$, $J_{H3d,H4d} = 10.2$, H3d), 5.18 (dd, 1H, $J_{H2a,H3a} = 10.2$, $J_{H3a,H4a} = 10.0$, H3a), 6.24 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 3.6$, H1a).

5.3 Synthese der Verbindungen

β -Anomer:

δ (ppm) = 5.70 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, H1a).

4-O-(4-O-(4-O-(4-O-(2,3,6-Tri-O-acetyl-4-O-pivaloyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-1-O-pivaloyl- α/β -D-glucopyranose (32)



Ausbeute: 12.5 %, farbloser Feststoff ($\alpha:\beta = 3:1$).

$C_{70}H_{98}O_{43}$ (1627.501 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1650.4911 [M + Na]⁺

Gef.: 1652.4915 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

α -Anomer:

δ (ppm) = 1.15 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.25 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.96 (s, 3H, CH₃), 1.97 (s, 3H, CH₃), 1.98 (s, 3H, CH₃), 1.99 (s, 3H, CH₃), 2.00 (s, 3H, CH₃), 2.02 (s, 3H, CH₃), 2.03 (s, 3H, CH₃), 2.04 (s, 3H, CH₃), 2.05 (s, 3H, CH₃), 2.06 (s, 3H, CH₃), 2.08 (s, 3H, CH₃), 2.10 (s, 3H, CH₃), 2.11 (s, 3H, CH₃), 2.13 (s, 3H, CH₃), 2.15 (s, 3H, CH₃), 3.65 (m, 4H, 5b, 5c, 5d, 5e), 3.74 (dd, 1H, $J_{H3d,H4d} = 8.4$, $J_{H4d,H5d} = 10.0$, H4d), 3.79 (dd, 1H, $J_{H3b,H4b} = 8.8$, $J_{H4b,H5b} = 9.6$, H4b), 3.82 (dd, 1H, $J_{H3a,H4a} = 8.8$, $J_{H4a,H5a} = 10.0$, H4a), 3.88 (dd, 1H, $J_{H3c,H4c} = 8.0$, $J_{H4c,H5c} = 10.0$, H4c), 4.03-4.15 (m, 6H, H5a, H6, H6, H6, H6, H6), 4.25 (dd, 1H, $J_{H5'e,H6e} = 2.2$, $J_{H6'e,H6e} = 12.4$, H6'e), 4.35-4.48 (m, 4H, H6, H6, H6, H6), 4.55 (d, 1H, $J_{H1e,H2e} = 7.6$, H1e), 4.59 (d, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.2$, H1c), 4.62 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.4$, H1b), 4.65 (d, 1H, $J_{H1d,H2d} = 8.0$, H1d), 4.83 (dd, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.2$, $J_{H2c,H3c} = 10.6$, H2c), 4.85 (dd, 1H, $J_{H1d,H2d} = 8.0$, $J_{H2d,H3d} = 10.4$, H2d),

4.88 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.4$, $J_{H2b,H3b} = 10.2$, H2b), 4.90 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 3.8$, $J_{H2a,H3a} = 10.2$, H2a), 4.93 (dd, 1H, $J_{H1e,H2e} = 7.6$, $J_{H2e,H3e} = 10.2$, H2e), 5.05-5.15 (m, 4H, H4e, H3d, H3b, H3c), 5.18 (dd, 1H, $J_{H2e,H3e} = 10.0$, $J_{H3e,H4e} = 10.2$, H3e), 5.22 (dd, 1H, $J_{H2a,H3a} = 10.2$, $J_{H3a,H4a} = 8.8$, H3a), 6.25 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 3.8$, H1a).

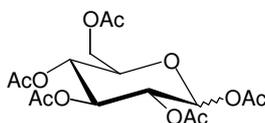
β -Anomer:

δ (ppm) = 5.72 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, H1a).

5.3.2 Modifikation des reduzierenden Endes (zu Kap. 3.2)

1,2,3,4,6-Penta-O-acetyl- α/β -D-glucopyranose (44)

5.0 g (27.75 mmol) D-Glucosemonohydrat **42** werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **A** umgesetzt. Der Ansatz wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Nach mehrmaliger Codestillation mit Toluol und Trocknen im Hochvakuum kann das Produkt ohne weitere Aufreinigung weiter eingesetzt werden.



Ausbeute: quantitativ, farbloser Feststoff ($\alpha:\beta = 1:1.2$).

$C_{16}H_{22}O_{11}$ (390.116 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 413.1290 [M + Na]⁺

Gef.: 413.1294 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

α -Anomer:

δ (ppm) = 1.99 (s, 3H, CH₃), 2.01 (s, 3H, CH₃), 2.02 (s, 3H, CH₃), 2.06 (s, 3H, CH₃), 2.15 (s, 3H, CH₃), 4.06 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 2.4$, $J_{H6,H6'} = 12.8$, H6'), 4.08 (ddd, 1H, $J_{H4,H5} = 9.2$, $J_{H5,H6} = 4.6$, $J_{H5,H6'} = 2.4$, H5), 4.23 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 4.6$, $J_{H6,H6'} = 12.8$, H6),

5.3 Synthese der Verbindungen

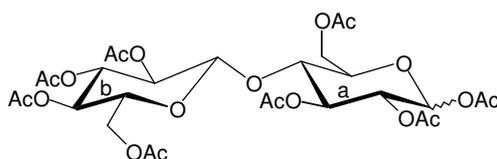
5.06 (dd, 1H, $J_{H_1,H_2} = 3.6$, $J_{H_2,H_3} = 10.4$, H2), 5.10 (dd, 1H, $J_{H_3,H_4} = 9.6$, $J_{H_4,H_5} = 9.2$, H4), 5.43 (dd, 1H, $J_{H_2,H_3} = 10.4$, $J_{H_3,H_4} = 9.6$, H3), 6.29 (d, 1H, $J_{H_1,H_2} = 3.6$, H1).

β -Anomer:

δ (ppm) = 1.98 (s, 3H, CH₃), 2.00 (s, 3H, CH₃), 2.01 (s, 3H, CH₃), 2.04 (s, 3H, CH₃), 2.07 (s, 3H, CH₃), 3.81 (ddd, 1H, $J_{H_4,H_5} = 10.0$, $J_{H_5,H_6} = 4.8$, $J_{H_5,H_6'}$ = 2.4, H5), 4.08 (dd, 1H, $J_{H_5,H_6} = 2.4$, $J_{H_6,H_6'} = 12.8$, H6'), 4.25 (dd, 1H, $J_{H_5,H_6} = 4.8$, $J_{H_6,H_6'} = 12.8$, H6), 5.09 (dd, 1H, $J_{H_3,H_4} = 9.8$, $J_{H_4,H_5} = 10.0$, H4), 5.10 (dd, 1H, $J_{H_1,H_2} = 8.4$, $J_{H_2,H_3} = 9.6$, H2), 5.22 (dd, 1H, $J_{H_2,H_3} = 9.6$, $J_{H_3,H_4} = 9.8$, H3), 5.69 (d, 1H, $J_{H_1,H_2} = 8.4$, H1).

4-O-(2,3,4,6-Tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-1,2,3,6-tetra-O-acetyl- α/β -D-glucopyranose (45)

2.3 g (6.72 mmol) D-Cellobiose **43** werden entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift **A** umgesetzt. Der Ansatz wird auf 60 °C erwärmt und so lange bei dieser Temperatur gerührt, bis das Edukt vollständig in Lösung gegangen ist. Anschließend wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Nach mehrmaliger Codestillation mit Toluol und Trocknen im Hochvakuum kann das Produkt ohne weitere Aufreinigung weiter eingesetzt werden.



Ausbeute: quantitativ, farbloser Feststoff ($\alpha:\beta = 1:4$).

C₂₈H₃₈O₁₉ (678.590 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 701.1905 [M + Na]⁺

Gef.: 701.1912 [M + Na]⁺

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3):

β -Anomer:

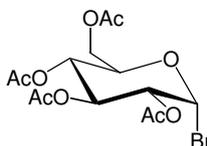
δ (ppm) = 1.96 (s, 3H, CH_3), 1.99 (s, 3H, CH_3), 2.00 (s, 3H, CH_3), 2.01 (s, 3H, CH_3), 2.01 (s, 3H, CH_3), 2.07 (s, 3H, CH_3), 2.07 (s, 3H, CH_3), 2.10 (s, 3H, CH_3), 3.64 (ddd, 1H, $J_{\text{H4b,H5b}} = 9.8$, $J_{\text{H5b,H6b}} = 4.8$, $J_{\text{H5b,H6'b}} = 2.4$, H5b), 3.72 (ddd, 1H, $J_{\text{H4a,H5a}} = 10.0$, $J_{\text{H5a,H6a}} = 4.5$, $J_{\text{H5a,H6'a}} = 2.2$, H5a), 3.80 (dd, 1H, $J_{\text{H3a,H4a}} = 8.6$, $J_{\text{H4a,H5a}} = 10.0$, H4a), 4.04 (dd, 1H, $J_{\text{H5b,H6b}} = 4.8$, $J_{\text{H6b,H6'b}} = 12.4$, H6b), 4.11 (dd, 1H, $J_{\text{H5b,H6'b}} = 2.4$, $J_{\text{H6b,H6'b}} = 12.4$, H6'b), 4.32 (dd, 1H, $J_{\text{H5a,H6a}} = 4.4$, $J_{\text{H6a,H6'a}} = 12.4$, H6a), 4.46 (dd, 1H, $J_{\text{H5a,H6'a}} = 2.2$, $J_{\text{H6a,H6'a}} = 12.4$, H6'a), 4.52 (d, 1H, $J_{\text{H1b,H2b}} = 8.0$, H1b), 4.90 (dd, 1H, $J_{\text{H1b,H2b}} = 8.0$, $J_{\text{H2b,H3b}} = 9.2$, H2b), 4.97 (dd, 1H, $J_{\text{H1a,H2a}} = 8.4$, $J_{\text{H2a,H3a}} = 9.6$, H2a), 5.01 (dd, 1H, $J_{\text{H3b,H4b}} = 9.4$, $J_{\text{H4b,H5b}} = 9.8$, H4b), 5.13 (dd, 1H, $J_{\text{H2b,H3b}} = 9.0$, $J_{\text{H3b,H4b}} = 9.4$, H3b), 5.21 (dd, 1H, $J_{\text{H2a,H3a}} = 9.6$, $J_{\text{H3a,H4a}} = 8.6$, H3a), 5.65 (d, 1H, $J_{\text{H1a,H2a}} = 8.4$, H1a).

α -Anomer:

δ (ppm) = 6.23 (d, 1H, $J_{\text{H1a,H2a}} = 3.8$, H1a).

2,3,4,6-Tetra-O-acetyl- α -D-glucopyranosylbromid (46)

7.0 g (17.94 mmol) Pentaacetylglucose **44** werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **D** umgesetzt. Der Ansatz wird bei Raumtemperatur über 3 Stunden gerührt und mit Toluol verdünnt. Anschließend wird der Ansatz eingengt, mehrmals mit Toluol codestilliert und ohne weitere Aufreinigung weiter eingesetzt. Das Produkt ist das reine α -Anomer.



Ausbeute: 6.62 g (90 %), farbloser Feststoff.

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{BrO}_9$ (411.199 g/mol)

5.3 Synthese der Verbindungen

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 433.0110 [M + Na]⁺

Gef.: 433.0114 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

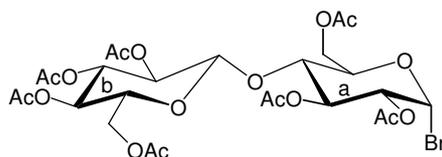
δ (ppm) = 1.98 (s, 3H, CH₃), 2.01 (s, 3H, CH₃), 2.04 (s, 3H, CH₃), 2.09 (s, 3H, CH₃), 4.09 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 4.4$, $J_{H6,H6'} = 12.4$, H6'), 4.25 (ddd, 1H, $J_{H4,H5} = 9.8$, $J_{H5,H6} = 2.0$, $J_{H5,H6'} = 4.4$, H5), 4.29 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 2.0$, $J_{H6,H6'} = 12.4$, H6), 4.80 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 4.0$, $J_{H2,H3} = 10.0$, H2), 5.11 (dd, 1H, $J_{H3,H4} = 10.0$, $J_{H4,H5} = 9.8$, H4), 5.51 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 10.0$, $J_{H3,H4} = 10.0$, H3), 6.57 (d, 1H, $J_{H1,H2} = 4.0$, H1).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ = 20.47, 20.47, 20.47, 20.76 (4 x OCOCH₃), 61.09, (C6), 67.74, 69.63, 72.79, 76.78 (4 x Kohlenhydrat-C), 86.21 (C1), 168.73, 168.73, 170.16, 170.34 (4 x OCOCH₃).

4-O-(2,3,4,6-Tetra-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-α-D-glucopyranosylbromid (47)

5.0 g (7.37 mmol) Cellobioseoctaacetat **45** werden entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift **D** umgesetzt. Der Ansatz wird bei Raumtemperatur über 12 Stunden gerührt und mit Toluol verdünnt. Anschließend wird der Ansatz eingengt, mehrmals mit Toluol codestilliert und ohne weitere Aufreinigung weiter eingesetzt. Das Produkt ist das reine α-Anomer.



Ausbeute: 4.64 (90 %), farbloser Feststoff.

C₂₆H₃₅BrO₁₇ (699.450 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):Ber.: 721.0955 [M + Na]⁺Gef.: 721.0948 [M + Na]⁺**¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):** α -Anomer:

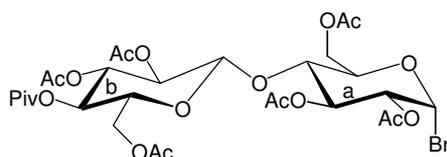
δ (ppm) = 1.96 (s, 3H, CH₃), 1.99 (s, 3H, CH₃), 2.00 (s, 3H, CH₃), 2.01 (s, 3H, CH₃), 2.01 (s, 3H, CH₃), 2.07 (s, 3H, CH₃), 2.10 (s, 3H, CH₃), 3.66 (ddd, 1H, $J_{H4a,H5a} = 9.8$, $J_{H5a,H6a} = 4.6$, $J_{H5a,H6'a} = 2.4$, H5a), 3.84 (dd, 1H, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, $J_{H4a,H5a} = 9.8$, H4a), 4.06 (dd, 1H, $J_{H5b,H6b} = 2.0$, $J_{H6b,H6'b} = 12.4$, H6b), 4.17 (dd, 1H, $J_{H5a,H6a} = 4.8$, $J_{H6a,H6'a} = 10.4$, H6a), 4.20 (ddd, 1H, $J_{H4b,H5b} = 9.8$, $J_{H5b,H6b} = 4.6$, $J_{H5b,H6'b} = 2.0$, H5b), 4.34 (dd, 1H, $J_{H5b,H6'b} = 4.6$, $J_{H6b,H6'b} = 12.4$, H6'b), 4.51 (dd, 1H, $J_{H5a,H6'a} = 2.4$, $J_{H6a,H6'a} = 10.4$, H6'a), 4.56 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 7.8$, H1b), 4.76 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 4.0$, $J_{H2a,H3a} = 10.0$, H2a), 4.93 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, $J_{H2b,H3b} = 9.2$, H2b), 5.06 (dd, 1H, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, $J_{H4b,H5b} = 9.8$, H4b), 5.15 (dd, 1H, $J_{H2b,H3b} = 9.2$, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, H3b), 5.53 (dd, 1H, $J_{H2a,H3a} = 10.0$, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, H3a), 6.53 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 4.0$, H1a).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ = 20.49, 20.49, 20.49, 20.62, 20.62, 20.75, 20.96 (7 x OCOCH₃), 61.03, 61.70 (2 x C6), 67.94, 69.52, 69.52, 70.83, 71.71, 72.99, 75.21, 77.20 (8 x Kohlenhydrat-C), 86.43 (C1a), 101.91 (C1b), 168.93, 169.23, 169.23, 169.23, 169.90, 170.17, 170.17 (7 x OCOCH₃).

4-O-(2,3,6-Tri-O-acetyl-4-O-pivaloyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- α -D-glucopyranosylbromid (38)

5.0 g (6.76 mmol) des Cellobiosederivats **29** werden entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift **E** umgesetzt. Das Produkt ist das reine α -Anomer.



5.3 Synthese der Verbindungen

Ausbeute: quantitativ, farbloser Feststoff.

$C_{29}H_{41}BrO_{17}$ (741.530 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 763.1425 [M + Na]⁺

Gef.: 763.1421 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

α-Anomer:

δ (ppm) = 1.14 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.96 (s, 3H, CH₃), 1.99 (s, 3H, CH₃), 2.00 (s, 3H, CH₃), 2.01 (s, 3H, CH₃), 2.07 (s, 3H, CH₃), 2.10 (s, 3H, CH₃), 3.68 (ddd, 1H, $J_{H4a,H5a} = 9.8$, $J_{H5a,H6a} = 4.6$, $J_{H5a,H6'a} = 2.0$, H5a), 3.85 (dd, 1H, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, $J_{H4a,H5a} = 9.8$, H4a), 4.05 (dd, 1H, $J_{H5b,H6b} = 2.0$, $J_{H6b,H6'b} = 12.4$, H6b), 4.20 (dd, 1H, $J_{H5a,H6a} = 4.8$, $J_{H6a,H6'a} = 10.4$, H6a), 4.28 (ddd, 1H, $J_{H4b,H5b} = 9.6$, $J_{H5b,H6b} = 4.6$, $J_{H5b,H6'b} = 2.0$, H5b), 4.34 (dd, 1H, $J_{H5b,H6'b} = 4.6$, $J_{H6b,H6'b} = 12.4$, H6'b), 4.51 (dd, 1H, $J_{H5a,H6'a} = 2.0$, $J_{H6a,H6'a} = 10.4$, H6'a), 4.56 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 7.8$, H1b), 4.76 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 3.6$, $J_{H2a,H3a} = 10.0$, H2a), 4.93 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, $J_{H2b,H3b} = 9.2$, H2b), 5.09 (dd, 1H, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, $J_{H4b,H5b} = 9.6$, H4b), 5.20 (dd, 1H, $J_{H2b,H3b} = 9.2$, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, H3b), 5.54 (dd, 1H, $J_{H2a,H3a} = 10.0$, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, H3a), 6.52 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 3.6$, H1a).

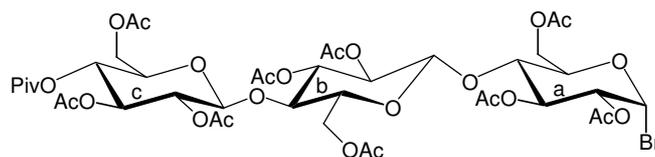
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ = 20.51, 20.51, 20.62, 20.62, 20.62, 20.93 (6 x OCOCH₃), 26.68 (OCOC(CH₃)₃), 38.85 (OCOC(CH₃)₃), 61.08, 61.78 (2 x C6), 67.97, 69.66, 69.67, 70.54, 71.81, 72.93, 75.21, 77.20 (8 x Kohlenhydrat-C), 86.79 (C1a), 102.13 (C1b), 168.93, 169.23, 169.23, 169.90, 170.17, 170.17 (6 x OCOCH₃), 176.21 (OCO(CH₃)₃).

4-O-(4-O-(2,3,6-Tri-O-acetyl-4-O-pivaloyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-α-D-glucopyranosylbromid (39)

3.0 g (2.87 mmol) der 4-O-(4-O-(2,3,6-Tri-O-acetyl-4-O-pivaloyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-1-O-pivaloyl-α/β-D-

glucopyranose **30** werden entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift **E** umgesetzt. Das Produkt ist das reine α -Anomer.



Ausbeute: quantitativ, farbloser Feststoff.

$C_{41}H_{57}BrO_{25}$ (1029.780 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1051.2270 [M + Na]⁺

Gef.: 1051.2265 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

α -Anomer:

δ (ppm) = 1.14 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.95 (s, 3H, CH₃), 2.00 (s, 3H, CH₃), 2.01 (s, 3H, CH₃), 2.02 (s, 3H, CH₃), 2.03 (s, 3H, CH₃), 2.05 (s, 3H, CH₃), 2.08 (s, 3H, CH₃), 2.10 (s, 3H, CH₃), 2.12 (s, 3H, CH₃), 3.56 (m, 2H, 5b, 5c), 3.79 (dd, 1H, $J_{H3b,H4b} = 9.6$, $J_{H4b,H5b} = 9.6$, H4b), 3.80 (dd, 1H, $J_{H3a,H4a} = 9.8$, $J_{H4a,H5a} = 10.0$, H4a), 3.96 (m, 1H, H5a), 4.04 (dd, 1H, $J_{H5c,H6c} = 2.0$, $J_{H6c,H6'c} = 12.8$, H6c), 4.12 (m, 2H, H6a, H6b), 4.26 (dd, 1H, $J_{H5c,H6'c} = 4.6$, $J_{H6c,H6'c} = 12.8$, H6'c), 4.41 (dd, 1H, $J_{H5b,H6'b} = 2.4$, $J_{H6b,H6'b} = 12.4$, H6'b), 4.43 (dd, 1H, $J_{H5a,H6'a} = 2.0$, $J_{H6a,H6'a} = 12.4$, H6'a), 4.50 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b), 4.52 (d, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.0$, H1c), 4.75 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 4.2$, $J_{H2a,H3a} = 9.8$, H2a), 4.87 (dd, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.0$, $J_{H2c,H3c} = 9.6$, H2c), 4.89 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, $J_{H2b,H3b} = 9.6$, H2b), 5.06 (dd, 1H, $J_{H3c,H4c} = 9.8$, $J_{H4c,H5c} = 10.0$, H4c), 5.14 (dd, 1H, $J_{H2b,H3b} = 9.6$, $J_{H3b,H4b} = 9.6$, H3b), 5.18 (dd, 1H, $J_{H2c,H3c} = 9.6$, $J_{H3c,H4c} = 9.8$, H3c), 5.54 (dd, 1H, $J_{H2a,H3a} = 10.2$, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, H3a), 6.52 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 3.6$, H1a).

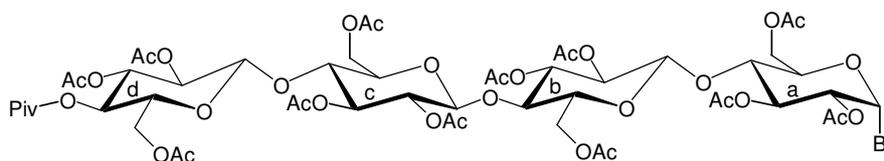
5.3 Synthese der Verbindungen

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ = 20.44, 20.44, 20.44, 20.57, 20.57, 20.57, 20.78, 20.93, 20.93 (9 x OCOCH₃), 27.34 (OCOC(CH₃)₃), 38.88 (OCOC(CH₃)₃), 61.08, 61.63, 61.78 (3 x C6), 68.06, 69.68, 69.72, 69.89, 70.21, 70.93, 71.61, 71.94, 72.81, 72.90, 75.28, 77.10 (12 x Kohlenhydrat-C), 86.04 (C1a), 101.73, 103.24 (2 x C1), 168.90, 169.10, 169.10, 169.23, 169.23, 169.23, 169.98, 170.17, 170.17 (9 x OCOCH₃), 177.01 (OCO(CH₃)₃).

4-O-(4-O-(4-O-(2,3,6-Tri-O-acetyl-4-O-pivaloyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-α-D-glucopyranosylbromid (40)

3.0 g (2.24 mmol) der 4-O-(4-O-(4-O-(2,3,6-Tri-O-acetyl-4-O-pivaloyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-1-O-pivaloyl-α/β-D-glucopyranose **31** werden entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift **E** umgesetzt. Das Produkt ist das reine α-Anomer.



Ausbeute: quantitativ, farbloser Feststoff.

C₅₃H₇₃BrO₂₃ (1318.031 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1339.3115 [M + Na]⁺

Gef.: 1339.3101 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

α-Anomer:

δ (ppm) = 1.14 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.95 (s, 3H, CH₃), 1.97 (s, 3H, CH₃), 2.00 (s, 3H, CH₃), 2.01 (s, 3H, CH₃), 2.02 (s, 3H, CH₃), 2.03 (s, 3H, CH₃), 2.03 (s, 3H, CH₃), 2.08 (s, 3H, CH₃), 2.08 (s, 3H, CH₃), 2.13 (s, 3H, CH₃), 2.14 (s, 3H, CH₃), 2.15 (s, 3H, CH₃), 3.59 (m, 3H, 5b, 5c, 5d), 3.75 (dd, 1H, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, $J_{H4b,H5b} = 9.6$, H4b), 3.76 (dd, 1H, $J_{H3c,H4c} = 9.4$, $J_{H4c,H5c} = 9.6$, H4c), 3.82 (dd, 1H, $J_{H3a,H4a} = 9.8$, $J_{H4a,H5a} = 9.4$, H4a), 4.02 (ddd, $J_{H4a,H5a} = 9.4$, $J_{H5a,H6a} = 4.4$, $J_{H5a,H6'a} = 2.0$, 1H, H5a), 4.06 (dd, 1H, $J_{H5d,H6d} = 2.0$, $J_{H6d,H6'd} = 12.8$, H6d), 4.13-4.12 (m, 3H, H6, H6, H6), 4.26 (dd, 1H, $J_{H5d,H6'd} = 4.6$, $J_{H6d,H6'd} = 12.8$, H6'd), 4.38 (m, 2H, H6, H6), 4.41 (d, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.0$, H1c), 4.42-4.48 (m, 3H, H6, H1b, H1d), 4.83 (dd, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.0$, $J_{H2c,H3c} = 9.6$, H2c), 4.84 (dd, 1H, $J_{H1d,H2d} = 8.0$, $J_{H2d,H3d} = 9.6$, H2d), 4.89 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, H2b), 5.06 (dd, 1H, $J_{H3d,H4d} = 9.8$, $J_{H4d,H5d} = 9.8$, H4d), 5.08 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 3.6$, $J_{H2a,H3a} = 10.0$, H2a), 5.10 (dd, 1H, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, H3b), 5.12 (dd, 1H, $J_{H2c,H3c} = 9.6$, $J_{H3c,H4c} = 9.8$, H3c), 5.18 (dd, 1H, $J_{H2d,H3d} = 9.6$, $J_{H3d,H4d} = 9.4$, H3d), 5.18 (dd, 1H, $J_{H2a,H3a} = 10.0$, $J_{H3a,H4a} = 9.8$, H3a), 6.51 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 3.6$, H1a).

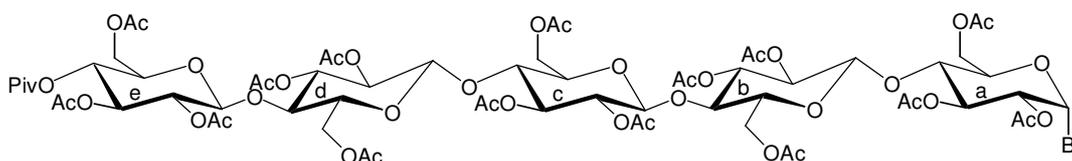
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ = 20.22, 20.22, 20.22, 20.22, 20.61, 20.61, 20.61, 20.61, 20.89, 20.89, 20.98, 20.98 (12 x OCOCH₃), 27.34 (OCOC(CH₃)₃), 38.75 (OCOC(CH₃)₃), 61.02, 61.18, 61.56, 61.88 (4 x C6), 67.86, 69.71, 69.71, 69.72, 69.93, 70.25, 70.36, 70.91, 71.61, 71.94, 72.81, 72.90, 74.89, 75.28, 76.54, 77.16 (16 x Kohlenhydrat-C), 86.19 (C1a), 101.43, 101.67, 102.94 (3 x C1), 168.80, 169.16, 169.16, 169.16, 169.23, 169.23, 169.23, 169.54, 169.98, 170.12, 170.12, 170.12 (12 x OCOCH₃), 177.68 (OCOOC(CH₃)₃).

5.3 Synthese der Verbindungen

4-O-(4-O-(4-O-(4-O-(2,3,6-Tri-O-acetyl-4-O-pivaloyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-α-D-glucopyranosylbromid (41)

3.0 g (1.85 mmol) der 4-O-(4-O-(4-O-(4-O-(2,3,6-Tri-O-acetyl-4-O-pivaloyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-1-O-pivaloyl-α/β-D-glucopyranose **32** werden entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift **E** umgesetzt. Das Produkt ist das reine α-Anomer.



Ausbeute: quantitativ, farbloser Feststoff.

$C_{65}H_{81}BrO_{41}$ (1606.282 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1627.3960 [M + Na]⁺

Gef.: 1627.3955 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

α-Anomer:

δ (ppm) = 1.13 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.95 (s, 3H, CH₃), 1.96 (s, 3H, CH₃), 1.97 (s, 3H, CH₃), 1.99 (s, 3H, CH₃), 2.01 (s, 3H, CH₃), 2.02 (s, 3H, CH₃), 2.03 (s, 3H, CH₃), 2.04 (s, 3H, CH₃), 2.08 (s, 3H, CH₃), 2.09 (s, 3H, CH₃), 2.13 (s, 3H, CH₃), 2.14 (s, 3H, CH₃), 2.14 (s, 3H, CH₃), 2.15 (s, 3H, CH₃), 3.61 (m, 4H, 5b, 5c, 5d, 5e), 3.75 (dd, 1H, $J_{H3d,H4d} = 10.0$, $J_{H4d,H5d} = 10.0$, H4d), 3.76 (dd, 1H, $J_{H3b,H4b} = 10.0$, $J_{H4b,H5b} = 9.6$, H4b), 3.78 (dd, 1H, $J_{H3a,H4a} = 10.0$, $J_{H4a,H5a} = 10.0$, H4a), 3.92 (dd, 1H, $J_{H3c,H4c} = 8.0$, $J_{H4c,H5c} = 10.0$, H4c), 4.05-4.17 (m, 6H, H5a, H6, H6, H6, H6), 4.25 (dd, 1H, $J_{H5'e,H6e} = 4.4$, $J_{H6'e,H6e} = 12.8$, H6'e), 4.38-4.48 (m, 4H, H6, H6, H6, H6), 4.50 (d, 1H, $J_{H1e,H2e} = 8.0$, H1e), 4.52 (d, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.2$, H1c), 4.54 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.4$, H1b), 4.55 (d, 1H, $J_{H1d,H2d} = 8.0$, H1d), 4.80 (dd, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.2$, $J_{H2c,H3c} =$

10.0, H2c), 4.82 (dd, 1H, $J_{H1d,H2d} = 8.0$, $J_{H2d,H3d} = 9.4$, H2d), 4.85 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.4$, $J_{H2b,H3b} = 10.0$, H2b), 4.88 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 3.6$, $J_{H2a,H3a} = 10.0$, H2a), 4.95 (dd, 1H, $J_{H1e,H2e} = 8.0$, $J_{H2e,H3e} = 9.4$, H2e), 5.07-5.16 (m, 4H, H4e, H3d, H3b, H3c), 5.18 (dd, 1H, $J_{H2e,H3e} = 9.4$, $J_{H3e,H4e} = 10.2$, H3e), 5.42 (dd, 1H, $J_{H2a,H3a} = 10.0$, $J_{H3a,H4a} = 9.8$, H3a), 6.51 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 3.6$, H1a).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3):

$\delta = 20.18, 20.18, 20.18, 20.27, 20.27, 20.27, 20.58, 20.63, 20.63, 20.63, 20.63, 20.89, 20.87, 21.02, 21.06$ (15 x OCOCH_3), 27.27 ($\text{OCOC}(\text{CH}_3)_3$), 38.83 (OCOCH_3), $61.07, 61.15, 61.19, 61.59, 61.88$ (5 x C6), $67.86, 68.06, 69.65, 69.67, 69.67, 69.88, 70.25, 70.36, 70.91, 71.64, 71.90, 72.57, 72.90, 72.93, 74.79, 75.28, 75.28, 76.54, 76.88, 77.03$ (20 x Kohlenhydrat-C), 86.32 (C1a), $101.39, 101.69, 102.84, 103.32$ (4 x C1), $168.80, 168.87, 169.16, 169.16, 169.16, 169.22, 169.28, 169.28, 169.28, 169.54, 169.99, 169.99, 170.17, 170.17, 170.17$ (15 x OCOCH_3), 176.78 ($\text{OCOC}(\text{CH}_3)_3$).

Darstellung der Methylglucoside:

Allgemeine Arbeitsvorschrift (Ansätze bis 5 g):

Variante 1 (V1):

Die Glycosylkomponente (1.0 Äquivalente) und die Alkoholkomponente (1.5 Äquivalente) werden in absoluten Dichlormethan (5 mL pro 100 mg) gelöst und zwei Stunden über gepulverten Molsieb (4 Å) gerührt. Dann wird Silbertriflat (1.5 Äquivalente) zugegeben und unter Lichtausschluss gerührt. Nach Beendigung der Reaktion (dünnschichtchromatographische Kontrolle) wird der Reaktionsansatz über Celite filtriert. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt. Das Produkt ist das reine β -Anomer.

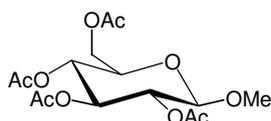
5.3 Synthese der Verbindungen

Variante 2 (V2):

Die Glycosylkomponente (1.0 Äquivalente) wird in absoluten Toluol gelöst. Es wird basisches Zinkcarbonat ($[(\text{ZnCO}_3)_2(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3]$, 1.2 Äquivalente) zugesetzt und unter Rückfluss erwärmt. Anschließend wird die Alkoholkomponente (2.0 Äquivalente) zugetropft und unter Lichtausschluss gerührt. Nach Beendigung der Reaktion (dünnenschichtchromatographische Kontrolle) wird der Reaktionsansatz über Celite filtriert. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt. Das Produkt ist das reine β -Anomer.

Glycosyldonor	Methylglucosid	Variante/Reaktionszeit [h]	Ausbeute [%]	Laufmittel [CH/EE]
38	48	V1/16	90%	3/1
39	49	V1/24	84%	2/1
40	50	V1/24	80%	1/1
41	51	V1/36	78%	1/1
46	52	V1/8	92%	5/1
47	54	V1/16	90%	3/1
38	48	V2/8	82%	3/1
39	49	V2/16	78%	2/1
40	50	V2/24	75%	1/1
46	51	V2/4	88%	5/1
47	54	V2/8	84%	3/1

Methyl-2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosid (53)

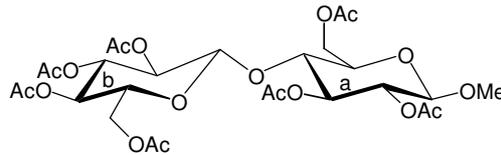


$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$ (362.329 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):Ber.: 385.1111 [M + Na]⁺Gef.: 385.1106 [M + Na]⁺**¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):**

δ (ppm) = 1.98 (s, 3H, CH₃), 2.01 (s, 3H, CH₃), 2.04 (s, 3H, CH₃), 2.09 (s, 3H, CH₃), 3.51 (s; 3H, OCH₃), 4.09 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 4.4$, $J_{H6,H6'} = 12.4$, H6'), 4.25 (ddd, 1H, $J_{H4,H5} = 9.8$, $J_{H5,H6} = 2.0$, $J_{H5,H6'} = 4.4$, H5), 4.29 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 2.0$, $J_{H6,H6'} = 12.4$, H6), 4.33 (d, 1H, $J_{H1,H2} = 8.0$, H1), 4.81 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 8.0$, $J_{H2,H3} = 10.0$, H2), 5.11 (dd, 1H, $J_{H3,H4} = 10.0$, $J_{H4,H5} = 9.8$, H4), 5.49 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 10.0$, $J_{H3,H4} = 10.0$, H3).

Methyl-4-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosid (54)

C₂₇H₃₈O₁₈ (650.580 g/mol)**Exakte Masse (MS-ESI):**Ber.: 673.1956 [M + Na]⁺Gef.: 673.1948 [M + Na]⁺**¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):**

β-Anomer:

δ (ppm) = 1.91 (s, 3H, CH₃), 1.99 (s, 3H, CH₃), 2.00 (s, 3H, CH₃), 2.01 (s, 3H, CH₃), 2.01 (s, 3H, CH₃), 2.07 (s, 3H, CH₃), 2.09 (s, 3H, CH₃), 3.44 (s, 3H, OCH₃), 3.56 (ddd, 1H, $J_{H4a,H5a} = 9.8$, $J_{H5a,H6a} = 4.8$, $J_{H5a,H6'a} = 2.0$, H5a), 3.63 (ddd, 1H, $J_{H4b,H5b} = 10.0$, $J_{H5b,H6b} = 5.0$, $J_{H5b,H6'b} = 2.0$, H5b), 3.75 (dd, 1H, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, $J_{H4a,H5a} = 9.8$, H4a), 4.00 (dd, 1H, $J_{H5a,H6a} = 4.8$, $J_{H6a,H6'a} = 12.4$, H6a), 4.07 (dd, 1H, $J_{H5b,H6'b} = 5.0$, $J_{H6b,H6'b} = 12.0$, H6'b), 4.24 (dd, 1H, $J_{H5a,H6'a} = 2.0$, $J_{H6a,H6'a} = 12.4$, H6'a), 4.36 (d,

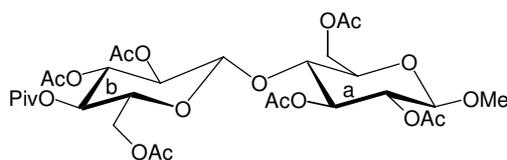
5.3 Synthese der Verbindungen

^1H , $J_{\text{H}1\text{a},\text{H}2\text{a}} = 8.0$, H1a), 4.50 (dd, 1H, $J_{\text{H}5\text{b},\text{H}6\text{b}} = 5.0$, $J_{\text{H}6\text{b},\text{H}6'\text{b}} = 12.0$, H6b), 4.52 (d, 1H, $J_{\text{H}1\text{b},\text{H}2\text{b}} = 7.8$, H1b), 4.80 (dd, 1H, $J_{\text{H}1\text{a},\text{H}2\text{a}} = 8.0$, $J_{\text{H}2\text{a},\text{H}3\text{a}} = 9.6$, H2a), 4.87 (dd, 1H, $J_{\text{H}1\text{b},\text{H}2\text{b}} = 7.8$, $J_{\text{H}2\text{b},\text{H}3\text{b}} = 9.4$, H2b), 5.03 (dd, 1H, $J_{\text{H}3\text{b},\text{H}4\text{b}} = 9.4$, $J_{\text{H}4\text{b},\text{H}5\text{b}} = 10.0$, H4b), 5.14 (dd, 1H, $J_{\text{H}2\text{b},\text{H}3\text{b}} = 9.4$, $J_{\text{H}3\text{b},\text{H}4\text{b}} = 9.4$, H3b), 5.16 (dd, 1H, $J_{\text{H}2\text{a},\text{H}3\text{a}} = 9.6$, $J_{\text{H}3\text{a},\text{H}4\text{a}} = 9.4$, H3a).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3):

$\delta = 20.50, 20.56, 20.56, 20.64, 20.73, 20.73, 20.83$ (7 x OCOCH_3), 56.91 (OCH_3), 61.60, 61.67 (2 x C6), 67.42, 71.63, 71.98, 72.35, 72.62, 72.76, 72.76, 76.56 (8 x Kohlenhydrat-C), 100.77 (C1a), 101.54 (C1b), 169.03, 169.15, 169.62, 169.87, 170.03, 170.36, 170.45, (7 x OCOCH_3).

Methyl-4-O-(2,3,6-tri-O-acetyl-4-O-pivaloyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosid (49)



$\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_{18}$ (692.660 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 715.2425 [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$

Gef.: 715.2416 [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3):

β -Anomer:

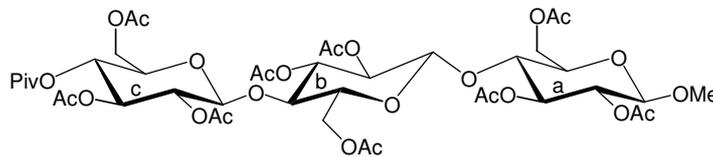
δ (ppm) = 1.14 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.96 (s, 3H, CH_3), 1.99 (s, 3H, CH_3), 2.00 (s, 3H, CH_3), 2.01 (s, 3H, CH_3), 2.07 (s, 3H, CH_3), 2.10 (s, 3H, CH_3), 3.42 (s, 3H, OCH_3), 3.56 (ddd, 1H, $J_{\text{H}4\text{a},\text{H}5\text{a}} = 9.8$, $J_{\text{H}5\text{a},\text{H}6\text{a}} = 4.8$, $J_{\text{H}5\text{a},\text{H}6'\text{a}} = 2.0$, H5a), 3.63 (ddd, 1H, $J_{\text{H}4\text{b},\text{H}5\text{b}} = 10.0$, $J_{\text{H}5\text{b},\text{H}6\text{b}} = 5.0$, $J_{\text{H}5\text{b},\text{H}6'\text{b}} = 2.0$, H5b), 3.75 (dd, 1H, $J_{\text{H}3\text{a},\text{H}4\text{a}} = 9.4$, $J_{\text{H}4\text{a},\text{H}5\text{a}} = 9.8$, H4a), 4.00 (dd, 1H, $J_{\text{H}5\text{a},\text{H}6\text{a}} = 4.8$, $J_{\text{H}6\text{a},\text{H}6'\text{a}} = 12.4$, H6a), 4.07 (dd, 1H, $J_{\text{H}5\text{b},\text{H}6'\text{b}}$

= 5.0, $J_{H6b,H6'b} = 12.0$, H6'b), 4.24 (dd, 1H, $J_{H5a,H6'a} = 2.0$, $J_{H6a,H6'a} = 12.4$, H6'a), 4.36 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, H1a), 4.50 (dd, 1H, $J_{H5b,H6b} = 5.0$, $J_{H6b,H6'b} = 12.0$, H6b), 4.52 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 7.8$, H1b), 4.80 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, $J_{H2a,H3a} = 9.6$, H2a), 4.87 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 7.8$, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, H2b), 5.03 (dd, 1H, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, $J_{H4b,H5b} = 10.0$, H4b), 5.14 (dd, 1H, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, H3b), 5.16 (dd, 1H, $J_{H2a,H3a} = 9.6$, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, H3a).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3):

$\delta = 20.52, 20.53, 20.53, 20.68, 20.68, 20.83$ (6 x OCOCH_3), 26.90 ($\text{OCOC}(\text{CH}_3)_3$), 38.85 ($\text{OCO}(\text{CH}_3)_3$), 56.95 (OCH_3), 61.54, 61.60 (2 x C6), 67.44, 71.62, 71.95, 72.32, 72.62, 72.76, 72.76, 76.51 (8 x Kohlenhydrat-C), 100.83 (C1a), 101.50 (C1b), 169.06, 169.64, 169.84, 169.97, 170.31, 170.40, (6 x OCOCH_3), 176.70 ($\text{OCO}(\text{CH}_3)_3$).

Methyl-4-O-(4-O-(2,3,6-tri-O-acetyl-4-O-pivaloyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosid (50)



$\text{C}_{42}\text{H}_{60}\text{O}_{26}$ (980.910 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1003.3271 $[\text{M} + \text{Na}]^+$

Gef.: 1003.3264 $[\text{M} + \text{Na}]^+$

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3):

β -Anomer:

δ (ppm) = 1.09 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.90 (s, 3H, CH_3), 1.95 (s, 3H, CH_3), 1.97 (s, 3H, CH_3), 1.98 (s, 3H, CH_3), 2.03 (s, 3H, CH_3), 2.05 (s, 3H, CH_3), 2.08 (s, 3H, CH_3), 2.10 (s, 3H, CH_3), 2.12 (s, 3H, CH_3), 3.42 (s, 3H, OCH_3), 3.56 (m, 2H, 5b, 5c), 3.60 (ddd,

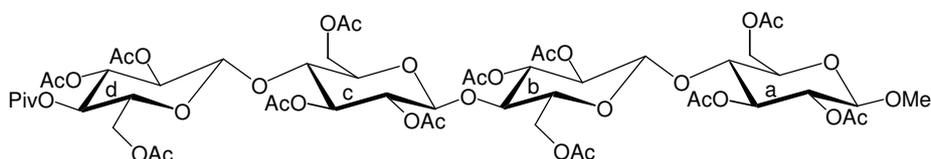
5.3 Synthese der Verbindungen

^1H , $J_{\text{H}3\text{a},\text{H}4\text{a}} = 9.8$, $J_{\text{H}4\text{a},\text{H}5\text{a}} = 2.0$, $J_{\text{H}4\text{a},\text{H}5\text{a}} = 4.6$, H5a), 3.71 (dd, 1H, $J_{\text{H}3\text{a},\text{H}4\text{a}} = 9.4$, $J_{\text{H}4\text{a},\text{H}5\text{a}} = 9.8$, H4a), 3.72 (dd, 1H, $J_{\text{H}3\text{b},\text{H}4\text{b}} = 9.4$, $J_{\text{H}4\text{b},\text{H}5\text{b}} = 9.8$, H4b), 3.99 (dd, 1H, $J_{\text{H}5\text{c},\text{H}6\text{c}} = 2.0$, $J_{\text{H}6\text{c},\text{H}6'\text{c}} = 12.4$, H6c), 4.05 (dd, 1H, $J_{\text{H}5\text{b},\text{H}6'\text{b}} = 4.6$, $J_{\text{H}6\text{b},\text{H}6'\text{b}} = 12.4$, H6'b), 4.07 (dd, 1H, $J_{\text{H}5\text{a},\text{H}6'\text{a}} = 4.6$, $J_{\text{H}6\text{a},\text{H}6'\text{a}} = 12.0$, H6'a), 4.20 (dd, 1H, $J_{\text{H}5\text{c},\text{H}6'\text{c}} = 4.8$, $J_{\text{H}6\text{c},\text{H}6'\text{c}} = 12.4$, H6'c), 4.33 (d, 1H, $J_{\text{H}1\text{a},\text{H}2\text{a}} = 8.0$, H1a), 4.36 (dd, 1H, $J_{\text{H}5\text{b},\text{H}6\text{b}} = 2.0$, $J_{\text{H}6\text{b},\text{H}6\text{b}} = 12.4$, H6b), 4.46 (d, 1H, $J_{\text{H}1\text{b},\text{H}2\text{b}} = 8.0$, H1b), 4.46 (d, 1H, $J_{\text{H}1\text{c},\text{H}2\text{c}} = 8.0$, H1c), 4.48 (dd, 1H, $J_{\text{H}5\text{a},\text{H}6\text{a}} = 2.0$, $J_{\text{H}6\text{a},\text{H}6\text{a}} = 12.0$, H6a), 4.79 (dd, 1H, $J_{\text{H}1\text{c},\text{H}2\text{c}} = 8.0$, $J_{\text{H}2\text{c},\text{H}3\text{c}} = 9.4$, H2c), 4.82 (dd, 1H, $J_{\text{H}1\text{a},\text{H}2\text{a}} = 8.0$, $J_{\text{H}2\text{a},\text{H}3\text{a}} = 9.4$, H2a), 4.84 (dd, 1H, $J_{\text{H}1\text{b},\text{H}2\text{b}} = 8.0$, $J_{\text{H}2\text{b},\text{H}3\text{b}} = 9.0$, H2b), 5.01 (dd, 1H, $J_{\text{H}3\text{c},\text{H}4\text{c}} = 9.4$, $J_{\text{H}4\text{c},\text{H}5\text{c}} = 10.0$, H4c), 5.08 (dd, 1H, $J_{\text{H}2\text{b},\text{H}3\text{b}} = 9.0$, $J_{\text{H}3\text{b},\text{H}4\text{b}} = 9.4$, H3b), 5.13 (dd, 1H, $J_{\text{H}2\text{c},\text{H}3\text{c}} = 9.4$, $J_{\text{H}3\text{c},\text{H}4\text{c}} = 9.4$, H3c), 5.14 (dd, 1H, $J_{\text{H}2\text{a},\text{H}3\text{a}} = 9.4$, $J_{\text{H}3\text{a},\text{H}4\text{a}} = 9.4$, H3a).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3):

$\delta = 20.44$, 20.44, 20.44, 20.59, 20.59, 20.59, 20.78, 20.93, 20.93 (9 x OCOCH_3), 27.36 ($\text{OCOC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 38.76 ($\text{OCO}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 56.78 (OCH_3), 61.11, 61.53, 61.78 (3 x C6), 68.06, 69.67, 69.72, 69.89, 70.21, 70.93, 71.61, 71.94, 72.81, 72.90, 75.25, 77.05 (12 x Kohlenhydrat-C), 100.44 (C1a), 101.73, 102.76 (2 x C1), 168.90, 169.10, 169.10, 169.23, 169.23, 169.23, 169.98, 170.15, 170.22 (9 x OCOCH_3), 177.11 ($\text{OCO}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$).

Methyl-4-O-(4-O-(4-O-(2,3,6-tri-O-acetyl-4-O-pivaloyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosid (51)



$\text{C}_{54}\text{H}_{76}\text{O}_{34}$ (1269.161 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):Ber.: 1291.4116 [M + Na]⁺Gef.: 1291.4109 [M + Na]⁺**¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):**

β-Anomer:

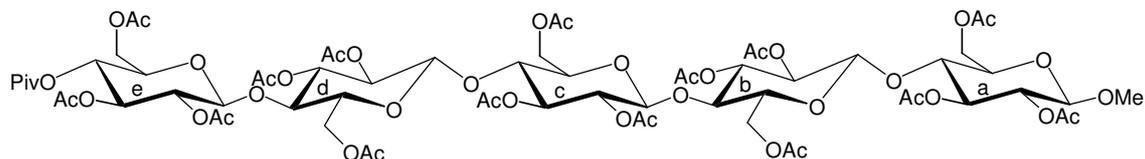
δ (ppm) = 1.15 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.95 (s, 3H, CH₃), 1.97 (s, 3H, CH₃), 2.00 (s, 3H, CH₃), 2.01 (s, 3H, CH₃), 2.02 (s, 3H, CH₃), 2.03 (s, 3H, CH₃), 2.03 (s, 3H, CH₃), 2.08 (s, 3H, CH₃), 2.08 (s, 3H, CH₃), 2.15 (s, 3H, CH₃), 2.16 (s, 3H, CH₃), 2.18 (s, 3H, CH₃), 3.44 (s, 3H, OCH₃), 3.59 (m, 3H, 5b, 5c, 5d), 3.75 (dd, 1H, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, $J_{H4b,H5b} = 9.6$, H4b), 3.76 (dd, 1H, $J_{H3c,H4c} = 9.4$, $J_{H4c,H5c} = 9.6$, H4c), 3.82 (dd, 1H, $J_{H3a,H4a} = 9.8$, $J_{H4a,H5a} = 9.4$, H4a), 4.02 (ddd, $J_{H4a,H5a} = 9.4$, $J_{H5a,H6a} = 4.4$, $J_{H5a,H6'a} = 2.0$, 1H, H5a), 4.06 (dd, 1H, $J_{H5d,H6d} = 2.0$, $J_{H6d,H6'd} = 12.8$, H6d), 4.11-4.12 (m, 3H, H6, H6, H6), 4.26 (dd, 1H, $J_{H5d,H6'd} = 4.6$, $J_{H6d,H6'd} = 12.8$, H6'd), 4.32 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, H1a), 4.36 (m, 2H, H6, H6), 4.41 (d, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.0$, H1c), 4.42-4.48 (m, 3H, H6, H1b, H1d), 4.83 (dd, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.0$, $J_{H2c,H3c} = 9.6$, H2c), 4.84 (dd, 1H, $J_{H1d,H2d} = 8.0$, $J_{H2d,H3d} = 9.6$, H2d), 4.89 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, H2b), 5.06 (dd, 1H, $J_{H3d,H4d} = 9.8$, $J_{H4d,H5d} = 9.8$, H4d), 5.07 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, $J_{H2a,H3a} = 10.0$, H2a), 5.10 (dd, 1H, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, H3b), 5.12 (dd, 1H, $J_{H2c,H3c} = 9.6$, $J_{H3c,H4c} = 9.8$, H3c), 5.12 (dd, 1H, $J_{H2d,H3d} = 9.6$, $J_{H3d,H4d} = 9.4$, H3d), 5.14 (dd, 1H, $J_{H2a,H3a} = 10.0$, $J_{H3a,H4a} = 9.8$, H3a).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ = 20.20, 20.20, 20.25, 20.28, 20.61, 20.61, 20.67, 20.69, 20.89, 20.93, 20.98, 20.98 (12 x OCOCH₃), 27.44 (OCOC(CH₃)₃), 38.73 (OCOC(CH₃)₃), 56.90 (OCH₃), 61.02, 61.18, 61.56, 61.88 (4 x C₆), 67.86, 69.71, 69.71, 69.72, 69.93, 70.25, 70.36, 70.91, 71.61, 71.94, 72.81, 72.90, 74.89, 75.28, 76.54, 77.16 (16 x Kohlenhydrat-C), 100.07 (C1a), 101.76, 101.99, 102.90 (3 x C1), 168.80, 169.12, 169.12, 169.12, 169.23, 169.23, 169.25, 169.44, 169.98, 170.12, 170.11, 170.16 (12 x OCOCH₃), 177.77 (OCO(CH₃)₃).

5.3 Synthese der Verbindungen

Methyl-4-O-(4-O-(4-O-(4-O-(2,3,6-tri-O-acetyl-4-O-pivaloyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosid (52)



$C_{66}H_{84}O_{42}$ (1557.412 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1579.4961 [M + Na]⁺

Gef.: 1579.4954 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

β-Anomer:

δ (ppm) = 1.12 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.93 (s, 3H, CH₃), 1.94 (s, 3H, CH₃), 1.94 (s, 3H, CH₃), 1.96 (s, 3H, CH₃), 1.98 (s, 3H, CH₃), 1.99 (s, 3H, CH₃), 2.01 (s, 3H, CH₃), 2.03 (s, 3H, CH₃), 2.03 (s, 3H, CH₃), 2.08 (s, 3H, CH₃), 2.09 (s, 3H, CH₃), 2.11 (s, 3H, CH₃), 2.12 (s, 3H, CH₃), 2.12 (s, 3H, CH₃), 2.13 (s, 3H, CH₃), 3.45 (s, 3H, OCH₃), 3.53 (ddd, $J_{H4,H5} = 9.8$, $J_{H5,H6} = 1.4$, $J_{H5,H6'} = 3.6$, 1H, H5), 3.54 (ddd, $J_{H4,H5} = 10.0$, $J_{H5,H6} = 2.2$, $J_{H5,H6'} = 5.0$, 1H, H5), 3.56 (ddd, $J_{H4,H5} = 9.8$, $J_{H5,H6} = 2.6$, $J_{H5,H6'} = 5.0$, 1H, H5), 3.56 (ddd, $J_{H4,H5} = 9.8$, $J_{H5,H6} = 2.6$, $J_{H5,H6'} = 5.0$, 1H, H5), 3.62 (ddd, $J_{H4,H5} = 9.8$, $J_{H5,H6} = 2.6$, $J_{H5,H6'} = 5.0$, 1H, H5), 3.70 (dd, 1H, $J_{H3,H4} = 9.0$, $J_{H4,H5} = 9.8$, H4), 3.70 (dd, 1H, $J_{H3,H4} = 9.8$, $J_{H4,H5} = 9.4$, H4), 3.73 (dd, 1H, $J_{H3,H4} = 9.8$, $J_{H4,H5} = 9.0$, H4), 3.74 (dd, 1H, $J_{H3,H4} = 9.8$, $J_{H4,H5} = 9.0$, H4), 3.98-4.15 (m, 5H, H6, H6, H6, H6, H6), 4.23 (dd, 1H, $J_{H5',H6} = 4.8$, $J_{H6',H6} = 12.4$, H6'), 4.32-4.52 (m, 4H, H6, H6, H6, H6), 4.33 (d, 1H, $J_{H1,H2} = 8.0$, H1), 4.43 (d, 1H, $J_{H1,H2} = 8.0$, H1), 4.44 (d, 1H, $J_{H1,H2} = 8.0$, H1), 4.47 (d, 1H, $J_{H1,H2} = 8.0$, H1), 4.48 (d, 1H, $J_{H1,H2} = 8.0$, H1), 4.78 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 8.0$, $J_{H2,H3} = 9.4$, H2), 4.80 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 8.0$, $J_{H2,H3} = 9.4$, H2), 4.80 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 8.0$, $J_{H2,H3} = 9.4$, H2), 4.85 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 8.0$, $J_{H2,H3} = 9.4$, H2), 4.86 (dd, 1H, $J_{H1e,H2e} = 8.0$, $J_{H2,H3} = 9.0$, H2), 5.04 (dd, 1H, $J_{H3e,H4e} = 9.8$, $J_{H4e,H5e} = 9.8$,

H4e), 5.06 (dd, 1H, $J_{H_2,H_3} = 9.0$, $J_{H_3,H_4} = 9.8$, H3), 5.07 (dd, 1H, $J_{H_2,H_3} = 9.0$, $J_{H_3,H_4} = 9.0$, H3), 5.08 (dd, 1H, $J_{H_2,H_3} = 9.0$, $J_{H_3,H_4} = 9.0$, H3), 5.14 (dd, 1H, $J_{H_2,H_3} = 9.4$, $J_{H_3,H_4} = 9.4$, H3), 5.16 (dd, 1H, $J_{H_2,H_3} = 9.4$, $J_{H_3,H_4} = 9.4$, H3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3):

$\delta = 20.18, 20.18, 20.18, 20.27, 20.27, 20.27, 20.58, 20.63, 20.63, 20.63, 20.63, 20.89, 20.87, 21.02, 21.06$ (15 x OCOCH_3), 27.27 ($\text{OCOC}(\text{CH}_3)_3$), 38.83 ($\text{OCO}(\text{CH}_3)_3$), 56.39 (OCH_3), $61.02, 61.23, 61.34, 61.59, 61.88$ (5 x C6), $67.86, 67.96, 68.04, 69.12, 69.67, 69.88, 70.25, 70.36, 70.91, 71.64, 71.90, 72.57, 72.90, 72.93, 74.79, 75.28, 75.28, 76.54, 76.89, 77.01$ (20 x Kohlenhydrat-C), 100.38 (C1a), $101.39, 101.69, 102.84, 103.32$ (4 x C1), $168.80, 168.87, 169.17, 169.17, 169.17, 169.22, 169.28, 169.28, 169.28, 169.54, 169.96, 170.10, 170.17, 170.20, 170.23$ (15 x OCOCH_3), 176.83 ($\text{OCOC}(\text{CH}_3)_3$).

Darstellung der 4-Methoxyphenolglucoside:

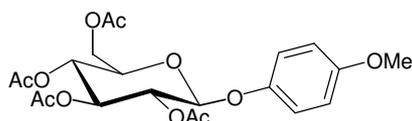
Allgemeine Arbeitsvorschrift (bis 2 g):

Die Glycosylkomponente (1.0 Äquivalente) und die Alkoholkomponente (1.5 Äquivalente) werden in absoluten Dichlormethan (5 mL pro 100 mg) gelöst und zwei Stunden über gepulverten Molsieb (4 A) gerührt. Dann wird Silbertriflat (1.5 Äquivalente) und *sym*-Collidin (1.5 Äquivalente) zugegeben und unter Lichtausschluss gerührt. Nach Beendigung der Reaktion (dünnschichtchromatographische Kontrolle) wird der Reaktionsansatz über Celite filtriert. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt. Das Produkt ist das reine β -Anomer.

5.3 Synthese der Verbindungen

4-Methoxyphenyl-2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosid (59)

Das 2,3,4,6-Tetra-O-acetyl- α -D-glucopyranosylbromid **46** wird nach der allgemeinen Vorschrift umgesetzt. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgt mit CH/EE 5/1.



Ausbeute: 90%, farbloser Feststoff.

$C_{21}H_{26}O_{11}$ (454.425 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 477.1373 [M + Na]⁺

Gef.: 477.1361 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 1.99 (s, 3H, CH₃), 2.03 (s, 3H, CH₃), 2.04 (s, 3H, CH₃), 2.07 (s, 3H, CH₃), 3.73 (s; 3H, OCH₃), 4.09 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 4.4$, $J_{H6,H6'} = 12.4$, H6'), 4.25 (ddd, 1H, $J_{H4,H5} = 9.8$, $J_{H5,H6} = 2.0$, $J_{H5,H6'} = 4.4$, H5), 4.32 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 2.0$, $J_{H6,H6'} = 12.4$, H6), 4.51 (d, 1H, $J_{H1,H2} = 8.4$, H1), 4.80 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 8.4$, $J_{H2,H3} = 10.4$, H2), 5.14 (dd, 1H, $J_{H3,H4} = 10.0$, $J_{H4,H5} = 9.8$, H4), 5.43 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 10.4$, $J_{H3,H4} = 10.0$, H3), 6.78-7.00 (m, 4H, arom. H).

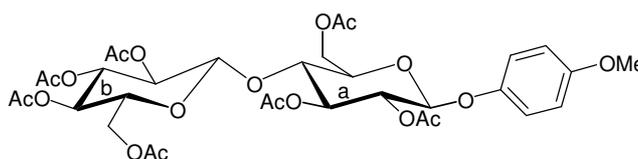
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ = 20.42, 20.47, 20.47, 20.77 (4 x OCOCH₃), 55.54 (OCH₃), 61.11, (C6), 67.89, 69.63, 72.79, 76.72 (4 x Kohlenhydrat-C), 101.32 (C1), 114.47, 114.47, 118.59, 118.68 (4 x CH, *p*-Anisyl), 151.52, 155.26 (2 x C_{qu.}, *p*-Anisyl), 168.59, 168.71, 170.18, 170.43 (4 x OCCOCH₃).

4-Methoxyphenyl-4-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosid (54)

Variante 1:

Das 4-*O*-(2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-*O*-acetyl- α -D-glucopyranosylbromid **47** wird nach der allgemeinen Vorschrift umgesetzt. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgt mit CH/EE 3/1.



Ausbeute: 82%, farbloser Feststoff.

Variante 2:

500 mg (0.77 mmol) 4-*O*-(2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-*O*-acetyl- α -D-glucopyranosylbromid **47** werden in Acetonitril gelöst und mit 477 mg (3.84 mmol) *p*-Methoxyphenol sowie 884 mg (7.7 mmol) Diisopropylethylamin versetzt. Nach erfolgter dünnschichtchromatographischer Kontrolle wird der Ansatz eingengt, mit Xylol codestilliert und säulenchromatographisch gereinigt.

Ausbeute: 11%, farbloser Feststoff.

$C_{33}H_{42}O_{19}$ (742.675 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 765.2218 [M + Na]⁺

Gef.: 765.2206 [M + Na]⁺

5.3 Synthese der Verbindungen

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

β-Anomer:

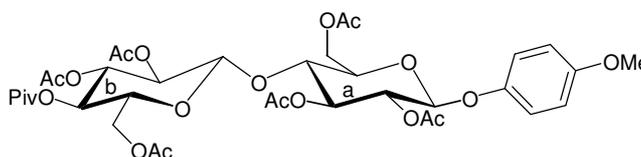
δ (ppm) = 1.98 (s, 3H, CH₃), 2.01 (s, 3H, CH₃), 2.03 (s, 3H, CH₃), 2.04 (s, 3H, CH₃), 2.06 (s, 3H, CH₃), 2.07 (s, 3H, CH₃), 2.11 (s, 3H, CH₃), 3.68 (ddd, 1H, $J_{H4a,H5a} = 10.0$, $J_{H5a,H6a} = 4.4$, $J_{H5a,H6'a} = 2.4$, H5a), 3.72 (ddd, 1H, $J_{H4b,H5b} = 10.0$, $J_{H5b,H6b} = 3.6$, $J_{H5b,H6'b} = 2.0$, H5b), 3.77 (s, 3H, OCH₃), 3.86 (dd, 1H, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, $J_{H4a,H5a} = 10.0$, H4a), 4.06 (dd, 1H, $J_{H5b,H6b} = 2.0$, $J_{H6b,H6'b} = 12.4$, H6b), 4.12 (dd, 1H, $J_{H5a,H6a} = 5.6$, $J_{H6a,H6'a} = 12.0$, H6a), 4.37 (dd, 1H, $J_{H5b,H6'b} = 4.4$, $J_{H6b,H6'b} = 12.4$, H6'b), 4.52 (dd, 1H, $J_{H5a,H6'a} = 2.4$, $J_{H6a,H6'a} = 12.0$, H6'a), 4.54 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, H1a), 4.81 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b), 4.93 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, $J_{H2a,H3a} = 9.2$, H2a), 5.07 (dd, 1H, $J_{H3b,H4b} = 9.6$, $J_{H4b,H5b} = 10.0$, H4b), 5.14 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, H2b), 5.15 (dd, 1H, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, H3b), 5.16 (dd, 1H, $J_{H2a,H3a} = 9.4$, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, H3a), 6.80-7.00 (m, 4H, arom. H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ = 20.48, 20.56, 20.56, 20.64, 20.71, 20.71, 20.84 (7 x OCOCH₃), 55.56 (OCH₃), 61.60, 61.67 (2 x C₆), 67.42, 71.63, 71.98, 72.35, 72.62, 72.76, 72.76, 76.56 (8 x Kohlenhydrat-C), 100.56 (C1a), 101.54 (C1b), 114.23, 114.33, 118.54, 118.78 (4 x CH, *p*-Anisyl), 151.48, 155.33 (2 x C_{qu.}, *p*-Anisyl), 169.01, 169.15, 169.62, 169.87, 170.03, 170.33, 170.49, (7 x OCOCH₃).

4-Methoxyphenyl-4-O-(2,3,6-tri-O-acetyl-4-O-pivaloyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosid (56)

Das 4-O-(2,3,6-Tri-O-acetyl-4-O-pivaloyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-α-D-glucopyranosylbromid **38** wird nach der allgemeinen Vorschrift umgesetzt. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgt mit CH/EE 2/1.



Ausbeute: 81%, farbloser Feststoff.

$C_{36}H_{48}O_{19}$ (784.755 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 807.2688 [M + Na]⁺

Gef.: 807.2699 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

β-Anomer:

δ (ppm) = 1.12 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.99 (s, 3H, CH₃), 2.01 (s, 3H, CH₃), 2.04 (s, 3H, CH₃), 2.06 (s, 3H, CH₃), 2.09 (s, 3H, CH₃), 2.11 (s, 3H, CH₃), 3.68 (ddd, 1H, $J_{H4a,H5a} = 10.0$, $J_{H5a,H6a} = 4.4$, $J_{H5a,H6'a} = 2.4$, H5a), 3.72 (ddd, 1H, $J_{H4b,H5b} = 10.0$, $J_{H5b,H6b} = 3.6$, $J_{H5b,H6'b} = 2.0$, H5b), 3.77 (s, 3H, OCH₃), 3.86 (dd, 1H, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, $J_{H4a,H5a} = 10.0$, H4a), 4.06 (dd, 1H, $J_{H5b,H6b} = 2.0$, $J_{H6b,H6'b} = 12.4$, H6b), 4.12 (dd, 1H, $J_{H5a,H6a} = 5.6$, $J_{H6a,H6'a} = 12.0$, H6a), 4.35 (dd, 1H, $J_{H5b,H6'b} = 4.4$, $J_{H6b,H6'b} = 12.4$, H6'b), 4.50 (dd, 1H, $J_{H5a,H6'a} = 2.4$, $J_{H6a,H6'a} = 12.0$, H6'a), 4.54 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, H1a), 4.81 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b), 4.93 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, $J_{H2a,H3a} = 9.2$, H2a), 5.07 (dd, 1H, $J_{H3b,H4b} = 9.6$, $J_{H4b,H5b} = 10.0$, H4b), 5.14 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, H2b), 5.14 (dd, 1H, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, H3b), 5.16 (dd, 1H, $J_{H2a,H3a} = 9.4$, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, H3a), 6.82-7.01 (m, 4H, arom. H).

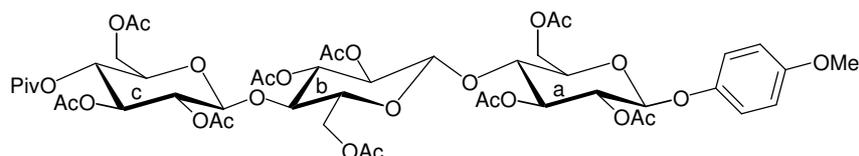
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ = 20.43, 20.53, 20.53, 20.67, 20.67, 20.88 (6 x OCOCH₃), 26.90 (OCOC(CH₃)₃), 38.85 (OCOC(CH₃)₃), 55.75 (OCH₃), 61.54, 61.60 (2 x C₆), 67.44, 71.62, 71.95, 72.32, 72.62, 72.76, 72.76, 76.51 (8 x Kohlenhydrat-C), 100.83 (C1a), 101.50 (C1b), 114.17, 114.25, 118.56, 118.78 (4 x CH, *p*-Anisyl), 151.44, 155.38 (2 x C_{qu.}, *p*-Anisyl), 169.06, 169.62, 169.74, 169.94, 170.27, 170.31, (6 x OCOCH₃), 176.62 (OCO(CH₃)₃).

5.3 Synthese der Verbindungen

4-Methoxyphenyl-4-O-(4-O-(2,3,6-tri-O-acetyl-4-O-pivaloyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosid (57)

Das 4-O-(4-O-(2,3,6-Tri-O-acetyl-4-O-pivaloyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-α-D-glucopyranosylbromid **39** wird nach der allgemeinen Vorschrift umgesetzt. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgt mit CH/EE 1/1.



Ausbeute: 18%, farbloser Feststoff.

$C_{48}H_{64}O_{27}$ (1073.001 g/mol)

Ber.: C 53.73% H 6.01%

Gef.: C 53.61% H 5.89%

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1095.3533 [M + Na]⁺

Gef.: 1095.3551 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

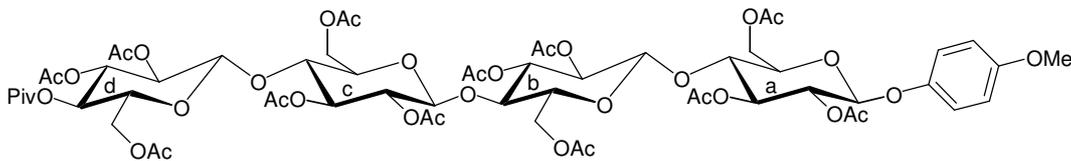
β-Anomer:

δ (ppm) = 1.11 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.93 (s, 3H, CH₃), 1.95 (s, 3H, CH₃), 1.97 (s, 3H, CH₃), 1.98 (s, 3H, CH₃), 2.03 (s, 3H, CH₃), 2.05 (s, 3H, CH₃), 2.08 (s, 3H, CH₃), 2.10 (s, 3H, CH₃), 2.12 (s, 3H, CH₃), 3.59 (m, 2H, 5b, 5c), 3.62 (ddd, 1H, $J_{H3a,H4a} = 9.8$, $J_{H4a,H5a} = 2.0$, $J_{H4a,H5a} = 4.6$, H5a), 3.73 (dd, 1H, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, $J_{H4a,H5a} = 9.8$, H4a), 3.75 (dd, 1H, $J_{H3b,H4b} = 9.0$, $J_{H4b,H5b} = 9.8$, H4b), 3.78 (s, 3H, OCH₃), 4.04 (dd, 1H, $J_{H5c,H6c} = 2.4$, $J_{H6c,H6'c} = 12.0$, H6c), 4.08 (dd, 1H, $J_{H5b,H6'b} = 4.8$, $J_{H6b,H6'b} = 12.4$, H6'b), 4.09 (dd, 1H, $J_{H5a,H6'a} = 4.6$, $J_{H6a,H6'a} = 12.0$, H6'a), 4.25 (dd, 1H, $J_{H5c,H6'c} = 4.8$, $J_{H6c,H6'c} = 12.0$, H6'c), 4.36 (dd, 1H, $J_{H5b,H6b} = 2.4$, $J_{H6b,H6b} = 12.4$, H6b), 4.48 (dd, 1H, $J_{H5a,H6a} = 2.0$, $J_{H6a,H6a} = 12.0$, H6a), 4.52 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 7.8$, H1b), 4.53 (d, 1H,

$J_{H1c,H2c} = 8.0$, H1c), 4.53 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, H1a), 4.79 (dd, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.0$, $J_{H2c,H3c} = 9.4$, H2c), 4.82 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, $J_{H2a,H3a} = 9.4$, H2a), 4.84 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 7.8$, $J_{H2b,H3b} = 9.0$, H2b), 5.01 (dd, 1H, $J_{H3c,H4c} = 9.4$, $J_{H4c,H5c} = 10.0$, H4c), 5.08 (dd, 1H, $J_{H2b,H3b} = 9.0$, $J_{H3b,H4b} = 9.0$, H3b), 5.13 (dd, 1H, $J_{H2c,H3c} = 9.4$, $J_{H3c,H4c} = 9.4$, H3c), 5.14 (dd, 1H, $J_{H2a,H3a} = 9.4$, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, H3a), 6.79-6.97 (m, 4H, arom. H).

4-Methoxyphenyl-4-O-(4-O-(4-O-(2,3,6-tri-O-acetyl-4-O-pivaloyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosid (58)

Das 4-O-(4-O-(4-O-(2,3,6-Tri-O-acetyl-4-O-pivaloyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- α -D-glucopyranosylbromid **40** wird nach der allgemeinen Vorschrift umgesetzt. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgt mit CH/EE 1/2.



Ausbeute: 2%, farbloser Sirup.

$C_{60}H_{80}O_{35}$ (1361.256 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1383.4378 [M + Na]⁺

Gef.: 1383.4397 [M + Na]⁺

5.3 Synthese der Verbindungen

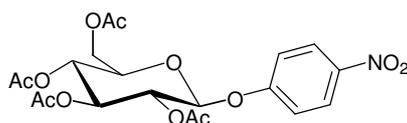
Darstellung der 4-Nitrophenolglucoside:

Allgemeine Arbeitsvorschrift (bis 5 g):

Die Glycosylkomponente (1 Äquivalent) wird im absoluten Acetonitril gelöst. Es werden 10 Äquivalente Diisopropylethylamin und 8 Äquivalente 4-Nitrophenol zugegeben. Es wird 3 Tage bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Nach erfolgter dünnenschichtchromatographischer Kontrolle wird der Ansatz eingeeengt, mit Xylol oder Toluol codestilliert und aufgereinigt.

4-Nitrophenyl-2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosid (67)

Das 2,3,4,6-Tetra-O-acetyl- α -D-glucopyranosylbromid **46** wird nach der allgemeinen Vorschrift umgesetzt. Das Rohprodukt wird mit kaltem Ethanol gewaschen.



Ausbeute: 75%, gelblicher Feststoff.

$C_{32}H_{39}NO_{20}$ (469.396 g/mol)

Ber.: C 51.18% H 4.94%, N 2.98%

Gef.: C 51.03% H 4.81%, N 3.11%

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 492.1118 [M + Na]⁺

Gef.: 492.1131 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 2.02 (s, 3H, CH₃), 2.04 (s, 3H, CH₃), 2.04 (s, 3H, CH₃), 2.07 (s, 3H, CH₃), 3.67 (ddd, 1H, $J_{H_4,H_5} = 10.0$, $J_{H_5,H_6} = 2.0$, $J_{H_5,H_6'} = 4.8$, H5), 4.09 (dd, 1H, $J_{H_5,H_6} = 4.8$, $J_{H_6,H_6'} = 12.4$, H6'), 4.32 (dd, 1H, $J_{H_5,H_6} = 2.0$, $J_{H_6,H_6'} = 12.4$, H6), 4.52 (d, 1H, $J_{H_1,H_2} = 9.4$, H1), 4.80 (dd, 1H, $J_{H_1,H_2} = 9.4$, $J_{H_2,H_3} = 10.4$, H2), 5.14 (dd, 1H, $J_{H_3,H_4} = 8.8$, J_{H_4,H_5}

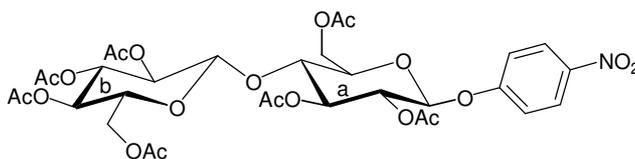
= 10.0, H4), 5.43 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 10.4$, $J_{H3,H4} = 8.8$, H3), 7.00-7.06 (m, 2H, arom. H), 8.16-8.20 (m, 2H, arom. H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3):

$\delta = 20.48, 20.56, 20.56, 20.64$ (4 x OCOCH_3), 61.34 (C6), 69.89, 71.53, 71.78, 72.76, (4 x Kohlenhydrat-C), 100.78 (C1a), 116.53, 116.83, 124.54, 125.03 (4 x CH, *p*Np), 141.26, 150.13 (2 x $\text{C}_{\text{qu.}}$, *p*Np), 169.21, 169.33, 169.72, 169.95 (4 x OCOCH_3).

4-Nitrophenyl-4-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosid (68)

Das 4-*O*-(2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-*O*-acetyl- α -D-glucopyranosylbromid **47** wird nach der allgemeinen Vorschrift umgesetzt. Das Rohprodukt wird mit kaltem Ethanol gewaschen.



Ausbeute: 75%, gelblicher Feststoff.

