
**Synthese und Charakterisierung von amphiphilen
Monoalkyldianhydrohexitglycosiden und die Evaluierung der
mesogenen und antimikrobiellen Eigenschaften**

*Synthesis and characterization of amphiphilic monoalkyl dianhydrohexite
glycosides and the evaluation of their antimicrobial properties*

der Universität Hamburg vorgelegte Dissertation

zur Erlangung der Würde des Doktors der Naturwissenschaften der Fakultät für Mathematik,
Informatik und Naturwissenschaften, Fachbereich Chemie, von

Felix Geburtig

aus Ribnitz-Damgarten

Hamburg 2023

Die vorliegende Arbeit wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Volkmar Vill am Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg in der Zeit vom 01. September 2019 bis zum 06. Januar 2023 angefertigt.

Datum der Disputation:

14. Juli 2023

Freigabedatum der Dissertation zur Veröffentlichung:

24. Juli 2023

1. Gutachter und Vorsitzender der Prüfungskommission:

Prof. Dr. Volkmar Vill

2. Gutachterin:

Prof. Dr. Nina Schützenmeister

*„Auch ein gelehrter Mann
Studiert so fort, weil er nicht anders kann.
So baut man sich ein mäßig Kartenhaus,
Der größte Geist bauts doch nicht völlig aus.“* ^[1]

Inhaltsverzeichnis

Publikationen	iv
Abkürzungsverzeichnis	v
1 Zusammenfassung	1
2 Abstract	3
3 Einleitung	5
4 Theoretischer Hintergrund	8
4.1 Thermotrope Flüssigkristalle	8
4.2 Amphiphile Moleküle und lyotrope Flüssigkristalle	12
4.3 Glycolipide	20
4.4 Biozide: Antibiotisch wirkende Verbindungen	21
4.5 Untersuchungsmethoden	23
4.5.1 Röntgendiffraktometrie	23
4.5.2 Polarisationsmikroskopie	26
5 Zielsetzung und Problemstellung	28
6 Ergebnisse und Diskussion	30
6.1 Syntheseroute	30
6.2 Kristallstrukturanalyse	38
6.3 Bestimmung des HLB-Wertes	42
6.4 Antimikrobielle Eigenschaften	44
6.5 Bestimmung der Flüssigkristallinität	48
6.5.1 Aglycone	48
6.5.2 Ungesättigte 2,3-Didesoxyglucoside	50
6.5.3 2-Desoxygalactoside	51
6.5.4 Ungesättigte 2,3-Didesoxygalactoside	53
6.5.5 Glucoside	54

Inhaltsverzeichnis

6.5.6	Galactoside	57
6.5.7	Xyloside	62
6.5.8	2-Desoxyrhamnoside	65
6.6	Vergleich der Flüssigkristallinität und antimikrobiellen Wirksamkeit	67
7	Zusammenfassung der Ergebnisse	69
8	Ausblick	71
9	Experimenteller Teil	73
9.1	Röntgendiffraktometrie	73
9.1.1	Kristallstrukturanalyse	73
9.1.2	Kleinwinkelstreuung - <i>small angle X-Ray scattering</i> (SAXS)	76
9.2	Bestimmung der MIC	82
9.3	Polarisationsmikroskopie	83
9.3.1	Ungesättigte 2,3-Didesoxyglucoside	83
9.3.2	2-Desoxygalactoside	83
9.3.3	Ungesättigte 2,3-Didesoxygalactoside	87
9.3.4	Glucoside	87
9.3.5	Galactoside	87
9.3.6	Xyloside	94
9.3.7	2-Desoxyrhamnoside	98
9.4	Verwendete Chemikalien, Methoden und Geräte	103
9.5	Synthese, Durchführungen und Analytik	106
9.5.1	Allgemeine Arbeitsvorschriften	106
9.5.2	Peracetylierte ungesättigte 2,3-Didesoxyglucoside	109
9.5.3	Peracetylierte 2-Desoxygalactoside	116
9.5.4	Peracetylierte ungesättigte 2,3-Didesoxygalactoside	120
9.5.5	Peracetylierte Glucoside	124
9.5.6	Peracetylierte Galactoside	128
9.5.7	Peracetylierte Xyloside	136
9.5.8	Peracetylierte 2-Desoxyrhamnoside	143
9.5.9	Ungesättigte 2,3-Didesoxyglucoside	150
9.5.10	2-Desoxygalactoside	156
9.5.11	Ungesättigte 2,3-Didesoxygalactoside	160
9.5.12	Glucoside	163
9.5.13	Galactoside	167

Inhaltsverzeichnis

9.5.14 Xyloside	172
9.5.15 2-Desoxyrhamnoside	178
10 Literaturverzeichnis	185
11 Anhang	198
11.1 Sicherheitshinweise	198
12 Danksagung	202
13 Eidesstattliche Versicherung	203

Publikationen

Folgende Publikation wurde während der Entstehung dieser Arbeit veröffentlicht:

Geburtig, Felix & Vill, Volkmar. (2020). 2-O-Monoalkyl isosorbide ethers with C8, C10, C12 and C14 chain lengths. *Acta Crystallographica Section E Crystallographic Communications*, 76, 924-928, DOI:10.1107/S2056989020006647.

Abkürzungsverzeichnis

a	Jahr(e)
a_0	Querschnittsfläche
Å	Ångström ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$)
AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
Abb.	Abbildung
abs.	absolut (wasserfrei)
ax.	axial
bs	breites Singulett
CCD	<i>charge-coupled device</i> - ladungsgekoppeltes Bauteil
CDCl_3	deuteriertes Chloroform
cmc	<i>critical micelle concentration</i> - kritische Mizellen Konzentration
Cr	Kristall / kristallin
D	Dichte
d	Dublett
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNA	<i>deoxyribonucleic acid</i> - Desoxyribonukleinsäure
<i>E. coli</i>	<i>Escherichia coli</i>
EE	Ethylacetat
ELISA	<i>Enzyme-linked Immunosorbent Assay</i> - enzymatisches Immunadsorptionsverfahren
ESI	Elektrospray-Ionisation
eq.	equatorial
h	Stunde(n)
HEPES	2-(4-(2-Hydroxyethyl)-1-piperazinyl)-ethansulfonsäure
HLB	<i>hydrophilic-lipophilic balance</i> - hydrophil-lipophil Balance
I	Intensität / Im Zusammenhang mit Mesophasen: Isotrop

IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> - Internationale Union für reine und angewandte Chemie
K	Kelvin
KPG	Kerngezogenes Präzisions-Glasgerät
L	Liter
l	Länge
LB-Medium	<i>lysogeny broth</i> -Medium ^[2]
LC	<i>liquid crystal</i> - Flüssigkristall
M	Molmasse [kg/mol]
m	Im Zusammenhang Länge: Meter
m	Im Zusammenhang NMR: Multiplett
mM	mmol/L
MIC	<i>Minimum Inhibitory Concentration</i> - Minimale Hemmkonzentration
mmol	Millimol
n	Im Zusammenhang Röntgendiffraktometrie: Beugungsordnung
n	Im Zusammenhang Polarisationsmikroskopie: Brechzahl
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> - Kernspinresonanz (-spektroskopie)
OAc	Acetyl-(Schutzgruppe)
OD	Optische Dichte
P	Packungsparameter
p	Pentet
PA	Polyamid
PCH 7	trans-4-n-Heptyl-(4-cyanophenyl)cyclohexane
perac.	peracetyliert
PE	Petrolether 50-70
PTFE	Polytetrafluorethylen
q	Quartett
RNA	<i>ribonucleic acid</i> - Ribonukleinsäure
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
SmA	flüssigkristalline Phase: Smektisch-A
T	Temperatur
t	Im Zusammenhang Gewicht: Tonne
t	Im Zusammenhang NMR: Triplett

TFA	Trifluoethansäure
TPHB	Triphenylphosphin-hydrobromid
TOF	<i>time of flight</i> - Flugzeit
U	Parameter der Atomverschiebung
V	Volumen
Z	Formeleinheiten
α, β, γ	Winkel der Elementarzelle
δ	chemische Verschiebung
μ	Absorptionskoeffizient

1 Zusammenfassung

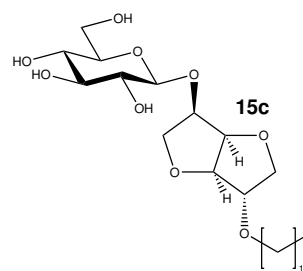
Ziel der vorliegenden Arbeit war die Darstellung und Charakterisierung verschiedener amphiphiler Glycolipide auf Basis von Monosacchariden und deren Untersuchung auf thermotrope Flüssigkristallinität sowie ihrer antimikrobiellen Eigenschaften. Ausgehend von der antimikrobiell wirksamen Modells substanz 1,2-Octandiol wurden amphiphile Glycolipide mit ähnlichem HLB-Wert gefunden, die bereits bei fast zwei Größenordnungen geringeren Konzentrationen wirksam waren. Es konnte auch gezeigt werden, dass bereits einige Vorläuferverbindungen (Aglycone) über eine gewisse antimikrobielle Aktivität verfügen, die ebenfalls unter der Konzentration der Modells substanz liegen. Ein niedriger HLB-Wert der hier dargestellten glycosidischen amphiphilen Verbindungen kann ein Indikator für eine zu große Lipophilie und damit schlechter Wasserlöslichkeit und geringer antimikrobieller Aktivität sein, jedoch korreliert der HLB-Wert nicht direkt mit der MIC dieser Stoffe.

Die synthetisierten Aglycone waren die exo-Isosorbidether und endo-Isosorbidether **1** sowie der Isoididether **2c**. Das Aglycon trägt somit eine starre gewinkelte Spacereinheit, die eine geknickte kalamitische Struktur erzwingt. Als polare Kopfgruppen wurden verschieden stark polare Pyranoside mit zwei bis vier Hydroxygruppen sowie unterschiedlicher Konstitution und Konfiguration gewählt. Diese biogenen Rohstoffe sind somit nachhaltig. Die Aglycone jedoch tragen eine hydrophobe Kette, die auf der gewählten Syntheseroute nicht biogen ist.

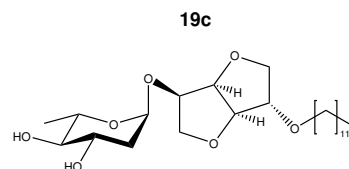
Viele der dargestellten Glycolipide wiesen lyotrope, manche thermotrope Flüssigkristallinität auf. Es konnte gezeigt werden, dass die in dieser Arbeit synthetisierten, antimikrobiell wirksamen Glycolipide sehr oft auch eine lyotrop lamellare Flüssigkristallinität in polaren Lösungsmitteln aufwiesen. Die untersuchten smektischen bzw. lamellaren Phasen wiesen einen Schichtabstand von ca. 4 nm auf. Die Schichtdicke ist somit nur halb so groß wie die der Phospholipid-Doppelschicht der Bakterienmembran bei ähnlichem lamellaren Aufbau. Die Bildung lamellarer lyotroper Mesophasen kann ein Indikator für eine antibakterielle Wirksamkeit sein, jedoch konnten auch Verbindungen gefunden werden, die antibakteriell wirksam sind und keine Lyotropie mit polaren Lösungsmitteln aufwiesen.

1 Zusammenfassung

Eine Vorhersage der lyotropen Flüssigkristallinität anhand der Molekülstruktur ist schwierig. Eine Korrelation der Lyotropie dieser Glycolipide mit der MIC konnte jedoch gefunden werden. Es kann festgehalten werden, dass eine Struktur-Wirkungs-Beziehung zwischen lamellarer Flüssigkristallinität und antimikrobieller Wirkung auf Grund Membranwechselwirkungen sehr wahrscheinlich ist. Diese schwachen Amphiphile können somit unter Umständen die hydrophil/hydrophob Balance einer Bakterienmembran beeinträchtigen. Die Bildung lyotroper Phasen mit DMSO der dargestellten Galactoside **16** korreliert mit der MIC. Einige dargestellte Glucoside zeigten ebenfalls lyotropes Verhalten mit DMSO wie die Galactoside, jedoch ist von diesen Glucosiden nur **15c** antibakteriell wirksam. Von den wirksamen Xylosiden zeigte nur **17h** mehrere lyotrope Mesophasen mit DMSO wie die vorherigen Verbindungen.