$\text{C}_{32}\text{H}_{39}\text{NO}_{20}$ (757.6468 g/mol)

Ber.: C 50.73% H 5.19%, N 1.85%

Gef.: C 50.61% H 5.12%, N 2.00%

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 780.1950 $[\text{M} + \text{Na}]^+$

Gef.: 780.1958 $[\text{M} + \text{Na}]^+$

5.3 Synthese der Verbindungen

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

β-Anomer:

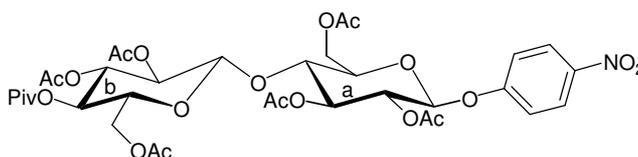
δ (ppm) = 1.98 (s, 3H, CH₃), 2.00 (s, 3H, CH₃), 2.03 (s, 3H, CH₃), 2.04 (s, 3H, CH₃), 2.04 (s, 3H, CH₃), 2.07 (s, 3H, CH₃), 2.08 (s, 3H, CH₃), 3.67 (ddd, 1H, $J_{H4a,H5a} = 10.0$, $J_{H5a,H6a} = 4.4$, $J_{H5a,H6'a} = 2.4$, H5a), 3.79 (ddd, 1H, $J_{H4b,H5b} = 10.0$, $J_{H5b,H6b} = 3.6$, $J_{H5b,H6'b} = 2.0$, H5b), 3.82 (dd, 1H, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, $J_{H4a,H5a} = 10.0$, H4a), 4.06 (dd, 1H, $J_{H5b,H6b} = 2.0$, $J_{H6b,H6'b} = 12.4$, H6b), 4.12 (dd, 1H, $J_{H5a,H6a} = 5.6$, $J_{H6a,H6'a} = 12.0$, H6a), 4.37 (dd, 1H, $J_{H5b,H6'b} = 4.4$, $J_{H6b,H6'b} = 12.4$, H6'b), 4.52 (dd, 1H, $J_{H5a,H6'a} = 2.4$, $J_{H6a,H6'a} = 12.0$, H6'a), 4.54 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 9.6$, H1a), 4.92 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b), 4.96 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 9.6$, $J_{H2a,H3a} = 9.0$, H2a), 5.07 (dd, 1H, $J_{H3b,H4b} = 9.6$, $J_{H4b,H5b} = 10.0$, H4b), 5.14 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, H2b), 5.11 (dd, 1H, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, H3b), 5.18 (dd, 1H, $J_{H2a,H3a} = 9.0$, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, H3a), 7.00-7.06 (m, 2H, arom. H), 8.16-8.20 (m, 2H, arom. H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ = 20.45, 20.46, 20.56, 20.67, 20.74, 20.74, 20.84 (7 x OCOCH₃), 61.56, 61.67 (2 x C6), 67.32, 71.69, 72.11, 72.45, 72.62, 72.76, 72.86, 76.56 (8 x Kohlenhydrat-C), 100.26 (C1a), 101.84 (C1b), 117.13, 117.54, 125.65, 125.78 (4 x CH, pNp), 141.48, 150.38 (2 x C_{qu.}, pNp), 169.23, 169.23, 169.64, 169.97, 170.13, 170.36, 171.45, (7 x OCOCH₃).

4-Nitrophenyl-4-O-(2,3,6-tri-O-acetyl-4-O-pivaloyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosid (63)

Das 4-O-(2,3,6-Tri-O-acetyl-4-O-pivaloyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-α-D-glucopyranosylbromid **38** wird nach der allgemeinen Vorschrift umgesetzt. Das Rohprodukt wird mit kaltem Ethanol gewaschen.



Ausbeute: 74%, gelblicher Feststoff.

$C_{35}H_{45}NO_{20}$ (799.727 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 822.2433 [M + Na]⁺

Gef.: 822.2420 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

β-Anomer:

δ (ppm) = 1.17 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.99 (s, 3H, CH₃), 2.03 (s, 3H, CH₃), 2.04 (s, 3H, CH₃), 2.04 (s, 3H, CH₃), 2.09 (s, 3H, CH₃), 2.08 (s, 3H, CH₃), 3.67 (ddd, 1H, $J_{H4a,H5a} = 10.0$, $J_{H5a,H6a} = 4.4$, $J_{H5a,H6'a} = 2.4$, H5a), 3.79 (ddd, 1H, $J_{H4b,H5b} = 10.0$, $J_{H5b,H6b} = 3.6$, $J_{H5b,H6'b} = 2.0$, H5b), 3.82 (dd, 1H, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, $J_{H4a,H5a} = 10.0$, H4a), 4.06 (dd, 1H, $J_{H5b,H6b} = 2.0$, $J_{H6b,H6'b} = 12.4$, H6b), 4.12 (dd, 1H, $J_{H5a,H6a} = 5.6$, $J_{H6a,H6'a} = 12.0$, H6a), 4.37 (dd, 1H, $J_{H5b,H6'b} = 4.4$, $J_{H6b,H6'b} = 12.4$, H6'b), 4.52 (dd, 1H, $J_{H5a,H6'a} = 2.4$, $J_{H6a,H6'a} = 12.0$, H6'a), 4.54 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 9.6$, H1a), 4.92 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b), 4.96 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 9.6$, $J_{H2a,H3a} = 9.0$, H2a), 5.07 (dd, 1H, $J_{H3b,H4b} = 9.6$, $J_{H4b,H5b} = 10.0$, H4b), 5.14 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, H2b), 5.10 (dd, 1H, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, H3b), 5.14 (dd, 1H, $J_{H2a,H3a} = 9.0$, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, H3a), 7.00-7.05 (m, 2H, arom. H), 8.15-8.20 (m, 2H, arom. H).

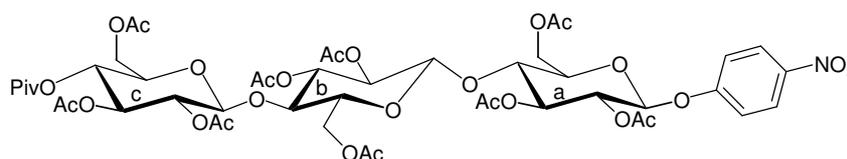
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ = 20.41, 20.53, 20.53, 20.67, 20.67, 20.88 (6 x OCOCH₃), 26.92 (OCOC(CH₃)₃), 38.85 (OCOC(CH₃)₃), 61.44, 61.62 (2 x C₆), 67.44, 71.62, 71.95, 72.32, 72.62, 72.76, 72.76, 76.51 (8 x Kohlenhydrat-C), 100.53 (C1a), 101.50 (C1b), 117.17, 117.28, 125.59, 126.13 (4 x CH, pNp), 141.44, 150.39 (2 x C_{qu.}, pNp), 169.09, 169.64, 169.84, 169.93, 170.27, 170.31, (6 x OCOCH₃), 176.66 (OCOC(CH₃)₃).

5.3 Synthese der Verbindungen

4-Nitrophenyl-4-O-(4-O-(2,3,6-tri-O-acetyl-4-O-pivaloyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosid (64)

Das 4-O-(4-O-(2,3,6-Tri-O-acetyl-4-O-pivaloyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-α-D-glucopyranosylbromid **39** wird nach der allgemeinen Vorschrift umgesetzt. Das überschüssige 4-Nitrophenol wird auf der Säule mit CH/EE 9/1 abgetrennt, anschließend erfolgt die säulenchromatographische Reinigung mit CH/EE 1/1.



Ausbeute: 71%, gelblicher Feststoff.

$C_{48}H_{64}O_{27}$ (1087.977 g/mol)

Ber.: C 51.89% H 5.65% N 1.29%

Gef.: C 51.61% H 5.55% N 1.34%

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1110.3278 [M + Na]⁺

Gef.: 1110.3292 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

β-Anomer:

δ (ppm) = 1.11 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.93 (s, 3H, CH₃), 1.95 (s, 3H, CH₃), 1.97 (s, 3H, CH₃), 1.98 (s, 3H, CH₃), 2.03 (s, 3H, CH₃), 2.05 (s, 3H, CH₃), 2.08 (s, 3H, CH₃), 2.10 (s, 3H, CH₃), 2.12 (s, 3H, CH₃), 3.59 (m, 2H, 5b, 5c), 3.62 (ddd, 1H, $J_{H3a,H4a} = 9.8$, $J_{H4a,H5a} = 2.0$, $J_{H4a,H5a} = 4.6$, H5a), 3.73 (dd, 1H, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, $J_{H4a,H5a} = 9.8$, H4a), 3.75 (dd, 1H, $J_{H3b,H4b} = 9.0$, $J_{H4b,H5b} = 9.8$, H4b), 3.78 (s, 3H, OCH₃), 4.04 (dd, 1H, $J_{H5c,H6c} = 2.4$, $J_{H6c,H6'c} = 12.0$, H6c), 4.08 (dd, 1H, $J_{H5b,H6'b} = 4.8$, $J_{H6b,H6'b} = 12.4$, H6'b), 4.09 (dd, 1H, $J_{H5a,H6'a} = 4.6$, $J_{H6a,H6'a} = 12.0$, H6'a), 4.25 (dd, 1H, $J_{H5c,H6'c} = 4.8$, $J_{H6c,H6'c} = 12.0$, H6'c), 4.36 (dd, 1H, $J_{H5b,H6b} = 2.4$, $J_{H6b,H6b} = 12.4$, H6b), 4.48 (dd, 1H,

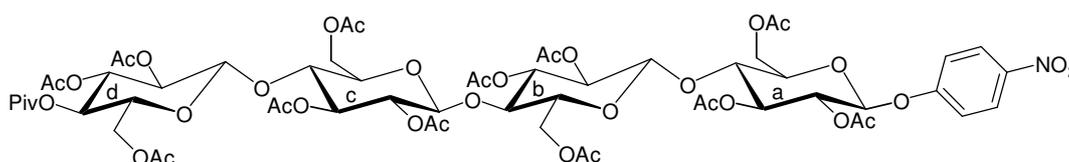
$J_{H5a,H6a} = 2.0$, $J_{H6a,H6a} = 12.0$, H6a), 4.52 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 7.8$, H1b), 4.53 (d, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.0$, H1c), 4.53 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, H1a), 4.79 (dd, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.0$, $J_{H2c,H3c} = 9.4$, H2c), 4.82 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, $J_{H2a,H3a} = 9.4$, H2a), 4.84 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 7.8$, $J_{H2b,H3b} = 9.0$, H2b), 5.01 (dd, 1H, $J_{H3c,H4c} = 9.4$, $J_{H4c,H5c} = 10.0$, H4c), 5.08 (dd, 1H, $J_{H2b,H3b} = 9.0$, $J_{H3b,H4b} = 9.0$, H3b), 5.13 (dd, 1H, $J_{H2c,H3c} = 9.4$, $J_{H3c,H4c} = 9.4$, H3c), 5.14 (dd, 1H, $J_{H2a,H3a} = 9.4$, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, H3a), 7.00-7.07 (m, 2H, arom. H), 8.12-8.18 (m, 2H, arom. H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3):

$\delta = 20.44$, 20.44, 20.44, 20.59, 20.59, 20.59, 20.78, 20.93, 20.93 (9 x OCOCH_3), 27.36 ($\text{OCOC(CH}_3)_3$), 38.79 ($\text{OCOC(CH}_3)_3$), 61.11, 61.53, 61.78 (3 x C6), 68.06, 69.67, 69.72, 69.89, 70.21, 70.93, 71.61, 71.94, 72.81, 72.90, 75.25, 77.05 (12 x Kohlenhydrat-C), 100.44 (C1a), 101.73, 102.78 (2 x C1), 116.98, 117.22, 125.77, 126.23 (4 x CH, pNp), 141.32, 151.29 (2 x $\text{C}_{\text{qu.}}$, pNp), 168.90, 169.10, 169.10, 169.23, 169.23, 169.23, 169.98, 170.04, 170.12 (9 x OCOCH_3), 177.32 ($\text{OCOC(CH}_3)_3$).

4-Nitrophenyl-4-O-(4-O-(4-O-(2,3,6-tri-O-acetyl-4-O-pivaloyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosid (65)

Das 4-O-(4-O-(4-O-(2,3,6-Tri-O-acetyl-4-O-pivaloyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- α -D-glucopyranosylbromid **40** wird nach der allgemeinen Vorschrift umgesetzt. Das überschüssige 4-Nitrophenol wird auf der Säule mit CH/EE 9/1 abgetrennt, anschließend erfolgt die säulenchromatographische Reinigung mit CH/EE 1/2.



5.3 Synthese der Verbindungen

Ausbeute: 65%, gelblicher Feststoff.

$C_{59}H_{77}NO_{36}$ (1376.228 g/mol)

Ber.: C 51.49% H 5.64% N 1.02%

Gef.: C 51.38% H 5.51% N 1.14%

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1398.4123 [M + Na]⁺

Gef.: 1398.4134 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

β-Anomer:

δ (ppm) = 1.18 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.96 (s, 3H, CH₃), 1.97 (s, 3H, CH₃), 2.00 (s, 3H, CH₃), 2.01 (s, 3H, CH₃), 2.02 (s, 3H, CH₃), 2.03 (s, 3H, CH₃), 2.03 (s, 3H, CH₃), 2.08 (s, 3H, CH₃), 2.08 (s, 3H, CH₃), 2.15 (s, 3H, CH₃), 2.16 (s, 3H, CH₃), 2.18 (s, 3H, CH₃), 3.59 (m, 3H, 5b, 5c, 5d), 3.75 (dd, 1H, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, $J_{H4b,H5b} = 9.6$, H4b), 3.76 (dd, 1H, $J_{H3c,H4c} = 9.4$, $J_{H4c,H5c} = 9.6$, H4c), 3.82 (dd, 1H, $J_{H3a,H4a} = 9.8$, $J_{H4a,H5a} = 9.4$, H4a), 4.02 (ddd, $J_{H4a,H5a} = 9.4$, $J_{H5a,H6a} = 4.4$, $J_{H5a,H6'a} = 2.0$, 1H, H5a), 4.06 (dd, 1H, $J_{H5d,H6d} = 2.0$, $J_{H6d,H6'd} = 12.8$, H6d), 4.13-4.14 (m, 3H, H6, H6, H6), 4.28 (dd, 1H, $J_{H5d,H6'd} = 4.6$, $J_{H6d,H6'd} = 12.8$, H6'd), 4.32 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 9.6$, H1a), 4.38 (m, 2H, H6, H6), 4.41 (d, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.0$, H1c), 4.42-4.48 (m, 3H, H6, H1b, H1d), 4.83 (dd, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.0$, $J_{H2c,H3c} = 9.6$, H2c), 4.84 (dd, 1H, $J_{H1d,H2d} = 8.0$, $J_{H2d,H3d} = 9.6$, H2d), 4.89 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, H2b), 5.06 (dd, 1H, $J_{H3d,H4d} = 9.8$, $J_{H4d,H5d} = 9.8$, H4d), 5.07 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 9.6$, $J_{H2a,H3a} = 10.0$, H2a), 5.10 (dd, 1H, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, H3b), 5.12 (dd, 1H, $J_{H2c,H3c} = 9.6$, $J_{H3c,H4c} = 9.8$, H3c), 5.12 (dd, 1H, $J_{H2d,H3d} = 9.6$, $J_{H3d,H4d} = 9.4$, H3d), 5.14 (dd, 1H, $J_{H2a,H3a} = 10.0$, $J_{H3a,H4a} = 9.8$, H3a), 7.01-7.06 (m, 2H, arom. H), 8.14-8.20 (m, 2H, arom. H).

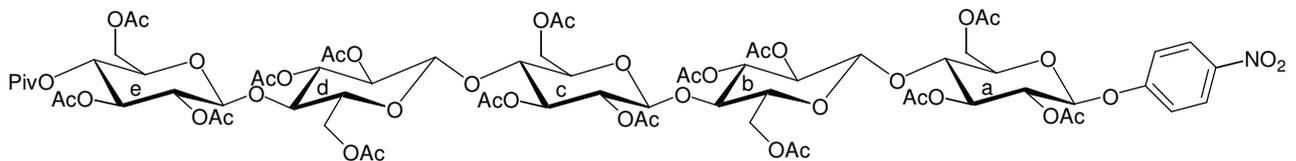
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ = 20.18, 20.18, 20.23, 20.29, 20.61, 20.61, 20.69, 20.69, 20.98, 20.98, 21.03, 21.07 (12 x OCOCH₃), 27.44 (OCOC(CH₃)₃), 38.87 (OCOC(CH₃)₃), 61.02, 61.18, 61.56, 61.88 (4 x C6), 67.86, 69.71, 69.71, 69.72, 69.93, 70.25, 70.36, 70.91, 71.61, 71.94,

72.81, 72.90, 74.89, 75.28, 76.54, 77.19 (16 x Kohlenhydrat-C), 100.65 (C1a), 101.82, 101.96, 102.93 (3 x C1), 116.99, 117.13, 125.89, 126.47 (4 x CH, *p*Np), 141.23, 150.33 (2 x C_{qu.}, *p*Np), 168.80, 169.12, 169.12, 169.12, 169.23, 169.23, 169.25, 169.44, 169.98, 170.12, 170.11, 170.16 (12 x OCOCH₃), 177.65 (OCO(CH₃)₃).

4-Nitrophenyl-4-O-(4-O-(4-O-(4-O-(2,3,6-tri-O-acetyl-4-O-pivaloyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosid (66)

Das 4-O-(4-O-(4-O-(4-O-(2,3,6-Tri-O-acetyl-4-O-pivaloyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-α-D-glucopyranosylbromid **41** wird nach der allgemeinen Vorschrift umgesetzt. Das überschüssige 4-Nitrophenol wird auf der Säule mit CH/EE 9/1 abgetrennt, anschließend erfolgt die säulenchromatographische Reinigung mit CH/EE 1/3.



Ausbeute: 60%, gelblicher Feststoff.

C₇₁H₉₃NO₄₄ (1664.479 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1579.4961 [M + Na]⁺

Gef.: 1579.4954 [M + Na]⁺

Die Zuordnung der Protonen kann nicht eindeutig erfolgen.

5.3 Synthese der Verbindungen

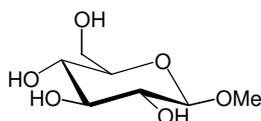
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

β-Anomer:

δ (ppm) = 1.12 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.93 (s, 3H, CH₃), 1.94 (s, 3H, CH₃), 1.94 (s, 3H, CH₃), 1.96 (s, 3H, CH₃), 1.98 (s, 3H, CH₃), 1.99 (s, 3H, CH₃), 2.01 (s, 3H, CH₃), 2.03 (s, 3H, CH₃), 2.08 (s, 3H, CH₃), 2.09 (s, 3H, CH₃), 2.11 (s, 3H, CH₃), 2.12 (s, 3H, CH₃), 2.12 (s, 3H, CH₃), 2.13 (s, 3H, CH₃), 4.48 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 9.4$, H1a), 7.01-7.06 (m, 2H, arom. H), 8.14-8.19 (m, 2H, arom. H).

Methyl-β-D-glucopyranosid (69)

5 g (13.8 mmol) des Methyl-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl-β-D-glucopyranosids **53** werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **B** umgesetzt. Das Produkt kann ohne weitere Aufreinigung weiter eingesetzt werden.



Ausbeute: 2.68 g, quantitativ, farbloser Feststoff.

C₇H₁₄O₆ (194.182 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

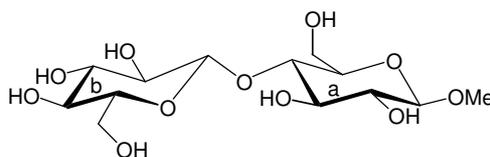
Ber.: 217.0688 [M + Na]⁺

Gef.: 217.0671 [M + Na]⁺

Methyl-4-*O*-(β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosid (70)

5 g (7.7 mmol) des Methyl-4-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-*O*-acetyl-β-D-glucopyranosids **54** bzw. 5 g (7.5 mmol) des Methyl-4-*O*-(2,3,6-tri-*O*-acetyl-4-*O*-pivaloyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-*O*-acetyl-β-D-glucopyranosids **49**

werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **B** umgesetzt. Das jeweilige Produkt kann ohne weitere Aufreinigung weiter eingesetzt werden.



Ausbeute: 2.7 g, quantitativ, farbloser Feststoff.

$C_{13}H_{24}O_{11}$ (356.323 g/mol)

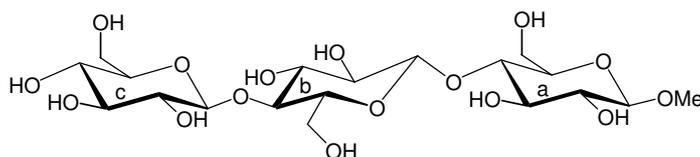
Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 379.1216 [M + Na]⁺

Gef.: 379.1202 [M + Na]⁺

Methyl-4-O-(4-O-(β-D-glucopyranosyl)- β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosid (71)

5 g (5.2 mmol) des Methyl-4-O-(4-O-(2,3,6-tri-O-acetyl-4-O-pivaloyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosids **50** werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **B** umgesetzt. Das Produkt kann ohne weitere Aufreinigung weiter eingesetzt werden.



Ausbeute: 2.7 g, quantitativ, farbloser Feststoff.

$C_{19}H_{34}O_{16}$ (518.464 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

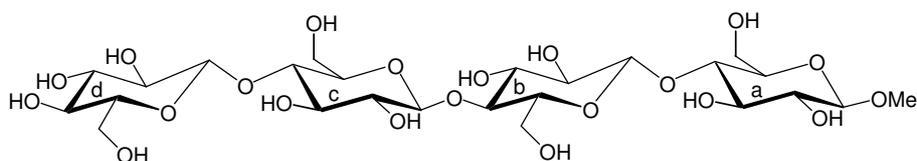
Ber.: 541.1745 [M + Na]⁺

Gef.: 541.1733 [M + Na]⁺

5.3 Synthese der Verbindungen

Methyl-4-O-(4-O-(4-O-(β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosid (72)

3 g (2.4 mmol) des Methyl-4-O-(4-O-(4-O-(2,3,6-tri-O-acetyl-4-O-pivaloyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosids **51** werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **B** umgesetzt. Das Produkt kann ohne weitere Aufreinigung weiter eingesetzt werden.



Ausbeute: 1.5 g, quantitativ, farbloser Feststoff.

$C_{25}H_{44}O_{21}$ (608.604 g/mol)

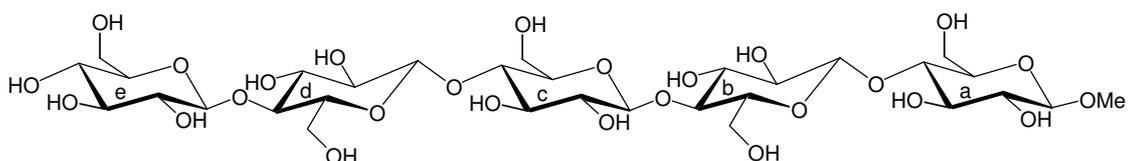
Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 703.2273 [M + Na]⁺

Gef.: 703.2261 [M + Na]⁺

Methyl-4-O-(4-O-(4-O-(4-O-(β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosid (73)

1 g (0.6 mmol) des Methyl-4-O-(4-O-(4-O-(4-O-(2,3,6-tri-O-acetyl-4-O-pivaloyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosids **52** werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **B** umgesetzt. Das Produkt kann ohne weitere Aufreinigung weiter eingesetzt werden.



Ausbeute: 0.51 g, quantitativ, farbloser Feststoff.

$C_{31}H_{54}O_{26}$ (842.745 g/mol)

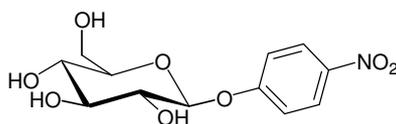
Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 865.2801 [M + Na]⁺

Gef.: 865.2789 [M + Na]⁺

4-Nitrophenyl- β -D-glucopyranosid (74)

5 g (10.7 mmol) des 4-Nitrophenyl-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosids **67** werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **B** umgesetzt. Das Produkt kann ohne weitere Aufreinigung weiter eingesetzt werden.



Ausbeute: 3.2 g, quantitativ, gelblicher Feststoff.

$C_{12}H_{15}NO_8$ (301.294 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

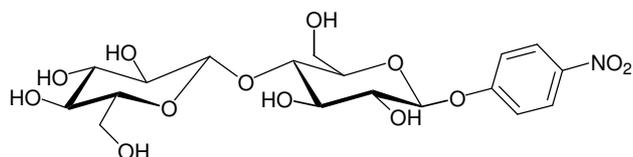
Ber.: 324.0695 [M + Na]⁺

Gef.: 324.0692 [M + Na]⁺

4-Nitrophenyl-4-*O*-(β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosid (75)

5 g (6.9 mmol) des 4-Nitrophenyl-4-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosids **68** bzw. 5 g (6.7 mmol) des 4-Nitrophenyl-4-*O*-(2,3,6-tri-*O*-acetyl-4-*O*-pivaloyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosids **63** werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **B** umgesetzt. Das jeweilige Produkt kann ohne weitere Aufreinigung weiter eingesetzt werden.

5.3 Synthese der Verbindungen



Ausbeute: 3.2 g, quantitativ, gelblicher Feststoff.

$C_{18}H_{25}NO_{13}$ (463.390 g/mol)

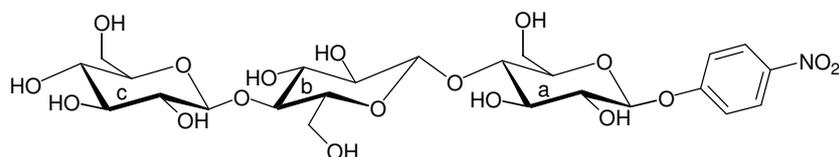
Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 486.1224 [M + Na]⁺

Gef.: 486.1221 [M + Na]⁺

4-Nitrophenyl-4-O-(4-O-(β-D-glucopyranosyl)- β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosid (76)

3 g (2.9 mmol) des 4-Nitrophenyl-4-O-(4-O-(2,3,6-tri-O-acetyl-4-O-pivaloyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosids **64** werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **B** umgesetzt. Das Produkt kann ohne weitere Aufreinigung weiter eingesetzt werden.



Ausbeute: 1.81 g, quantitativ, gelblicher Feststoff.

$C_{24}H_{35}NO_{18}$ (625.531 g/mol)

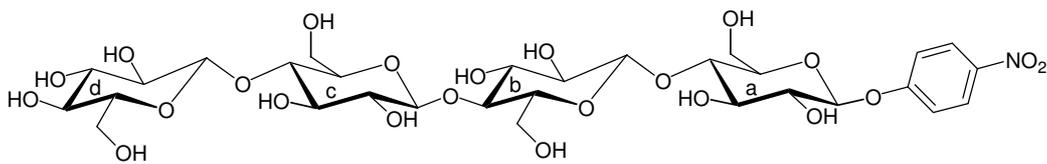
Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 648.1752 [M + Na]⁺

Gef.: 648.1733 [M + Na]⁺

4-Nitrophenyl-4-O-(4-O-(4-O-(β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosid (77)

1 g (0.73 mmol) des 4-Nitrophenyl-4-O-(4-O-(4-O-(2,3,6-tri-O-acetyl-4-O-pivaloyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosids **65** werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **B** umgesetzt. Das Produkt kann ohne weitere Aufreinigung weiter eingesetzt werden.



Ausbeute: 575 mg, quantitativ, gelblicher Feststoff.

$C_{30}H_{45}NO_{23}$ (787.671 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 810.2280 [M + Na]⁺

Gef.: 810.2265 [M + Na]⁺

5.3 Synthese der Verbindungen

5.3.3 Modifikation des nicht reduzierenden Endes (zu Kap. 3.3)

Methyl-2,3-di-O-acetyl-4,6-O-benzyliden- β -D-glucopyranosid (78)

2.68 g (13.8 mmol) des Methyl- β -D-glucopyranosids **69** werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **G1** umgesetzt. Anschließend wird das Rohprodukt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **A** acetyliert. Es wird mit Dichlormethan aufgenommen, mit Natriumhydrogencarbonat ausgeschüttelt, mehrmals mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgt mit CH/EE 5/1.



Ausbeute: 4.3 g (85%), farbloser Feststoff.

$C_{18}H_{22}O_8$ (366.363 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 389.1212 [M + Na]⁺

Gef.: 389.1223 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

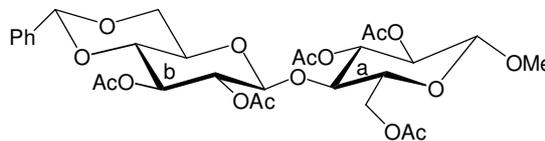
δ (ppm) = 2.01 (s, 3H, CH₃), 2.04 (s, 3H, CH₃), 3.54 (s; 3H, OCH₃), 4.12 (dd, 1H, $J_{H_5,H_6} = 4.4$, $J_{H_6,H_6'} = 12.4$, H6'), 4.21 (ddd, 1H, $J_{H_4,H_5} = 9.6$, $J_{H_5,H_6} = 2.0$, $J_{H_5,H_6'} = 4.4$, H5), 4.22 (dd, 1H, $J_{H_5,H_6} = 2.0$, $J_{H_6,H_6'} = 12.4$, H6), 4.38 (d, 1H, $J_{H_1,H_2} = 8.0$, H1), 4.84 (dd, 1H, $J_{H_1,H_2} = 8.0$, $J_{H_2,H_3} = 10.0$, H2), 5.08 (dd, 1H, $J_{H_3,H_4} = 10.2$, $J_{H_4,H_5} = 9.6$, H4), 5.28 (dd, 1H, $J_{H_2,H_3} = 10.0$, $J_{H_3,H_4} = 10.2$, H3), 5.44 (s, 1H, Ph-CH), 7.33-7.50 (m, 5H, Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3):

$\delta = 20.05, 20.45, 20.56, 20.58$ (4 x OCOCH_3), 56.21 (OCH_3), 61.56 (C6), 64.58 (C4), $71.12, 71.67, 72.89$, (3 x Kohlenhydrat-C), 100.73 (C1), 101.43 (Ph-CH), $124.98, 125.03, 125.34, 125.65, 126.45$ (5 x Ph), 137.76 ($\text{C}_{\text{qu.}}$, Ph), $168.89, 169.23, 169.45, 169.71$ (4 x OCOCH_3).

Methyl-4-O-(2,3-di-O-acetyl-4,6-O-benzyliden- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosid (79)

2.7 g (7.7 mmol) des Methyl-4-O-(β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosids **70** werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **G1** umgesetzt. Anschließend wird das Rohprodukt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **A** acetyliert. Es wird mit Dichlormethan aufgenommen, mit Natriumhydrogencarbonat ausgeschüttelt, mehrmals mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgt mit CH/EE 4/1.



Ausbeute: 4 g (80%), farbloser Feststoff.

$\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{O}_{16}$ (654.613 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 677.2058 [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$

Gef.: 677.2051 [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3):

β -Anomer:

δ (ppm) = 2.03 (s, 3H, CH_3), 2.03 (s, 3H, CH_3), 2.05 (s, 3H, CH_3), 2.06 (s, 3H, CH_3), 2.13 (s, 3H, CH_3), 3.44 (s, 3H, OCH_3), 3.49 (ddd, 1H, $J_{\text{H}4\text{b},\text{H}5\text{b}} = 9.4$, $J_{\text{H}5\text{b},\text{H}6\text{b}} = 10.0$, $J_{\text{H}5\text{b},\text{H}6'\text{b}} = 5.0$, H5b), 3.69 (ddd, 1H, $J_{\text{H}4\text{a},\text{H}5\text{a}} = 10.0$, $J_{\text{H}5\text{a},\text{H}6\text{a}} = 4.8$, $J_{\text{H}5\text{a},\text{H}6'\text{a}} = 2.2$, H5a),

5.3 Synthese der Verbindungen

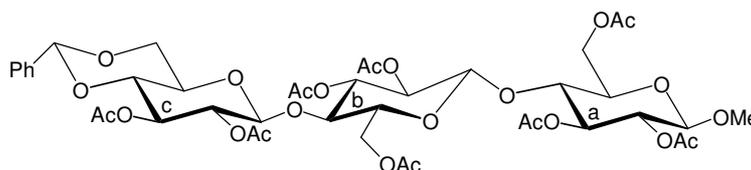
3.69 (dd, 1H, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, $J_{H4b,H5b} = 9.4$, H4b), 3.73 (dd, 1H, $J_{H5b,H6'b} = 10.0$, $J_{H6b,H6'b} = 10.0$, H6'b), 3.84 (dd, 1H, $J_{H3a,H4a} = 9.0$, $J_{H4a,H5a} = 10.0$, H4a), 4.11 (dd, 1H, $J_{H5a,H6a} = 2.2$, $J_{H6a,H6'a} = 12.0$, H6a), 4.34 (dd, 1H, $J_{H5a,H6'a} = 4.8$, $J_{H6a,H6'a} = 12.0$, H6'a), 4.46 (dd, 1H, $J_{H5b,H6b} = 5.0$, $J_{H6b,H6'b} = 10.0$, H6b), 4.48 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, H1a), 4.62 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 7.8$, H1b), 4.88 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, $J_{H2a,H3a} = 9.2$, H2a), 4.93 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 7.8$, $J_{H2b,H3b} = 9.2$, H2b), 5.19 (dd, 1H, $J_{H2a,H3a} = 9.2$, $J_{H3a,H4a} = 9.0$, H3a), 5.27 (dd, 1H, $J_{H2b,H3b} = 9.2$, $J_{H3b,H4b} = 9.6$, H3b), 5.46 (s, 1H, Ph-CH), 7.32-7.46 (m, 5H, Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3):

$\delta = 20.02$, 20.15 , 20.15 , 20.25 , 20.42 (5 x OCOCH_3), 56.34 (OCH_3), 61.43 , 64.85 , 67.97 (3 x Kohlenhydrat C, 2 x C6, C4b), 71.17 , 71.47 , 72.08 , 72.15 , 72.75 , 76.16 , 76.56 (7 x Kohlenhydrat C), 100.82 , 101.03 (2 x C1), 101.03 (Ph-CH), 125.59 , 127.74 , 128.69 , 129.60 , 133.00 (5 x Ph), 136.14 ($\text{C}_{\text{qu.}}$, Ph), 168.86 , 169.03 , 169.13 , 169.76 , 169.84 (5 x OCOCH_3).

Methyl-4-O-(4-O-(2,3-di-O-acetyl-4,6-O-benzyliden- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosid (80)

2.7 g (5.2 mmol) des Methyl-4-O-(4-O-(β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosids **71** werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **G1** umgesetzt. Anschließend wird das Rohprodukt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **A** acetyliert. Es wird mit Dichlormethan aufgenommen, mit Natriumhydrogencarbonat ausgeschüttelt, mehrmals mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgt mit CH/EE 2/1.



Ausbeute: 3.7 g (76%), farbloser Feststoff.

$\text{C}_{42}\text{H}_{54}\text{O}_{24}$ (942.864 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):Ber.: 965.2903 [M + Na]⁺Gef.: 965.2917 [M + Na]⁺**¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):**

β-Anomer:

δ (ppm) = 1.97 (s, 3H, CH₃), 2.01 (s, 3H, CH₃), 2.02 (s, 3H, CH₃), 2.03 (s, 3H, CH₃), 2.04 (s, 3H, CH₃), 2.05 (s, 3H, CH₃), 2.12 (s, 3H, CH₃), 2.14 (s, 3H, CH₃), 3.45 (s, 3H, OCH₃), 3.42-3.60 (m, 4H, 5a, 5b, 5c, 6c), 3.69 (dd, 1H, $J_{H3,H4} = 9.4$, $J_{H4,H5} = 9.4$, H4), 3.72 (dd, 1H, $J_{H3,H4} = 9.4$, $J_{H4,H5} = 9.8$, H4), 3.78 (dd, 1H, $J_{H3,H4} = 9.4$, $J_{H4,H5} = 9.4$, H4), 4.09 (dd, 1H, $J_{H5a,H6'a} = 4.6$, $J_{H6a,H6'a} = 11.6$, H6'a), 4.13 (dd, 1H, $J_{H5b,H6'b} = 4.8$, $J_{H6b,H6'b} = 10.4$, H6'b), 4.33 (dd, 1H, $J_{H5c,H6'c} = 4.8$, $J_{H6c,H6'c} = 10.0$, H6'c), 4.38 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 7.4$, H1a), 4.39 (dd, 1H, $J_{H5b,H6b} = 2.0$, $J_{H6b,H6b} = 10.4$, H6b), 4.50 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 7.4$, H1b), 4.52 (dd, 1H, $J_{H5a,H6a} = 1.6$, $J_{H6a,H6a} = 11.4$, H6a), 4.58 (d, 1H, $J_{H1c,H2c} = 7.4$, H1c), 4.83 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 7.4$, $J_{H2,H3} = 9.0$, H2), 4.86 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 7.4$, $J_{H2,H3} = 9.0$, H2), 4.90 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 7.4$, $J_{H2,H3} = 9.0$, H2), 5.13 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.0$, $J_{H3,H4} = 10.0$, H3), 5.16 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.0$, $J_{H3,H4} = 9.6$, H3), 5.24 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.0$, $J_{H3,H4} = 9.6$, H3), 5.48 (s, 1H, Ph-CH), 7.32-7.45 (m, 5H, Ar-H).

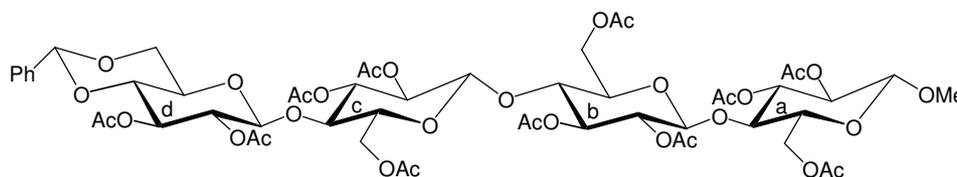
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ = 20.33, 20.37, 20.37, 20.47, 20.52, 20.52, 20.62, 20.72 (8 x OCOCH₃), 56.70 (OCH₃), 61.71, 62.12, 66.20, 68.29 (4 x Kohlenhydrat C, 3 x C6, C4c), 71.52, 71.81, 71.86, 72.42, 72.45, 72.45, 72.60, 73.23, 76.28, 76.58, 77.79 (11 x Kohlenhydrat C), 100.23, 100.26, 101.35, 101.35 (3 x C1, Ph-CH), 125.95, 125.95, 128.09, 128.09, 129.05 (5 x Ph), 136.51 (C_{qu.}, Ph), 169.13, 169.20, 169.30, 169.37, 169.52, 169.84, 170.04, 170.09 (8 x OCOCH₃).

5.3 Synthese der Verbindungen

Methyl-4-O-(4-O-(4-O-(2,3-di-O-acetyl-4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosid (81)

1.5 g (2.5 mmol) des Methyl-4-O-(4-O-(4-O-(β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosids **72** werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **G1** umgesetzt. Anschließend wird das Rohprodukt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **A** acetyliert. Es wird mit Dichlormethan aufgenommen, mit Natriumhydrogencarbonat ausgeschüttelt, mehrmals mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgt mit CH/EE 1/1.



Ausbeute: 2.1 g (71%), farbloser Feststoff.

$C_{54}H_{70}O_{32}$ (1231.114 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1253.3748 [M + Na]⁺

Gef.: 1253.3756 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

β-Anomer:

δ (ppm) = 1.97 (s, 3H, CH₃), 2.00 (s, 3H, CH₃), 2.01 (s, 3H, CH₃), 2.02 (s, 3H, CH₃), 2.03 (s, 3H, CH₃), 2.03 (s, 3H, CH₃), 2.08 (s, 3H, CH₃), 2.08 (s, 3H, CH₃), 2.15 (s, 3H, CH₃), 2.16 (s, 3H, CH₃), 2.16 (s, 3H, CH₃), 3.46 (s, 3H, OCH₃), 3.36-3.61 (m, 5H, 5a, 5b, 5c, 5d, 6d), 3.67 (dd, 1H, $J_{H3,H4} = 9.4$, $J_{H4,H5} = 10.0$, H4), 3.70 (dd, 1H, $J_{H3,H4} = 10.0$, $J_{H4,H5} = 10.0$, H4), 3.74 (dd, 1H, $J_{H3,H4} = 9.4$, $J_{H4,H5} = 9.6$, H4), 3.78 (dd, 1H, $J_{H3,H4} = 9.4$, $J_{H4,H5} = 9.6$, H4), 4.09 (dd, 1H, $J_{H5,H6'} = 4.6$, $J_{H6,H6'} = 12.0$, H6'), 4.11 (dd, 1H, $J_{H5,H6'} = 4.6$, $J_{H6,H6'} = 12.0$, H6'), 4.13 (dd, 1H, $J_{H5,H6'} = 4.4$, $J_{H6,H6'} = 11.4$, H6'), 4.32 (dd, 1H, $J_{H5d,H6'd} = 4.6$, $J_{H6d,H6'd} = 13.0$, H6'd), 4.32 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 7.6$, H1a),

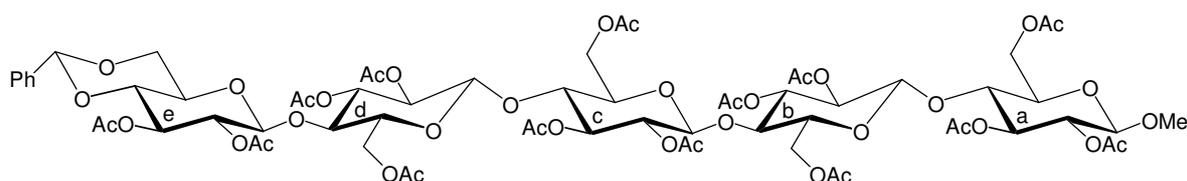
4.36-4.42 (m, 3H, H6a, H6b, H6c), 4.42-4.48 (m, 3H, H6, H1b, H1d), 4.57 (d, 1H, $J_{H1,H2} = 7.4$, H1), 4.80 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 7.6$, $J_{H2,H3} = 9.6$, H2), 4.81 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 7.8$, $J_{H2,H3} = 9.6$, H2), 4.86 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 7.8$, $J_{H2,H3} = 9.4$, H2), 4.88 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 7.6$, $J_{H2,H3} = 8.8$, H2), 5.10 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.0$, $J_{H3,H4} = 9.0$, H3), 5.12 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.0$, $J_{H3,H4} = 9.2$, H3), 5.15 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.6$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 5.20 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 10.0$, $J_{H3,H4} = 9.8$, H3), 5.46 (s, 1H, Ph-CH), 7.30-7.42 (m, 5H, Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6):

$\delta = 20.49, 20.49, 20.56, 20.56, 20.66, 20.66, 20.66, 20.72, 20.72, 20.89, 20.89$ (11 x OCOCH_3), 56.88 (OCH_3), 61.86, 62.17, 62.17, 66.41, 68.50 (5 x Kohlenhydrat C, 4 x C6, C4d), 71.54, 71.71, 71.98, 71.98, 71.98, 71.98, 72.55, 72.65, 72.82, 73.36, 76.15, 76.52, 76.55, 77.98, 77.98 (15 x Kohlenhydrat C), 100.38, 101.43, 101.48, 101.52, 101.57 (4 x C1, Ph-CH), 126.10, 126.10, 128.25, 128.25, 129.20 (5 x Ph), 136.60 ($\text{C}_{\text{qu.}}$, Ph), 169.28, 169.30, 169.30, 169.54, 169.54, 169.64, 169.64, 170.01, 170.01, 170.17, 170.24 (11 x OCOCH_3).

Methyl-4-O-(4-O-(4-O-(4-O-(2,3-O-acetyl-4,6-O-benzyliden- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosid (82)

0.51 g (0.6 mmol) des Methyl-4-O-(4-O-(4-O-(4-O-(β -D-glucopyranosyl) β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosids **73** werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **G1** umgesetzt. Anschließend wird das Rohprodukt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **A** acetyliert. Es wird mit Dichlormethan aufgenommen, mit Natriumhydrogencarbonat ausgeschüttelt, mehrmals mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgt mit CH/EE 1/2.



5.3 Synthese der Verbindungen

Ausbeute: 498 mg (55%), farbloser Sirup.

$C_{66}H_{86}O_{40}$ (1519.365 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1541.4593 [M + Na]⁺

Gef.: 1541.4578 [M + Na]⁺

Die Zuordnung der Protonen kann nicht eindeutig erfolgen.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

β-Anomer:

δ (ppm) = 1.91 (s, 3H, CH₃), 1.92 (s, 3H, CH₃), 1.94 (s, 3H, CH₃), 1.94 (s, 3H, CH₃), 1.98 (s, 3H, CH₃), 1.99 (s, 3H, CH₃), 2.02 (s, 3H, CH₃), 2.03 (s, 3H, CH₃), 2.03 (s, 3H, CH₃), 2.08 (s, 3H, CH₃), 2.09 (s, 3H, CH₃), 2.11 (s, 3H, CH₃), 2.12 (s, 3H, CH₃), 2.12 (s, 3H, CH₃), 3.48 (s, 3H, OCH₃), 7.01-7.06 (m, 2H, arom. H), 5.44 (s, 1H, Ph-CH), 7.30-7.44 (m, 5H, Ar-H).

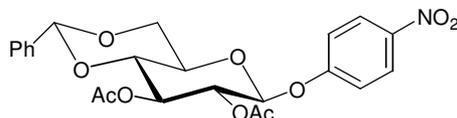
¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆):

δ = 20.48, 20.48, 20.48, 20.56, 20.56, 20.56, 20.69, 20.69, 20.69, 20.77, 20.77, 20.77, 20.92, 20.95 (14 x OCOCH₃), 56.67 (OCH₃), 61.72, 62.03, 62.09, 62.09, 66.34, 68.43 (6 x Kohlenhydrat C, 5 x C6, C4e), 71.46, 71.67, 71.76, 71.98, 71.98, 71.98, 72.55, 72.65, 72.82, 72.98, 73.36, 76.08, 76.19, 76.52, 76.55, 76.87, 77.93, 77.93, 77.93 (19 x Kohlenhydrat C), 100.48, 101.43, 101.54, 101.56, 101.59, 100.63 (5 x C1, Ph-CH), 126.15, 126.23, 128.34, 128.34, 129.34 (5 x Ph), 136.61 (C_{qu.}, Ph), 169.13, 169.27, 169.27, 169.45, 169.45, 169.45, 169.63, 169.63, 170.05, 170.11, 170.16, 170.16, 170.29, 170.54 (14 x OCOCH₃).

4-Nitrophenyl-2,3-di-O-acetyl-4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosid (83)

3.2 g (10.7 mmol) des 4-Nitrophenyl-β-D-glucopyranosids **74** werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **G1** umgesetzt. Anschließend wird das Rohprodukt

nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **A** acetyliert. Es wird mit Dichlormethan aufgenommen, mit Natriumhydrogencarbonat ausgeschüttelt, mehrmals mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeignet. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgt mit CH/EE 4/1.



Ausbeute: 4.45 g (88%), farbloser Feststoff.

$C_{23}H_{23}NO_{10}$ (473.430 g/mol)

Ber.: C 58.35% H 4.90%, N 2.96%

Gef.: C 58.18% H 4.84%, N 3.02%

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 496.1220 [M + Na]⁺

Gef.: 496.1223 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 2.01 (s, 3H, CH₃), 2.04 (s, 3H, CH₃), 3.54 (s; 3H, OCH₃), 4.12 (dd, 1H, $J_{H_5,H_6} = 4.4$, $J_{H_6,H_6'} = 12.4$, H6'), 4.21 (ddd, 1H, $J_{H_4,H_5} = 9.6$, $J_{H_5,H_6} = 2.0$, $J_{H_5,H_6'} = 4.4$, H5), 4.22 (dd, 1H, $J_{H_5,H_6} = 2.0$, $J_{H_6,H_6'} = 12.4$, H6), 4.44 (d, 1H, $J_{H_1,H_2} = 9.0$, H1), 4.84 (dd, 1H, $J_{H_1,H_2} = 9.0$, $J_{H_2,H_3} = 10.0$, H2), 5.08 (dd, 1H, $J_{H_3,H_4} = 10.2$, $J_{H_4,H_5} = 9.6$, H4), 5.28 (dd, 1H, $J_{H_2,H_3} = 10.0$, $J_{H_3,H_4} = 10.2$, H3), 5.42 (s, 1H, Ph-CH), 7.00-7.06 (m, 2H, arom. H), 7.33-7.50 (m, 5H, Ar-H), 8.16-8.20 (m, 2H, arom. H).

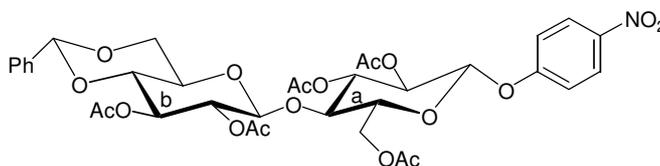
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ = 20.08, 20.38, 20.52, 20.54 (4 x OCOCH₃), 61.56 (C6), 64.48 (C4), 71.12, 71.67, 72.89, (3 x Kohlenhydrat-C), 100.70 (C1), 101.49 (Ph-CH), 118.54, 118.87, 124.65, 124.95, 125.00, 125.21, 125.37, 125.65, 126.53 (5 x Ph, 4 x CH, pNp), 137.76 (C_{qu.}, Ph), 141.17, 150.58 (2 x C_{qu.}, pNp), 168.94, 169.31, 169.49, 169.89 (4 x OCOCH₃).

5.3 Synthese der Verbindungen

4-Nitrophenyl-4-O-(2,3-di-O-acetyl-4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosid (84)

3.2 g (6.9 mmol) des 4-Nitrophenyl-4-O-(β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosids **75** werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **G1** umgesetzt. Anschließend wird das Rohprodukt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **A** acetyliert. Es wird mit Dichlormethan aufgenommen, mit Natriumhydrogencarbonat ausgeschüttelt, mehrmals mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgt mit CH/EE 3/1.



Ausbeute: 4.0 g (78%), farbloser Feststoff.

C₃₅H₃₉NO₁₈ (761.680 g/mol)

Ber.: C 55.19% H 5.16%, N 1.84%

Gef.: C 55.11% H 5.03%, N 1.90%

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 784.2065 [M + Na]⁺

Gef.: 784.2077 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

β-Anomer:

δ (ppm) = 2.03 (s, 3H, CH₃), 2.03 (s, 3H, CH₃), 2.05 (s, 3H, CH₃), 2.06 (s, 3H, CH₃), 2.13 (s, 3H, CH₃), 3.49 (ddd, 1H, $J_{H4b,H5b} = 9.4$, $J_{H5b,H6b} = 10.0$, $J_{H5b,H6'b} = 5.0$, H5b), 3.68 (ddd, 1H, $J_{H4a,H5a} = 10.0$, $J_{H5a,H6a} = 4.8$, $J_{H5a,H6'a} = 2.2$, H5a), 3.69 (dd, 1H, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, $J_{H4b,H5b} = 9.4$, H4b), 3.73 (dd, 1H, $J_{H5b,H6'b} = 10.0$, $J_{H6b,H6'b} = 10.0$, H6'b), 3.84 (dd, 1H, $J_{H3a,H4a} = 9.0$, $J_{H4a,H5a} = 10.0$, H4a), 4.11 (dd, 1H, $J_{H5a,H6a} = 2.2$, $J_{H6a,H6'a} = 12.0$, H6a), 4.34 (dd, 1H, $J_{H5a,H6'a} = 4.8$, $J_{H6a,H6'a} = 12.0$, H6'a), 4.46 (dd, 1H, $J_{H5b,H6b} = 5.0$, $J_{H6b,H6'b} = 10.0$, H6b), 4.48 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 9.4$, H1a), 4.62 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 7.8$, H1b), 4.88 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 9.4$, $J_{H2a,H3a} = 9.2$, H2a), 4.93 (dd, 1H,

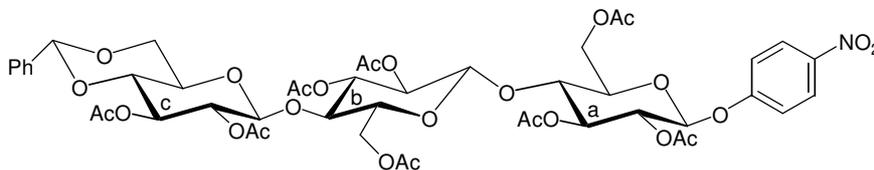
$J_{H1b,H2b} = 7.8$, $J_{H2b,H3b} = 9.2$, H2b), 5.19 (dd, 1H, $J_{H2a,H3a} = 9.2$, $J_{H3a,H4a} = 9.0$, H3a), 5.27 (dd, 1H, $J_{H2b,H3b} = 9.2$, $J_{H3b,H4b} = 9.6$, H3b), 5.42 (s, 1H, Ph-CH), 7.00-7.06 (m, 2H, arom. H), 7.33-7.50 (m, 5H, Ar-H), 8.16-8.20 (m, 2H, arom. H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3):

$\delta = 20.09$, 20.18, 20.21, 20.32, 20.32 (5 x OCOCH_3), 61.49, 64.71, 67.65 (3 x Kohlenhydrat C, 2 x C6, C4b), 71.12, 71.57, 72.14, 72.14, 72.71, 76.21, 76.58 (7 x Kohlenhydrat C), 100.77, 101.07 (2 x C1), 101.23 (Ph-CH), 118.59, 118.86, 124.37, 124.90, 125.13, 125.13, 125.39, 125.65, 126.31 (5 x Ph, 4 x CH, *p*Np), 137.67 ($\text{C}_{\text{qu.}}$, Ph), 141.01, 151.31 (2 x $\text{C}_{\text{qu.}}$, *p*Np), 168.83, 169.03, 169.16, 169.66, 169.71 (5 x OCOCH_3).

4-Nitrophenyl-4-O-(4-O-(2,3-di-O-acetyl-4,6-O-benzyliden- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosid (85)

1.81 g (2.9 mmol) des 4-Nitrophenyl-4-O-(4-O-(β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosids **76** werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **G1** umgesetzt. Anschließend wird das Rohprodukt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **A** acetyliert. Es wird mit Dichlormethan aufgenommen, mit Natriumhydrogencarbonat ausgeschüttelt, mehrmals mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgt mit CH/EE 1/1.



Ausbeute: 2.19 g (72%), farbloser Feststoff.

$\text{C}_{47}\text{H}_{55}\text{NO}_{26}$ (1049.931 g/mol)

Ber.: C 53.77% H 5.28%, N 1.33%

Gef.: C 53.63% H 5.14%, N 1.41%

5.3 Synthese der Verbindungen

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1072.2910 [M + Na]⁺

Gef.: 1072.2933 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

β-Anomer:

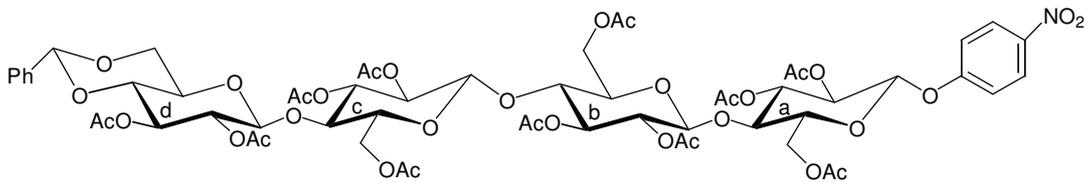
δ (ppm) = 1.97 (s, 3H, CH₃), 2.01 (s, 3H, CH₃), 2.02 (s, 3H, CH₃), 2.03 (s, 3H, CH₃), 2.04 (s, 3H, CH₃), 2.05 (s, 3H, CH₃), 2.12 (s, 3H, CH₃), 2.14 (s, 3H, CH₃), 3.42-3.60 (m, 4H, 5a, 5b, 5c, 6c), 3.69 (dd, 1H, $J_{H3,H4} = 9.4$, $J_{H4,H5} = 9.4$, H4), 3.72 (dd, 1H, $J_{H3,H4} = 9.4$, $J_{H4,H5} = 9.8$, H4), 3.78 (dd, 1H, $J_{H3,H4} = 9.4$, $J_{H4,H5} = 9.4$, H4), 4.09 (dd, 1H, $J_{H5a,H6'a} = 4.6$, $J_{H6a,H6'a} = 11.6$, H6'a), 4.13 (dd, 1H, $J_{H5b,H6'b} = 4.8$, $J_{H6b,H6'b} = 10.4$, H6'b), 4.33 (dd, 1H, $J_{H5c,H6'c} = 4.8$, $J_{H6c,H6'c} = 10.0$, H6'c), 4.38 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 7.4$, H1a), 4.39 (dd, 1H, $J_{H5b,H6b} = 2.0$, $J_{H6b,H6b} = 10.4$, H6b), 4.50 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 7.4$, H1b), 4.52 (dd, 1H, $J_{H5a,H6a} = 1.6$, $J_{H6a,H6a} = 11.4$, H6a), 4.58 (d, 1H, $J_{H1c,H2c} = 7.4$, H1c), 4.83 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 7.4$, $J_{H2,H3} = 9.0$, H2), 4.86 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 7.4$, $J_{H2,H3} = 9.0$, H2), 4.90 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 7.4$, $J_{H2,H3} = 9.0$, H2), 5.13 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.0$, $J_{H3,H4} = 10.0$, H3), 5.16 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.0$, $J_{H3,H4} = 9.6$, H3), 5.24 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.0$, $J_{H3,H4} = 9.6$, H3), 5.27 (dd, 1H, $J_{H2b,H3b} = 9.2$, $J_{H3b,H4b} = 9.6$, H3b), 5.45 (s, 1H, Ph-CH), 7.00-7.09 (m, 2H, arom. H), 7.31-7.50 (m, 5H, Ar-H), 8.14-8.20 (m, 2H, arom. H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ = 20.13, 20.17, 20.23, 20.26, 20.51, 20.51, 20.56, 20.56 (8 x OCOCH₃), 61.72, 62.12, 65.91, 68.21 (4 x Kohlenhydrat C, 3 x C6, C4c), 71.57, 71.84, 71.87, 72.46, 72.46, 72.46, 72.77, 73.21, 76.29, 76.59, 77.80 (11 x Kohlenhydrat C), 100.23, 100.29, 101.35, 101.74 (3 x C1, Ph-CH), 118.63, 118.89, 124.41, 124.90, 125.17, 125.17, 125.43, 125.69, 126.31 (5 x Ph, 4 x CH, pNp), 137.71 (C_{qu.}, Ph), 140.38, 151.03 (2 x C_{qu.}, pNp), 169.02, 169.29, 169.29, 169.39, 169.54, 169.82, 170.34, 170.34 (8 x OCOCH₃).

4-Nitrophenyl-4-O-(4-O-(4-O-(2,3-di-O-acetyl-4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosid (86)

575 mg (0.73 mmol) des 4-Nitrophenyl-4-O-(4-O-(4-O-(β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosids **77** werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **G1** umgesetzt. Anschließend wird das Rohprodukt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **A** acetyliert. Es wird mit Dichlormethan aufgenommen, mit Natriumhydrogencarbonat ausgeschüttelt, mehrmals mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgt mit CH/EE 1/1.5.



Ausbeute: 664 mg (68%), gelblicher Feststoff.

$C_{59}H_{71}NO_{34}$ (1338.1814 g/mol)

Ber.: C 52.95% H 5.35%, N 1.05%

Gef.: C 52.70% H 5.24%, N 1.12%

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1360.3755 [M + Na]⁺

Gef.: 1360.3756 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

β-Anomer:

δ (ppm) = 1.97 (s, 3H, CH₃), 2.00 (s, 3H, CH₃), 2.01 (s, 3H, CH₃), 2.02 (s, 3H, CH₃), 2.03 (s, 3H, CH₃), 2.03 (s, 3H, CH₃), 2.08 (s, 3H, CH₃), 2.08 (s, 3H, CH₃), 2.15 (s, 3H, CH₃), 2.16 (s, 3H, CH₃), 2.16 (s, 3H, CH₃), 3.36-3.61 (m, 5H, 5a, 5b, 5c, 5d, 6d), 3.67 (dd, 1H, $J_{H3,H4} = 9.4$, $J_{H4,H5} = 10.0$, H4), 3.70 (dd, 1H, $J_{H3,H4} = 10.0$, $J_{H4,H5} = 10.0$, H4), 3.74 (dd, 1H, $J_{H3,H4} = 9.4$, $J_{H4,H5} = 9.6$, H4), 3.78 (dd, 1H, $J_{H3,H4} = 9.4$, $J_{H4,H5} = 9.6$, H4), 4.09 (dd, 1H, $J_{H5,H6'} = 4.6$, $J_{H6,H6'} = 12.0$, H6'), 4.11 (dd, 1H, $J_{H5,H6'} = 4.6$, $J_{H6,H6'}$

5.3 Synthese der Verbindungen

= 12.0, H6'), 4.13 (dd, 1H, $J_{H5,H6'} = 4.4$, $J_{H6,H6'} = 11.4$, H6'), 4.32 (dd, 1H, $J_{H5d,H6'd} = 4.6$, $J_{H6d,H6'd} = 13.0$, H6'd), 4.32 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 7.6$, H1a), 4.36-4.42 (m, 3H, H6a, H6b, H6c), 4.42-4.48 (m, 3H, H6, H1b, H1d), 4.57 (d, 1H, $J_{H1,H2} = 7.4$, H1), 4.80 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 7.6$, $J_{H2,H3} = 9.6$, H2), 4.81 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 7.8$, $J_{H2,H3} = 9.6$, H2), 4.86 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 7.8$, $J_{H2,H3} = 9.4$, H2), 4.88 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 7.6$, $J_{H2,H3} = 8.8$, H2), 5.10 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.0$, $J_{H3,H4} = 9.0$, H3), 5.12 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.0$, $J_{H3,H4} = 9.2$, H3), 5.15 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.6$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 5.20 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 10.0$, $J_{H3,H4} = 9.8$, H3), 5.27 (dd, 1H, $J_{H2b,H3b} = 9.2$, $J_{H3b,H4b} = 9.6$, H3b), 5.42 (s, 1H, Ph-CH), 7.00-7.06 (m, 2H, arom. H), 7.33-7.50 (m, 5H, Ar-H), 8.16-8.20 (m, 2H, arom. H).

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆):

$\delta = 20.38, 20.38, 20.54, 20.54, 20.69, 20.69, 20.69, 20.72, 20.72, 20.83, 20.85$ (11 x OCOCH₃), 61.83, 62.19, 62.27, 66.43, 68.53 (5 x Kohlenhydrat C, 4 x C₆, C_{4d}), 71.51, 71.76, 71.99, 72.03, 72.07, 72.07, 72.53, 72.72, 72.85, 73.39, 76.15, 76.52, 76.56, 77.88, 77.88 (15 x Kohlenhydrat C), 100.39, 101.48, 101.48, 101.59, 101.67 (4 x C₁, Ph-CH), 118.62, 118.88, 124.31, 124.80, 125.14, 125.14, 125.39, 125.65, 126.31 (5 x Ph, 4 x CH, *p*Np), 137.84 (C_{qu.}, Ph), 141.06, 151.54 (2 x C_{qu.}, *p*Np), 169.23, 169.33, 169.33, 169.54, 169.57, 169.64, 169.64, 170.03, 170.03, 170.15, 170.27 (11 x OCOCH₃).

Methyl-4,6-O-benzyliden- β -D-glucopyranosid (87)

4.3 g (11.7 mmol) des Methyl-2,3-di-*O*-acetyl-4,6-*O*-benzyliden- β -D-glucopyranosids **78** werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **B** umgesetzt. Das Produkt kann ohne weitere Aufreinigung weiter eingesetzt werden.



Ausbeute: 3.3 g, quantitativ, farbloser Feststoff.

C₁₄H₁₈O₆ (282.289 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

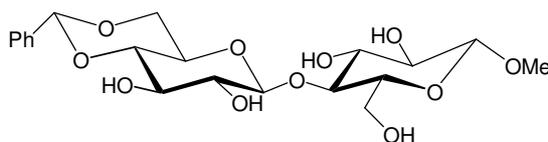
Ber.: 305.1001 [M + Na]⁺

Gef.: 305.1017 [M + Na]⁺

5.3 Synthese der Verbindungen

Methyl-4-O-(4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosid (88)

4.0 g (6.2 mmol) des Methyl-4-O-(2,3-di-O-acetyl-4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosids **70** werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **B** umgesetzt. Das Produkt kann ohne weitere Aufreinigung weiter eingesetzt werden.



Ausbeute: 2.75 g, quantitativ, farbloser Feststoff.

C₂₀H₂₈O₁₁ (444.430 g/mol)

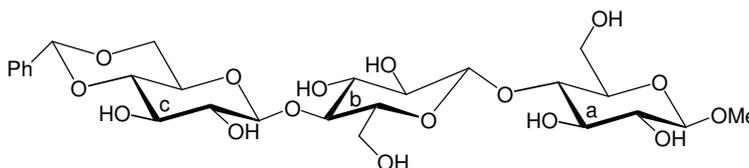
Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 467.1529 [M + Na]⁺

Gef.: 467.1537 [M + Na]⁺

Methyl-4-O-(4-O-(4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosid (89)

3.7 g (2.8 mmol) des Methyl-4-O-(4-O-(2,3-di-O-acetyl-4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosids **80** werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **B** umgesetzt. Das Produkt kann ohne weitere Aufreinigung weiter eingesetzt werden.



Ausbeute: 1.7 g, quantitativ, farbloser Feststoff.

C₂₆H₃₈O₁₆ (606.570 g/mol)

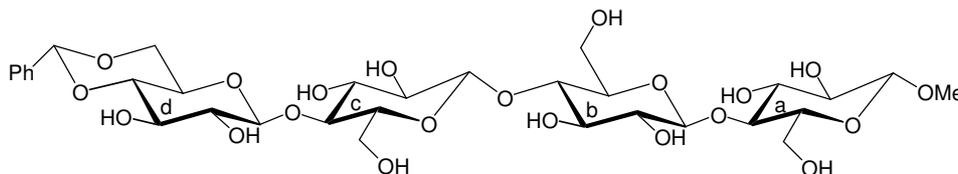
Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 629.2163 [M + Na]⁺

Gef.: 629.2169 [M + Na]⁺

Methyl-4-O-(4-O-(4-O-(4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosid (90)

2.1 g (1.78 mmol) des Methyl-4-O-(4-O-(4-O-(2,3-di-O-acetyl-4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosids **81** werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **B** umgesetzt. Das Produkt kann ohne weitere Aufreinigung weiter eingesetzt werden.



Ausbeute: 1.37 g, quantitativ, farbloser Sirup.

C₃₂H₄₈O₂₁ (768.711 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 791.2586 [M + Na]⁺

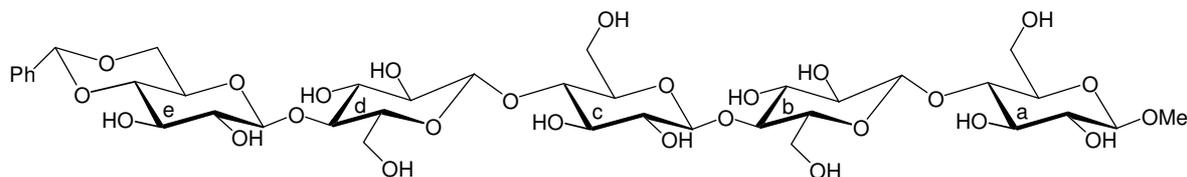
Gef.: 791.2603 [M + Na]⁺

Methyl-4-O-(4-O-(4-O-(4-O-(4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosid (91)

498 mg (0.33 mmol) des Methyl-4-O-(4-O-(4-O-(4-O-(2,3-O-acetyl-4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosids **81** werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **B** umgesetzt. Das Produkt kann ohne weitere Aufreinigung weiter eingesetzt werden.

5.3 Synthese der Verbindungen

glucopyranosids **82** werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **B** umgesetzt. Das Produkt kann ohne weitere Aufreinigung weiter eingesetzt werden.



Ausbeute: 307 mg, quantitativ, farbloser Sirup.

$C_{38}H_{58}O_{26}$ (930.852 g/mol)

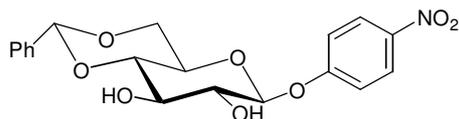
Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 953.3114 [M + Na]⁺

Gef.: 953.3127 [M + Na]⁺

4-Nitrophenyl-4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosid (**92**)

4.45 g (9.4 mmol) des 4-Nitrophenyl-2,3-di-O-acetyl-4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosids **83** werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **B** umgesetzt. Das Produkt kann ohne weitere Aufreinigung weiter eingesetzt werden.



Ausbeute: 3.66 g, quantitativ, farbloser Feststoff.

$C_{19}H_{19}NO_8$ (389.356 g/mol)

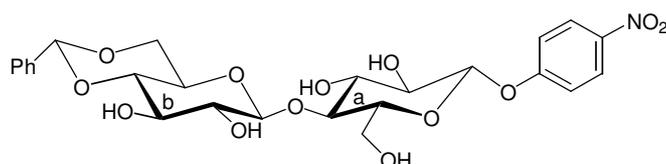
Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 412.1008 [M + Na]⁺

Gef.: 412.1011 [M + Na]⁺

4-Nitrophenyl-4-O-(4,6-O-benzyliden- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosid (93)

4.0 g (5.4 mmol) des 4-Nitrophenyl-4-O-(2,3-di-O-acetyl-4,6-O-benzyliden- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosids **84** werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **B** umgesetzt. Das Produkt kann ohne weitere Aufreinigung weiter eingesetzt werden.



Ausbeute: 2.97 g, quantitativ, farbloser Feststoff.

$C_{25}H_{29}NO_{13}$ (551.497 g/mol)

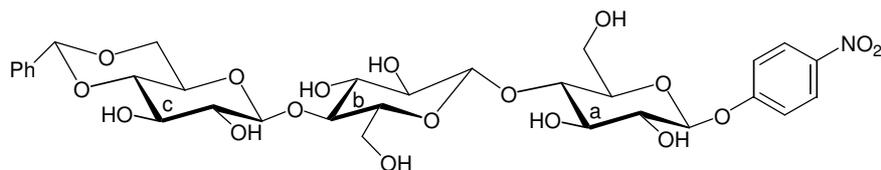
Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 574.1537 [M + Na]⁺

Gef.: 574.1539 [M + Na]⁺

4-Nitrophenyl-4-O-(4-O-(4,6-O-benzyliden- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosid (94)

2.19 g (2.1 mmol) des 4-Nitrophenyl-4-O-(4-O-(2,3-di-O-acetyl-4,6-O-benzyliden- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosids (**85**) werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **B** umgesetzt. Das Produkt kann ohne weitere Aufreinigung weiter eingesetzt werden.



Ausbeute: 1.47 g, quantitativ, farbloser Feststoff.

5.3 Synthese der Verbindungen

$C_{31}H_{39}NO_{18}$ (713.637 g/mol)

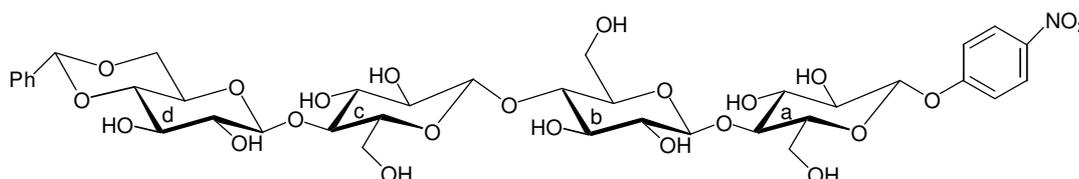
Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 736.2065 [M + Na]⁺

Gef.: 736.2071 [M + Na]⁺

4-Nitrophenyl-4-O-(4-O-(4-O-(4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosid (95)

664 mg (0.5 mmol) des 4-Nitrophenyl-4-O-(4-O-(4-O-(2,3-di-O-acetyl-4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosids (**86**) werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **B** umgesetzt. Das Produkt kann ohne weitere Aufreinigung weiter eingesetzt werden.



Ausbeute: 434 mg, quantitativ, gelblicher Sirup.

$C_{37}H_{49}NO_{23}$ (875.778 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

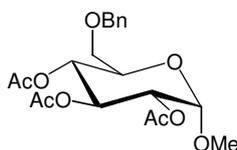
Ber.: 898.2593 [M + Na]⁺

Gef.: 898.2598 [M + Na]⁺

5.3.4 Primäre Hydroxyfunktion: Benzylether (zu Kap. 3.4.1)

Methyl-2,3,4-tri-O-acetyl-6-O-benzyl-α-D-glucopyranosid (97)

100 mg (0.52 mmol) Methyl- α -D-glucosids **96** werden bei -40°C mit 1.5 Äq. Natriumhydrid und Benzylbromid in DMF umgesetzt. Nach Abschluss der Reaktion wird mit Methanol aufgenommen und das Lösungsmittel eingeeengt. Anschließend wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **A** acetyliert und säulenchromatographisch gereinigt (CH/EE 5/1).



Ausbeute: 122 mg (58%), farbloser Sirup.

$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_9$ (410.415 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 433.1475 [M + Na]⁺

Gef.: 433.1484 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3):

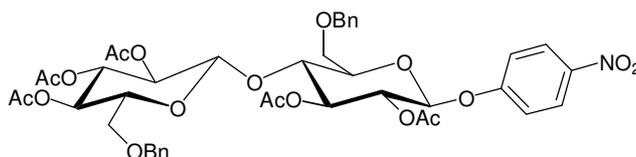
α -Anomer:

δ (ppm) = 1.87 (s, 3H, CH_3), 1.91 (s, 3H, CH_3), 1.92 (s, 3H, CH_3), 3.16 (s, 3H, OCH_3), 3.69 (dd, 1H, $J_{\text{H}_5,\text{H}_6} = 1.4$, $J_{\text{H}_6,\text{H}_6'} = 11.0$, H6), 3.82 (dd, 1H, $J_{\text{H}_5,\text{H}_6} = 3.6$, $J_{\text{H}_6,\text{H}_6'} = 11.0$, H6'), 3.98 (ddd, 1H, $J_{\text{H}_4,\text{H}_5} = 10.0$, $J_{\text{H}_5,\text{H}_6} = 3.6$, $J_{\text{H}_5,\text{H}_6'} = 1.4$, H5), 4.00 (dd, 1H, $J_{\text{H}_3,\text{H}_4} = 9.0$, $J_{\text{H}_4,\text{H}_5} = 10.0$, H4), 4.45 (d, 1H, $J_{\text{PhCH}_2} = 12.0$, PhCH_2), 4.55 (d, 1H, $J_{\text{PhCH}_2} = 12.0$, PhCH_2), 4.64 (d, 1H, $J_{\text{H}_1,\text{H}_2} = 3.6$, H1), 5.09 (dd, 1H, $J_{\text{H}_1,\text{H}_2} = 3.6$, $J_{\text{H}_2,\text{H}_3} = 10.4$, H2), 6.02 (dd, 1H, $J_{\text{H}_2,\text{H}_3} = 10.4$, $J_{\text{H}_3,\text{H}_4} = 9.0$, H3), 7.22-7.44 (m, 5H, Ar-H).

4-Nitrophenyl-4-O-(2,3,4-tri-O-acetyl-6-O-benzyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-benzyl- β -D-glucopyranosid (98)

100 mg (0.22 mmol) des 4-Nitrophenyl-4-O-(β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosids **75** werden bei -40°C mit 3.0 Äq. Natriumhydrid und Benzylbromid in DMF umgesetzt.

5.3 Synthese der Verbindungen



Ausbeute: Spuren (ESI).

$C_{42}H_{47}NO_{18}$ (853.819 g/mol)

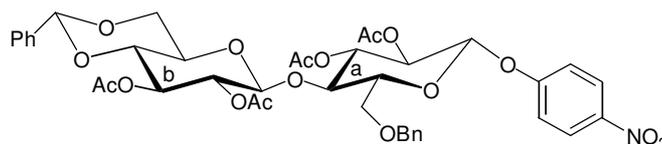
Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 876.2691 [M + Na]⁺

Gef.: 876.2676 [M + Na]⁺

4-Nitrophenyl-4-O-(2,3-di-O-acetyl-4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-benzyl-β-D-glucopyranosid (98)

100 mg (0.17 mmol) des 4-Nitrophenyl-4-O-(4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosids **93** werden bei –40 °C mit 1.5 Äq. Natriumhydrid und Benzylbromid in DMF umgesetzt. Nach Abschluss der Reaktion wird mit Methanol aufgenommen und das Lösungsmittel eingeeengt. Anschließend wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **A** acetyliert und säulenchromatographisch gereinigt (CH/EE 4/1)..



Ausbeute: 31 mg (22%), farbloser Sirup.

$C_{40}H_{43}NO_{17}$ (809.766 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 832.2429 [M + Na]⁺

Gef.: 832.2412 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

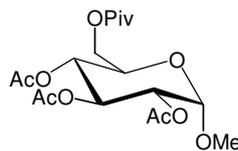
β-Anomer:

δ (ppm) = 1.91 (s, 3H, CH₃), 1.93 (s, 3H, CH₃), 1.95 (s, 3H, CH₃), 1.96 (s, 3H, CH₃), 3.69-3.85 (m, 7H, H4a, H4b, H5a, H5b, H6, H6, H6), 4.11 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 2.0$, $J_{H6,H6} = 12.4$, H6), 4.35 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 12.0$, PhCH₂), 4.45 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 12.0$, PhCH₂), 4.48 (m, 2H, H6, H6), 4.57 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 9.6$, H1a), 4.64 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b), 4.90 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 9.6$, $J_{H2a,H3a} = 9.2$, H2a), 4.95 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 7.8$, $J_{H2b,H3b} = 9.2$, H2b), 5.17 (dd, 1H, $J_{H2a,H3a} = 9.2$, $J_{H3a,H4a} = 9.0$, H3a), 5.24 (dd, 1H, $J_{H2b,H3b} = 9.2$, $J_{H3b,H4b} = 9.6$, H3b), 5.46 (s, 1H, Ph-CH), 7.00-7.06 (m, 2H, arom. H), 7.23-7.50 (m, 10H, Ar-H), 8.16-8.20 (m, 2H, arom. H).

5.3.5 Primäre Hydroxyfunktion: Acetate/Pivalate (zu Kap. 3.4.2)

Methyl-2,3,4-tri-O-acetyl-6-O-pivaloyl-α-D-glucopyranosid (99ac)

100 mg (0.52 mmol) Methyl-α-D-glucosids **96** werden bei 0°C mit 1.5 Äq. Pivaloylchlorid in Pyridin/Dichlormethan (1/1) 18 Stunden gerührt. Anschließend wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **A** acetyliert. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Dichlormethan aufgenommen, mit Natriumhydrogencarbonat ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingengt. Es folgt eine säulenchromatographische Reinigung (CH/EE 5/1).



Ausbeute: 163 mg (78%), farbloser Feststoff.

C₁₈H₂₈O₁₀ (404.409 g/mol)

5.3 Synthese der Verbindungen

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 427.1580[M + Na]⁺

Gef.: 427.1574 [M + Na]⁺

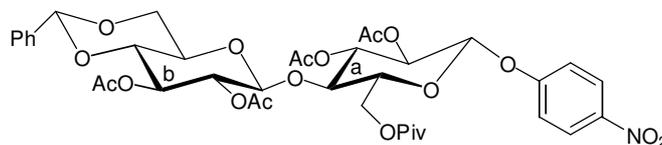
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

α-Anomer:

δ (ppm) = 1.15 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.93 (s, 3H, CH₃), 1.94 (s, 3H, CH₃), 1.99 (s, 3H, CH₃), 3.12 (s, 3H, OCH₃), 3.69 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 1.4$, $J_{H6,H6'} = 11.0$, H6), 3.82 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 3.6$, $J_{H6,H6'} = 11.0$, H6'), 3.96 (ddd, 1H, $J_{H4,H5} = 10.0$, $J_{H5,H6} = 3.6$, $J_{H5,H6'} = 1.4$, H5), 4.05 (dd, 1H, $J_{H3,H4} = 9.2$, $J_{H4,H5} = 10.0$, H4), 4.64 (d, 1H, $J_{H1,H2} = 3.8$, H1), 5.09 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 3.8$, $J_{H2,H3} = 10.4$, H2), 5.87 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 10.4$, $J_{H3,H4} = 9.2$, H3).

4-Nitrophenyl-4-O-(2,3-di-O-acetyl-4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-pivaloyl-β-D-glucopyranosid (100ac)

100 mg (0.17 mmol) des 4-Nitrophenyl-4-O-(4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosids **93** werden bei 0°C mit 1.5 Äq. Pivaloylchlorid in Pyridin/Dichlormethan (1/1) 18 Stunden gerührt. Anschließend wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **A** acetyliert. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Dichlormethan aufgenommen, mit Natriumhydrogencarbonat ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingengt. Es folgt eine säulenchromatographische Reinigung (CH/EE 3/1).



Ausbeute: 64 mg (47%), farbloser Feststoff.

C₃₈H₄₅NO₁₈ (803.760 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 826.2534 [M + Na]⁺

Gef.: 826.2531 [M + Na]⁺

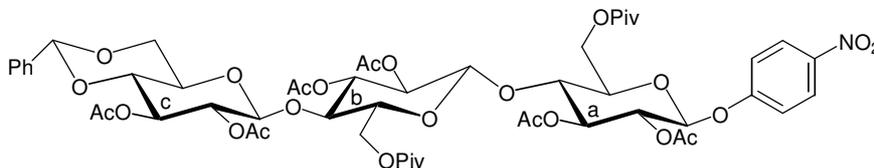
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

β-Anomer:

δ (ppm) = 1.15 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.90 (s, 3H, CH₃), 1.94 (s, 3H, CH₃), 1.94 (s, 3H, CH₃), 1.99 (s, 3H, CH₃), 3.67 (ddd, 1H, $J_{H4a,H5a} = 10.0$, $J_{H5a,H6a} = 4.4$, $J_{H5a,H6'a} = 2.4$, H5a), 3.79 (ddd, 1H, $J_{H4b,H5b} = 10.0$, $J_{H5b,H6b} = 3.6$, $J_{H5b,H6'b} = 2.0$, H5b), 3.82 (dd, 1H, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, $J_{H4a,H5a} = 10.0$, H4a), 4.06 (dd, 1H, $J_{H5b,H6b} = 2.0$, $J_{H6b,H6'b} = 12.4$, H6b), 4.12 (dd, 1H, $J_{H5a,H6a} = 5.6$, $J_{H6a,H6'a} = 12.0$, H6a), 4.37 (dd, 1H, $J_{H5b,H6'b} = 4.4$, $J_{H6b,H6'b} = 12.4$, H6'b), 4.52 (dd, 1H, $J_{H5a,H6'a} = 2.4$, $J_{H6a,H6'a} = 12.0$, H6'a), 4.54 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 9.6$, H1a), 4.92 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b), 4.96 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 9.6$, $J_{H2a,H3a} = 9.0$, H2a), 5.07 (dd, 1H, $J_{H3b,H4b} = 9.6$, $J_{H4b,H5b} = 10.0$, H4b), 5.14 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, H2b), 5.10 (dd, 1H, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, H3b), 5.14 (dd, 1H, $J_{H2a,H3a} = 9.0$, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, H3a), 5.44 (s, 1H, Ph-CH), 7.00-7.06 (m, 2H, arom. H), 7.30-7.52 (m, 5H, Ar-H), 8.16-8.20 (m, 2H, arom. H).

4-Nitrophenyl-4-O-(4-O-(2,3-di-O-acetyl-4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-pivaloyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-O-pivaloyl-β-D-glucopyranosid (101ac)

50 mg (0.07 mmol) des 4-Nitrophenyl-4-O-(4-O-(4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosids **94** werden bei 0 °C mit 2.5 Äq. Pivaloylchlorid in Pyridin/Dichlormethan (1/1) 18 Stunden gerührt. Anschließend wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **A** acetyliert.



Ausbeute: Spuren (ESI).

C₅₃H₆₇NO₂₆ (1134.090 g/mol)

5.3 Synthese der Verbindungen

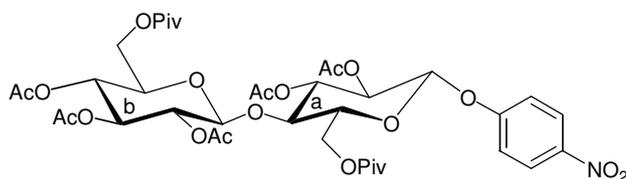
Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1156.3849 [M + Na]⁺

Gef.: 1156.3834 [M + Na]⁺

4-Nitrophenyl-4-O-(2,3,4-tri-O-acetyl-6-O-pivaloyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-pivaloyl-β-D-glucopyranosid (102ac)

50 mg (0.11 mmol) des 4-Nitrophenyl-4-O-(β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosids **75** werden bei 0°C mit 3.0 Äq. Pivaloylchlorid in Pyridin/Dichlormethan (1/1) 18 Stunden gerührt. Anschließend wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **A** acetyliert.



Ausbeute: Spuren (ESI).

C₃₈H₅₁NO₂₀ (841.806 g/mol)

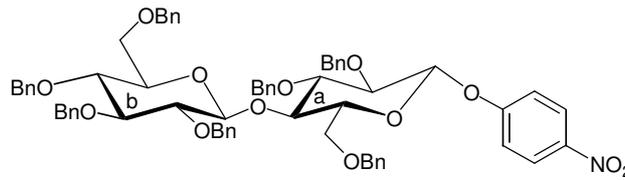
Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 864.2902 [M + Na]⁺

Gef.: 864.2889 [M + Na]⁺

4-Nitrophenyl-4-O-(2,3,4,6-tetra-O-benzyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-benzyl-β-D-glucopyranosid (105)

1 g (2.1 mmol) des 4-Nitrophenyl-4-O-(β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosids **75** werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **F1** benzyliert. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgt mit CH/EE 5/1.



Ausbeute: 1.94 g (82%), farbloser Sirup.

$C_{67}H_{67}NO_{13}$ (1094.248 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1116.4510 [M + Na]⁺

Gef.: 1116.4505 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, C_6D_6):

β-Anomer:

δ (ppm) = 3.37 (ddd, 1H, $J_{H4a,H5a} = 9.6$, $J_{H5a,H6a} = 3.8$, $J_{H5a,H6'a} = 1.8$, H5a), 3.42 (ddd, 1H, $J_{H4b,H5b} = 10.0$, $J_{H5b,H6b} = 4.2$, $J_{H5b,H6'b} = 2.0$, H5b), 3.53-3.85 (m, 9H, H1, H2, H2, H3, H3, H4, H4, H6'a, H6'b), 3.98 (dd, 1H, $J_{H5b,H6b} = 4.2$, $J_{H6b,H6'b} = 12.4$, H6b), 4.02 (dd, 1H, $J_{H5a,H6a} = 3.8$, $J_{H6a,H6'a} = 12.4$, H6a), 4.29 (d, 1H, $J_{H1,H2} = 7.6$, H1), 4.38 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 12.0$, PhCH₂), 4.42 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 14.0$, PhCH₂), 4.44 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 12.4$, PhCH₂), 4.58 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 12.0$, PhCH₂), 4.63 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.2$, PhCH₂), 4.79 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 12.2$, PhCH₂), 4.81 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 12.0$, PhCH₂), 4.86 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.2$, PhCH₂), 4.89 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.6$, PhCH₂), 4.95 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.0$, PhCH₂), 4.99 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.0$, PhCH₂), 5.01 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.2$, PhCH₂), 5.38 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 12.0$, PhCH₂), 5.39 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.6$, PhCH₂), 7.00-7.06 (m, 2H, arom. H), 7.27-7.45 (m, 35H, arom. H), 8.16-8.20 (m, 2H, arom. H).

¹³C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$):

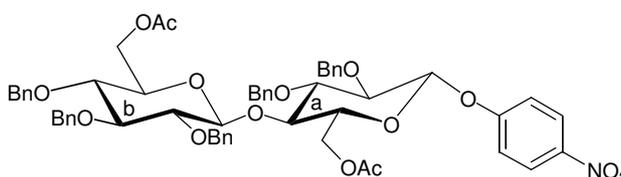
δ = 67.99, 68.68 (2 × C6), 70.12, 73.16, 74.84, 74.99, 75.30, 75.38, 75.38, 75.18, 76.86, 77.23, 81.11, 81.41, 81.70, 82.46, 82.81 (8 × Kohlenhydrat C, 7 × PhCH₂), 101.04, 102.76 (2 × C1), 114.47, 118.50 (CH, pNp), 125.96-128.83 (Ph), 137.37, 137.87, 138.11, 138.25, 138.38, 138.46, 139.95 (7 × C_{qu.}, Ph), 141.52, 152.26 (C_{qu.}, pNp).

5.3 Synthese der Verbindungen

Acylyse (106-112):

250 mg (0.23 mmol) des 4-Nitrophenyl-4-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-benzyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-*O*-benzyl- β -D-glucopyranosid **105** werden in Essigsäureanhydrid/Essigsäure (2/1) mit 5 Äq. ZnCl₂ umgesetzt. Die Reaktion wird nach 8 Stunden abgebrochen. Das Rohprodukt wird eingeeengt und mit Toluol codestilliert. Anschließend wird mit Toluol aufgenommen, mit Natriumhydrogencarbonat ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingeeengt. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgt mit CH/EE 4/1.

4-Nitrophenyl-4-*O*-(6-*O*-acetyl-2,3,4-tri-*O*-benzyl- β -D-glucopyranosyl)-6-*O*-acetyl-2,3-di-*O*-benzyl- β -D-glucopyranosid (106)



Ausbeute: 62 mg (27%), farbloser Sirup.

C₅₇H₅₉NO₁₅ (998.076 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1020.3782 [M + Na]⁺

Gef.: 1020.3763 [M + Na]⁺

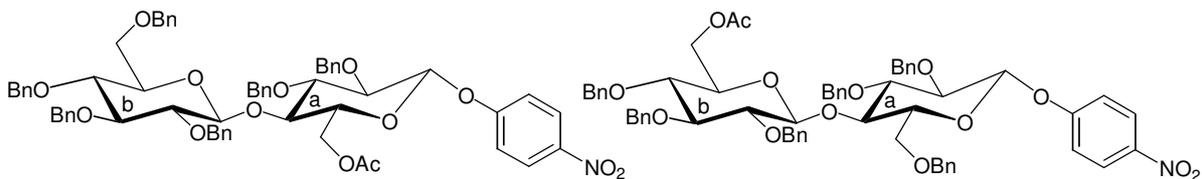
¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆):

β -Anomer:

δ (ppm) = 1.85 (s, 3H, CH₃), 1.91 (s, 3H, CH₃), 3.37-3.44 (m, 2H, H5, H5), 3.58-3.90 (m, 11H, H1, H2, H2, H3, H3, H4, H4, H6a, H6b, H6`a, H6`b), 4.39 (d, 1H, $J_{H1,H2}$ =

8.0, H1), 4.42 (d, 1H, $J_{\text{PhCH}_2} = 14.0$, PhCH₂), 4.44 (d, 1H, $J_{\text{PhCH}_2} = 12.4$, PhCH₂), 4.58 (d, 1H, $J_{\text{PhCH}_2} = 12.0$, PhCH₂), 4.63 (d, 1H, $J_{\text{PhCH}_2} = 11.2$, PhCH₂), 4.79 (d, 1H, $J_{\text{PhCH}_2} = 12.2$, PhCH₂), 4.81 (d, 1H, $J_{\text{PhCH}_2} = 12.0$, PhCH₂), 4.86 (d, 1H, $J_{\text{PhCH}_2} = 11.2$, PhCH₂), 4.87 (d, 1H, $J_{\text{PhCH}_2} = 11.4$, PhCH₂), 4.95 (d, 1H, $J_{\text{PhCH}_2} = 11.0$, PhCH₂), 4.99 (d, 1H, $J_{\text{PhCH}_2} = 11.0$, PhCH₂), 5.01 (d, 1H, $J_{\text{PhCH}_2} = 11.2$, PhCH₂), 5.29 (d, 1H, $J_{\text{PhCH}_2} = 11.4$, PhCH₂), 7.00-7.05 (m, 2H, arom. H), 7.29-7.44 (m, 25H, arom. H), 8.17-8.21 (m, 2H, arom. H).

4-Nitrophenyl-4-O-(6-O-acetyl-2,3,4-tri-O-benzyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-benzyl-β-D-glucopyranosid und 4-Nitrophenyl-4-O-(2,3,4,6-tetra-O-benzyl-β-D-glucopyranosyl)-6-O-acetyl-2,3-di-O-benzyl-β-D-glucopyranosid (107a/b)



Ausbeute: 60 mg (25%), farbloser Sirup.

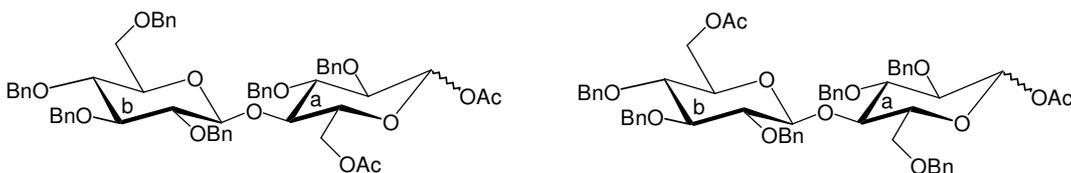
$\text{C}_{62}\text{H}_{63}\text{NO}_{14}$ (1046.146 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1068.4146 [M + Na]⁺

Gef.: 1068.4112 [M + Na]⁺

4-O-(6-O-acetyl-2,3,4-tri-O-benzyl-β-D-glucopyranosyl)-1-O-acetyl-2,3,6-tri-O-benzyl-α/β-D-glucopyranose und 4-O-(2,3,4,6-tetra-O-benzyl-β-D-glucopyranosyl)-1,6-di-O-acetyl-2,3-di-O-benzyl-α/β-D-glucopyranose (108a/b)



Ausbeute: 18 mg (8%), farbloser Sirup.

$\text{C}_{58}\text{H}_{62}\text{O}_{13}$ (967.105 g/mol)

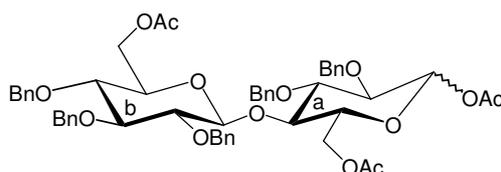
5.3 Synthese der Verbindungen

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 989.4088 [M + Na]⁺

Gef.: 989.4057 [M + Na]⁺

4-O-(6-O-acetyl-2,3,4-tri-O-benzyl-β-D-glucopyranosyl)-1,6-di-O-acetyl-2,3-di-O-benzyl-α/β-D-glucopyranose (109)



Ausbeute: 11 mg (5%), farbloser Sirup.

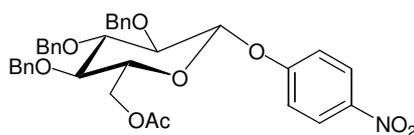
C₅₃H₅₈O₁₄ (919.019 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 941.3724 [M + Na]⁺

Gef.: 941.3701 [M + Na]⁺

4-Nitrophenyl-6-O-acetyl-2,3,4-tri-O-benzyl-β-D-glucopyranosid (110)



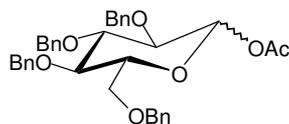
Ausbeute: 14 mg (10%), farbloser Sirup.

C₃₅H₃₅NO₉ (613.654 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 659.2210 [M + Na]⁺

Gef.: 659.2469 [M + Na]⁺

1-O-Acetyl-2,3,4,6-tetra-O-benzyl- α/β -D-glucopyranose (111)

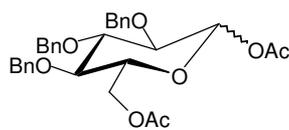
Ausbeute: Spuren (ESI).

$C_{36}H_{38}O_7$ (582.683 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 605.2515 [M + Na]⁺

Gef.: 605.2519 [M + Na]⁺

1,6-Di-O-acetyl-2,3,4-tri-O-benzyl- α/β -D-glucopyranose (112)

Ausbeute: Spuren (ESI).

$C_{31}H_{34}O_8$ (534.597 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 557.2151 [M + Na]⁺

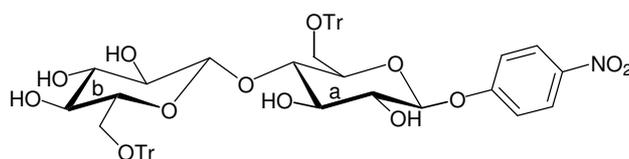
Gef.: 557.2133 [M + Na]⁺

5.3.6 Primäre Hydroxyfunktion: Triphenylmethylether und *p*-Toluolsulfonate (zu Kap. 3.4.3)

4-Nitrophenyl-4-O-(6-O-trityl- β -D-glucopyranosyl)-6-O-trityl- β -D-glucopyranosid (113)

5.3 Synthese der Verbindungen

500 mg (1.1 mmol) des 4-Nitrophenyl-4-*O*-(4-*O*-(β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosid (**75**) werden mit Pyridin aufgenommen und mit 1.5 Äquivalenten Triphenylchlorid pro primäre Hydroxyfunktion umgesetzt. Nach Abschluss der Reaktion wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und mehrmals mit Toluol codestilliert.



$C_{56}H_{53}NO_{13}$ (948.019 g/mol)

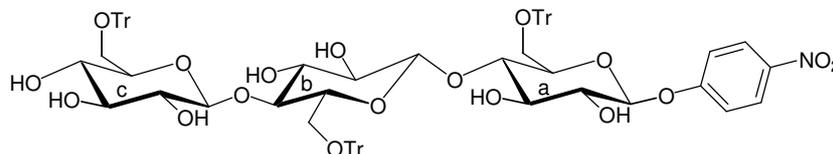
Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 970.3415 [M + Na]⁺

Gef.: 970.3422 [M + Na]⁺

4-Nitrophenyl-4-*O*-(4-*O*-(6-*O*-trityl- β -D-glucopyranosyl)-6-*O*-trityl- β -D-glucopyranosyl)-6-*O*-trityl- β -D-glucopyranosid (114)

200 mg (0.3 mmol) des 4-Nitrophenyl-4-*O*-(β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosid (**76**) werden mit Pyridin aufgenommen und mit 1.5 Äquivalenten Triphenylchlorid pro primäre Hydroxyfunktion umgesetzt. Nach Abschluss der Reaktion wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und mehrmals mit Toluol codestilliert.



$C_{81}H_{77}NO_{18}$ (1352.474 g/mol)

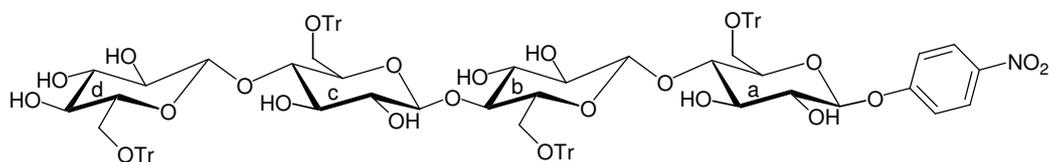
Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1374.5038 [M + Na]⁺

Gef.: 1374.5025 [M + Na]⁺

4-Nitrophenyl-4-O-(4-O-(4-O-(6-O-trityl-β-D-glucopyranosyl)-6-O-trityl-β-D-glucopyranosyl)-6-O-trityl-β-D-glucopyranosyl)-6-O-trityl-β-D-glucopyranosid (115)

200 mg (0.22 mmol) des 4-Nitrophenyl-4-O-(4-O-(4-O-(β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosid (**77**) werden mit Pyridin aufgenommen und mit 1.5 Äquivalenten Triphenylchlorid pro primäre Hydroxyfunktion umgesetzt. Nach Abschluss der Reaktion wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und mehrmals mit Toluol codestilliert.



$C_{106}H_{101}NO_{23}$ (1756.929 g/mol)

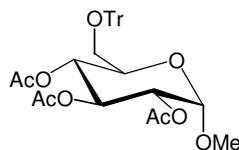
Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1778.6662 [M + Na]⁺

Gef.: 1778.6634 [M + Na]⁺

Methyl-2,3,4-tri-O-acetyl-6-O-trityl-α-D-glucopyranosid (117)

100 mg (0.52 mmol) Methyl-α-D-glucosids **96** werden mit Pyridin aufgenommen und mit 1.5 Äquivalenten Triphenylchlorid pro primäre Hydroxyfunktion umgesetzt. Anschließend wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **A** acetyliert und säulenchromatographisch gereinigt (CH/EE/NEt₃ 3/1/0.1).



5.3 Synthese der Verbindungen

Ausbeute: 257 mg (88%), farbloser Feststoff.

$C_{32}H_{34}O_9$ (562.607 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 585.2101 [M + Na]⁺

Gef.: 585.2079 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

α-Anomer:

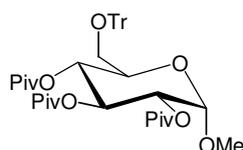
δ (ppm) = 1.85 (s, 3H, CH₃), 1.90 (s, 3H, CH₃), 1.92 (s, 3H, CH₃), 3.18 (s, 3H, OCH₃), 3.65 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 1.8$, $J_{H6,H6'} = 11.4$, H6), 3.72 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 3.6$, $J_{H6,H6'} = 11.4$, H6'), 3.88 (ddd, 1H, $J_{H4,H5} = 10.0$, $J_{H5,H6} = 3.6$, $J_{H5,H6'} = 1.8$, H5), 4.12 (dd, 1H, $J_{H3,H4} = 9.0$, $J_{H4,H5} = 10.0$, H4), 4.94 (d, 1H, $J_{H1,H2} = 3.4$, H1), 5.04 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 3.4$, $J_{H2,H3} = 10.4$, H2), 5.88 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 10.4$, $J_{H3,H4} = 9.0$, H3), 7.20-7.60 (m, 15H, arom.-H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ = 20.34, 20.43, 20.61 (3 x OCOCH₃), 55.23 (OCH₃), 61.31 (C6), 69.82, 71.56, 71.62, 72.72, (4 x Kohlenhydrat-C), 78.92 (OCPh₃), 96.78 (C1), 125.24-128.74 (15 x Ph.), 139.11, 139.21, 139.51 (3 x C_{qu.}, Ph), 169.21, 169.42, 169.65 (3 x OCOCH₃).

Methyl-2,3,4-tri-O-pivaloyl-6-O-trityl-α-D-glucopyranosid (118)

100 mg (0.52 mmol) Methyl-α-D-glucosids **96** werden mit Pyridin aufgenommen und mit 1.5 Äquivalenten Triphenylchlorid pro primäre Hydroxyfunktion umgesetzt. Anschließend wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **C1** pivaloyliert und säulenchromatographisch gereinigt (CH/EE/NEt₃ 5/1/0.2).



Ausbeute: 258 mg (72%), farbloser Feststoff.

$C_{41}H_{52}O_9$ (688.846 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 711.3509 [M + Na]⁺

Gef.: 711.3487 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

α-Anomer:

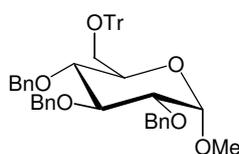
δ (ppm) = 1.09 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.12 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.15 (s, 9H, C(CH₃)₃), 3.12 (s, 3H, OCH₃), 3.74 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 1.8$, $J_{H6,H6'} = 11.8$, H6), 3.78 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 3.6$, $J_{H6,H6'} = 11.8$, H6'), 3.92 (ddd, 1H, $J_{H4,H5} = 10.0$, $J_{H5,H6} = 3.6$, $J_{H5,H6'} = 1.8$, H5), 4.06 (dd, 1H, $J_{H3,H4} = 9.0$, $J_{H4,H5} = 10.0$, H4), 4.84 (d, 1H, $J_{H1,H2} = 3.8$, H1), 5.10 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 3.8$, $J_{H2,H3} = 10.4$, H2), 5.84 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 10.4$, $J_{H3,H4} = 9.0$, H3), 7.16-7.60 (m, 15H, arom.-H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ = 26.65, 26.90, 26.93 (3 x OCOC(CH₃)₃), 38.85, 38.97, 39.04 (3 x OCOC(CH₃)₃), 55.00 (OCH₃), 61.34 (C6), 69.89, 71.53, 71.78, 72.76, (4 x Kohlenhydrat-C), 79.32 (OCPh₃), 96.78 (C1), 125.12-128.93 (15 x Ph.), 139.03, 139.12, 139.56 (3 x C_{qu.}, Ph), 169.33, 169.72, 169.95 (3 x OCOCCH₃), 176.34, 176.52, 176.62 (3 x OCOC(CH₃)₃).

Methyl-2,3,4-tri-O-benzyl-6-O-trityl-α-D-glucopyranosid (119)

100 mg (0.52 mmol) Methyl-α-D-glucosids **96** werden mit Pyridin aufgenommen und mit 1.5 Äquivalenten Triphenylchlorid pro primäre Hydroxyfunktion umgesetzt. Anschließend wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **F1** benzyliert und säulenchromatographisch gereinigt (CH/EE/NEt₃ 5/1/0.2).



5.3 Synthese der Verbindungen

Ausbeute: 301 mg (82%), farbloser Sirup.

$C_{47}H_{46}O_6$ (706.865 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 729.3192 [M + Na]⁺

Gef.: 729.3183 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

α-Anomer:

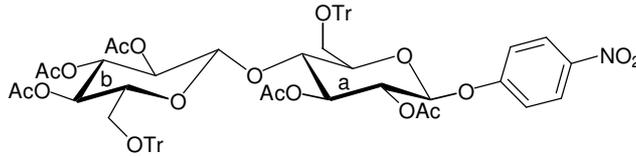
δ (ppm) = 3.28 (s, 3H, OCH₃), 3.69 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 1.4$, $J_{H6,H6'} = 11.0$, H6), 3.82 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 3.6$, $J_{H6,H6'} = 11.0$, H6'), 3.98 (ddd, 1H, $J_{H4,H5} = 10.0$, $J_{H5,H6} = 3.6$, $J_{H5,H6'} = 1.4$, H5), 4.00 (dd, 1H, $J_{H3,H4} = 9.0$, $J_{H4,H5} = 10.0$, H4), 4.45 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 12.0$, PhCH₂), 4.55 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 12.0$, PhCH₂), 4.59 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 12.0$, PhCH₂), 4.64 (d, 1H, $J_{H1,H2} = 3.6$, H1), 5.09 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 3.6$, $J_{H2,H3} = 10.4$, H2), 6.02 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 10.4$, $J_{H3,H4} = 9.0$, H3), 7.12-7.62 (m, 30H, arom.-H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ = 54.78 (OCH₃), 61.61 (C6), 69.78, 71.66, 71.76, 72.89, (4 x Kohlenhydrat-C), 74.79, 75.18, 75.26 (3 x PhCH₂), 79.02 (OCPh₃), 96.98 (C1), 124.74-129.94 (Ph), 138.52, 138.65, 139.12, 139.17, 139.25, 139.41 (6 x C_{qu.}, Ph).

4-Nitrophenyl-4-O-(2,3,4-tri-O-acetyl-6-O-trityl-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-trityl-β-D-glucopyranosid (120)

500 mg (1.1 mmol) des 4-Nitrophenyl-4-O-(4-O-(β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosid (**75**) werden mit Pyridin aufgenommen und mit 1.5 Äquivalenten Triphenylchlorid pro primäre Hydroxyfunktion umgesetzt. Anschließend wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **A** acetyliert und säulenchromatographisch gereinigt (CH/EE/NEt₃ 2/1/0.1).



Ausbeute: 458 mg (36%), gelblicher Feststoff.

$C_{66}H_{63}NO_{18}$ (1158.202 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1180.3943 [M + Na]⁺

Gef.: 1180.3930 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

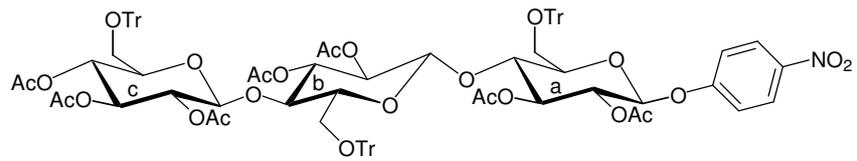
β-Anomer:

δ (ppm) = 1.98 (s, 3H, CH₃), 2.00 (s, 3H, CH₃), 2.04 (s, 3H, CH₃), 2.04 (s, 3H, CH₃), 2.08 (s, 3H, CH₃), 3.67 (ddd, 1H, $J_{H4a,H5a} = 10.0$, $J_{H5a,H6a} = 4.4$, $J_{H5a,H6'a} = 2.4$, H5a), 3.79 (ddd, 1H, $J_{H4b,H5b} = 10.0$, $J_{H5b,H6b} = 3.6$, $J_{H5b,H6'b} = 2.0$, H5b), 3.82 (dd, 1H, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, $J_{H4a,H5a} = 10.0$, H4a), 4.06 (dd, 1H, $J_{H5b,H6b} = 2.0$, $J_{H6b,H6'b} = 12.4$, H6b), 4.12 (dd, 1H, $J_{H5a,H6a} = 5.6$, $J_{H6a,H6'a} = 12.0$, H6a), 4.36 (dd, 1H, $J_{H5b,H6'b} = 4.4$, $J_{H6b,H6'b} = 12.4$, H6'b), 4.38 (dd, 1H, $J_{H5a,H6'a} = 2.4$, $J_{H6a,H6'a} = 12.0$, H6'a), 4.44 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 9.6$, H1a), 4.92 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b), 4.96 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 9.6$, $J_{H2a,H3a} = 9.0$, H2a), 5.07 (dd, 1H, $J_{H3b,H4b} = 9.6$, $J_{H4b,H5b} = 10.0$, H4b), 5.14 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, H2b), 5.11 (dd, 1H, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, H3b), 5.18 (dd, 1H, $J_{H2a,H3a} = 9.0$, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, H3a), 7.00-7.06 (m, 2H, Ar-H), 7.22-7.60 (m, 30H, Ar-H), 8.16-8.20 (m, 2H, Ar-H).

4-Nitrophenyl-4-O-(4-O-(2,3,4-tri-O-acetyl-6-O-trityl-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-trityl-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-trityl-β-D-glucopyranosid (121)

200 mg (0.3 mmol) des 4-Nitrophenyl-4-O-(β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosid (**76**) werden mit Pyridin aufgenommen und mit 1.5 Äquivalenten Triphenylchlorid pro primäre Hydroxyfunktion umgesetzt. Anschließend wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **A** acetyliert.

5.3 Synthese der Verbindungen



Ausbeute: Aufreinigung nicht möglich, Rohprodukt (ESI).

$C_{95}H_{91}NO_{25}$ (1646.731 g/mol)

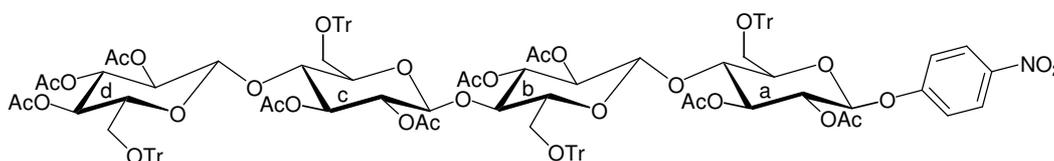
Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1668.5778 [M + Na]⁺

Gef.: 1668.5771 [M + Na]⁺

4-Nitrophenyl-4-O-(4-O-(4-O-(2,3,4-tri-O-acetyl-6-O-trityl-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-trityl-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-trityl-β-D-glucopyranosid (122)

200 mg (0.22 mmol) des 4-Nitrophenyl-4-O-(4-O-(4-O-(β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosid (**77**) werden mit Pyridin aufgenommen und mit 1.5 Äquivalenten Triphenylchlorid pro primäre Hydroxyfunktion umgesetzt. Anschließend wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **A** acetyliert.



Ausbeute: Aufreinigung nicht möglich, Rohprodukt (ESI).

$C_{124}H_{119}NO_{32}$ (2135.259 g/mol)

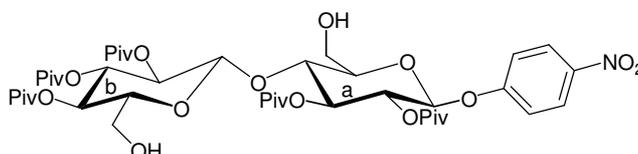
Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 2156.7613 [M + Na]⁺

Gef.: 2156.7597 [M + Na]⁺

4-Nitrophenyl-4-O-(2,3,4-tri-O-pivaloyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-pivaloyl-β-D-glucopyranosid (126)

200 mg (0.2 mmol) des 4-Nitrophenyl-4-O-(6-O-trityl-β-D-glucopyranosyl)-6-O-trityl-β-D-glucopyranosid (**113**) werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **C1** umgesetzt. Anschließend wird das Rohprodukt mit Toluol aufgenommen und mit ca. 1g Kieselgel 12 Stunden gerührt. Es wird filtriert und säulenchromatographisch gereinigt (CH/EE 2/1).



5.3 Synthese der Verbindungen

Ausbeute: 92 mg (52%), farbloser Feststoff.

$C_{43}H_{65}NO_{18}$ (883.972 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 906.4099 [M + Na]⁺

Gef.: 906.4128 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

β-Anomer:

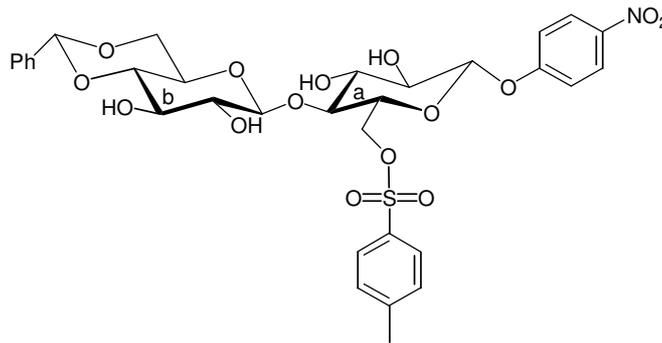
δ (ppm) = 1.09 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.09 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.11 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.14 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.15 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.76 (s, 2H, OH), 3.17 (ddd, 1H, $J_{H4a,H5a} = 9.8.0$, $J_{H5a,H6a} = 2.6$, $J_{H5a,H6'a} = 2.4$, H5a), 3.46 (ddd, 1H, $J_{H4b,H5b} = 9.8$, $J_{H5b,H6b} = 4.6$, $J_{H5b,H6'b} = 2.6$, H5b), 3.62 (dd, 1H, $J_{H3a,H4a} = 9.2$, $J_{H4a,H5a} = 9.8$, H4a), 3.70 (dd, 1H, $J_{H5b,H6b} = 4.6$, $J_{H6b,H6'b} = 12.0$, H6b), 3.76 (dd, 1H, $J_{H5a,H6a} = 2.6$, $J_{H6a,H6'a} = 11.8$, H6a), 3.88 (dd, 1H, $J_{H5b,H6'b} = 2.6$, $J_{H6b,H6'b} = 12.0$, H6'b), 3.92 (dd, 1H, $J_{H5a,H6'a} = 2.4$, $J_{H6a,H6'a} = 11.8$, H6'a), 3.99 (dd, 1H, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, $J_{H4b,H5b} = 9.8$, H4b), 4.20 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, H1a), 4.72 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b), 5.18 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, H2b), 5.36 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, $J_{H2a,H3a} = 9.4$, H2a), 5.31 (dd, 1H, $J_{H2a,H3a} = 9.4$, $J_{H3a,H4a} = 9.2$, H3a), 5.45 (dd, 1H, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, H3b), 7.00-7.06 (m, 2H, Ar-H), 8.16-8.20 (m, 2H, Ar-H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ = 24.98, 25.54, 26.65, 26.90, 26.93 (5 x OCOC(CH₃)₃), 38.62, 38.85, 38.89, 38.97, 39.04 (5 x OCOC(CH₃)₃), 60.44, 69.80 (2 x C6), 69.91, 72.16, 72.64, 73.44, 74.83, 75.40, 75.50, 76.45 (8 x Kohlenhydrat C), 101.01, 101.72 (2 x C1), 117.17, 117.28, 125.59, 126.13 (4 x CH, pNp), 141.44, 150.39 (2 x C_{qu.}, pNp), 176.13, 176.34, 176.39, 176.52, 176.62 (5 x OCOC(CH₃)₃).

4-Nitrophenyl-4-O-(4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosyl)-6-O-tosyl-β-D-glucopyranosid (130)

250 mg (0.45 mmol) des 4-Nitrophenyl-4-O-(4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosids **93** werden mit abs. Pyridin aufgenommen und mit 2 Äquivalenten Tosylchlorid versetzt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch kontrolliert, das Rohprodukt eingeeengt und mehrmals mit Toluol codestilliert.



$C_{32}H_{35}NO_{15}S$ (705.684 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

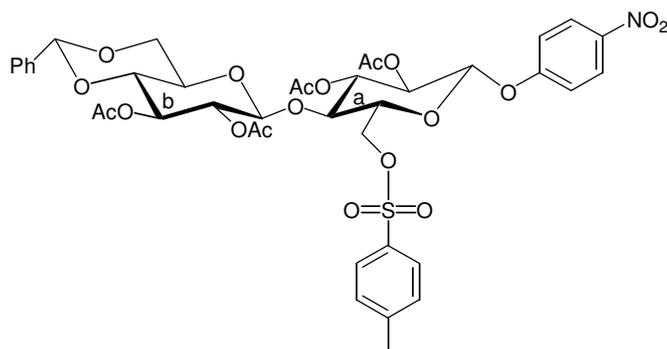
Ber.: 728.1625 [M + Na]⁺

Gef.: 728.1559 [M + Na]⁺

4-Nitrophenyl-4-O-(2,3-di-O-acetyl-4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-tosyl-β-D-glucopyranosid (133)

Das Rohprodukt **130** wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **A** umgesetzt. Anschließend wird säulenchromatographisch gereinigt (CH/EE 5/1).

5.3 Synthese der Verbindungen



Ausbeute: 280 mg (70%), farbloser Feststoff.

$C_{40}H_{43}NO_{19}S$ (873.831 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 896.2048 [M + Na]⁺

Gef.: 896.2086 [M + Na]⁺

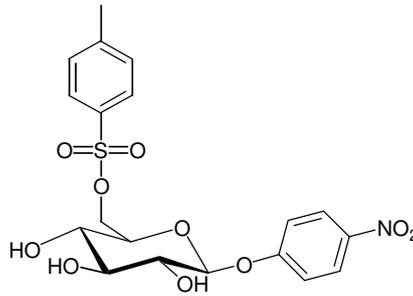
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

β-Anomer:

δ (ppm) = 1.98 (s, 3H, CH₃), 2.00 (s, 3H, CH₃), 2.03 (s, 3H, CH₃), 2.04 (s, 3H, CH₃), 2.39 (s, 3H, Ts-CH₃), 3.29 (ddd, 1H, $J_{H4b,H5b} = 9.4$, $J_{H5b,H6b} = 10.0$, $J_{H5b,H6'b} = 5.0$, H5b), 3.48 (ddd, 1H, $J_{H4a,H5a} = 10.0$, $J_{H5a,H6a} = 4.8$, $J_{H5a,H6'a} = 2.2$, H5a), 3.59 (dd, 1H, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, $J_{H4b,H5b} = 9.4$, H4b), 3.70 (dd, 1H, $J_{H5b,H6'b} = 10.0$, $J_{H6b,H6'b} = 12.0$, H6'b), 3.77 (dd, 1H, $J_{H3a,H4a} = 9.0$, $J_{H4a,H5a} = 10.0$, H4a), 3.91 (dd, 1H, $J_{H5a,H6a} = 2.2$, $J_{H6a,H6'a} = 12.0$, H6a), 3.98 (dd, 1H, $J_{H5a,H6'a} = 4.8$, $J_{H6a,H6'a} = 12.0$, H6'a), 4.66 (dd, 1H, $J_{H5b,H6b} = 5.0$, $J_{H6b,H6'b} = 12.0$, H6b), 4.73 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 9.0$, H1a), 4.82 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b), 4.88 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 9.0$, $J_{H2a,H3a} = 9.2$, H2a), 4.93 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, $J_{H2b,H3b} = 9.2$, H2b), 5.00 (dd, 1H, $J_{H2a,H3a} = 9.2$, $J_{H3a,H4a} = 9.0$, H3a), 5.17 (dd, 1H, $J_{H2b,H3b} = 9.2$, $J_{H3b,H4b} = 9.6$, H3b), 5.35 (s, 1H, Ph-CH), 7.00-7.06 (m, 2H, arom. H), 7.19-7.70 (m, 9H, Ar-H), 8.16-8.20 (m, 2H, arom. H).

4-Nitrophenyl-6-O-tosyl-β-D-glucopyranosid (131)

500 mg (1.7 mmol) des 4-Nitrophenyl-β-D-glucopyranosids **74** werden mit abs. Pyridin aufgenommen und mit 2 Äquivalenten Tosylchlorid versetzt. Die Reaktion wird dünnenschichtchromatographisch kontrolliert, das Rohprodukt eingeeengt und mehrmals mit Toluol codestilliert.



$C_{19}H_{21}NO_{10}S$ (455.437 g/mol)

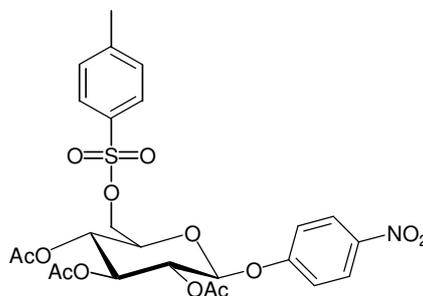
Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 478.0784 [M + Na]⁺

Gef.: 478.0771 [M + Na]⁺

4-Nitrophenyl-2,3,4-tri-O-acetyl-6-O-tosyl-β-D-glucopyranosid (134)

Das Rohprodukt **131** wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **A** umgesetzt. Anschließend wird säulenchromatographisch gereinigt (CH/EE 7/1).



5.3 Synthese der Verbindungen

Ausbeute: 570 mg (75%), farbloser Feststoff.

$C_{25}H_{27}NO_{13}S$ (581.547 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 604.1011 [M + Na]⁺

Gef.: 604.1017 [M + Na]⁺

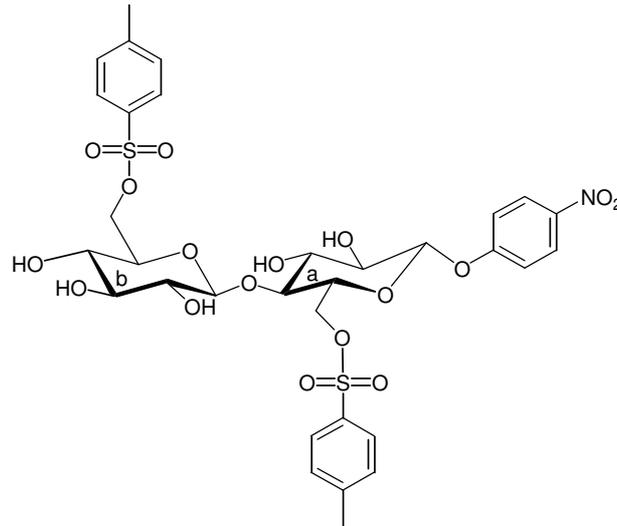
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

β-Anomer:

δ (ppm) = 2.00 (s, 3H, CH₃), 2.03 (s, 3H, CH₃), 2.04 (s, 3H, CH₃), 2.41 (s, 3H, Ts-CH₃), 3.48 (ddd, 1H, $J_{H4,H5} = 10.0$, $J_{H5,H6} = 4.8$, $J_{H5,H6'} = 2.2$, H5), 3.77 (dd, 1H, $J_{H3,H4} = 9.0$, $J_{H4,H5} = 10.0$, H4), 3.91 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 2.2$, $J_{H6,H6'} = 12.0$, H6), 3.98 (dd, 1H, $J_{H5a,H6'a} = 4.8$, $J_{H6a,H6'a} = 12.0$, H6'a), 4.73 (d, 1H, $J_{H1,H2} = 9.0$, H1), 4.88 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 9.0$, $J_{H2,H3} = 9.2$, H2), 5.00 (dd, 1H, $J_{H2a,H3a} = 9.2$, $J_{H3,H4} = 9.0$, H3), 7.00-7.06 (m, 2H, arom. H), 7.20-7.40 (m, 2H, Ar-H), 7.62-7.74 (m, 2H, Ar-H), 8.16-8.20 (m, 2H, arom. H).

4-Nitrophenyl-4-O-(6-O-tosyl-β-D-glucopyranosyl)-6-O-tosyl-β-D-glucopyranosid (132)

250 mg (0.55 mmol) des 4-Nitrophenyl-4-O-(β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosids **75** werden mit abs. Pyridin aufgenommen und mit 3 Äquivalenten Tosylchlorid versetzt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch kontrolliert, das Rohprodukt eingeeengt und mehrmals mit Toluol codestilliert.



$C_{32}H_{37}NO_{17}S_2$ (771.765 g/mol)

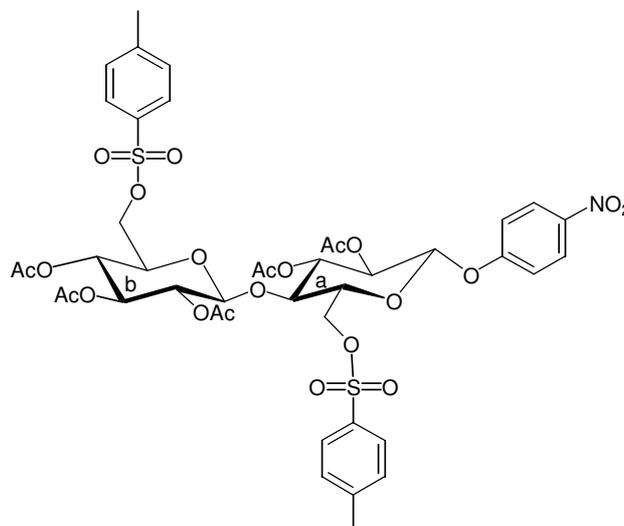
Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 794.1401 [M + Na]⁺

Gef.: 794.1435 [M + Na]⁺

4-Nitrophenyl-4-O-(2,3,4-tri-O-acetyl-6-O-tosyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-tosyl-β-D-glucopyranosid (135)

Das Rohprodukt **132** wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **A** umgesetzt. Anschließend wird säulenchromatographisch gereinigt (CH/EE 5/1).



5.3 Synthese der Verbindungen

Ausbeute: 344 mg (63%), farbloser Feststoff.

$C_{42}H_{47}NO_{22}S_2$ (981.948 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1004.1929 [M + Na]⁺

Gef.: 1004.1973 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

β-Anomer:

δ (ppm) = 1.97 (s, 3H, CH₃), 1.98 (s, 3H, CH₃), 2.00 (s, 3H, CH₃), 2.03 (s, 3H, CH₃), 2.04 (s, 3H, CH₃), 2.37 (s, 3H, Ts-CH₃), 2.39 (s, 3H, Ts-CH₃), 3.29 (ddd, 1H, $J_{H4b,H5b} = 9.4$, $J_{H5b,H6b} = 10.0$, $J_{H5b,H6'b} = 5.0$, H5b), 3.48 (ddd, 1H, $J_{H4a,H5a} = 10.0$, $J_{H5a,H6a} = 4.8$, $J_{H5a,H6'a} = 2.2$, H5a), 3.59 (dd, 1H, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, $J_{H4b,H5b} = 9.4$, H4b), 3.70 (dd, 1H, $J_{H5b,H6'b} = 10.0$, $J_{H6b,H6'b} = 12.0$, H6'b), 3.77 (dd, 1H, $J_{H3a,H4a} = 9.0$, $J_{H4a,H5a} = 10.0$, H4a), 3.91 (dd, 1H, $J_{H5a,H6a} = 2.2$, $J_{H6a,H6'a} = 12.0$, H6a), 3.98 (dd, 1H, $J_{H5a,H6'a} = 4.8$, $J_{H6a,H6'a} = 12.0$, H6'a), 4.66 (dd, 1H, $J_{H5b,H6b} = 5.0$, $J_{H6b,H6'b} = 12.0$, H6b), 4.73 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 9.0$, H1a), 4.82 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b), 4.88 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 9.0$, $J_{H2a,H3a} = 9.2$, H2a), 4.93 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, $J_{H2b,H3b} = 9.2$, H2b), 5.00 (dd, 1H, $J_{H2a,H3a} = 9.2$, $J_{H3a,H4a} = 9.0$, H3a), 5.17 (dd, 1H, $J_{H2b,H3b} = 9.2$, $J_{H3b,H4b} = 9.6$, H3b), 7.02-7.06 (m, 2H, arom. H), 7.19-7.40 (m, 4H, Ar-H), 7.64-7.82 (m, 4H, Ar-H), 8.16-8.20 (m, 2H, arom. H).

Darstellung *p*-Anisyl geschützter Saccharide:

Methode A:

Das Edukt wird mit abs. THF aufgenommen. Es werden 1.3 Äquivalente Triphenylphosphine, 1.3 Äquivalente DEAD und 3 Äquivalente *p*-Methoxyphenol (jeweils pro freie OH-Funktion) zugesetzt. Es wird unter Rückfluss mehrere Stunden gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung eingengt, mit Dichlormethan aufgenommen und mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat- und Kochsalzlösung gewaschen. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingengt.

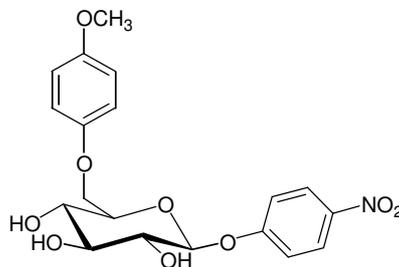
Methode B:

Das Edukt wird mit abs. DMF aufgenommen. Es werden 1.5 Äquivalente Natriumhydrid pro OH-Gruppe zugesetzt und 2 Stunden gerührt. Anschließend werden 1.2 Äquivalente *p*-Methoxyphenylchlorid zugetropft. Die Reaktion wird mit Methanol abgebrochen. Der Ansatz wird eingeeengt, mit Dichlormethan verdünnt und mit 1 molarer Salzsäure gewaschen. Es wird noch dreimal mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingeeengt.

5.3.7 Primäre Hydroxyfunktion: *p*-Methoxyphenylether (zu Kap. 3.4.4)

4-Nitrophenyl-6-*O*-methoxyphenyl- β -D-glucopyranosid (139)

500 mg (1.8 mmol) des 4-Nitrophenyl- β -D-glucopyranosids **74** werden nach der **Methode A** bzw. **B** umgesetzt.



Ausbeute: Spuren (ESI).

$C_{19}H_{21}NO_9$ (407.371 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

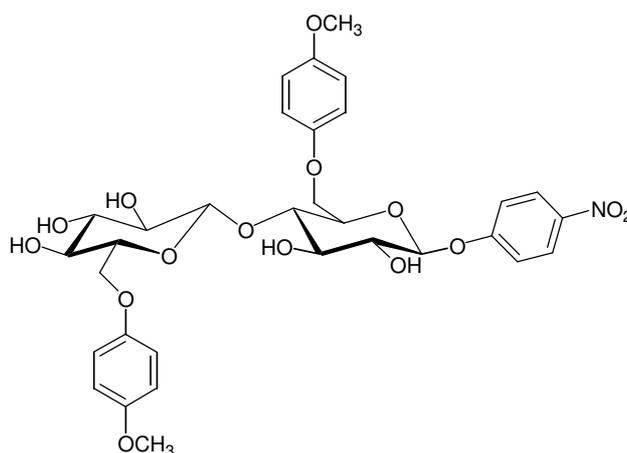
Ber.: 430.1114 [M + Na]⁺

Gef.: 430.1078 [M + Na]⁺

5.3 Synthese der Verbindungen

4-Nitrophenyl-4-O-(6-O-methoxyphenyl-β-D-glucopyranosyl)-6-O-methoxyphenyl-β-D-glucopyranosid (140)

500 mg (1.1 mmol) des 4-Nitrophenyl-4-O-(β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosids **75** werden nach der **Methode A** bzw. **B** umgesetzt.



Ausbeute: Spuren (ESI).

$C_{32}H_{37}NO_{15}$ (675.634 g/mol)

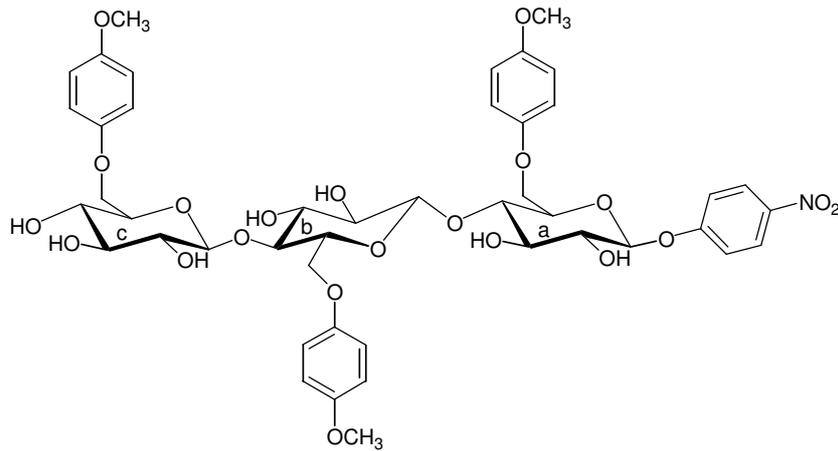
Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 698.2061 [M + Na]⁺

Gef.: 698.2101 [M + Na]⁺

4-Nitrophenyl-4-O-(4-O-(6-O-methoxyphenyl-β-D-glucopyranosyl)-6-O-methoxyphenyl-β-D-glucopyranosyl)-6-O-methoxyphenyl-β-D-glucopyranosid (141)

250 mg (0.4 mmol) des 4-Nitrophenyl-4-O-(4-O-(β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosids **76** werden nach der **Methode A** bzw. **B** umgesetzt.



Ausbeute: Spuren (ESI).

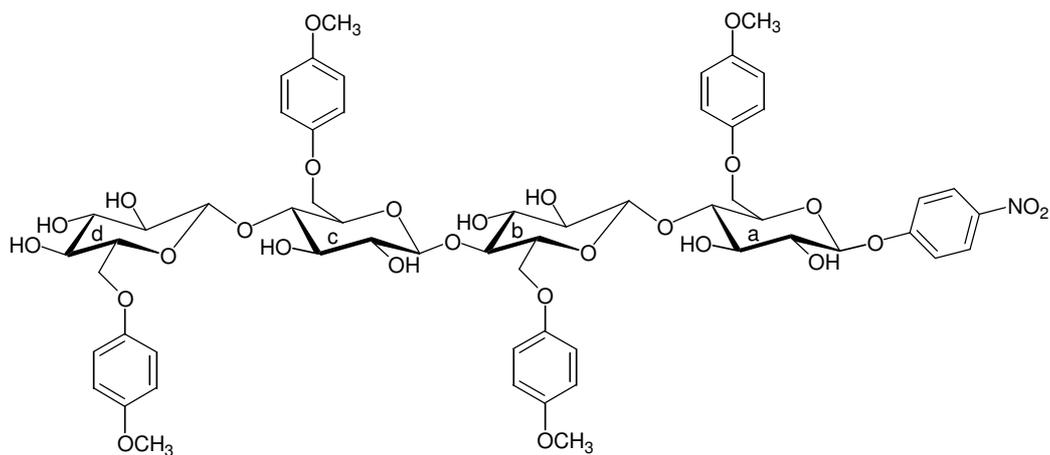
$C_{45}H_{53}NO_{21}$ (943.896 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 966.3008 [M + Na]⁺

Gef.: 966.3045 [M + Na]⁺

4-Nitrophenyl-4-O-(4-O-(4-O-(6-O-methoxyphenyl-β-D-glucopyranosyl)-6-O-methoxyphenyl-β-D-glucopyranosyl)-6-O-methoxyphenyl-β-D-glucopyranosyl)-6-O-methoxyphenyl-β-D-glucopyranosid (werden nach der **Methode A** bzw. **B** umgesetzt).



5.3 Synthese der Verbindungen

Ausbeute: Spuren (ESI).

$C_{58}H_{69}NO_{27}$ (1212.159 g/mol)

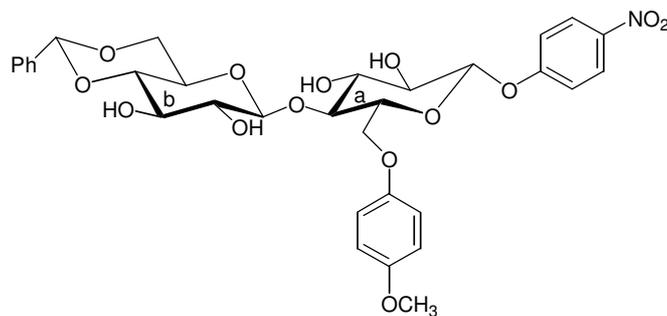
Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1234.3955 [M + Na]⁺

Gef.: 1234.3984 [M + Na]⁺

4-Nitrophenyl-4-O-(4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosyl)-6-O-methoxyphenyl-β-D-glucopyranosid (143)

500 mg (0.9 mmol) des 4-Nitrophenyl-4-O-(4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosids **93** werden nach der **Methode A** bzw. **B** umgesetzt.



Ausbeute: Spuren (ESI).

$C_{32}H_{35}NO_{14}$ (657.619 g/mol)

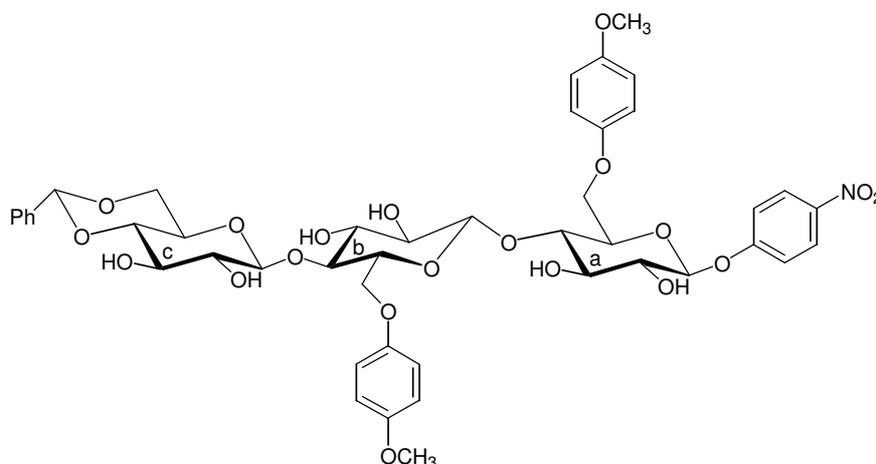
Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 680.1955 [M + Na]⁺

Gef.: 680.1989 [M + Na]⁺

4-Nitrophenyl-4-O-(4-O-(4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosyl)-6-O-methoxyphenyl-β-D-glucopyranosyl)-6-O-methoxyphenyl-β-D-glucopyranosid (144)

100 mg (0.14 mmol) des 4-Nitrophenyl-4-O-(4-O-(4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosids **94** werden nach der **Methode A** bzw. **B** umgesetzt.



Ausbeute: Spuren (ESI).

$C_{45}H_{51}NO_{20}$ (925.881 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

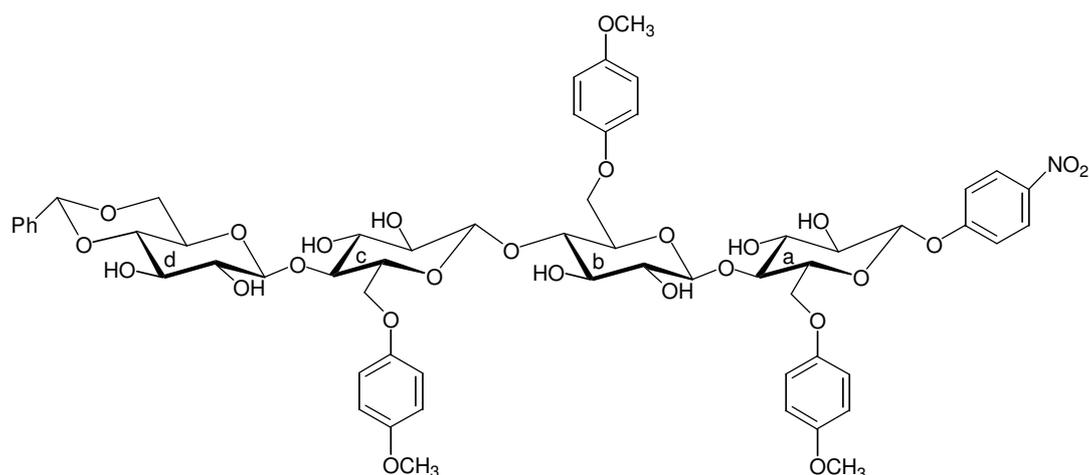
Ber.: 948.2902 [M + Na]⁺

Gef.: 948.2958 [M + Na]⁺

4-Nitrophenyl-4-O-(4-O-(4-O-(4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosyl)-6-O-methoxyphenyl-β-D-glucopyranosyl)-6-O-methoxyphenyl-β-D-glucopyranosyl)-6-O-methoxyphenyl-β-D-glucopyranosid (145)

100 mg (0.11 mmol) des 4-Nitrophenyl-4-O-(4-O-(4-O-(4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosids **95** werden nach der **Methode A** bzw. **B** umgesetzt.

5.3 Synthese der Verbindungen



Ausbeute: Spuren (ESI).

$C_{58}H_{67}NO_{26}$ (1194.144 g/mol)

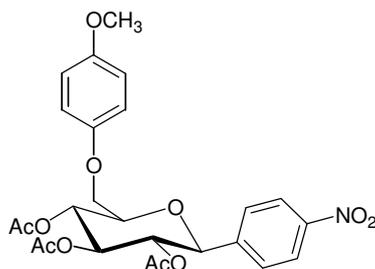
Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1216.3849 [M + Na]⁺

Gef.: 1216.3887 [M + Na]⁺

4-Nitrophenyl-2,3,4-tri-O-acetyl-6-O-methoxyphenyl-β-D-glucopyranosid (146)

250 mg (0.57 mmol) des 4-Nitrophenyl-6-O-tosyl-β-D-glucopyranosids (**131**) werden mit DMF aufgenommen. Es werden 1.5 Äquivalente *p*-Methoxyphenol mit 1.5 Äquivalenten Natriumhydrid in DMF 2 Stunden gerührt. Die *p*-Methoxyphenolatlösung wird zu dem Edukt zugegeben und 16 Stunden weitergerührt. Die Reaktion wird mit Methanol abgebrochen. Anschließend wird nach der **Allgemeinen Arbeitsvorschrift A** acetyliert. Das Rohprodukt wird eingeeengt, mit Dichlormethan aufgenommen, dreimal mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingeeengt. Es erfolgt säulenchromatographische Reinigung (CH/EE 5/1).



Ausbeute: 200 mg (68%), farbloser Feststoff.

$C_{25}H_{27}NO_{11}$ (517.482 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 540.1482 [M + Na]⁺

Gef.: 540.1513 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 2.01 (s, 3H, CH₃), 2.04 (s, 3H, CH₃), 2.05 (s, 3H, CH₃), 3.79 (s; 3H, OCH₃), 4.12 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 4.4$, $J_{H6,H6'} = 12.4$, H6'), 4.23 (m, 2H, H5,H6), 4.44 (d, 1H, $J_{H1,H2} = 9.0$, H1), 4.84 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 9.0$, $J_{H2,H3} = 10.0$, H2), 5.08 (dd, 1H, $J_{H3,H4} = 10.2$, $J_{H4,H5} = 9.6$, H4), 5.28 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 10.0$, $J_{H3,H4} = 10.2$, H3), 6.88 (m, 4H, arom. H), 7.00-7.06 (m, 2H, arom. H), 8.16-8.20 (m, 2H, arom. H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

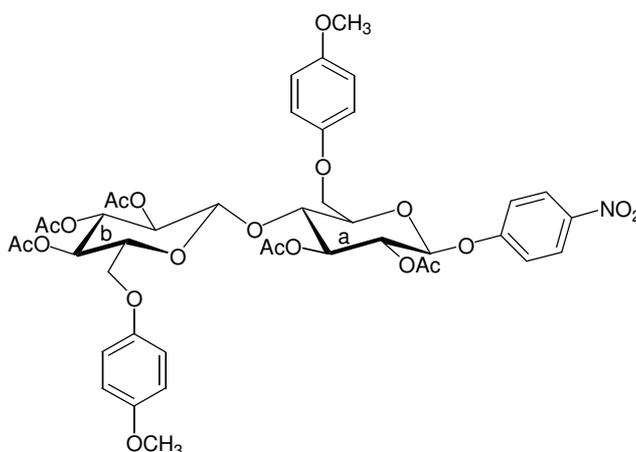
δ = 20.46, 20.56, 20.64 (3 x OCOCH₃), 55.60 (CH₃, OCH₃), 61.45 (C6), 69.89, 71.53, 71.78, 72.76, (4 x Kohlenhydrat-C), 101.32 (C1a), 114.47, 114.47, 116.53, 116.53, 116.83, 118.50, 124.54, 125.03 (8 x CH, *p*Np, *p*-Anisyl), 141.26, 150.13, 151.05, 155.28 (4 x C_{qu.}, *p*Np, *p*-Anisyl), 169.45, 169.72, 169.95 (3 x OCOCH₃).

4-Nitrophenyl-4-O-(2,3,4-tri-O-acetyl-6-O-methoxyphenyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-methoxyphenyl-β-D-glucopyranosid (147)

250 mg (0.33 mmol) des 4-Nitrophenyl-4-O-(2,3,4-tri-O-acetyl-6-O-tosyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-tosyl-β-D-glucopyranosids (**132**) werden mit

5.3 Synthese der Verbindungen

DMF aufgenommen. Es werden 1.5 Äquivalente *p*-Methoxyphenol mit 1.5 Äquivalenten Natriumhydrid in DMF 2 Stunden gerührt. Die *p*-Methoxyphenolatlösung wird zu dem Edukt zugetropft und 16 Stunden weitergerührt. Die Reaktion wird mit Methanol abgebrochen. Anschließend wird nach der **Allgemeinen Arbeitsvorschrift A** acetyliert. Das Rohprodukt wird eingeeengt, mit Dichlormethan aufgenommen, dreimal mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingeeengt. Es erfolgt säulenchromatographische Reinigung (CH/EE 4/1).



Ausbeute: 129 mg (45%), farbloser Feststoff.

$C_{66}H_{63}NO_{18}$ (885.817 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 908.2589 [M + Na]⁺

Gef.: 908.2624 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 1.98 (s, 3H, CH₃), 2.00 (s, 3H, CH₃), 2.04 (s, 3H, CH₃), 2.04 (s, 3H, CH₃), 2.08 (s, 3H, CH₃), 3.67 (ddd, 1H, $J_{H4a,H5a} = 10.0$, $J_{H5a,H6a} = 4.4$, $J_{H5a,H6'a} = 2.4$, H5a), 3.68 (s, 3H, OCH₃), 3.76 (s, 3H, OCH₃), 3.84 (ddd, 1H, $J_{H4b,H5b} = 10.0$, $J_{H5b,H6b} = 3.6$, $J_{H5b,H6'b} = 2.0$, H5b), 3.86 (dd, 1H, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, $J_{H4a,H5a} = 10.0$, H4a), 4.06 (dd, 1H, $J_{H5b,H6b} = 2.0$, $J_{H6b,H6'a} = 12.4$, H6b), 4.12 (dd, 1H, $J_{H5a,H6a} = 5.6$, $J_{H6a,H6'a} = 12.0$, H6a),

4.36 (dd, 1H, $J_{H5b,H6'b} = 4.4$, $J_{H6b,H6'a} = 12.4$, H6'b), 4.38 (dd, 1H, $J_{H5a,H6'a} = 2.4$, $J_{H6a,H6'a} = 12.0$, H6'a), 4.44 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 9.6$, H1a), 4.92 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b), 4.96 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 9.6$, $J_{H2a,H3a} = 9.0$, H2a), 5.07 (dd, 1H, $J_{H3b,H4b} = 9.6$, $J_{H4b,H5b} = 10.0$, H4b), 5.14 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, H2b), 5.11 (dd, 1H, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, H3b), 5.18 (dd, 1H, $J_{H2a,H3a} = 9.0$, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, H3a), 6.84-6.92 (m, 10H, 7.00-7.06, arom.-H), (m, 2H, arom.-H), 8.16-8.20 (m, 2H, arom.-H).

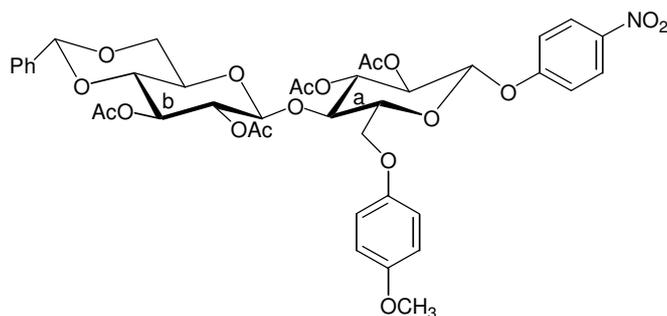
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

$\delta = 20.32, 20.37, 20.43, 20.59, 20.74$ (5 x OCOCH₃), 55.40, 55.78 (2 x CH₃, OCH₃), 60.98, 61.41 (2 x C6), 68.65, 69.89, 71.51, 71.85, 71.97, 72.05, 72.65, 72.76, (8 x Kohlenhydrat-C), 101.02, 101.67 (2 x C1), 113.98, 113.98, 114.47, 114.47, 116.53, 116.53, 116.83, 118.12, 118.12, 118.50, 124.54, 125.03 (12 x CH, *p*Np, *p*-Anisyl), 141.17, 150.13, 151.02, 151.13, 155.21, 155.45 (6 x C_{qu.}, *p*Np, *p*-Anisyl), 168.88, 169.23, 169.45, 169.72, 169.95 (5 x OCOCH₃).

4-Nitrophenyl-4-O-(2,3-di-O-acetyl-4,6-O-benzyliden- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-methoxyphenyl - β -D-glucopyranosid (148)

250 mg (0.32 mmol) des 4-Nitrophenyl-4-O-(4,6-O-benzyliden- β -D-glucopyranosyl)-6-O-tosyl- β -D-glucopyranosids **130** werden mit DMF aufgenommen. Es werden 1.5 Äquivalente *p*-Methoxyphenol mit 1.5 Äquivalenten Natriumhydrid in DMF 2 Stunden gerührt. Die *p*-Methoxyphenolatlösung wird zu dem Edukt zugetropft und 16 Stunden weitergerührt. Die Reaktion wird mit Methanol abgebrochen. Anschließend wird nach der **Allgemeinen Arbeitsvorschrift A** acetyliert. Das Rohprodukt wird eingeeengt, mit Dichlormethan aufgenommen, dreimal mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingeeengt. Es erfolgt säulenchromatographische Reinigung (CH/EE 4/1).

5.3 Synthese der Verbindungen



$C_{40}H_{43}NO_{18}$ (825.765 g/mol)

Ber.: C 58.18% H 5.25%, N 1.70%

Gef.: C 57.72% H 5.39%, N 1.76%

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 848.2378 [M + Na]⁺

Gef.: 848.2395 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 1.92 (s, 3H, CH₃), 1.94 (s, 3H, CH₃), 1.97 (s, 3H, CH₃), 2.01 (s, 3H, CH₃), 3.65 (ddd, 1H, $J_{H4a,H5a} = 10.0$, $J_{H5a,H6a} = 4.4$, $J_{H5a,H6'a} = 2.4$, H5a), 3.76 (s, 3H, OCH₃), 3.82 (ddd, 1H, $J_{H4b,H5b} = 10.0$, $J_{H5b,H6b} = 3.6$, $J_{H5b,H6'b} = 2.0$, H5b), 3.86 (dd, 1H, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, $J_{H4a,H5a} = 10.0$, H4a), 4.05 (dd, 1H, $J_{H5b,H6b} = 2.0$, $J_{H6b,H6'b} = 12.4$, H6b), 4.12 (dd, 1H, $J_{H5a,H6a} = 5.6$, $J_{H6a,H6'a} = 12.0$, H6a), 4.37 (dd, 1H, $J_{H5b,H6'b} = 4.4$, $J_{H6b,H6'b} = 12.4$, H6'b), 4.52 (dd, 1H, $J_{H5a,H6'a} = 2.4$, $J_{H6a,H6'a} = 12.0$, H6'a), 4.54 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 9.6$, H1a), 4.92 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b), 4.97 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 9.6$, $J_{H2a,H3a} = 9.0$, H2a), 5.07 (dd, 1H, $J_{H3b,H4b} = 9.6$, $J_{H4b,H5b} = 10.0$, H4b), 5.14 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, H2b), 5.10 (dd, 1H, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, H3b), 5.14 (dd, 1H, $J_{H2a,H3a} = 9.0$, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, H3a), 5.40 (s, 1H, Ph-CH), 6.84-6.90 (m, 5H, arom.-H), 7.00-7.06 (m, 2H, arom. H), 7.30-7.52 (m, 5H, arom.-H), 8.16-8.20 (m, 2H, arom. H).

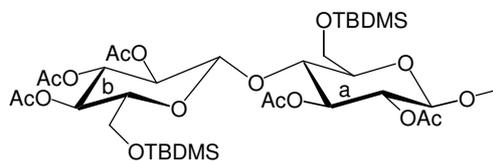
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ = 20.35, 20.53, 20.55, 20.67 (4 x OCOCH₃), 55.51 (CH₃, OCH₃), 61.21, 61.36 (2 x C6), 68.65, 69.89, 71.51, 71.85, 71.97, 72.05, 72.65, 72.76, (8 x Kohlenhydrat-C), 101.48, 101.52, 101.57 (2 x C1, Ph-CH), 114.11, 114.47, 114.47, 116.28, 116.28, 118.04, 118.04, 124.23 (8 x CH, *p*Np, *p*-Anisyl), 126.10, 126.10, 128.25, 128.25, 129.20 (5 x Ph), 136.60 (C_{qu.}, Ph), 141.46, 151.11, 151.17, 155.31 (4 x C_{qu.}, *p*Np, *p*-Anisyl), 168.89, 169.25, 169.42, 169.66 (4 x OCOCH₃).

5.3.8 Primäre Hydroxyfunktion: Silylether (zu Kap. 3.4.5)

Methyl-4-O-(2,3,4-tri-O-acetyl-6-O-*tert*-butyldimethylsilyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-*tert*-butyldimethylsilyl-β-D-glucopyranosid (149)

Das Methyl-4-O-(β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosid **70** wird nach der **Allgemeinen Vorschrift H1** umgesetzt. Laufmittel CH/EE 6/1.



Ausbeute: 73%, farbloser Feststoff.