Die Messungen zur Kleinwinkelröntgenbeugung zeigten, dass sich die gebildeten smektischen und lamellaren Phasen in der Art einer naturähnlichen Doppelmembran anordnen. Zusätzliche Messungen an Einkristallen nicht thermotroper aber ähnlicher Glycolipide bestätigten die Anordnung in interdigitierenden Doppelschichtsystemen.



Mit einer $MIC \leq 10 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ waren die Verbindungen **14d**, **16c**, **17c,d** und **19b-d,h,i** am effektivsten. Wobei nur die Verbindungen **16c** und **17c,d** eine sehr gute Wasserlöslichkeit bei Raumtemperatur zeigten. Die Aglycone **3b** und **3c** wiesen bereits eine antibakterielle Aktivität bei $20 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ auf.

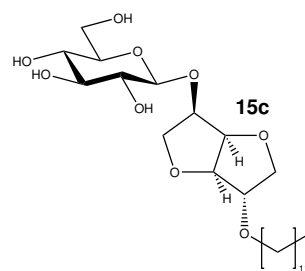
2 Abstract

The aim of this work was the synthesis, characterization and examination of various sugar-based amphiphilic glycolipids for their thermotropic and lyotropic liquid crystal and antimicrobial properties. Starting from the antimicrobial model substance 1,2-octanediol, amphiphilic sugars with similar HLB-values were found, which are already effective at almost two orders lower concentrations. It was also shown that some precursor compounds already exhibit some antibacterial activity, which are also below the concentration of the model substance. The HLB-value of glycosidic amphiphilic compounds can be an indicator of excessive lipophilicity and thus poor water solubility and low antimicrobial activity, but the HLB-value does not correlate directly with the MIC.

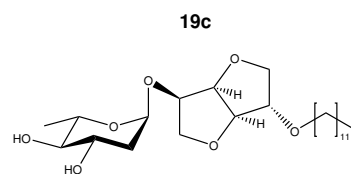
Synthesized aglycons were exo-isosorbidethers and endo-isosorbidethers **1** but also the isoididether **2c**. The aglycon thus carries a rigid angled spacer unit that enforces a bent calamitic shape. As polar head groups, pyranosides of different polarities were chosen, with two to four hydroxy groups and different constitution and configuration. These biogenic raw materials are therefore sustainable. The aglycones, however, carry a non-biogenic hydrophobic chain with the chosen synthesis route.

Many of the synthesized glycolipids showed lyotropic, some thermotropic liquid crystal behavior. The antimicrobial effective glycolipids synthesized in this work often showed lyotropic lamellar behavior with polar solvents. The investigated smectic respectively lamellar phases had a layer spacing of approximately 4 nm. The layer thickness is thus only half the width of the phospholipid bilayer of bacterial membranes with comparable lamellar structure. The formation of lamellar phases can be an indicator of antibacterial efficacy, but compounds were also found to be antimicrobial effective and did not exhibit lyotropic behavior with polar solvents.

Prediction of lyotropic phase behavior based on the molecular structure is difficult. However, a correlation of the lyotropic property of these glycolipids with the MIC could be found. It can be concluded that a structure-activity relationship between the formation of a lamellar phase and an antibacterial effect due to membrane interactions is very likely. Thus, these weak amphiphiles can possibly affect the hydrophilic/hydrophobic balance of a bacterial membrane. Concerning the galactosides **16** the lyotropic phase formation in contact with DMSO correlates with the MIC. Some glucosides also show lyotropic phase behavior with DMSO like the galactosides, but of these glucosides only **15c** is antimicrobial effective. Of the effective xylosides, only **17h** shows multiple lyotropic phases with DMSO like the previous compounds.



The SAXS-measurements show the formation of smectic and lamellar mesophases in the kind of a membranes akin to lipid bilayers found in nature. Additional measurements of single crystal X-ray crystallography of non thermotropic but similar glycolipids confirm the arrangement in interdigitating bilayer systems.



With a MIC $\leq 10 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ compounds **14d**, **16c**, **17c,d** and **19b-d,h,i** showed the highest antibacterial efficacy. Whereby only the compounds **16c** and **17c,d** showed a very good water solubility at room temperature. The aglycons **3b** and **3c** already showed antibacterial activity at $20 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

3 Einleitung

Flüssigkristalle treten in allen Erscheinungsformen der biotischen Natur (griechisch *bíos*, „Leben“) auf. Ohne Flüssigkristalle wäre das Leben nicht vorstellbar. Jedes Lebewesen, jedes Tier und jede Pflanze besteht aus Zellen. Diese Zellen müssen eine Trennung ihrer selbst von der sie umgebenden abiotischen Natur vornehmen. Diese Abgrenzung des organisierten und geordneten Zellinneren gegen die entropiegetriebene Außenwelt erfüllen die Zellmembranen. Physikalisch betrachtet handelt es sich bei Membranen um Flüssigkristalle. Gleichmaßen wird das Cytoplasma durch Membranen in Organelle und Kompartimente unterteilt, um in diesen spezielle Prozesse und Reaktionen unabhängig von der weiteren Umgebung, dem Cytosol, ablaufen zu lassen. Die Biomembranen bestehen im Wesentlichen aus amphiphilen Molekülen, den Lipiden (siehe auch Kapitel 4.3). Sie sind semipermeabel, um einen selektiven Austausch von Nähr- und Abfallstoffen sowie Metaboliten mit der Umgebung zu ermöglichen.^[3, 4]

Entdeckt wurde das ungewöhnliche Verhalten der Flüssigkristallinität vom Chemiker und Botaniker Friedrich Reinitzer an Cholesterinestern im Jahre 1888:^[5]

„Die Substanz zeigt zwei Schmelzpunkte, wenn man sich so ausdrücken darf. Bei 145.5 °C schmilzt sie zu einer trüben, jedoch völlig flüssigen Flüssigkeit. Dieselbe wird erst bei 178.5 °C plötzlich völlig klar. Läßt man sie abkühlen, so tritt zunächst eine violette und blaue Farberscheinung auf, die aber rasch verschwindet, worauf die Masse milchig trübe, aber flüssig bleibt. Beim weiteren Abkühlen tritt dann abermals die violette und blaue Färbung auf und gleich darauf erstarrt die Substanz zu einer weißen, krystallinischen Masse.“

In Korrespondenz mit Otto Lehman, seines Zeichens Physiker und einer der bekanntesten Kristallforscher seiner Zeit, konnte Friedrich Reinitzer thermotropes flüssigkristallines Verhalten an Cholesterylbenzoaten nachweisen. Da er die unterschiedlichen Schmelzpunkte und die Einwirkung auf polarisiertem Licht als Mesophase richtig deutete, gilt Otto Lehman als Begründer der Flüssigkristallforschung. Er prägte den Begriff der Flüssigkristalle.^[6, 7]

3 Einleitung

Flüssigkristalline Mesophasen sind im Allgemeinen durch ihre Orientierungsfernordnung bei gleichzeitigem Fehlen einer Positionsfernordnung charakterisiert. Im Gegensatz zu den Flüssigkristallen haben plastische Kristalle keine Orientierungsfernordnung aber eine Positionsfernordnung. Tritt weder Positions- noch Orientierungsfernordnung auf, so handelt es sich um eine gewöhnliche isotrope Flüssigkeit.^[8]

Flüssigkristalline Verbindungen lassen sich anhand verschiedener Unterscheidungskriterien klassifizieren. Wird die Mesophase durch einen externen Faktor induziert - Temperatur, Druck oder Lösungsmittel - spricht man je nach Faktor von thermotropen, barotropen oder lyotropen Mesophasen, wobei eine Verbindung mehrere dieser Eigenschaften tragen kann. Ein Molekül kann demnach eine thermotrope Mesophase zeigen, sich bei Lösungsmittelkontakt aber auch gleichzeitig lyotrop flüssigkristallin verhalten. Abbildung 4.2 zeigt die Einteilung der Flüssigkristalle in lyotrop und thermotrop. Eine weitere Unterteilung ist ausgehend von der chemischen Struktur möglich. Betrachtet man die äußere Form kann eine Verbindung kalamitisch (stäbchenförmig) oder diskotisch (plättchenförmig) sein. Im Hinblick auf die Funktionalitäten und damit einhergehend die Polaritäten lässt sich eine Verbindung auch in amphiphil und monophil einstufen.^[9, 8]

Diese physikalische Ambivalenz der Anisotropie lässt sich durch Selbstorganisationsprozesse innerhalb der Flüssigkeit erklären. Amphiphile Moleküle zeigen einen hohen Grad an gerichteter Selbstorganisation, hervorgerufen durch Dipol-Kräfte und Van-der-Waals-Wechselwirkungen, die zur Ausbildung von lyotropen flüssigkristallinen Mesophasen führt, während die Selbstorganisation thermotroper Flüssigkristalle von der Form der kalamitischen oder diskotischen Moleküle herrührt. Die Bildung einer lyotropen Mesophase ist auch abhängig von der Art und der Konzentration des Lösungsmittels.^[8, 10, 11]

Diese Vielfalt an Begrifflichkeiten und Einteilungen spiegeln insgesamt die Diversität der über 100 000 heute bekannten flüssigkristallinen Verbindungen wider.^[12, 13]

Die akademische Grundlagenforschung, wie auch die industrielle Forschung, verfolgt seit einigen Jahren mit größer werdendem Interesse die Entwicklung von nachhaltigen Plattformchemikalien aus erneuerbaren Ressourcen. Antreiber dieser Entwicklung ist die wohlbegründete Vermutung, dass bei weiter wachsender Weltbevölkerung und Wohlstandsentwicklung die Nachfrage nach Mineralöl nicht mehr durch das Angebot gedeckt werden kann. Es besteht somit ein großes Interesse daran, einen geschlossenen Kohlenstoffkreislauf zu etablieren. Die effiziente Nutzung von Biomasse für zukünftige Produktionstechnologien ist

3 Einleitung

hierbei entscheidend. Alternative Quellen von multifunktionalen *building blocks* für die synthetische Chemie im industriellen Großmaßstab sind von erheblichem Interesse.^[14, 15]

Sorbitol zählt mit 500 kt/a zu den Top 10 der Chemikalien, die in naher Zukunft petrochemische Produkte für den Aufbau komplexerer Bestandteile in Spezialanwendung und Produkten oder für Feinchemikalien verdrängen können. Polysaccharide wie Stärke oder Cellulose lassen sich durch Depolymerisation in D-Glucose aufspalten. Anschließend katalytische Hydrierung des Aldehyds zur Hydroxylgruppe ergibt Sorbitol. Zweifache Dehydratation wandelt Sorbitol in Sorbitan und folgend in Dianhydrohexite um. Die beschriebene Syntheseroute zur Gewinnung der Dianhydrohexite wird in Kapitel 6.1 genauer erläutert. Es sind 3 verschiedene Stereoisomere der Dianhydrohexite bekannt: Isosorbid, Isoidid und Isomannid. Andere Isomere sind unter physikalischen Standardbedingungen auf Grund von sterischen Hinderungen und Ringspannungen nicht bekannt. Die drei Isomere unterscheiden sich durch verschiedene Konfiguration der Stereozentren mit Hydroxylgruppe (an Position C2 und C5). Hierbei unterscheiden sie sich durch die Ständigkeit der Hydroxyfunktion. Isomannid weist für beide Hydroxylgruppen Endo- und Isoidid disparate Exo-Konfigurationen auf, während bei Isosorbid die Hydroxylgruppe an 2-Position eine Exo- und an 5-Position eine Endo-Konfiguration aufweist. Dieser Unterschied bewirkt verschiedene physikalisch-chemische Eigenschaften der Isomere, besonders die Reaktivität der Hydroxylgruppen unterscheidet sich maßgeblich.^[14, 15]

Diese Dianhydrohexite sind zentrale Synthesebausteine dieser Arbeit. Fokussiert wird sich auf das Isosorbid, eingesetzt als Spacereinheit zwischen der hydrophoben Kette und der polaren Kopfgruppe in einem amphiphilen Glycolipid.

4 Theoretischer Hintergrund

4.1 Thermotrope Flüssigkristalle

Kristalline Feststoffe haben anisotrope Eigenschaften. Ihre physikalischen Eigenschaften sind richtungsabhängig. Organische Feststoffe oder Kristalle können beim Erwärmen ihre dreidimensionale Ordnung schrittweise verlieren. Sie sind dann nur noch zwei- oder eindimensional geordnet. Im Temperatur-Profil durchläuft eine thermotrop flüssigkristalline Verbindung definierte Mesophasen bis sie am Klärpunkt zur isotropen Flüssigkeit wird. Diese Mesophasen weisen anisotrope Eigenschaften bei gleichzeitiger makroskopischer Verformbarkeit auf. Das Schmelzverhalten einer flüssigkristallinen Verbindung zeigt Abbildung 4.1 exemplarisch. Dieses Phänomen nennt man thermotrope Flüssigkristallinität. Verschiedene Flüssigkristallphasen und ihre Klassifizierung sind in Abbildung 4.2 abgebildet.^[16, 17]

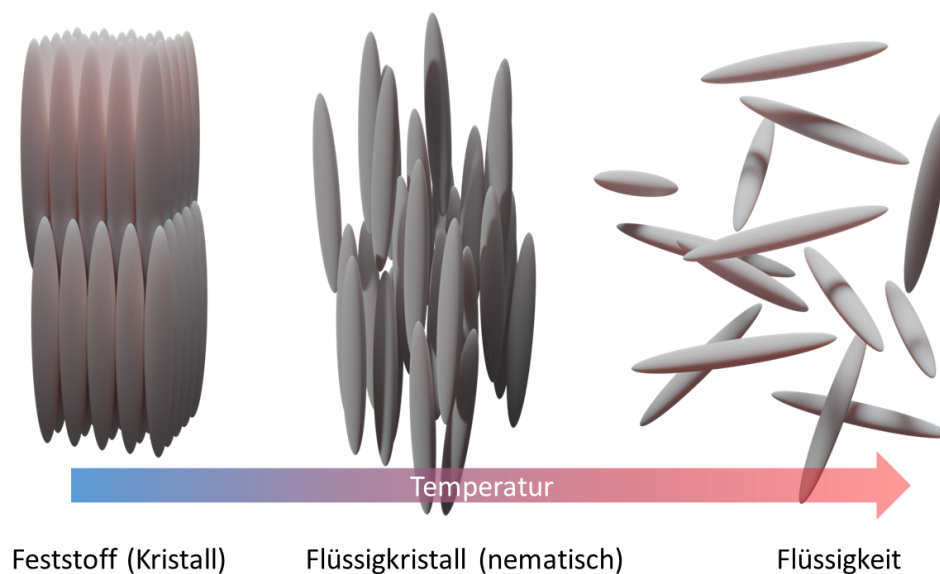


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Schmelzverhaltens eines calamitischen Flüssigkristalls in Abhängigkeit von der Temperatur. In der Mitte ist die nematische Mesophase zu erkennen.

4 Theoretischer Hintergrund

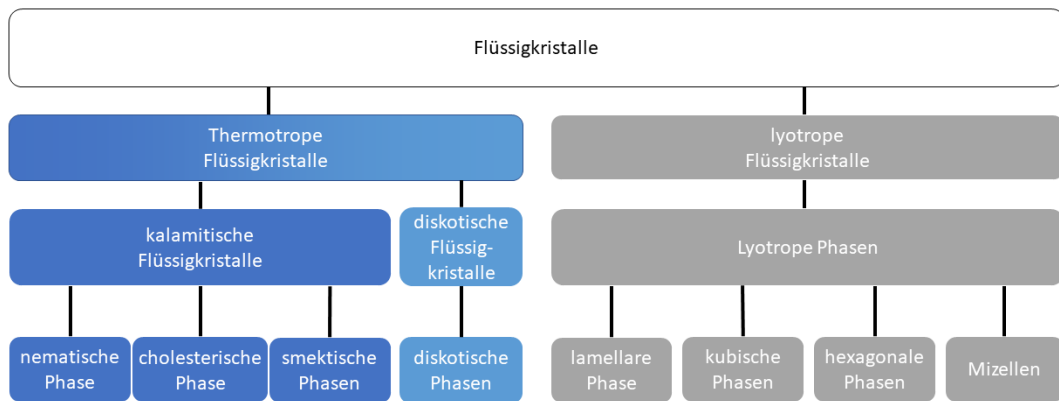


Abbildung 4.2: Übersicht über die flüssigkristallinen Mesophasen. Neben den hier abgebildeten thermotropen und lyotropen Phasen werden noch die barotropen Phasen beobachtet.^[9]

Oftmals durchläuft eine thermotrope Verbindung die Mesophasen mit abnehmendem Ordnungsgrad: Von smektisch über nematisch nach flüssig isotrop. Smektische Mesophasen sind zweidimensional in Schichtstrukturen geordnet. Es tritt laterale Diffusion auf. Entspricht der Direktor als statistisches Mittel der Molekülorientierung der Schichtnormalen, handelt es sich um eine smektische A Phase (SmA), weicht er ab, um eine C Phase (SmC). Die smektischen Phasen SmA und SmC sind in Abbildung 4.3 dargestellt. Die smektische B-Phase (SmB) entspricht der A-Phase mit höheren Ordnungsstrukturen, bei der die Umgebung eines Mesogens innerhalb einer Schicht einer hexagonalen Struktur entspricht. In der chiralen smektischen C*-Phase (SmC*) präzessiert der Direktor von Schicht zu Schicht um die Schichtnormale (vgl. Abbildung 4.3) und bildet so helicale Strukturen aus. Chirale kalamitische Moleküle können smektische C*-Phasen aufbauen.^[16, 17]

Die nematische Phase zeichnet sich durch freie laterale wie auch transversale Diffusion aus. Da aber eine Orientierungsordnung entlang der Molekülachse auftritt, ist die Ordnung eindimensionaler Art. Diese Ausrichtung ist auch auf Grund der angesprochenen Diffusion nicht perfekt und wird als Durchschnittswert (Direktor) angegeben. Eine schematische Darstellung der nematischen Phase findet sich in Abbildung 4.4. Die chirale nematische Phase wird auch cholesterische Phase genannt. In der cholesterischen Phase dreht der Direktor orthogonal zur Direktorrichtung entlang idealisierter virtueller Schichtebenen. Diese sind im Gegensatz zur smektischen C*-Phase nicht real existent. In Abbildung 4.4 ist die cholesterische Phase mit den virtuellen Schichtebenen schematisch abgebildet. Der dargestellte Farbgradient dient der besseren Verständlichkeit.^[16, 17]

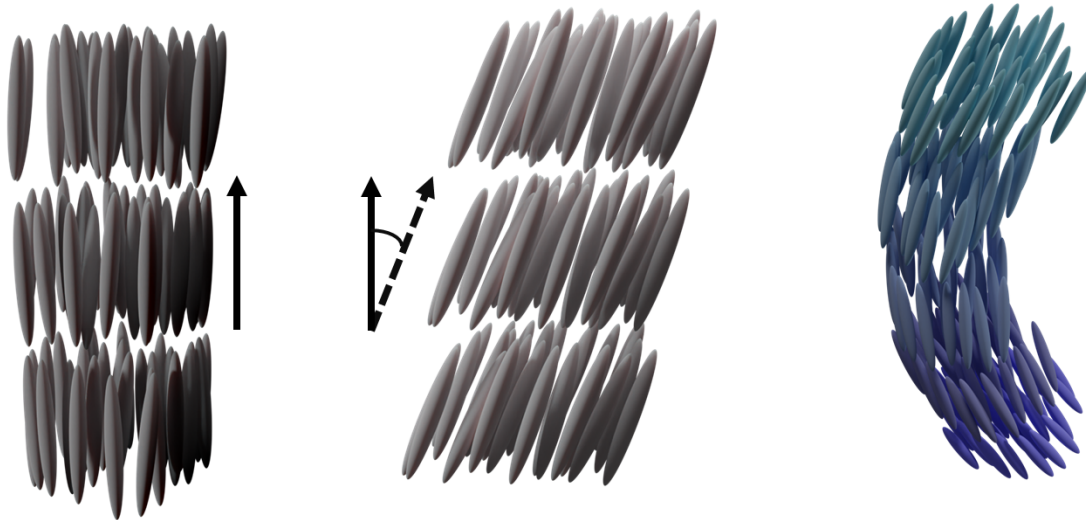


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung der SmA-Phase (links), der SmC-Phase (mitte) und der SmC*-Phase (rechts). In der SmC-Phase weicht der Direktor (gestrichelter Pfeil) von der Schichtnormalen (durchgezogener Pfeil) ab. Bei der SmC*-Phase ist die Präzession des Direktors um die Schichtnormale erkennbar. Zur besseren Verständlichkeit sind die einzelnen Schichten dieser Phase eingefärbt.

Anisometrische Moleküle oder Molekülaggregate werden als Mesogen bezeichnet. Bei ihnen weicht die Form erheblich von der idealisierten Kugelgestalt ab. Ergibt sich ein entscheidender Packungsvorteil durch die Struktur eines calamitischen oder diskotischen Mesogens, können thermotrope Flüssigkristallphasen auftreten. Eine thermotrope flüssigkristalline Verbindung besteht aus einer mesogenen Gruppe und einer oder mehreren flexiblen Alkylketten.

Eine Invertierung des Radius-Längen-Verhältnisses eines calamitischen Mesogens bewirkt eine Scheibenform des Mesogens: Es können diskotische Mesophasen auftreten. Hier beträgt der Radius ein Vielfaches der Länge bzw. Höhe des Mesogens. Es wird zwischen hexagonal columnar diskotischen und nematisch diskotischen Phasen unterschieden. Wie auch bei den calamitischen Flüssigkristallen können die einzelnen Moleküle einer nematisch diskotischen Mesophase aneinander vorbei gleiten ohne ihre Orientierungsfernordnung aufzugeben. Abbildung 4.5 zeigt eine nematisch diskotische Mesophase. Im Gegensatz hierzu ist die columnar diskotische Phase in dieser Hinsicht eingeschränkt. Die Moleküle ordnen sich übereinander in Schichten an und richten sich aneinander aus. Die sich daraus ergebenden hexagonalen Säulenstrukturen zeigt Abbildung 4.5.^[17]

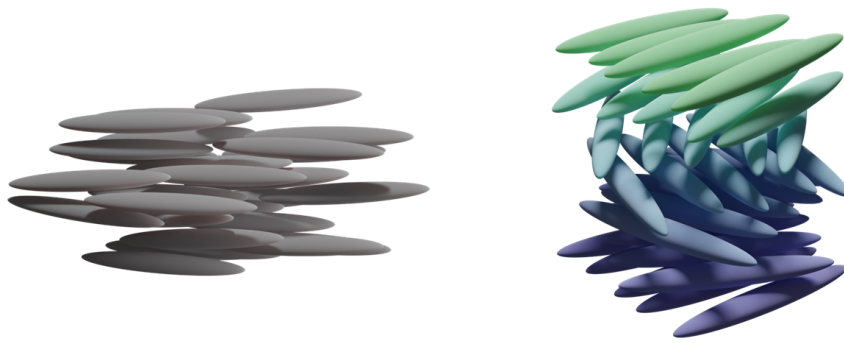


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der nematischen (links) und der chiral nematischen Phase (auch cholesterische Phase genannt, rechts). Zur besseren Verständlichkeit sind die virtuellen Schichten der chiral nematischen Phase gleich gefärbt.

Ferroelektrische flüssigkristalline Phasen können durch chiral kalamitische Verbindungen gebildet werden. Mit Hilfe eines elektrischen Feldes lässt sich der Direktor manipulieren und damit der Neigungs-Winkel der optischen Achse. Dieser bei manchen Flüssigkristallen beobachtbare Effekt wird *electroclinic effect* genannt. Der Winkel dieses intrinsischen Effektes ist direkt proportional zur angelegten Spannung. Chiralität ist essenziell zur Erzeugung des permanenten Dipols und damit für den *electroclinic effect*.

Zur Untersuchung von mesogener Verbindungen findet das Polarisationsmikroskop Anwendung. Anhand der charakteristischen Textur, die beim Durchstrahlen eines Flüssigkristalls mit polarisiertem Licht sichtbar wird, kann die flüssigkristalline Mesophase identifiziert werden. Unter Zuhilfenahme eines Heiztischsystems können diese Aufnahmen auch temperaturabhängig durchgeführt werden. Die Übergangstemperaturen thermotroper Mesophasen lassen sich zusätzlich durch dynamische Differenzkalorimetrie bestimmen. Auf diese Weise ist auch die präzise Bestimmung der Klär- und Schmelzpunkte sowie Phasenübergänge möglich.



Abbildung 4.5: Schematische Darstellung der nematisch diskotischen (links) und der hexagonal diskotischen Phase (rechts).