C₃₅H₆₂O₁₆Si₂ (795.028 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 814.3474 [M + Na]⁺

Gef.: 814.2450 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 0.06 (s, 3H, Silyl-CH₃), 0.16 (s, 3H, Silyl-CH₃), 0.18 (s, 3H, Silyl-CH₃), 0.19 (s, 3H, Silyl-CH₃), 0.98 (s, 9H, Silyl-*tert*-butyl-H), 1.00 (s, 9H, Silyl-*tert*-butyl-H), 1.79 (s, 3H, CH₃), 1.83 (s, 3H, CH₃), 1.88 (s, 3H, CH₃), 1.90 (s, 3H, CH₃), 2.02 (s, 3H,

5.3 Synthese der Verbindungen

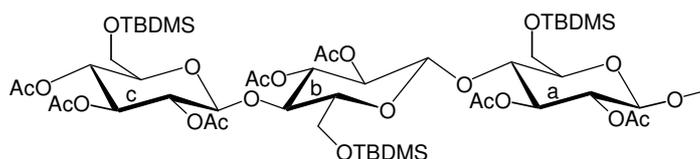
CH₃), 3.03 (ddd, 1H, $J_{H4a,H5a} = 9.8$, $J_{H5a,H6a} = 2.0$, $J_{H5a,H6'a} = 3.4$, H5a), 3.28 (s, 3H, CH₃), 3.48 (ddd, 1H, $J_{H4b,H5b} = 9.8$, $J_{H5b,H6b} = 3.0$, $J_{H5b,H6'b} = 5.0$, H5b), 3.75 (dd, 1H, $J_{H5b,H6'b} = 5.0$, $J_{H6b,H6'b} = 11.4$, H6'b), 3.78 (dd, 1H, $J_{H5a,H6a} = 2.0$, $J_{H6a,H6'a} = 11.4$, H6a), 3.83 (dd, 1H, $J_{H5b,H6b} = 3.0$, $J_{H6b,H6'b} = 11.4$, H6b), 3.92 (dd, 1H, $J_{H5a,H6'a} = 3.4$, $J_{H6a,H6'a} = 11.4$, H6'a), 4.07 (dd, 1H, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, $J_{H4a,H5a} = 9.8$, H4a), , 4.21 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, H1a), 4.86 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b), 5.21 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, H2b), 5.23 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, $J_{H2a,H3a} = 9.4$, H2a), 5.37 (dd, 1H, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, $J_{H4b,H5b} = 9.8$, H4b), 5.49 (dd, 1H, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, H3b), 5.52 (dd, 1H, $J_{H2a,H3a} = 9.4$, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, H3a).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

$\delta = -5.53$, -5.32 , -5.02 , -5.02 (4 x Silyl-CH₃), 18.20, 18.33 (2 x Silyl-C(CH)₃), 20.59, 20.59, 20.59, 20.72, 20.93 (5 x OCOCH₃), 25.81, 25.91 (2 x Silyl-C(CH)₃), 56.24 (OCH₃), 60.79, 62.31 (2 x C6), 69.18, 71.54, 71.91, 72.48, 73.73, 74.51, 74.78, 75.45 (8 x Kohlenhydrat C), 100.12, 101.36 (2 x C1), 168.80, 169.30, 169.57, 170.14, 170.41 (5 x OCOCH₃).

Methyl-4-O-(4-O-(2,3,4-tri-O-acetyl-6-O-tert.-butyldimethylsilyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-tert.-butyldimethylsilyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-tert.-butyldimethylsilyl- β -D-glucopyranosid (150)

Das Methyl-4-O-(4-O-(β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosid **71** wird nach der **Allgemeinen Vorschrift H1** umgesetzt. Die Umsetzung muss ggfs. bis zur Vollständigkeit wiederholt werden. Laufmittel CH/EE 4/1.



Ausbeute: 69%, farbloser Feststoff.

C₅₄H₉₀O₂₃Si₃ (1155.503 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):Ber.: 1177.5078 [M + Na]⁺Gef.: 1177.5034 [M + Na]⁺**¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):**

δ (ppm) = 0.01 (s, 3H, Silyl-CH₃), 0.03 (s, 3H, Silyl-CH₃), 0.06 (s, 3H, Silyl-CH₃), 0.10 (s, 3H, Silyl-CH₃), 0.12 (s, 3H, Silyl-CH₃), 0.15 (s, 3H, Silyl-CH₃), 0.88 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 0.93 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 0.99 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 1.92 (s, 3H, CH₃), 1.93 (s, 3H, CH₃), 1.96 (s, 3H, CH₃), 1.98 (s, 3H, CH₃), 2.00 (s, 3H, CH₃), 2.02 (s, 3H, CH₃), 2.04 (s, 3H, CH₃), 3.38 (s, 3H, CH₃), 3.44 (m, 2H, H5a, H5b), 3.48 (m, 1H, 5c), 3.68 (dd, 1H, $J_{H5,H6^{\prime}} = 4.4$, $J_{H6,H6^{\prime}} = 11.0$, H6[′]), 3.70 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 4.0$, $J_{H6,H6^{\prime}} = 11.0$, H6), 3.83 (dd, 1H, $J_{H5b,H6b} = 3.0$, $J_{H6b,H6^{\prime}b} = 11.4$, H6b), 3.84-3.96 (m, 5H, H4a, H4b, 3H6), 4.30 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, H1a), 4.66 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b), 4.70 (d, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.2$, H1c), 4.79 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, H2b), 4.83 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, $J_{H2a,H3a} = 9.4$, H2a), 4.93 (dd, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.2$, $J_{H2c,H3c} = 9.4$, H2c), 5.06 (dd, 1H, $J_{H3c,H4c} = 9.4$, $J_{H4c,H5c} = 9.4$, H4c), 5.19 (m, 2H, 2H3), 5.22 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3).

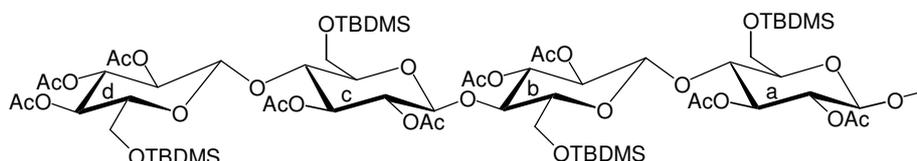
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ = -5.64, -5.59, -5.37, -5.27, -5.12, -5.05 (6 x Silyl-CH₃), 18.15, 18.18, 18.26 (3 x Silyl-C(CH)₃), 20.52, 20.52, 20.66, 20.66, 20.71, 20.86, 21.08 (7 x OCOCH₃), 25.81, 25.85, 25.93 (3 x Silyl-C(CH)₃), 56.31 (OCH₃), 60.76, 61.13, 62.22 (3 x C6), 69.06 (C4c), 71.81, 71.81, 72.11, 72.92, 72.92, 73.51, 74.03, 74.47, 74.69, 75.51, 75.97 (11 x Kohlenhydrat C), 99.71, 99.83, 101.21 (3 x C1), 168.66, 169.15, 169.23, 169.67, 169.92, 170.09, 170.34 (7 x OCOCH₃).

5.3 Synthese der Verbindungen

Methyl-4-O-(4-O-(4-O-(2,3,4-tri-O-acetyl-6-O-*tert.*-butyldimethylsilyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-*tert.*-butyldimethylsilyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-*tert.*-butyldimethylsilyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-*tert.*-butyldimethylsilyl-β-D-glucopyranosid (151)

Das Methyl-4-O-(4-O-(4-O-(β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosid **72** wird nach der **Allgemeinen Vorschrift H1** umgesetzt. Die Umsetzung muss ggfs. bis zur Vollständigkeit wiederholt werden. Laufmittel CH/EE 2/1.



Ausbeute: 66%, farbloser Sirup.

$C_{67}H_{118}O_{30}Si_4$ (1515.978 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1537.6683 [M + Na]⁺

Gef.: 1537.6634 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 0.01 (s, 3H, Silyl-CH₃), 0.02 (s, 3H, Silyl-CH₃), 0.03 (s, 3H, Silyl-CH₃), 0.06 (s, 3H, Silyl-CH₃), 0.08 (s, 3H, Silyl-CH₃), 0.10 (s, 3H, Silyl-CH₃), 0.12 (s, 3H, Silyl-CH₃), 0.15 (s, 3H, Silyl-CH₃), 0.88 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 0.90 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 0.92 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 0.95 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 1.92 (s, 3H, CH₃), 1.93 (s, 3H, CH₃), 1.93 (s, 3H, CH₃), 1.94 (s, 3H, CH₃), 1.98 (s, 3H, CH₃), 2.00 (s, 3H, CH₃), 2.02 (s, 3H, CH₃), 2.04 (s, 3H, CH₃), 2.06 (s, 3H, CH₃), 3.40 (s, 3H, CH₃), 3.30-3.44 (m, 3H, H5a, H5b, H5c), 3.49 (m, 1H, 5d), 3.71 (dd, 1H, $J_{H_5, H_6} = 4.4$, $J_{H_6, H_6'} = 11.0$, H6'), 3.73 (dd, 1H, $J_{H_5, H_6} = 4.0$, $J_{H_6, H_6'} = 11.2$, H6), 3.80-3.96 (m, 9H,

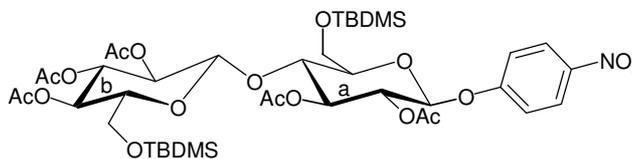
H4a, H4b, H4c, 6H6), 4.34 (d, 1H, $J_{H1a, H2a} = 7.8$, H1a), 4.56 (d, 1H, $J_{H1b, H2b} = 8.0$, H1b), 4.60 (d, 1H, $J_{H1c, H2c} = 8.2$, H1c), 4.68 (d, 1H, $J_{H1d, H2d} = 8.0$, H1d), 4.73 (dd, 1H, $J_{H1, H2} = 8.0$, $J_{H2, H3} = 9.4$, H2), 4.79 (dd, 1H, $J_{H1, H2} = 8.0$, $J_{H2, H3} = 9.4$, H2), 4.82 (dd, 1H, $J_{H1, H2} = 8.0$, $J_{H2, H3} = 9.4$, H2), 4.83 (dd, 1H, $J_{H1, H2} = 8.0$, $J_{H2, H3} = 9.4$, H2), 5.06 (dd, 1H, $J_{H3d, H4d} = 9.4$, $J_{H4d, H5d} = 9.4$, H4d), 5.19-5.24 (m, 3H, 3H3), 5.27 (dd, 1H, $J_{H2, H3} = 9.4$, $J_{H3, H4} = 9.4$, H3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3):

$\delta = -6.00, -5.81, -5.78, -5.56, -5.37, -5.29, -5.10, -5.03$ (8 x Silyl- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 18.15, 18.19, 18.26, 18.34 (4 x Silyl- $\underline{\text{C}}(\text{CH})_3$), 20.20, 20.54, 20.57, 20.61, 20.67, 21.74, 20.99, 21.31, 21.47 (9 x $\text{OCO}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 25.70, 25.83, 25.91, 26.03 (4 x Silyl- $\underline{\text{C}}(\text{CH})_3$), 56.83 (OCH_3), 60.80, 61.21, 62.25, 62.86 (4 x C6), 69.91 (C4d), 71.15, 71.46, 71.81, 72.05, 72.16, 72.28, 72.40, 73.03, 73.10, 73.57, 73.84, 74.47, 74.75, 75.51, 75.92 (15 x Kohlenhydrat C), 99.38, 99.78, 101.09, 101.31 (4 x C1), 168.29, 168.76, 169.26, 169.48, 169.64, 169.75, 169.90, 169.99, 170.37 (9 x $\text{OCO}\underline{\text{C}}\text{H}_3$).

4-Nitrophenyl-4-O-(2,3,4-tri-O-acetyl-6-O-*tert*-butyldimethylsilyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-*tert*-butyldimethylsilyl- β -D-glucopyranosid (152)

Das 4-Nitrophenyl-4-O-(β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosid **75** wird nach der **Allgemeinen Vorschrift H1** umgesetzt. Laufmittel CH/EE 5/1.



Ausbeute: 70%, farbloser Feststoff.

$\text{C}_{40}\text{H}_{63}\text{NO}_{18}\text{Si}_2$ (902.095 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 924.3481 $[\text{M} + \text{Na}]^+$

5.3 Synthese der Verbindungen

Gef.: 924.3452 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 0.04 (s, 3H, Silyl-CH₃), 0.13 (s, 3H, Silyl-CH₃), 0.15 (s, 3H, Silyl-CH₃), 0.16 (s, 3H, Silyl-CH₃), 0.99 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 1.00 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 1.89 (s, 3H, CH₃), 1.93 (s, 3H, CH₃), 1.99 (s, 3H, CH₃), 2.00 (s, 3H, CH₃), 2.02 (s, 3H, CH₃), 3.03 (ddd, 1H, $J_{H4a,H5a} = 9.8$, $J_{H5a,H6a} = 2.0$, $J_{H5a,H6'a} = 3.4$, H5a), 3.58 (ddd, 1H, $J_{H4b,H5b} = 9.8$, $J_{H5b,H6b} = 3.0$, $J_{H5b,H6'b} = 5.4$, H5b), 3.73 (dd, 1H, $J_{H5b,H6'b} = 5.4$, $J_{H6b,H6'b} = 11.4$, H6'b), 3.75 (dd, 1H, $J_{H5a,H6a} = 2.0$, $J_{H6a,H6'a} = 11.4$, H6a), 3.83 (dd, 1H, $J_{H5b,H6b} = 3.0$, $J_{H6b,H6'b} = 11.4$, H6b), 3.92 (dd, 1H, $J_{H5a,H6'a} = 3.4$, $J_{H6a,H6'a} = 11.4$, H6'a), 4.05 (dd, 1H, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, $J_{H4a,H5a} = 9.8$, H4a), 4.21 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, H1a), 4.84 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.4$, H1b), 5.16 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.4$, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, H2b), 5.21 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, $J_{H2a,H3a} = 9.4$, H2a), 5.37 (dd, 1H, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, $J_{H4b,H5b} = 9.8$, H4b), 5.47 (dd, 1H, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, H3b), 5.56 (dd, 1H, $J_{H2a,H3a} = 9.4$, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, H3a), 7.00-7.06 (m, 2H, arom. H), 8.10-8.16 (m, 2H, arom. H).

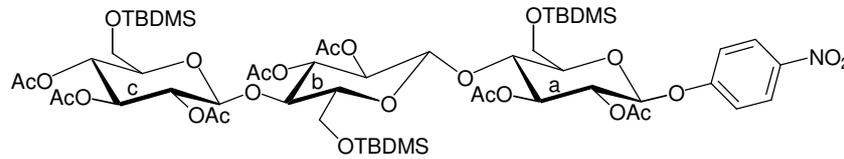
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ = -5.48, -5.34, -5.05, -5.05 (4 x Silyl-C_H), 18.17, 18.31 (2 x Silyl-C(CH₃)₃), 20.52, 20.62, 20.62, 20.69, 20.98 (5 x OCO_CH₃), 25.81, 25.91 (2 x Silyl-C(CH₃)₃), 60.74, 62.37 (2 x C₆), 69.19, 71.56, 71.87, 72.45, 73.56, 74.43, 74.75, 75.57 (8 x Kohlenhydrat C), 100.11, 101.56 (2 x C₁), 118.62, 118.88, 125.39, 125.65, (4 x CH, *p*Np), 141.06, 151.54 (2 x C_{qu.}, *p*Np), 168.77, 169.20, 169.44, 170.23, 170.43 (5 x OCO_CH₃).

4-Nitrophenyl-4-O-(4-O-(2,3,4-tri-O-acetyl-6-O-*tert.*-butyldimethylsilyl)-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-*tert.*-butyldimethylsilyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-*tert.*-butyldimethylsilyl-β-D-glucopyranosid (153)

Das 4-Nitrophenyl-4-O-(4-O-(β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosid **76** wird nach der **Allgemeinen Vorschrift H2** umgesetzt. Die

Umsetzung muss ggfs. bis zur Vollständigkeit wiederholt werden. Laufmittel CH/EE 3/1.



Ausbeute: 65%, farbloser Feststoff.

$C_{56}H_{91}NO_{25}Si_3$ (1262.570 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1284.5086 [M + Na]⁺

Gef.: 1284.5054 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 0.02 (s, 3H, Silyl-CH₃), 0.05 (s, 3H, Silyl-CH₃), 0.06 (s, 3H, Silyl-CH₃), 0.10 (s, 3H, Silyl-CH₃), 0.11 (s, 3H, Silyl-CH₃), 0.14 (s, 3H, Silyl-CH₃), 0.88 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 0.95 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 0.99 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 1.95 (s, 3H, CH₃), 1.96 (s, 3H, CH₃), 1.96 (s, 3H, CH₃), 1.98 (s, 3H, CH₃), 2.00 (s, 3H, CH₃), 2.02 (s, 3H, CH₃), 2.06 (s, 3H, CH₃), 3.44 (m, 2H, H5a, H5b), 3.48 (m, 1H, 5c), 3.68 (dd, 1H, $J_{H5,H6^*} = 4.0$, $J_{H6,H6^*} = 11.0$, H6^{*}), 3.70 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 4.0$, $J_{H6,H6^*} = 11.0$, H6), 3.81 (dd, 1H, $J_{H5b,H6b} = 3.0$, $J_{H6b,H6^*b} = 11.4$, H6b), 3.84-3.96 (m, 5H, H4a, H4b, 3H6), 4.33 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 7.8$, H1a), 4.66 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b), 4.71 (d, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.0$, H1c), 4.81 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, H2b), 4.85 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, $J_{H2a,H3a} = 9.4$, H2a), 4.91 (dd, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.0$, $J_{H2c,H3c} = 9.4$, H2c), 5.02 (dd, 1H, $J_{H3c,H4c} = 9.4$, $J_{H4c,H5c} = 9.4$, H4c), 5.16 (m, 2H, 2H3), 5.22 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 7.02-7.09 (m, 2H, arom. H), 8.10-8.18 (m, 2H, arom. H).

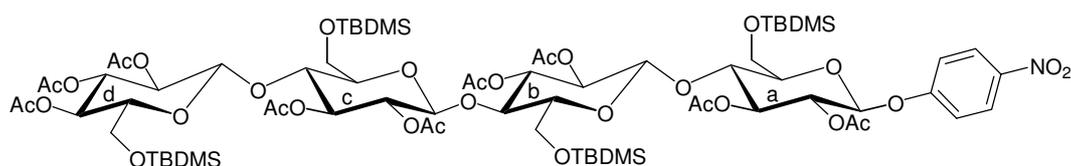
5.3 Synthese der Verbindungen

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3):

$\delta = -5.67, -5.62, -5.34, -5.23, -5.03, -5.03$ (6 x Silyl- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 18.14, 18.19, 18.26 (3 x Silyl- $\underline{\text{C}}(\text{CH})_3$), 20.48, 20.57, 20.68, 20.68, 20.76, 20.89, 21.03 (7 x $\text{OCO}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 25.80, 25.82, 25.97 (3 x Silyl- $\underline{\text{C}}(\text{CH})_3$), 60.86, 61.12, 62.33 (3 x C_6), 69.12 ($\text{C}_{4\text{c}}$), 71.81, 71.81, 72.13, 72.95, 72.98 73.46, 74.00, 74.45, 74.72, 75.45, 75.83 (11 x Kohlenhydrat C), 100.21, 100.43, 101.31 (3 x C_1), 116.67 118.54, 125.21, 125.63, (4 x CH, $p\text{Np}$), 141.41, 151.32 (2 x $\text{C}_{\text{qu.}}$, $p\text{Np}$), 168.61, 169.13, 169.43, 169.68, 169.87, 170.11, 170.32 (7 x $\text{OCO}\underline{\text{C}}\text{H}_3$).

4-Nitrophenyl-4-O-(4-O-(4-O-(2,3,4-tri-O-acetyl-6-O-tert.-butyldimethylsilyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-tert.-butyldimethylsilyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-tert.-butylmethylsilyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-tert.-butyldimethylsilyl- β -D-glucopyranosid (154)

Das 4-Nitrophenyl-4-O-(4-O-(4-O-(β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosid **77** wird nach der **Allgemeinen Vorschrift H2** umgesetzt. Die Umsetzung muss ggfs. bis zur Vollständigkeit wiederholt werden. Laufmittel CH/EE 2/1.



Ausbeute: 51%, farbloser Feststoff.

$\text{C}_{72}\text{H}_{119}\text{NO}_{32}\text{Si}_4$ (1623.045 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1644.6690 $[\text{M} + \text{Na}]^+$

Gef.: 1644.6634 $[\text{M} + \text{Na}]^+$

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 0.01 (s, 3H, Silyl-CH₃), 0.01 (s, 3H, Silyl-CH₃), 0.03 (s, 3H, Silyl-CH₃), 0.06 (s, 3H, Silyl-CH₃), 0.08 (s, 3H, Silyl-CH₃), 0.10 (s, 3H, Silyl-CH₃), 0.12 (s, 3H, Silyl-CH₃), 0.16 (s, 3H, Silyl-CH₃), 0.89 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 0.90 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 0.92 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 0.94 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 1.90 (s, 3H, CH₃), 1.91 (s, 3H, CH₃), 1.92 (s, 3H, CH₃), 1.94 (s, 3H, CH₃), 1.98 (s, 3H, CH₃), 2.00 (s, 3H, CH₃), 2.02 (s, 3H, CH₃), 2.04 (s, 3H, CH₃), 2.06 (s, 3H, CH₃), 3.32-3.46 (m, 3H, H5a, H5b, H5c), 3.53 (m, 1H, 5d), 3.71 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 4.4$, $J_{H6,H6'} = 11.0$, H6'), 3.78-3.95 (m, 10H, H4a, H4b, H4c, 7H6), 4.34 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 7.8$, H1a), 4.56 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b), 4.60 (d, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.0$, H1c), 4.68 (d, 1H, $J_{H1d,H2d} = 8.0$, H1d), 4.73 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 8.0$, $J_{H2,H3} = 9.4$, H2), 4.79 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 8.0$, $J_{H2,H3} = 9.4$, H2), 4.82 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 8.0$, $J_{H2,H3} = 9.4$, H2), 4.83 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 8.0$, $J_{H2,H3} = 9.4$, H2), 5.06 (dd, 1H, $J_{H3d,H4d} = 9.4$, $J_{H4d,H5d} = 9.4$, H4d), 5.19-5.24 (m, 3H, 3H3), 5.29 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 7.00-7.08 (m, 2H, arom. H), 8.12-8.18 (m, 2H, arom. H).

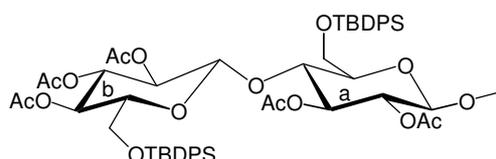
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ = -6.00, -5.80, -5.80, -5.57, -5.36, -5.30, -5.14, -5.02 (8 x Silyl-C \underline{C} H₃), 18.14, 18.19, 18.26, 18.34 (4 x Silyl-C \underline{C} (CH)₃), 20.20, 20.54, 20.57, 20.61, 20.67, 21.74, 20.99, 21.31, 21.47 (9 x OCO \underline{C} H₃), 25.70, 25.83, 25.91, 26.03 (4 x Silyl-C \underline{C} (CH)₃), 60.80, 61.21, 62.25, 62.86 (4 x C6), 69.91 (C4d), 71.15, 71.46, 71.81, 72.05, 72.16, 72.28, 72.40, 73.03, 73.10, 73.57, 73.84, 74.47, 74.75, 75.51, 75.92 (15 x Kohlenhydrat C), 99.42, 99.98, 101.19, 101.22 (4 x C1), 116.65, 118.43, 125.02, 125.53, (4 x CH, ρ Np), 142.03, 151.14 (2 x C_{qu.}, ρ Np), 168.27, 168.81, 169.29, 169.47, 169.57, 169.73, 169.88, 169.88, 170.30 (9 x O \underline{C} OCH₃).

5.3 Synthese der Verbindungen

Methyl-4-O-(2,3,4-tri-O-acetyl-6-O-*tert*-butyldiphenylsilyl)- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-*tert*-butyldiphenylsilyl)- β -D-glucopyranosid (155)

Das Methyl-4-O-(β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosid **70** wird nach der **Allgemeinen Vorschrift H2** umgesetzt. Laufmittel CH/EE 8/1.



Ausbeute: 78%, farbloser Feststoff.

$C_{55}H_{70}O_{16}Si_2$ (1043.306 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1065.4100 [M + Na]⁺

Gef.: 1065.4134 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

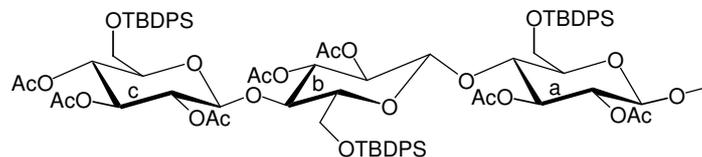
δ (ppm) = 0.98 (s, 9H, Silyl-*tert*-butyl-H), 1.01 (s, 9H, Silyl-*tert*-butyl-H), 1.74 (s, 3H, CH₃), 1.80 (s, 3H, CH₃), 1.84 (s, 3H, CH₃), 1.90 (s, 3H, CH₃), 2.02 (s, 3H, CH₃), 3.03 (ddd, 1H, $J_{H4a,H5a} = 9.8$, $J_{H5a,H6a} = 2.0$, $J_{H5a,H6'a} = 3.4$, H5a), 3.28 (s, 3H, CH₃), 3.45 (ddd, 1H, $J_{H4b,H5b} = 9.8$, $J_{H5b,H6b} = 3.0$, $J_{H5b,H6'b} = 5.0$, H5b), 3.73 (dd, 1H, $J_{H5b,H6'b} = 5.0$, $J_{H6b,H6'b} = 11.4$, H6'b), 3.77 (dd, 1H, $J_{H5a,H6a} = 2.0$, $J_{H6a,H6'a} = 11.4$, H6a), 3.83 (dd, 1H, $J_{H5b,H6b} = 3.0$, $J_{H6b,H6'b} = 11.4$, H6b), 3.91 (dd, 1H, $J_{H5a,H6'a} = 3.4$, $J_{H6a,H6'a} = 11.4$, H6'a), 4.06 (dd, 1H, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, $J_{H4a,H5a} = 9.8$, H4a), , 4.21 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, H1a), 4.86 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b), 5.21 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, H2b), 5.22 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, $J_{H2a,H3a} = 9.4$, H2a), 5.31 (dd, 1H, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, $J_{H4b,H5b} = 9.8$, H4b), 5.49 (dd, 1H, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, H3b), 5.51 (dd, 1H, $J_{H2a,H3a} = 9.4$, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, H3a), 7-08-7.38 (m, 20H, arom.-H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

$\delta = 19.21, 19.21$ (2 x Silyl-C(CH₃)), 20.42, 20.42, 20.56, 20.69, 20.69 (5 x OCOCH₃), 26.79, 26.89 (2 x Silyl-C(CH₃)), 56.41 (OCH₃), 60.93, 63.29 (2 x C6), 69.05, 71.68, 71.88, 72.25, 73.60, 74.98, 75.18, 75.28, (8 x Kohlenhydrat C), 100.18, 101.63 (2 x C1), 126.61, 126.61, 127.75, 127.75, 127.75, 128.02, 128.02, 128.02, 128.02, 129.87, 129.87, 129.94, 129.94 (14 x Ph), 132.06, 132.97, 133.04, 133.28 (4 x C_{qu.}, Ph), 135.47, 135.47, 135.47, 135.47, 135.47, 136.04, 136.04 (6 x Ph), 168.75, 169.30, 169.46, 170.17, 170.31 (5 x OCOCH₃).

Methyl-4-O-(4-O-(2,3,4-tri-O-acetyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl)- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl)- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl)- β -D-glucopyranosid (156)

Das Methyl-4-O-(4-O-(β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosid **71** wird nach der **Allgemeinen Vorschrift H2** umgesetzt. Die Umsetzung muss ggfs. bis zur Vollständigkeit wiederholt werden. Laufmittel CH/EE 5/1.



Ausbeute: 71%, farbloser Feststoff.

C₈₁H₁₀₂O₂₃Si₃ (1527.919 g/mol)

Ber.: C 63.67% H 6.73%

Gef.: C 63.72% H 6.62%

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1549.6017 [M + Na]⁺

Gef.: 1549.6023 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 0.88 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 0.93 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 0.99 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 1.88 (s, 3H, CH₃), 1.90 (s, 3H, CH₃), 1.92 (s, 3H, CH₃), 1.97 (s,

5.3 Synthese der Verbindungen

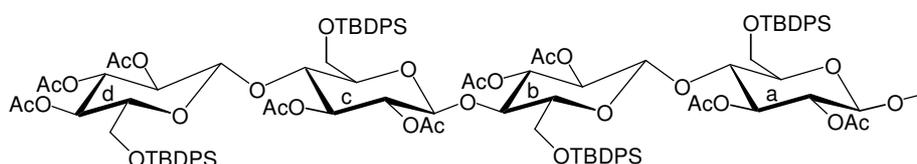
3H, CH₃), 1.98 (s, 3H, CH₃), 2.00 (s, 3H, CH₃), 2.01 (s, 3H, CH₃), 3.32 (s, 3H, CH₃), 3.38 (m, 2H, H5a, H5b), 3.40 (m, 1H, 5c), 3.60 (dd, 1H, $J_{H5,H6^*} = 4.4$, $J_{H6,H6^*} = 11.0$, H6^{*}), 3.64 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 4.0$, $J_{H6,H6^*} = 11.0$, H6), 3.75 (dd, 1H, $J_{H5b,H6b} = 3.0$, $J_{H6b,H6^*b} = 11.4$, H6b), 3.80-3.90 (m, 5H, H4a, H4b, 3H6), 4.20 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, H1a), 4.61 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b), 4.63 (d, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.2$, H1c), 4.72 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, H2b), 4.78 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, $J_{H2a,H3a} = 9.4$, H2a), 4.90 (dd, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.2$, $J_{H2c,H3c} = 9.4$, H2c), 5.01 (dd, 1H, $J_{H3c,H4c} = 9.4$, $J_{H4c,H5c} = 9.4$, H4c), 5.11 (m, 2H, 2H3), 5.15 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 7.06-7.40 (m, 30H, arom.-H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

$\delta = 19.14, 19.14, 19.18$ (3 x Silyl-C(CH₃)), 20.38, 20.41, 20.41, 20.56, 20.56, 20.73, 20.73 (7 x OCOCH₃), 26.76, 26.86, 26.92 (3 x Silyl-C(CH₃)), 56.34 (OCH₃), 61.12, 61.65, 63.24 (3 x C6), 69.02, 70.99, 71.63, 71.82, 71.89, 72.21, 73.50, 73.56, 74.97, 75.11, 75.38, 75.38, (12 x Kohlenhydrat C), 99.89, 100.21, 101.61 (3 x C1), 125.21 - 136.34 (30 x Ph), 132.00 - 133.97 (6 x C_{qu.}, Ph), 168.72, 168.95, 169.27, 169.46, 169.67, 170.14, 170.26 (7 x OCOCH₃).

Methyl-4-O-(4-O-(4-O-(2,3,4-tri-O-acetyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl)- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl)- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl)- β -D-glucopyranosid (157)

Das Methyl-4-O-(4-O-(4-O-(β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosid **72** wird nach der **Allgemeinen Vorschrift H2** umgesetzt. Die Umsetzung muss ggfs. bis zur Vollständigkeit wiederholt werden. Laufmittel CH/EE 3/1.



Ausbeute: 64%, farbloser Sirup.

$C_{107}H_{134}O_{30}Si_4$ (2012.533 g/mol)

Ber.: C 63.83% H 6.71%

Gef.: C 63.70% H 6.87%

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 2033.7935 [M + Na]⁺

Gef.: 2033.7899 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 0.84 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 0.88 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 0.92 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 0.93 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 1.88 (s, 3H, CH₃), 1.89 (s, 3H, CH₃), 1.91 (s, 3H, CH₃), 1.92 (s, 3H, CH₃), 1.95 (s, 3H, CH₃), 1.98 (s, 3H, CH₃), 2.00 (s, 3H, CH₃), 2.01 (s, 3H, CH₃), 2.02 (s, 3H, CH₃), 3.32 (s, 3H, CH₃), 3.30-3.46 (m, 4H, 4H5), 3.71 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 4.4$, $J_{H6,H6'} = 11.0$, H6'), 3.73 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 4.0$, $J_{H6,H6'} = 11.2$, H6), 3.80-3.96 (m, 9H, H4a, H4b, H4c, 6H6), 4.34 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, H1a), 4.52 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b), 4.55 (d, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.0$, H1c), 4.68 (d, 1H, $J_{H1d,H2d} = 8.0$, H1d), 4.73 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 8.0$, $J_{H2,H3} = 9.4$, H2), 4.79 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 8.0$, $J_{H2,H3} = 9.4$, H2), 4.82 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 8.0$, $J_{H2,H3} = 9.4$, H2), 4.83 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 8.0$, $J_{H2,H3} = 9.4$, H2), 5.06 (dd, 1H, $J_{H3d,H4d} = 9.4$, $J_{H4d,H5d} = 9.4$, H4d), 5.16-5.22 (m, 3H, 3H3), 5.23 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 7.00-7.40 (m, 40H, arom. H).

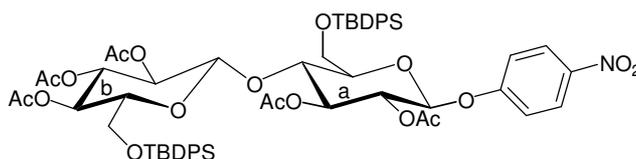
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ = 19.11, 19.11, 19.15, 19.21 (4 x Silyl-C(CH₃)₃), 20.39, 20.44, 20.44, 20.44, 20.57, 20.62, 20.77, 20.77, 20.77 (9 x OCOCH₃), 26.61, 26.69, 26.78, 26.87 (4 x Silyl-C(CH₃)₃), 56.49 (OCH₃), 61.11, 61.19, 61.61, 62.94 (4 x C6), 69.02, 70.98, 71.05, 71.71, 71.81, 71.87, 72.20, 72.32, 73.52, 73.77, 74.87, 74.96, 75.02, 75.27, 75.34, 75.45 (16 x Kohlenhydrat C), 99.98, 100.21, 101.02, 101.61 (4 x C1), 125.03 - 136.21 (40 x Ph), 132.11 - 133.93 (8 x C_{qu.}, Ph), 168.71, 168.92, 168.92, 169.19, 169.34, 169.49, 169.71, 170.09, 170.31 (9 x OCOCH₃).

5.3 Synthese der Verbindungen

4-Nitrophenyl-4-O-(2,3,4-tri-O-acetyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl)- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl)- β -D-glucopyranosid (158)

Das 4-Nitrophenyl-4-O-(β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosid **75** wird nach der **Allgemeinen Vorschrift H2** umgesetzt. Laufmittel CH/EE 8/1.



Ausbeute: 76%, farbloser Feststoff.

$C_{60}H_{71}NO_{18}Si_2$ (1150.373 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1172.4107 [M + Na]⁺

Gef.: 1172.4123 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

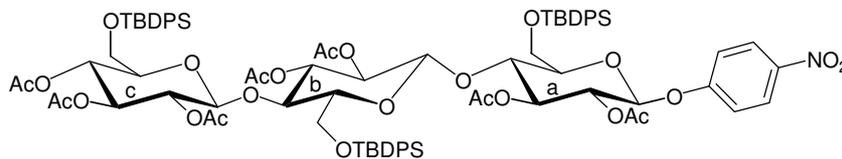
δ (ppm) = 0.99 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 1.01 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 1.92 (s, 3H, CH₃), 1.93 (s, 3H, CH₃), 1.97 (s, 3H, CH₃), 2.00 (s, 3H, CH₃), 2.02 (s, 3H, CH₃), 3.13 (ddd, 1H, $J_{H4a,H5a} = 9.8$, $J_{H5a,H6a} = 2.0$, $J_{H5a,H6'a} = 3.4$, H5a), 3.58 (ddd, 1H, $J_{H4b,H5b} = 9.8$, $J_{H5b,H6b} = 3.0$, $J_{H5b,H6'b} = 5.4$, H5b), 3.73 (dd, 1H, $J_{H5b,H6'b} = 5.4$, $J_{H6b,H6'b} = 11.4$, H6'b), 3.75 (dd, 1H, $J_{H5a,H6a} = 2.0$, $J_{H6a,H6'a} = 11.4$, H6a), 3.83 (dd, 1H, $J_{H5b,H6b} = 3.0$, $J_{H6b,H6'b} = 11.4$, H6b), 3.92 (dd, 1H, $J_{H5a,H6'a} = 3.4$, $J_{H6a,H6'a} = 11.4$, H6'a), 4.05 (dd, 1H, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, $J_{H4a,H5a} = 9.8$, H4a), 4.21 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, H1a), 4.84 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.4$, H1b), 5.16 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.4$, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, H2b), 5.21 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, $J_{H2a,H3a} = 9.4$, H2a), 5.37 (dd, 1H, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, $J_{H4b,H5b} = 9.8$, H4b), 5.47 (dd, 1H, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, H3b), 5.56 (dd, 1H, $J_{H2a,H3a} = 9.4$, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, H3a), 7.00-7.06 (m, 2H, arom. H), 7.08-7.35 (m, 20H, arom. H). 8.10-8.16 (m, 2H, arom. H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3):

$\delta = 19.18, 19.18$ (2 x Silyl- $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 20.39, 20.43, 20.58, 20.65, 20.72 (5 x $\text{OCO}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 26.76, 26.92 (2 x Silyl- $\underline{\text{C}}(\text{H})_3$), 60.91, 63.11 (2 x C6), 69.12, 71.64, 71.80, 72.15, 73.56, 75.11, 75.23, 75.31 (8 x Kohlenhydrat C), 100.01, 101.43 (2 x C1), 117.14 – 136.03 (20 x Ph, 4 x CH, *p*Np), 132.16, 132.87, 133.14, 133.32 (4 x $\text{C}_{\text{qu.}}$, Ph), 141.93, 151.37 (2 x $\text{C}_{\text{qu.}}$, *p*Np), 168.71, 169.33, 169.42, 170.16, 170.28 (5 x $\text{OCO}\underline{\text{C}}\text{H}_3$).

4-Nitrophenyl-4-O-(4-O-(2,3,4-tri-O-acetyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl)- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl)- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl)- β -D-glucopyranosid (159)

Das 4-Nitrophenyl-4-O-(4-O-(β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosid **76** wird nach der **Allgemeinen Vorschrift H2** umgesetzt. Die Umsetzung muss ggfs. bis zur Vollständigkeit wiederholt werden. Laufmittel CH/EE 4/1.



Ausbeute: 66%, farbloser Feststoff.

$\text{C}_{86}\text{H}_{103}\text{NO}_{25}\text{Si}_3$ (1634.986 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1656.6025 [M + Na]⁺

Gef.: 1656.6011 [M + Na]⁺

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3):

5.3 Synthese der Verbindungen

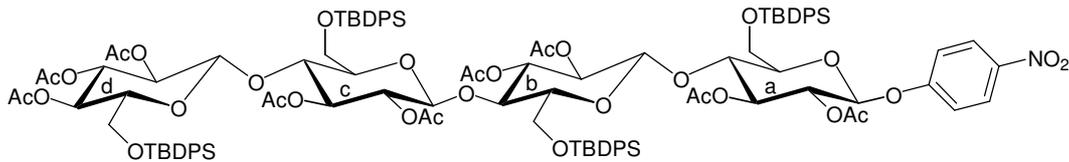
δ (ppm) = 0.86 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 0.93 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 0.96 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 1.92 (s, 3H, CH₃), 1.94 (s, 3H, CH₃), 1.95 (s, 3H, CH₃), 1.99 (s, 3H, CH₃), 2.00 (s, 3H, CH₃), 2.03 (s, 3H, CH₃), 2.06 (s, 3H, CH₃), 3.47 (m, 2H, H5a, H5b), 3.49 (m, 1H, 5c), 3.71 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 4.0$, $J_{H6,H6'} = 11.0$, H6'), 3.74 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 4.0$, $J_{H6,H6'} = 11.0$, H6), 3.81 (dd, 1H, $J_{H5b,H6b} = 3.0$, $J_{H6b,H6'b} = 11.4$, H6b), 3.84-3.96 (m, 5H, H4a, H4b, 3H6), 4.33 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 7.8$, H1a), 4.66 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b), 4.71 (d, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.0$, H1c), 4.81 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, H2b), 4.83 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, $J_{H2a,H3a} = 9.4$, H2a), 4.91 (dd, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.0$, $J_{H2c,H3c} = 9.4$, H2c), 5.01 (dd, 1H, $J_{H3c,H4c} = 9.4$, $J_{H4c,H5c} = 9.4$, H4c), 5.14 (m, 2H, 2H3), 5.20 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 7.02-7.08 (m, 2H, arom. H), 7.14-7.40 (m, 30H, arom. H), 8.10-8.18 (m, 2H, arom. H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ = 19.09, 19.17, 19.17 (3 x Silyl-C(CH₃)₃), 20.35, 20.46, 20.46, 20.61, 20.61, 20.71, 20.78 (7 x OCOCH₃), 26.72, 26.89, 27.00 (3 x Silyl-C(CH₃)₃), 61.01, 61.45, 63.16 (3 x C6), 69.31, 70.98, 71.67, 71.89, 71.89, 72.38, 73.52, 73.59, 74.91, 75.16, 75.45, 75.58, (12 x Kohlenhydrat C), 99.78, 100.24, 101.65 (3 x C1), 117.65 - 136.20 (30 x Ph, 4 x CH, *p*Np), 132.11 – 134.04 (6 x C_{qu.}, Ph), 141.78, 151.21 (2 x C_{qu.}, *p*Np), 168.65, 168.91, 169.17, 169.36, 169.69, 170.12, 170.21 (7 x OCOCH₃).

4-Nitrophenyl-(4-O-(4-O-(4-O-(2,3,4-tri-O-acetyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl- β -D-glucopyranosid (160)

Das 4-Nitrophenyl-4-O-(4-O-(4-O-(β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosid **77** wird nach der **Allgemeinen Vorschrift H2** umgesetzt. Die Umsetzung muss ggfs. bis zur Vollständigkeit wiederholt werden. Laufmittel CH/EE 2/1.



Ausbeute: 49%, farbloser Sirup.

$C_{112}H_{135}NO_{32}Si_4$ (2119.600 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 2140.7942 [M + Na]⁺

Gef.: 2140.7903 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 0.89 (s, 9H, Silyl-*tert*-butyl-H), 0.90 (s, 9H, Silyl-*tert*-butyl-H), 0.92 (s, 9H, Silyl-*tert*-butyl-H), 0.94 (s, 9H, Silyl-*tert*-butyl-H), 1.90 (s, 3H, CH₃), 1.91 (s, 3H, CH₃), 1.92 (s, 3H, CH₃), 1.94 (s, 3H, CH₃), 1.98 (s, 3H, CH₃), 2.00 (s, 3H, CH₃), 2.02 (s, 3H, CH₃), 2.04 (s, 3H, CH₃), 2.06 (s, 3H, CH₃), 3.32-3.46 (m, 3H, H5a, H5b, H5c), 3.53 (m, 1H, 5d), 3.71 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 4.4$, $J_{H6,H6'} = 11.0$, H6'), 3.78-3.95 (m, 10H, H4a, H4b, H4c, 7H6), 4.34 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 7.8$, H1a), 4.56 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b), 4.60 (d, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.2$, H1c), 4.68 (d, 1H, $J_{H1d,H2d} = 8.0$, H1d), 4.73 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 8.0$, $J_{H2,H3} = 9.4$, H2), 4.79 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 8.0$, $J_{H2,H3} = 9.4$, H2), 4.82 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 8.0$, $J_{H2,H3} = 9.4$, H2), 4.83 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 8.0$, $J_{H2,H3} = 9.4$, H2), 5.06 (dd, 1H, $J_{H3d,H4d} = 9.4$, $J_{H4d,H5d} = 9.4$, H4d), 5.19-5.24 (m, 3H, 3H3), 5.29 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 7.00-7.08 (m, 2H, arom. H), 7.11-7.38 (m, 40H, arom. H), 8.12-8.18 (m, 2H, arom. H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

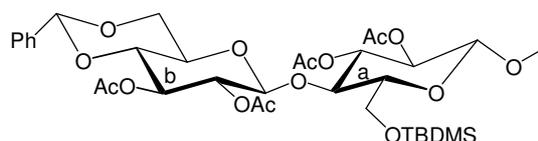
δ = 19.11, 19.13, 19.16, 19.23 (4 x Silyl-C(CH)₃), 20.35, 20.46, 20.46, 20.54, 20.54, 20.61, 20.72, 20.79, 20.79 (9 x OCOCH₃), 26.60, 26.69, 26.78, 26.87 (4 x Silyl-C(CH)₃), 61.11, 61.19, 61.61, 62.94 (4 x C6), 69.13, 70.94, 71.15, 71.61, 71.84, 71.84, 72.23, 72.31, 73.54, 73.74, 74.87, 74.96, 75.02, 75.27, 75.34, 75.48 (16 x Kohlenhydrat C), 100.03, 100.26, 101.12, 101.56 (4 x C1), 116.88 - 136.10 (40 x Ph,

5.3 Synthese der Verbindungen

4 x CH, *p*Np), 132.08 - 133.97 (8 x C_{qu.}, Ph), 141.56, 151.06 (2 x C_{qu.}, *p*Np), 168.78, 168.91, 168.91, 169.23, 169.37, 169.53, 169.68, 170.14, 170.34 (9 x O \underline{C} OCH₃).

Methyl-4-O-(2,3-di-O-acetyl-4,6-O-benzyliden- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-*tert*-butyldimethylsilyl- β -D-glucopyranosid (161)

Das Methyl-4-O-(4,6-O-benzyliden- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosid **88** wird nach der **Allgemeinen Vorschrift H2** umgesetzt. Laufmittel CH/EE 8/1.



Ausbeute: 70%, farbloser Sirup.

C₃₄H₅₀O₁₅Si₁ (726.837 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 749.2817 [M + Na]⁺

Gef.: 749.2802 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 0.08 (s, 3H, Silyl-CH₃), 0.12 (s, 3H, Silyl-CH₃), 0.96 (s, 9H, Silyl-*tert*-butyl-H), 1.99 (s, 3H, CH₃), 2.01 (s, 3H, CH₃), 2.02 (s, 3H, CH₃), 2.05 (s, 3H, CH₃), 3.33 (ddd, 1H, $J_{H4b,H5b} = 9.6$, $J_{H5b,H6b} = 1.4$, $J_{H5b,H6'b} = 2.6$, H5b), 3.45 (ddd, 1H, $J_{H4a,H5a} = 9.4$, $J_{H5a,H6a} = 5.0$, $J_{H5a,H6'a} = 10.0$, H5a), 3.48 (s, 3H, CH₃), 3.67 (dd, 1H, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, $J_{H4b,H5b} = 9.8$, H4b), 3.72 (dd, 1H, $J_{H5a,H6'a} = 10.0$, $J_{H6a,H6'a} = 10.4$, H6'a), 3.85 (dd, 1H, $J_{H5b,H6'b} = 2.6$, $J_{H6b,H6'b} = 11.4$, H6'b), 3.91 (dd, 1H, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, $J_{H4a,H5a} = 9.4$, H4a), 3.96 (dd, 1H, $J_{H5b,H6b} = 1.4$, $J_{H6b,H6'b} = 11.4$, H6b), 4.35 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, H1a), 4.38 (dd, 1H, $J_{H5a,H6a} = 5.0$, $J_{H6a,H6'a} = 10.4$, H6a), 4.77 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b), 4.86 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, $J_{H2b,H3b} = 9.6$, H2b), 4.95 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, $J_{H2a,H3a} = 9.4$, H2a), 5.16 (dd, 1H, $J_{H2b,H3b} = 9.6$, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, H3b), 5.25 (dd, 1H, $J_{H2a,H3a} = 9.4$, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, H3a), 5.48 (s, 1H, Ph-CH), 7.32-7.44 (m, 5H, arom. H).

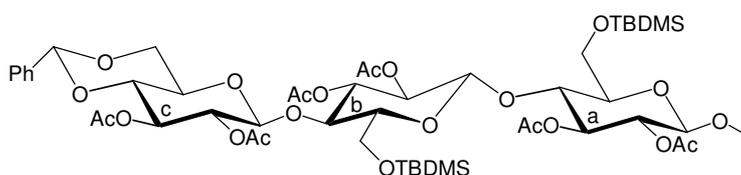
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3):

$\delta = -5.32, -5.12$ (2 x Silyl- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 18.23 (Silyl- $\underline{\text{C}}(\text{CH})_3$) 20.56, 20.62, 20.62, 20.89 (4 x $\text{OCO}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 25.78 (Silyl- $\underline{\text{C}}(\text{H})_3$), 56.21 (OCH_3), 60.83 (C6a), 66.21 (C4b), 68.51 (C6b), 71.57, 72.08, 72.65, 73.16, 75.15, 75.28, 78.21 (7x Kohlenhydrat C), 101.09, 101.82 (2 x C1), 101.43 (Ph- $\underline{\text{C}}\text{H}$), 126.03, 128.15, 129.06, 130.11, 133.58 (5 x Ph), 136.65 ($\text{C}_{\text{qu.}}$, Ph) 169.70, 169.77, 170.10, 171.39 (4 x $\text{OCO}\underline{\text{C}}\text{H}_3$).

5.3 Synthese der Verbindungen

Methyl-4-O-(4-O-(2,3-di-O-acetyl-4,6-O-benzyliden- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-*tert.*-butyldimethylsilyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-*tert.*-butyldimethylsilyl- β -D-glucopyranosid (162)

Das Methyl-4-O-(4-O-(4,6-O-benzyliden- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosid **89** wird nach der **Allgemeinen Vorschrift H2** umgesetzt. Die Umsetzung muss ggfs. bis zur Vollständigkeit wiederholt werden. Laufmittel CH/EE 5/1.



Ausbeute: 61%, farbloser Sirup.

$C_{50}H_{78}O_{22}Si_2$ (1087.312 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1109.4421 [M + Na]⁺

Gef.: 1109.4434 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 0.14 (s, 3H, Silyl-CH₃), 0.16 (s, 3H, Silyl-CH₃), 0.16 (s, 3H, Silyl-CH₃), 0.18 (s, 3H, Silyl-CH₃), 0.98 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 1.03 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 1.91 (s, 3H, CH₃), 1.92 (s, 3H, CH₃), 1.93 (s, 3H, CH₃), 1.97 (s, 3H, CH₃), 2.00 (s, 3H, CH₃), 2.02 (s, 3H, CH₃), 3.08-3.15 (m, 2H, H5a, H5b), 3.34 (s, 3H, CH₃), 3.48 (m, 1H, 5c), 3.38 (dd, 1H, $J_{H5,H6^{\prime}} = 5.8$, $J_{H6,H6^{\prime}} = 9.6$, H6[′]), 3.43 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 2.0$, $J_{H6,H6^{\prime}} = 8.8$, H6), 3.62 (dd, 1H, $J_{H4,H3} = 9.6$, $J_{H4,H5} = 8.8$, H4), 3.68-3.90 (m, 4H, H4, H5c, 2H6), 4.02 (dd, 1H, $J_{H4,H3} = 9.8$, $J_{H4,H5} = 9.8$, H4), 4.17 (dd, 1H, $J_{H6^{\prime}c,H5c} = 3.2$, $J_{H6^{\prime}c,H6^{\prime}c} = 9.6$, H6[′]c), 4.21 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, H1a), 4.23 (dd, 1H, $J_{H6c,H5c} = 1.8$, $J_{H6c,H6^{\prime}c} = 9.6$, H6c), 4.48 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b), 4.64 (d, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.2$, H1c), 5.19 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, H2b), 5.22 (s, 1H, Ph-CH), 5.24 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, $J_{H2a,H3a} = 9.4$, H2a), 5.36 (dd, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.2$, $J_{H2c,H3c} = 9.4$, H2c), 5.38 (dd, 1H,

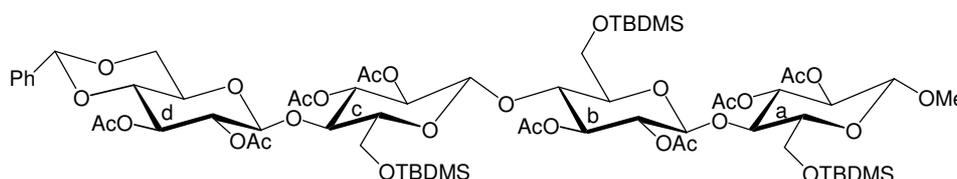
$J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 5.49 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 5.51 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 7.15-7.44 (m, 5H, arom. H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6):

$\delta = -5.34$, -5.22 , -5.06 , -4.85 (4 x Silyl- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 18.45, 18.52 (2 x Silyl- $\underline{\text{C}}(\text{CH})_3$), 20.25, 20.47, 20.52, 20.52, 20.86, 20.89 (6 x $\text{OCO}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 26.03, 26.03 (2 x Silyl- $\underline{\text{C}}(\text{CH})_3$), 55.87 (OCH_3), 61.64, 62.17 (2 x C6, C6a, C6b), 66.82 (C4c), 68.82 (C6c), 72.35, 72.58, 73.02, 73.26, 73.83, 73.90, 75.23, 75.75, 76.41, 78.26, 81.61 (11 x Kohlenhydrat C), 101.48, 101.48, 101.78, 101.87 (3 x C1, Ph- $\underline{\text{C}}\text{H}$), 126.64, 128.32, 128.39, 128.39, 129.26 (5 x Ph), 137.57 ($\text{C}_{\text{qu.}}$, Ph), 168.80, 168.80, 169.09, 169.09, 169.68, 169.68 (6 x $\text{O}\underline{\text{C}}\text{OCH}_3$).

Methyl-4-O-(4-O-(4-O-(2,3-di-O-acetyl-4,6-O-benzyliden- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-*tert*-butyldimethylsilyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-*tert*-butyldimethylsilyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-*tert*-butyldimethylsilyl- β -D-glucopyranosid (163)

Das Methyl-4-O-(4-O-(4-O-(4,6-O-benzyliden- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosid **90** wird nach der **Allgemeinen Vorschrift H1** umgesetzt. Die Umsetzung muss ggfs. bis zur Vollständigkeit wiederholt werden. Laufmittel CH/EE 3/1.



Ausbeute: 55%, farbloser Sirup.

$\text{C}_{66}\text{H}_{106}\text{O}_{29}\text{Si}_3$ (1447.787 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1469.6025 [M + Na] $^+$

Gef.: 1469.6043 [M + Na] $^+$

5.3 Synthese der Verbindungen

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

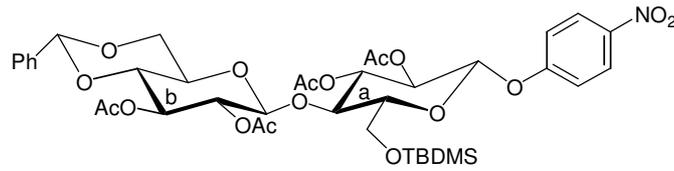
δ (ppm) = 0.01 (s, 3H, Silyl-CH₃), 0.03 (s, 3H, Silyl-CH₃), 0.06 (s, 3H, Silyl-CH₃), 0.08 (s, 3H, Silyl-CH₃), 0.10 (s, 3H, Silyl-CH₃), 0.12 (s, 3H, Silyl-CH₃), 0.88 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 0.90 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 0.91 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 1.92 (s, 3H, CH₃), 1.96 (s, 3H, CH₃), 1.98 (s, 3H, CH₃), 1.99 (s, 3H, CH₃), 2.00 (s, 3H, CH₃), 2.02 (s, 3H, CH₃), 2.04 (s, 3H, CH₃), 2.05 (s, 3H, CH₃), 3.26 ((ddd, 1H, $J_{H4d,H5d} = 9.6$, $J_{H5d,H6d} = 2.8$, $J_{H5d,H6'd} = 5.6$, H5d), 3.31-3.43 (m, 3H, H5a, H5b, H5c), 3.46 (s, 3H, CH₃), 3.62-3.90 (m, 11H, 4H4, 7H6), 4.35 (dd, 1H, $J_{H5d,H6'd} = 3.2$, $J_{H6d,H6'd} = 9.6$, H6'd), 4.36 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, H1a), 4.76 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b), 4.78 (d, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.2$, H1c), 4.79 (d, 1H, $J_{H1d,H2d} = 8.0$, H1d), 4.83 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 8.0$, $J_{H2,H3} = 9.4$, H2), 4.85 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 8.0$, $J_{H2,H3} = 9.4$, H2), 4.86 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 8.0$, $J_{H2,H3} = 9.4$, H2), 4.88 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 8.0$, $J_{H2,H3} = 9.4$, H2), 4.99 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 5.02 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 5.05 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 5.05 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 5.10 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 5.71 (s, 1H, Ph-CH), 7.28-7.48 (m, 5H, arom. H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ = -5.39, -5.34, -5.29, -5.24, -5.10, -5.03 (6 x Silyl-C_{CH₃}), 18.21, 18.26, 18.33 (3 x Silyl-C(CH₃)₃), 20.38, 20.57, 20.57, 20.61, 20.67, 20.86, 20.91, 21.04 (8 x OCOCH₃), 25.78, 25.83, 25.90 (3 x Silyl-C(CH₃)₃), 56.81 (OCH₃), 60.92, 61.11, 61.47 (3 x 6C, C6a, C6b, C6c), 67.06 (C4d), 67.78 (C6d), 71.24, 71.84, 71.98, 72.13, 72.64, 72.69, 74.73, 74.79, 74.91, 75.52, 75.70, 75.74, 77.19, 77.93, 78.84 (15 x Kohlenhydrat C), 101.14, 101.23, 101.28, 101.38, 101.58 (4 x C1, Ph-CH), 128.05, 128.42, 129.39, 129.97, 130.44 (5 x Ph), 136.57 (C_{qu.}, Ph), 169.15, 169.25, 169.30, 169.41, 169.37, 169.67, 169.75, 170.07 (8 x OCOCH₃).

4-Nitrophenyl-4-O-(2,3-di-O-acetyl-4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-*tert.*-butyldimethylsilyl-β-D-glucopyranosid (164)

Das 4-Nitrophenyl-4-O-(4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosid **93** wird nach der **Allgemeinen Vorschrift H2** umgesetzt. Laufmittel CH/EE 8/1.



Ausbeute: 68%, farbloser Sirup.

$C_{39}H_{51}NO_{17}Si_1$ (833.904 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 856.2824 [M + Na]⁺

Gef.: 856.2796 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 0.08 (s, 3H, Silyl-CH₃), 0.12 (s, 3H, Silyl-CH₃), 0.96 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 1.99 (s, 3H, CH₃), 2.01 (s, 3H, CH₃), 2.05 (s, 3H, CH₃), 3.33 (ddd, 1H, $J_{H4b,H5b} = 9.6$, $J_{H5b,H6b} = 1.4$, $J_{H5b,H6'b} = 2.6$, H5b), 3.45 (ddd, 1H, $J_{H4a,H5a} = 9.4$, $J_{H5a,H6a} = 5.0$, $J_{H5a,H6'a} = 10.0$, H5a), 3.67 (dd, 1H, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, $J_{H4b,H5b} = 9.8$, H4b), 3.72 (dd, 1H, $J_{H5a,H6'a} = 10.0$, $J_{H6a,H6'a} = 10.4$, H6'a), 3.85 (dd, 1H, $J_{H5b,H6'b} = 2.6$, $J_{H6b,H6'b} = 11.4$, H6'b), 3.91 (dd, 1H, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, $J_{H4a,H5a} = 9.4$, H4a), 3.96 (dd, 1H, $J_{H5b,H6b} = 1.4$, $J_{H6b,H6'b} = 11.4$, H6b), 4.35 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, H1a), 4.38 (dd, 1H, $J_{H5a,H6a} = 5.0$, $J_{H6a,H6'a} = 10.4$, H6a), 4.77 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b), 4.86 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, $J_{H2b,H3b} = 9.6$, H2b), 4.95 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, $J_{H2a,H3a} = 9.4$, H2a), 5.16 (dd, 1H, $J_{H2b,H3b} = 9.6$, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, H3b), 5.25 (dd, 1H, $J_{H2a,H3a} = 9.4$, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, H3a), 5.48 (s, 1H, Ph-CH), 7.00-7.06 (m, 2H, arom. H), 7.32-7.44 (m, 5H, arom. H), 8.10-8.16 (m, 2H, arom. H)..

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

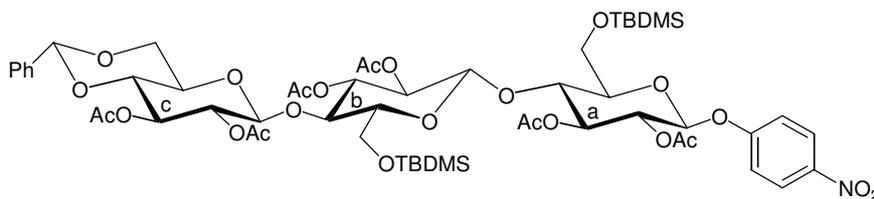
δ = -5.32, -5.16 (2 x Silyl-C \underline{H} ₃), 18.25 (Silyl-C(CH₃)₃), 20.52, 20.65, 20.65, 20.89 (4 x OCO \underline{C} H₃), 25.78 (Silyl-C(CH₃)₃), 56.29 (OCH₃), 60.81 (C6a), 66.26 (C4b), 68.58 (C6b), 71.52, 72.09, 72.65, 73.16, 75.15, 75.28, 78.21 (7x Kohlenhydrat C), 101.09, 101.82 (2 x C1), 101.31 (Ph-C \underline{H}), 117.88, 118.45, 125.27, 125.75, 126.01, 128.18,

5.3 Synthese der Verbindungen

129.06, 130.14, 133.51 (5 x Ph, 4 x CH, *p*Np), 136.65 (C_{qu.}, Ph) 141.56, 151.06 (2 x C_{qu.}, *p*Np), 169.61 169.75, 170.15, 171.41 (4 x O \underline{C} OCH₃).

4-Nitrophenyl-4-*O*-(4-*O*-(2,3-di-*O*-acetyl-4,6-*O*-benzyliden- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosid **94** wird nach der **Allgemeinen Vorschrift H2** umgesetzt. Die Umsetzung muss ggfs. bis zur Vollständigkeit wiederholt werden. Laufmittel CH/EE 5/1.

Das 4-Nitrophenyl-4-*O*-(4-*O*-(4,6-*O*-benzyliden- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosid **94** wird nach der **Allgemeinen Vorschrift H2** umgesetzt. Die Umsetzung muss ggfs. bis zur Vollständigkeit wiederholt werden. Laufmittel CH/EE 5/1.



Ausbeute: 63%, farbloser Sirup.

C₅₅H₇₉NO₂₄Si₂ (1194.379 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1216.4428 [M + Na]⁺

Gef.: 1216.4401 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 0.13 (s, 3H, Silyl-CH₃), 0.17 (s, 3H, Silyl-CH₃), 0.19 (s, 3H, Silyl-CH₃), 0.19 (s, 3H, Silyl-CH₃), 0.99 (s, 9H, Silyl-*tert*-butyl-H), 1.02 (s, 9H, Silyl-*tert*-butyl-H), 1.94 (s, 3H, CH₃), 1.96 (s, 3H, CH₃), 1.99 (s, 3H, CH₃), 2.00 (s, 3H, CH₃), 2.01 (s, 3H, CH₃), 2.02 (s, 3H, CH₃), 3.09-3.14 (m, 2H, H5a, H5b), 3.46 (m, 1H, 5c), 3.38 (dd, 1H, $J_{H5,H6'} = 5.8$, $J_{H6,H6'} = 9.6$, H6'), 3.43 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 2.0$, $J_{H6,H6'} = 8.8$, H6), 3.62 (dd,

1H, $J_{H4,H3} = 9.6$, $J_{H4,H5} = 8.8$, H4), 3.68-3.90 (m, 4H, H4, H5c, 2H6), 4.02 (dd, 1H, $J_{H4,H3} = 9.8$, $J_{H4,H5} = 9.8$, H4), 4.17 (dd, 1H, $J_{H6^c,H5c} = 3.2$, $J_{H6^c,H6c^c} = 9.6$, H6^c), 4.21 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, H1a), 4.23 (dd, 1H, $J_{H6c,H5c} = 1.8$, $J_{H6c,H6^c} = 9.6$, H6c), 4.46 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b), 4.63 (d, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.2$, H1c), 5.18 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, H2b), 5.23 (s, 1H, Ph-CH), 5.24 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, $J_{H2a,H3a} = 9.4$, H2a), 5.36 (dd, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.2$, $J_{H2c,H3c} = 9.4$, H2c), 5.38 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 5.49 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 5.51 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 7.00-7.08 (m, 2H, arom. H), 7.30-7.44 (m, 5H, arom. H), 8.12-8.18 (m, 2H, arom. H).

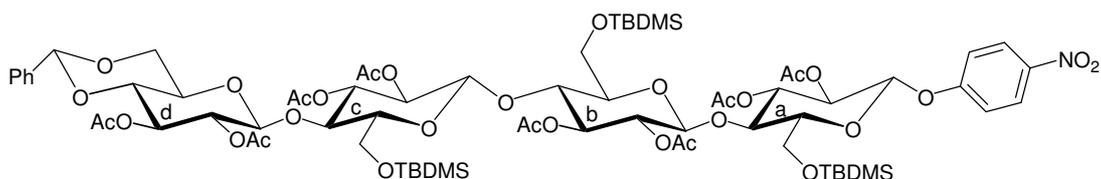
¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆):

$\delta = -5.33$, -5.21 , -5.03 , -4.92 (4 x Silyl-CH₃), 18.47, 18.56 (2 x Silyl-C(CH)₃), 20.28, 20.41, 20.52, 20.55, 20.87, 20.91 (6 x OCOCH₃), 26.03, 26.03 (2 x Silyl-C(CH)₃), 55.87 (OCH₃), 61.64, 62.17 (2 x C₆, C_{6a}, C_{6b}), 66.82 (C_{4c}), 68.82 (C_{6c}), 72.38, 72.59, 73.02, 73.26, 73.88, 73.88, 75.26, 75.75, 76.41, 78.26, 81.21 (11 x Kohlenhydrat C), 101.42, 101.49, 101.74, 101.85 (3 x C₁, Ph-CH), 118.23, 118.23, 125.45, 125.89, 126.67, 128.22, 128.29, 128.29, 129.26 (5 x Ph, 4 x CH, *p*Np), 137.47 (C_{qu.}, Ph), 141.72, 151.09 (2 x C_{qu.}, *p*Np), 168.73, 168.87, 169.01, 169.01, 169.65, 169.72 (6 x OCOCH₃).

4-Nitrophenyl-4-O-(4-O-(4-O-(2,3-di-O-acetyl-4,6-O-benzyliden- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-*tert.*-butyldimethylsilyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-*tert.*-butyldimethylsilyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-*tert.*-butyldimethylsilyl- β -D-glucopyranosid (166)

Das 4-Nitrophenyl-4-O-(4-O-(4-O-(4,6-O-benzyliden- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosid **95** wird nach der **Allgemeinen Vorschrift H2** umgesetzt. Die Umsetzung muss ggfs. bis zur Vollständigkeit wiederholt werden. Laufmittel CH/EE 3/1.

5.3 Synthese der Verbindungen



Ausbeute: 51%, farbloser Sirup.

$C_{71}H_{107}NO_{31}Si_3$ (1554.854 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1576.6033 [M + Na]⁺

Gef.: 1576.6012 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 0.02 (s, 3H, Silyl-CH₃), 0.05 (s, 3H, Silyl-CH₃), 0.07 (s, 3H, Silyl-CH₃), 0.08 (s, 3H, Silyl-CH₃), 0.10 (s, 3H, Silyl-CH₃), 0.11 (s, 3H, Silyl-CH₃), 0.88 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 0.92 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 0.95 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 1.93 (s, 3H, CH₃), 1.96 (s, 3H, CH₃), 1.98 (s, 3H, CH₃), 1.99 (s, 3H, CH₃), 2.00 (s, 3H, CH₃), 2.02 (s, 3H, CH₃), 2.04 (s, 3H, CH₃), 2.05 (s, 3H, CH₃), 3.26 ((ddd, 1H, $J_{H4d,H5d} = 9.6$, $J_{H5d,H6d} = 2.8$, $J_{H5d,H6'd} = 5.6$, H5d), 3.31-3.43 (m, 3H, H5a, H5b, H5c), 3.62-3.90 (m, 11H, 4H4, 7H6), 4.35 (dd, 1H, $J_{H5d,H6'd} = 3.2$, $J_{H6d,H6'd} = 9.6$, H6'd), 4.36 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, H1a), 4.76 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b), 4.78 (d, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.2$, H1c), 4.79 (d, 1H, $J_{H1d,H2d} = 8.0$, H1d), 4.82 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 8.0$, $J_{H2,H3} = 9.4$, H2), 4.83 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 8.0$, $J_{H2,H3} = 9.4$, H2), 4.86 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 8.0$, $J_{H2,H3} = 9.4$, H2), 4.88 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 8.0$, $J_{H2,H3} = 9.4$, H2), 4.99 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 5.01 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 5.05 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 5.04 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 5.10 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 5.71 (s, 1H, Ph-CH), 7.00-7.08 (m, 2H, arom. H), 7.33-7.44 (m, 5H, arom. H), 8.12-8.18 (m, 2H, arom. H).

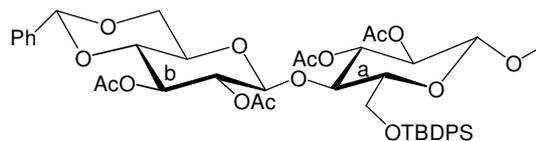
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ = -5.38, -5.33, -5.27, -5.24, -5.12, -5.03 (6 x Silyl-CH₃), 18.22, 18.27, 18.34 (3 x Silyl-C(CH₃)), 20.38, 20.57, 20.57, 20.61, 20.67, 20.86, 20.91, 21.04 (8 x OCOCH₃),

25.78, 25.83, 25.93 (3 x Silyl-C(CH)₃), 56.71 (OCH₃), 60.92, 61.11, 61.47 (3 x 6C, C6a, C6b, C6c), 67.06 (C4d), 67.78 (C6d), 71.24, 71.84, 71.98, 72.13, 72.64, 72.69, 74.73, 74.79, 74.91, 75.52, 75.70, 75.74, 77.19, 77.93, 78.84 (15 x Kohlenhydrat C), 101.08, 101.23, 101.26, 101.38, 101.64 (4 x C1, Ph-CCH), 117.89, 118.23, 125.98, 126.38, 127.80, 128.47, 129.39, 129.97, 130.44 (5 x Ph, 4 x CH, *p*Np), 136.57 (C_{qu.}, Ph), 141.72, 151.09 (2 x C_{qu.}, *p*Np), 169.15, 169.20, 169.20, 169.43, 169.28, 169.57, 169.72, 170.17 (8 x OCOCH₃).

Methyl-4-O-(2,3-di-O-acetyl-4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl-β-D-glucopyranosid (167)

Das Methyl-4-O-(4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosid **88** wird nach der **Allgemeinen Vorschrift H2** umgesetzt. Laufmittel CH/EE 10/1.



Ausbeute: 80%, farbloser Sirup.

C₄₄H₅₄O₁₅Si₁ (850.976 g/mol)

Ber.: C 62.10% H 6.40%

Gef.: C 62.16% H 6.33%

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 873.3130 [M + Na]⁺

Gef.: 873.3121 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 0.95 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 1.97 (s, 3H, CH₃), 2.00 (s, 3H, CH₃), 2.02 (s, 3H, CH₃), 2.05 (s, 3H, CH₃), 3.33 (ddd, 1H, *J*_{H4b,H5b} = 9.6, *J*_{H5b,H6b} = 1.4, *J*_{H5b,H6'a} = 2.6, H5b), 3.45 (ddd, 1H, *J*_{H4a,H5a} = 9.4, *J*_{H5a,H6a} = 5.0, *J*_{H5a,H6'a} = 10.0, H5a), 3.50 (s, 3H, CH₃), 3.67 (dd, 1H, *J*_{H3b,H4b} = 9.4, *J*_{H4b,H5b} = 9.8, H4b), 3.72 (dd, 1H, *J*_{H5a,H6'a} =

5.3 Synthese der Verbindungen

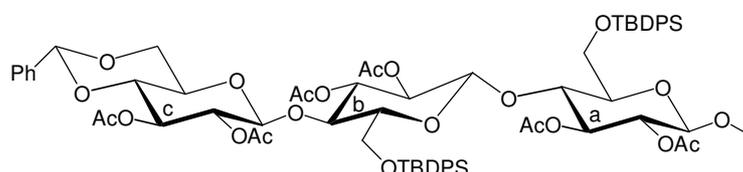
10.0, $J_{H6a,H6'a} = 10.4$, H6'a), 3.84 (dd, 1H, $J_{H5b,H6'b} = 2.6$, $J_{H6b,H6'b} = 11.4$, H6'b), 3.90 (dd, 1H, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, $J_{H4a,H5a} = 9.4$, H4a), 3.95 (dd, 1H, $J_{H5b,H6b} = 1.4$, $J_{H6b,H6'b} = 11.4$, H6b), 4.34 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, H1a), 4.38 (dd, 1H, $J_{H5a,H6a} = 5.0$, $J_{H6a,H6'a} = 10.4$, H6a), 4.76 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b), 4.86 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, $J_{H2b,H3b} = 9.6$, H2b), 4.95 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, $J_{H2a,H3a} = 9.4$, H2a), 5.16 (dd, 1H, $J_{H2b,H3b} = 9.6$, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, H3b), 5.25 (dd, 1H, $J_{H2a,H3a} = 9.4$, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, H3a), 5.46 (s, 1H, Ph-CH), 7.12-7.44 (m, 15H, arom. H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3):

$\delta = 19.02$ (Silyl-C(CH₃)₃) 20.52, 20.52, 20.67, 20.92 (4 x OCOCH₃), 26.72 (Silyl-C(CH₃)₃), 56.32 (OCH₃), 60.81 (C6a), 66.61 (C4b), 68.23 (C6b), 71.54, 72.18, 72.61, 73.14, 75.05, 75.12, 78.01 (7x Kohlenhydrat C), 101.02, 101.72 (2 x C1), 101.47 (Ph-CH), 126.16 - 132.53 (15 x Ph), 132.34, 134.01, 136.65 (3 x C_{qu.}, Ph), 169.23, 169.75, 169.90, 171.41 (4 x OCOCH₃).

Methyl-4-O-(4-O-(2,3-di-O-acetyl-4,6-O-benzyliden- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl- β -D-glucopyranosid (168)

Das Methyl-4-O-(4-O-(4,6-O-benzyliden- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosid **89** wird nach der **Allgemeinen Vorschrift H2** umgesetzt. Die Umsetzung muss ggfs. bis zur Vollständigkeit wiederholt werden. Laufmittel CH/EE 8/1.



Ausbeute: 71%, farbloser Sirup.

$\text{C}_{70}\text{H}_{86}\text{O}_{22}\text{Si}_2$ (1335.590 g/mol)

Ber.: C 62.95% H 6.49%

Gef.: C 63.01% H 6.42%

Exakte Masse (MS-ESI):Ber.: 1357.5047 [M + Na]⁺Gef.: 1357.5022 [M + Na]⁺**¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):**

δ (ppm) = 0.94 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 0.99 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 1.90 (s, 3H, CH₃), 1.91 (s, 3H, CH₃), 1.93 (s, 3H, CH₃), 1.95 (s, 3H, CH₃), 1.99 (s, 3H, CH₃), 2.02 (s, 3H, CH₃), 3.06-3.14 (m, 2H, H5a, H5b), 3.36 (s, 3H, CH₃), 3.47 (m, 1H, 5c), 3.38 (dd, 1H, $J_{H5,H6^{\cdot}} = 5.8$, $J_{H6,H6^{\cdot}} = 9.6$, H6[·]), 3.43 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 2.0$, $J_{H6,H6^{\cdot}} = 8.8$, H6), 3.62 (dd, 1H, $J_{H4,H3} = 9.6$, $J_{H4,H5} = 8.8$, H4), 3.68-3.90 (m, 4H, H4, H5c, 2H6), 4.02 (dd, 1H, $J_{H4,H3} = 9.8$, $J_{H4H5} = 9.8$, H4), 4.17 (dd, 1H, $J_{H6^{\cdot}c,H5c} = 3.2$, $J_{H6^{\cdot}c,H6^{\cdot}c} = 9.6$, H6[·]c), 4.21 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, H1a), 4.23 (dd, 1H, $J_{H6c,H5c} = 1.8$, $J_{H6c,H6^{\cdot}c} = 9.6$, H6c), 4.48 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b), 4.64 (d, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.2$, H1c), 5.19 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, H2b), 5.22 (s, 1H, Ph-CH), 5.24 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, $J_{H2a,H3a} = 9.4$, H2a), 5.36 (dd, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.2$, $J_{H2c,H3c} = 9.4$, H2c), 5.37 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 5.44 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 5.50 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 7.10-7.45 (m, 25H, arom. H).

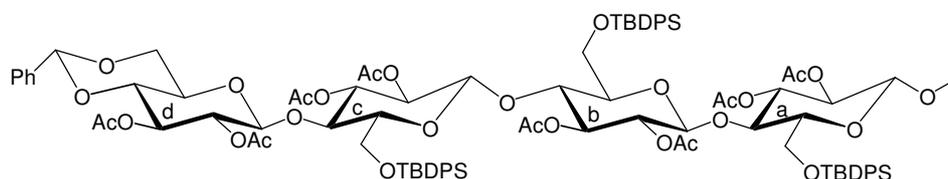
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ = 18.45, 18.56 (2 x Silyl-C(CH₃)₃), 20.23, 20.47, 20.51, 20.51, 20.89, 20.89 (6 x OCOCH₃), 26.09, 26.13 (2 x Silyl-C(CH₃)₃), 56.12 (OCH₃), 61.68, 62.19 (2 x C6, C6a, C6b), 66.81 (C4c), 68.78 (C6c), 72.33, 72.58, 73.02, 73.26, 73.83, 73.90, 75.23, 75.75, 76.39, 78.26, 81.41 (11 x Kohlenhydrat C), 101.48, 101.48, 101.78, 101.87 (3 x C1, Ph-CH), 126.12 - 133.11 (25 x Ph), 132.21, 133.41, 134.98, 136.67, 137.57 (5 x C_{qu.}, Ph), 168.82, 168.82, 169.09, 169.19, 169.62, 169.71 (6 x OCOCH₃).

5.3 Synthese der Verbindungen

Methyl-4-O-(4-O-(4-O-(2,3-di-O-acetyl-4,6-O-benzyliden- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl- β -D-glucopyranosid (169)

Das Methyl-4-O-(4-O-(4-O-(4,6-O-benzyliden- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosid **90** wird nach der **Allgemeinen Vorschrift H2** umgesetzt. Die Umsetzung muss ggfs. bis zur Vollständigkeit wiederholt werden. Laufmittel CH/EE 5/1.



Ausbeute: 58%, farbloser Sirup.