4.2 Amphiphile Moleküle und lyotrope Flüssigkristalle

Es gibt eine Vielzahl von unterschiedlichen Lipiden, die in der Natur nicht nur im Membranaufbau gefunden werden. Membranbildende Lipide sind u.a. die Glycolipide, Phospholipide, Sphingolipide und eine Kombination derer sowie weitere Derivate der vorher genannten. Wie bereits angedeutet, handelt es sich bei diesen Lipiden um amphiphile Moleküle, die neben einem hydrophoben auch einen hydrophilen Teil tragen. Neben dem Membranaufbau sind Lipide an der Signaltransduktion, dem Zell-Zell-Kontakt und der Energiespeicherung beteiligt.^[3, 18]

Abhängig von ihrer Form, ihrer Größe und dem Verhältnis von hydrophilen zu hydrophoben Teil, bilden amphiphile Moleküle neben den bereits erwähnten Membranen weitere supramolekulare Strukturen aus. Da diese Strukturen im Zwischenbereich der klassischen Aggregatzustände flüssig und fest auftreten, werden diese als Mesophasen bezeichnet. Die Form und Eigenschaften dieser Molekülaggregate sind weiterhin abhängig von der Temperatur und der Konzentration des umgebenen Lösungsmittels.^[4, 18]

Das gemeinsame Strukturmerkmal dieser lyotropen Mesophasen ist die intermolekulare Separation von hydrophilen und hydrophoben Molekülteilen in einer Ebene. Diese Ebene muss nicht, kann aber planar sein. Wenn sich der polare und unpolare Anteil in der Größe unterscheiden, krümmt sich in einer Mizelle der größere Molekülteil um den kleineren. Es ergibt sich eine angenommene idealisierte Keilform des Moleküls (siehe Abbildung 4.6).^[18]

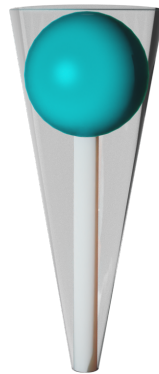


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung eines Amphiphils mit großer polarer Kopfgruppe (türkis) und hydrophober Kette (weiß). Die transparente Umfassung verdeutlicht den keilförmigen Charakter dieses Amphiphilmodells.

Die Aggregatgestalt lässt sich anhand der Form des Mesogens mittels Packungsparameter P_l abschätzen:^[19, 20]

$$P_l = \frac{V}{a_0 l_c} \quad (4.1)$$

wobei V das Volumen und l_c die Länge der hydrophoben Kette und a_0 die Querschnittsfläche der polaren Kopfgruppe ist.

Die Keilform bewirkt eine Packung in säulenförmigen Aggregaten. Es zeigen sich thermotrop columnare Phasen. Bei vergleichbarer Größe des polaren und unpolaren Molekülteils ergibt sich eine idealisierte Stäbchenform. Stäbchenförmige amphiphile Moleküle bilden thermotrop smektische Phasen oder auch Doppelschichten entlang einer Ebene aus (vgl. Abbildung 4.7). Die unterschiedlichen möglichen effektiven Formen eines Amphiphils sind mit ihren resultierenden Aggregatformen in Abhängigkeit vom Packungsparameter in Tabelle 4.1 gezeigt.^[20]

In polaren Lösungsmitteln, zum Beispiel Wasser, wird durch Solvationsprozesse der Platzbedarf des lipophoben Molekülteils, in Abhängigkeit von der Lösungsmittelkonzentration, erhöht. Je höher der Wasseranteil, desto größer die Solvathülle und damit die Größe des zu beachtenden polaren Molekülteils.^[19] Die unterschiedlichen Induktionsfaktoren von Mesophasen sind koexistent und es besteht auch eine Koabhängigkeit. Das bedeutet, dass sich bestimmte lyotrope flüssigkristalline Phasen nur in einem Temperaturbereich oder in einem Druckbereich zeigen.^[20]

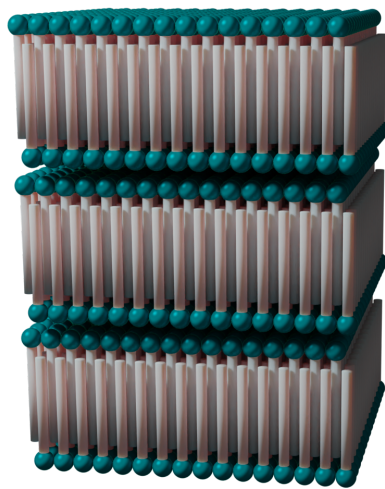
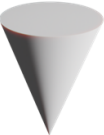
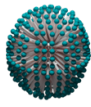
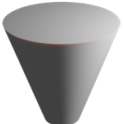
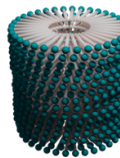
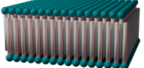
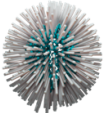


Abbildung 4.7: Schematische Darstellung eines Ausschnitts aus einer lyotropen lamellaren Phase, ausgebildet von Amphiphilen in einem interdigitierenden Doppelschichtsystem. Die polare Kopfgruppe ist türkis, die hydrophobe Kette weiß dargestellt.

Bei hoher Lösungsmittelkonzentration liegen die amphiphilen Moleküle als Monomere gelöst vor und aggregieren bei Zunahme der Mesogenkonzentration zu Mizellen (normal L_1 oder invertiert L_2). Dieser Punkt wird kritische Mizellen Konzentration (CMC) genannt. Mizellen können Kugel-, Scheiben- oder Zylinderform annehmen. Ferner können als Sonderform Liposomen oder Vesikel auftreten. Entlang des Konzentrationsgradienten des Amphiphils hin zu höherer Konzentration bilden die Amphiphile größere supramolekulare und höher geordnete Strukturen aus (vgl. Abbildung 4.8): Bei Zugabe von Lösungsmittel liegen die einzelnen Doppelschichten in einer lamellaren Phase abhängig von der Konzentration durch Lösungsmittelmoleküle getrennt übereinander gestapelt vor. Das lyotrope Phasenverhalten ist damit abhängig von der Lösungsmittelkonzentration. Abbildung 4.8 zeigt das lyotrope Phasenverhalten von amphiphilen Verbindungen in Abhängigkeit von Temperatur und

4 Theoretischer Hintergrund

Tabelle 4.1: Visualisierung der supramolekularen Aggregatgestalt in Abhängigkeit vom Packungsparameter:^[20]

Effektive Form des Amphiphils	Packungsparameter	Resultierende Aggregatform
 Konus	$< 1/3$	 Kugelmizelle
 Stumpfer Konus	$1/3 - 1/2$	 Stäbchenmizelle
 Zylinder	Ca. 1	 Planare Doppelschicht
 Konus (invers)	> 1	 Inverse Kugelmizelle

Lösungsmittel. Die Abbildung zeigt das Phasenverhalten von einem unpolaren zu einem polaren Lösungsmittel. Beachtet werden muss weiterhin, dass das Diagramm die wesentlichen und nicht alle oder zwangsläufig auftretende Phasen zeigt.^[21, 22]

Mögliche Mesophasen sind die lamellare (L_α , vgl. Abbildung 4.7), normal hexagonale (H_1) und invertiert hexagonale Phase (H_2 vgl. Abbildung 4.9). Unter Berücksichtigung der Konzentration können zwischen diesen Phasen die bikontinuierlichen kubischen Phasen auftreten. Die einzelnen Phasen sind durch zweiphasige Grenzbereiche von einander getrennt.

Ordnen sich die Mizellen in hexagonalen columnaren Zylindern an, so ist dies die hexagonale Phase (H_1 bzw. H_2). Da sich die Amphiphile in der L_α -Phase interdigitierend anordnen können, ist die Schichtdicke der Doppelschicht oftmals kleiner als die doppelte Moleküllänge.

Kugelförmige Mizellen haben das größte Oberfläche-Volumen-Verhältnis der geometrischen Formen und eine sehr große Krümmung, während die Krümmung bei der lamellaren L_α -

4 Theoretischer Hintergrund

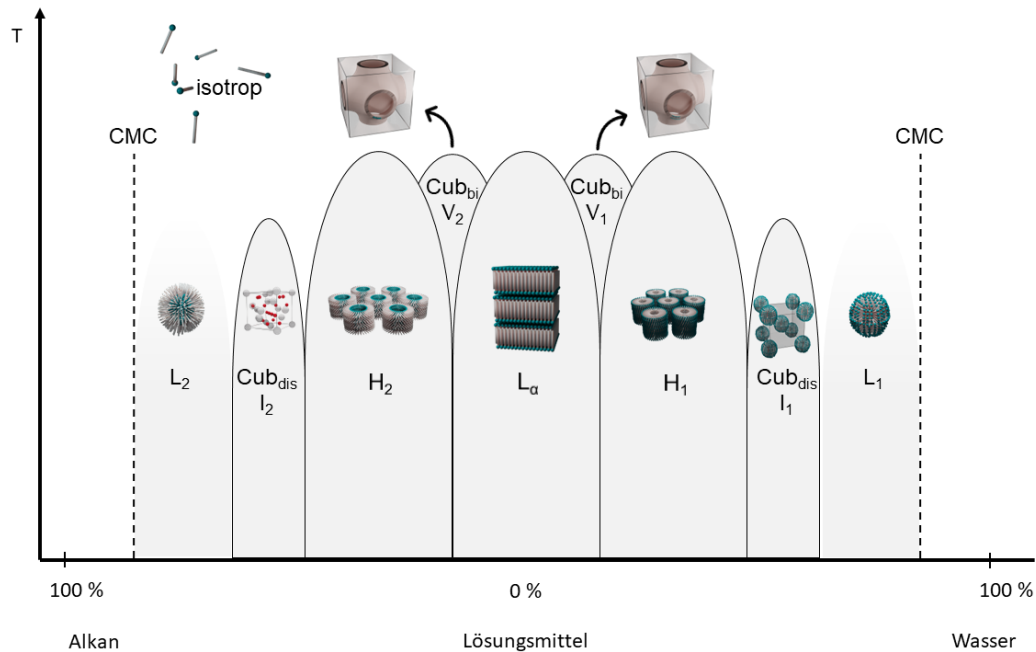


Abbildung 4.8: Lyotropes Phasendiagramm mit Visualisierungen der entsprechenden Phasen. Gezeigt ist das Auftreten der verschiedenen lyotropen Mesophasen in Abhängigkeit von der Temperatur und der Lösungskonzentration.

Phase null ist. Am Übergang der ungeordneten gelösten Mizellen (L_1) zur H_1 -Phase kann die diskontinuierlich kubische Phase I_1 auftreten. Sie kann als Zwischenstufe von einfachen Mizellen zu columnaren Strukturen angesehen werden, da sich die Mizellen bereits flächen- (Raumgruppe $Fm3m$) oder raumzentriert (Raumgruppe $Im3m$) in kubischen Gittern anordnen. Abbildung 4.10 zeigt beispielhaft die raumzentrierte kubische Phase I_1 . Auch sind Ordnungen im primitiven Gitter der Raumgruppe $Pm3n$ bekannt. Die Raumgruppe $Im3m$ als Ordnungsgitter ist am häufigsten vertreten. Auf Grund der inhärenten Natur der Mizellen handelt es sich bei diesen Phasen um die diskontinuierlichen kubischen Phasen in normaler (I_1) und inverser Form (I_2). Die ungeordneten gelösten Mizellen L_1 und L_2 gelten nicht als lyotrope Flüssigkristallphase, da auf Grund fehlender Fernordnung keine physikalische Anisotropie zu erwarten ist.^[23, 24]

Obwohl man annehmen könnte, dass sich die inverse Phase bezüglich der Selbstorganisation ähnlich der normalen diskontinuierlichen Phase verhält, konnten die gebildeten Packungen nicht bei der jeweils anderen beobachtet werden. Die dichteste Kugelpackung identischer Kugeln ist die kubisch flächenzentrierte Kugelpackung. Diese idealisierte Darstellung trifft jedoch nur für die normale kubische Phase (I_1) zu. Andere inverse Phasen mit den Raumgruppen $Im3m$ oder $Fm3m$ sind nicht bekannt.^[25, 26, 27, 28]

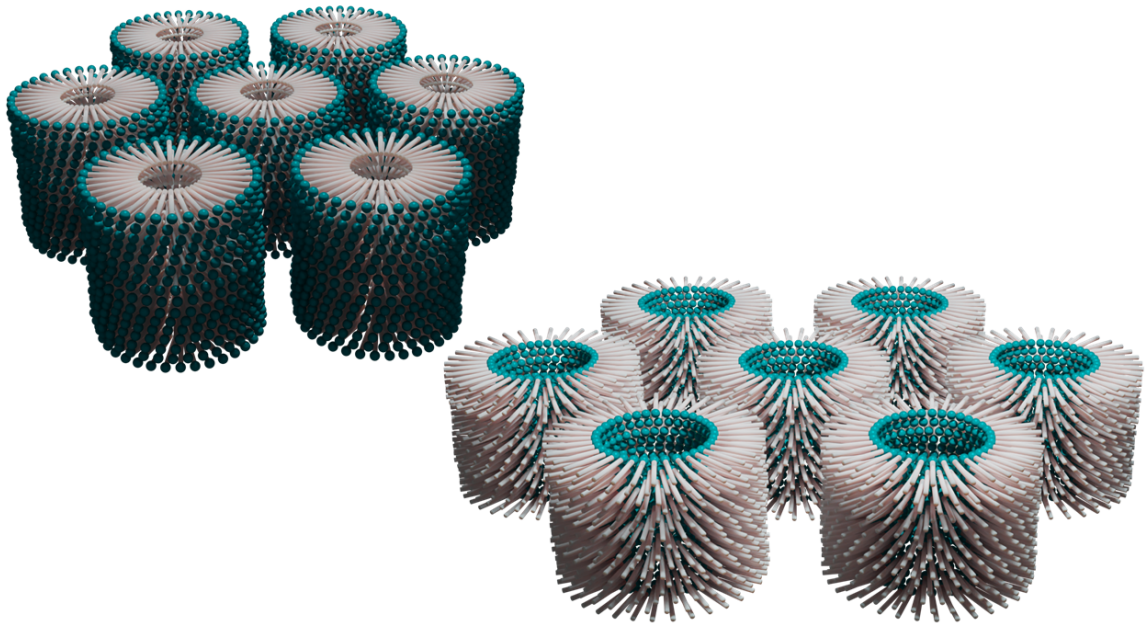


Abbildung 4.9: Amphiphile Moleküle ordnen sich durch Selbstorganisation in Abhängigkeit vom Lösungsmittel(-gehalt) in supramolekularen Strukturen an. Links: Lyotrop normal hexagonal, rechts: Lyotrop invers hexagonal. Hierbei symbolisiert türkis den polaren und weiß den unpolaren Molekülteil.

Am Übergang der H_2 -Phase zur L_2 -Phase ist, bis auf nach genannter Ausnahme, nur die diskontinuierliche kubische Phase (I_2) mit der Raumgruppe $Fd3m$ bekannt (siehe Abb. 4.11). Der Grund hierfür ist in den Packungsbedingungen zu suchen: Die flächenzentrierte Packung hat ein Füllvolumen von 74 % und somit 26 % hydrophobes Leervolumen, das durch energetisch ungünstige Konformationsänderung der hydrophoben Kette zu füllen wäre. Zusätzlich müsste die Kettenlänge durch Konformationsänderung um ca. 15 % des Gitterparameters a variieren, um die erforderliche Variation zwischen Elementarzellenzentrum und -kante zu entsprechen. Erst im Jahr 2009 konnte ein inverses kubisches System mit der Raumgruppe $P6_3/mmc$ gefunden werden, welches somit nicht der vorherrschenden Raumgruppe $Fd3m$ entspricht.^[25, 26, 27, 28, 29]

Die bikontinuierlich kubischen Phasen (V_1 , V_2) treten in den Grenzbereichen von lamellarer (L_α) und hexagonaler Phase (H_1 , H_2) auf. Die invertiert bikontinuierliche kubische Phase (V_2) ordnet sich in den Raumgruppen $Ia3d$, $Im3m$ und $Pn3m$.^[30, 31]

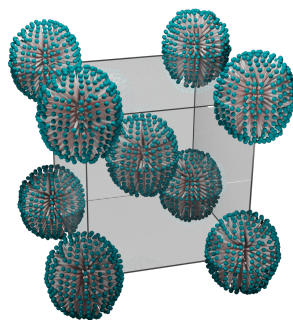


Abbildung 4.10: Mizellen als supramolekulare Struktur aus Amphiphilen ordnen sich durch Selbstorganisation in Abhängigkeit vom Lösungsmittel(-gehalt) in diskontinuierlichen Phasen mit kubischen Gittern an. Abgebildet ist die normal diskontinuierlich kubische Phase (I_1). Hierbei symbolisiert türkis den polaren und weiß den unpolaren Molekülteil; die Elementarzelle wird durch die transparente Struktur mit grauen Rändern visualisiert.

Lange war von der normalen Phase (V_1) nur die Anordnung in der Raumgruppe $la3d$ bekannt, obwohl generell vielschichtige, komplexere Systeme diskutiert wurden. Neuere Untersuchungen konnten solche Phasen, abweichend von der Raumgruppe $la3d$, mittels SAXS nachweisen.^[32, 33]

Durch die dreidimensionale räumliche Struktur erscheinen die diskontinuierliche wie auch die bikontinuierliche kubische Phase optisch pseudo-isotrop. Anhand der höheren Viskosität im Vergleich zur isotropen Flüssigkeit und dem Auftreten in der Phasensequenz entlang des Konzentrationsgradienten lässt sich die kubische Phase dennoch im Polarisationsmikroskop identifizieren. Als Mittel der Wahl zur Identifizierung der Mesophasen etabliert sich immer mehr die Kleinwinkelstreuung mit Röntgenstrahlung. Diese Untersuchungsmethode kam auch in dieser Arbeit beispielhaft bei ausgewählten Verbindungen zur Anwendung.

Im Gegensatz zur cholesterischen Phase, aufgebaut aus chiralen Molekülen, scheint Chiralität kaum einen Einfluss auf die Phasenbildung in lyotropen Systemen zu haben. Die Forschungsgruppen um Bruckner und Giesselmann konnten jedoch 2013 unter Nutzung des *electroclinic effect* die selten auftretende chiral lamellare (L_α) Phase, entsprechend einer $Sm-C^*$ Phase, aufgebaut aus chiralen Amphiphilen, nachweisen.^[34, 35]

Der Grad der Amphiphilie eines Tensids kann in Form des einheitenlosen HLB-Wertes bestimmt werden. Der HLB-Wert setzt die hydrophilen und hydrophoben Molekülteile mit einem Faktor in Verhältnis zueinander. Es lässt sich so die Lösungsvermittler-Eigenschaft eines Amphiphils und dessen Stärke abschätzen. Die HLB-Werte gängiger Amphiphile finden sich in Tabelle 4.2.^[36]

$$\text{HLB} = 20 \cdot \left(1 - \frac{M_1}{M} \right) \quad (4.2)$$

wobei M_1 die Molmasse des lipophilen Teils und M die Gesamtmolekülmasse ist.

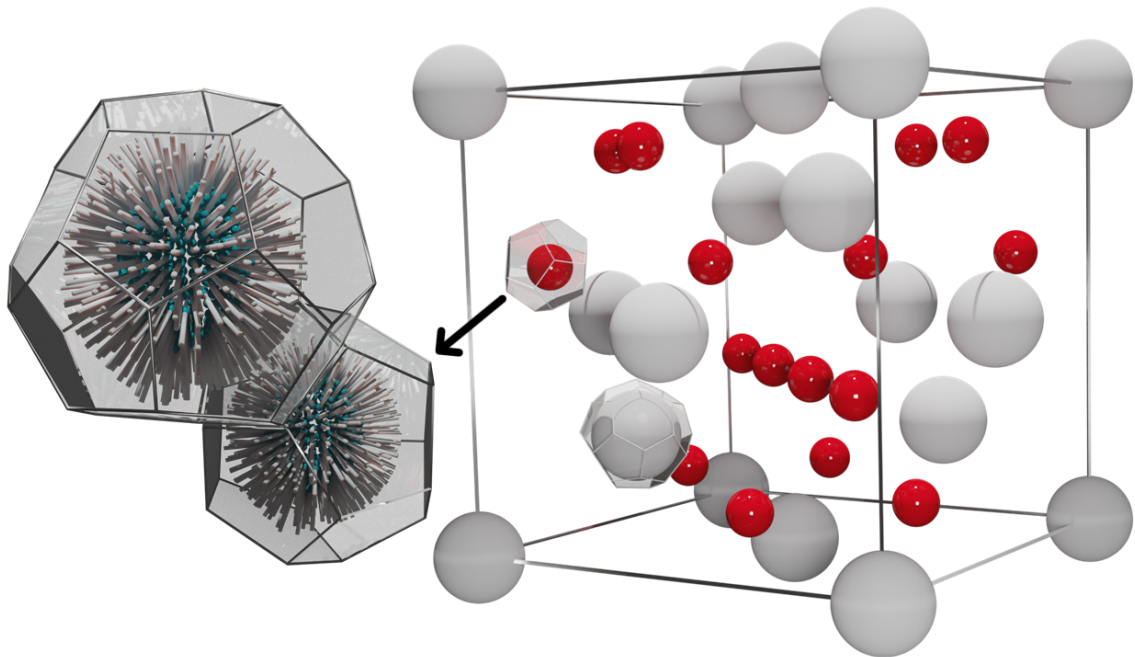


Abbildung 4.11: Schematische Darstellung der kubisch diskontinuierlich inversen Phase mit der Raumgruppe $Fd3m$. Rechts: Die Elementarzelle wird durch die grauen Ränder visualisiert. Weiße Kugeln entsprechen der größeren Hexadecaeder Mizelle (auch: links oben), rote Kugeln der kleineren Dodecaeder Mizelle. Links: Die Polyeder der Mizellen, symbolisiert als transparente Struktur mit grauen Rahmen, ausgebildet aus den Amphiphilen. Hierbei symbolisiert türkis den polaren und weiß den unpolaren Molekülteil des Amphiphils. Die kugelige Mizelle dient ausschließlich der Veranschaulichung und entspricht in besserer Näherung dem Polyeder.

Tabelle 4.2: HLB-Werte von Amphiphilen in gängigen praktischen Anwendungen:^[36]

HLB-Wert	Verwendung
1.5 - 3	Entschäumer
4 - 6	in W/O Emulsionen
7 - 9	Netzmittel
8 - 18	in O/W Emulsionen
13 - 15	Detergens
15 - 18	Lösungsvermittler

4.3 Glycolipide

Verbindungen, die einen oder mehrere Monosaccharidreste enthalten, die durch eine glycosidische Bindung an eine hydrophobe Einheit gebunden sind, werden nach IUPAC Nomenklatur als Glycolipid bezeichnet. Glycolipide sind weiterhin definiert als Derivate von Lipiden wie Acylglycerine, Ceramide (Sphingosine) und Prenole sowie Glycosylderivate (Cerebroside und Ganglioside). Glycolipide lassen sich zur größeren Familie der Glycokonjugate oder Glycopolymere zuordnen.^[37, 38]

Glycolipide sind glycosylierte Lipidderivate mit amphiphilen Charakter. Sie umfassen im Allgemeinen viele heterogene biologischen Verbindungen mit großer Strukturvielfalt, die von Mikroben, Pflanzen, Tieren und Menschen produziert werden und wichtiger Bestandteil der Zellmembran sind. Neben der Stabilisierung der Lipiddoppelschicht spielen Glycolipide eine wichtige Rolle beim Zell-Zell-Kontakt und damit einhergehend bei der Zell-Zell-Kommunikation und der Signaltransduktion. Hierbei treten Glycolipide ausschließlich auf der Außenseite der Membran auf. Nach dem Flüssig-Mosaik-Modell ist die freie laterale Diffusion der Glycolipide innerhalb der Lipidmatrix möglich. Viele weitere biologische Prozesse, z. B. der photosynthetische Elektronentransport in Pflanzen oder die Rezeptormodulation werden durch Glycolipide sichergestellt.^[37, 39, 40]

Neben ihren Tensidwirkungen, die viele Glycolipide als ökologische Reinigungsmittel qualifizieren, zeigen sie vielfältige biologische Effekte mit vielversprechenden biomedizinischen und kosmetisch-medizinischen Potentialen und Anwendungsmöglichkeiten.^[37, 38, 41]

Zu den interessanten biologischen Aktivitäten der Glycolipide gehören die antimikrobiellen^[42, 43, 44, 45], antimykotischen^[46, 47], antiviralen^[48, 49, 50], antiparasitären^[51], antioxidativen^[52] und krebsbekämpfenden^[53, 54, 55, 56, 57] Wirkungen. Daneben zeigen Glycolipide ausgeprägtes lyotropes flüssigkristallines Verhalten.^[58]