$C_{96}H_{118}O_{29}Si_3$ (1820.203 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1841.6964 [M + Na]⁺

Gef.: 1841.6951 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 0.93 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 0.95 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 0.97 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 1.94 (s, 3H, CH₃), 1.97 (s, 3H, CH₃), 1.98 (s, 3H, CH₃), 1.99 (s, 3H, CH₃), 2.01 (s, 3H, CH₃), 2.02 (s, 3H, CH₃), 2.05 (s, 3H, CH₃), 2.06 (s, 3H, CH₃), 3.29 (ddd, 1H, $J_{H4d,H5d} = 9.6$, $J_{H5d,H6d} = 2.8$, $J_{H5d,H6'd} = 5.6$, H5d), 3.31-3.45 (m, 3H, H5a, H5b, H5c), 3.48 (s, 3H, CH₃), 3.66-3.90 (m, 11H, 4H4, 7H6), 4.35 (dd, 1H, $J_{H5d,H6'd} = 3.2$, $J_{H6d,H6'd} = 9.6$, H6'd), 4.36 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, H1a), 4.76 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b), 4.78 (d, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.2$, H1c), 4.79 (d, 1H, $J_{H1d,H2d} = 8.0$, H1d), 4.83 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 8.0$, $J_{H2,H3} = 9.4$, H2), 4.85 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 8.0$, $J_{H2,H3} = 9.4$,

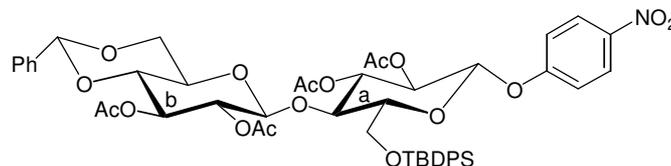
H2), 4.86 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 8.0$, $J_{H2,H3} = 9.4$, H2), 4.88 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 8.0$, $J_{H2,H3} = 9.4$, H2), 4.99 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 5.02 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 5.05 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 5.06 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 5.12 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 5.76 (s, 1H, Ph-CH), 7.08-7.48 (m, 35H, arom. H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3):

$\delta = 18.20, 18.23, 18.38$ (3 x Silyl-C(CH)₃), 20.39, 20.39, 20.59, 20.61, 20.68, 20.86, 20.91, 21.03 (8 x OCOCH₃), 25.79, 25.83, 25.98 (3 x Silyl-C(CH)₃), 56.81 (OCH₃), 60.78, 61.10, 61.45 (3 x 6C, C6a, C6b, C6c), 67.12 (C4d), 67.79 (C6d), 71.24, 71.84, 71.98, 72.13, 72.64, 72.69, 74.73, 74.82, 74.90, 75.52, 75.70, 75.74, 77.19, 77.93, 78.84 (15 x Kohlenhydrat C), 101.11, 101.26, 101.29, 101.37, 101.54 (4 x C1, Ph-CH), 125.78 - 133.44 (35 x Ph), 132.12, 133.45, 133.45, 136.12, 136.28, 136.28, 136.57 (7 x C_{qu.}, Ph), 169.11, 169.23, 169.23, 169.41, 169.37, 169.50, 169.75, 170.21 (8 x OCOCH₃).

4-Nitrophenyl-4-O-(2,3-di-O-acetyl-4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-tert.-butyldiphenylsilyl-β-D-glucopyranosid (170)

Das 4-Nitrophenyl-4-O-(4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosid **93** wird nach der **Allgemeinen Vorschrift H2** umgesetzt. Laufmittel CH/EE 10/1.



Ausbeute: 74%, farbloser Sirup.

$\text{C}_{49}\text{H}_{55}\text{NO}_{17}\text{Si}_1$ (958.043 g/mol)

Ber.: C 61.43% H 5.79% N 1.46%

Gef.: C 61.31% H 5.70% N 1.52%

5.3 Synthese der Verbindungen

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 980.3137 [M + Na]⁺

Gef.: 980.3122 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 0.97 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 1.96 (s, 3H, CH₃), 1.98 (s, 3H, CH₃), 2.01 (s, 3H, CH₃), 2.03 (s, 3H, CH₃), 3.34 (ddd, 1H, $J_{H4b,H5b} = 9.6$, $J_{H5b,H6b} = 1.4$, $J_{H5b,H6'b} = 2.6$, H5b), 3.45 (ddd, 1H, $J_{H4a,H5a} = 9.4$, $J_{H5a,H6a} = 5.0$, $J_{H5a,H6'a} = 10.0$, H5a), 3.65 (dd, 1H, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, $J_{H4b,H5b} = 9.8$, H4b), 3.70 (dd, 1H, $J_{H5a,H6'a} = 10.0$, $J_{H6a,H6'a} = 10.4$, H6'a), 3.85 (dd, 1H, $J_{H5b,H6'b} = 2.6$, $J_{H6b,H6'b} = 11.4$, H6'b), 3.91 (dd, 1H, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, $J_{H4a,H5a} = 9.4$, H4a), 3.96 (dd, 1H, $J_{H5b,H6b} = 1.4$, $J_{H6b,H6'b} = 11.4$, H6b), 4.35 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, H1a), 4.38 (dd, 1H, $J_{H5a,H6a} = 5.0$, $J_{H6a,H6'a} = 10.4$, H6a), 4.75 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b), 4.86 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, $J_{H2b,H3b} = 9.6$, H2b), 4.95 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, $J_{H2a,H3a} = 9.4$, H2a), 5.16 (dd, 1H, $J_{H2b,H3b} = 9.6$, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, H3b), 5.23 (dd, 1H, $J_{H2a,H3a} = 9.4$, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, H3a), 5.46 (s, 1H, Ph-CH), 7.00-7.08 (m, 2H, arom. H), 7.12-7.44 (m, 15H, arom. H), 8.10-8.16 (m, 2H, arom. H).

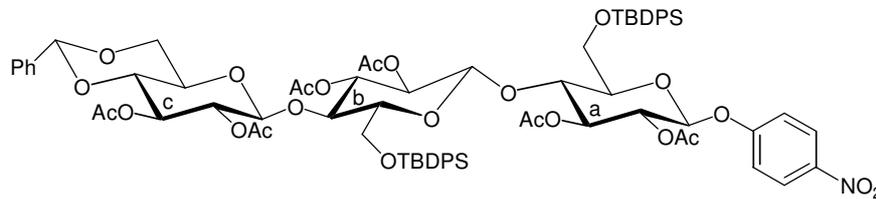
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ = 19.13 (Silyl-C(CH₃)₃) 20.41, 20.53, 20.68, 20.82 (4 x OCOCH₃), 26.71 (Silyl-C(CH₃)₃), 60.71 (C6a), 66.53 (C4b), 68.43 (C6b), 71.41, 72.10, 72.34, 73.04, 75.01, 75.13, 77.69 (7x Kohlenhydrat C), 101.23, 101.62 (2 x C1), 101.78 (Ph-CH), 116.46 - 132.59 (15 x Ph, 4 x CH, *p*Np), 132.34, 134.01, 136.65 (3 x C_{qu.}, Ph), 142.13, 150.69 (2 x C_{qu.}, *p*Np), 169.23, 169.75, 169.90, 171.41 (4 x OCOCH₃).

4-Nitrophenyl-4-O-(4-O-(2,3-di-O-acetyl-4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl-β-D-glucopyranosid (171)

Das 4-Nitrophenyl-4-O-(4-O-(4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosid **94** wird nach der **Allgemeinen Vorschrift H2**

umgesetzt. Die Umsetzung muss ggfs. bis zur Vollständigkeit wiederholt werden.
 Laufmittel CH/EE 6/1.



Ausbeute: 65%, farbloser Sirup.

$C_{75}H_{87}NO_{24}Si_2$ (1442.657 g/mol)

Ber.: C 62.44% H 6.08% N 0.97%

Gef.: C 62.43% H 5.99% N 1.01%

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1464.5054 [M + Na]⁺

Gef.: 1464.5023 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 0.96 (s, 9H, Silyl-*tert*-butyl-H), 1.00 (s, 9H, Silyl-*tert*-butyl-H), 1.96 (s, 3H, CH₃), 1.98 (s, 3H, CH₃), 1.99 (s, 3H, CH₃), 2.01 (s, 3H, CH₃), 2.03 (s, 3H, CH₃), 2.04 (s, 3H, CH₃), 3.10-3.14 (m, 2H, H5a, H5b), 3.37 (m, 1H, 5c), 3.38 (dd, 1H, $J_{H5,H6^{\prime}} = 5.8$, $J_{H6,H6^{\prime}} = 9.6$, H6[′]), 3.43 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 2.0$, $J_{H6,H6^{\prime}} = 8.8$, H6), 3.62 (dd, 1H, $J_{H4,H3} = 9.6$, $J_{H4,H5} = 8.8$, H4), 3.68-3.90 (m, 4H, H4, H5c, 2H6), 4.02 (dd, 1H, $J_{H4,H3} = 9.8$, $J_{H4H5} = 9.8$, H4), 4.17 (dd, 1H, $J_{H6^{\prime}c,H5c} = 3.2$, $J_{H6^{\prime}c,H6c^{\prime}} = 9.6$, H6[′]c), 4.21 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, H1a), 4.23 (dd, 1H, $J_{H6c,H5c} = 1.8$, $J_{H6c,H6^{\prime}c^{\prime}} = 9.6$, H6c), 4.46 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b), 4.63 (d, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.2$, H1c), 5.18 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, H2b), 5.22 (s, 1H, Ph-CH), 5.24 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, $J_{H2a,H3a} = 9.4$, H2a), 5.33 (dd, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.2$, $J_{H2c,H3c} = 9.4$, H2c), 5.38 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 5.48 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 5.50 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 7.00-7.08 (m, 2H, arom. H), 7.14-7.44 (m, 25H, arom. H), 8.12-8.18 (m, 2H, arom. H).

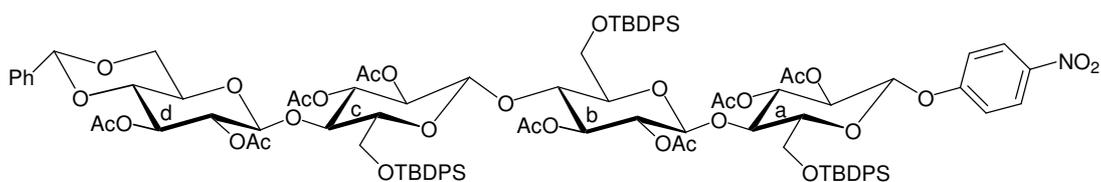
5.3 Synthese der Verbindungen

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ = 18.43, 18.51 (2 x Silyl-C(CH₃)₃), 20.21, 20.49, 20.57, 20.65, 20.87, 20.87 (6 x OCOCH₃), 26.11, 26.17 (2 x Silyl-C(CH₃)₃), 61.63, 62.09 (2 x C6, C6a, C6b), 66.76 (C4c), 68.87 (C6c), 72.31, 72.57, 73.08, 73.16, 73.83, 73.96, 75.13, 75.73, 76.29, 78.19, 81.43 (11 x Kohlenhydrat C), 101.46, 101.48, 101.79, 101.85 (3 x C1, Ph-CH), 115.49 - 133.00 (25 x Ph, 4 x CH, pNp), 132.21, 133.40, 135.05, 136.68, 137.55 (5 x C_{qu.}, Ph), 141.73, 150.66 (2 x C_{qu.}, pNp), 168.72, 168.92, 169.07, 169.18, 169.61, 169.81 (6 x OCOCH₃).

4-Nitrophenyl-4-O-(4-O-(4-O-(2,3-di-O-acetyl-4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-tert.-butyldiphenylsilyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-tert.-butyldiphenylsilyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-tert.-butyldiphenylsilyl-β-D-glucopyranosid (172)

Das 4-Nitrophenyl-4-O-(4-O-(4-O-(4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosid **95** wird nach der **Allgemeinen Vorschrift H2** umgesetzt. Die Umsetzung muss ggfs. bis zur Vollständigkeit wiederholt werden. Laufmittel CH/EE 4/1.



Ausbeute: 54%, farbloser Sirup.

C₁₀₁H₁₁₉NO₃₁Si₃ (1927.270 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1948.6972 [M + Na]⁺

Gef.: 1948.6955 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 0.98 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 0.99 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 1.03 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 1.97 (s, 3H, CH₃), 1.99 (s, 3H, CH₃), 2.02 (s, 3H, CH₃), 2.04 (s, 3H, CH₃), 2.06 (s, 3H, CH₃), 2.06 (s, 3H, CH₃), 2.07 (s, 3H, CH₃), 2.09 (s, 3H, CH₃), 3.28 ((ddd, 1H, $J_{H4d,H5d} = 9.6$, $J_{H5d,H6d} = 2.8$, $J_{H5d,H6'd} = 5.6$, H5d), 3.30-3.44 (m, 3H, H5a, H5b, H5c), 3.65-3.90 (m, 11H, 4H4, 7H6), 4.36 (dd, 1H, $J_{H5d,H6'd} = 3.2$, $J_{H6d,H6'd} = 9.6$, H6'd), 4.36 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, H1a), 4.76 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b), 4.78 (d, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.2$, H1c), 4.79 (d, 1H, $J_{H1d,H2d} = 8.0$, H1d), 4.82 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 8.0$, $J_{H2,H3} = 9.4$, H2), 4.83 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 8.0$, $J_{H2,H3} = 9.4$, H2), 4.86 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 8.0$, $J_{H2,H3} = 9.4$, H2), 4.88 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 8.0$, $J_{H2,H3} = 9.4$, H2), 4.98 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 5.01 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 5.03 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 5.04 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 5.11 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 5.70 (s, 1H, Ph-CH), 7.00-7.08 (m, 2H, arom. H), 7.12-7.44 (m, 35H, arom. H), 8.10-8.18 (m, 2H, arom. H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

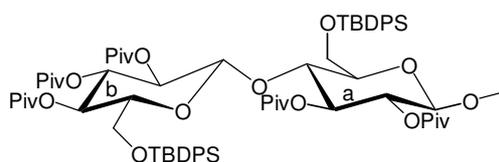
δ = 18.17, 18.17, 18.36 (3 x Silyl-C(CH₃)₃), 20.37, 20.40, 20.58, 20.66, 20.69, 20.86, 20.91, 21.13 (8 x OCOCH₃), 25.76, 25.88, 25.96 (3 x Silyl-C(CH₃)₃), 60.75, 61.12, 61.44 (3 x 6C, C6a, C6b, C6c), 67.10 (C4d), 67.90 (C6d), 71.21, 71.74, 71.98, 72.13, 72.64, 72.79, 74.78, 74.90, 74.90, 75.78, 75.78, 75.74, 77.19, 77.93, 78.81 (15 x Kohlenhydrat C), 100.81, 101.36, 101.39, 101.49, 101.67 (4 x C1, Ph-CH), 115.68 - 133.44 (35 x Ph, 4 x CH, *p*Np), 132.12, 133.29, 133.41, 136.09, 136.27, 136.27, 136.52 (7 x C_{qu.}, Ph), 141.12, 151.51 (2 x C_{qu.}, *p*Np), 169.17, 169.28, 169.31, 169.43, 169.56, 169.56, 169.75, 170.11 (8 x OCOCH₃).

5.3 Synthese der Verbindungen

5.3.9 Vervollständigung des Schutzgruppenmusters (zu Kap. 3.5)

Methyl-4-*O*-(2,3,4-tri-*O*-pivaloyl-6-*O*-*tert*-butyldiphenylsilyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-*O*-pivaloyl-6-*O*-*tert*-butyldiphenylsilyl- β -D-glucopyranosid (173)

Das Methyl-4-*O*-(2,3,4-tri-*O*-acetyl-6-*O*-*tert*-butyldiphenylsilyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-*O*-acetyl-6-*O*-*tert*-butyldiphenylsilyl- β -D-glucopyranosid **155** wird nach der **Allgemeinen Vorschrift B** umgesetzt. Anschließend wird nach der **Allgemeinen Vorschrift C2** pivaloyliert. Ggfs. wird die Umsetzung bis zur Vervollständigung wiederholt. Laufmittel CH/EE 10/1.



Ausbeute: 84%, farbloser Feststoff.

$C_{70}H_{100}O_{16}Si_2$ (1253.704 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1275.6448 [M + Na]⁺

Gef.: 1275.6461 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 0.98 (s, 9H, Silyl-*tert*-butyl-H), 1.01 (s, 9H, Silyl-*tert*-butyl-H), 1.06 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.10 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.11 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.14 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.17 (s, 9H, C(CH₃)₃), 3.03 (ddd, 1H, $J_{H4a,H5a} = 9.8$, $J_{H5a,H6a} = 2.0$, $J_{H5a,H6'a} = 3.4$, H5a), 3.28 (s, 3H, CH₃), 3.45 (ddd, 1H, $J_{H4b,H5b} = 9.8$, $J_{H5b,H6b} = 3.0$, $J_{H5b,H6'b} = 5.0$, H5b), 3.73 (dd, 1H, $J_{H5b,H6'b} = 5.0$, $J_{H6b,H6'b} = 11.4$, H6'b), 3.77 (dd, 1H, $J_{H5a,H6a} = 2.0$, $J_{H6a,H6'a} = 11.4$, H6a), 3.83 (dd, 1H, $J_{H5b,H6b} = 3.0$, $J_{H6b,H6'b} = 11.4$, H6b), 3.91 (dd, 1H, $J_{H5a,H6'a} = 3.4$, $J_{H6a,H6'a} = 11.4$, H6'a), 4.06 (dd, 1H, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, $J_{H4a,H5a} = 9.8$, H4a), , 4.21 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, H1a), 4.86 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b), 5.21 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$,

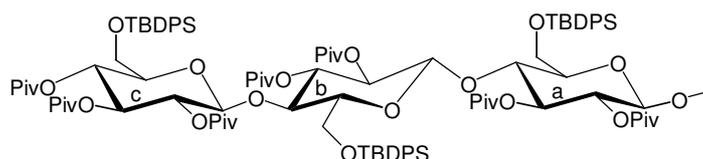
$J_{H2b,H3b} = 9.4$, H2b), 5.22 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, $J_{H2a,H3a} = 9.4$, H2a), 5.31 (dd, 1H, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, $J_{H4b,H5b} = 9.8$, H4b), 5.49 (dd, 1H, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, H3b), 5.51 (dd, 1H, $J_{H2a,H3a} = 9.4$, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, H3a), 7-08-7.38 (m, 20H, arom.-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3):

$\delta = 19.21, 19.21$ (2 x Silyl-C(CH₃)₃), 26.67, 26.67, 26.79, 26.90, 26.90, 27.01, 27.17 (5 x OCOC(CH₃)₃), 2 x Silyl-C(CH₃)₃, 38.51, 38.67, 38.85, 38.85, 38.97 (5 x OCOC(CH₃)₃), 56.47 (OCH₃), 60.91, 63.33 (2 x C₆), 69.02, 71.68, 71.88, 72.25, 73.60, 74.98, 75.18, 75.28, (8 x Kohlenhydrat C), 100.18, 101.63 (2 x C₁), 126.61, 126.61, 127.75, 127.75, 127.75, 128.02, 128.02, 128.02, 128.02, 129.87, 129.87, 129.92, 129.97 (14 x Ph), 132.06, 132.97, 133.04, 133.28 (4 x C_{qu.}, Ph), 135.47, 135.47, 135.49, 135.49, 136.04, 136.09 (6 x Ph), 175.12, 175.50, 176.05, 176.38, 176.62 (5 x OCOC(CH₃)₃).

Methyl-4-O-(4-O-(2,3,4-tri-O-acetyl-6-O-*tert*-butyldiphenylsilyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-*tert*-butyldiphenylsilyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-*tert*-butyldiphenylsilyl- β -D-glucopyranosid (174)

Das Methyl-4-O-(4-O-(2,3,4-tri-O-acetyl-6-O-*tert*-butyldiphenylsilyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-*tert*-butyldiphenylsilyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-*tert*-butyldiphenylsilyl- β -D-glucopyranosid **156** wird nach der **Allgemeinen Vorschrift B** umgesetzt. Anschließend wird nach der **Allgemeinen Vorschrift C2** pivaloyliert. Ggfs. wird die Umsetzung bis zur Vervollständigung wiederholt. Laufmittel CH/EE 8/1.



Ausbeute: 76%, farbloser Feststoff.

$\text{C}_{102}\text{H}_{144}\text{O}_{23}\text{Si}_3$ (1822.478 g/mol)

5.3 Synthese der Verbindungen

Ber.: C 67.22% H 7.96%

Gef.: C 67.12% H 7.88%

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1843.9034 [M + Na]⁺

Gef.: 1843.9011 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 0.88 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 0.93 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 0.99 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 1.11 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.13 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.14 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.18 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.20 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.23 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.24 (s, 9H, C(CH₃)₃), 3.32 (s, 3H, CH₃), 3.38 (m, 2H, H5a, H5b), 3.40 (m, 1H, 5c), 3.60 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 4.4$, $J_{H6,H6'} = 11.0$, H6'), 3.64 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 4.0$, $J_{H6,H6'} = 11.0$, H6), 3.75 (dd, 1H, $J_{H5b,H6b} = 3.0$, $J_{H6b,H6'b} = 11.4$, H6b), 3.80-3.90 (m, 5H, H4a, H4b, 3H6), 4.20 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, H1a), 4.61 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b), 4.63 (d, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.2$, H1c), 4.72 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, H2b), 4.78 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, $J_{H2a,H3a} = 9.4$, H2a), 4.90 (dd, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.2$, $J_{H2c,H3c} = 9.4$, H2c), 5.01 (dd, 1H, $J_{H3c,H4c} = 9.4$, $J_{H4c,H5c} = 9.4$, H4c), 5.11 (m, 2H, 2H3), 5.15 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 7.06-7.40 (m, 30H, arom.-H).

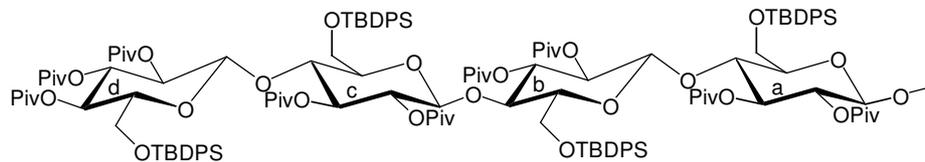
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ = 19.14, 19.14, 19.18 (3 x Silyl-C(CH₃)₃), 26.53, 26.62, 26.81, 26.81, 26.93, 26.93, 26.98, 26.98, 27.11, 27.18 (7 x OCOC(CH₃)₃, 3 x Silyl-C(CH₃)₃), 38.34, 38.47, 38.47, 38.81, 38.89, 38.89, 38.97 (7 x OCOC(CH₃)₃), 56.59 (OCH₃), 61.12, 61.65, 63.24 (3 x C6), 69.02, 70.99, 71.63, 71.81, 71.89, 72.21, 73.50, 73.56, 74.97, 75.11, 75.38, 75.38, (12 x Kohlenhydrat C), 100.09, 100.23, 101.61 (3 x C1), 125.21 - 136.37 (30 x Ph), 132.03 - 133.91 (6 x C_{qu.}, Ph), 175.24, 175.47, 175.47, 176.11, 176.32, 176.43, 176.67 (7 x OCOC(CH₃)₃).

Methyl-4-O-(4-O-(4-O-(2,3,4-tri-O-pivaloyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl- β -D-

glucopyranosyl)-2,3-di-O-pivaloyl-6-O-tert.-butyldiphenylsilyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-pivaloyl-6-O-tert.-butyldiphenylsilyl-β-D-glucopyranosid (175)

Das Methyl-4-O-(4-O-(4-O-(2,3,4-tri-O-acetyl-6-O-tert.-butyldiphenylsilyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-tert.-butyldiphenylsilyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-tert.-butyldiphenylsilyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-tert.-butyldiphenylsilyl-β-D-glucopyranosid **157** wird nach der **Allgemeinen Vorschrift B** umgesetzt. Anschließend wird nach der **Allgemeinen Vorschrift C2** pivaloyliert. Ggfs. wird die Umsetzung bis zur Vervollständigung wiederholt. Laufmittel CH/EE 5/1.



Ausbeute: 66%, farbloser Feststoff.

$C_{134}H_{188}O_{30}Si_4$ (2391.251 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 2412.2160 [M + Na]⁺

Gef.: 2412.2143 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 0.84 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 0.88 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 0.92 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 0.93 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 1.11 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.12 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.16 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.18 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.19 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.20 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.22 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.23 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.25 (s, 9H, C(CH₃)₃), 3.32 (s, 3H, CH₃), 3.30-3.46 (m, 4H, 4H5), 3.71 (dd, 1H, $J_{H_5,H_6^-} = 4.4$, $J_{H_6,H_6^-} = 11.0$, H6⁻), 3.73 (dd, 1H, $J_{H_5,H_6} = 4.0$, $J_{H_6,H_6^-} = 11.2$, H6), 3.80-3.96 (m, 9H, H4a, H4b, H4c, 6H6), 4.34 (d, 1H, $J_{H_{1a},H_{2a}} = 8.0$, H1a), 4.52 (d, 1H, $J_{H_{1b},H_{2b}} = 8.0$, H1b), 4.55 (d, 1H, $J_{H_{1c},H_{2c}} = 8.0$, H1c), 4.68 (d, 1H, $J_{H_{1d},H_{2d}} = 8.0$, H1d), 4.73 (dd, 1H, $J_{H_1,H_2} = 8.0$, J_{H_2,H_3}

5.3 Synthese der Verbindungen

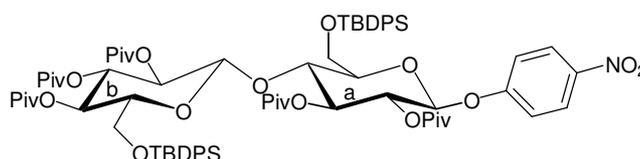
= 9.4, H2), 4.79 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 8.0$, $J_{H2,H3} = 9.4$, H2), 4.82 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 8.0$, $J_{H2,H3} = 9.4$, H2), 4.83 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 8.0$, $J_{H2,H3} = 9.4$, H2), 5.06 (dd, 1H, $J_{H3d,H4d} = 9.4$, $J_{H4d,H5d} = 9.4$, H4d), 5.16-5.22 (m, 3H, 3H3), 5.23 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 7.00-7.40 (m, 40H, arom. H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3):

$\delta = 19.11, 19.11, 19.15, 19.21$ (4 x Silyl-C(CH₃)₃), 26.34, 26.34, 26.61, 26.78, 26.84, 26.84, 26.97, 26.97, 27.00, 27.07, 27.07, 27.18, 27.18 (9 x OCOC(CH₃)₃), 4 x Silyl-C(CH₃)₃, 38.31, 38.51, 38.57, 38.57, 38.80, 38.91, 38.91, 38.99, 38.99 (9 x OCOC(CH₃)₃), 56.59 (OCH₃), 61.11, 61.19, 61.61, 62.94 (4 x C6), 69.02, 70.98, 71.05, 71.71, 71.81, 71.87, 72.20, 72.32, 73.52, 73.77, 74.87, 74.96, 75.02, 75.27, 75.34, 75.45 (16 x Kohlenhydrat C), 99.96, 100.21, 101.02, 101.61 (4 x C1), 125.41 - 136.78 (40 x Ph), 132.10 - 133.80 (8 x C_{qu.}, Ph), 175.23, 175.45, 175.45, 175.45, 176.14, 176.36, 176.40, 176.61, 176.77 (9 x OCOC(CH₃)₃).

4-Nitrophenyl-4-O-(2,3,4-tri-O-pivaloyl-6-O-tert.-butyldiphenylsilyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-pivaloyl-6-O-tert.-butyldiphenylsilyl-β-D-glucopyranosid (176)

Das 4-Nitrophenyl-4-O-(2,3,4-tri-O-acetyl-6-O-tert.-butyldiphenylsilyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-tert.-butyldiphenylsilyl-β-D-glucopyranosid **158** wird nach der **Allgemeinen Vorschrift B** umgesetzt. Anschließend wird nach der **Allgemeinen Vorschrift C2** pivaloyliert. Ggfs. wird die Umsetzung bis zur Vervollständigung wiederholt. Laufmittel CH/EE 10/1.



Ausbeute: 82%, farbloser Feststoff.

$\text{C}_{75}\text{H}_{101}\text{NO}_{18}\text{Si}_2$ (1360.771 g/mol)

Ber.: C 66.20% H 7.48% N 1.03%

Gef.: C 66.10% H 7.39% N 1.08%

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1382.6455 [M + Na]⁺

Gef.: 1382.6452 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 0.99 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 1.01 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 1.14 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.12 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.14 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.16 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.17 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.19 (s, 9H, C(CH₃)₃), 3.13 (ddd, 1H, $J_{H4a,H5a} = 9.8$, $J_{H5a,H6a} = 2.0$, $J_{H5a,H6'a} = 3.4$, H5a), 3.58 (ddd, 1H, $J_{H4b,H5b} = 9.8$, $J_{H5b,H6b} = 3.0$, $J_{H5b,H6'b} = 5.4$, H5b), 3.73 (dd, 1H, $J_{H5b,H6'b} = 5.4$, $J_{H6b,H6'b} = 11.4$, H6'b), 3.75 (dd, 1H, $J_{H5a,H6a} = 2.0$, $J_{H6a,H6'a} = 11.4$, H6a), 3.83 (dd, 1H, $J_{H5b,H6b} = 3.0$, $J_{H6b,H6'b} = 11.4$, H6b), 3.92 (dd, 1H, $J_{H5a,H6'a} = 3.4$, $J_{H6a,H6'a} = 11.4$, H6'a), 4.05 (dd, 1H, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, $J_{H4a,H5a} = 9.8$, H4a), 4.21 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, H1a), 4.84 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.4$, H1b), 5.16 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.4$, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, H2b), 5.21 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, $J_{H2a,H3a} = 9.4$, H2a), 5.37 (dd, 1H, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, $J_{H4b,H5b} = 9.8$, H4b), 5.47 (dd, 1H, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, H3b), 5.56 (dd, 1H, $J_{H2a,H3a} = 9.4$, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, H3a), 7.00-7.06 (m, 2H, arom. H), 7.08-7.35 (m, 20H, arom. H). 8.10-8.16 (m, 2H, arom. H).

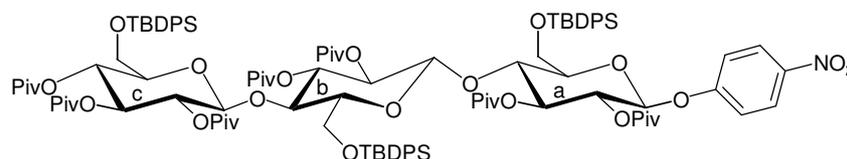
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ = 19.18, 19.18 (2 x Silyl-C(CH₃)₃), 26.61, 26.68, 26.76, 26.92, 26.92, 27.12, 27.21 (5 x OCOC(CH₃)₃), 2 x Silyl-C(CH₃)₃, 38.21, 38.31, 38.67, 38.88, 38.91 (5 x OCOC(CH₃)₃), 60.91, 63.11 (2 x C₆), 69.12, 71.64, 71.80, 72.15, 73.56, 75.11, 75.23, 75.31 (8 x Kohlenhydrat C), 100.01, 101.43 (2 x C₁), 117.14 – 136.03 (20 x Ph, 4 x CH, *p*Np), 132.16, 132.87, 133.14, 133.32 (4 x C_{qu.}, Ph), 141.93, 151.37 (2 x C_{qu.}, *p*Np), 175.11, 175.34, 175.61, 175.78, 176.12 (5 x OCOC(CH₃)₃).

5.3 Synthese der Verbindungen

4-Nitrophenyl-4-O-(4-O-(2,3,4-tri-O-pivaloyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl)- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-pivaloyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl)- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-pivaloyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl)- β -D-glucopyranosid (177)

Das 4-Nitrophenyl-4-O-(4-O-(2,3,4-tri-O-acetyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl)- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl)- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl)- β -D-glucopyranosid **159** wird nach der **Allgemeinen Vorschrift B** umgesetzt. Anschließend wird nach der **Allgemeinen Vorschrift C2** pivaloyliert. Ggfs. wird die Umsetzung bis zur Vervollständigung wiederholt. Laufmittel CH/EE 7/1.



Ausbeute: 72%, farbloser Feststoff.

$C_{107}H_{147}NO_{25}Si_3$ (1929.544 g/mol)

Ber.: C 66.60% H 7.57% N 0.73%

Gef.: C 66.48% H 7.59% N 0.76%

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1950.9311 [M + Na]⁺

Gef.: 1950.9294 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 0.86 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 0.93 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 0.96 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 1.10 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.12 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.14 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.18 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.20 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.24 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.25 (s, 9H, C(CH₃)₃), 3.47 (m, 2H, H5a, H5b), 3.49 (m, 1H, 5c), 3.71 (dd, 1H, $J_{H5,H6'} = 4.0$, $J_{H6,H6'} = 11.0$, H6'), 3.74 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 4.0$, $J_{H6,H6'} = 11.0$, H6), 3.81 (dd, 1H, $J_{H5b,H6b} = 3.0$, $J_{H6b,H6'b} = 11.4$, H6b), 3.84-3.96 (m, 5H, H4a, H4b, 3H6), 4.33 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} =$

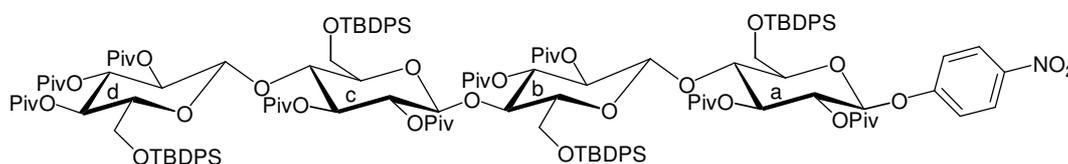
7.8, H1a), 4.66 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b), 4.71 (d, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.0$, H1c), 4.81 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, H2b), 4.83 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, $J_{H2a,H3a} = 9.4$, H2a), 4.91 (dd, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.0$, $J_{H2c,H3c} = 9.4$, H2c), 5.01 (dd, 1H, $J_{H3c,H4c} = 9.4$, $J_{H4c,H5c} = 9.4$, H4c), 5.14 (m, 2H, 2H3), 5.20 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 7.02-7.08 (m, 2H, arom. H), 7.14-7.40 (m, 30H, arom. H), 8.10-8.18 (m, 2H, arom. H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3):

$\delta = 19.09, 19.17, 19.17$ (3 x Silyl- $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 26.51, 26.63, 26.80, 26.80, 26.83, 26.87, 26.87, 26.99, 27.02, 27.13 (7 x $\text{OCOC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$, 3 x Silyl- $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 38.34, 38.47, 38.47, 38.81, 38.89, 38.89, 38.97 (7 x $\text{OCOC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 61.01, 61.45, 63.16 (3 x C6), 69.31, 70.98, 71.67, 71.89, 71.89, 72.38, 73.52, 73.59, 74.91, 75.16, 75.45, 75.58, (12 x Kohlenhydrat C), 99.93, 100.29, 101.68 (3 x C1), 117.61 - 136.27 (30 x Ph, 4 x CH, pNp), 132.02 - 134.09 (6 x $\text{C}_{\text{qu.}}$, Ph), 141.78, 151.21 (2 x $\text{C}_{\text{qu.}}$, pNp), 175.12, 175.43, 175.52, 176.01, 176.22, 176.49, 176.62 (7 x $\text{OCOC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$).

4-Nitrophenyl-(4-O-(4-O-(4-O-(2,3,4-tri-O-pivaloyl-6-O-*tert*-butyldiphenylsilyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-pivaloyl-6-O-*tert*-butyldiphenylsilyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-pivaloyl-6-O-*tert*-butyldiphenylsilyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-pivaloyl-6-O-*tert*-butyldiphenylsilyl- β -D-glucopyranosid (178)

Das 4-Nitrophenyl-(4-O-(4-O-(4-O-(2,3,4-tri-O-acetyl-6-O-*tert*-butyldiphenylsilyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-*tert*-butyldiphenylsilyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-*tert*-butyldiphenylsilyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-*tert*-butyldiphenylsilyl- β -D-glucopyranosid **160** wird nach der **Allgemeinen Vorschrift B** umgesetzt. Anschließend wird nach der **Allgemeinen Vorschrift C2** pivaloyliert. Ggfs. wird die Umsetzung bis zur Vervollständigung wiederholt. Laufmittel CH/EE 10/1.



5.3 Synthese der Verbindungen

Ausbeute: 60%, farbloser Sirup.

$C_{139}H_{189}NO_{32}Si_4$ (2498.318 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 2521.3073 [M + Na]⁺

Gef.: 2521.3049 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 0.89 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 0.90 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 0.92 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 0.94 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 1.11 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.12 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.16 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.18 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.19 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.20 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.22 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.23 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.25 (s, 9H, C(CH₃)₃), 3.32-3.46 (m, 3H, H5a, H5b, H5c), 3.53 (m, 1H, 5d), 3.71 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 4.4$, $J_{H6,H6'} = 11.0$, H6'), 3.78-3.95 (m, 10H, H4a, H4b, H4c, 7H6), 4.34 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 7.8$, H1a), 4.56 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b), 4.60 (d, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.2$, H1c), 4.68 (d, 1H, $J_{H1d,H2d} = 8.0$, H1d), 4.73 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 8.0$, $J_{H2,H3} = 9.4$, H2), 4.79 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 8.0$, $J_{H2,H3} = 9.4$, H2), 4.82 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 8.0$, $J_{H2,H3} = 9.4$, H2), 4.83 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 8.0$, $J_{H2,H3} = 9.4$, H2), 5.06 (dd, 1H, $J_{H3d,H4d} = 9.4$, $J_{H4d,H5d} = 9.4$, H4d), 5.19-5.24 (m, 3H, 3H3), 5.29 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 7.00-7.08 (m, 2H, arom. H), 7.11-7.38 (m, 40H, arom. H), 8.12-8.18 (m, 2H, arom. H).

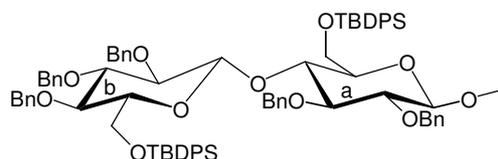
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ = 19.14, 19.14, 19.19, 19.27 (4 x Silyl-C(CH₃)₃), 26.31, 26.31, 26.59, 26.73, 26.87, 26.87, 26.92, 26.95, 27.08, 27.08, 27.08, 27.32, 27.32 (9 x OCOC(CH₃)₃), 4 x Silyl-C(CH₃)₃, 38.23, 38.59, 38.59, 38.59, 38.72, 38.93, 38.93, 38.93, 38.93 (9 x OCOC(CH₃)₃), 61.10, 61.19, 61.61, 62.94 (4 x C6), 69.13, 70.94, 71.15, 71.61, 71.84, 71.84, 72.23, 72.31, 73.54, 73.74, 74.87, 74.96, 75.02, 75.27, 75.34, 75.48 (16 x Kohlenhydrat C), 100.11, 100.28, 101.28, 101.53 (4 x C1), 116.88 - 136.10 (40 x Ph, 4 x CH, *p*Np), 132.08 - 133.97 (8 x C_{qu.}, Ph), 141.56, 151.06 (2 x C_{qu.}, *p*Np),

175.13, 175.25, 175.39, 175.44, 175.88, 175.88, 176.10, 176.31, 176.31 (9 x $\text{OCOC}(\text{CH}_3)_3$).

Methyl-4-O-(2,3,4-tri-O-benzyl-6-O-tert.-butyldiphenylsilyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-benzyl-6-O-tert.-butyldiphenylsilyl- β -D-glucopyranosid (179)

Das Methyl-4-O-(2,3,4-tri-O-acetyl-6-O-tert.-butyldiphenylsilyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-tert.-butyldiphenylsilyl- β -D-glucopyranosid **155** wird nach der **Allgemeinen Vorschrift B** umgesetzt. Anschließend wird nach der **Allgemeinen Vorschrift F1** benzyliert. Ggfs. wird die Umsetzung bis zur Vervollständigung wiederholt. Laufmittel CH/EE 20/1.



Ausbeute: 24%, farbloser Feststoff.

$\text{C}_{80}\text{H}_{90}\text{O}_{11}\text{Si}_2$ (1282.735 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1305.5919 [M + Na]⁺

Gef.: 1305.5904 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3):

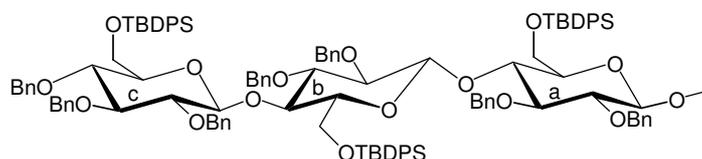
δ (ppm) = 0.96 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 1.00 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 3.03 (ddd, 1H, $J_{\text{H}4\text{a},\text{H}5\text{a}} = 9.8$, $J_{\text{H}5\text{a},\text{H}6\text{a}} = 2.0$, $J_{\text{H}5\text{a},\text{H}6'\text{a}} = 3.4$, H5a), 3.28 (s, 3H, CH_3), 3.45 (ddd, 1H, $J_{\text{H}4\text{b},\text{H}5\text{b}} = 9.8$, $J_{\text{H}5\text{b},\text{H}6\text{b}} = 3.0$, $J_{\text{H}5\text{b},\text{H}6'\text{b}} = 5.0$, H5b), 3.73 (dd, 1H, $J_{\text{H}5\text{b},\text{H}6'\text{b}} = 5.0$, $J_{\text{H}6\text{b},\text{H}6'\text{b}} = 11.4$, H6'b), 3.77 (dd, 1H, $J_{\text{H}5\text{a},\text{H}6\text{a}} = 2.0$, $J_{\text{H}6\text{a},\text{H}6'\text{a}} = 11.4$, H6a), 3.83 (dd, 1H, $J_{\text{H}5\text{b},\text{H}6\text{b}} = 3.0$, $J_{\text{H}6\text{b},\text{H}6'\text{b}} = 11.4$, H6b), 3.91 (dd, 1H, $J_{\text{H}5\text{a},\text{H}6'\text{a}} = 3.4$, $J_{\text{H}6\text{a},\text{H}6'\text{a}} = 11.4$, H6'a), 4.06 (dd, 1H, $J_{\text{H}3\text{a},\text{H}4\text{a}} = 9.4$, $J_{\text{H}4\text{a},\text{H}5\text{a}} = 9.8$, H4a), , 4.21 (d, 1H, $J_{\text{H}1\text{a},\text{H}2\text{a}} = 8.0$, H1a), 4.52 (d, 1H, $J_{\text{PhCH}_2} = 11.2$, PhCH_2), 4.55 (d, 1H, $J_{\text{PhCH}_2} = 11.0$, PhCH_2), 4.58 (d, 1H, $J_{\text{PhCH}_2} = 11.8$, PhCH_2), 4.59 (d, 1H, $J_{\text{PhCH}_2} = 11.8$, PhCH_2), 4.62 (d, 1H, $J_{\text{PhCH}_2} =$

5.3 Synthese der Verbindungen

11.6, PhCH₂), 4.86 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b), 5.21 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, H2b), 5.22 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, $J_{H2a,H3a} = 9.4$, H2a), 5.31 (dd, 1H, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, $J_{H4b,H5b} = 9.8$, H4b), 5.49 (dd, 1H, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, H3b), 5.51 (dd, 1H, $J_{H2a,H3a} = 9.4$, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, H3a), 7.08-7.40 (m, 45H, arom.-H).

Methyl-4-O-(4-O-(2,3,4-tri-O-benzyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-benzyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-benzyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl-β-D-glucopyranosid (180)

Das Methyl-4-O-(4-O-(2,3,4-tri-O-acetyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl-β-D-glucopyranosid **156** wird nach der **Allgemeinen Vorschrift B** umgesetzt. Anschließend wird nach der **Allgemeinen Vorschrift F1** benzyliert. Ggfs. wird die Umsetzung bis zur Vervollständigung wiederholt. Laufmittel CH/EE 15/1.



Ausbeute: 18%, farbloser Feststoff.

C₁₁₆H₁₃₀O₁₆Si₃ (1864.230 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1885.8564 [M + Na]⁺

Gef.: 1885.8544 [M + Na]⁺

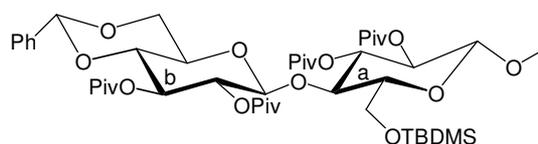
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 0.87 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 0.92 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 0.98 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 3.31 (s, 3H, CH₃), 3.38 (m, 2H, H5a, H5b), 3.40 (m, 1H, 5c), 3.60

(dd, 1H, $J_{H5,H6} = 4.4$, $J_{H6,H6'} = 11.0$, H6'), 3.64 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 4.0$, $J_{H6,H6'} = 11.0$, H6), 3.75 (dd, 1H, $J_{H5b,H6b} = 3.0$, $J_{H6b,H6'b} = 11.4$, H6b), 3.80-3.90 (m, 5H, H4a, H4b, 3H6), 4.20 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, H1a), 4.52 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.8$, PhCH₂), 4.53-4.57 (m, 4H, 4PhCH₂), 4.58 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.8$, PhCH₂), 4.59 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.6$, PhCH₂), 4.61 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b), 4.63 (d, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.2$, H1c), 4.72 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, H2b), 4.78 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, $J_{H2a,H3a} = 9.4$, H2a), 4.90 (dd, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.2$, $J_{H2c,H3c} = 9.4$, H2c), 5.01 (dd, 1H, $J_{H3c,H4c} = 9.4$, $J_{H4c,H5c} = 9.4$, H4c), 5.10 (m, 2H, 2H3), 5.16 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 7.02-7.40 (m, 65H, arom.-H).

Methyl-4-O-(2,3-di-O-pivaloyl-4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-pivaloyl-6-O-tert.-butyldimethylsilyl-β-D-glucopyranosid (181)

Das Methyl-4-O-(2,3-di-O-acetyl-4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-tert.-butyldimethylsilyl-β-D-glucopyranosid **161** wird nach der **Allgemeinen Vorschrift B** umgesetzt. Anschließend wird nach der **Allgemeinen Vorschrift C2** pivaloyliert. Ggfs. wird die Umsetzung bis zur Vervollständigung wiederholt. Laufmittel CH/EE 10/1.



Ausbeute: 50%, farbloser Sirup.

$C_{46}H_{74}O_{15}Si_1$ (895.156 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 917.4695 [M + Na]⁺

Gef.: 917.4670 [M + Na]⁺

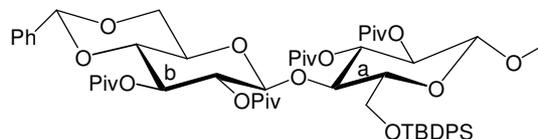
5.3 Synthese der Verbindungen

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 0.06 (s, 3H, Silyl-CH₃), 0.11 (s, 3H, Silyl-CH₃), 0.98 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 1.11 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.14 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.15 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.16 (s, 9H, C(CH₃)₃), 3.33 (ddd, 1H, $J_{H4b,H5b} = 9.6$, $J_{H5b,H6b} = 1.4$, $J_{H5b,H6'b} = 2.6$, H5b), 3.45 (ddd, 1H, $J_{H4a,H5a} = 9.4$, $J_{H5a,H6a} = 5.0$, $J_{H5a,H6'a} = 10.0$, H5a), 3.48 (s, 3H, CH₃), 3.67 (dd, 1H, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, $J_{H4b,H5b} = 9.8$, H4b), 3.72 (dd, 1H, $J_{H5a,H6'a} = 10.0$, $J_{H6a,H6'a} = 10.4$, H6'a), 3.85 (dd, 1H, $J_{H5b,H6'b} = 2.6$, $J_{H6b,H6'b} = 11.4$, H6'b), 3.91 (dd, 1H, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, $J_{H4a,H5a} = 9.4$, H4a), 3.96 (dd, 1H, $J_{H5b,H6b} = 1.4$, $J_{H6b,H6'b} = 11.4$, H6b), 4.35 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, H1a), 4.38 (dd, 1H, $J_{H5a,H6a} = 5.0$, $J_{H6a,H6'a} = 10.4$, H6a), 4.77 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b), 4.86 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, $J_{H2b,H3b} = 9.6$, H2b), 4.95 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, $J_{H2a,H3a} = 9.4$, H2a), 5.16 (dd, 1H, $J_{H2b,H3b} = 9.6$, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, H3b), 5.25 (dd, 1H, $J_{H2a,H3a} = 9.4$, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, H3a), 5.48 (s, 1H, Ph-CH), 7.32-7.44 (m, 5H, arom. H).

Methyl-4-O-(2,3-di-O-pivaloyl-4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-pivaloyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl-β-D-glucopyranosid (182)

Das Methyl-4-O-(2,3-di-O-acetyl-4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl-β-D-glucopyranosid **167** wird nach der **Allgemeinen Vorschrift B** umgesetzt. Anschließend wird nach der **Allgemeinen Vorschrift C2** pivaloyliert. Ggfs. wird die Umsetzung bis zur Vervollständigung wiederholt. Laufmittel CH/EE 10/1.



Ausbeute: 75%, farbloser Feststoff.

C₅₆H₅₇₈O₁₅Si₁ (1019.295 g/mol)

Ber.: C 65.99% H 7.71%

Gef.: C 65.87% H 7.60%

Exakte Masse (MS-ESI):Ber.: 1041.5008 [M + Na]⁺Gef.: 1041.4991 [M + Na]⁺**¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):**

δ (ppm) = 0.97 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 1.12 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.14 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.15 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.18 (s, 9H, C(CH₃)₃), 3.33 (ddd, 1H, $J_{H4b,H5b} = 9.6$, $J_{H5b,H6b} = 1.4$, $J_{H5b,H6'b} = 2.6$, H5b), 3.45 (ddd, 1H, $J_{H4a,H5a} = 9.4$, $J_{H5a,H6a} = 5.0$, $J_{H5a,H6'a} = 10.0$, H5a), 3.50 (s, 3H, CH₃), 3.67 (dd, 1H, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, $J_{H4b,H5b} = 9.8$, H4b), 3.72 (dd, 1H, $J_{H5a,H6'a} = 10.0$, $J_{H6a,H6'a} = 10.4$, H6'a), 3.84 (dd, 1H, $J_{H5b,H6'b} = 2.6$, $J_{H6b,H6'b} = 11.4$, H6'b), 3.90 (dd, 1H, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, $J_{H4a,H5a} = 9.4$, H4a), 3.95 (dd, 1H, $J_{H5b,H6b} = 1.4$, $J_{H6b,H6'b} = 11.4$, H6b), 4.34 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, H1a), 4.38 (dd, 1H, $J_{H5a,H6a} = 5.0$, $J_{H6a,H6'a} = 10.4$, H6a), 4.76 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b), 4.86 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, $J_{H2b,H3b} = 9.6$, H2b), 4.95 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, $J_{H2a,H3a} = 9.4$, H2a), 5.16 (dd, 1H, $J_{H2b,H3b} = 9.6$, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, H3b), 5.25 (dd, 1H, $J_{H2a,H3a} = 9.4$, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, H3a), 5.46 (s, 1H, Ph-CH), 7.12-7.44 (m, 15H, arom. H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

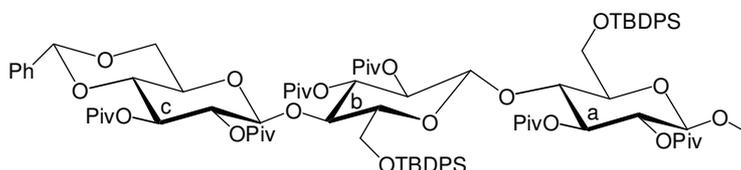
δ = 19.23 (Silyl-C(CH₃)₃), 26.69, 26.76, 26.92, 26.92, 27.12 (4 x OCOC(CH₃)₃), Silyl-C(CH₃)₃, 38.21, 38.31, 38.67, 38.91 (4 x OCOC(CH₃)₃), 56.38 (OCH₃), 60.80 (C6a), 66.66 (C4b), 68.23 (C6b), 71.53, 72.21, 72.61, 73.17, 75.05, 75.17, 78.13 (7x Kohlenhydrat C), 101.12, 101.82 (2 x C1), 101.47 (Ph-CH), 126.10 - 132.43 (15 x Ph), 132.21, 134.11, 136.63 (3 x C_{qu.}, Ph), 175.33, 175.61, 175.78, 176.22 (4 x OCOC(CH₃)₃).

Methyl-4-O-(4-O-(2,3-di-O-acetyl-4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl-β-D-glucopyranosid (183)

Das Methyl-4-O-(4-O-(2,3-di-O-acetyl-4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-*tert.*-

5.3 Synthese der Verbindungen

butyldiphenylsilyl- β -D-glucopyranosid **168** wird nach der **Allgemeinen Vorschrift B** umgesetzt. Anschließend wird nach der **Allgemeinen Vorschrift C2** pivaloyliert. Ggfs. wird die Umsetzung bis zur Vervollständigung wiederholt. Laufmittel CH/EE 7/1.



Ausbeute: 65%, farbloser Feststoff.

$C_{88}H_{122}O_{22}Si_2$ (1588.068 g/mol)

Ber.: C 66.56% H 7.74%

Gef.: C 66.50% H 7.61%

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1609.7864 [M + Na]⁺

Gef.: 1609.7841 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 0.94 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 0.99 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 1.10 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.12 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.14 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.18 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.20 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.24 (s, 9H, C(CH₃)₃), 3.06-3.14 (m, 2H, H5a, H5b), 3.36 (s, 3H, CH₃), 3.47 (m, 1H, 5c), 3.38 (dd, 1H, $J_{H5,H6^c} = 5.8$, $J_{H6,H6^c} = 9.6$, H6^c), 3.43 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 2.0$, $J_{H6,H6^c} = 8.8$, H6), 3.62 (dd, 1H, $J_{H4,H3} = 9.6$, $J_{H4,H5} = 8.8$, H4), 3.68-3.90 (m, 4H, H4, H5c, 2H6), 4.02 (dd, 1H, $J_{H4,H3} = 9.8$, $J_{H4,H5} = 9.8$, H4), 4.17 (dd, 1H, $J_{H6^c,H5c} = 3.2$, $J_{H6^c,H6^c} = 9.6$, H6^cc), 4.21 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, H1a), 4.23 (dd, 1H, $J_{H6c,H5c} = 1.8$, $J_{H6c,H6^c} = 9.6$, H6c), 4.48 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b), 4.64 (d, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.2$, H1c), 5.19 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, H2b), 5.22 (s, 1H, Ph-CH), 5.24 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, $J_{H2a,H3a} = 9.4$, H2a), 5.36 (dd, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.2$, $J_{H2c,H3c} = 9.4$, H2c), 5.37 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 5.44 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 5.50 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 7.10-7.45 (m, 25H, arom. H).

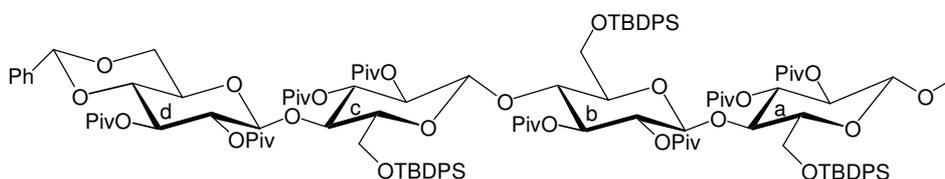
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3):

$\delta = 18.43, 18.57$ (2 x Silyl- $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 26.45, 26.64, 26.80, 26.83, 26.87, 26.87, 26.99, 27.12 (6 x $\text{OCOC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$, 2 x Silyl- $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 38.31, 38.48, 38.48, 38.81, 38.89, 38.89, (6 x $\text{OCOC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 55.89 (OCH_3), 61.67, 62.19 (2 x C6, C6a, C6b), 66.77 (C4c), 68.89 (C6c), 72.31, 72.59, 73.02, 73.26, 73.83, 73.90, 75.23, 75.75, 76.39, 78.26, 81.41 (11 x Kohlenhydrat C), 101.48, 101.48, 101.78, 101.87 (3 x C1, Ph- $\underline{\text{C}}\text{H}$), 126.11 - 133.20 (25 x Ph), 132.20, 133.45, 134.96, 136.61, 137.57 (5 x $\text{C}_{\text{qu.}}$, Ph), 175.11, 175.43, 176.01, 176.23, 176.47, 176.74 (6 x $\text{OCOC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$).

Methyl-4-O-(4-O-(4-O-(2,3-di-O-pivaloyl-4,6-O-benzyliden- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-pivaloyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-pivaloyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-pivaloyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl- β -D-glucopyranosid (184)

Das Methyl-4-O-(4-O-(4-O-(2,3-di-O-acetyl-4,6-O-benzyliden- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-*tert.*-

butyldiphenylsilyl- β -D-glucopyranosid **169** wird nach der **Allgemeinen Vorschrift B** umgesetzt. Anschließend wird nach der **Allgemeinen Vorschrift C2** pivaloyliert. Ggfs. wird die Umsetzung bis zur Vervollständigung wiederholt. Laufmittel CH/EE 5/1.



Ausbeute: 53%, farbloser Sirup.

$\text{C}_{120}\text{H}_{166}\text{O}_{29}\text{Si}_3$ (2156.841 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 2178.0720 [M + Na] $^+$

Gef.: 2178.0703 [M + Na] $^+$

5.3 Synthese der Verbindungen

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 0.92 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 0.96 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 0.97 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 1.10 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.12 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.16 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.17 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.19 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.20 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.22 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.24 (s, 9H, C(CH₃)₃), 3.29 (ddd, 1H, $J_{H4d,H5d} = 9.6$, $J_{H5d,H6d} = 2.8$, $J_{H5d,H6'd} = 5.6$, H5d), 3.31-3.45 (m, 3H, H5a, H5b, H5c), 3.48 (s, 3H, CH₃), 3.66-3.90 (m, 11H, 4H4, 7H6), 4.35 (dd, 1H, $J_{H5d,H6'd} = 3.2$, $J_{H6d,H6'd} = 9.6$, H6'd), 4.36 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, H1a), 4.76 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b), 4.78 (d, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.2$, H1c), 4.79 (d, 1H, $J_{H1d,H2d} = 8.0$, H1d), 4.83 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 8.0$, $J_{H2,H3} = 9.4$, H2), 4.85 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 8.0$, $J_{H2,H3} = 9.4$, H2), 4.86 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 8.0$, $J_{H2,H3} = 9.4$, H2), 4.88 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 8.0$, $J_{H2,H3} = 9.4$, H2), 4.99 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 5.02 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 5.05 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 5.06 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 5.12 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 5.76 (s, 1H, Ph-CH), 7.08-7.48 (m, 35H, arom. H).

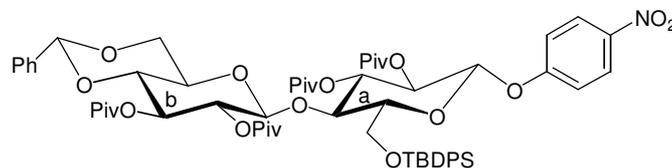
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ = 18.14, 18.21, 18.33 (3 x Silyl-C(CH₃)₃), 26.30, 26.30, 26.56, 26.83, 26.83, 26.92, 26.92, 27.01, 27.07, 27.07, 27.22 (8 x OCOC(CH₃)₃, 3 x Silyl-C(CH₃)₃), 38.23, 38.59, 38.59, 38.59, 38.72, 38.93, 38.96, 38.96 (8 x OCOC(CH₃)₃), 56.42 (OCH₃), 60.77, 61.10, 61.45 (3 x 6C, C6a, C6b, C6c), 67.23 (C4d), 68.04 (C6d), 71.24, 71.84, 71.98, 72.13, 72.64, 72.69, 74.73, 74.82, 74.90, 75.52, 75.70, 75.74, 77.19, 77.93, 78.84 (15 x Kohlenhydrat C), 101.09, 101.26, 101.29, 101.37, 101.57 (4 x C1, Ph-CH), 125.85 - 133.49 (35 x Ph), 132.10, 133.45, 133.45, 136.12, 136.28, 136.28, 136.57 (7 x C_{qu.}, Ph), 175.12, 175.28, 175.45, 175.87, 175.87, 176.12, 176.38, 176.38 (8 x OCOC(CH₃)₃).

4-Nitrophenyl-4-O-(2,3-di-O-pivaloyl-4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-pivaloyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl-β-D-glucopyranosid (185)

Das 4-Nitrophenyl-4-O-(2,3-di-O-acetyl-4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl-β-D-glucopyranosid **170** wird nach der

Allgemeinen Vorschrift B umgesetzt. Anschließend wird nach der **Allgemeinen Vorschrift C2** pivaloyliert. Ggfs. wird die Umsetzung bis zur Vervollständigung wiederholt. Laufmittel CH/EE 12/1.



Ausbeute: 72%, farbloser Feststoff.

$C_{61}H_{79}NO_{17}Si_1$ (1126.362 g/mol)

Ber.: C 65.05% H 7.07% N 1.24%

Gef.: C 64.93% H 6.98% N 1.28%

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1148.5015 [M + Na]⁺

Gef.: 1148.5011 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 0.97 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 1.11 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.15 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.16 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.20 (s, 9H, C(CH₃)₃), 3.34 (ddd, 1H, $J_{H4b,H5b} = 9.6$, $J_{H5b,H6b} = 1.4$, $J_{H5b,H6'b} = 2.6$, H5b), 3.45 (ddd, 1H, $J_{H4a,H5a} = 9.4$, $J_{H5a,H6a} = 5.0$, $J_{H5a,H6'a} = 10.0$, H5a), 3.65 (dd, 1H, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, $J_{H4b,H5b} = 9.8$, H4b), 3.70 (dd, 1H, $J_{H5a,H6'a} = 10.0$, $J_{H6a,H6'a} = 10.4$, H6'a), 3.85 (dd, 1H, $J_{H5b,H6'b} = 2.6$, $J_{H6b,H6'b} = 11.4$, H6'b), 3.91 (dd, 1H, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, $J_{H4a,H5a} = 9.4$, H4a), 3.96 (dd, 1H, $J_{H5b,H6b} = 1.4$, $J_{H6b,H6'b} = 11.4$, H6b), 4.35 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, H1a), 4.38 (dd, 1H, $J_{H5a,H6a} = 5.0$, $J_{H6a,H6'a} = 10.4$, H6a), 4.75 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b), 4.86 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, $J_{H2b,H3b} = 9.6$, H2b), 4.95 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, $J_{H2a,H3a} = 9.4$, H2a), 5.16 (dd, 1H, $J_{H2b,H3b} = 9.6$, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, H3b), 5.23 (dd, 1H, $J_{H2a,H3a} = 9.4$, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, H3a), 5.46 (s, 1H, Ph-CH), 7.00-7.08 (m, 2H, arom. H), 7.12-7.44 (m, 15H, arom. H), 8.10-8.16 (m, 2H, arom. H).

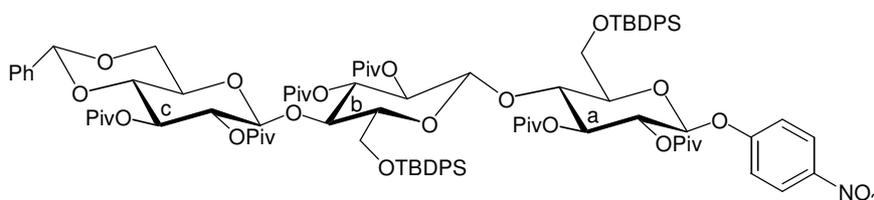
5.3 Synthese der Verbindungen

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ = 19.22 (Silyl-C(CH₃)₃), 26.64, 26.72, 26.96, 26.96, 27.18 (4 x OCOC(CH₃)₃), Silyl-C(CH₃)₃, 38.17, 38.33, 38.62, 38.88 (4 x OCOC(CH₃)₃), 60.52 (C6a), 66.56 (C4b), 68.43 (C6b), 71.40, 72.10, 72.34, 73.04, 75.01, 75.13, 77.69 (7x Kohlenhydrat C), 101.04, 101.68 (2 x C1), 101.79 (Ph-CH), 116.46 - 132.59 (15 x Ph, 4 x CH, pNp), 132.30, 134.31, 136.81 (3 x C_{qu.}, Ph), 142.10, 150.67 (2 x C_{qu.}, pNp), 175.52, 175.60, 175.85, 176.28 (4 x OCOC(CH₃)₃).

4-Nitrophenyl-4-O-(4-O-(2,3-di-O-pivaloyl-4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-pivaloyl-6-O-tert.-butyldiphenylsilyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-pivaloyl-6-O-tert.-butyldiphenylsilyl-β-D-glucopyranosid (186)

Das 4-Nitrophenyl-4-O-(4-O-(2,3-di-O-acetyl-4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-tert.-butyldiphenylsilyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-tert.-butyldiphenylsilyl-β-D-glucopyranosid **171** wird nach der **Allgemeinen Vorschrift H2** umgesetzt. Die Umsetzung muss ggfs. bis zur Vollständigkeit wiederholt werden. Laufmittel CH/EE 5/1.



Ausbeute: 60%, farbloser Feststoff.

C₉₃H₁₂₃NO₂₄Si₂ (1695.135 g/mol)

Ber.: C 65.89% H 7.31% N 0.83%

Gef.: C 65.81% H 7.24% N 0.86%

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1716.7871 [M + Na]⁺

Gef.: 1716.7853 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 0.94 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 1.00 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 1.12 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.15 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.16 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.17 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.21 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.22 (s, 9H, C(CH₃)₃), 3.10-3.14 (m, 2H, H5a, H5b), 3.37 (m, 1H, 5c), 3.38 (dd, 1H, $J_{H5,H6^{\prime}} = 5.8$, $J_{H6,H6^{\prime}} = 9.6$, H6'), 3.43 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 2.0$, $J_{H6,H6^{\prime}} = 8.8$, H6), 3.62 (dd, 1H, $J_{H4,H3} = 9.6$, $J_{H4,H5} = 8.8$, H4), 3.68-3.90 (m, 4H, H4, H5c, 2H6), 4.02 (dd, 1H, $J_{H4,H3} = 9.8$, $J_{H4,H5} = 9.8$, H4), 4.17 (dd, 1H, $J_{H6^{\prime}c,H5c} = 3.2$, $J_{H6^{\prime}c,H6^{\prime}c^{\prime}} = 9.6$, H6'c), 4.21 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, H1a), 4.23 (dd, 1H, $J_{H6c,H5c} = 1.8$, $J_{H6c,H6^{\prime}c^{\prime}} = 9.6$, H6c), 4.46 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b), 4.63 (d, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.2$, H1c), 5.18 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, H2b), 5.22 (s, 1H, Ph-CH), 5.24 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, $J_{H2a,H3a} = 9.4$, H2a), 5.33 (dd, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.2$, $J_{H2c,H3c} = 9.4$, H2c), 5.38 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 5.48 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 5.50 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 7.00-7.08 (m, 2H, arom. H), 7.14-7.43 (m, 25H, arom. H), 8.10-8.16 (m, 2H, arom. H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

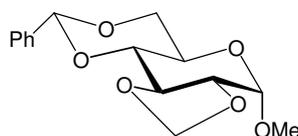
δ = 18.43, 18.56 (2 x Silyl-C(CH₃)₃), 26.20, 26.44, 26.79, 26.87, 26.87, 26.87, 26.94, 27.16 (6 x OCOC(CH₃)₃), 2 x Silyl-C(CH₃)₃, 38.21, 38.78, 38.78, 38.86, 38.96, 38.96, (6 x OCOC(CH₃)₃), 61.63, 62.09 (2 x C6, C6a, C6b), 66.76 (C4c), 68.87 (C6c), 72.30, 72.57, 73.08, 73.16, 73.83, 73.96, 75.13, 75.73, 76.29, 78.19, 81.43 (11 x Kohlenhydrat C), 101.46, 101.48, 101.79, 101.85 (3 x C1, Ph-CH), 115.54 - 133.15 (25 x Ph, 4 x CH, *p*Np), 132.07, 133.46, 135.15, 136.62, 137.67 (5 x C_{qu.}, Ph), 141.73, 150.66 (2 x C_{qu.}, *p*Np), 175.03, 175.27, 176.13, 176.28, 176.49, 176.72 (6 x OCOC(CH₃)₃).

(dd, 1H, $J_{H5d,H6'd} = 3.2$, $J_{H6d,H6'd} = 9.6$, H6'd), 4.36 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, H1a), 4.76 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b), 4.78 (d, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.2$, H1c), 4.79 (d, 1H, $J_{H1d,H2d} = 8.0$, H1d), 4.82 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 8.0$, $J_{H2,H3} = 9.4$, H2), 4.83 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 8.0$, $J_{H2,H3} = 9.4$, H2), 4.86 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 8.0$, $J_{H2,H3} = 9.4$, H2), 4.88 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 8.0$, $J_{H2,H3} = 9.4$, H2), 4.98 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 5.01 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 5.03 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 5.04 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 5.11 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 5.70 (s, 1H, Ph-CH), 7.00-7.08 (m, 2H, arom. H), 7.12-7.46 (m, 35H, arom. H), 8.10-8.17 (m, 2H, arom. H).

5.3 Synthese der Verbindungen

Methyl-4,6-O-benzyliden-2,3-O-methylen- α -D-glucopyranosid (189)

100 mg (0.52 mmol) des Methyl- α -D-glucosids **96** werden nach der **Allgemeinen Arbeitsvorschrift G1** umgesetzt. Anschließend wird mit DMSO aufgenommen, mit 10 Äq. Kaliumhydroxid und 2 Äq. Dibrommethan versetzt. Es wird bei Raumtemperatur 2 Stunden gerührt, mit Wasser verdünnt und Diethylether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Es erfolgt säulenchromatographische Reinigung (CH/EE 10/1).



Ausbeute: 104 mg (65%), farbloser Feststoff.

$C_{16}H_{20}O_6$ (308.326 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 331.1158 [M + Na]⁺

Gef.: 331.1151 [M + Na]⁺

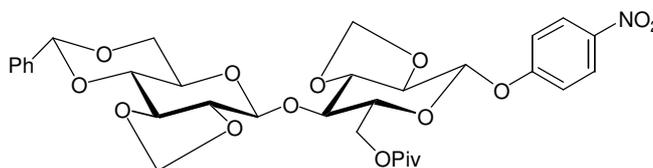
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

α -Anomer:

δ (ppm) = 3.27 (s, 3H, OCH₃), 4.12 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 4.4$, $J_{H6,H6'} = 12.4$, H6'), 4.21 (ddd, 1H, $J_{H4,H5} = 9.6$, $J_{H5,H6} = 2.0$, $J_{H5,H6'} = 4.4$, H5), 4.22 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 2.0$, $J_{H6,H6'} = 12.4$, H6), 4.00 (dd, 1H, $J_{H3,H4} = 9.0$, $J_{H4,H5} = 10.0$, H4), 4.64 (d, 1H, $J_{H1,H2} = 3.6$, H1), 4.78 (s, 1H, O-CH₂-O), 4.85 (s, 1H, O-CH₂-O), 5.19 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 3.6$, $J_{H2,H3} = 10.4$, H2), 5.44 (s, 1H, Ph-CH), 6.04 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 10.4$, $J_{H3,H4} = 9.0$, H3), 7.33-7.50 (m, 5H, Ar-H).

4-Nitrophenyl-4-*O*-(4,6-*O*-benzyliden-2,3-*O*-methylen- β -D-glucopyranosyl)-2,3-*O*-methylen-6-*O*-pivaloyl- β -D-glucopyranosid (190)

Das 4-Nitrophenyl-4-*O*-(4,6-*O*-benzyliden- β -D-glucopyranosyl)-6-*O*-pivaloyl- β -D-glucopyranosid **100** wird mit DMSO aufgenommen, mit 15 Äq. Kaliumhydroxid und 3 Äq. Dibrommethan versetzt. Es wird bei Raumtemperatur 2 Stunden gerührt, mit Wasser verdünnt und Diethylether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt.



Ausbeute: Spuren (ESI).

$C_{34}H_{41}NO_{14}$ (687.688 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

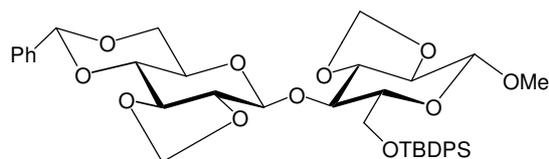
Ber.: 710.2425 [M + Na]⁺

Gef.: 710.2411 [M + Na]⁺

Methyl-4-*O*-(4,6-*O*-benzyliden-2,3-*O*-methylen- β -D-glucopyranosyl)-2,3-*O*-methylen-6-*O*-*tert*-butyldiphenylsilyl- β -D-glucopyranosid (191)

Das 4-Nitrophenyl-4-*O*-(2,3-di-*O*-acetyl-4,6-*O*-benzyliden- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-*O*-acetyl-6-*O*-*tert*-butyldiphenylsilyl- β -D-glucopyranosid **170** wird nach der **Allgemeinen Vorschrift B** umgesetzt. Anschließend wird mit DMSO aufgenommen, mit 15 Äq. Kaliumhydroxid und 3 Äq. Dibrommethan versetzt. Es wird bei Raumtemperatur 2 Stunden gerührt, mit Wasser verdünnt und Diethylether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt.

5.3 Synthese der Verbindungen



Ausbeute: 10%, farbloser Feststoff.

$C_{40}H_{50}NO_{11}Si_1$ (734.904 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 757.3020 [M + Na]⁺

Gef.: 757.3007 [M + Na]⁺

Vorschrift zur Abspaltung des 4-Nitrophenyl-Restes:

Zur Abspaltung werden 1.0 Äquivalente der geschützten Verbindung in abs. THF gelöst (zur Verbesserung der Löslichkeit kann Essigsäureanhydrid zugesetzt werden) und mit 0.2 Äquivalenten Pd/C bei einem Druck von 2 bar Wasserstoff versetzt. Nach 12-16 Stunden ist die Reaktion beendet. Der Katalysator wird abfiltriert und die Reaktionslösung eingeeengt.

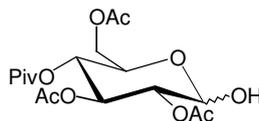
Das Rohprodukt wird auf 0°C abgekühlt, anschließend werden 5.0 Äquivalente Cerammoniumnitrat zugegeben. Nach 5 minütigem Rühren wird nach DC-Kontrolle aufgearbeitet. Dazu wird die Lösung mit Chloroform verdünnt und mit ges. Natriumchloridlösung und Wasser gewaschen. Nach Trocknung über Natriumsulfat wird die entschützte Verbindung erhalten. Zur Bestimmung des Anomerenverhältnisses wird entsprechend ein kleiner Anteil nach der **Allgemeinen Arbeitsvorschrift A** acetyliert.

Die Auswertung der Spektren erfolgte im Wesentlichen qualitativ und diente der Bestimmung der Anomerenverhältnisse. Detaillierte Spektren sind bereits bei den Verbindungen **28-32** dargestellt.

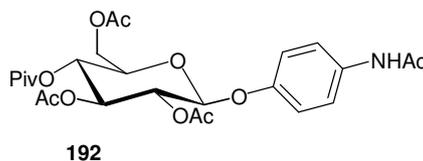
Vorschrift zur Abspaltung des 4-Methoxyphenyl-Restes:

Zur Abspaltung werden 1.0 Äquivalente der geschützten Verbindung in einem Acetonitril/Wasser-Gemisch (4/1) gelöst. Es wird auf 0°C abgekühlt, anschließend werden 5.0 Äquivalente Cerammoniumnitrat zugegeben. Nach 5 minütigem Rühren wird nach DC-Kontrolle aufgearbeitet. Dazu wird die Lösung mit Chloroform verdünnt und mit ges. Natriumchloridlösung und Wasser gewaschen. Nach Trocknung über Natriumsulfat wird die entschützte Verbindung erhalten. Zur Bestimmung des Anomerenverhältnisses wird entsprechend ein kleiner Anteil nach der **Allgemeinen Arbeitsvorschrift A** acetyliert.

Die Auswertung der Spektren erfolgte im Wesentlichen qualitativ und diente der Bestimmung der Anomerenverhältnisse. Detaillierte Spektren sind bereits bei den Verbindungen **28-32** dargestellt.

5.3.10 Darstellung 1-OH freier Komponenten (zu Kap. 3.7.1)**2,3,6-Tri-O-acetyl-4-O-pivaloyl-β-D-glucopyranosid (199)**

Ausgehend von 4-Nitrophenyl-2,3,6-tri-O-acetyl-4-O-pivaloyl-β-D-glucopyranosid **62** über Verbindung **192**:



Ausbeute: 84%, farbloser Feststoff, $\alpha/\beta = 1.8:1$.

$C_{17}H_{26}O_{10}$ (390.382 g/mol)

5.3 Synthese der Verbindungen

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 413.1424 [M + Na]⁺

Gef.: 413.1411 [M + Na]⁺

Über **192**:

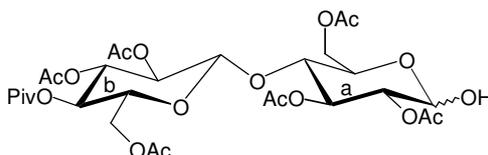
C₂₅H₃₃NO₁₁ (523.530 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

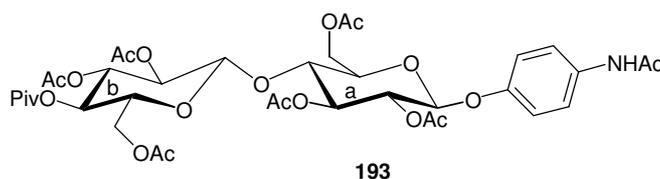
Ber.: 546.1951 [M + Na]⁺

Gef.: 546.1943 [M + Na]⁺

4-O-(2,3,6-Tri-O-acetyl-4-O-pivaloyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosid (**200**)



Ausgehend von 4-Nitrophenyl-4-O-(2,3,6-tri-O-acetyl-4-O-pivaloyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosid **63** über Verbindung **193**:



Ausbeute: 82%, farbloser Feststoff, α/β = 2.2:1.