4.4 Biozide: Antibiotisch wirkende Verbindungen

Die Entwicklung und Synthese neuartiger Antibiotika gerät durch Resistenzbildung und über dreißigjähriger Innovationslücke zwischen 1962 und 2000 in Zugzwang. Einen wichtigen Platz in der Arzneimittelforschung nehmen Antibiotika auf Kohlenhydratbasis auf Grund ihrer biologischen Wirkungsweisen ein. Einige der neueren Antibiotikaentwicklungen tragen ein Kohlenhydratmotiv oder werden von ihnen synthetisch abgeleitet. Daneben können Kohlenhydrate im Zielmolekül benötigte Stereochemie liefern.^[59]

Auf Bakterien hemmend (bakteriostatisch) oder abtötend (bakterizid) wirkende Substanzen zur medizinischen Bekämpfung bakterieller Infektionen werden Antibiotika genannt. Sie gehören zur Gruppe der Antiinfektiva: Verbindungen die Mikroorganismen im Wachstum hemmen oder abtöten. Antibiotika können auf Grund ihrer Molekülstruktur oder nach ihrem Wirkort klassifiziert werden, wobei ähnliche Strukturmerkmale oftmals die gleichen Wirkziele haben. Abzugrenzen von den Antibiotika sind die gleich wirkenden Konservierungsstoffe. Konservierungsstoffe werden nicht zur Behandlung bakterieller Infektionen im medizinischen Sinne genutzt, sondern zur Haltbarmachung von Lebensmitteln oder Kosmetika. Sie sind im Allgemeinen antimikrobiell wirksam und können neben Bakterien auch Hefen und Pilze inhibieren. Sie zählen somit zu den antimikrobiellen Bioziden.^[60, 61, 62]

Die Verordnung (EG) Nr. 1333/2008 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über Lebensmittelzusatzstoffe definiert im Anhang 1:

„Konservierungsstoffe sind Stoffe, die die Haltbarkeit von Lebensmitteln verlängern, indem sie sie vor den schädlichen Auswirkungen von Mikroorganismen schützen, und/oder vor dem Wachstum pathogener Mikroorganismen schützen.“

Die Verordnung (EG) Nr. 1223/2009 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 30. November 2009 über kosmetische Mittel definiert in Artikel 2 (1l):

„Konservierungsstoffe“: Stoffe, die in kosmetischen Mitteln ausschließlich oder überwiegend die Entwicklung von Mikroorganismen hemmen sollen;“

Folgende Ziele in einem Bakterium werden durch antibakterielle Verbindungen gestört, inhibiert bzw. angegriffen: Die Folsäure-Synthese, die DNA(-Synthese), die Proteinbiosynthese, der Zellwandaufbau oder die Zellmembran. Offenkundig ist hierbei die Eindeutigkeit des Angriffsvektors: Eukaryotische Zellen dürfen in ihrer Funktion durch die Wirkstoffe nur in unwesentlichem Maße beeinträchtigt werden.^[59, 62]

Die Folsäure-Synthese wird durch Sulfonamide und Trimethoprim gehemmt, während Chinoline und Rifampin die DNA- und RNA-Synthese inhibieren. Da die Folsäure-Synthese in menschlichen Zellen nicht auftritt, ist der Angriffsvektor eindeutig. Die Proteinbiosynthese wird durch Stoffe gestört, die oftmals an bakteriellen Ribosomen angreifen. Dazu gehören: Chloramphenicol, Macrolide, Lincomycine, Aminoglycoside und Tetracycline. Die Synthese der Zellwandbestandteile und die Integrität jener wird durch Lactame wie Penicilline und Cephalosporine aber auch durch Poly- und Glycopeptide gestört. Polypeptide können ebenso die Integrität der bakteriellen Zellmembran beeinträchtigen.^[59, 63]

Alkohole schädigen die Bakterienmembran, was zu einem schnellen Verlust der zytoplasmatischen Bestandteile des Bakteriums führt. Es folgt bei hohen Alkoholkonzentrationen die Lyse der Zelle. Daher sind Stoffe, die die Integrität oder Funktion der Membran beeinträchtigen, eine potenzielle Bedrohung für Bakterien und gleichzeitig ein möglicher Angriffspunkt für die Suche nach neuen antimikrobiellen Verbindungen.^[63]

Im Allgemeinen sind solche oberflächenaktiven Stoffe und Tenside wie Alkohole und Glycolipide weniger wirksam als hochpotente Antibiotika für den medizinischen Einsatz. Dennoch zeigen Ausnahmen, dass Glycolipide bei einigen Bakterienstämmen wirksamer sein können als klassische Breitbandantibiotika.^[64] Gleichzeitig kann die eukaryotische Verträglichkeit geringer sein.^[63, 65, 66, 42]

Der Vorteil solcher antimikrobiellen Tenside ist die Kombination mehrerer gewünschter Eigenschaften, die in Lebensmitteln und kosmetischen Formulierungen benötigt werden: Sie konservieren, emulgieren und reinigen. Gleichzeitig ist die Herstellung oft günstig und die Edukte können nachhaltiger Natur sein. Dies gilt besonders für die Glycole und Glycolipide.

1,2-Octandiol ist ein amphiphiles Molekül mit einem HLB-Wert von 8.35 (siehe Gleichung 4.2). Es wird vielfach in kosmetischen Formulierungen von O/W-Emulsionen eingesetzt und wirkt hier als Emulgator, Feuchthalte- und Konservierungsmittel. Dieses Anwendungsgebiet beruht auf der emulgierenden und antimikrobiellen Wirksamkeit. Glycole gelten in der Kosmetik als allgemein gut hautverträglich.^[66, 67]

4.5 Untersuchungsmethoden

4.5.1 Röntgendiffraktometrie

Die Diffraktometrie mittels Elektronen-, Neutronen oder Röntgenstrahlen eignet sich zur Untersuchung nanoskopischer Strukturen im Bereich von 0,1 nm bis zu etwa 100 nm. Bereits ab 1923 wurden die ersten Experimente zur Röntgenbeugung an flüssigkristallinen Substanzen von Piper und Grindley sowie unabhängig von de Broglie und Friedel durchgeführt.^[68, 69] Diese Diffraktometriemethoden sind somit sehr gut zur Untersuchung von *soft nano matter* - nanoskopischer formveränderlicher Materie und Aggregate, die keinem klassischen Kristall entsprechen - geeignet.

In dieser Arbeit wurden Untersuchungen an Einkristallen sowie flüssigkristallinen Proben durchgeführt. Für flüssigkristalline Substanzen mit ihren supramolekularen Strukturen sind die Bragg-Bedingungen bei kleineren Winkeln gemäß Gleichung 4.3 erfüllt, während Einkristalle auch zu größeren Winkeln beugen.^[70]

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (4.3)$$

wobei: n : Beugungsordnung, λ : Wellenlänge der Röntgenstrahlung, d : Abstand der parallelen Gitterebenen, θ : Braggwinkel

Das Braggsche Gesetz (Gleichung 4.3) gibt die Bedingung für konstruktive Interferenz an und ermöglicht die Berechnung des Periodizitätsabstands d aus dem Streuexperiment.

Bei einem Röntgendiffraktionsversuch wird monochromatische Röntgenstrahlung auf eine Probe gelenkt, das entstehende Streumuster beobachtet und die jeweiligen Intensitäten der Reflexe gemessen. Bei der verwendeten Röntgenstrahlung handelt es sich meist um Cu K_α -Strahlung mit bekannter Wellenlänge. Die Streuung an den Elektronen der Probenatome erfolgt elastisch. Die Absolutwerte des Vektors k_0 des Ausgangsstrahls und des Vektors k_1 des gestreuten Strahls sind somit gleich:^[71]

$$|k_0| = |k_1| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (4.4)$$

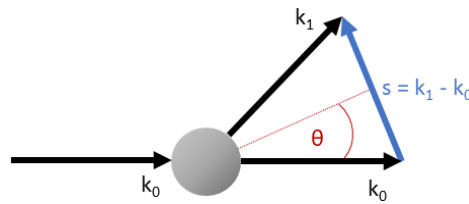


Abbildung 4.12: Schemata der Diffraction: Der Ausgangsstrahl mit dem Vektor k_0 trifft auf ein Atom und wird im Winkel 2θ gestreut. Der Streuvektor s ist der Differenzvektor der Wellenvektoren k_0 und k_1 .^[72]

Den Streuvorgang versinnbildlicht Abbildung 4.12. Der Betrag des Streuvektors s ergibt sich somit aus dem Betrag der Differenz der Wellenvektoren k_0 und k_1 und entspricht:^[71]

$$|s| = |k_1 - k_0| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta) \quad (4.5)$$

Die radiale Verteilungsfunktion $g(r)$ gibt an, wie oft ein bestimmter intermolekularer Abstand im Streuvolumen V im Zeitmittel auftritt. Sie hängt somit stark vom Grad der Periodizität innerhalb der Probe ab. Aufgrund der periodischen Struktur idealer kristalliner Stoffe zeigt auch $g(r)$ Periodizität bei Vielfachem von d auf, der dem Periodizitätsabstand innerhalb des Materials entspricht. Infolgedessen zeigt die Fourier-Transformation dieser radialen Verteilungsfunktion wiederum mehrere Ordnungen n_B scharfer Streureflexe s bei:^[71]

$$s = \frac{2n\pi}{d} \quad (4.6)$$

Flüssigkeiten sind durch fehlende Positionsfernordnung charakterisiert. Die radiale Verteilungsfunktion $g(r)$ wird durch eine Wellenfunktion definiert, die exponentiell abklingt. Fourier Transformation ergibt eine Lorentzkurve mit einem Maximum bei $2\pi/a$, wobei a der mittlere Molekül- bzw. Atomabstand ist. Die Halbwertsbreite der Funktion ist reziprok zur Korrelationslänge der Nahbereichsordnung innerhalb der Flüssigkeit.^[71]

Small angle X-ray scattering (SAXS)

In einer Quarzkapillare befindet sich das zu untersuchende Produkt; lyotrope Flüssigkristalle werden im entsprechenden Lösungsmittel bei passender Konzentration gelöst. Ein gebündelter monochromatischer Röntgenstrahl beleuchtet die Quarzkapillare und die Intensität der gestreuten Röntgenstrahlen wird von einem Röntgendetektor aufgezeichnet (siehe Abb. 4.13). Das sich daraus ergebende Streumuster korreliert mit der Form und Größe der untersuchten supramolekularen Struktur des Flüssigkristalls. Es lassen sich so Größen und Orientierungen der Mizellen und Schichtabstände von lyotropen Phasen sowie Ordnungsstrukturen und Winkel (Direktorwinkel) von thermotropen Flüssigkristallen bestimmen. Mizellare Lösungen stellen keine flüssigkristalline Phase dar.^[71, 72]

Flüssigkristalle als Mesophase zeigen nur im Kleinwinkelbereich der Röntgendiffraktometrie Streureflexe für die Positionsfernordnung bei denen die Bragg-Bedingung erfüllt ist. Auf Grund fehlender Nahbereichsordnung erscheint im Weitwinkelbereich lediglich ein diffuses Streusignal wie man es für Flüssigkeiten erwarten würde.^[71]

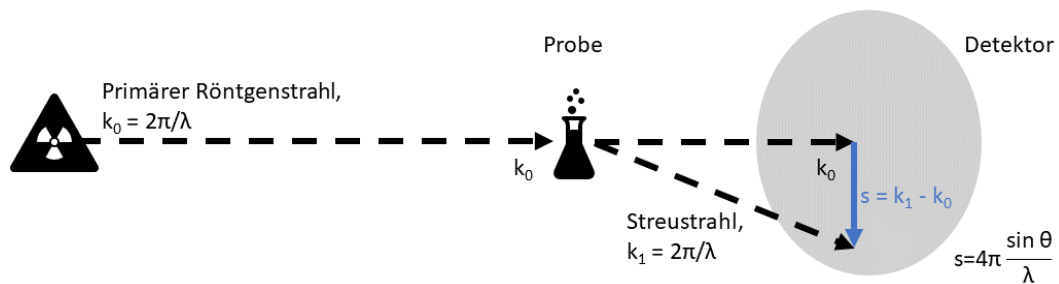


Abbildung 4.13: Schematische Abbildung des SAXS-Experiments.^[72]