C₂₉H₄₂O₁₈ (678.633 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 701.2269 [M + Na]⁺

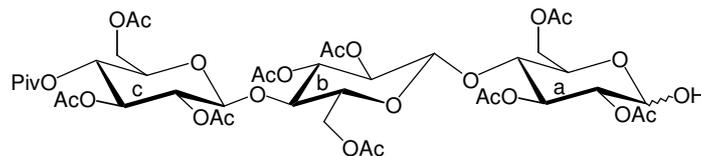
Gef.: 701.2243 [M + Na]⁺

Über **193**: $C_{37}H_{49}NO_{19}$ (811.780 g/mol)**Exakte Masse** (MS-ESI):Ber.: 834.2797 [M + Na]⁺Gef.: 834.2788 [M + Na]⁺

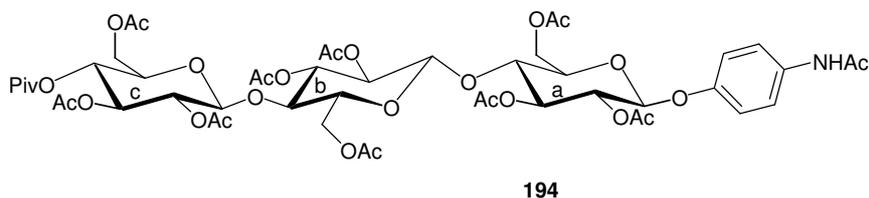
Ausgehend von 4-Methoxyphenyl-4-O-(2,3,6-tri-O-acetyl-4-O-pivaloyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosid **56**.

Ausbeute: 86%, farbloser Feststoff, α/β = 2.3:1.

4-O-(4-O-(2,3,6-Tri-O-acetyl-4-O-pivaloyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosid (201)



Ausgehend von 4-Nitrophenyl-4-O-(4-O-(2,3,6-tri-O-acetyl-4-O-pivaloyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosid **64** über Verbindung **194**:



Ausbeute: 78%, farbloser Feststoff, α/β = 2.3:1.

 $C_{41}H_{58}O_{26}$ (966.884 g/mol)

5.3 Synthese der Verbindungen

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 989.3114 [M + Na]⁺

Gef.: 989.3001 [M + Na]⁺

Über **194**:

C₄₉H₆₅NO₂₇ (1100.031 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

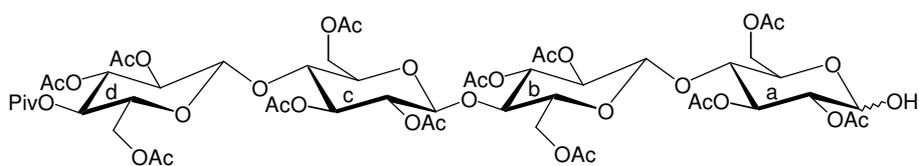
Ber.: 1122.3642 [M + Na]⁺

Gef.: 1122.3611 [M + Na]⁺

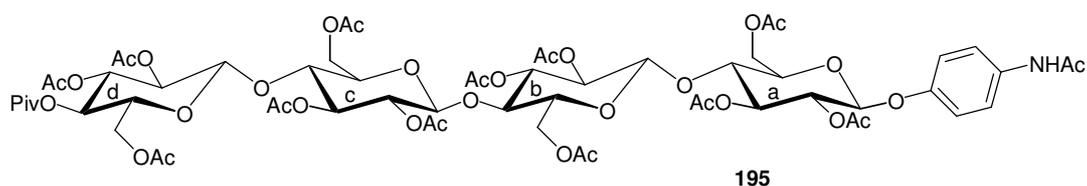
Ausgehend von 4-Methoxyphenyl-4-O-(4-O-(2,3,6-tri-O-acetyl-4-O-pivaloyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosid **57**.

Ausbeute: 83%, farbloser Feststoff, α/β = 2.1:1.

4-O-(4-O-(4-O-(2,3,6-Tri-O-acetyl-4-O-pivaloyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosid (202)



Ausgehend von 4-Nitrophenyl-4-O-(4-O-(4-O-(2,3,6-tri-O-acetyl-4-O-pivaloyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosid **65** über Verbindung **195**:



Ausbeute: 76%, farbloser Feststoff, $\alpha/\beta = 2.4:1$.

$C_{53}H_{74}O_{34}$ (1255.134 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1277.3959 [M + Na]⁺

Gef.: 1277.3952 [M + Na]⁺

Über **195**:

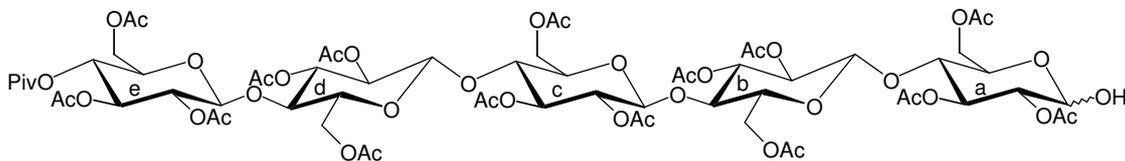
$C_{61}H_{81}NO_{35}$ (1388.282 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

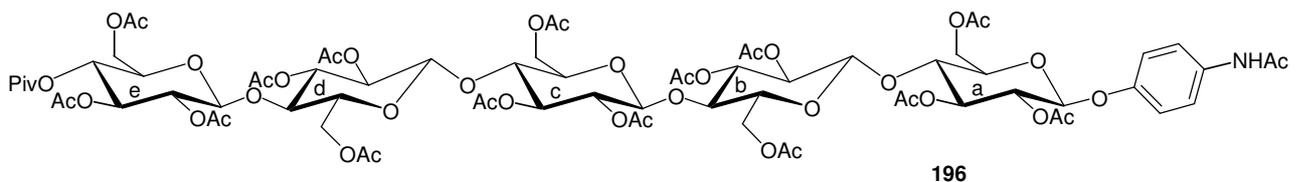
Ber.: 1410.4487 [M + Na]⁺

Gef.: 1410.4454 [M + Na]⁺

4-O-(4-O-(4-O-(4-O-(2,3,6-tri-O-acetyl-4-O-pivaloyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosid (203)



Ausgehend von 4-Nitrophenyl-4-O-(4-O-(4-O-(4-O-(2,3,6-tri-O-acetyl-4-O-pivaloyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosid **66** über Verbindung **196**:



Ausbeute: 75%, farbloser Feststoff, $\alpha/\beta = 2.5:1$.

$C_{65}H_{90}O_{42}$ (1543.385 g/mol)

5.3 Synthese der Verbindungen

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1565.4804 [M + Na]⁺

Gef.: 1565.4788 [M + Na]⁺

Über **196**:

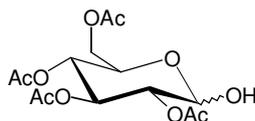
C₇₃H₉₇NO₄₃ (1676.5322 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

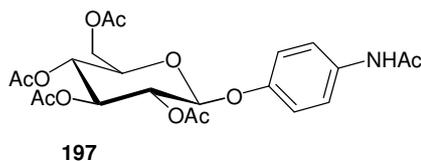
Ber.: 1698.5332 [M + Na]⁺

Gef.: 1698.5312 [M + Na]⁺

2,3,4,6-Tetra-O-acetyl-β-D-glucopyranosid (204)



Ausgehend von 4-Nitrophenyl-2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-glucopyranosid **67** über Verbindung **197**:



Ausbeute: 85%, farbloser Feststoff, α/β = 1.6:1.

C₁₄H₂₀O₁₀ (348.303 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 371.0954 [M + Na]⁺

Gef.: 371.0943 [M + Na]⁺

Über **197**:

C₂₂H₂₇NO₁₁ (481.480 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

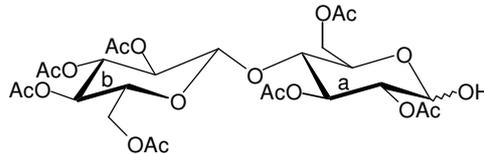
Ber.: 504.1482 [M + Na]⁺

Gef.: 504.1462 [M + Na]⁺

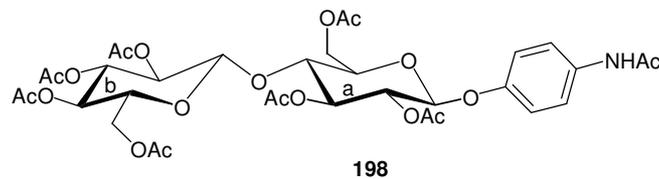
Ausgehend von 4-Methoxyphenyl-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl-β-D-glucopyranosid **59**.

Ausbeute: 90%, farbloser Feststoff, α/β = 2:1.

4-*O*-(2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-*O*-acetyl-β-D-glucopyranosid (205)



Ausgehend von 4-Nitrophenyl-4-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-*O*-acetyl-β-D-glucopyranosid **68** über Verbindung **198**:



Ausbeute: 81%, farbloser Feststoff, α/β = 2.1:1.

C₂₆H₃₆O₁₃ (636.553 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 659.1799 [M + Na]⁺

Gef.: 659.1776 [M + Na]⁺

Über **198**:

C₃₄H₄₃NO₁₉ (769.701 g/mol)

5.3 Synthese der Verbindungen

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 792.2327 [M + Na]⁺

Gef.: 792.2312 [M + Na]⁺

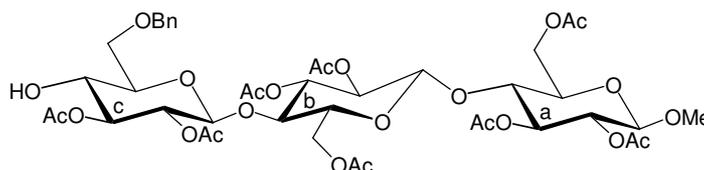
Ausgehend von 4-Methoxyphenyl-4-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl-β-D-gluco-pyranosyl)-2,3,6-tri-*O*-acetyl-β-D-glucopyranosid **60**.

Ausbeute: 83%, farbloser Feststoff, α/β = 2.2:1.

5.3.11 Öffnung des Benzylidenacetals (zu Kap. 3.7.2)

Methyl-4-*O*-(4-*O*-(2,3-di-*O*-acetyl-6-*O*-benzyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-*O*-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-*O*-acetyl-β-D-glucopyranosid (**211**)

100 mg (0.11 mmol) des Methyl-4-*O*-(4-*O*-(2,3-di-*O*-acetyl-4,6-*O*-benzyliden-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-*O*-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-*O*-acetyl-β-D-glucopyranosids **80** werden mit Acetonitril aufgenommen, mit 2 Äq. Diethylsilan und 1 mol% Kupfer(II)-Triflat versetzt. Nach 3 Stunden wird die Reaktion mit Methanol abgebrochen, das Lösungsmittel entfernt und säulenchromatographisch gereinigt (CH/EE 1/1).



Ausbeute: 53 mg (54%), farbloser Feststoff.

C₄₂H₅₆O₂₄ (944.880 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 967.3509 [M + Na]⁺

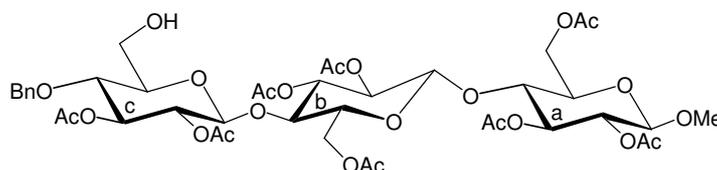
Gef.: 967.3489 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ = 1.94 (s, 3 H, CH₃), 1.97 (s, 3H, CH₃), 2.01 (s, 3H, CH₃), 2.02 (s, 3H, CH₃), 2.03 (s, 3H, CH₃), 2.04 (s, 3H, CH₃), 2.11 (s, 3H, CH₃), 2.12 (s, 3H, CH₃), 3.46 (s, 3H, OCH₃), 3.54-3.60 (m, 2H, H5a, H5b), 3.68-3.78 (m, 4H, J = 9.6 Hz, J = 9.6 Hz, H4a, H4b, H4c, H5c), 4.07 (dd, 2H, J = 5.2 Hz, J = 12.0 Hz, H6a/b, H6'a/b), 4.21 (dd, 2H, J = 6.0 Hz, J = 12.0 Hz, H6c, H6'c), 4.36 (d, 1H, J = 8.0 Hz, H1b/c), 4.38 (dd, 1H, J = 2.4 Hz, J = 12.4 Hz, H6a/b), 4.43 (d, 1 H, J_{1a,2a} = 8.0 Hz, H1a), 4.47 (d, 1H, J = 8.0 Hz, H1b/c), 4.51 (dd, 1H, J = 2.4 Hz, J = 12.4 Hz, H6a/b), 4.51 (d, 1H, J_{PhCH₂} = 12.4 Hz, PhCH₂), 4.56 (d, 1H, J_{PhCH₂} = 12.2 Hz, PhCH₂), 4.81 (dd, 1H, J = 8.0 Hz, J = 9.6 Hz, H2a/b/c), 4.82 (dd, 1H, J = 8.0 Hz, J = 9.4 Hz, H2a/b/c), 4.86 (dd, 1H, J = 8.0 Hz, J = 9.6 Hz, H2a/b/c), 4.95 (dd, 1H, J = 9.4 Hz, H3a/b/c), 5.09 (dd, 1H, J = 9.0 Hz, H3a/b/c), 5.15 (dd, 1H, J = 9.2 Hz, H3a/b/c), 7.25-7.39 (m, 5H, arom. H).

Methyl-4-O-(4-O-(2,3-di-O-acetyl-4-O-benzyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosid (211)

500 mg (0.53 mmol) des Methyl-4-O-(4-O-(2,3-di-O-acetyl-4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosids **80** werden mit abs. Dichlormethan aufgenommen, 1.5 Äq. 1 molarer Borhydrid/Tetrahydrofuran-Lösung und 5 mol.% Kupfer-(II)-Triflat versetzt. Die Reaktion wird nach 3 Stunden mit Methanol abgebrochen, das Rohprodukt eingeeengt und säulenchromatographisch gereinigt (CH/EE 1/1).



Ausbeute: 385 mg (77%), farbloser Feststoff.

C₄₂H₅₆O₂₄ (944.880 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 967.3509 [M + Na]⁺

Gef.: 967.3521 [M + Na]⁺

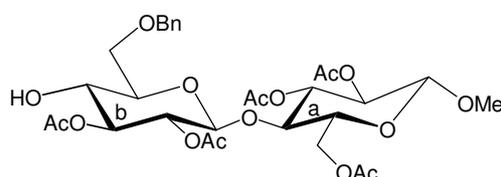
5.3 Synthese der Verbindungen

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 1.97 (s, 3H, CH₃), 2.01 (s, 3H, CH₃), 2.02 (s, 3H, CH₃), 2.03 (s, 3H, CH₃), 2.04 (s, 3H, CH₃), 2.05 (s, 3H, CH₃), 2.12 (s, 3H, CH₃), 2.14 (s, 3H, CH₃), 3.29 (ddd, 1H, $J_{H5c,H4c} = 9.6$, $J_{H5c,H6c} = 2.0$, $J_{H5c,H6'c} = 2.8$, 5c), 3.45 (s, 3H, OCH₃), 3.39-3.46 (m, 2H, 5a, 5b), 3.69 (dd, 1H, $J_{H3,H4} = 9.4$, $J_{H4,H5} = 9.4$, H4), 3.72 (dd, 1H, $J_{H3,H4} = 9.4$, $J_{H4,H5} = 9.8$, H4), 3.78 (dd, 1H, $J_{H3,H4} = 9.4$, $J_{H4,H5} = 9.4$, H4), 3.88 (dd, 1H, $J_{H5a,H6'a} = 4.6$, $J_{H6a,H6'a} = 11.6$, H6'a), 4.03 (dd, 1H, $J_{H5b,H6'b} = 4.8$, $J_{H6b,H6'b} = 10.4$, H6'b), 4.19 (dd, 1H, $J_{H5b,H6b} = 2.0$, $J_{H6b,H6b} = 10.4$, H6b), 4.32 (dd, 1H, $J_{H5a,H6a} = 1.6$, $J_{H6a,H6a} = 11.4$, H6a), 4.73 (m, 2H, 6c, 6'c), 4.38 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 7.4$, H1a), 4.50 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 12.0$, PhCH₂), 4.61 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 12.0$, PhCH₂), 4.68 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 7.4$, H1b), 4.71 (d, 1H, $J_{H1c,H2c} = 7.4$, H1c), 4.83 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 7.4$, $J_{H2,H3} = 9.0$, H2), 4.86 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 7.4$, $J_{H2,H3} = 9.0$, H2), 4.90 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 7.4$, $J_{H2,H3} = 9.0$, H2), 5.13 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.0$, $J_{H3,H4} = 10.0$, H3), 5.16 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.0$, $J_{H3,H4} = 9.6$, H3), 5.24 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.0$, $J_{H3,H4} = 9.6$, H3), 7.30-7.42 (m, 5H, Ar-H).

Methyl-4-O-(2,3-di-O-acetyl-6-O-benzyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosid (212)

100 mg (0.15 mmol) des Methyl-4-O-(2,3-di-O-acetyl-4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosids **79** werden mit Acetonitril aufgenommen, mit 2 Äq. Diethylsilan und 1 mol% Kupfer-(II)-Triflat versetzt. Nach 3 Stunden wird die Reaktion mit Methanol abgebrochen, das Lösungsmittel entfernt und säulenchromatographisch gereinigt (CH/EE 2/1).



Ausbeute: 62 mg (63%), farbloser Feststoff.

C₃₀H₄₀O₁₆ (656.629 g/mol)

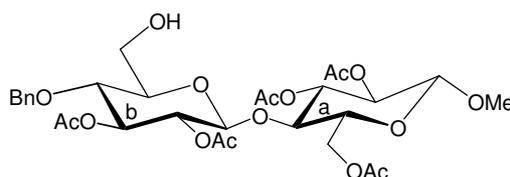
Exakte Masse (MS-ESI):Ber.: 679.2214 [M + Na]⁺Gef.: 679.2201 [M + Na]⁺**¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):**

β-Anomer:

δ (ppm) = 2.01 (s, 3H, CH₃), 2.03 (s, 3H, CH₃), 2.05 (s, 3H, CH₃), 2.06 (s, 3H, CH₃), 2.13 (s, 3H, CH₃), 3.42 (s, 3H, OCH₃), 3.45 (ddd, 1H, $J_{H4b,H5b} = 9.4$, $J_{H5b,H6b} = 10.0$, $J_{H5b,H6'b} = 5.0$, H5b), 3.48 (ddd, 1H, $J_{H4a,H5a} = 10.0$, $J_{H5a,H6a} = 4.8$, $J_{H5a,H6'a} = 2.2$, H5a), 3.52 (dd, 1H, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, $J_{H4b,H5b} = 9.4$, H4b), 3.73 (dd, 1H, $J_{H5b,H6'b} = 10.0$, $J_{H6b,H6'b} = 10.0$, H6'b), 3.84 (dd, 1H, $J_{H3a,H4a} = 9.0$, $J_{H4a,H5a} = 10.0$, H4a), 4.11 (dd, 1H, $J_{H5a,H6a} = 2.2$, $J_{H6a,H6'a} = 12.0$, H6a), 4.34 (dd, 1H, $J_{H5a,H6'a} = 4.8$, $J_{H6a,H6'a} = 12.0$, H6'a), 4.46 (dd, 1H, $J_{H5b,H6b} = 5.0$, $J_{H6b,H6'b} = 10.0$, H6b), 4.48 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, H1a), 4.50 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 12.4$ Hz, PhCH₂), 4.59 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 12.2$ Hz, PhCH₂), 4.62 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 7.8$, H1b), 4.88 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, $J_{H2a,H3a} = 9.2$, H2a), 4.93 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 7.8$, $J_{H2b,H3b} = 9.2$, H2b), 5.19 (dd, 1H, $J_{H2a,H3a} = 9.2$, $J_{H3a,H4a} = 9.0$, H3a), 5.27 (dd, 1H, $J_{H2b,H3b} = 9.2$, $J_{H3b,H4b} = 9.6$, H3b), 7.32-7.46 (m, 5H, Ar-H).

Methyl-4-O-(2,3-di-O-acetyl-4-O-benzyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosid (213)

500 mg (0.75 mmol) des Methyl-4-O-(2,3-di-O-acetyl-4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosids **79** werden mit abs. Dichlormethan aufgenommen, 1.5 Äq. 1 molarer Borhydrid/Tetrahydrofuran-Lösung und 5 mol.% Kupfer-(II)-Triflat versetzt. Die Reaktion wird nach 3 Stunden mit Methanol abgebrochen, das Rohprodukt eingeeengt und säulenchromatographisch gereinigt (CH/EE 2/1).



5.3 Synthese der Verbindungen

Ausbeute: 413 mg (84%), farbloser Feststoff.

$C_{30}H_{40}O_{16}$ (656.629 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 679.2214 [M + Na]⁺

Gef.: 679.2218 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

β-Anomer:

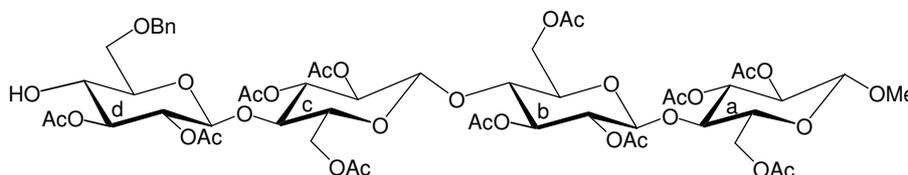
δ (ppm) = 1.99 (s, 3H, CH₃), 2.01 (s, 3H, CH₃), 2.03 (s, 3H, CH₃), 2.07 (s, 3H, CH₃), 2.11 (s, 3H, CH₃), 3.46 (s, 3H, OCH₃), 3.49 (ddd, 1H, $J_{H4b,H5b} = 9.4$, $J_{H5b,H6b} = 10.0$, $J_{H5b,H6'b} = 5.0$, H5b), 3.52 (ddd, 1H, $J_{H4a,H5a} = 10.0$, $J_{H5a,H6a} = 4.8$, $J_{H5a,H6'a} = 2.2$, H5a), 3.68 (dd, 1H, $J_{H3b,H4b} = 10.2$, $J_{H4b,H5b} = 9.4$, H4b), 3.71 (dd, 1H, $J_{H5b,H6'b} = 10.0$, $J_{H6b,H6'b} = 10.0$, H6'b), 3.84 (dd, 1H, $J_{H3a,H4a} = 9.0$, $J_{H4a,H5a} = 10.0$, H4a), 4.11 (dd, 1H, $J_{H5a,H6a} = 2.2$, $J_{H6a,H6'a} = 12.0$, H6a), 4.34 (dd, 1H, $J_{H5a,H6'a} = 4.8$, $J_{H6a,H6'a} = 12.0$, H6'a), 4.46 (dd, 1H, $J_{H5b,H6b} = 5.0$, $J_{H6b,H6'b} = 10.0$, H6b), 4.48 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, H1a), 4.52 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 12.4$ Hz, PhCH₂), 4.56 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 12.2$ Hz, PhCH₂), 4.69 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b), 4.88 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, $J_{H2a,H3a} = 9.2$, H2a), 4.93 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, $J_{H2b,H3b} = 9.2$, H2b), 5.20 (dd, 1H, $J_{H2a,H3a} = 9.2$, $J_{H3a,H4a} = 9.0$, H3a), 5.26 (dd, 1H, $J_{H2b,H3b} = 9.2$, $J_{H3b,H4b} = 10.2$, H3b), 7.30-7.45 (m. 5H, Ar-H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ = 20.34, 20.41, 20.47, 20.52, 20.67 (5 x OCOCH₃), 56.40 (OCH₃), 60.44, 69.80 (2 x C6), 69.91, 72.16, 72.64, 73.44, 74.83, 75.40, 75.50, 76.45 (8 x Kohlenhydrat C), 73.48 (PhCH₂), 101.01, 101.72 (2 x C1), 127.80, 128.44, 128.61, 130.30, 133.30 (5 x Ph), 138.18 (C_{qu.}, Ph), 169.22, 169.42, 169.68, 169.93, 171.04 (5 x OCOCH₃).

Methyl-4-O-(4-O-(4-O-(2,3-di-O-acetyl-6-O-benzyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosid (214)

100 mg (0.08 mmol) des Methyl-4-O-(4-O-(4-O-(2,3-di-O-acetyl-4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosid **81** werden mit Acetonitril aufgenommen, mit 2 Äq. Diethylsilan und 1 mol% Kupfer(II)-Triflat versetzt. Nach 3 Stunden wird die Reaktion mit Methanol abgebrochen, das Lösungsmittel entfernt und säulenchromatographisch gereinigt (CH/EE 1/2).



Ausbeute: 50 mg (51%), farbloser Feststoff.

$C_{54}H_{72}O_{32}$ (1233.130 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1255.3904 [M + Na]⁺

Gef.: 1255.3886 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

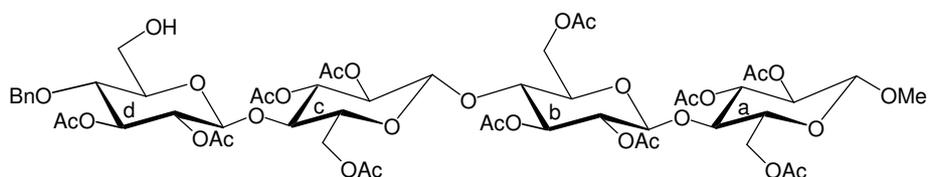
δ (ppm) = 1.97 (s, 3H, CH₃), 2.00 (s, 3H, CH₃), 2.01 (s, 3H, CH₃), 2.02 (s, 3H, CH₃), 2.03 (s, 3H, CH₃), 2.03 (s, 3H, CH₃), 2.08 (s, 3H, CH₃), 2.08 (s, 3H, CH₃), 2.15 (s, 3H, CH₃), 2.16 (s, 3H, CH₃), 2.16 (s, 3H, CH₃), 3.46 (s, 3H, OCH₃), 3.36-3.61 (m, 5H, 5a, 5b, 5c, 5d, 6d), 3.67 (dd, 1H, $J_{H_3,H_4} = 9.4$, $J_{H_4,H_5} = 10.0$, H4), 3.70 (dd, 1H, $J_{H_3,H_4} = 10.0$, $J_{H_4,H_5} = 10.0$, H4), 3.74 (dd, 1H, $J_{H_3,H_4} = 9.4$, $J_{H_4,H_5} = 9.6$, H4), 3.78 (dd, 1H, $J_{H_3,H_4} = 9.4$, $J_{H_4,H_5} = 9.6$, H4), 4.09 (dd, 1H, $J_{H_5,H_6'} = 4.6$, $J_{H_6,H_6'} = 12.0$, H6'), 4.11 (dd, 1H, $J_{H_5,H_6'} = 4.6$, $J_{H_6,H_6'} = 12.0$, H6'), 4.13 (dd, 1H, $J_{H_5,H_6'} = 4.4$, $J_{H_6,H_6'} = 11.4$, H6'), 4.32 (dd, 1H, $J_{H_{5d},H_{6'd}} = 4.6$, $J_{H_{6d},H_{6'd}} = 13.0$, H6'd), 4.32 (d, 1H, $J_{H_{1a},H_{2a}} = 7.6$, H1a), 4.36-4.46 (6H, H6a, H6b, H6c, H6, H1b, H1d), 4.52 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 12.4$ Hz,

5.3 Synthese der Verbindungen

PhCH₂), 4.56 (d, 1H, $J_{\text{PhCH}_2} = 12.2$ Hz, PhCH₂), 4.57 (d, 1H, $J_{\text{H}_1, \text{H}_2} = 7.4$, H1), 4.80 (dd, 1H, $J_{\text{H}_1, \text{H}_2} = 7.6$, $J_{\text{H}_2, \text{H}_3} = 9.6$, H2), 4.81 (dd, 1H, $J_{\text{H}_1, \text{H}_2} = 7.8$, $J_{\text{H}_2, \text{H}_3} = 9.6$, H2), 4.86 (dd, 1H, $J_{\text{H}_1, \text{H}_2} = 7.8$, $J_{\text{H}_2, \text{H}_3} = 9.4$, H2), 4.88 (dd, 1H, $J_{\text{H}_1, \text{H}_2} = 7.6$, $J_{\text{H}_2, \text{H}_3} = 8.8$, H2), 5.10 (dd, 1H, $J_{\text{H}_2, \text{H}_3} = 9.0$, $J_{\text{H}_3, \text{H}_4} = 9.0$, H3), 5.12 (dd, 1H, $J_{\text{H}_2, \text{H}_3} = 9.0$, $J_{\text{H}_3, \text{H}_4} = 9.2$, H3), 5.15 (dd, 1H, $J_{\text{H}_2, \text{H}_3} = 9.6$, $J_{\text{H}_3, \text{H}_4} = 9.4$, H3), 5.22 (dd, 1H, $J_{\text{H}_2, \text{H}_3} = 10.0$, $J_{\text{H}_3, \text{H}_4} = 9.8$, H3), 7.33-7.47 (m, 5H, Ar-H).

Methyl-4-O-(4-O-(4-O-(2,3-di-O-acetyl-4-O-benzyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosid (215)

300 mg (0.24 mmol) des Methyl-4-O-(4-O-(4-O-(2,3-di-O-acetyl-4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosid **81** werden mit abs. Dichlormethan aufgenommen, 1.5 Äq. 1 molarer Borhydrid/Tetrahydrofuran-Lösung und 5 mol.% Kupfer(II)-Triflat versetzt. Die Reaktion wird nach 3 Stunden mit Methanol abgebrochen, das Rohprodukt eingeeengt und säulenchromatographisch gereinigt (CH/EE 1/2).



Ausbeute: 223 mg (76%), farbloser Feststoff.

C₅₄H₇₂O₃₂ (1233.130 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1255.3904 [M + Na]⁺

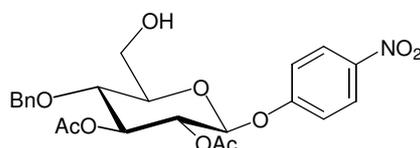
Gef.: 1255.3879 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 1.97 (s, 3H, CH₃), 1.99 (s, 3H, CH₃), 2.01 (s, 3H, CH₃), 2.02 (s, 3H, CH₃), 2.03 (s, 3H, CH₃), 2.03 (s, 3H, CH₃), 2.08 (s, 3H, CH₃), 2.09 (s, 3H, CH₃), 2.13 (s, 3H, CH₃), 2.14 (s, 3H, CH₃), 2.16 (s, 3H, CH₃), 3.46 (s, 3H, OCH₃), 3.33-3.61 (m, 5H, 5a, 5b, 5c, 5d, 6d), 3.69 (dd, 1H, $J_{H3,H4} = 9.4$, $J_{H4,H5} = 10.0$, H4), 3.70 (dd, 1H, $J_{H3,H4} = 10.0$, $J_{H4,H5} = 10.0$, H4), 3.74 (dd, 1H, $J_{H3,H4} = 9.4$, $J_{H4,H5} = 9.6$, H4), 3.78 (dd, 1H, $J_{H3,H4} = 9.4$, $J_{H4,H5} = 9.6$, H4), 3.88 (dd, 1H, $J_{H5,H6'} = 4.6$, $J_{H6,H6'} = 12.0$, H6'), 4.09 (dd, 1H, $J_{H5,H6'} = 4.6$, $J_{H6,H6'} = 12.0$, H6'), 4.05 (dd, 1H, $J_{H5,H6'} = 4.4$, $J_{H6,H6'} = 11.4$, H6'), 4.12 (dd, 1H, $J_{H5d,H6'd} = 4.6$, $J_{H6d,H6'd} = 13.0$, H6'd), 4.32 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 7.6$, H1a), 4.32-4.45 (6H, H6a, H6b, H6c, H6, H1b, H1d), 4.54 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 12.4$ Hz, PhCH₂), 4.56 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 12.2$ Hz, PhCH₂), 4.57 (d, 1H, $J_{H1,H2} = 7.4$, H1), 4.80 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 7.6$, $J_{H2,H3} = 9.6$, H2), 4.81 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 7.8$, $J_{H2,H3} = 9.6$, H2), 4.87 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 7.8$, $J_{H2,H3} = 9.4$, H2), 4.88 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 7.6$, $J_{H2,H3} = 8.8$, H2), 5.10 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.0$, $J_{H3,H4} = 9.0$, H3), 5.10 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.0$, $J_{H3,H4} = 9.2$, H3), 5.13 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.6$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 5.19 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 10.0$, $J_{H3,H4} = 9.8$, H3), 7.32-7.46 (m, 5H, Ar-H).

4-Nitrophenyl-2,3-di-O-acetyl-4-O-benzyl-β-D-glucopyranosid (216)

1.0 g (2.1 mmol) des 4-Nitrophenyl-2,3-di-O-acetyl-4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosid **83** werden mit abs. Dichlormethan aufgenommen, 1.5 Äq. 1 molarer Borhydrid/Tetrahydrofuran-Lösung und 5 mol.% Kupfer-(II)-Triflat versetzt. Die Reaktion wird nach 3 Stunden mit Methanol abgebrochen, das Rohprodukt eingeeengt und säulenchromatographisch gereinigt (CH/EE 4/1).



Ausbeute: 889 mg (90%), farbloser Feststoff.

C₂₃H₂₅NO₁₀ (475.445 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

5.3 Synthese der Verbindungen

Ber.: 498.1376 [M + Na]⁺

Gef.: 498.1351 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

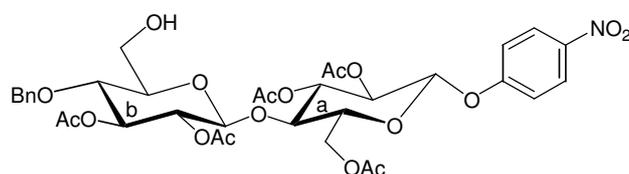
δ (ppm) = 1.96 (s, 3H, CH₃), 1.99 (s, 3H, CH₃), 3.50 (s; 3H, OCH₃), 4.12 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 4.4$, $J_{H6,H6'} = 12.4$, H6'), 4.21 (ddd, 1H, $J_{H4,H5} = 9.6$, $J_{H5,H6} = 2.4$, $J_{H5,H6'} = 4.4$, H5), 4.22 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 2.4$, $J_{H6,H6'} = 12.4$, H6), 4.39 (dd, 1H, $J_{H3,H4} = 8.8$, $J_{H4,H5} = 9.6$, H4), 4.44 (d, 1H, $J_{H1,H2} = 9.0$, H1), 4.59 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 12.4$ Hz, PhCH₂), 4.62 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 12.2$ Hz, PhCH₂), 4.84 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 9.0$, $J_{H2,H3} = 10.4$, H2), 5.28 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 10.4$, $J_{H3,H4} = 8.8$, H3), 7.00-7.06 (m, 2H, arom. H), 7.14-7.32 (m, 5H, Ar-H), 8.16-8.20 (m, 2H, arom. H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ = 20.38, 20.52 (2 x OCOCH₃), 60.26 (C6), 69.76 (C4), 71.12, 71.67, 72.89, (3 x Kohlenhydrat-C), 73.26 (PhCH₂), 100.70 (C1), 101.49 (Ph-CH), 118.54, 118.87, 124.65, 124.95, 125.65, 127.21, 128.37, 131.65, 132.53 (5 x Ph, 4 x CH, *p*Np), 137.76 (C_{qu.}, Ph), 141.18, 150.67 (2 x C_{qu.}, *p*Np), 169.47, 169.98 (2 x OCOCH₃).

4-Nitrophenyl-4-O-(2,3-di-O-acetyl-4-O-benzyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosid (217)

1.0 g (1.3 mmol) des 4-Nitrophenyl-4-O-(2,3-di-O-acetyl-4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosid **84** werden mit abs. Dichlormethan aufgenommen, 1.5 Äq. 1 molarer Borhydrid/Tetrahydrofuran-Lösung und 5 mol.% Kupfer(II)-Triflat versetzt. Die Reaktion wird nach 3 Stunden mit Methanol abgebrochen, das Rohprodukt eingeeengt und säulenchromatographisch gereinigt (CH/EE 2/1).



Ausbeute: 782 mg (78%), farbloser Feststoff.

$C_{35}H_{41}NO_{18}$ (763.696 g/mol)

Ber.: C 55.04% H 5.41%, N 1.83%

Gef.: C 55.01% H 5.32%, N 1.88%

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 786.2221 [M + Na]⁺

Gef.: 786.2208 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

β-Anomer:

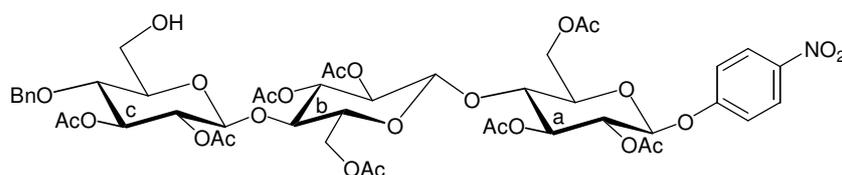
δ (ppm) = 1.95 (s, 3H, CH₃), 2.01 (s, 3H, CH₃), 2.02 (s, 3H, CH₃), 2.04 (s, 3H, CH₃), 2.08 (s, 3H, CH₃), 3.29 (ddd, 1H, $J_{H4b,H5b} = 9.8$, $J_{H5b,H6b} = 2.0$, $J_{H5b,H6'a} = 2.8$, H5b), 3.43 (ddd, 1H, $J_{H4a,H5a} = 9.0$, $J_{H5a,H6a} = 4.6$, $J_{H5a,H6'a} = 4.8$, H5a), 3.77 (dd, 1H, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, $J_{H4a,H5a} = 9.0$, H4a), 3.80 (dd, 1H, $J_{H5a,H6a} = 4.6$, $J_{H6a,H6'a} = 10.0$, H6a), 3.89 (dd, 1H, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, $J_{H4b,H5b} = 9.4$, H4b), 4.21 (dd, 1H, $J_{H5a,H6'a} = 4.8$, $J_{H6a,H6'a} = 10.0$, H6'a), 4.34 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, H1a), 4.51 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 12.0$ Hz, PhCH₂), 4.55 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 12.0$ Hz, PhCH₂), 4.65 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 7.8$, H1b), 4.72 (m, 2H, H6b, H6'b), 4.82 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, $J_{H2a,H3a} = 9.2$, H2a), 4.88 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 7.8$, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, H2b), 4.97 (dd, 1H, $J_{H2a,H3a} = 9.4$, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, H3a), 5.12 (dd, 1H, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, H3b), 7.00-7.06 (m, 2H, arom. H), 7.27-7.39 (m, 5H, Ar-H), 8.16-8.20 (m, 2H, arom. H).

4-Nitrophenyl-4-O-(4-O-(2,3-di-O-acetyl-4-O-benzyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosid (218)

100 mg (0.09 mmol) des 4-Nitrophenyl-4-O-(4-O-(2,3-di-O-acetyl-4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosids **85** werden mit abs. Dichlormethan aufgenommen, 1.5 Äq. 1 molarer Borhydrid/Tetrahydrofuran-Lösung und 5 mol.% Kupfer-(II)-Triflat versetzt. Die

5.3 Synthese der Verbindungen

Reaktion wird nach 3 Stunden mit Methanol abgebrochen, das Rohprodukt eingeeignet und säulenchromatographisch gereinigt (CH/EE 2/1).



Ausbeute: 72 mg (72%), farbloser Feststoff.

$C_{47}H_{57}NO_{26}$ (1051.947 g/mol)

Ber.: C 53.66% H 5.46%, N 1.33%

Gef.: C 53.54% H 5.24%, N 1.42%

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1074.3067 [M + Na]⁺

Gef.: 1074.3044 [M + Na]⁺

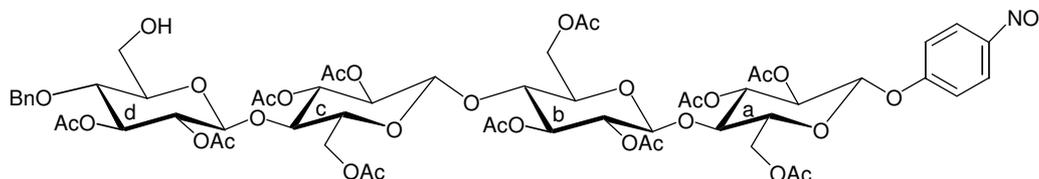
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

β-Anomer:

δ (ppm) = 1.97 (s, 3H, CH₃), 2.01 (s, 3H, CH₃), 2.02 (s, 3H, CH₃), 2.03 (s, 3H, CH₃), 2.04 (s, 3H, CH₃), 2.05 (s, 3H, CH₃), 2.12 (s, 3H, CH₃), 2.14 (s, 3H, CH₃), 3.33 (ddd, 1H, $J_{H4b,H5b} = 10.0$, $J_{H5b,H6b} = 2.0$, $J_{H5b,H6'b} = 2.6$, H5b), 3.42-3.56 (m, 2H, 5a, 5c), 3.69 (dd, 1H, $J_{H3,H4} = 9.4$, $J_{H4,H5} = 9.4$, H4), 3.68 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 4.8$, $J_{H6,H6'} = 11.4$, H6), 3.73 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 1.8$, $J_{H6,H6'} = 11.2$, H6), 3.87 (dd, 1H, $J_{H3,H4} = 9.4$, $J_{H4,H5} = 9.2$, H4), 3.88 (dd, 1H, $J_{H3,H4} = 9.4$, $J_{H4,H5} = 9.2$, H4), 3.90-3.98 (m, 3H, H4, H6, H6), 4.34 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 7.8$, H1a), 4.51 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 12.0$ Hz, PhCH₂), 4.61 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 12.0$ Hz, PhCH₂), 4.65 (d, 1H, $J_{H1,H2} = 7.8$, H1), 4.69 (d, 1H, $J_{H1,H2} = 7.8$, H1), 4.72 (m, 2H, H6, H6), 4.81 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 7.4$, $J_{H2,H3} = 9.0$, H2), 4.84 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 7.8$, $J_{H2,H3} = 9.4$, H2), 4.88 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 7.8$, $J_{H2,H3} = 9.4$, H2), 5.13 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.0$, $J_{H3,H4} = 10.0$, H3), 5.02 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 5.11 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 5.14 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 7.00-7.08 (m, 2H, arom. H), 7.31-7.48 (m, 5H, Ar-H), 8.14-8.20 (m, 2H, arom. H).

4-Nitrophenyl-4-O-(4-O-(4-O-(2,3-di-O-acetyl-4-O-benzyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosid (219)

100 mg (0.07 mmol) des 4-Nitrophenyl-4-O-(4-O-(4-O-(2,3-di-O-acetyl-4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosids **86** werden mit abs. Dichlormethan aufgenommen, 1.5 Äq. 1 molarer Borhydrid/Tetrahydrofuran-Lösung und 5 mol.% Kupfer-(II)-Triflat versetzt. Die Reaktion wird nach 3 Stunden mit Methanol abgebrochen, das Rohprodukt eingeeengt und säulenchromatographisch gereinigt (CH/EE 1/2).



Ausbeute: 70 mg (70%), farbloser Feststoff.

$C_{59}H_{73}NO_{34}$ (1340.197 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1362.3912 [M + Na]⁺

Gef.: 1362.3900 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

β-Anomer:

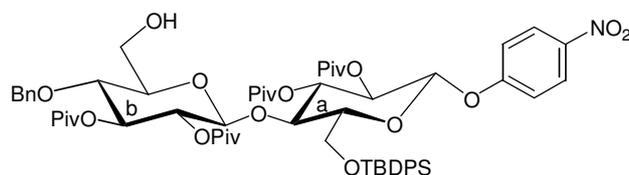
δ (ppm) = 1.97 (s, 3H, CH₃), 2.00 (s, 3H, CH₃), 2.01 (s, 3H, CH₃), 2.02 (s, 3H, CH₃), 2.03 (s, 3H, CH₃), 2.03 (s, 3H, CH₃), 2.08 (s, 3H, CH₃), 2.08 (s, 3H, CH₃), 2.15 (s, 3H, CH₃), 2.16 (s, 3H, CH₃), 2.16 (s, 3H, CH₃), 3.36-3.61 (m, 5H, 5a, 5b, 5c, 5d, 6d), 3.67 (dd, 1H, $J_{H3,H4} = 9.4$, $J_{H4,H5} = 10.0$, H4), 3.70 (dd, 1H, $J_{H3,H4} = 10.0$, $J_{H4,H5} = 10.0$, H4), 3.74 (dd, 1H, $J_{H3,H4} = 9.4$, $J_{H4,H5} = 9.6$, H4), 3.78 (dd, 1H, $J_{H3,H4} = 9.4$, $J_{H4,H5} = 9.6$, H4), 4.09 (dd, 1H, $J_{H5,H6'} = 4.6$, $J_{H6,H6'} = 12.0$, H6'), 4.11 (dd, 1H, $J_{H5,H6'} = 4.6$, $J_{H6,H6'} = 12.0$, H6'), 4.13 (dd, 1H, $J_{H5,H6'} = 4.4$, $J_{H6,H6'} = 11.4$, H6'), 4.32 (dd, 1H, $J_{H5d,H6'd} = 4.6$, $J_{H6d,H6'd} = 13.0$, H6'd), 4.32 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 7.6$, H1a), 4.36-4.42 (m, 3H, H6a,

5.3 Synthese der Verbindungen

H6b, H6c), 4.42-4.48 (m, 3H, H6, H1b, H1d), 4.50 (d, 1H, $J_{\text{PhCH}_2} = 12.0$ Hz, PhCH₂), 4.56 (d, 1H, $J_{\text{PhCH}_2} = 12.0$ Hz, PhCH₂), 4.57 (d, 1H, $J_{\text{H}_1, \text{H}_2} = 7.4$, H1), 4.80 (dd, 1H, $J_{\text{H}_1, \text{H}_2} = 7.6$, $J_{\text{H}_2, \text{H}_3} = 9.6$, H2), 4.81 (dd, 1H, $J_{\text{H}_1, \text{H}_2} = 7.8$, $J_{\text{H}_2, \text{H}_3} = 9.6$, H2), 4.86 (dd, 1H, $J_{\text{H}_1, \text{H}_2} = 7.8$, $J_{\text{H}_2, \text{H}_3} = 9.4$, H2), 4.88 (dd, 1H, $J_{\text{H}_1, \text{H}_2} = 7.6$, $J_{\text{H}_2, \text{H}_3} = 8.8$, H2), 5.10 (dd, 1H, $J_{\text{H}_2, \text{H}_3} = 9.0$, $J_{\text{H}_3, \text{H}_4} = 9.0$, H3), 5.12 (dd, 1H, $J_{\text{H}_2, \text{H}_3} = 9.0$, $J_{\text{H}_3, \text{H}_4} = 9.2$, H3), 5.15 (dd, 1H, $J_{\text{H}_2, \text{H}_3} = 9.6$, $J_{\text{H}_3, \text{H}_4} = 9.4$, H3), 5.20 (dd, 1H, $J_{\text{H}_2, \text{H}_3} = 10.0$, $J_{\text{H}_3, \text{H}_4} = 9.8$, H3), 5.27 (dd, 1H, $J_{\text{H}_{2b}, \text{H}_{3b}} = 9.2$, $J_{\text{H}_{3b}, \text{H}_{4b}} = 9.6$, H3b), 7.00-7.06 (m, 2H, arom. H), 7.33-7.50 (m, 5H, Ar-H), 8.16-8.20 (m, 2H, arom. H).

4-Nitrophenyl-4-O-(4-O-benzyl-2,3-di-O-pivaloyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-pivaloyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl-β-D-glucopyranosid (220)

1.0 g (0.87 mmol) des 4-Nitrophenyl-4-O-(4,6-O-benzyliden-2,3-di-O-pivaloyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-pivaloyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl-β-D-glucopyranosid **185** werden mit abs. Dichlormethan aufgenommen, 1.5 Äq. 1 molarer Borhydrid/Tetrahydrofuran-Lösung und 5 mol.% Kupfer-(II)-Triflat versetzt. Die Reaktion wird nach 3 Stunden mit Methanol abgebrochen, das Rohprodukt eingeeengt und säulenchromatographisch gereinigt (CH/EE 6/1).



Ausbeute: 751 mg (75%), farbloser Feststoff.

C₆₁H₈₁NO₁₇Si (1128.527 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1150.5171 [M + Na]⁺

Gef.: 1150.5154 [M + Na]⁺

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3):

β -Anomer:

δ (ppm) = 0.93 (s, 9H, Silyl-*tert.*-butyl-H), 1.11 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.13 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.14 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.20 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.31 (ddd, 1H, $J_{\text{H4b,H5b}} = 9.8$, $J_{\text{H5b,H6b}} = 2.0$, $J_{\text{H5b,H6'b}} = 2.8$, H5b), 3.43 (ddd, 1H, $J_{\text{H4a,H5a}} = 9.0$, $J_{\text{H5a,H6a}} = 4.6$, $J_{\text{H5a,H6'a}} = 4.8$, H5a), 3.75 (dd, 1H, $J_{\text{H3a,H4a}} = 9.4$, $J_{\text{H4a,H5a}} = 9.0$, H4a), 3.80 (dd, 1H, $J_{\text{H5a,H6a}} = 4.6$, $J_{\text{H6a,H6'a}} = 10.0$, H6a), 3.84 (dd, 1H, $J_{\text{H5a,H6'a}} = 4.8$, $J_{\text{H6a,H6'a}} = 10.0$, H6'a), 3.89 (dd, 1H, $J_{\text{H3b,H4b}} = 9.4$, $J_{\text{H4b,H5b}} = 9.4$, H4b), 4.34 (d, 1H, $J_{\text{H1a,H2a}} = 8.0$, H1a), 4.51 (d, 1H, $J_{\text{PhCH}_2} = 12.0$ Hz, PhCH_2), 4.55 (d, 1H, $J_{\text{PhCH}_2} = 12.0$ Hz, PhCH_2), 4.65 (d, 1H, $J_{\text{H1b,H2b}} = 7.8$, H1b), 4.72 (m, 2H, H6b, H6'b), 4.82 (dd, 1H, $J_{\text{H1a,H2a}} = 8.0$, $J_{\text{H2a,H3a}} = 9.2$, H2a), 4.88 (dd, 1H, $J_{\text{H1b,H2b}} = 7.8$, $J_{\text{H2b,H3b}} = 9.4$, H2b), 4.96 (dd, 1H, $J_{\text{H2a,H3a}} = 9.4$, $J_{\text{H3a,H4a}} = 9.4$, H3a), 5.12 (dd, 1H, $J_{\text{H2b,H3b}} = 9.4$, $J_{\text{H3b,H4b}} = 9.4$, H3b), 7.00-7.08 (m, 2H, arom. H), 7.26-7.46 (m, 15H, Ar-H), 8.16-8.22 (m, 2H, arom. H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3):

δ = 19.22 (Silyl- $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 26.61, 26.76, 26.99, 27.12, 27.12 (4 x $\text{OCOC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), Silyl- $\underline{\text{C}}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$, 38.14, 38.36, 38.65, 38.89 (4 x $\text{OCOC}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 60.05 (C6a), 69.16 (C4b), 69.83 (C6b), 70.80, 72.06, 72.80, 73.27, 74.07, 75.86, 76.37 (7x Kohlenhydrat C), 74.07 ($\text{Ph}-\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 100.54, 100.65 (2 x C1), 116.96 – 129.19 (15 x Ph, 4 x CH, *p*Np), 132.86, 134.11, 136.65 (3 x $\text{C}_{\text{qu.}}$, Ph), 142.10, 150.67 (2 x $\text{C}_{\text{qu.}}$, *p*Np), 175.25, 175.67, 175.95, 176.39 (4 x $\text{OCOC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$).

4-Nitrophenyl-4-O-(4-O-(4-O-benzyl-2,3-di-O-pivaloyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-pivaloyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-pivaloyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl- β -D-glucopyranosid (221)

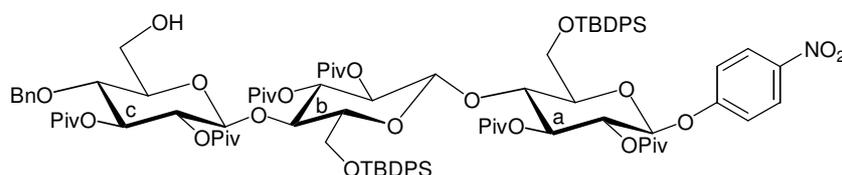
500 mg (0.29 mmol) des 4-Nitrophenyl-4-O-(4-O-(4,6-O-benzyliden-2,3-di-O-pivaloyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-pivaloyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl- β -D-

glucopyranosyl)-2,3-di-O-pivaloyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl- β -D-glucopyranosids

186 werden mit abs. Dichlormethan aufgenommen, 1.5 Äq. 1 molarer Borhydrid/Tetrahydrofuran-Lösung und 5 mol.% Kupfer-(II)-Triflat versetzt. Die

5.3 Synthese der Verbindungen

Reaktion wird nach 3 Stunden mit Methanol abgebrochen, das Rohprodukt eingeeignet und säulenchromatographisch gereinigt (CH/EE 4/1).



Ausbeute: 320 mg (64%), farbloser Feststoff.

$C_{93}H_{125}NO_{24}Si_2$ (1697.151 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1718.8028 [M + Na]⁺

Gef.: 1718.8013 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

β-Anomer:

δ (ppm) = 0.95 (s, 9H, Silyl-*tert*-butyl-H), 0.99 (s, 9H, Silyl-*tert*-butyl-H), 1.11 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.13 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.18 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.20 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.23 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.24 (s, 9H, C(CH₃)₃), 3.33 (ddd, 1H, $J_{H4b,H5b} = 9.2$, $J_{H5b,H6b} = 2.0$, $J_{H5b,H6'b} = 2.6$, H5b), 3.42-3.56 (m, 2H, 5a, 5c), 3.66 (dd, 1H, $J_{H3,H4} = 9.4$, $J_{H4,H5} = 9.4$, H4), 3.68 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 4.8$, $J_{H6,H6'} = 11.4$, H6), 3.73 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 1.8$, $J_{H6,H6'} = 11.2$, H6), 3.87 (dd, 1H, $J_{H3,H4} = 9.4$, $J_{H4,H5} = 9.2$, H4), 3.88 (dd, 1H, $J_{H3,H4} = 9.4$, $J_{H4,H5} = 9.2$, H4), 3.90-3.98 (m, 3H, H4, H6, H6), 4.34 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 7.8$, H1a), 4.51 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 12.0$ Hz, PhCH₂), 4.61 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 12.0$ Hz, PhCH₂), 4.65 (d, 1H, $J_{H1,H2} = 7.8$, H1), 4.69 (d, 1H, $J_{H1,H2} = 7.8$, H1), 4.72 (m, 2H, H6, H6), 4.81 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 7.4$, $J_{H2,H3} = 9.0$, H2), 4.84 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 7.8$, $J_{H2,H3} = 9.4$, H2), 4.88 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 7.8$, $J_{H2,H3} = 9.4$, H2), 5.13 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.0$, $J_{H3,H4} = 10.0$, H3), 5.02 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 5.11 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 5.14 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 7.00-7.08 (m, 2H, arom. H), 7.30-7.56 (m, 25H, Ar-H), 8.14-8.20 (m, 2H, arom. H).

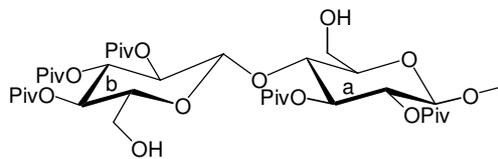
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3):

$\delta = 18.40, 18.59$ (2 x Silyl- $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 26.22, 26.41, 26.77, 26.89, 26.98, 26.98, 26.98, 27.16 (6 x $\text{OCOC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$, 2 x Silyl- $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H})_3$), 38.10, 38.75, 38.79, 38.96, 38.96, 39.06 (6 x $\text{OCOC}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 60.79, 62.31 (2 x C6, C6a, C6b), 69.11 (C4c), 69.21 (C6c), 71.54, 71.64, 71.85, 71.91, 72.51, 72.96, 73.73, 74.07, 74.51, 75.45, 75.55 (11 x Kohlenhydrat C), 74.07 (Ph- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 100.12, 101.23, 101.33 (3 x C1), 115.81 - 133.55 (25 x Ph, 4 x CH, $p\text{Np}$), 132.00, 133.46, 135.19, 136.51, 137.60 (5 x $\text{C}_{\text{qu.}}$, Ph), 141.23, 151.16 (2 x $\text{C}_{\text{qu.}}$, $p\text{Np}$), 175.12, 175.29, 176.12, 176.18, 176.38, 176.51 (6 x $\text{OCOC}(\text{CH}_3)_3$).

5.3.12 Darstellung 6-OH freier Komponentenz (zu Kap. 3.7.3)

Methyl-4-*O*-(2,3,4-tri-*O*-pivaloyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-*O*-pivaloyl-6-*O*- β -D-glucopyranosid (222)

Das Methyl-4-*O*-(2,3,4-tri-*O*-pivaloyl-6-*O*-*tert*-butyldiphenylsilyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-*O*-pivaloyl-6-*O*-*tert*-butyldiphenylsilyl- β -D-glucopyranosid **173** wird nach der **Allgemeinen Vorschrift I** umgesetzt. Anschließend erfolgt säulenchromatographische Reinigung (CH/EE 2/1).



Ausbeute: 90%, farbloser Feststoff.

$\text{C}_{38}\text{H}_{64}\text{O}_{16}$ (776.905 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 799.4902 $[\text{M} + \text{Na}]^+$

Gef.: 799.4889 $[\text{M} + \text{Na}]^+$

5.3 Synthese der Verbindungen

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

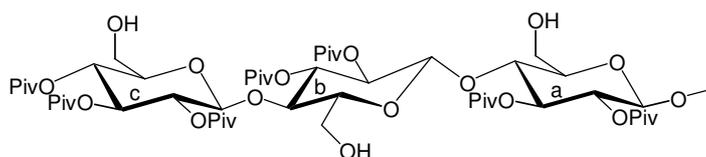
δ (ppm) = 1.07 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.09 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.12 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.14 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.18 (s, 9H, C(CH₃)₃), 3.11 (ddd, 1H, $J_{H4b,H5b} = 9.8$, $J_{H5b,H6b} = 2.4$, $J_{H5b,H6'b} = 2.6$, H5b), 3.28 (s, 3H, CH₃), 3.46 (ddd, 1H, $J_{H4a,H5a} = 9.4$, $J_{H5a,H6a} = 4.0$, $J_{H5a,H6'a} = 4.4$, H5a), 3.63-3.78 (m, 4H, H4a, H6a, H6'a, H6'b), 3.94 (dd, 1H, $J_{H5b,H6b} = 5.0$, $J_{H6b,H6'b} = 14.4$, H6b), 3.99 (dd, 1H, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, $J_{H4b,H5b} = 9.8$, H4b), 4.21 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, H1a), 4.72 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b), 5.19 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, H2b), 5.26 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, $J_{H2a,H3a} = 9.4$, H2a), 5.31 (dd, 1H, $J_{H2a,H3a} = 9.4$, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, H3a), 5.45 (dd, 1H, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, H3b).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ = 26.48, 26.73, 26.73, 26.89, 27.02, 27.17 (5 x OCOC(CH₃)₃), 38.12, 38.26, 38.44, 38.61, 38.76 (5 x OCOC(CH₃)₃), 56.40 (OCH₃), 60.44, 69.80 (2 x C6), 69.91, 72.16, 72.64, 73.44, 74.83, 75.40, 75.50, 76.45 (8 x Kohlenhydrat C), 101.01, 101.72 (2 x C1), 175.28, 175.57, 175.92, 176.19, 176.43 (5 x OCOC(CH₃)₃).

Methyl-4-O-(4-O-(2,3,4-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-β-D-glucopyranosid (223)

Das Methyl-4-O-(4-O-(2,3,4-tri-O-acetyl-6-O-*tert*-butyldiphenylsilyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-*tert*-butyldiphenylsilyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-*tert*-butyldiphenylsilyl-β-D-glucopyranosid **174** wird nach der **Allgemeinen Vorschrift I** umgesetzt. Anschließend erfolgt säulenchromatographische Reinigung (CH/EE 1/1).



Ausbeute: 84%, farbloser Feststoff.

$C_{54}H_{90}O_{23}$ (1107.279 g/mol)

Ber.: C 58.57% H 8.19%

Gef.: C 58.49% H 8.11%

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1129.5771 [M + Na]⁺

Gef.: 1129.5754 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 1.10 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.12 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.14 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.18 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.21 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.23 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.24 (s, 9H, C(CH₃)₃), 3.01 (ddd, 1H, $J_{H4,H5} = 9.8$, $J_{H5,H6} = 2.8$, $J_{H5,H6} = 5.6$, H5), 3.16 (ddd, 1H, $J_{H4,H5} = 9.0$, $J_{H5,H6} = 2.4$, $J_{H5,H6} = 5.2$, H5), 3.26 (s, 3H, CH₃), 3.28 (m, 1H, H5), 3.46 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 5.4$, $J_{H6,H6} = 13.0$, H6), 3.58-3.78 (m, 4H, 4xH6), 3.90 (dd, 1H, $J_{H3,H4} = 9.4$, $J_{H4,H5} = 9.4$, H4), 3.97 (d, 1H, $J_{H1,H2} = 7.2$, H1), 3.98 (dd, 1H, $J_{H3,H4} = 9.4$, $J_{H4,H5} = 9.4$, H4), 4.06 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 2.4$, $J_{H6,H6} = 12.4$, H6), 4.16 (d, 1H, $J_{H1,H2} = 7.8$, H1), 4.63 (d, 1H, $J_{H1,H2} = 8.0$, H1), 5.04 (dd, 1H, $J_{H3,H4} = 9.4$, $J_{H4,H5} = 9.4$, H4), 5.15 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 7.8$, $J_{H2,H3} = 9.2$, H2), 5.22 (dd, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.0$, $J_{H2c,H3c} = 9.4$, H2c), 5.26 (dd, 1H, $J_{H1c,H2c} = 7.2$, $J_{H2c,H3c} = 9.4$, H2c), 5.27 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 5.36 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 5.40 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3).

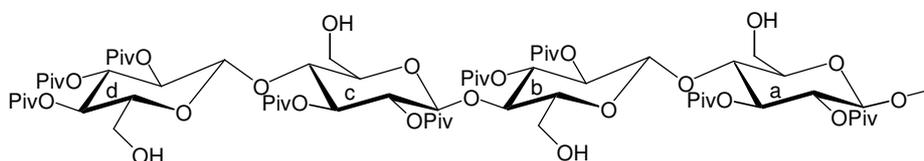
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ = 26.56, 26.77, 26.77, 26.84, 26.98, 27.22, 27.22 (7 x OCOC(CH₃)₃) 38.02, 38.14, 38.14, 38.47, 38.65, 38.72, 38.79 (7 x OCOC(CH₃)₃), 56.39 (OCH₃), 60.63, 61.58 (2 x C6, C6a, C6b), 69.53, 72.26, 72.60, 73.70, 72.77, 73.41, 73.65, 74.08, 74.75, 75.23, 75.33, 76.67, 76.67 (14 x Kohlenhydrat C) 100.84, 100.84, 101.78 (3 x C1), 175.23, 175.31, 175.52, 175.52, 175.97, 176.07, 176.31 (7 x OCOC(CH₃)₃).

5.3 Synthese der Verbindungen

Methyl-4-O-(4-O-(4-O-(2,3,4-tri-O-pivaloyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-pivaloyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-pivaloyl- β -D-glucopyranosid (224)

Das Methyl-4-O-(4-O-(4-O-(2,3,4-tri-O-pivaloyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-pivaloyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-pivaloyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl- β -D-glucopyranosid **175** wird nach der **Allgemeinen Vorschrift I** umgesetzt. Anschließend erfolgt säulenchromatographische Reinigung (CH/EE 1/2).



Ausbeute: 76%, farbloser Feststoff.

$C_{70}H_{116}O_{30}$ (1437.652 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1459.7449 [M + Na]⁺

Gef.: 1459.7426 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 1.11 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.14 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.16 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.18 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.18 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.20 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.22 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.22 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.26 (s, 9H, C(CH₃)₃), 2.99 (ddd, 1H, $J_{H_4,H_5} = 9.4$, $J_{H_5,H_6} = 2.4$, $J_{H_5,H_6} = 5.6$, H5), 3.22 (s, 3H, CH₃), 3.26-3.42 (m, 3H, 3xH5), 3.71 (dd, 1H, $J_{H_5,H_6} = 4.4$, $J_{H_6,H_6'} = 11.0$, H6'), 3.73 (dd, 1H, $J_{H_5,H_6} = 4.0$, $J_{H_6,H_6'} = 11.2$, H6), 3.78 -3.96 (m, 9H, 3xH4, 6xH6), 4.34 (d, 1H, $J_{H_{1a},H_{2a}} = 8.0$, H1a), 4.52 (d, 1H, $J_{H_{1b},H_{2b}} = 8.0$, H1b), 4.55 (d, 1H, $J_{H_{1c},H_{2c}} = 8.0$, H1c), 4.68 (d, 1H, $J_{H_{1d},H_{2d}} = 8.0$, H1d), 4.73 (dd, 1H, $J_{H_1,H_2} = 8.0$, $J_{H_2,H_3} = 9.4$, H2), 4.79 (dd, 1H, $J_{H_1,H_2} = 8.0$, $J_{H_2,H_3} = 9.4$, H2), 4.82 (dd, 1H, $J_{H_1,H_2} = 8.0$, $J_{H_2,H_3} = 9.4$, H2), 4.83 (dd, 1H, $J_{H_1,H_2} = 8.0$, $J_{H_2,H_3} = 9.4$, H2), 5.06 (dd,

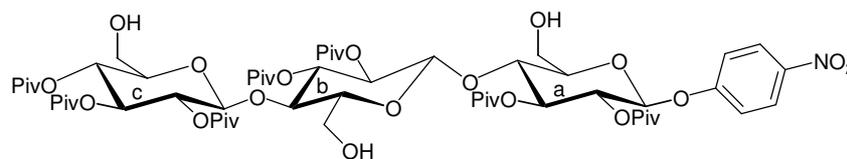
^1H , $J_{\text{H}3\text{d},\text{H}4\text{d}} = 9.4$, $J_{\text{H}4\text{d},\text{H}5\text{d}} = 9.4$, H4d), 5.16-5.22 (m, 3H, 3xH3), 5.23 (dd, 1H, $J_{\text{H}2,\text{H}3} = 9.4$, $J_{\text{H}3,\text{H}4} = 9.4$, H3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3):

$\delta = 26.53, 26.53, 26.72, 26.72, 26.88, 26.97, 27.03, 27.18, 27.18$ (9 x $\text{OCOC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$)
 38.02, 38.23, 38.23, 38.23, 38.43, 38.58, 38.69, 38.78, 38.87 (9 x $\text{OCOC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$),
 56.67 (OCH_3), 60.61, 61.38, 61.54 (3 x C6, C6a, C6b, C6c), 69.71, 72.28, 72.54,
 72.62, 72.72, 72.79, 73.13, 73.41, 73.67, 74.02, 74.38, 74.75, 75.18, 75.18, 75.31,
 76.67, 76.67 (18 x Kohlenhydrat C) 100.50, 100.81, 100.89, 101.89 (4 x C1), 175.28,
 175.37, 175.53, 175.53, 175.76, 175.87, 176.17, 176.17, 176.36 (9 x $\text{OCOC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$).

4-Nitrophenyl-4-O-(4-O-(2,3,4-tri-O-pivaloyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-pivaloyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-pivaloyl- β -D-glucopyranosid (225)

Das 4-Nitrophenyl-4-O-(4-O-(2,3,4-tri-O-pivaloyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-pivaloyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-pivaloyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl- β -D-glucopyranosid **177** wird nach der **Allgemeinen Vorschrift I** umgesetzt. Anschließend erfolgt säulenchromatographische Reinigung (CH/EE 1/1).



Ausbeute: 82%, farbloser Feststoff.

$\text{C}_{59}\text{H}_{91}\text{NO}_{25}$ (1214.346 g/mol)

Ber.: C 58.35% H 7.55% N 1.15%

Gef.: C 58.21% H 7.65% N 1.21%

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1236.5778 $[\text{M} + \text{Na}]^+$

Gef.: 1236.562 $[\text{M} + \text{Na}]^+$

5.3 Synthese der Verbindungen

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 1.10 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.12 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.14 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.18 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.20 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.24 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.25 (s, 9H, C(CH₃)₃), 3.04 (ddd, 1H, $J_{H4,H5} = 9.8$, $J_{H5,H6} = 2.8$, $J_{H5,H6} = 5.6$, H5), 3.18 (ddd, 1H, $J_{H4,H5} = 9.0$, $J_{H5,H6} = 2.4$, $J_{H5,H6} = 5.2$, H5), 3.26 (s, 3H, CH₃), 3.28 (m, 1H, H5), 3.46 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 5.4$, $J_{H6,H6} = 13.0$, H6), 3.58-3.78 (m, 4H, 4xH6), 3.90 (dd, 1H, $J_{H3,H4} = 9.4$, $J_{H4,H5} = 9.4$, H4), 3.97 (d, 1H, $J_{H1,H2} = 7.2$, H1), 3.98 (dd, 1H, $J_{H3,H4} = 9.4$, $J_{H4,H5} = 9.4$, H4), 4.06 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 2.4$, $J_{H6,H6} = 12.4$, H6), 4.16 (d, 1H, $J_{H1,H2} = 7.8$, H1), 4.63 (d, 1H, $J_{H1,H2} = 8.0$, H1), 5.04 (dd, 1H, $J_{H3,H4} = 9.4$, $J_{H4,H5} = 9.4$, H4), 5.15 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 7.8$, $J_{H2,H3} = 9.2$, H2), 5.22 (dd, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.0$, $J_{H2c,H3c} = 9.4$, H2c), 5.26 (dd, 1H, $J_{H1c,H2c} = 7.2$, $J_{H2c,H3c} = 9.4$, H2c), 5.27 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 5.36 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 5.40 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 7.02-7.08 (m, 2H, arom. H), 8.10-8.16 (m, 2H, arom. H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ = 26.51, 26.73, 26.79, 26.84, 26.99, 27.18, 27.29 (7 x OCOC(CH₃)₃) 38.02, 38.14, 38.14, 38.49, 38.62, 38.70, 38.87 (7 x OCO(CH₃)₃), 60.63, 61.58 (2 x C₆, C_{6a}, C_{6b}), 69.43, 72.23, 72.40, 73.74, 72.79, 73.43, 73.64, 74.08, 74.75, 75.23, 75.33, 76.54, 76.69 (14 x Kohlenhydrat C) 100.78, 100.89, 101.79 (3 x C₁), 117.56, 117.81, 124.01, 124.76 (4 x CH, *p*Np), 142.28, 151.18 (2 x C_{qu.}, *p*Np), 175.21, 175.40, 175.51, 175.51, 175.93, 176.09, 176.28 (7 x OCOC(CH₃)₃).

4-Nitrophenyl-(4-O-(4-O-(4-O-(2,3,4-tri-O-pivaloyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-pivaloyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-pivaloyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-pivaloyl- β -D-glucopyranosid (226)

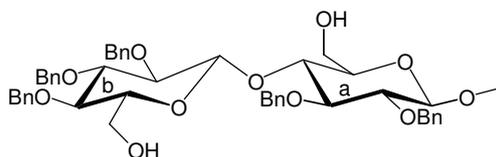
Das 4-Nitrophenyl-(4-O-(4-O-(4-O-(2,3,4-tri-O-pivaloyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-pivaloyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-pivaloyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-pivaloyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl- β -D-glucopyranosid **178** wird nach der **Allgemeinen**

5.3 Synthese der Verbindungen

(18 x Kohlenhydrat C) 100.57, 100.80, 100.99, 101.83 (4 x C1), 118.12, 118.97, 124.97, 125.07 (4 x CH, pNp), 141.19, 151.20 (2 x C_{qu.}, pNp), 175.24, 175.24, 175.56, 175.67, 175.77, 175.89, 176.19, 176.19, 176.43 (9 x O_CO_C(CH₃)₃).

Methyl-4-*O*-(2,3,4-tri-*O*-benzyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-*O*-benzyl-β-D-glucopyranosid (227)

Das Methyl-4-*O*-(2,3,4-tri-*O*-benzyl-6-*O*-*tert.*-butyldiphenylsilyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-*O*-benzyl-6-*O*-*tert.*-butyldiphenylsilyl-β-D-glucopyranosid **179** wird nach der **Allgemeinen Vorschrift I** umgesetzt. Anschließend erfolgt säulenchromatographische Reinigung (CH/EE 5/1).



Ausbeute: 90%, farbloser Feststoff.

C₄₈H₅₄O₁₁ (806.936 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 829.3564 [M + Na]⁺

Gef.: 829.3554 [M + Na]⁺

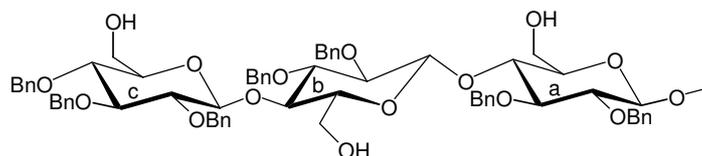
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 3.02 (ddd, 1H, $J_{H4b,H5b} = 9.8$, $J_{H5b,H6b} = 3.0$, $J_{H5b,H6'b} = 5.0$, H5b), 3.09 (ddd, 1H, $J_{H4a,H5a} = 9.8$, $J_{H5a,H6a} = 2.0$, $J_{H5a,H6'a} = 3.4$, H5a), 3.34 (s, 3H, CH₃), 3.73 (dd, 1H, $J_{H5b,H6'b} = 5.0$, $J_{H6b,H6'b} = 11.4$, H6'b), 3.77 (dd, 1H, $J_{H5a,H6a} = 2.0$, $J_{H6a,H6'a} = 11.4$, H6a), 3.83 (dd, 1H, $J_{H5b,H6b} = 3.0$, $J_{H6b,H6'b} = 11.4$, H6b), 3.91 (dd, 1H, $J_{H5a,H6'a} = 3.4$, $J_{H6a,H6'a} = 11.4$, H6'a), 4.06 (dd, 1H, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, $J_{H4a,H5a} = 9.8$, H4a), , 4.21 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, H1a), 4.52 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.2$, PhCH₂), 4.55 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.0$, PhCH₂), 4.58 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.8$, PhCH₂), 4.59 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.8$, PhCH₂), 4.62 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.6$, PhCH₂), 4.86 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b), 5.21 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b}$

= 8.0, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, H2b), 5.22 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, $J_{H2a,H3a} = 9.4$, H2a), 5.31 (dd, 1H, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, $J_{H4b,H5b} = 9.8$, H4b), 5.49 (dd, 1H, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, H3b), 5.51 (dd, 1H, $J_{H2a,H3a} = 9.4$, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, H3a), 7.20-7.36 (m, 25H, arom.-H).

Methyl-4-O-(4-O-(2,3,4-tri-O-benzyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-benzyl-6- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-benzyl- β -D-glucopyranosid (228)

Das Methyl-4-O-(4-O-(2,3,4-tri-O-benzyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-benzyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-benzyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl- β -D-glucopyranosid **180** wird nach der **Allgemeinen Vorschrift I** umgesetzt. Anschließend erfolgt säulenchromatographische Reinigung (CH/EE 2/1).



Ausbeute: 87%, farbloser Feststoff.

$C_{68}H_{76}O_{16}$ (1149.321 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1171.5031 [M + Na]⁺

Gef.: 1171.5018 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

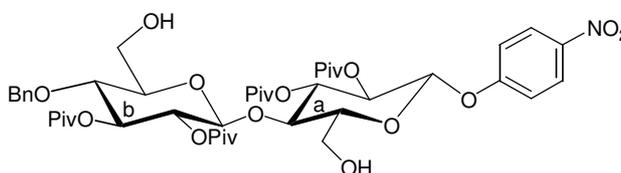
δ (ppm) = 3.02-3.18 (m, 3H, 3xH5), 3.31 (s, 3H, CH₃), 3.60 (dd, 1H, $J_{H5,H6'} = 4.0$, $J_{H6,H6'} = 12.4$, H6'), 3.63 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 4.2$, $J_{H6,H6'} = 11.8$, H6), 3.78-3.90 (m, 6H, H4a, H4b, 4xH6), 3.98 (dd, 1H, $J_{H3,H4} = 9.4$, $J_{H4,H5} = 9.4$, H4), 4.20 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, H1a), 4.51 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.8$, PhCH₂), 4.53-4.57 (m, 4H, 4xPhCH₂), 4.59-4.61 (m, 2H, 2xPhCH₂), 4.63 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b), 4.64 (d, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.2$, H1c), 4.72 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, H2b), 4.78 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, $J_{H2a,H3a} =$

5.3 Synthese der Verbindungen

9.4, H2a), 4.91 (dd, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.2$, $J_{H2c,H3c} = 9.4$, H2c), 5.10-5.14 (m, 3H, 3xH3), 7.02-7.40 (m, 35H, arom.-H).

4-Nitrophenyl-4-O-(4-O-benzyl-2,3-di-O-pivaloyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-pivaloyl- β -D-glucopyranosid (229)

Das 4-Nitrophenyl-4-O-(4-O-benzyl-2,3-di-O-pivaloyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-pivaloyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl- β -D-glucopyranosid **220** wird nach der **Allgemeinen Vorschrift I** umgesetzt. Anschließend erfolgt säulenchromatographische Reinigung (CH/EE 4/1).



Ausbeute: 86%, farbloser Feststoff.

$C_{45}H_{63}NO_{17}$ (889.978 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 912.3994 [M + Na]⁺

Gef.: 912.3980 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 1.14 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.17 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.20 (s, 9H, C(CH₃)₃), 3.22 (ddd, 1H, $J_{H4b,H5b} = 9.8$, $J_{H5b,H6b} = 2.4$, $J_{H5b,H6'b} = 2.8$, H5b), 3.34 (ddd, 1H, $J_{H4a,H5a} = 9.0$, $J_{H5a,H6a} = 4.6$, $J_{H5a,H6'a} = 4.8$, H5a), 3.75 (dd, 1H, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, $J_{H4a,H5a} = 9.0$, H4a), 3.80 (dd, 1H, $J_{H5a,H6a} = 4.6$, $J_{H6a,H6'a} = 10.0$, H6a), 3.84 (dd, 1H, $J_{H5a,H6'a} = 4.8$, $J_{H6a,H6'a} = 10.0$, H6'a), 3.89 (dd, 1H, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, $J_{H4b,H5b} = 9.4$, H4b), 4.34 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, H1a), 4.53 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 12.0$ Hz, PhCH₂), 4.56 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.8$ Hz, PhCH₂), 4.65 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 7.8$, H1b), 4.72 (m, 2H, H6b, H6'b), 4.82 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, $J_{H2a,H3a} = 9.2$, H2a), 4.88 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 7.8$, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, H2b),

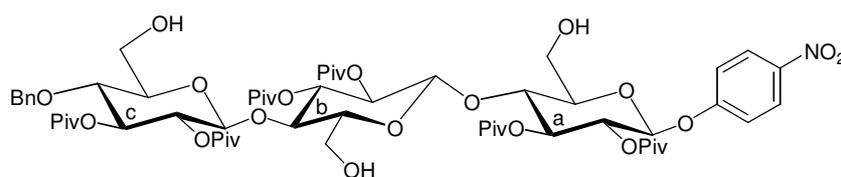
4.99 (dd, 1H, $J_{H2a,H3a} = 9.4$, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, H3a), 5.17 (dd, 1H, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, H3b), 7.00-7.08 (m, 2H, arom. H), 7.26-7.32 (m, 5H, Ar-H), 8.16-8.22 (m, 2H, arom. H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3):

$\delta = 24.98, 25.54, 26.65, 26.90$ (4 x $\text{OCOC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), $38.62, 38.85, 38.97, 39.04$ (4 x $\text{OCOC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), $60.44, 69.80$ (2 x C6), $69.91, 72.16, 72.64, 73.44, 74.83, 75.40, 75.50, 76.45$ (8 x Kohlenhydrat C), 74.88 ($\text{Ph}\underline{\text{C}}\text{H}_2$), $101.01, 101.72$ (2 x C1), $117.12 - 128.08$ (5 x Ph, 4 x CH, $p\text{Np}$), 138.23 ($\text{C}_{\text{qu.}}$, Ph), $141.44, 150.39$ (2 x $\text{C}_{\text{qu.}}$, $p\text{Np}$), $176.13, 176.34, 176.39, 176.62$ (4 x $\text{OCOC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$).

4-Nitrophenyl-4-O-(4-O-(4-O-benzyl-2,3-di-O-pivaloyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-pivaloyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-pivaloyl-6- β -D-gluco-pyranosid (230)

Das 4-Nitrophenyl-4-O-(4-O-(4-O-benzyl-2,3-di-O-pivaloyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-pivaloyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-pivaloyl-6-O-*tert.*-butyldiphenylsilyl- β -D-glucopyranosid **221** wird nach der **Allgemeinen Vorschrift I** umgesetzt. Anschließend erfolgt säulenchromatographische Reinigung (CH/EE 1/1).



Ausbeute: (76%), farbloser Feststoff.

$\text{C}_{61}\text{H}_{89}\text{NO}_{24}$ (1220.352 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1242.5672 [M + Na]⁺

Gef.: 1242.5657 [M + Na]⁺

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3):

5.3 Synthese der Verbindungen

δ (ppm) = 1.12 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.15 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.18 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.20 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.22 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.24 (s, 9H, C(CH₃)₃), 3.18 (ddd, 1H, $J_{H4c,H5c} = 9.4$, $J_{H5c,H6c} = 2.0$, $J_{H5c,H6'c} = 2.6$, H5c), 3.34-3.40 (m, 2H, 5a, 5c), 3.67 (dd, 1H, $J_{H3,H4} = 9.4$, $J_{H4,H5} = 9.4$, H4), 3.68-3.72 (m, 2H, 2xH6), 3.88 (dd, 1H, $J_{H3,H4} = 9.4$, $J_{H4,H5} = 9.4$, H4), 3.88 (dd, 1H, $J_{H3,H4} = 9.4$, $J_{H4,H5} = 9.4$, H4), 3.92-3.99 (m, 3H, H4, H6, H6), 4.34 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 7.8$, H1a), 4.50 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 12.0$ Hz, PhCH₂), 4.56 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 12.0$ Hz, PhCH₂), 4.65 (d, 1H, $J_{H1,H2} = 7.8$, H1), 4.69 (d, 1H, $J_{H1,H2} = 7.8$, H1), 4.72 (m, 2H, H6, H6), 4.81 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 7.4$, $J_{H2,H3} = 9.0$, H2), 4.84 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 7.8$, $J_{H2,H3} = 9.4$, H2), 4.88 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 7.8$, $J_{H2,H3} = 9.4$, H2), 5.13 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.0$, $J_{H3,H4} = 10.0$, H3), 5.02 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 5.11 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 5.14 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$, H3), 7.02-7.08 (m, 2H, arom. H), 7.30-7.38 (m, 5H, Ar-H), 8.18-8.26 (m, 2H, arom. H).

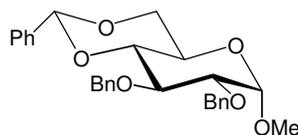
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ = 26.48, 26.63, 26.74, 26.74, 26.93, 27.15 (6 x OCOC(CH₃)₃) 38.12, 38.12, 38.44, 38.57, 38.72, 38.84 (6 x OCOC(CH₃)₃), 60.61, 61.38 (2 x C6, C6a, C6b), 69.47, 72.21, 72.45, 73.72, 73.87, 73.42, 73.69, 74.18, 74.76, 75.24, 75.37, 76.54, 76.89 (14 x Kohlenhydrat C) 100.38, 100.66, 101.73 (3 x C1), 117.34 - 128.29 (5 x Ph, 4 x CH, pNp), 137.81 (C_{qu.}, Ph), 142.28, 151.18 (2 x C_{qu.}, pNp), 175.23, 175.41, 175.41, 175.63, 175.95, 176.19, (6 x OCOC(CH₃)₃).

5.3.13 Klassische Glycosidierungsverfahren (zu Kap. 3.10)

Methyl-2,3-di-O-benzyl-4,6-O-benzyliden- α -D-glucopyranosid (237)

5 g (18.0 mmol) des Methyl-4,6-O-benzyliden- α -D-glucopyranosids **188** werden nach der **allgemeinen Arbeitsvorschrift F1** benzyliert. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgt mit CH/EE 15/1.



Ausbeute: 6.3 g (76%), farbloser Sirup.

$C_{28}H_{30}O_6$ (462.534 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 485.1940 [M + Na]⁺

Gef.: 485.1923 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 3.38 (s; 3H, OCH₃), 4.12 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 4.4$, $J_{H6,H6'} = 12.4$, H6'), 4.21 (ddd, 1H, $J_{H4,H5} = 9.6$, $J_{H5,H6} = 2.0$, $J_{H5,H6'} = 4.4$, H5), 4.22 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 2.0$, $J_{H6,H6'} = 12.4$, H6), 4.62 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.2$ Hz, PhCH₂), 4.66 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.0$ Hz, PhCH₂), 4.72 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.2$ Hz, PhCH₂), 4.74 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.0$ Hz, PhCH₂), 4.81 (d, 1H, $J_{H1,H2} = 3.6$, H1), 4.87 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 3.6$, $J_{H2,H3} = 10.0$, H2), 5.08 (dd, 1H, $J_{H3,H4} = 10.2$, $J_{H4,H5} = 9.6$, H4), 5.28 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 10.0$, $J_{H3,H4} = 10.2$, H3), 5.43 (s, 1H, Ph-CH), 7.23-7.47 (m, 15H, Ar-H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

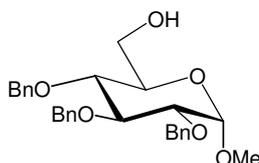
δ = 54.90 (OCH₃), 62.61 (C6), 65.21 (C4), 78.08, 80.17, 82.26 (3 x Kohlenhydrat C), 74.97, 75.98 (2 x CH₂Ph), 97.86 (C1), 100.71 (CHPh), 126.14 - 128.49 (15 x Ph), 137.86, 138.27, 138.64 (3 x C_{qu.}, Ph).

Methyl-2,3,4-tri-O-benzyl- α -D-glucopyranosid (238)

6.3 g (13.68 mmol) des Methyl-2,3-di-O-benzyl-4,6-O-benzyliden- α -D-glucopyranosids **237** werden mit abs. Dichlormethan aufgenommen, 1.5 Äq. 1 molarer Borhydrid/Tetrahydrofuran-Lösung und 5 mol.% Kupfer-(II)-Triflat versetzt.

5.3 Synthese der Verbindungen

Die Reaktion wird nach 3 Stunden mit Methanol abgebrochen, das Rohprodukt eingeeengt und säulenchromatographisch gereinigt (CH/EE 5/1).



Ausbeute: 5.5 g (88%), farbloser Feststoff.

$C_{28}H_{32}O_6$ (464.550 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 487.2097 [M + Na]⁺

Gef.: 487.2091 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

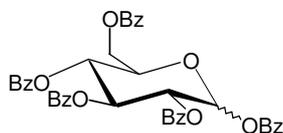
δ (ppm) = 3.38 (s; 3H, OCH₃), 3.48 (dd, 1H, $J_{H_3,H_4} = 9.0$, $J_{H_4,H_5} = 10.0$, H4), 3.54 (dd, 1H, $J_{H_1,H_2} = 3.6$, $J_{H_2,H_3} = 9.6$, H2), 3.82 (ddd, 1H, $J_{H_4,H_5} = 10.0$, $J_{H_5,H_6} = 2.6$, $J_{H_5,H_6'} = 4.0$, H5), 4.02 (dd, 1H, $J_{H_2,H_3} = 9.6$, $J_{H_3,H_4} = 9.0$, H3), 4.22 (dd, 1H, $J_{H_5,H_6} = 2.6$, $J_{H_6,H_6'} = 12.0$, H6), 4.29 (dd, 1H, $J_{H_5,H_6} = 4.0$, $J_{H_6,H_6'} = 12.0$, H6'), 4.62 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.2$ Hz, PhCH₂), 4.66 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.0$ Hz, PhCH₂), 4.68 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.2$ Hz, PhCH₂), 4.69 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.0$ Hz, PhCH₂), 4.81 (d, 1H, $J_{H_1,H_2} = 3.6$, H1), 4.84 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.0$ Hz, PhCH₂), 4.88 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.0$ Hz, PhCH₂), 7.21-7.42 (m, 15H, Ar-H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ = 54.78 (OCH₃), 60.49 (C6), 69.71 (C4), 77.03, 79.23, 81.31 (3 x Kohlenhydrat C), 74.87, 74.99, 75.61 (2 x CH₂Ph), 98.71 (C1), 126.06 - 128.73 (15 x Ph), 137.76, 138.23, 138.67 (3 x C_{qu.}, Ph).

1,2,3,4,6-Penta-O-benzoyl- α/β -D-glucopyranose (240)

5.0 g (25.3 mmol) D-Glucose **42** werden in 40 mL Pyridin gelöst und unter Eiskühlung mit 20 mL Benzoylchlorid versetzt. Nach 14 Stunden wird mit Wasser hydrolysiert und im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wird mit Toluol/Wasser-Gemisch aufgenommen. Die organische Phase wird mit 2 molarer Salzsäure, gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen. Anschließend wird über Magnesiumsulfat getrocknet, im Vakuum eingengt und säulenchromatographisch gereinigt (CH/EE 10/1).



Ausbeute: 16.3 g (90%), farbloser Feststoff.

$C_{41}H_{32}O_{11}$ (700.686 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 723.1842 [M + Na]⁺

Gef.: 723.1821 [M + Na]⁺

Weitere analytische Daten entsprechen denen der Literatur.¹⁶³

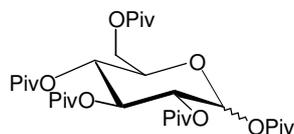
1,2,3,4,6-Penta-O-pivaloyl- α/β -D-glucopyranose (241)

5.0 g (25.3 mmol) D-Glucose **42** werden in 40 mL Pyridin gelöst und unter Eiskühlung mit 20 mL Pivaloylchlorid versetzt. Nach 14 Stunden wird mit Wasser hydrolysiert und im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wird mit Toluol/Wasser-Gemisch aufgenommen. Die organische Phase wird mit 2 molarer Salzsäure, gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen. Anschließend

¹⁶³ A. J. Eagle, T. M. Herrington, N. S. Isaacs, *J. Chem. Res. Miniprint*, **1993**, 10, 2663.

5.3 Synthese der Verbindungen

wird über Magnesiumsulfat getrocknet, im Vakuum eingeengt und säulenchromatographisch gereinigt (CH/EE 10/1).



Ausbeute: 12.75 g (85%), farbloser Feststoff.

$C_{31}H_{52}O_{11}$ (600.738 g/mol)

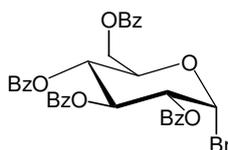
Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 623.3407 [M + Na]⁺

Gef.: 623.3598 [M + Na]⁺

2,3,4,6-Tetra-O-benzoyl-α-D-glucopyranosylbromid (242)

5.0 g (7.13 mmol) der 1,2,3,4,6-Penta-O-benzoyl-α/β-D-glucopyranose **240** werden nach der **allgemeinen Arbeitsvorschrift D** in 24 Stunden bromiert.



Ausbeute: 4.70 g (100%), farbloser Feststoff.

$C_{34}H_{27}O_9Br$ (659.477 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 681.0736 [M + Na]⁺

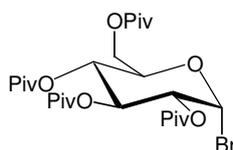
Gef.: 681.0723 [M + Na]⁺

Weitere analytische Daten entsprechen denen der Literatur.¹⁶⁴

¹⁶⁴ H. G. Fletcher, *Methods in Carbohydrate Chemistry Vol II*, Acedimc Press, San Diego, **1963**, 226.

2,3,4,6-Tetra-O-pivaloyl- α -D-glucopyranosylbromid (243)

5.0 g (8.33 mmol) der 1,2,3,4,6-Penta-O-pivaloyl- α/β -D-glucopyranose **241** werden nach der **allgemeinen Arbeitsvorschrift D** in 48 Stunden bromiert.



Ausbeute: 4.82 g (100%), farbloser Feststoff.

$C_{26}H_{43}O_9Br$ (579.518 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 601.1988 [M + Na]⁺

Gef.: 601.1991 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 1.12 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.14 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.17 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.20 (s, 9H, C(CH₃)₃), 4.06 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 4.4$, $J_{H6,H6'} = 12.4$, H6'), 4.24 (ddd, 1H, $J_{H4,H5} = 9.8$, $J_{H5,H6} = 2.0$, $J_{H5,H6'} = 4.4$, H5), 4.28 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 2.0$, $J_{H6,H6'} = 12.4$, H6), 4.78 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 4.0$, $J_{H2,H3} = 10.0$, H2), 5.09 (dd, 1H, $J_{H3,H4} = 10.0$, $J_{H4,H5} = 9.8$, H4), 5.46 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 10.0$, $J_{H3,H4} = 10.0$, H3), 6.52 (d, 1H, $J_{H1,H2} = 4.0$, H1).

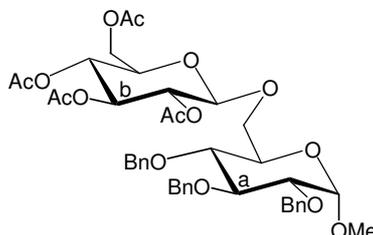
5.3 Synthese der Verbindungen

Allgemeine Arbeitsvorschrift für Glycosidierung mit Silbertriflat:

Die Glycosylkomponente (1.0 Äquivalente) und die Alkoholkomponente (1.5 Äquivalente, Methyl-2,3,4-tri-*O*-benzyl- α -D-glucopyranosid **238**) werden in absolutem Dichlormethan gelöst und 2 Stunden über gepulverten Molsieb 4Å bei Raumtemperatur gerührt. Es wird Silbertriflat (1.5 Äquivalente) und eine Säurefänger zugegeben und unter Lichtausschluss gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird der Reaktionsansatz über Celite abgesaugt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und chromatographiert.

Bromid	Säurefänger	Glucosid	Orthoester	Laufmittel [CH/EE]
46	AgCO ₃ , 1.5 Äq.	247, 76%	244, 10%	5/1
46	<i>sym</i> -Collidin, 1.5 Äq.	247, 0%	244, 82%	5/1
46	<i>sym</i> -Collidin, 0.9 Äq.	247, 78%	244, 15%	5/1
46	Ag ₂ O, 1.5 Äq.	247, 65%	244, 20%	5/1
46	[Zn(CO ₃) ₂][Zn(OH) ₂] ₃ , 1.5 Äq.	247, 70%	244, 0%	5/1
242	AgCO ₃ , 1.5 Äq.	248, 76%	245, 10%	10/1
242	<i>sym</i> -Collidin, 1.5 Äq.	248, 0%	245, 94%	10/1
242	<i>sym</i> -Collidin, 0.9 Äq.	248, 65%	245, 20%	10/1
242	Ag ₂ O, 1.5 Äq.	248, 64%	245, 15%	10/1
242	[Zn(CO ₃) ₂][Zn(OH) ₂] ₃ , 1.5 Äq.	248, 60%	245, 0%	10/1
243	AgCO ₃ , 1.5 Äq.	249, 60%	246, 0%	10/1
243	<i>sym</i> -Collidin, 0.9 Äq.	249, 62%	246, 10%	10/1
243	Ag ₂ O, 1.5 Äq.	249, 55%	246, 0%	10/1
243	[Zn(CO ₃) ₂][Zn(OH) ₂] ₃ , 1.5 Äq.	249, 52%	246, 0%	10/1

Methyl-6-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,4-tri-O-benzyl- α -D-glucopyranosid (247)



$C_{42}H_{50}O_{15}$ (794.837 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 817.3047 [M + Na]⁺

Gef.: 817.3035 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

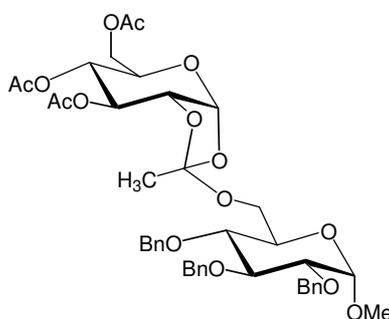
δ (ppm) = 1.95 (s, 3H, CH₃), 1.99 (s, 3H, CH₃), 2.02 (s, 3H, CH₃), 2.05 (s, 3H, CH₃), 3.36 (s, 3H, OCH₃), 3.42 (dd, 1H, $J_{H3a,H4a} = 9.0$, $J_{H4a,H5a} = 10.0$, H4a), 3.51 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 3.6$, $J_{H2a,H3a} = 9.6$, H2a), 3.66 (ddd, 1H, $J_{H4b,H5b} = 9.6$, $J_{H5b,H6b} = 2.6$, $J_{H5b,H6'b} = 4.8$, H5b), 3.68 (dd, 1H, $J_{H5a,H6'a} = 4.8$, $J_{H6a,H6'a} = 10.8$, H6'a), 3.78 (ddd, 1H, $J_{H4a,H5a} = 10.0$, $J_{H5a,H6a} = 1.8$, $J_{H5a,H6'a} = 4.8$, H5a), 3.99 (dd, 1H, $J_{H2a,H3a} = 9.6$, $J_{H3a,H4a} = 9.0$, H3a), 4.05 (dd, 1H, $J_{H5a,H6a} = 1.8$, $J_{H6a,H6'a} = 10.8$, H6a), 4.12 (dd, 1H, $J_{H5b,H6'b} = 2.6$, $J_{H6b,H6'b} = 12.4$, H6'b), 4.23 (dd, 1H, $J_{H5b,H6b} = 2.6$, $J_{H6b,H6'b} = 12.4$, H6b), 4.51 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b), 4.53 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.0$ Hz, PhCH₂), 4.58 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 3.6$, H1a), 4.64 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.8$ Hz, PhCH₂), 4.78 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.8$ Hz, PhCH₂), 4.80 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.8$ Hz, PhCH₂), 4.86 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.0$ Hz, PhCH₂), 4.90 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.8$ Hz, PhCH₂), 5.01 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, H2b), 5.08 (dd, 1H, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, $J_{H4b,H5b} = 9.8$, H4b), 5.17 (dd, 1H, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, H3b), 7.23-7.38 (m, 15H, Ar-H).

5.3 Synthese der Verbindungen

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ = 20.56, 20.56, 20.66, 20.66 (4 x OCOCH₃), 55.16 (OCH₃), 62.03 (C6b), 68.30 (C6a), 68.51, 69.76, 71.41, 71.88, 73.06, 77.77, 79.97, 81.99 (8 x Kohlenhydrat C), 73.39, 74.88, 75.69 (3 x PhCH₂), 98.06 (C1a), 100.79 (C1b), 127.54 - 128.46 (15 Ph), 138.23, 138.23, 138.80 (C_{qu.}, Ph), 169.00, 169.00, 170.28, 170.58 (4 x OCOCH₃).

3,4,6-Tri-O-acetyl- α -D-glucopyranose-1,2-(2,3,4-tri-O-benzyl- α -D-glucopyranos-6-yl)-orthoacetat (244)



C₄₂H₅₀O₁₅ (794.837 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 817.3047 [M + Na]⁺

Gef.: 817.3035 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

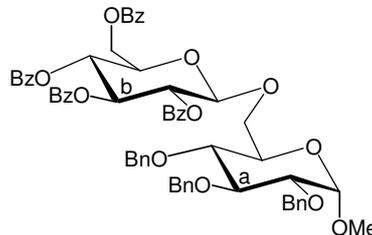
δ (ppm) = 1.70 (s, 3H, (RO)₃CCH₃), 2.06 (s, 3H, CH₃), 2.07 (s, 3H, CH₃), 2.09 (s, 3H, CH₃), 3.36 (s, 3H, OCH₃), 3.47 (dd, 1H, $J_{H3a,H4a} = 9.0$, $J_{H4a,H5a} = 10.0$, H4a), 3.51 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 3.6$, $J_{H2a,H3a} = 9.6$, H2a), 3.63 (ddd, 1H, $J_{H4b,H5b} = 9.6$, $J_{H5b,H6b} = 2.6$, $J_{H5b,H6'b} = 4.8$, H5b), 3.68 (dd, 1H, $J_{H5a,H6'a} = 4.8$, $J_{H6a,H6'a} = 10.8$, H6'a), 3.78 (ddd, 1H, $J_{H4a,H5a} = 10.0$, $J_{H5a,H6a} = 1.8$, $J_{H5a,H6'a} = 4.8$, H5a), 3.99 (dd, 1H, $J_{H2a,H3a} = 9.6$, $J_{H3a,H4a} = 9.0$, H3a), 4.05 (dd, 1H, $J_{H5a,H6a} = 1.8$, $J_{H6a,H6'a} = 10.8$, H6a), 4.12 (dd, 1H, $J_{H5b,H6'b} = 2.6$, $J_{H6b,H6'b} = 12.4$, H6'b), 4.23 (dd, 1H, $J_{H5b,H6b} = 2.6$, $J_{H6b,H6'b} = 12.4$, H6b), 4.53 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.0$ Hz, PhCH₂), 4.46 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 5.0$, $J_{H2b,H3b} =$

3.0, H2b), 4.61 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 3.6$, H1a), 4.64 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.8$ Hz, PhCH₂), 4.78 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.8$ Hz, PhCH₂), 4.80 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.8$ Hz, PhCH₂), 4.86 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.0$ Hz, PhCH₂), 4.90 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.8$ Hz, PhCH₂), 4.96 (dd, 1H, $J_{H3b,H4b} = 3.4$, $J_{H4b,H5b} = 9.6$, H4b), 5.17 (dd, 1H, $J_{H2b,H3b} = 3.0$, $J_{H3b,H4b} = 3.4$, H3b), 5.67 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 5.0$, H1b), 7.23-7.38 (m, 15H, Ar-H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

$\delta = 21.10, 21.11, 21.80$ (3 x OCOCH₃), 21.11 ((RO)₃CCH₃), 55.51 (OCH₃), 62.71, 63.41 (2 x C6), 67.69, 68.50, 69.90, 70.81, 74.00, 78.11, 80.43, 82.47 (8 x Kohlenhydrat C), 74.00, 75.23, 76.08 (3 x PhCH₂), 97.43, 98.43 (2 x C1), 121.88 ((RO)₃CCH₃), 127.96 - 128.84 (15 Ph), 138.58, 138.76, 139.15 (3 x C_{qu.}, Ph), 169.43, 169.97, 170.98 (3 x OCOCH₃).

Methyl-6-O-(2,3,4,6-tetra-O-benzoyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,4-tri-O-benzyl-α-D-glucopyranosid (248)



C₆₂H₅₈O₁₅ (1043.115 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1065.3673 [M + Na]⁺

Gef.: 1065.3657 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 3.20 (s, 3H, OCH₃), 3.37 (dd, 1H, $J_{H3a,H4a} = 9.0$, $J_{H4a,H5a} = 10.0$, H4a), 3.43 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 3.6$, $J_{H2a,H3a} = 9.4$, H2a), 3.68-3.74 (m, 2H, H5a, H6a), 3.88 (dd, 1H, $J_{H2a,H3a} = 9.4$, $J_{H3a,H4a} = 9.0$, H3a), 4.05-4.17 (m, 2H, H5b, H6'a), 4.32 (d, 1H,

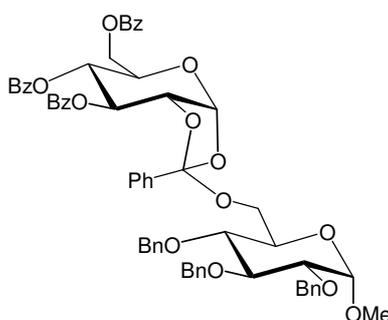
5.3 Synthese der Verbindungen

$J_{\text{PhCH}_2} = 11.2$ Hz, PhCH₂), 4.52 (d, 1H, $J_{\text{H1a,H2a}} = 3.6$, H1a), 4.12 (dd, 1H, $J_{\text{H5b,H6'b}} = 5.2$, $J_{\text{H6b,H6'b}} = 12.0$, H6'b), 4.53 (d, 1H, $J_{\text{PhCH}_2} = 11.0$ Hz, PhCH₂), 4.58 (d, 1H, $J_{\text{PhCH}_2} = 11.8$ Hz, PhCH₂), 4.60 (dd, 1H, $J_{\text{H5b,H6b}} = 3.2$, $J_{\text{H6b,H6'b}} = 12.0$, H6b), 4.68 (d, 1H, $J_{\text{PhCH}_2} = 11.8$ Hz, PhCH₂), 4.72 (d, 1H, $J_{\text{PhCH}_2} = 12.2$ Hz, PhCH₂), 4.88 (d, 1H, $J_{\text{H1b,H2b}} = 8.0$, H1b), 4.89 (d, 1H, $J_{\text{PhCH}_2} = 11.0$ Hz, PhCH₂), 5.58 (dd, 1H, $J_{\text{H1b,H2b}} = 8.0$, $J_{\text{H2b,H3b}} = 9.6$, H2b), 5.66 (dd, 1H, $J_{\text{H3b,H4b}} = 9.4$, $J_{\text{H4b,H5b}} = 9.8$, H4b), 5.87 (dd, 1H, $J_{\text{H2b,H3b}} = 9.6$, $J_{\text{H3b,H4b}} = 9.4$, H3b), 7.04-8.08 (m, 35H, Ar-H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

$\delta = 55.00$ (OCH₃), 63.31 (C6a), 68.37 (C6b), 69.59, 69.92, 71.91, 72.24, 72.95, 77.53, 79.93, 81.89 (8 x Kohlenhydrat C), 73.33, 74.67, 75.48 (3 x PhCH₂), 97.96 (C1a), 100.36 (C1b), 127.54 - 128.46 (35 x Ph), 133.10, 133.10, 133.21, 133.38 (4 x C_{qu.}, Ph (benzoyl)), 138.14, 138.28, 138.46 (3 x C_{qu.}, Ph (benzyl)), 165.19, 165.19, 165.86, 166.10 (4 x OCOPh).

3,4,6-Tri-O-benzoyl- α -D-glucopyranose-1,2-(2,3,4-tri-O-benzyl- α -D-glucopyranos-6-yl)-orthobenzoat (245)



C₆₂H₅₈O₁₅ (1043.115 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1065.3673 [M + Na]⁺

Gef.: 1065.3657 [M + Na]⁺

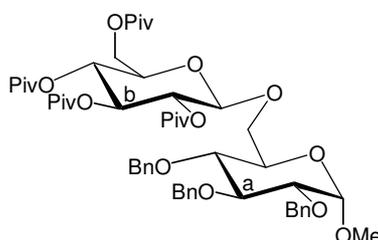
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 3.36 (s, 3H, OCH₃), 3.41 (dd, 1H, $J_{H3a,H4a} = 8.8$, $J_{H4a,H5a} = 9.8$, H4a), 3.51 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 3.6$, $J_{H2a,H3a} = 9.6$, H2a), 3.54 (dd, 1H, $J_{H5a,H6'a} = 5.0$, $J_{H6a,H6'a} = 10.4$, H6'a), 3.58 (dd, 1H, $J_{H5a,H6a} = 2.2$, $J_{H6a,H6'a} = 10.4$, H6a), 3.71 (ddd, 1H, $J_{H4a,H5a} = 10.0$, $J_{H5a,H6a} = 2.2$, $J_{H5a,H6'a} = 5.0$, H5a), 3.96 (dd, 1H, $J_{H2a,H3a} = 9.6$, $J_{H3a,H4a} = 8.8$, H3a), 4.12 (ddd, 1H, $J_{H4b,H5b} = 9.0$, $J_{H5b,H6b} = 3.0$, $J_{H5b,H6'b} = 5.0$, H5b), 4.37 (dd, 1H, $J_{H5b,H6'b} = 5.0$, $J_{H6b,H6'b} = 12.2$, H6'b), 4.49 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.0$ Hz, PhCH₂), 4.52 (dd, 1H, $J_{H5b,H6b} = 3.0$, $J_{H6b,H6'b} = 12.2$, H6b), 4.62 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 3.6$, H1a), 4.65 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 12.0$ Hz, PhCH₂), 4.76 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 12.2$ Hz, PhCH₂), 4.78 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.0$ Hz, PhCH₂), 4.79 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 5.2$, $J_{H2b,H3b} = 3.0$, H2b), 4.83 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.0$ Hz, PhCH₂), 4.89 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.0$ Hz, PhCH₂), 4.96 (dd, 1H, $J_{H3b,H4b} = 1.5$, $J_{H4b,H5b} = 9.0$, H4b), 5.72 (dd, 1H, $J_{H2b,H3b} = 1.5$, $J_{H3b,H4b} = 3.0$, H3b), 6.01 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 5.2$, H1b), 7.04-8.09 (m, 35H, Ar-H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ = 55.06 (OCH₃), 63.18, 63.94 (2 x C₆), 67.60, 68.47, 69.36, 69.45, 72.36, 77.89, 80.01, 82.04 (8 x Kohlenhydrat C), 73.26, 74.78, 75.62 (3 x PhCH₂), 97.56, 97.88 (2 x C₁), 121.36 ((RO)₃CPh), 126.35 - 129.97 (35 x Ph), 132.90, 133.42, 133.57, 135.38 (4 x C_{qu.}, Ph (benzoyl)), 138.16, 138.16, 138.75 (C_{qu.}, Ph (benzyl)), 164.50, 165.12, 165.91 (3 x OCOPh).

Methyl-6-O-(2,3,4,6-tetra-O-pivaloyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,4-tri-O-benzyl- α -D-glucopyranosid (249)



C₅₄H₇₄O₁₅ (963.156 g/mol)

5.3 Synthese der Verbindungen

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 985.4925 [M + Na]⁺

Gef.: 985.4912 [M + Na]⁺

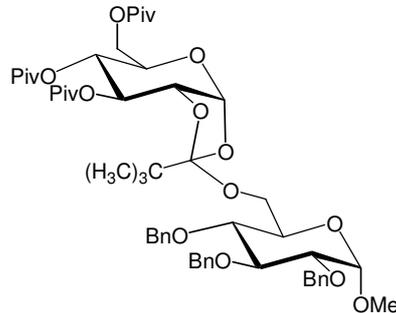
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 1.03 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.07 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.12 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.15 (s, 9H, C(CH₃)₃), 3.36 (s, 3H, OCH₃), 3.42 (dd, 1H, $J_{H3a,H4a} = 9.0$, $J_{H4a,H5a} = 10.0$, H4a), 3.51 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 3.6$, $J_{H2a,H3a} = 9.6$, H2a), 3.66 (ddd, 1H, $J_{H4b,H5b} = 9.6$, $J_{H5b,H6b} = 2.6$, $J_{H5b,H6'b} = 4.8$, H5b), 3.68 (dd, 1H, $J_{H5a,H6'a} = 4.8$, $J_{H6a,H6'a} = 10.8$, H6'a), 3.78 (ddd, 1H, $J_{H4a,H5a} = 10.0$, $J_{H5a,H6a} = 1.8$, $J_{H5a,H6'a} = 4.8$, H5a), 3.99 (dd, 1H, $J_{H2a,H3a} = 9.6$, $J_{H3a,H4a} = 9.0$, H3a), 4.05 (dd, 1H, $J_{H5a,H6a} = 1.8$, $J_{H6a,H6'a} = 10.8$, H6a), 4.12 (dd, 1H, $J_{H5b,H6'b} = 2.6$, $J_{H6b,H6'b} = 12.4$, H6'b), 4.23 (dd, 1H, $J_{H5b,H6b} = 2.6$, $J_{H6b,H6'b} = 12.4$, H6b), 4.51 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b), 4.53 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.0$ Hz, PhCH₂), 4.58 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 3.6$, H1a), 4.64 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.8$ Hz, PhCH₂), 4.78 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.8$ Hz, PhCH₂), 4.80 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.8$ Hz, PhCH₂), 4.86 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.0$ Hz, PhCH₂), 4.90 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.8$ Hz, PhCH₂), 5.01 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, H2b), 5.08 (dd, 1H, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, $J_{H4b,H5b} = 9.8$, H4b), 5.17 (dd, 1H, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, H3b), 7.24-7.38 (m, 15H, Ar-H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ = 26.84, 26.99, 27.18, 27.29 (4 x OCOC(CH₃)₃), 38.49, 38.65, 38.70, 38.77 (4 x OCOC(CH₃)₃), 55.71 (OCH₃), 62.17 (C6b), 68.33 (C6a), 68.41, 69.81, 71.44, 71.83, 73.12, 77.74, 79.91, 81.67 (8 x Kohlenhydrat C), 73.49, 74.84, 75.64 (3 x PhCH₂), 98.13 (C1a), 100.75 (C1b), 127.51 - 128.58 (15 x Ph), 138.21, 138.21, 138.76 (C_{qu.}, Ph), 175.51, 175.93, 176.09, 176.28 (4 x OCOC(CH₃)₃).

3,4,6-Tri-O-pivaloyl- α -D-glucopyranose-1,2-(2,3,4-tri-O-benzyl- α -D-glucopyranos-6-yl)-orthopivalat (246)



$C_{54}H_{74}O_{15}$ (963.156 g/mol)

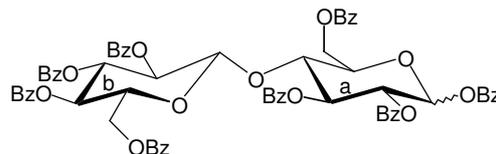
Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 985.4925 [M + Na]⁺

Gef.: 985.4912 [M + Na]⁺

4-O-(2,3,4,6-Tetra-O-benzoyl- β -D-glucopyranosyl)-1,2,3,6-tetra-O-benzoyl- α / β -D-glucopyranose (250)

5.0 g (25.3 mmol) D-Cellobiose **43** werden in 40 mL Pyridin gelöst und unter Eiskühlung mit 20 mL Benzoylchlorid versetzt. Nach 14 Stunden wird mit Wasser hydrolysiert und im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wird mit Toluol/Wasser-Gemisch aufgenommen. Die organische Phase wird mit 2 molarer Salzsäure, gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen. Anschließend wird über Magnesiumsulfat getrocknet, im Vakuum eingengt und säulenchromatographisch gereinigt (CH/EE 8/1).



Ausbeute: 27.1 g (90%), farbloser Sirup.

$C_{68}H_{54}O_{19}$ (1175.145 g/mol)

5.3 Synthese der Verbindungen

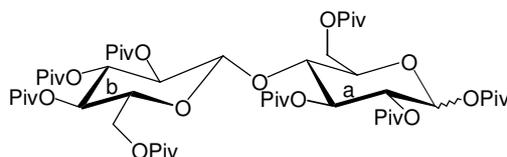
Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1197.3157 [M + Na]⁺

Gef.: 1197.3143 [M + Na]⁺

4-O-(2,3,4,6-Tetra-O-pivaloyl-β-D-glucopyranosyl)-1,2,3,6-tetra-O-pivaloyl-α/β-D-glucopyranose (251)

5.0 g (25.3 mmol) D-Cellobiose **43** werden in 40 mL Pyridin gelöst und unter Eiskühlung mit 20 mL Pivaloylchlorid versetzt. Nach 14 Stunden wird mit Wasser hydrolysiert und im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wird mit Toluol/Wasser-Gemisch aufgenommen. Die organische Phase wird mit 2 molarer Salzsäure, gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen. Anschließend wird über Magnesiumsulfat getrocknet, im Vakuum eingengt und säulenchromatographisch gereinigt (CH/EE 7/1).



Ausbeute: 21.8 g (85%), farbloser Feststoff.

C₅₂H₈₆O₁₉ (1015.228 g/mol)

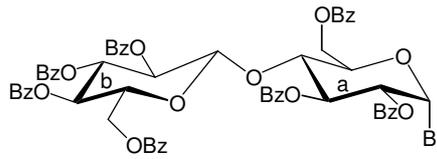
Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1037.5661 [M + Na]⁺

Gef.: 1037.5651 [M + Na]⁺

4-O-(2,3,4,6-Tetra-O-benzoyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-benzoyl-α-D-glucopyranosylbromid (252)

5.0 g (4.2 mmol) des Cellobiosederivats **250** werden entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift **E** umgesetzt. Das Produkt ist das reine α-Anomer.



Ausbeute: 4.82 g, quantitativ, farbloser Feststoff.

$C_{61}H_{49}BrO_{17}$ (1133.936 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1155.2051 [M + Na]⁺

Gef.: 1155.2034 [M + Na]⁺

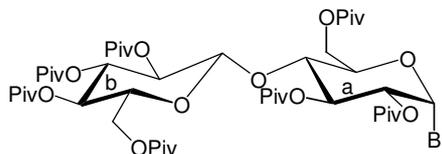
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

α -Anomer:

δ (ppm) = 3.37 (ddd, 1H, $J_{H4a,H5a} = 9.8$, $J_{H5a,H6a} = 4.6$, $J_{H5a,H6'a} = 2.0$, H5a), 3.65 (dd, 1H, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, $J_{H4a,H5a} = 9.8$, H4a), 3.92 (dd, 1H, $J_{H5b,H6b} = 2.0$, $J_{H6b,H6'b} = 12.4$, H6b), 4.02 (dd, 1H, $J_{H5a,H6a} = 4.8$, $J_{H6a,H6'a} = 10.4$, H6a), 4.14 (ddd, 1H, $J_{H4b,H5b} = 9.6$, $J_{H5b,H6b} = 4.6$, $J_{H5b,H6'b} = 2.0$, H5b), 4.24 (dd, 1H, $J_{H5b,H6'b} = 4.6$, $J_{H6b,H6'b} = 12.4$, H6'b), 4.32 (dd, 1H, $J_{H5a,H6'a} = 2.0$, $J_{H6a,H6'a} = 10.4$, H6'a), 4.36 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 7.8$, H1b), 4.54 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 3.6$, $J_{H2a,H3a} = 10.0$, H2a), 4.73 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, $J_{H2b,H3b} = 9.2$, H2b), 4.93 (dd, 1H, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, $J_{H4b,H5b} = 9.6$, H4b), 5.03 (dd, 1H, $J_{H2b,H3b} = 9.2$, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, H3b), 5.34 (dd, 1H, $J_{H2a,H3a} = 10.0$, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, H3a), 6.22 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 3.6$, H1a), 7.10-8.12 (m, 35H, Ar.-H).

4-O-(2,3,4,6-Tetra-O-pivaloyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-pivaloyl- α -D-glucopyranosylbromid (253)

5.0 g (4.2 mmol) des Cellobiosederivats **251** werden entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift **E** umgesetzt. Das Produkt ist das reine α -Anomer.



5.3 Synthese der Verbindungen

Ausbeute: 4.87 g, quantitativ, farbloser Feststoff.

$C_{47}H_{77}BrO_{17}$ (994.008 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1015.4242 [M + Na]⁺

Gef.: 1015.4227 [M + Na]⁺

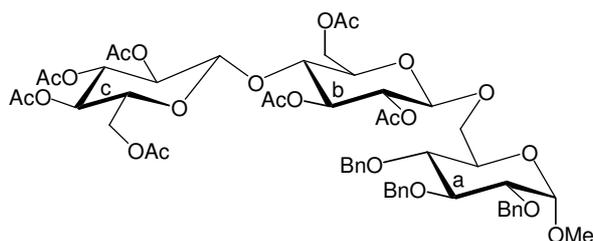
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

α-Anomer:

δ (ppm) = 1.10 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.13 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.16 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.17 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.18 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.20 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.21 (s, 9H, C(CH₃)₃), 3.47 (ddd, 1H, $J_{H4a,H5a} = 9.8$, $J_{H5a,H6a} = 4.6$, $J_{H5a,H6'a} = 2.0$, H5a), 3.70 (dd, 1H, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, $J_{H4a,H5a} = 9.8$, H4a), 3.98 (dd, 1H, $J_{H5b,H6b} = 2.0$, $J_{H6b,H6'b} = 12.0$, H6b), 4.12 (dd, 1H, $J_{H5a,H6a} = 4.8$, $J_{H6a,H6'a} = 10.4$, H6a), 4.19 (ddd, 1H, $J_{H4b,H5b} = 9.6$, $J_{H5b,H6b} = 4.6$, $J_{H5b,H6'b} = 2.0$, H5b), 4.34 (dd, 1H, $J_{H5b,H6'b} = 4.6$, $J_{H6b,H6'b} = 12.0$, H6'b), 4.39 (dd, 1H, $J_{H5a,H6'a} = 2.0$, $J_{H6a,H6'a} = 10.4$, H6'a), 4.49 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 7.8$, H1b), 4.62 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 3.6$, $J_{H2a,H3a} = 10.0$, H2a), 4.81 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, $J_{H2b,H3b} = 9.0$, H2b), 4.99 (dd, 1H, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, $J_{H4b,H5b} = 9.6$, H4b), 5.13 (dd, 1H, $J_{H2b,H3b} = 9.0$, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, H3b), 5.48 (dd, 1H, $J_{H2a,H3a} = 10.0$, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, H3a), 6.31 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 3.6$, H1a).

Methyl-6-O-(4-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,4-tri-O-benzyl-α-D-glucopyranosid (254)

Die Glycosylkomponente **47** und die Alkoholkomponente **238** werden nach der allgemeinen Glycosidierungsvorschrift nach *Koenigs-Knorr* umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufreinigung erfolgt mit CH/EE 4/1.



Ausbeute: 58%, farbloser Feststoff.

$C_{54}H_{66}O_{23}$ (1083.088 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1105.3893 [M + Na]⁺

Gef.: 1105.3871 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 1.93 (s, 3H, CH₃), 1.97 (s, 3H, CH₃), 2.00 (s, 3H, CH₃), 2.02 (s, 3H, CH₃), 2.07 (s, 3H, CH₃), 2.07 (s, 3H, CH₃), 3.34 (s, 3H, OCH₃), 3.39 (dd, 1H, $J_{H3a,H4a} = 9.0$, $J_{H4a,H5a} = 10.0$, H4a), 3.49 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 3.6$, $J_{H2a,H3a} = 9.6$, H2a), 3.52 (ddd, 1H, $J_{H4b,H5b} = 10.0$, $J_{H5b,H6b} = 2.2$, $J_{H5b,H6'b} = 4.8$, H5b), 3.65 (ddd, 1H, $J_{H4c,H5c} = 9.8$, $J_{H5c,H6c} = 2.2$, $J_{H5c,H6'c} = 4.8$, H5c), 3.68 (dd, 1H, $J_{H5a,H6'a} = 4.8$, $J_{H6a,H6'a} = 10.8$, H6'a), 3.75 (ddd, 1H, $J_{H4a,H5a} = 10.0$, $J_{H5a,H6a} = 1.8$, $J_{H5a,H6'a} = 4.8$, H5a), 3.77 (dd, 1H, $J_{H3b,H4b} = 9.2$, $J_{H4b,H5b} = 10.0$, H4b), 3.96 (dd, 1H, $J_{H2a,H3a} = 9.6$, $J_{H3a,H4a} = 9.0$, H3a), 4.01 (dd, 1H, $J_{H5a,H6a} = 1.8$, $J_{H6a,H6'a} = 10.4$, H6a), 4.05 (dd, 1H, $J_{H5c,H6c} = 2.2$, $J_{H6c,H6'c} = 12.4$, H6c), 4.07 (dd, 1H, $J_{H5b,H6'b} = 4.8$, $J_{H6b,H6'b} = 12.0$, H6'b), 4.34 (dd, 1H, $J_{H5c,H6'c} = 4.8$, $J_{H6c,H6'c} = 12.4$, H6'c), 4.48 (m, 1H, 6b), 4.49 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b), 4.49 (d, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.0$, H1c), 4.52 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.0$ Hz, PhCH₂), 4.57 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 3.6$, H1a), 4.64 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 12.0$ Hz, PhCH₂), 4.77 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 12.2$ Hz, PhCH₂), 4.79 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.0$ Hz, PhCH₂), 4.85 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.0$ Hz, PhCH₂), 4.91 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, $J_{H2b,H3b} = 9.0$, H2b), 4.94 (dd, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.0$, $J_{H2c,H3c} = 9.4$, H2c), 4.97 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.0$ Hz, PhCH₂), 5.04 (dd, 1H, $J_{H3c,H4c} = 9.0$, $J_{H4c,H5c} = 9.2$, H4c), 5.14 (dd, 1H, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, H3b), 5.15 (dd, 1H, $J_{H2c,H3c} = 9.6$, $J_{H3c,H4c} = 9.8$, H3c), 7.22-7.38 (m, 15H, Ar.-H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

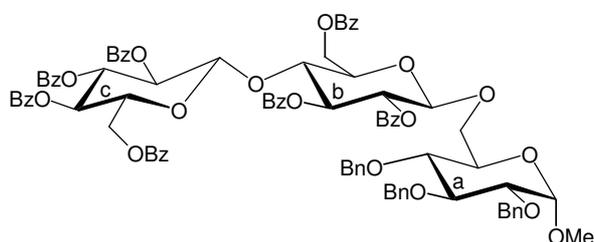
δ = 20.47, 20.47, 20.47, 20.51, 20.57, 20.62, 20.76 (7 x OCOCH₃), 55.13 (OCH₃), 61.65, 61.87 (2 x C6, C6b, C6c), 68.31 (C6a), 67.95, 69.80, 71.64, 71.69, 71.98, 72.74, 72.96, 76.34, 77.74, 79.91, 81.95 (11x Kohlenhydrat C), 73.36, 74.89, 75.67

5.3 Synthese der Verbindungen

(3 x Ph \underline{C} H₂), 98.04 (C1a), 100.69, 100.74 (2 x C1, C1b, C1c), 127.54 - 128.49 (15 x Ph), 138.11, 138.16, 138.75 (C_{qu.}, Ph), 168.96, 168.96, 169.23, 169.23, 169.77, 170.12, 170.23 (7 x O \underline{C} OCH₃).

Methyl-6-O-(4-O-(2,3,4,6-tetra-O-benzoyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-benzoyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,4-tri-O-benzyl- α -D-glucopyranosid (255)

Die Glycosylkomponente **252** und die Alkoholkomponente **238** werden nach der allgemeinen Glycosidierungsvorschrift nach *Koenigs-Knorr* umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufreinigung erfolgt mit CH/EE 8/1.



Ausbeute: 60%, farbloser Feststoff.

C₈₉H₈₀O₂₃ (1517.574 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1539.4988 [M + Na]⁺

Gef.: 1539.4967 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 3.19 (s, 3H, OCH₃), 3.30 (dd, 1H, $J_{H3a,H4a} = 9.0$, $J_{H4a,H5a} = 10.0$, H4a), 3.37 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 3.6$, $J_{H2a,H3a} = 9.6$, H2a), 3.40 (ddd, 1H, $J_{H4b,H5b} = 10.0$, $J_{H5b,H6b} = 2.2$, $J_{H5b,H6'b} = 4.8$, H5b), 3.51 (ddd, 1H, $J_{H4c,H5c} = 9.8$, $J_{H5c,H6c} = 2.2$, $J_{H5c,H6'c} = 4.8$, H5c), 4.58 (dd, 1H, $J_{H5a,H6'a} = 4.8$, $J_{H6a,H6'a} = 10.8$, H6'a), 3.63 (ddd, 1H, $J_{H4a,H5a} = 10.0$, $J_{H5a,H6a} = 1.8$, $J_{H5a,H6'a} = 4.8$, H5a), 3.64 (dd, 1H, $J_{H3b,H4b} = 9.2$, $J_{H4b,H5b} = 10.0$, H4b), 3.81 (dd, 1H, $J_{H2a,H3a} = 9.6$, $J_{H3a,H4a} = 9.0$, H3a), 3.90 (dd, 1H, $J_{H5a,H6a} = 1.8$, $J_{H6a,H6'a} = 10.4$, H6a), 3.93 (dd, 1H, $J_{H5c,H6c} = 2.2$, $J_{H6c,H6'c} = 12.4$, H6c), 3.96 (dd, 1H, $J_{H5b,H6'b} = 4.8$, $J_{H6b,H6'b} = 12.0$, H6'b), 4.22 (dd, 1H, $J_{H5c,H6'c} = 4.8$, $J_{H6c,H6'c} = 12.4$,

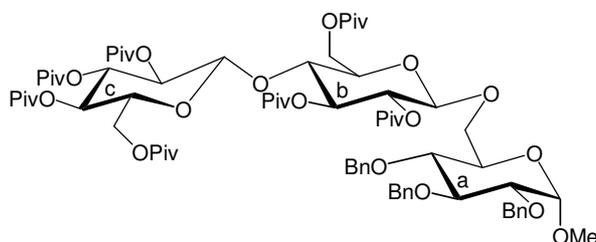
H6'c), 4.25 (m, 1H, 6b), 4.27 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b), 4.29 (d, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.0$, H1c), 4.34 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.0$ Hz, PhCH₂), 4.37 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 3.6$, H1a), 4.46 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 12.0$ Hz, PhCH₂), 4.59 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 12.2$ Hz, PhCH₂), 4.62 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.0$ Hz, PhCH₂), 4.65 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.0$ Hz, PhCH₂), 4.73 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, $J_{H2b,H3b} = 9.0$, H2b), 4.77 (dd, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.0$, $J_{H2c,H3c} = 9.4$, H2c), 4.79 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.0$ Hz, PhCH₂), 4.91 (dd, 1H, $J_{H3c,H4c} = 9.0$, $J_{H4c,H5c} = 9.2$, H4c), 5.04 (dd, 1H, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, H3b), 5.07 (dd, 1H, $J_{H2c,H3c} = 9.6$, $J_{H3c,H4c} = 9.8$, H3c), 7.08-8.08 (m, 50H, Ar.-H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

$\delta = 55.27$ (OCH₃), 61.32, 62.61 (2 x C6, C6b, C6c), 67.46 (C6a), 67.91, 69.88, 71.21, 71.62, 71.78, 72.77, 72.86, 76.45, 77.77, 79.94, 81.38 (11x Kohlenhydrat C), 73.36, 74.89, 75.67 (3 x PhCH₂), 98.21 (C1a), 100.67, 100.91 (2 x C1, C1b, C1c), 125.78 - 128.04 (50 x Ph), 133.12, 133.12, 133.12, 133.21, 133.38, 133.38, 133.56 (7 x C_{qu.}, Ph (benzoyl)), 138.17, 138.28, 138.71 (C_{qu.}, Ph (benzyl)), 165.12, 165.22, 165.22, 165.56, 165.86, 166.11, 166.11 (7 x OCOPh).

Methyl-6-O-(4-O-(2,3,4,6-tetra-O-pivaloyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-pivaloyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,4-tri-O-benzyl- α -D-glucopyranosid (256)

Die Glycosylkomponente **253** und die Alkoholkomponente **238** werden nach der allgemeinen Glycosidierungsvorschrift nach *Koenigs-Knorr* umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufreinigung erfolgt mit CH/EE 6/1.



Ausbeute: 45%, farbloser Feststoff.

C₇₅H₁₀₈O₂₃ (1377.646 g/mol)

5.3 Synthese der Verbindungen

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1399.7179 [M + Na]⁺

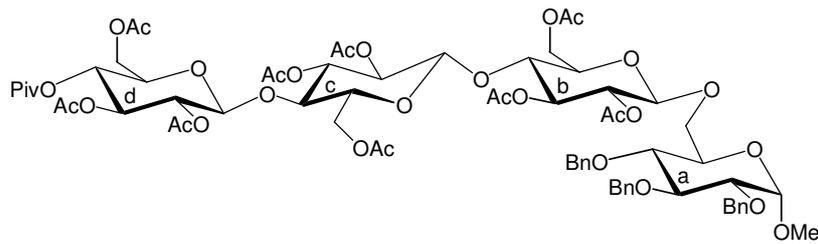
Gef.: 1399.7165 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 1.08 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.08 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.12 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.16 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.18 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.18 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.19 (s, 9H, C(CH₃)₃), 3.36 (s, 3H, OCH₃), 3.40 (dd, 1H, $J_{H3a,H4a} = 9.0$, $J_{H4a,H5a} = 10.0$, H4a), 3.49 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 3.6$, $J_{H2a,H3a} = 9.6$, H2a), 3.52 (ddd, 1H, $J_{H4b,H5b} = 10.0$, $J_{H5b,H6b} = 2.2$, $J_{H5b,H6'b} = 4.8$, H5b), 3.65 (ddd, 1H, $J_{H4c,H5c} = 9.8$, $J_{H5c,H6c} = 2.2$, $J_{H5c,H6'c} = 4.8$, H5c), 3.68 (dd, 1H, $J_{H5a,H6'a} = 4.8$, $J_{H6a,H6'a} = 10.8$, H6'a), 3.75 (ddd, 1H, $J_{H4a,H5a} = 10.0$, $J_{H5a,H6a} = 1.8$, $J_{H5a,H6'a} = 4.8$, H5a), 3.77 (dd, 1H, $J_{H3b,H4b} = 9.2$, $J_{H4b,H5b} = 10.0$, H4b), 3.96 (dd, 1H, $J_{H2a,H3a} = 9.6$, $J_{H3a,H4a} = 9.0$, H3a), 4.01 (dd, 1H, $J_{H5a,H6a} = 1.8$, $J_{H6a,H6'a} = 10.4$, H6a), 4.05 (dd, 1H, $J_{H5c,H6c} = 2.2$, $J_{H6c,H6'c} = 12.4$, H6c), 4.07 (dd, 1H, $J_{H5b,H6'b} = 4.8$, $J_{H6b,H6'b} = 12.0$, H6'b), 4.34 (dd, 1H, $J_{H5c,H6'c} = 4.8$, $J_{H6c,H6'c} = 12.4$, H6'c), 4.48 (m, 1H, 6b), 4.49 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b), 4.49 (d, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.0$, H1c), 4.52 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.0$ Hz, PhCH₂), 4.57 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 3.6$, H1a), 4.64 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 12.0$ Hz, PhCH₂), 4.77 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 12.2$ Hz, PhCH₂), 4.78 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.2$ Hz, PhCH₂), 4.85 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.2$ Hz, PhCH₂), 4.92 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, $J_{H2b,H3b} = 9.0$, H2b), 4.95 (dd, 1H, $J_{H1c,H2c} = 8.0$, $J_{H2c,H3c} = 9.4$, H2c), 4.99 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.0$ Hz, PhCH₂), 5.10 (dd, 1H, $J_{H3c,H4c} = 9.0$, $J_{H4c,H5c} = 9.2$, H4c), 5.15 (dd, 1H, $J_{H2b,H3b} = 9.4$, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, H3b), 5.17 (dd, 1H, $J_{H2c,H3c} = 9.4$, $J_{H3c,H4c} = 9.8$, H3c), 7.22-7.40 (m, 15H, Ar.-H).

Methyl-6-O-(4-O-(4-O-(2,3,6-tri-O-acetyl-4-O-pivaloyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,4-tri-O-benzyl- α -D-glucopyranosid (257)

Die Glycosylkomponente **39** und die Alkoholkomponente **238** werden nach der allgemeinen Glycosidierungsvorschrift nach *Koenigs-Knorr* umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufreinigung erfolgt mit CH/EE 2/1.



Ausbeute: 43%, farbloser Feststoff.

$C_{69}H_{88}O_{31}$ (1413.418 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1435.5207 [M + Na]⁺

Gef.: 1435.5189 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ = 1.14 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.93 (s, 3 H, CH₃), 1.95 (s, 3 H, CH₃), 1.97 (s, 3 H, CH₃), 2.00 (s, 3 H, CH₃), 2.01 (s, 3 H, CH₃), 2.02 (s, 3 H, CH₃), 2.07 (s, 3 H, CH₃), 2.08 (s, 3 H, CH₃), 2.13 (s, 3 H, CH₃), 3.35 (s, 3 H, OCH₃), 3.39 (dd, 1 H, $J_{H4a,H3a} = 9.0$, $J_{H4a,H5a} = 9.9$, H4a), 3.49 (dd, 1 H, $J_{H2a,H1a} = 3.7$, $J_{H2a,H3a} = 9.6$, H2a), 3.50 (m, 1 H, H5), 3.58 - 3.68 (m, 3 H, 2xH5, H6), 3.74 (dd, 1 H, $J_{H4,H3} = 9.3$, $J_{H4,H5} = 9.5$, H4b oder c), 3.75 (m, H5), 3.76 (dd, 1 H, $J_{H4,H3} = 9.1$, $J_{H4,H5} = 9.5$, H4b oder c), 3.96 (dd, 1 H, $J_{H3a,H2a} = 9.5$, $J_{H3a,H4a} = 9.0$, H3a), 4.00 - 4.16 (m, 4 H, 4xH6), 4.25 (dd, 1 H, $J_{H6',H5} = 4.8$, $J_{H6',H6} = 12.4$, H6'), 4.40 (dd, 1 H, $J_{H6,H5} = 1.9$, $J_{H6,H6} = 12.0$, H6), 4.48 (m, 1H, H6), 4.46 (d, 1 H, $J_{H1,H2} = 7.9$, H1b, c oder d), 4.47 (d, 1 H, $J_{H1,H2} = 7.9$, H1 b, c oder d), 4.49(d, 1 H, $J_{H1,H2} = 7.9$, H1 b, c oder d), 4.51 (d, 1 H, $J_{PhCH_2} = 11.2$, PhCH₂), 4.57 (d, 1 H, $J_{H1a,H2a} = 3.7$, H1a), 4.64 (d, 1 H, $J_{PhCH_2} = 12.2$, PhCH₂), 4.77 (d, 1 H, $J_{PhCH_2} = 12.1$, PhCH₂), 4.78 (d, 1 H, $J_{PhCH_2} = 11.2$, PhCH₂), 4.84 (dd, 1 H, $J_{H2,H1} = 7.9$, $J_{H2,H3} = 9.5$, H2b, c oder d), 4.85 (d, 1 H, $J_{PhCH_2} = 11.0$, PhCH₂), 4.89 (dd, 1 H, $J_{H2,H1} = 7.9$, $J_{H2,H3} = 9.3$, H2b, c oder d), 4.93 (dd, 1 H, $J_{H2,H1} = 7.9$, $J_{H2,H3} = 9.1$, H2b, c oder d), 4.96 (d, 1 H, $J_{PhCH_2} = 11.0$, PhCH₂), 5.06 (dd, 1 H, $J_{H4d,H3d} = 9.5$, $J_{H4d,H5d} = 10.0$, H4d), 5.12 (dd, 1 H, $J_{H3,H2} = 9.0$,

5.3 Synthese der Verbindungen

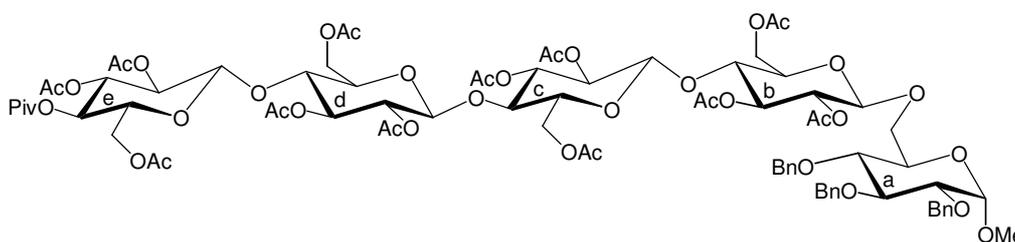
$J_{H3,H4} = 9.3$, H3b, c oder d), 5.13 (dd, 1 H, $J_{H3,H2} = 9.3$, $J_{H3,H4} = 9.3$, H3b, c oder d), 5.18 (dd, 1 H, $J_{H3,H2} = 9.3$, $J_{H3,H4} = 9.3$, H3b, c oder d), 7.22 - 7.38 (m, 15H, Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3):

$\delta = 20.42, 20.42, 20.52, 20.52, 20.62, 20.62, 20.62, 20.79, 20.79$ (9 x OCOCH_3), 26.86 ($\text{OCOC(CH}_3)_3$), 38.82 (OCOCH_3), 55.13 (OCH_3), 61.87, 61.97, 62.21 (3 x C6, C6b, C6c, C6d), 67.36 (C6a), 67.94, 68.31, 69.79, 71.74, 71.91, 72.38, 72.69, 72.79, 72.86, 75.69, 76.36, 76.73, 77.67, 79.96, 80.13, 81.95 (16 x Kohlenhydrat C), 73.36, 74.91, 75.24 (3 x PhCH_2), 98.06 (C1a), 100.52, 100.66, 100.79 (3 x C1, C1b, C1c, C1d), 127.54 - 128.46 (15 x Ph), 138.11, 138.16, 138.75 (3 x $\text{C}_{\text{qu.}}$, Ph), 169.20, 169.20, 169.77, 169.77, 169.77, 169.90, 169.90, 170.14, 170.14 (9 x OCOCH_3), 175.16 ($\text{OCOC(CH}_3)_3$).

Methyl-6-O-(4-O-(4-O-(4-O-(2,3,6-tri-O-acetyl-4-O-pivaloyl- β -D-gluco-pyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,4-tri-O-benzyl- α -D-glucopyranosid (258)

Die Glycosylkomponente **40** und die Alkoholkomponente **238** werden nach der allgemeinen Glycosidierungsvorschrift nach *Koenigs-Knorr* umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufreinigung erfolgt mit CH/EE 1/1.



Ausbeute: 40%, farbloser Feststoff.

$\text{C}_{81}\text{H}_{104}\text{O}_{39}$ (1701.669 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):Ber.: 1723.6053 [M + Na]⁺Gef.: 1723.6043 [M + Na]⁺**¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):**

δ = 1.13 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.94 (s, 3 H, CH₃), 1.96 (s, 3 H, CH₃), 1.98 (s, 3 H, CH₃),
 1.99 (s, 3 H, CH₃), 2.00 (s, 3 H, CH₃), 2.02 (s, 3 H, CH₃), 2.02 (s, 3 H, CH₃), 2.08 (s,
 3 H, CH₃), 2.11 (s, 3 H, CH₃), 2.12 (s, 3 H, CH₃), 2.13 (s, 3 H, CH₃), 2.15 (s, 3 H,
 CH₃), 3.34 (s, 3 H, OCH₃), 3.39 (dd, 1 H, $J_{H4a,H3a} = 9.0$, $J_{H4a,H5a} = 9.9$, H4a), 3.48 (dd,
 1 H, $J_{H2a,H1a} = 3.7$, $J_{H2a,H3a} = 9.6$, H2a), 3.51 - 3.67 (m, 6 H, 4xH5, 2xH6), 3.72 (dd,
 1 H, $J_{H4,H3} = 9.4$, $J_{H4,H5} = 9.6$, H4b, c, d oder e), 3.75 (m, H5), 3.75 (dd, 1 H,
 $J_{H4,H3} = 9.4$, $J_{H4,H5} = 9.4$, H4b, c, d oder e), 3.76 (dd, 1 H, $J_{H4,H3} = 9.4$, $J_{H4,H5} = 9.4$,
 H4b, c, d oder e), 3.95 (dd, 1 H, $J_{H3a,H2a} = 9.5$, $J_{H3a,H4a} = 9.0$, H3a), 3.99 - 4.15 (m,
 6 H, 6xH6), 4.25 (dd, 1 H, $J_{H6',H5} = 4.8$, $J_{H6',H6} = 12.4$, H6'), 4.40 (dd, 1 H, $J_{H6,H5} = 1.9$,
 $J_{H6,H6} = 12.0$, H6), 4.44 (d, 1 H, $J_{H1,H2} = 7.9$, H1b, c, d oder e), 4.45 (d, 1 H,
 $J_{H1,H2} = 7.9$, H1b, c, d oder e), 4.48 (d, 1 H, $J_{H1,H2} = 8.0$, H1b, c, d oder e), 4.51 (d,
 1 H, $J_{PhCH_2} = 12.4$, PhCH₂), 4.55 (d, 1 H, $J_{H1a,H2a} = 3.6$, H1a), 4.63 (d, 1 H,
 $J_{PhCH_2} = 12.2$, PhCH₂), 4.77 (d, 1 H, $J_{PhCH_2} = 12.4$, PhCH₂), 4.78 (d, 1 H,
 $J_{PhCH_2} = 10.9$, PhCH₂), 4.82 (dd, 1 H, $J_{H2,H1} = 7.9$, $J_{H2,H3} = 9.1$, H2b, c, d oder e), 4.84
 (dd, 1 H, $J_{H2,H1} = 8.1$, $J_{H2,H3} = 9.3$, H2b, c, d oder e), 4.85 (d, 1 H, $J_{PhCH_2} = 11.0$,
 PhCH₂), 4.85 (dd, 1 H, $J_{H2,H1} = 7.9$, $J_{H2,H3} = 9.5$, H2b, c, d oder e), 4.91 (dd, 1 H,
 $J_{H2,H1} = 7.9$, $J_{H2,H3} = 9.3$, H2b, c, d oder e), 4.96 (d, 1 H, $J_{PhCH_2} = 10.9$, PhCH₂), 5.06
 (dd, 1 H, $J_{H4e,H3e} = 9.3$, $J_{H4e,H5e} = 9.9$, H4e), 5.09 (dd, 1 H, $J_{H3,H2} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.4$,
 H3b, c, d oder e), 5.10 (dd, 1 H, $J_{H3,H2} = 9.3$, $J_{H3,H4} = 9.3$, H3b, c, d oder e), 5.12 (dd,
 1 H, $J_{H3,H2} = 9.4$, $J_{H3,H4} = 9.3$, H3b, c, d oder e), 5.17 (dd, 1 H, $J_{H3,H2} = 9.4$,
 $J_{H3,H4} = 9.4$, H3b, c, d oder e), 7.22 - 7.38 (m, 15H, Ar-H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

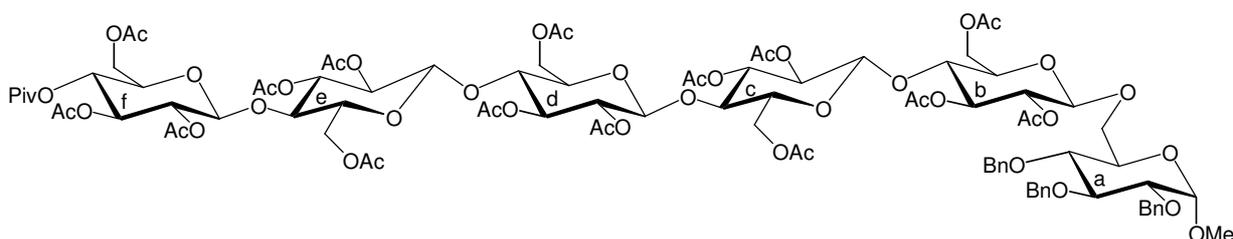
δ = 20.40, 20.40, 20.40, 20.54, 20.55, 20.55, 20.66, 20.66, 20.66, 20.79, 20.79, 20.79
 (12 x OCOCH₃), 26.72 (OCOC(CH₃)₃), 38.81 (OCOC(CH₃)₃), 55.51 (OCH₃), 61.85,
 61.85, 61.94, 62.23 (4 x C6, C6b, C6c, C6d, C6e), 67.41 (C6a), 67.94, 68.31, 68.69,

5.3 Synthese der Verbindungen

69.79, 71.51, 71.74, 71.74, 71.91, 72.38, 72.69, 72.79, 72.87, 72.87, 75.69, 76.36, 76.73, 77.66, 79.97, 80.14, 81.92 (20 x Kohlenhydrat C), 73.36, 74.91, 75.24 (3 x PhCH₂), 98.11 (C1a), 100.52, 100.62, 100.83 (4 x C1, C1b, C1c, C1d, C1e), 127.51 - 128.43 (15 x Ph), 138.15, 138.23, 138.65 (3 x C_{qu.}, Ph), 169.18, 169.18, 169.18, 169.73, 169.73, 169.73, 169.87, 169.92, 169.92, 170.14, 170.14, 170.19 (12 x OCOCH₃), 175.28 (OCOC(CH₃)₃).

Methyl-6-O-(4-O-(4-O-(4-O-(4-O-(2,3,6-tri-O-acetyl-4-O-pivaloyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,4-tri-O-benzyl-α-D-glucopyranosid (259)

Die Glycosylkomponente **41** und die Alkoholkomponente **238** werden nach der allgemeinen Glycosidierungsvorschrift nach *Koenigs-Knorr* umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufreinigung erfolgt mit CH/EE 1/2.



Ausbeute: 25%, farbloser Feststoff.

C₉₁H₁₁₇O₄₅ (1930.876 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 2011.6898 [M + Na]⁺

Gef.: 2011.6877 [M + Na]⁺

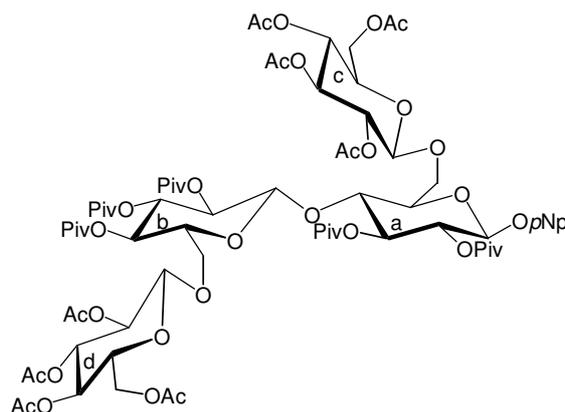
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ = 1.13 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.91 (s, 3H, CH₃), 1.94 (s, 3H, CH₃), 1.95 (s, 3H, CH₃), 1.96 (s, 3H, CH₃), 1.98 (s, 3 H, CH₃), 1.99 (s, 3H, CH₃), 2.00 (s, 3H, CH₃), 2.02 (s, 3H, CH₃), 2.02 (s, 3H, CH₃), 2.04 (s, 3H, CH₃), 2.08 (s, 3H, CH₃), 2.11 (s, 3H, CH₃), 2.12 (s, 3H, CH₃), 2.13 (s, 3H, CH₃), 2.15 (s, 3H, CH₃), 3.34 (s, 3H, OCH₃), 3.48 - 3.67 (m, 9H, H₄, H₂, 4xH₅, 3xH₆), 3.74 (dd, 1H, $J_{H_4,H_3} = 9.4$, $J_{H_4,H_5} = 9.6$, H₄), 3.76 (m, 2H, 2xH₅), 3.76-3.79 (m, 3H, 3xH₄), 3.97 (dd, 1 H, $J_{H_{3a},H_{2a}} = 9.5$, $J_{H_{3a},H_{4a}} = 9.0$, H_{3a}), 3.99 - 4.14 (m, 7H, 7xH₆), 4.29-4.36 (m, 2H, 2xH₆), 4.45 (d, 1H, $J_{H_1,H_2} = 8.0$, H₁), 4.45 (d, 1H, $J_{H_1,H_2} = 8.0$, H₁), 4.48 (d, 1H, $J_{H_1,H_2} = 8.0$, H₁), 4.48 (d, 1H, $J_{H_1,H_2} = 8.0$, H₁), 4.51 (d, 1 H, $J_{PhCH_2} = 12.4$, PhCH₂), 4.57 (d, 1 H, $J_{H_{1a},H_{2a}} = 3.6$, H_{1a}), 4.62 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 12.2$, PhCH₂), 4.74 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 12.4$, PhCH₂), 4.79 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.0$, PhCH₂), 4.82 (dd, 1H, $J_{H_2,H_1} = 8.0$, $J_{H_2,H_3} = 9.1$, H₂), 4.84 (dd, 1H, $J_{H_2,H_1} = 8.0$, $J_{H_2,H_3} = 9.3$, H₂), 4.85 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.0$, PhCH₂), 4.85-4.90 (m, 3H, 3xH₂), 4.96 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.0$, PhCH₂), 5.06-5-14 (m, 6H, 5xH₃, H₄), 7.20 - 7.37 (m, 15H, Ar-H).

4-Nitrophenyl-4-O-(2,3,4-tri-O-pivaloyl-6-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-pivaloyl-6-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosid (260)

Die Glycosylkomponente **46** und die Alkoholkomponente **126** werden nach der allgemeinen Glycosidierungsvorschrift nach *Koenigs-Knorr* umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufreinigung erfolgt mit CH/EE 1/1.

5.3 Synthese der Verbindungen



Ausbeute: 37%, farbloser Feststoff.

$C_{71}H_{101}NO_{36}$ (1544.547 g/mol)

Ber.: C 55.21% H 6.59% N 0.91%

Gef.: C 55.06% H 6.67% N 0.97%

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1566.6001 [M + Na]⁺

Gef.: 1566.5987 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ = 1.12 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.13 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.16 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.17 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.19 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.98 (s, 3 H, CH₃), 2.00 (s, 3 H, CH₃), 2.02 (s, 3 H, CH₃), 2.02 (s, 3 H, CH₃), 2.03 (s, 3 H, CH₃), 2.03 (s, 3 H, CH₃), 2.06 (s, 3 H, CH₃), 2.08 (s, 3 H, CH₃), 3.56 (ddd, 1 H, $J_{H5,H4} = 9.6$, $J_{H5,H6} = 2.6$, $J_{H5,H6'} = 4.8$, H5), 3.63 - 3.82 (m, 5 H, 3xH5, H4a, H4b), 3.89 (dd, 1 H, $J_{H6,H5} = 3.8$, $J_{H6,H6'} = 10.1$, H6), 3.96 (dd, 1 H, $J_{H6,H5} = 1.8$, $J_{H6,H6'} = 9.9$, H6), 4.02 - 4.19 (m, 4H, 4xH6), 4.22 - 4.32 (m, 2H, 2xH6), 4.38 (d, 1 H, $J_{H1a,H2a} = 7.4$, H1a), 4.46 (d, 1 H, $J_{H1,H2} = 7.9$, H1), 4.52 (d, 1 H, $J_{H1,H2} = 7.9$, H1), 4.61 (d, 1 H, $J_{H1,H2} = 7.9$, H1), 4.76 - 4.98 (m, 4H, 4xH2), 5.00 - 5.32 (m, 6H, 4xH3, H4c, H4d), 7.00-7.08 (m, 2H, arom. H), 8.12-8.18 (m, 2H, arom. H).

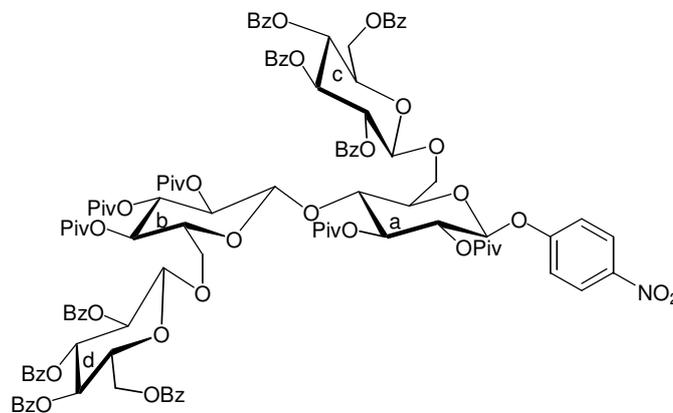
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ = 20.51, 20.61, 20.61, 20.64, 20.64, 20.76, 20.76 (8 x OCOCH₃), 26.74, 26.74, 26.93, 27.15, 27.15 (5 x OCOC(CH₃)₃), 38.21, 38.44, 38.57, 38.72, 38.84 (5 x

OCOC(CH₃)₃), 61.56, 61.61, 61.80, 61.85 (4 x C6), 67.95, 68.29, 69.99, 71.00, 71.20, 71.63, 71.69, 71.95, 72.65, 72.75, 73.50, 74.56, 76.22, 76.46, 76.91, 77.20 (16 x Kohlenhydrat C), 100.75, 100.94, 101.06, 101.48 (4 x C1), 116.98, 118.27, 125.19, 125.76 (4 x CH, pNp), 141.81, 151.10 (2 x C_{qu.}, pNp), 169.25, 169.28, 169.58, 169.71, 169.92, 170.19, 170.29, 170.42, 170.46 (8 x OCOC(CH₃)₃), 175.28, 175.41, 175.63, 175.95, 176.19, (5 x OCOC(CH₃)₃).