4.5.2 Polarisationsmikroskopie

Das Polarisationsmikroskop stellt neben SAXS eine einfache und zuverlässige Methode dar, flüssigkristalline Substanzen zu charakterisieren. Temperaturabhängige Untersuchungen ermöglichen anhand der beobachteten Textur eine Mesophasenbestimmung sowohl lyotroper als auch thermotroper Flüssigkristalle.^[9, 73]

Der schematische Aufbau eines Polarisationsmikroskops findet sich in Abbildung 4.14. Ausgehend von der Lichtquelle wird weißes Licht durch einen Polarisator gelenkt und auf die Probe fokussiert. Bei Bedarf befindet sich diese im Heiztischsystem. Das von dem Objektiv gesammelte Licht wird durch den Analysator gelenkt. Der Analysator ist ebenfalls ein Polarisator, zum erstgenannten aber im 90° Winkel angeordnet. Wenn die Probe in der Ebene senkrecht zum Lichtweg optisch anisotrop ist, wandelt sie das linear polarisierte Licht in elliptisch polarisiertes Licht um und das beobachtete Bild erscheint im Okular hell. Ist das Präparat dagegen optisch isotrop und erzeugt keine Doppelbrechung, so erscheint das beobachtete Bild dunkel. Im Falle von Flüssigkristallen lassen sich in der Aufnahme verschiedene Bereiche von hell und dunkel aber auch Farben beobachten. Diese charakteristischen Bilder werden Texturen genannt. Diese Texturen werden durch lokale Defekte und die Orientierung des Direktors hervorgerufen, sind direkt abhängig von der zugrundeliegenden Mesophase und eignen sich somit zur Identifizierung jener. Bei der Polarisationsmikroskopie wird die doppelbrechende Eigenschaft von optisch anisotropen (Flüssig-) Kristallen ausgenutzt. Trifft ein polarisierter Lichtstrahl auf ein optisch anisotropes Material, wird dieser in zwei Strahlen mit unterschiedlichen Lichtgeschwindigkeiten aufgeteilt: Dem ordentlichen Strahl mit der Brechzahl n_o und dem außerordentlichen Strahl mit der Brechzahl n_e . Nach Verlassen des Materials interferieren die beiden Strahlen miteinander und es ergibt sich der Brechungsindex aus der Differenz der Brechzahlen: $\Delta n = n_e - n_o$. Der durch die Doppelbrechung veränderte Strahl ist nun elliptisch polarisiert.

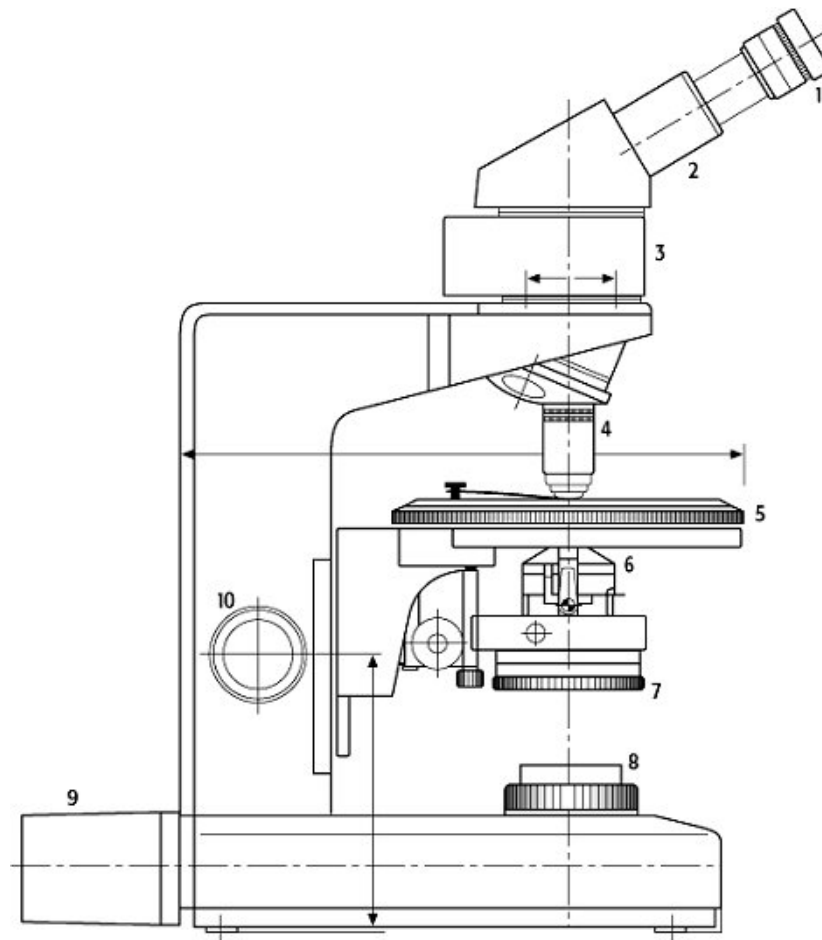


Abbildung 4.14: Schematische Abbildung eines Polarisationsmikroskops: 1: Okular, 2: Tubus mit Lochblende und Bertrandlinse, 3: Zwischentubus mit Analysator, 4: Objektiv-Zentrierrevolver mit Tubusschlitz und Objektiven, 5: Objektisch mit Präparat ggf. im Heiztischsystem, 6: Kondensor mit Kondensor-kopf und Aperturblende, 7: Polarisator, 8: Leuchtfeldblende, 9: Lichtquelle, 10: Grob- und Feintrieb.^[74, 75]

5 Zielsetzung und Problemstellung

Die Marktanteile von Natur- und Naturnaher-Kosmetik sind in den Jahren 2012 bis 2020 von ca. 13 % auf 18 % gewachsen. Gleichzeitig hat sich der Umsatz in Deutschland in den Jahren 2007 bis 2021 von Naturkosmetik mehr als verdoppelt. Der Bedarf an Konservierungsmitteln basierend auf biogenen Rohstoffen wächst demnach in einem sich transformierenden Marktumfeld. Dies betrifft nicht nur die Quantität sondern auch die Diversität nachhaltiger Konservierungsstoffe.^[76, 77]

Zentrale Fragestellung dieser Arbeit ist die Betrachtung der Struktur-Wirkungs-Beziehung von Glycolipiden mit Dianhydrohexit-Aglyconeinheit im Zusammenhang mit der antimikrobiellen Wirksamkeit. Es sollen neuartige antimikrobielle Glycolipide gefunden werden, die zusätzlich potentiell auf Grund ihrer amphiphilen Struktur emulgieren. 1,2-Octandiol, als ein in Kosmetika etablierter Inhaltsstoff, dient als Modell- und Vergleichssubstanz für einen emulgierenden Konservierungsstoff.^[66, 67] Die zu synthetisierenden Verbindungen sollen in ihrer Performanz 1,2-Octandiol übertreffen, synthetisch einfach zugänglich und die Edukte größtenteils auf nachwachsenden Rohstoffen basieren.

Die darzustellenden Glycolipide sollen schwache Amphiphile sein. Strukturell soll als polare Kopfgruppe ein Monosaccharid oder ein Derivat eines Monosaccharids verwendet werden. Die Produkte sollen nur eine geringe Polarität haben und die Strukturelemente Acetalgruppe, Hydroxygruppen und Ether enthalten. Das amphiphile Glycolipid soll zwischen dem polaren und unpolaren Teil eine starre gewinkelte Spacereinheit tragen, die einem Dianhydrohexit entsprechen soll. Die Aglyconeinheit darf keine Ester enthalten.

5 Zielsetzung und Problemstellung

Die Produkte und Aglycone sind auf ihre thermotrope und lyotrope (polare Lösungsmittel) Flüssigkristallinität zu untersuchen, sofern noch nicht bekannt. Es soll, falls vorhanden, die Art der Flüssigkristallinität bestimmt und die Mesophase nach Möglichkeit quantifiziert werden. Von ausgewählten Verbindungen soll die MIC an *E. coli* bestimmt und mit der Modellsubstanz verglichen werden. Eine Korrelation von Flüssigkristallinität und antimikrobieller Wirksamkeit dieser Verbindungen soll gefunden oder ausgeschlossen werden, da es derzeit kein grundlegendes Wirkungs- und Strukturkonzept zur Erklärung der antibakteriellen Wirksamkeit membrangängiger Amphiphile gibt. Es gilt somit zu bestimmen, ob die lyotropen Mesogene durch Membranwechselwirkungen die diffizile hydrophil/hydrophob-Balance von Bakterienmembranen beeinträchtigen.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Syntheseroute

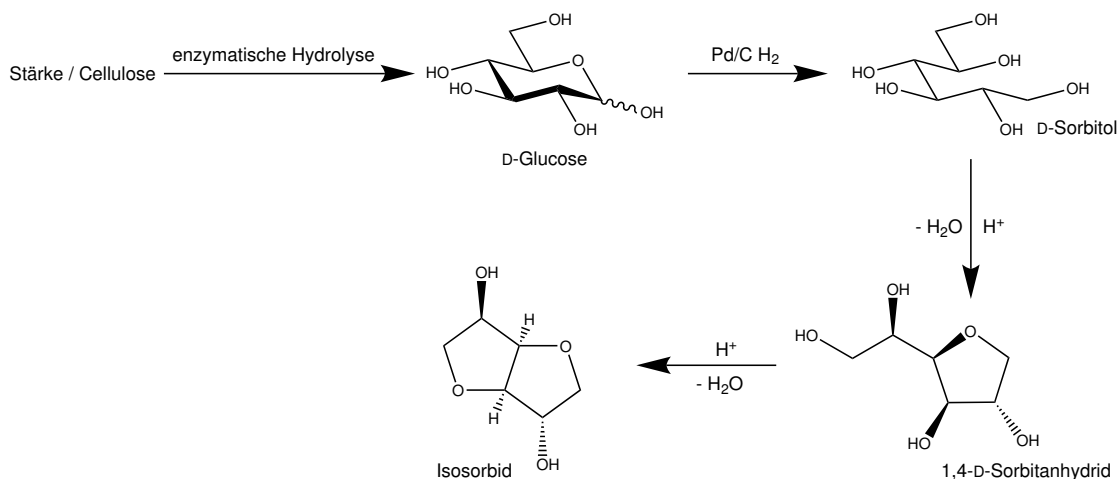
Amphiphile Verbindungen bestehen aus einem hydrophilen und einem hydrophoben Teil. In dieser Arbeit wurden zur Einführung von Chiralität Monosaccharide (D-Glucose, D-Galactose und D-Xylose) aus dem natürlichen *chiral pool* eingesetzt. Saccharide sind auf Grund ihrer Hydroxygruppen hydrophil. Um auch weniger polare Glycoside darzustellen, wurden des Weiteren Glycale (Glucal, Galactal und Rhamnal) als Edukte verwendet. Es gelingt so die Darstellung von Di- und Trihydroxy-Verbindungen mittels 1,2-Addition und Ferrier-Reaktion und somit die Synthese von schwachen Amphiphilen. Eine Alkylkette bzw. Arylkette dient als hydrophober Teil. Konzeptionell wurde zwischen diesen Teilen eine chirale und starre Einheit gesetzt, eine 1,4:3,6-Dianhydrohexiteinheit. Fokussiert wurde sich auf das leicht zugängliche 1,4:3,6-Dianhydrosorbid, wobei auch Isomannid und Isoidid betrachtet wurden. Im Gegensatz zu vorangehenden Arbeiten wurden die 1,4:3,6-Dianhydrohexite mit der Alkyl bzw. Arylkette aber nicht mittels Ester sondern Ether verknüpft.^[78, 79]

Großtechnisch werden die 1,4:3,6-Dianhydrohexite aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen. Schema 1 zeigt die Darstellung ausgehend von Stärke über D-Glucose zu D-Sorbitol mittels enzymatischer Hydrolyse und anschließender Hydrierung (Reduktion) mit Katalysator (Palladium auf Aktivkohle). Es folgt die säurekatalysierte Dehydratisierung über 1,4-D-Sorbitanhydrid zu Isosorbid, die oftmals ohne Isolierung der Zwischenprodukte erfolgt. Alternativ ist die biochemische Fermentierung mit *Zymomonas mobilis* von Glucose zu D-Sorbitol in hohen Ausbeuten möglich.^[14]

Die Acetyl geschützten Monosaccharide und Glycale wurden käuflich erworben oder mittels Schutzgruppenchemie dargestellt.^[80]

Isomannid lässt sich auf analoger Syntheseroute ausgehend von Fructose über D-Mannitol zu Isomannid darstellen. Isoidid lässt sich auf diesem direkten Weg nicht darstellen, da der Ausgangsstoff die nicht biogene Aldose L-Idose ist.^[81] Die Synthese gelingt hier einfacher

6 Ergebnisse und Diskussion



Schema 1: Technische Darstellung von Isosorbid aus nachwachsenden Rohstoffen.