4-Nitrophenyl-4-O-(2,3,4-tri-O-pivaloyl-6-O-(2,3,4,6-tetra-O-benzoyl-β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-pivaloyl-6-O-(2,3,4,6-tetra-O-benzoyl-β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosid (261)

Die Glycosylkomponente **242** und die Alkoholkomponente **126** werden nach der allgemeinen Glycosidierungsvorschrift nach *Koenigs-Knorr* umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufreinigung erfolgt mit CH/EE 3/1.



Ausbeute: 44%, farbloser Feststoff.

C₁₁₁H₁₁₇NO₃₆ (2041.102 g/mol)

Ber.: C 65.32% H 5.78% N 0.69%

Gef.: C 65.17% H 5.68% N 0.76%

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 2062.7253 [M + Na]⁺

Gef.: 2062.7240 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

5.3 Synthese der Verbindungen

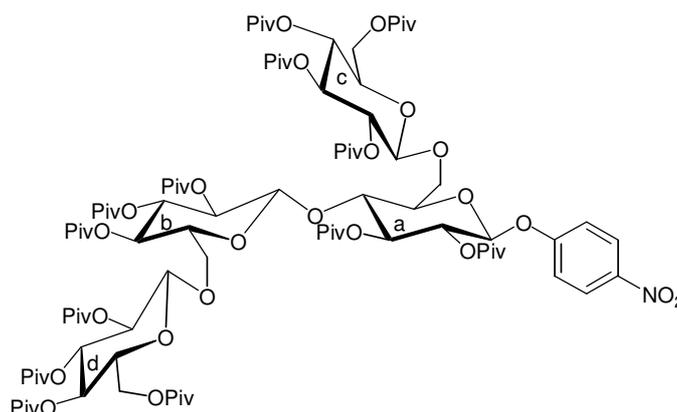
δ = 1.08 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.11 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.14 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.16 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.17 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 3.37 (ddd, 1 H, $J_{H5,H4} = 9.6$, $J_{H5,H6} = 2.6$, $J_{H5,H6'} = 4.8$, H5), 3.45 - 3.72 (m, 5 H, 3xH5, H4a, H4b), 3.77 (dd, 1 H, $J_{H6,H5} = 3.8$, $J_{H6,H6'} = 10.1$, H6), 3.79 (dd, 1 H, $J_{H6,H5} = 1.8$, $J_{H6,H6'} = 9.9$, H6), 3.88 - 4.02 (m, 4 H, 4xH6), 4.05 - 4.23 (m, 2H, 2xH6), 4.28 (d, 1 H, $J_{H1a,H2a} = 7.4$, H1a), 4.34 (d, 1 H, $J_{H1,H2} = 8.0$, H1), 4.38 (d, 1 H, $J_{H1,H2} = 8.0$, H1), 4.50 (d, 1 H, $J_{H1,H2} = 7.9$, H1), 4.62 - 4.75 (m, 4 H, 4xH2), 4.89 - 5.20 (m, 6 H, 4xH3, H4c, H4d), 7.00-28 (m, 44 H, arom. H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ = 26.41, 26.65, 26.65, 26.91, 27.13 (5 x OCOC(CH₃)₃), 38.31, 38.54, 38.76, 38.89, 38.97 (5 x OCOC(CH₃)₃), 63.15, 63.29, 64.21, 64.37 (4 x C6), 69.21, 69.38, 69.55, 70.26, 70.51, 71.57, 71.68, 71.79, 72.04, 72.41, 72.55, 73.71, 73.93, 74.60, 75.85, 76.39 (16 x Kohlenhydrat C), 100.30, 100.66, 101.19, 101.19 (4 x C1), 117.68 - 129.80 (40 x Ph, 4 x CH, *p*Np), 132.78, 133.14, 133.24, 133.24, 133.38, 133.38, 133.49, 133.49 (8 x C_{qu.}, Ph (benzoyl)), 141.91, 150.80 (2 x C_{qu.}, *p*Np), 165.01, 165.19, 165.19, 165.49, 165.49, 165.73, 166.00, 166.11 (8 x OCOPh), 175.45, 175.61, 175.88, 175.98, 176.15 (5 x OCOC(CH₃)₃).

4-Nitrophenyl-4-O-(2,3,4-tri-O-pivaloyl-6-O-(2,3,4,6-tetra-O-pivaloyl- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-pivaloyl-6-O-(2,3,4,6-tetra-O-pivaloyl- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosid (262)

Die Glycosylkomponente **243** und die Alkoholkomponente **126** werden nach der allgemeinen Glycosidierungsvorschrift nach *Koenigs-Knorr* umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufreinigung erfolgt mit CH/EE 2/1.



Ausbeute: 24%, farbloser Feststoff.

$C_{95}H_{149}NO_{36}$ (1881.185 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1902.9757 [M + Na]⁺

Gef.: 1902.9743 [M + Na]⁺

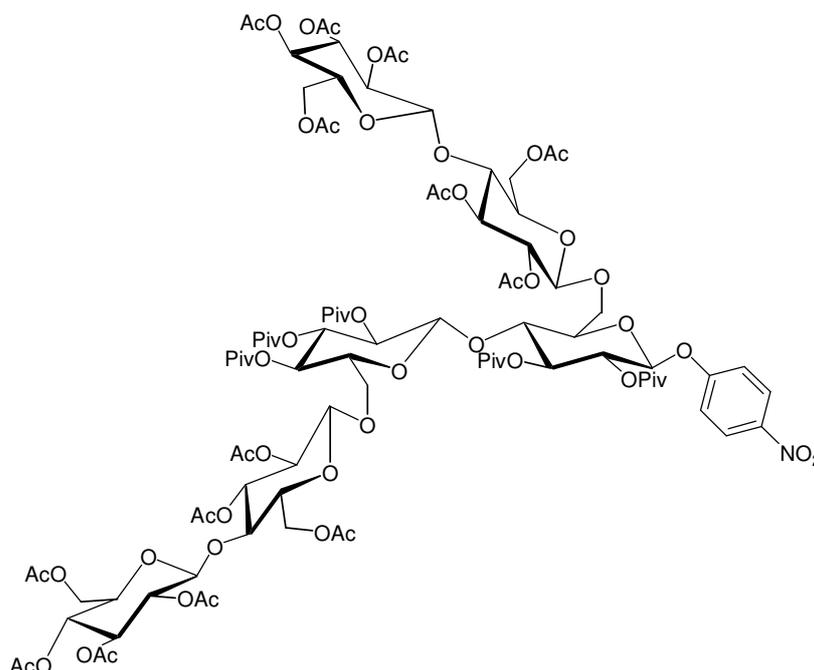
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ = 1.10 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.12 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.12 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.13 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.15 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.15 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.17 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.18 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.19 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.20 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.20 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.22 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.22 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 3.60 - 4.32 (m, Kohlenhydrat-H), 4.36 (d, 1 H, $J_{H1a,H2a}$ = 7.4, H1a), 4.46 (d, 1 H, $J_{H1,H2}$ = 8.0, H1), 4.54 (d, 1 H, $J_{H1,H2}$ = 8.0, H1), 4.60 (d, 1 H, $J_{H1,H2}$ = 8.0, H1), 4.76 - 5.32 (m, Kohlenhydrat-H), 7.00-7.08 (m, 2H, arom. H), 8.12-8.18 (m, 2H, arom. H).

5.3 Synthese der Verbindungen

4-Nitrophenyl-4-O-(2,3,4-tri-O-pivaloyl-6-O-(4-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)- β -D-gluco-pyranosyl)-2,3-di-O-pivaloyl-6-O-(4-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-gluco-pyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosid (263)

Die Glycosylkomponente **47** und die Alkoholkomponente **126** werden nach der allgemeinen Glycosidierungsvorschrift nach *Koenigs-Knorr* umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufreinigung erfolgt mit CH/EE 1/2.



Ausbeute: 22%, farbloser Feststoff.

$C_{95}H_{133}NO_{52}$ (2121.048 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 2142.7691 [M + Na]⁺

Gef.: 2142.7668 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ = 1.12 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.13 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.16 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.17 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.19 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.94 (s, 3 H, CH₃), 1.95 (s, 3 H, CH₃), 1.95 (s, 3 H,

CH₃), 1.97 (s, 3 H, CH₃), 1.98 (s, 3 H, CH₃), 2.00 (s, 3 H, CH₃), 2.01 (s, 3 H, CH₃), 2.02 (s, 3 H, CH₃), 2.05 (s, 3 H, CH₃), 2.07 (s, 3 H, CH₃), 2.10 (s, 3 H, CH₃), 2.13 (s, 3 H, CH₃), 2.13 (s, 3 H, CH₃), 2.14 (s, 3 H, CH₃), 3.50 - 3.90 (m, 10 H, 4xH5, 4xH4, 2xH6), 4.02 - 4.40 (m, 10 H, 10xH6), 4.50 - 5.20 (m, 20 H, 6xH1, 6xH2, 6xH3, 2xH4), 7.00-7.08 (m, 2H, arom. H), 8.12-8.18 (m, 2H, arom. H).

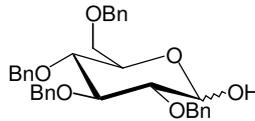
¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆):

δ = 20.51 - 20.84 (14 x OCOCH₃), 26.46, 26.65, 26.65, 26.93, 27.16 (5 x OCOC(CH₃)₃), 38.41, 38.61, 38.72, 38.88, 38.96 (5 x OCOC(CH₃)₃), 60.38, 60.38, 62.09, 62.21, 62.31, 62.45 (6 x C₆), 64.52, 64.62, 68.25, 68.40, 69.77, 69.09, 69.12, 70.20, 70.64, 72.41, 72.68, 72.96, 72.96, 73.25, 73.60, 73.60, 73.81, 73.91, 74.40, 75.49, 76.81, 76.99, 77.14, 78.64 (24 x Kohlenhydrat C), 101.41, 101.41, 101.66, 101.87, 103.00, 103.42 (6 x C₁), 116.30, 118.61, 125.81, 125.81 (4 x CH, *p*Np), 125.41, 125.96 (2 x C_{qu.}, *p*Np), 169.20 - 170.64 (14 x OCOCH₃), 175.41, 175.59, 175.92, 175.99, 176.14 (5 x OCCOC(CH₃)₃).

4-Nitrophenyl-4-O-(2,3,4-tri-O-pivaloyl-6-O-(4-O-(2,3,4,6-tetra-O-benzoyl-β-D-gluco-pyranosyl)-2,3,6-tri-O-benzoyl-β-D-gluco-pyranosyl)-2,3-di-O-pivaloyl-6-O-(4-O-(2,3,4,6-tetra-O-benzoyl-β-D-gluco-pyranosyl)-2,3,6-tri-O-benzoyl-β-D-gluco-pyranosyl)-β-D-gluco-pyranosid (264)

Die Glycosylkomponente **52** und die Alkoholkomponente **126** werden nach der allgemeinen Glycosidierungsvorschrift nach *Koenigs-Knorr* umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufreinigung erfolgt mit CH/EE 1/1.

Anschließend wird die geschützte Verbindung in einem Acetonitril/Wasser-Gemisch (4/1) gelöst. Es wird auf 0°C abgekühlt und 5.0 Äquivalente Cerammoniumnitrat werden zugegeben. Nach 5 minütigem Rühren wird nach DC-Kontrolle aufgearbeitet. Dazu wird die Lösung mit Chloroform verdünnt und mit ges. Natriumchloridlösung und Wasser gewaschen. Nach Trocknung über Natriumsulfat wird die entschützte Verbindung erhalten. Zur Bestimmung des Anomerenverhältnisses wird entsprechend ein kleiner Anteil nach der **allgemeinen Arbeitsvorschrift A** acetyliert.



Ausbeute: 72%, farbloser Feststoff, $\alpha/\beta = 2.2:1$.

$C_{34}H_{36}O_6$ (540.646 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 563.2410 [M + Na]⁺

Gef.: 563.2402 [M + Na]⁺

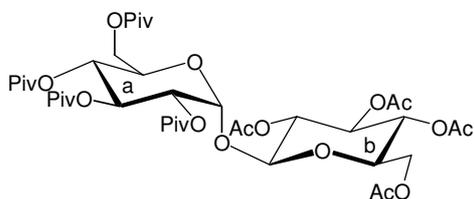
Darstellung der Disaccharide des *Trehalose*-Typus:

Die Glycosylkomponente und die Alkoholkomponente werden nach der allgemeinen Glycosidierungsvorschrift nach *Koenigs-Knorr* bei 0°C umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufreinigung erfolgt mit CH/EE.

5.3 Synthese der Verbindungen

Donor	Akzeptor	Produkt	Verhältnis $\alpha,\beta : \beta,\beta : \alpha,\alpha$	Laufmittel CH/EE
46, 1.5 Äq.	266, 1.0 Äq.	268, 27%	3:1:0	4/1
46, 1.2 Äq.	267, 1.0 Äq.	269, 35%	5:1:0	5/1
46, 2.0 Äq.	267, 1.0 Äq.	269, 30%	4:1:0.5	4/1
242, 1.5 Äq.	204, 1.0 Äq.	273, 33%	2.5:1:0	8/1
242, 1.5 Äq.	266, 1.0 Äq.	275, Spuren	nicht bestimmt	
242, 1.5 Äq.	267, 1.0 Äq.	274, 56%	6:1:0	10/1
242, 2.5 Äq.	267, 1.0 Äq.	274, 36%	4:1:1	10/1
243, 1.5 Äq.	204, 1.0 Äq.	270, 13%	nicht bestimmt	4/1
243, 1.5 Äq.	266, 1.0 Äq.	272, Spuren	nicht bestimmt	
243, 1.5 Äq.	267, 1.0 Äq.	271, 20%	8:1:0	8/1

1-O-(2,3,4,6-Tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,4,6-tetra-O-pivaloyl- α -D-glucopyranosid (268)



$C_{40}H_{62}O_{19}$ (846.909 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 869.3783 [M + Na]⁺

Gef.: 869.3776 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

α,β -Anomer:

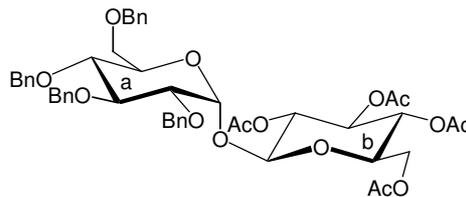
δ (ppm) = 1.10 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.14 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.16 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.19 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.95 (s, 3 H, CH₃), 1.98 (s, 3 H, CH₃), 1.98 (s, 3 H, CH₃), 2.02 (s, 3 H, CH₃), 3.45 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 3.8$, $J_{H2a,H3a} = 9.6$, H2a), 3.59 (dd, 1H, $J_{H5a,H6a} =$

2.0, $J_{H6a,H6'a} = 10.6$, H6a), 3.66 (dd, 1H, $J_{H5a,H6'a} = 8.6$, $J_{H6'a,H6a} = 10.6$, H6'a), 3.67 (dd, 1H, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, $J_{H4a,H5a} = 8.8$, H4a), 3.99 (dd, 1H, $J_{H2a,H3a} = 9.6$, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, H3a), 4.16 (ddd, 1 H, $J_{H5a,H4a} = 8.8$, $J_{H5a,H6a} = 2.0$, $J_{H5a,H6'a} = 8.6$, H5a), 4.23 (ddd, 1 H, $J_{H5b,H4b} = 9.8$, $J_{H5b,H6b} = 2.9$, $J_{H5b,H6'b} = 5.2$, H5b), 4.56 (dd, 1H, $J_{H5b,H6'b} = 5.6$, $J_{H6'b,H6b} = 12.1$, H6'b), 4.69 (dd, 1H, $J_{H5b,H6b} = 2.9$, $J_{H6'b,H6b} = 12.1$, H6'a), 5.21 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 3.8$, H1a), 5.33 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b), 5.69 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, $J_{H2b,H3b} = 9.8$, H2b), 5.78 (dd, 1H, $J_{H3b,H4b} = 9.8$, $J_{H4b,H5b} = 9.8$, H4b), 5.92 (dd, 1H, $J_{H2b,H3b} = 9.8$, $J_{H3b,H4b} = 9.8$, H3b).

β,β -Anomer:

δ (ppm) = 5.04 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, H1a), 5.38 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 7.8$, H1b).

1-O-(2,3,4,6-Tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,4,6-tetra-O-benzyl- α -D-glucopyranosid (269)



$C_{48}H_{54}O_{15}$ (870.933 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 893.3360 [M + Na]⁺

Gef.: 893.3347 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

α,β -Anomer:

δ (ppm) = 1.93 (s, 3 H, CH₃), 1.96 (s, 3 H, CH₃), 1.98 (s, 3 H, CH₃), 2.00 (s, 3 H, CH₃), 3.46 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 3.4$, $J_{H2a,H3a} = 9.6$, H2a), 3.64 (dd, 1H, $J_{H5a,H6a} = 1.8$, $J_{H6a,H6'a} = 10.6$, H6a), 3.66 (dd, 1H, $J_{H5a,H6'a} = 8.8$, $J_{H6'a,H6a} = 10.6$, H6'a), 3.69 (dd, 1H, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, $J_{H4a,H5a} = 8.8$, H4a), 3.96 (dd, 1H, $J_{H2a,H3a} = 9.6$, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, H3a), 4.08 (ddd, 1 H, $J_{H5a,H4a} = 8.8$, $J_{H5a,H6a} = 1.8$, $J_{H5a,H6'a} = 8.8$, H5a), 4.19 (ddd, 1 H,

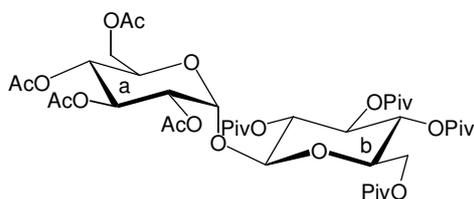
5.3 Synthese der Verbindungen

$J_{H5b,H4b} = 9.7$, $J_{H5b,H6b} = 2.9$, $J_{H5b,H6'b} = 5.2$, H5b), 4.29 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.2$ Hz, PhCH₂), 4.48 (dd, 1H, $J_{H5b,H6'b} = 5.6$, $J_{H6'b,H6b} = 12.1$, H6'b), 4.52 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.0$ Hz, PhCH₂), 4.58 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.8$ Hz, PhCH₂), 4.63 (dd, 1H, $J_{H5b,H6b} = 2.9$, $J_{H6'b,H6b} = 12.1$, H6'a), 4.68 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.8$ Hz, PhCH₂), 4.73 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 12.2$ Hz, PhCH₂), 4.76 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.0$ Hz, PhCH₂), 4.82 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 12.2$ Hz, PhCH₂), 4.87 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.0$ Hz, PhCH₂), 5.11 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 3.3$, H1a), 5.18 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b), 5.68 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, $J_{H2b,H3b} = 9.8$, H2b), 5.74 (dd, 1H, $J_{H3b,H4b} = 9.8$, $J_{H4b,H5b} = 9.7$, H4b), 5.99 (dd, 1H, $J_{H2b,H3b} = 9.8$, $J_{H3b,H4b} = 9.8$, H3b), 7.16-7.70 (m, 20H, Ar-H).

β,β-Anomer:

δ (ppm) = 4.96 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 7.8$, H1a), 5.37 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 7.8$, H1b).

1-O-(2,3,4,6-Tetra-O-pivaloyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,4,6-tetra-O-acetyl-α-D-glucopyranosid (270)



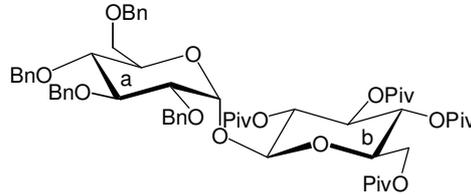
C₄₀H₆₂O₁₉ (846.909 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 869.3783 [M + Na]⁺

Gef.: 869.3776 [M + Na]⁺

1-O-(2,3,4,6-Tetra-O-pivaloyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,4,6-tetra-O-benzyl- α -D-glucopyranosid (271)



$C_{60}H_{78}O_{15}$ (1039.252 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1061.5238 [M + Na]⁺

Gef.: 1061.5229 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

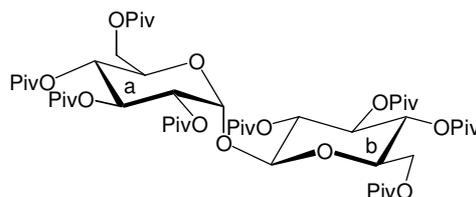
α, β -Anomer:

δ (ppm) = 1.13 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.15 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.16 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.19 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 3.51-4.86 (m, Kohlenhydrat-H), 4.22-4.80 (m, PhCH₂), 5.12 (d, 1H, $J_{H1a, H2a} = 3.8$, H1a), 5.23 (d, 1H, $J_{H1b, H2b} = 8.0$, H1b), 5.66-6.00 (m, Kohlenhydrat-H), 7.12-7.78 (m, 20H, Ar-H).

β, β -Anomer:

δ (ppm) = 4.96 (d, 1H, $J_{H1a, H2a} = 8.0$, H1a), 5.38 (d, 1H, $J_{H1b, H2b} = 8.0$, H1b).

1-O-(2,3,4,6-Tetra-O-pivaloyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,4,6-tetra-O-pivaloyl- α -D-glucopyranosid (272)



5.3 Synthese der Verbindungen

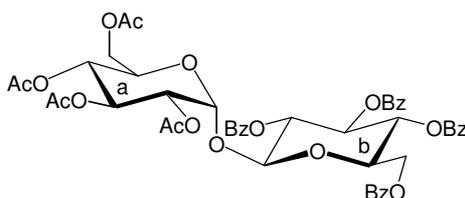
$C_{52}H_{86}O_{19}$ (1015.228 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1037.5661 [M + Na]⁺

Gef.: 1037.5647 [M + Na]⁺

1-O-(2,3,4,6-Tetra-O-benzoyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,4,6-tetra-O-acetyl-α-D-glucopyranosid (273)



$C_{48}H_{46}O_{19}$ (926.867 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 949.8572 [M + Na]⁺

Gef.: 949.8561 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

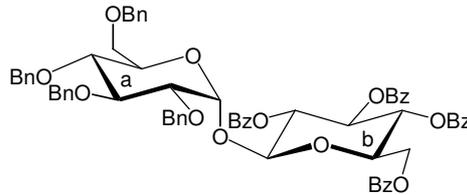
α,β-Anomer:

δ (ppm) = 1.93 (s, 3 H, CH₃), 1.96 (s, 3 H, CH₃), 1.98 (s, 3 H, CH₃), 2.00 (s, 3 H, CH₃), 3.46 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 3.4$, $J_{H2a,H3a} = 9.6$, H2a), 3.54 (dd, 1H, $J_{H5a,H6a} = 1.8$, $J_{H6a,H6'a} = 10.6$, H6a), 3.61 (dd, 1H, $J_{H5a,H6'a} = 8.8$, $J_{H6'a,H6a} = 10.6$, H6'a), 3.62 (dd, 1H, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, $J_{H4a,H5a} = 8.8$, H4a), 3.89 (dd, 1H, $J_{H2a,H3a} = 9.6$, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, H3a), 4.01 (ddd, 1 H, $J_{H5a,H4a} = 8.8$, $J_{H5a,H6a} = 1.8$, $J_{H5a,H6'a} = 8.8$, H5a), 4.12 (ddd, 1 H, $J_{H5b,H4b} = 9.7$, $J_{H5b,H6b} = 2.9$, $J_{H5b,H6'b} = 5.2$, H5b), 4.44 (dd, 1H, $J_{H5b,H6'b} = 5.6$, $J_{H6'b,H6b} = 12.1$, H6'b), 4.55 (dd, 1H, $J_{H5b,H6b} = 2.9$, $J_{H6'b,H6b} = 12.1$, H6'a), 4.98 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 3.4$, H1a), 5.10 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b), 5.62 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, $J_{H2b,H3b} = 9.8$, H2b), 5.70 (dd, 1H, $J_{H3b,H4b} = 9.8$, $J_{H4b,H5b} = 9.7$, H4b), 5.89 (dd, 1H, $J_{H2b,H3b} = 9.8$, $J_{H3b,H4b} = 9.8$, H3b), 7.02-7.78 (m, 20H, Ar-H).

β,β -Anomer:

δ (ppm) = 4.90 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, H1a), 5.23 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 7.8$, H1b).

1-O-(2,3,4,6-Tetra-O-benzoyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,4,6-tetra-O-benzyl- α -D-glucopyranosid (274)



$C_{68}H_{62}O_{15}$ (1119.211 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1141.3986 [M + Na]⁺

Gef.: 1141.3975 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

α,β -Anomer:

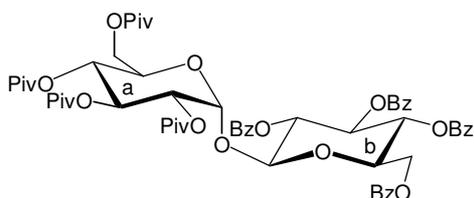
δ (ppm) = 3.43 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 3.3$, $J_{H2a,H3a} = 9.6$, H2a), 3.56 (dd, 1H, $J_{H5a,H6a} = 1.7$, $J_{H6a,H6'a} = 10.6$, H6a), 3.66 (dd, 1H, $J_{H5a,H6'a} = 8.6$, $J_{H6'a,H6a} = 10.6$, H6'a), 3.67 (dd, 1H, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, $J_{H4a,H5a} = 8.8$, H4a), 3.96 (dd, 1H, $J_{H2a,H3a} = 9.6$, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, H3a), 4.08 (ddd, 1H, $J_{H5a,H4a} = 8.8$, $J_{H5a,H6a} = 1.7$, $J_{H5a,H6'a} = 8.6$, H5a), 4.19 (ddd, 1H, $J_{H5b,H4b} = 9.7$, $J_{H5b,H6b} = 2.9$, $J_{H5b,H6'b} = 5.2$, H5b), 4.27 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.2$ Hz, PhCH₂), 4.48 (dd, 1H, $J_{H5b,H6'b} = 5.6$, $J_{H6'b,H6b} = 12.1$, H6'b), 4.52 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.0$ Hz, PhCH₂), 4.58 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.8$ Hz, PhCH₂), 4.63 (dd, 1H, $J_{H5b,H6b} = 2.9$, $J_{H6'b,H6b} = 12.1$, H6'a), 4.68 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.8$ Hz, PhCH₂), 4.72 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 12.2$ Hz, PhCH₂), 4.75 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.0$ Hz, PhCH₂), 4.82 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 12.2$ Hz, PhCH₂), 4.87 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.0$ Hz, PhCH₂), 5.09 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 3.3$, H1a), 5.13 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b), 5.66 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, $J_{H2b,H3b} = 9.8$, H2b), 5.71 (dd, 1H, $J_{H3b,H4b} = 9.7$, $J_{H4b,H5b} = 9.7$, H4b), 5.96 (dd, 1H, $J_{H2b,H3b} = 9.7$, $J_{H3b,H4b} = 9.8$, H3b), 7.00-8.05 (m, 40H, Ar-H).

5.3 Synthese der Verbindungen

β,β -Anomer:

δ (ppm) = 4.89 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 7.6$, H1a), 5.33 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 7.8$, H1b).

1-O-(2,3,4,6-Tetra-O-benzoyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,4,6-tetra-O-pivaloyl- α -D-glucopyranosid (275)



$C_{60}H_{70}O_{19}$ (1095.186 g/mol)

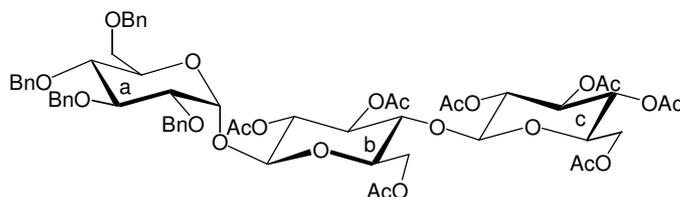
Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1117.4409 [M + Na]⁺

Gef.: 1117.4398 [M + Na]⁺

1-O-(4-O-(2,3,4,6-Tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,4,6-tetra-O-benzyl- α -D-glucopyranosid (276)

Die Glycosylkomponente **47** und die Alkoholkomponente **267** werden nach der allgemeinen Glycosidierungsvorschrift nach *Koenigs-Knorr* bei 0°C umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufreinigung erfolgt mit CH/EE 3/1.



Ausbeute: 25%, farbloser Feststoff.

$C_{60}H_{70}O_{23}$ (1159.184 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):Ber.: 1181.4206 [M + Na]⁺Gef.: 1181.4189 [M + Na]⁺**¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):** α,β -Anomer:

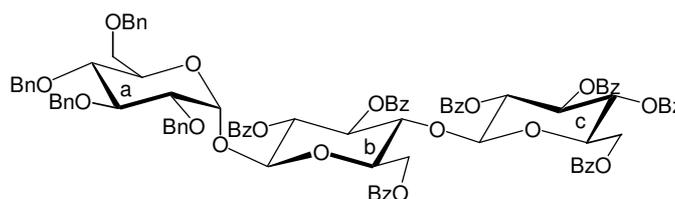
δ (ppm) = 1.93 (s, 3 H, CH₃), 1.95 (s, 3 H, CH₃), 1.97 (s, 3 H, CH₃), 1.98 (s, 3 H, CH₃), 2.00 (s, 3 H, CH₃), 2.00 (s, 3 H, CH₃), 2.03 (s, 3 H, CH₃), 3.36-4.96 (m, Kohlenhydrat-H), 4.20-4.77 (m, PhCH₂), 5.05 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 3.6$, H1a), 5.21 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b), 5.60-5.94 (m, Kohlenhydrat-H), 7.20-7.80 (m, 20H, Ar-H).

 β,β -Anomer:

δ (ppm) = 5.01 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, H1a), 5.30 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b).

1-O-(4-O-(2,3,4,6-Tetra-O-benzoyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-benzoyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,4,6-tetra-O-benzyl- α -D-glucopyranosid (277)

Die Glycosylkomponente **252** und die Alkoholkomponente **267** werden nach der allgemeinen Glycosidierungsvorschrift nach *Koenigs-Knorr* bei 0°C umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufreinigung erfolgt mit CH/EE 5/1.

**Ausbeute:** 25%, farbloser Feststoff.C₉₅H₈₄O₂₃ (1593.670 g/mol)**Exakte Masse (MS-ESI):**Ber.: 1615.5301 [M + Na]⁺Gef.: 1615.5289 [M + Na]⁺**¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):**

5.3 Synthese der Verbindungen

α,β -Anomer:

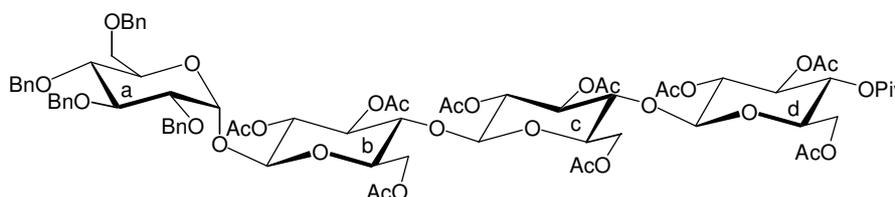
δ (ppm) = 3.27-4.80 (m, Kohlenhydrat-H), 4.17-4.80 (m, PhCH₂), 4.97 (d, 1H, $J_{H1a,H2a}$ = 3.4, H1a), 5.18 (d, 1H, $J_{H1b,H2b}$ = 8.0, H1b), 5.46-5.87 (m, Kohlenhydrat-H), 7.22-7.80 (m, 20H, Ar-H).

β,β -Anomer:

δ (ppm) = 4.78 (d, 1H, $J_{H1a,H2a}$ = 8.0, H1a), 5.21 (d, 1H, $J_{H1b,H2b}$ = 8.0, H1b).

1-O-(4-O-(4-O-(2,3,6-Tri-O-acetyl-4-O-pivaloyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,4,6-tetra-O-benzyl- α -D-glucopyranosid (278)

Die Glycosylkomponente **39** und die Alkoholkomponente **267** werden nach der allgemeinen Glycosidierungsvorschrift nach *Koenigs-Knorr* bei 0°C umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufreinigung erfolgt mit CH/EE 1/1.



Ausbeute: 14%, farbloser Feststoff.

C₇₅H₉₂O₃₁ (1489.514 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1511.5520 [M + Na]⁺

Gef.: 1511.5513 [M + Na]⁺

Die Auswertung des ¹H-NMR-Spektrums erfolgt nur zur Bestimmung des Anomerenverhältnisses.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3):

α,β -Anomer:

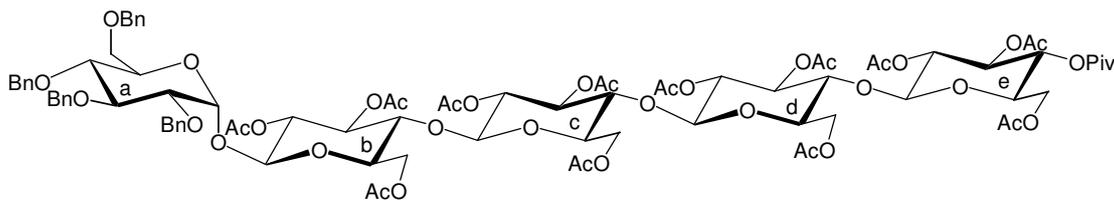
δ (ppm) = 5.12 (d, 1H, $J_{\text{H1a,H2a}} = 3.6$, H1a).

β,β -Anomer:

δ (ppm) = 4.98 (d, 1H, $J_{\text{H1a,H2a}} = 8.0$, H1a).

1-O-(4-O-(4-O-(4-O-(2,3,6-Tri-O-acetyl-4-O-pivaloyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,4,6-tetra-O-benzyl- α -D-glucopyranosid (279)

Die Glycosylkomponente **40** und die Alkoholkomponente **267** werden nach der allgemeinen Glycosidierungsvorschrift nach *Koenigs-Knorr* bei 0°C umgesetzt.



Ausbeute: Spuren.

$\text{C}_{87}\text{H}_{108}\text{O}_{39}$ (1777.765 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

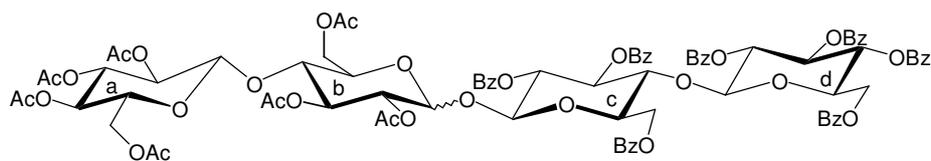
Ber.: 1799.6366 $[\text{M} + \text{Na}]^+$

Gef.: 1799.6345 $[\text{M} + \text{Na}]^+$

1-O-(4-O-(2,3,6-Tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-(4-O-(2,3,4,6-tetra-O-benzoyl- β -D-glucopyranosyl))-2,3,6-tri-O-benzoyl- α/β -D-glucopyranosid (81)

Die Glycosylkomponente **252** und die Alkoholkomponente **205** werden nach der allgemeinen Glycosidierungsvorschrift nach *Koenigs-Knorr* bei 0°C umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufreinigung erfolgt mit CH/EE 1/1.

5.3 Synthese der Verbindungen



Ausbeute: 18%, farbloser Feststoff.

$C_{87}H_{84}O_{35}$ (1689.577 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1711.4691 [M + Na]⁺

Gef.: 1711.4680 [M + Na]⁺

Die Auswertung des ¹H-NMR-Spektrums erfolgt nur zur Bestimmung des Anomerenverhältnisses.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

α,β-Anomer:

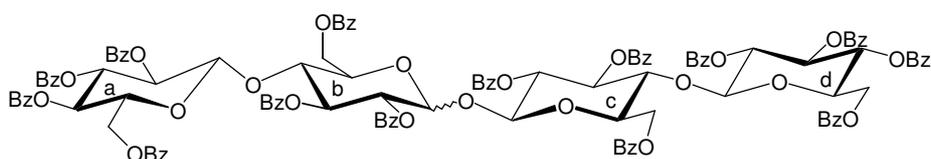
δ (ppm) = 5.02 (d, 1H, $J_{H1b,H2b}$ = 3.4, H1b).

β,β-Anomer:

δ (ppm) = 4.87 (d, 1H, $J_{H1b,H2b}$ = 8.0, H1b).

1-O-(4-O-(2,3,4,6-Tetra-O-benzoyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-benzoyl-β-D-glucopyranosyl)-(4-O-(2,3,4,6-tetra-O-benzoyl-β-D-glucopyranosyl))-2,3,6-tri-O-benzoyl-α/β-D-glucopyranosid (282)

Die Glycosylkomponente **252** und die Alkoholkomponente **280** werden nach der allgemeinen Glycosidierungsvorschrift nach *Koenigs-Knorr* bei 0°C umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufreinigung erfolgt mit CH/EE 3/1.



Ausbeute: 24%, farbloser Feststoff.

$C_{122}H_{98}O_{35}$ (2124.63 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 2145.5786 [M + Na]⁺

Gef.: 2145.5771 [M + Na]⁺

Die Auswertung des ¹H-NMR-Spektrums erfolgt nur zur Bestimmung des Anomerenverhältnisses.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

α,β-Anomer:

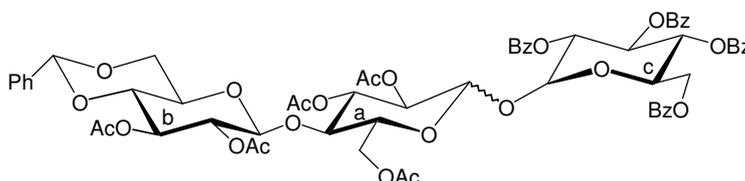
δ (ppm) = 4.99 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 3.5$, H1b).

β,β-Anomer:

δ (ppm) = 4.85 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, H1b).

1-O-(4-O-(2,3-Di-O-acetyl-4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,4,6-tetra-O-benzoyl-α/β-D-glucopyranosid (283)

Die Glycosylkomponente **242** und die Alkoholkomponente **208** werden nach der allgemeinen Glycosidierungsvorschrift nach *Koenigs-Knorr* bei 0°C umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufreinigung erfolgt mit CH/EE 3/1.



Ausbeute: 22%, farbloser Feststoff.

$C_{63}H_{62}O_{25}$ (1219.158 g/mol)

5.3 Synthese der Verbindungen

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1241.3578 [M + Na]⁺

Gef.: 1241.3565 [M + Na]⁺

Die Auswertung des ¹H-NMR-Spektrums erfolgt nur zur Bestimmung des Anomerenverhältnisses.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

α,β-Anomer:

δ (ppm) = 5.16 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 3.3$, H1a).

β,β-Anomer:

δ (ppm) = 5.18 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 8.0$, H1a).

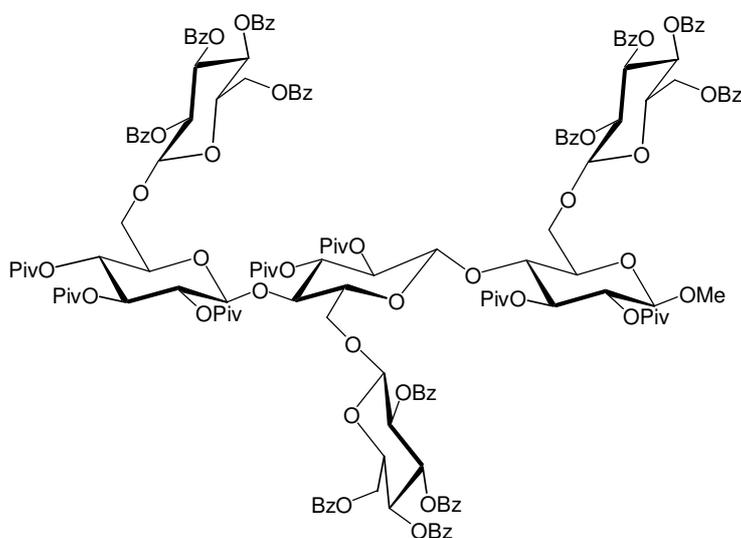
Allgemeine Arbeitsvorschrift für Glycosidierung mit [ZnCO₃]₂[Zn(OH)₂]₃ und ZnBr₂:

Die Alkoholkomponente (1.5 Äquivalente) wird in absolutem Toluol oder absolutem Dichlorethan gelöst und 2 Stunden über gepulverten Molsieb 3Å unter Rückfluss gerührt. Die Glycosylkomponente (1.0 Äquivalente) wird in absolutem Toluol gelöst und mit 1.5 Äquivalenten basischen Zinkcarbonat versetzt. Die Lösung wird filtriert und unter Schutzgas und Lichtausschluss zu der Alkoholkomponente zugegeben. Um die Reaktion zu starten wird ein Tropfen einer 0.01 molaren Zinkbromidlösung in absolutem Dichlormethan zugegeben.

5.3 Synthese der Verbindungen

Methyl-4-O-(4-O-(2,3,4-tri-O-pivaloyl-6-O-(2,3,4,6-tetra-O-benzoyl- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-pivaloyl-6-O-(2,3,4,6-tetra-O-benzoyl- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-pivaloyl-6-O-(2,3,4,6-tetra-O-benzoyl- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosid (287)

Die Glycosylkomponente **242** und die Alkoholkomponente **223** werden nach der allgemeinen Glycosidierungsvorschrift mit $[\text{ZnCO}_3]_2[\text{Zn}(\text{OH})_2]_3$ und ZnBr_2 umgesetzt.



Ausbeute: Spuren.

$\text{C}_{156}\text{H}_{168}\text{O}_{50}$ (2842.973 g/mol)

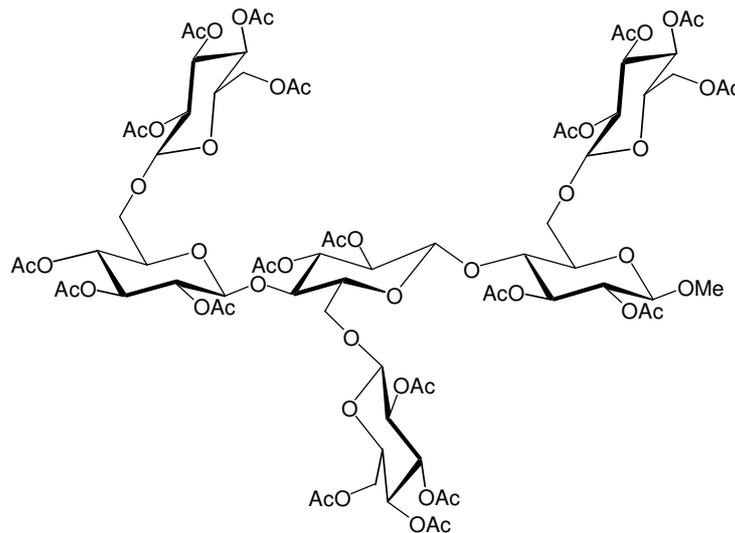
Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 2864.0501 $[\text{M} + \text{Na}]^+$

Gef.: 2864.0489 $[\text{M} + \text{Na}]^+$

Methyl-4-O-(4-O-(2,3,4-tri-O-pivaloyl-6-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-pivaloyl-6-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-pivaloyl-6-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosid (288)

Die Verbindung **287** wird in Methanol aufgenommen und mit einer Spatelspitze Natriummethanolat versetzt. Nach 12 Stunden wird mit saurem Ionenaustauscher neutralisiert, filtriert und eingeeengt. Anschließend wird nach der **allgemeinen Arbeitsvorschrift A** acetyliert. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgt mit CH/EE 1/2.



Ausbeute: Spuren.

$C_{75}H_{102}O_{50}$ (1803.582 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

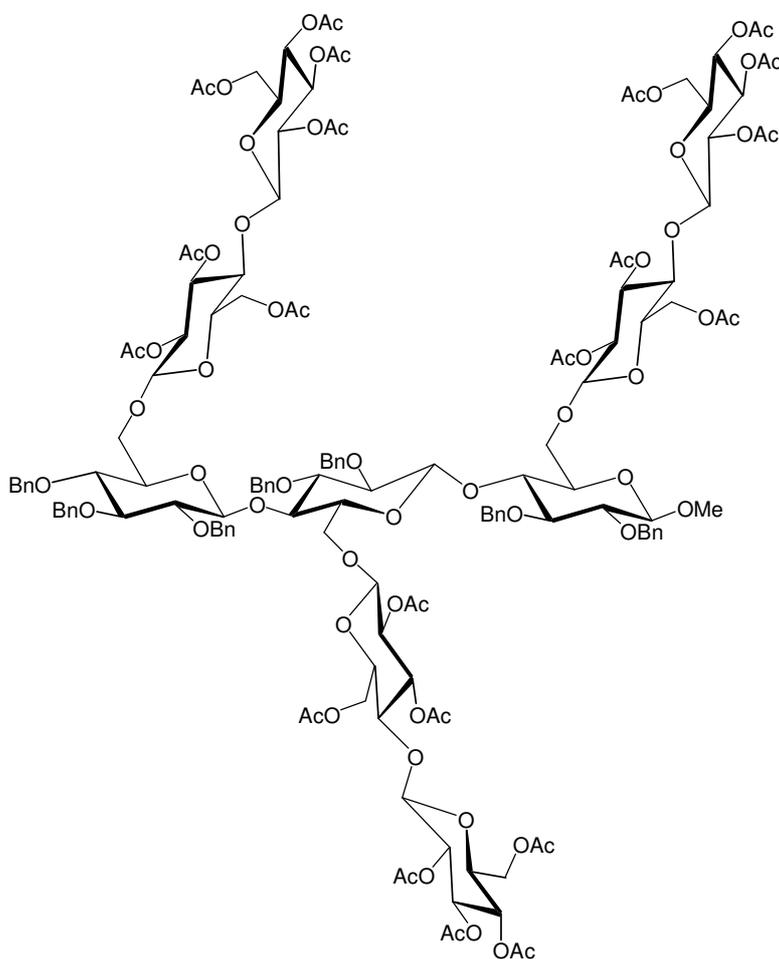
Ber.: 1825.5337 [M + Na]⁺

Gef.: 1825.5328 [M + Na]⁺

5.3 Synthese der Verbindungen

Methyl-4-O-(4-O-(2,3,4-tri-O-benzyl-6-O-(4-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-benzyl-6-O-(4-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-benzyl-6-O-(4-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosid (289)

Die Glycosylkomponente **47** und die Alkoholkomponente **228** werden nach der allgemeinen Glycosidierungsvorschrift mit $[\text{ZnCO}_3]_2[\text{Zn}(\text{OH})_2]_3$ und ZnBr_2 umgesetzt.



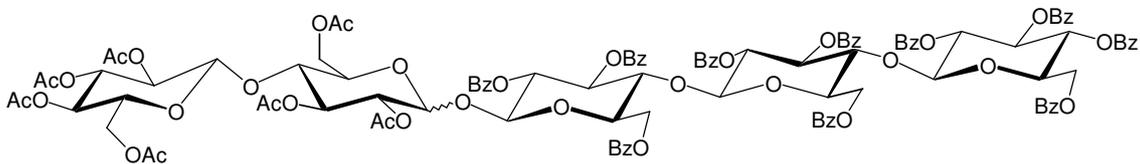
Ausbeute: Spuren.

$\text{C}_{146}\text{H}_{178}\text{O}_{67}$ (3004.935 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):Ber.: 3026.0419 [M + Na]⁺Gef.: 3026.0402 [M + Na]⁺

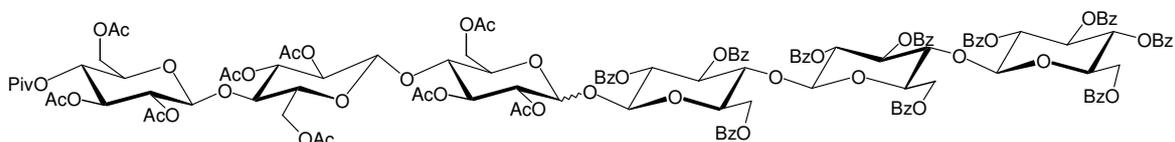
1-O-(4-O-(4-O-(2,3,4,6-Tetra-O-benzoyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-benzoyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-benzoyl-β-D-glucopyranosyl)-4-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl))-2,3,6-tri-O-acetyl-α/β-D-glucopyranosid (290)

Die Glycosylkomponente **284** und die Alkoholkomponente **205** werden nach der allgemeinen Glycosidierungsvorschrift mit [ZnCO₃]₂[Zn(OH)₂]₃ und ZnBr₂ umgesetzt.

**Ausbeute:** Spuren.C₁₁₄H₁₀₆O₄₃ (2164.036 g/mol)**Exakte Masse (MS-ESI):**Ber.: 2185.6006 [M + Na]⁺Gef.: 2185.5991 [M + Na]⁺

1-O-(4-O-(4-O-(2,3,4,6-Tetra-O-benzoyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-benzoyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-benzoyl-β-D-glucopyranosyl)-(4-O-(4-O-(2,3,6-tri-O-acetyl-4-O-pivaloyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl))-2,3,6-tri-O-acetyl-α/β-D-glucopyranosid (291)

Die Glycosylkomponente **284** und die Alkoholkomponente **201** werden nach der allgemeinen Glycosidierungsvorschrift mit [ZnCO₃]₂[Zn(OH)₂]₃ und ZnBr₂ umgesetzt.



5.3 Synthese der Verbindungen

Ausbeute: Spuren.

$C_{129}H_{128}O_{51}$ (2494.366 g/mol)

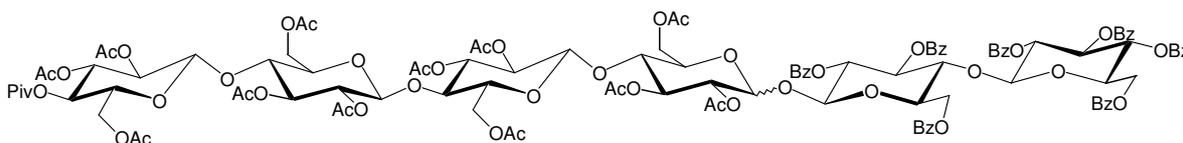
Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 2515.7320 [M + Na]⁺

Gef.: 2515.7312 [M + Na]⁺

1-O-(4-O-(2,3,6-Tetra-O-benzoyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-benzoyl-β-D-glucopyranosyl)-(4-O-(4-O-(4-O-(2,3,6-tri-O-acetyl-4-O-pivaloyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl))-2,3,6-tri-O-acetyl-α/β-D-glucopyranosid (292)

Die Glycosylkomponente **252** und die Alkoholkomponente **202** werden nach der allgemeinen Glycosidierungsvorschrift mit $[ZnCO_3]_2[Zn(OH)_2]_3$ und $ZnBr_2$ umgesetzt.



Ausbeute: Spuren.

$C_{114}H_{122}O_{51}$ (2308.158 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 2329.6851 [M + Na]⁺

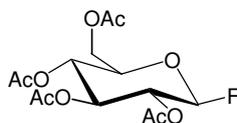
Gef.: 2329.6840 [M + Na]⁺

5.3.14 Exploratorische Glycosidierungsverfahren (zu Kap. 3.11)

2,3,4,6-Tetra-O-acetyl-β-D-glucopyranosylfluorid (293)

10 mmol der 2,3,4,6-Tetra-O-acetyl-α-D-glucopyranosylbromids **46** werden in Acetonitril aufgenommen und mit 3 Äquivalenten Silberfluorids versetzt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach Beendigung der Reaktion wird die

Lösung filtriert und bei vermindertem Druck eingeeengt. Das Rohprodukt wird wenn notwendig an Kieselgel chromatographiert (CH/EE 2/1).



Ausbeute: (75 %), farbloser Feststoff.

$C_{14}H_{19}FO_9$ (350.294 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 373.0911 [M + Na]⁺

Gef.: 373.0901 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 1.94 (s, 3H, CH₃), 1.96 (s, 3H, CH₃), 2.01 (s, 3H, CH₃), 2.04 (s, 3H, CH₃), 4.21 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 2.4$, $J_{H6,H6'} = 12.4$, H6'), 4.26 (ddd, 1H, $J_{H4,H5} = 10.0$, $J_{H5,H6} = 4.6$, $J_{H5,H6'} = 2.4$, H5), 4.31 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 4.6$, $J_{H6,H6'} = 12.4$, H6), 4.98 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 6.8$, $J_{H2,H3} = 9.8$, H2), 5.05 (d, 1H, $J_{H1,H2} = 6.8$, H1), 5.14 (dd, 1H, $J_{H3,H4} = 10.2$, $J_{H4,H5} = 10.0$, H4), 5.40 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.8$, $J_{H3,H4} = 10.2$, H3).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):

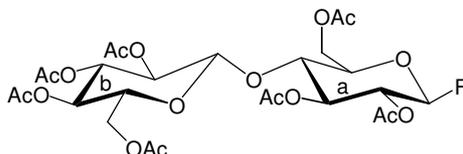
δ = 20.25, 20.31, 20.50, 20.55 (4 x OCOCH₃), 61.00 (C6), 67.15 (C4), 69.57, 69.64, 70.00 (3 x Kohlenhydrat C), 103.61 (C1), 100.71 (CHPh), 169.66, 169.84, 170.00, 170.00 (4 x OCCOCH₃).

4-O-(2,3,4,6-Tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosylfluorid (294)

10 mmol 4-O-(2,3,4,6-Tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- α -D-glucopyranosylbromids **47** werden in Acetonitril aufgenommen und mit 3

5.3 Synthese der Verbindungen

Äquivalenten Silberfluorids versetzt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Lösung filtriert und bei vermindertem Druck eingeeengt. Das Rohprodukt wird wenn notwendig an Kieselgel chromatographiert (CH/EE 1/1).



Ausbeute: (65 %), farbloser Feststoff.

$C_{26}H_{35}FO_{17}$ (638.544 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 661.1756 [M + Na]⁺

Gef.: 661.1746 [M + Na]⁺

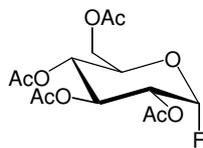
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 1.93 (s, 3H, CH₃), 1.95 (s, 3H, CH₃), 1.98 (s, 3H, CH₃), 2.00 (s, 3H, CH₃), 2.02 (s, 3H, CH₃), 2.07 (s, 3H, CH₃), 2.10 (s, 3H, CH₃), 3.66 (ddd, 1H, $J_{H4a,H5a} = 9.8$, $J_{H5a,H6a} = 4.6$, $J_{H5a,H6'a} = 2.4$, H5a), 3.84 (dd, 1H, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, $J_{H4a,H5a} = 9.8$, H4a), 4.06 (dd, 1H, $J_{H5b,H6b} = 2.0$, $J_{H6b,H6'b} = 12.4$, H6b), 4.17 (dd, 1H, $J_{H5a,H6a} = 4.8$, $J_{H6a,H6'a} = 10.4$, H6a), 4.20 (ddd, 1H, $J_{H4b,H5b} = 9.8$, $J_{H5b,H6b} = 4.6$, $J_{H5b,H6'b} = 2.0$, H5b), 4.37 (dd, 1H, $J_{H5b,H6'b} = 4.6$, $J_{H6b,H6'b} = 12.4$, H6'b), 4.51 (dd, 1H, $J_{H5a,H6'a} = 2.4$, $J_{H6a,H6'a} = 10.4$, H6'a), 4.56 (d, 1H, $J_{H1b,H2b} = 7.8$, H1b), 4.76 (dd, 1H, $J_{H1a,H2a} = 7.2$, $J_{H2a,H3a} = 10.0$, H2a), 4.93 (dd, 1H, $J_{H1b,H2b} = 8.0$, $J_{H2b,H3b} = 9.2$, H2b), 5.06 (dd, 1H, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, $J_{H4b,H5b} = 9.8$, H4b), 5.14 (d, 1H, $J_{H1a,H2a} = 7.2$, H1a), 5.18 (dd, 1H, $J_{H2b,H3b} = 9.2$, $J_{H3b,H4b} = 9.4$, H3b), 5.42 (dd, 1H, $J_{H2a,H3a} = 10.0$, $J_{H3a,H4a} = 9.4$, H3a).

2,3,4,6-Tetra-O-acetyl- α -D-glucopyranosylfluorid (295)

Die Reaktion wird in einem verschlossenen Kunststoffbehältnis durchgeführt. 10 mmol der Pentaacetylglucose **44** werden in 10 mL einer 70 prozentigen Lösung von

Fluorwasserstoff in Pyridin gelöst und 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Lösung mit 30 mL Dichlormethan und 30 mL Wasser verdünnt und dann unter Rühren mit soviel Natriumcarbonat versetzt, bis keine Gasentwicklung mehr zu erkennen ist und der pH-Wert über 7 liegt. Danach werden die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und bei vermindertem Druck eingeeengt. Das Rohprodukt wird wenn notwendig an Kieselgel chromatographiert (CH/EE 2/1).



Ausbeute: (70 %), farbloser Feststoff.

$C_{14}H_{19}FO_9$ (350.294 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 373.0911 [M + Na]⁺

Gef.: 373.0905 [M + Na]⁺

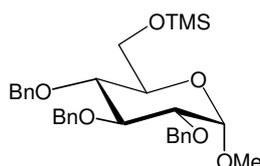
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 1.92 (s, 3H, CH₃), 1.97 (s, 3H, CH₃), 2.02 (s, 3H, CH₃), 2.03 (s, 3H, CH₃), 4.14 (dd, 1H, $J_{H_5,H_6} = 2.4$, $J_{H_6,H_6'} = 12.4$, H6''), 4.23 (ddd, 1H, $J_{H_4,H_5} = 10.0$, $J_{H_5,H_6} = 4.6$, $J_{H_5,H_6'} = 2.4$, H5), 4.27 (dd, 1H, $J_{H_5,H_6} = 4.6$, $J_{H_6,H_6'} = 12.4$, H6), 4.96 (dd, 1H, $J_{H_1,H_2} = 2.8$, $J_{H_2,H_3} = 10.0$, H2), 5.13 (dd, 1H, $J_{H_3,H_4} = 10.2$, $J_{H_4,H_5} = 10.0$, H4), 5.41 (dd, 1H, $J_{H_2,H_3} = 10.0$, $J_{H_3,H_4} = 10.2$, H3), 5.74 (d, 1H, $J_{H_1,H_2} = 2.8$, H1).

Methyl-2,3,4-tri-O-benzyl-6-O-trimethylsilyl- α -D-glucopyranosid (296)

5.3 Synthese der Verbindungen

700 mg (1.5 mmol) des Methyl-2,3,4-tri-*O*-benzyl- α -D-glucopyranosids **238** werden in abs. Dichlormethan gelöst und mit 2 Äquivalenten Trimethylsilylcyanid versetzt. Das Gemisch wird 24 Stunden gerührt. Entstehende Blausäure wird zur Vernichtung im Argonstrom durch ein Natronlauge/Wasserstoffperoxid-Gemisch geleitet. Überschüssiges Trimethylsilylcyanid wird im Hochvakuum entfernt. Das Produkt kann ohne weitere Reinigung verwendet werden.



Ausbeute: quantitativ, gelblicher Sirup.

$C_{31}H_{40}O_6Si$ (536.529 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 559.2492 [M + Na]⁺

Gef.: 559.2478 [M + Na]⁺

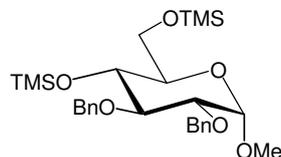
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 0.11 (s, 9H, TMS), 3.38 (s; 3H, OCH₃), 3.54 (dd, 1H, $J_{H_3,H_4} = 9.6$, $J_{H_4,H_5} = 10.0$, H4), 3.54 (dd, 1H, $J_{H_1,H_2} = 3.6$, $J_{H_2,H_3} = 9.6$, H2), 3.82 (ddd, 1H, $J_{H_4,H_5} = 10.0$, $J_{H_5,H_6} = 2.8$, $J_{H_5,H_6'} = 4.0$, H5), 4.01 (dd, 1H, $J_{H_2,H_3} = 9.6$, $J_{H_3,H_4} = 9.6$, H3), 4.22 (dd, 1H, $J_{H_5,H_6} = 2.8$, $J_{H_6,H_6'} = 12.0$, H6), 4.29 (dd, 1H, $J_{H_5,H_6} = 4.0$, $J_{H_6,H_6'} = 12.0$, H6'), 4.63 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.2$ Hz, PhCH₂), 4.66 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.0$ Hz, PhCH₂), 4.68 (d, 1H, $J_{H_1,H_2} = 3.6$, H1), 4.78 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.2$ Hz, PhCH₂), 4.81 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.0$ Hz, PhCH₂), 4.89 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.0$ Hz, PhCH₂), 4.93 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.0$ Hz, PhCH₂), 7.21-7.42 (m, 15H, Ar-H).

Methyl-2,3-di-*O*-benzyl-4,6-*O*-di-trimethylsilyl- α -D-glucopyranosid (297)

1.5 mmol des Methyl-2,3-di-*O*-benzyl- α -D-glucopyranosids werden in abs. Dichlormethan gelöst und mit 4 Äquivalenten Trimethylsilylcyanid versetzt. Das Gemisch wird 24 Stunden gerührt. Entstehende Blausäure wird zur Vernichtung im

Argonstrom durch ein Natronlauge/Wasserstoffperoxid-Gemisch geleitet. Überschüssiges Trimethylsilylcyanid wird im Hochvakuum entfernt. Das Produkt kann ohne weitere Reinigung verwendet werden.



Ausbeute: quantitativ, gelblicher Sirup.

$C_{27}H_{42}O_6Si_2$ (517.790 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 541.2418 [M + Na]⁺

Gef.: 541.2407 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 0.10 (s, 9H, TMS), 0.13 (s, 9H, TMS), 3.38 (s; 3H, OCH₃), 3.54 (dd, 1H, $J_{H3,H4} = 9.6$, $J_{H4,H5} = 10.0$, H4), 3.53 (dd, 1H, $J_{H1,H2} = 3.6$, $J_{H2,H3} = 9.6$, H2), 3.81 (ddd, 1H, $J_{H4,H5} = 10.0$, $J_{H5,H6} = 2.8$, $J_{H5,H6'} = 4.0$, H5), 4.01 (dd, 1H, $J_{H2,H3} = 9.6$, $J_{H3,H4} = 9.6$, H3), 4.23 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 2.8$, $J_{H6,H6''} = 12.0$, H6), 4.29 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 4.0$, $J_{H6,H6''} = 12.0$, H6'), 4.63 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.2$ Hz, PhCH₂), 4.66 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.0$ Hz, PhCH₂), 4.69 (d, 1H, $J_{H1,H2} = 3.6$, H1), 4.82 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.2$ Hz, PhCH₂), 4.92 (d, 1H, $J_{PhCH_2} = 11.0$ Hz, PhCH₂), 7.20-7.42 (m, 15H, Ar-H).

Allgemeine Arbeitsvorschrift für Glycosidierung mit Titanetrafluorid:

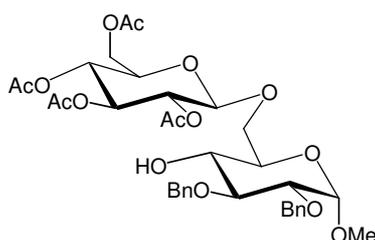
Die TMS-geschützte Glycosylkomponente (1.0 Äquivalente) wird in absolutem Dichlormethan gelöst und 2 Stunden über gepulverten Molsieb 3Å bei Raumtemperatur gerührt. Es wird Alkoholkomponente (1.5 Äquivalente) und ein Titanetrafluorid (20-100%) zugegeben. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach Beendigung der Reaktion wird der

5.3 Synthese der Verbindungen

Reaktionsansatz über Celite abgesaugt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und chromatographiert.

Methyl-6-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-benzyl-α-D-glucopyranosid (298)

Verbindung **297** wird nach der allgemeinen Glycosidierungsvorschrift mit Titan-tetrafluorid mit 1 Äquivalenten Glycosylkomponente umgesetzt.



$C_{35}H_{44}O_{15}$ (704.715g/mol)

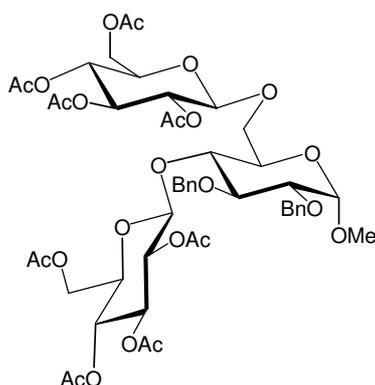
Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 727.2578 [M + Na]⁺

Gef.: 727.2563 [M + Na]⁺

Methyl-4-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-6-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-benzyl-α-D-glucopyranosid (299)

Verbindung **297** wird nach der allgemeinen Glycosidierungsvorschrift mit Titan-tetrafluorid mit 3 Äquivalenten Glycosylkomponente umgesetzt.



$C_{49}H_{62}O_{24}$ (1035.002/mol)

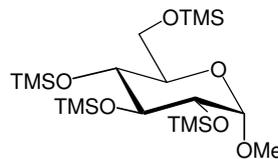
Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 1057.3529 [M + Na]⁺

Gef.: 1057.3518 [M + Na]⁺

Methyl-2,3,4,6-tetra-O-trimethylsilyl- α -D-glucofuranosid (300)

Die Verbindung **96** wird in abs. Dichlormethan gelöst und mit 8 Äquivalenten Trimethylsilylcyanid versetzt. Das Gemisch wird 24 Stunden gerührt. Entstehende Blausäure wird zur Vernichtung im Argonstrom durch ein Natronlauge/Wasserstoffperoxid-Gemisch geleitet. Überschüssiges Trimethylsilylcyanid wird im Hochvakuum entfernt. Das Produkt kann ohne weitere Reinigung verwendet werden.



Ausbeute: quantitativ, gelblicher Sirup.

$C_{19}H_{46}O_6Si_4$ (482.907 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 505.2269 [M + Na]⁺

Gef.: 505.2249 [M + Na]⁺

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

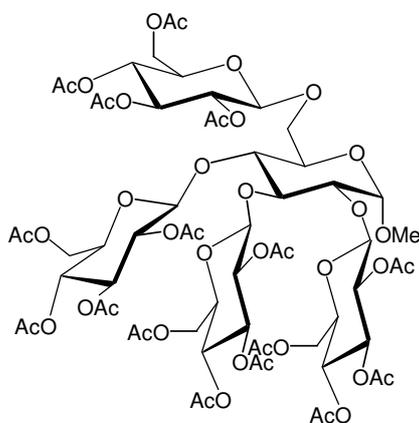
δ (ppm) = 0.11 (s, 9H, TMS), 0.13 (s, 9H, TMS), 0.14 (s, 9H, TMS), 0.16 (s, 9H, TMS), 3.37 (s; 3H, OCH₃), 3.54 (dd, 1H, $J_{H_3,H_4} = 9.6$, $J_{H_4,H_5} = 10.0$, H₄), 3.54 (dd, 1H, $J_{H_1,H_2} = 3.2$, $J_{H_2,H_3} = 9.6$, H₂), 3.82 (ddd, 1H, $J_{H_4,H_5} = 10.0$, $J_{H_5,H_6} = 2.8$, $J_{H_5,H_6'} = 4.0$, H₅), 4.03 (dd, 1H, $J_{H_2,H_3} = 9.6$, $J_{H_3,H_4} = 9.6$, H₃), 4.24 (dd, 1H, $J_{H_5,H_6} = 2.8$, $J_{H_6,H_6'} =$

5.3 Synthese der Verbindungen

12.0, H6), 4.33 (dd, 1H, $J_{H5,H6} = 4.0$, $J_{H6,H6'} = 12.0$, H6'), 4.78 (d, 1H, $J_{H1,H2} = 3.2$, H1).

Methyl-2-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-3-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-4-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-6-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)- α -D-glucopyranosid (301)

Verbindung **300** wird nach der allgemeinen Glycosidierungsvorschrift mit Titan-tetrafluorid mit 6 Äquivalenten Glycosylkomponente umgesetzt.

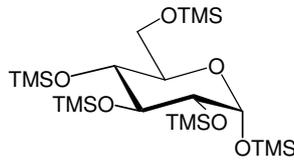


	Formel	Molmasse	Exakte Masse (Ber.)	Exakte Masse (Gef.)
Disaccharid	C ₂₁ H ₃₂ O ₁₅	524.174	547.1639	547.1632
Trisaccharid	C ₃₅ H ₅₀ O ₂₄	854.575	877.2590	877.2576
Tetrasaccharid	C ₄₉ H ₆₈ O ₃₃	1185.044	1249.3541	1207.3533
Pentasaccharid	C ₆₃ H ₈₆ O ₄₂	1515.332	1537.4491	1537.4482

1,2,3,4,6-Penta-O-trimethylsilyl- α -D-glucopyranosid (302)

D-Glucose **42** wird in abs. Dichlormethan gelöst und mit 10 Äquivalenten Trimethylsilylcyanid versetzt. Das Gemisch wird 24 Stunden gerührt. Entstehende Blausäure wird zur Vernichtung im Argonstrom durch ein Natronlauge/Wasserstoffperoxid-Gemisch geleitet. Überschüssiges

Trimethylsilylcyanid wird im Hochvakuum entfernt. Das Produkt kann ohne weitere Reinigung verwendet werden.



Ausbeute: quantitativ, gelblicher Sirup.

$C_{21}H_{52}O_6Si_5$ (541.061 g/mol)

Exakte Masse (MS-ESI):

Ber.: 563.2508 [M + Na]⁺

Gef.: 563.2475 [M + Na]⁺

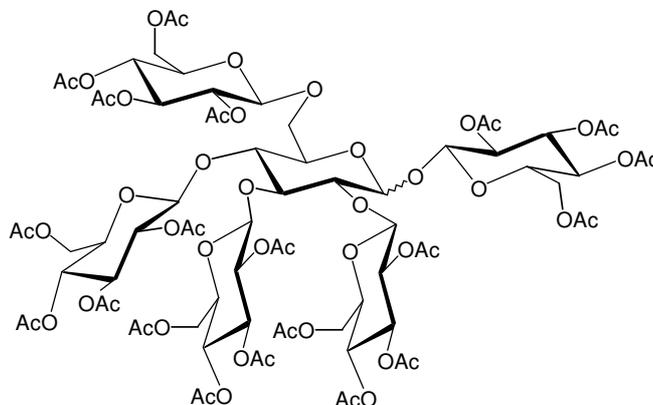
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 0.10 (s, 9H, TMS), 0.12 (s, 9H, TMS), 0.13 (s, 9H, TMS), 0.14 (s, 9H, TMS), 0.16 (s, 9H, TMS), 3.37 (s; 3H, OCH₃), 3.54 (dd, 1H, $J_{H_3,H_4} = 9.6$, $J_{H_4,H_5} = 10.0$, H4), 3.54 (dd, 1H, $J_{H_1,H_2} = 3.6$, $J_{H_2,H_3} = 9.6$, H2), 3.82 (ddd, 1H, $J_{H_4,H_5} = 10.0$, $J_{H_5,H_6} = 2.8$, $J_{H_5,H_6'} = 4.0$, H5), 4.03 (dd, 1H, $J_{H_2,H_3} = 9.6$, $J_{H_3,H_4} = 9.6$, H3), 4.24 (dd, 1H, $J_{H_5,H_6} = 2.8$, $J_{H_6,H_6''} = 12.0$, H6), 4.33 (dd, 1H, $J_{H_5,H_6} = 4.0$, $J_{H_6,H_6''} = 12.0$, H6'), 5.05(d, 1H, $J_{H_1,H_2} = 3.6$, H1).

1-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-2-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-3-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-4-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-6-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)- α/β -D-glucopyranosid (303)

5.3 Synthese der Verbindungen

Verbindung **302** wird nach der allgemeinen Glycosidierungsvorschrift mit Titan-tetrafluorid mit 8 Äquivalenten Glycosylkomponente umgesetzt. Anschließend wird nach der **allgemeinen Arbeitsvorschrift A** acetyliert.



	Formel	Molmasse	Exakte Masse (Ber.)	Exakte Masse (Gef.)
Disaccharid	$C_{28}H_{38}O_{19}$	678.590	701.1905	701.1946
Trisaccharid	$C_{40}H_{54}O_{27}$	966.841	989.2750	989.2820
Tetrasaccharid	$C_{52}H_{70}O_{35}$	1255.091	1277.3595	1277.3569
Pentasaccharid	$C_{64}H_{83}O_{43}$	1543.342	1565.4441	1565.4429
Hexasaccharid	$C_{76}H_{102}O_{51}$	1831.592	1853.5286	1853.5316

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie, die mich über die gesamte Promotionszeit unterstützt hat und bei der ich immer einen starken und wichtigen Rückhalt hatte. Mia, Jannick und Milian gaben mir die nötige Kraft und Ablenkung, um diese Arbeit zu vervollständigen.

Meinen Eltern danke ich für die Ermöglichung des Studiums und die Motivation während der Promotion.

Weiterhin möchte ich mich bei meinen vielen Mitarbeitern bedanken, die mir immer wieder mit guten Ratschlägen, toller Stimmung und vielen amüsanten Eskapaden die Zeit der Doktorarbeit angenehm gestalteteten.

Hier danke ich zuerst Dr. Petra Arndt, Dr. Robin Leguijt und Dr. Pär Winkelmann für die Anfangszeit und Einarbeitung im Labor 404.

Meiner langjährigen Laborkollegin, Dr. Jessica Brinkbäumer, damals noch Richter, danke ich für die gute Zusammenarbeit und viele Unterhaltungen.

Ein ganz besonderer Dank gilt Marcus Michael Kurt Herbert Daniel, der immer mit seiner Hilfsbereitschaft jedem zur Seite stand, egal ob Computerprobleme oder ein Umzug.

Bei meinen letzten „Leidensgenossinnen“, Elena Philipsen und Zina Lominadze möchte ich mich dafür bedanken, dass wir uns durch nette Gespräche und gegenseitige Motivation doch noch zu einem hoffentlich für alle positiven Abschluss durchgekämpft haben.

Für die letzten gemeinsamen Jahre voll Forschung, Lachen, Grillen, Biertrinken möchte ich mich auch bei Dr. Jutta Pyplo-Schnieders, Dr. Martin Dern, Dr. Dörthe Vortmeyer, Dr. Peter Meyer, Dr. Chen Yulei, Christian Friedrich, Johannes Kettner, Anti-Christ Gentshev und Marion Düsing bedanken.

Bei meinen Forschungspraktikanten Olli K., Britta, Fabian, Florian C., Florian H., Olli M., Dominic, Lilly, Pizzi, Beate, Ina, Alex, Frank und Johanna möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit und den Beitrag zu meinem Werk bedanken.

Für weitere Unterstützung im Labor möchte ich mich bei Ralph Reiermann und vielen Stufenpraktikanten bedanken.

Bei allen Mitgliedern der Service-Abteilungen und der Verwaltung des Organisch-Chemischen Instituts möchte ich mich für die zahlreichen in Anspruch genommenen Dienste bedanken.

Der NMR-Abteilung mit Dr. Klaus Bergander, Ingo Gutowski und Karin Voß danke ich für die zahlreichen Messungen.

Bei Bärbel Wippich und Dr. Heinrich Luftmann aus der Massen-Abteilung bedanke ich mich für die Messung zahlreicher Spektren und für die Hilfe bei deren Auswertung.

Vielen Dank liebe Kollegen aus der Werkstatt, die Ihr investiert habt, wenn wieder mal irgendein Gerät den Dienst versagt hat.

Lebenslauf

Name Wojciech Paul Szymanski

Geburtsdatum 04. Februar 1975

Geburtsort Kattowitz/Polen

Staatsangehörigkeit: deutsch

Eltern Dr. Andreas Szymanski

Sofia Szymanski

Familienstand: Lebenspartnerschaft, 2 Kinder (Geb. 2004 und 2006)

Schulbildung

1981 - 1988 Grundschule Nr. 54 in Bytom/Polen

1988 - 1989 Bonifatziusschule in Göttingen

1989 – 1991 Otto-Hahn-Gymnasium in Göttingen

1991 – 1995 Söderblom-Gymnasium in Espelkamp

24.06.1995 Allgemeine Hochschulreife

Studium

10.1996 – 09.1998 Grundstudium der Chemie an der Johannes-Gutenberg-Universität in Mainz

30.09.1998 Zuerkennung des Vordiploms

10.1998 – 09.1999 Hauptstudium an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

10.1999 – 08.2000 Wissenschaftliche Mitarbeit an dem Bio-Anorganischen Institut der Matthew Flinders University in Adelaide/Australien

09.2000 – 07.2001 Hauptstudium an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

08.2001 – 03.2003 Diplomarbeit in organischer Chemie bei Prof. Dr. Hartmut Redlich am Organisch-Chemischen Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

15.03.2002 Zuerkennung des Diploms

Promotionsstudium

01.01.2003 Beginn der Dissertation in organischer Chemie bei Prof. Dr. Hartmut Redlich am Organisch-Chemischen Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

Berufstätigkeit

07.1995 – 04.1996 Wehrpflicht in der Transportabteilung der Bundeswehr in Dörverden

05.1996 – 09.1996 Wirtschaftspraktikum bei Gustav Geber Intertabacco Ltd. in Lübbecke und Düsseldorf

09.2001 – 03.2002 Studentische Hilfskraft am Organisch-Chemischen Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

01.2003 – 10.2003 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Organisch-Chemischen Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster im Rahmen eines von der Deutschen Forschungsgemeinschaft geförderten Projekts

11.2003 – 10.2005 Stipendium im Rahmen des Internationalen Graduiertenkollegs

11.2005 – 03.2009 Wissenschaftlicher Angestellter am Organisch-Chemischen Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

Sprachkenntnisse: Polnisch, Englisch, Schwedisch, Französisch und Russisch.

Münster, den 27. Dezember 2008