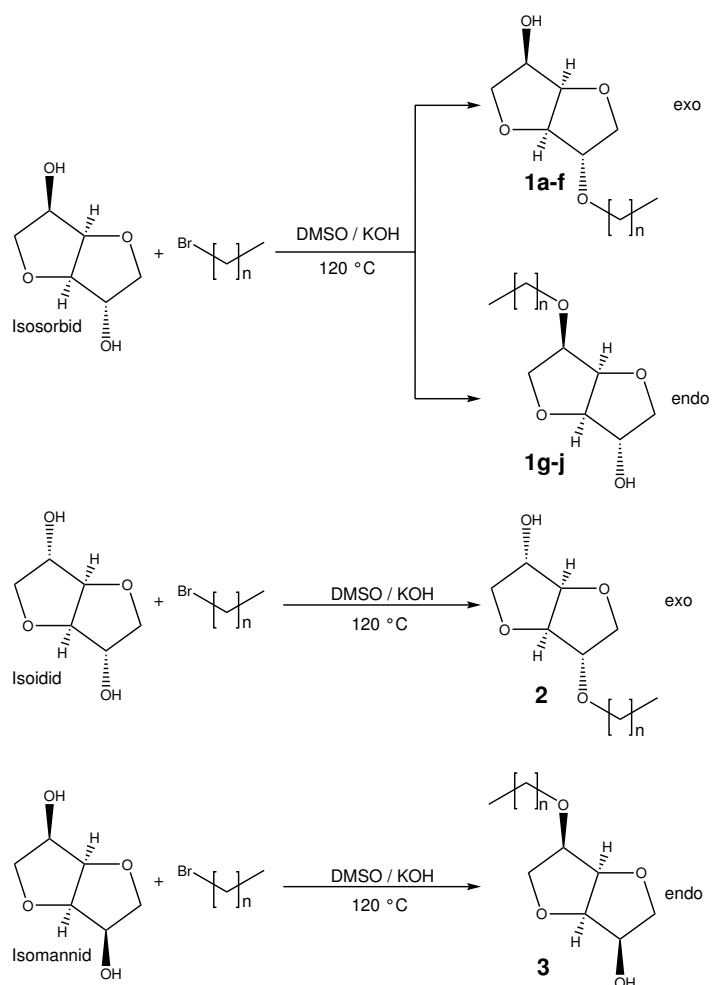
mittels Inversion der Konfiguration von Isomannid unter Mitsunobu-Reaktionsbedingungen und anschließender Esterhydrolyse.^[82, 83]

Die Monoethersynthese der Dianhydrohexite ist literaturbekannt und ähnelt der Williamson-Ethersynthese. Es wurden die Octyl-, Decyl-, Dodecyl, Tetradecyl sowie einige Hexa- und Hexadecylether der Dianhydrohexite dargestellt. Schema 2 zeigt die verwendete Syntheseroute zur Darstellung der Monoalkylether; ebenso wurden die *exo*-Isosorbidbenzylether (**1a**) und *endo*-Isosorbidbenzylether (**1b**) synthetisiert.^[84, 85, 86, 87]

Die dargestellten Dianhydrohexitether wurden auf ihre flüssigkristallinen und antimikrobiellen Eigenschaften untersucht (siehe Kapitel 6.5 und 6.4). Die Isosorbidether wurden mittels Ferrier-Reaktion (Ferrier Umlagerung Typ I) und 1,2-Addition an Glycalen (siehe Schema 3, 4 und 8) sowie mit D-Glucose (siehe Schema 5), D-Galactose (siehe Schema 6) und D-Xylose (siehe Schema 7) glycosyliert.^[88, 89, 90] In vorangegangenen Arbeiten konnte gezeigt werden, dass mit dieser Methode die Glucosidderivate der *endo*-Isosorbidether nicht zugänglich sind.^[91] Ausgehend von vielversprechenden Ergebnissen der antimikrobiellen Beobachtungen (siehe Kapitel 6.4) wurde zusätzlich ein Isosorbideether (**2c**) mit D-Xylose glycosyliert (Verbindung **18**).

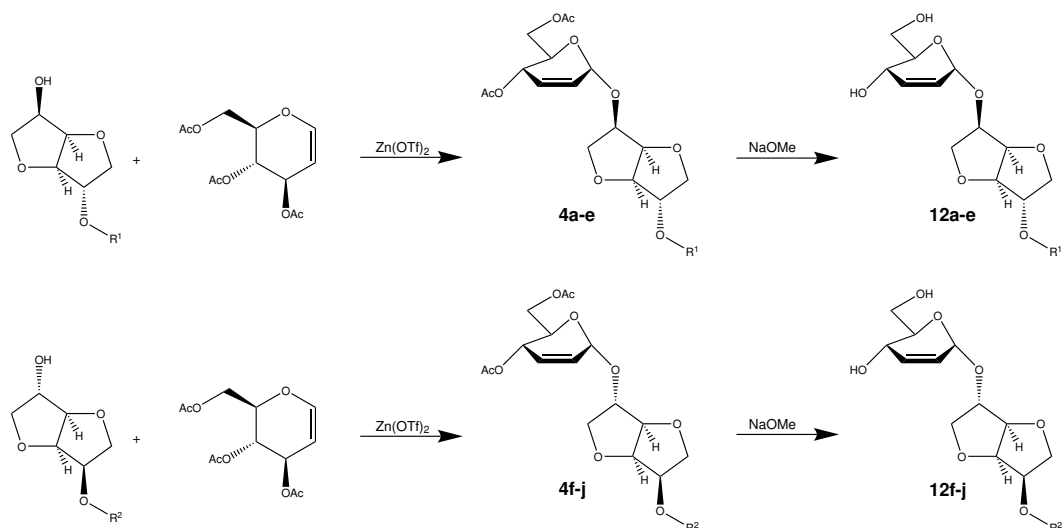
Die Bestimmung der Stereoisomerie der dargestellten Produkte erfolgte durch Röntgen-diffraktometrie und NMR-Spektroskopie. Die zweifach ungesättigten Produkte **12** und **14** zeigten eine Art α -Glycosid, aber auf Grund der Doppelbindung jedoch leicht verzerrt (siehe Kapitel 6.2).

6 Ergebnisse und Diskussion



Schema 2: Darstellung der Monoalkyl- und Monoarylether von Dianhydrohexiten:

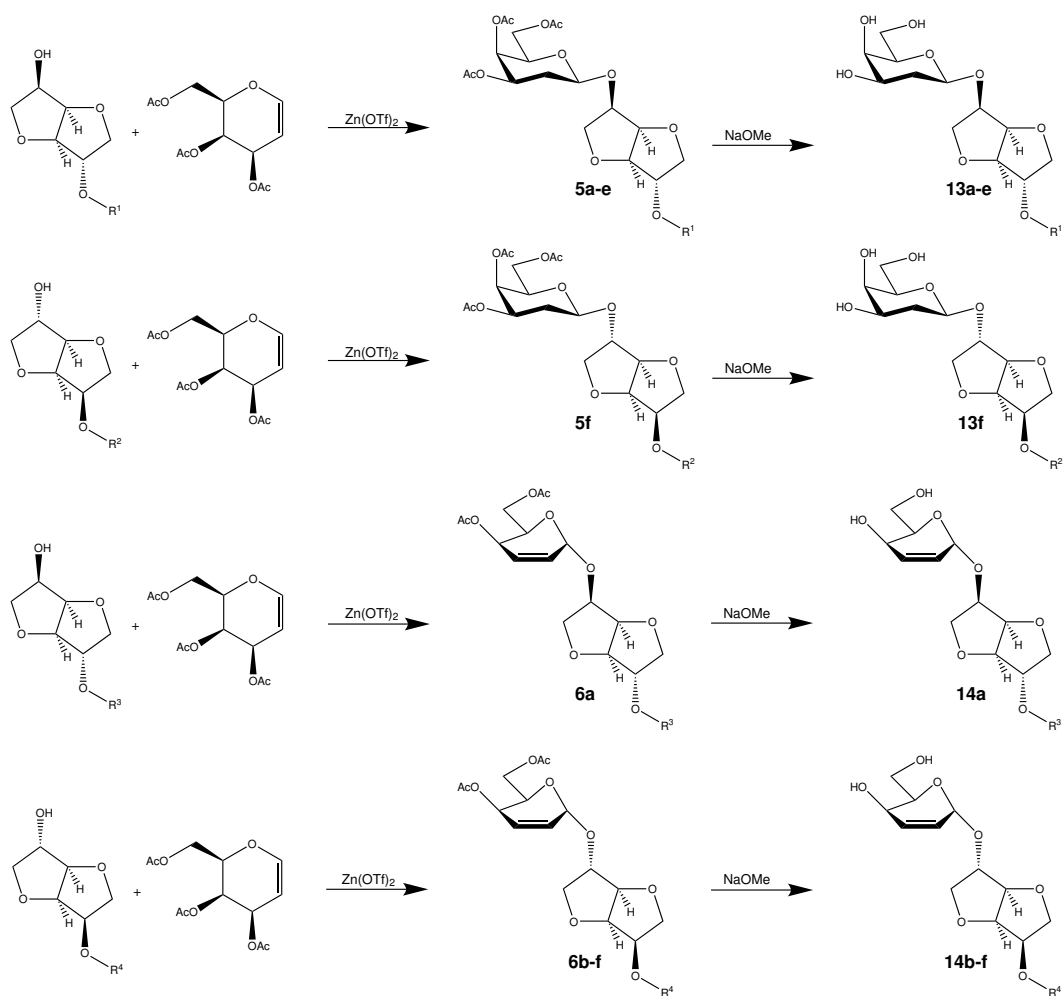
exo-Isosorbidether: n = 7: **1c**, n = 9: **1d**, n = 11: **1e**, n = 13: **1f**.
 endo-Isosorbidether: n = 7: **1g**, n = 9: **1h**, n = 11: **1i**, n = 13: **1j**.
 Isoididether: n = 7: **2a**, n = 9: **2b**, n = 11: **2c**, n = 13: **2d**.
 Isomannidether: n = 7: **3a**, n = 9: **3b**, n = 11: **3c**, n = 13: **3d**.



Schema 3: Darstellung von 2,3-Dideoxyglucosiden mittels Ferrier-Reaktion:

Zwischenprodukte:	R^1	Endprodukte:	R^1
4a	C_8H_{17}	12a	C_8H_{17}
4b	$C_{10}H_{21}$	12b	$C_{10}H_{21}$
4c	$C_{12}H_{25}$	12c	$C_{12}H_{25}$
4d	$C_{14}H_{29}$	12d	$C_{14}H_{29}$
4e	C_7H_7	12e	C_7H_7
Zwischenprodukte:	R^2	Endprodukte:	R^2
4f	C_8H_{17}	12f	C_8H_{17}
4g	$C_{10}H_{21}$	12g	$C_{10}H_{21}$
4h	$C_{12}H_{25}$	12h	$C_{12}H_{25}$
4i	$C_{14}H_{29}$	12i	$C_{14}H_{29}$
4j	C_7H_7	12j	C_7H_7

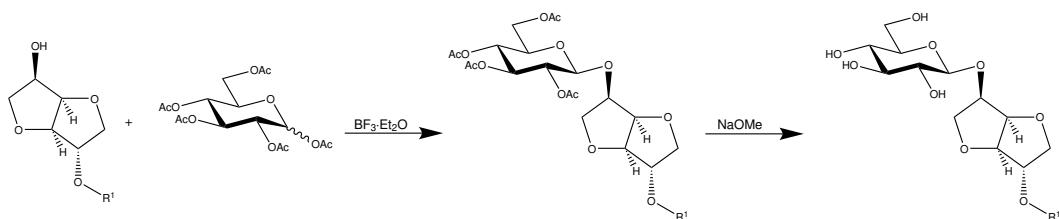
6 Ergebnisse und Diskussion



Schema 4: Darstellung von 2,3-Dideoxygalactosiden mittels Ferrier-Reaktion und 2-Desoxygalactosiden mittels 1,2-Addition:

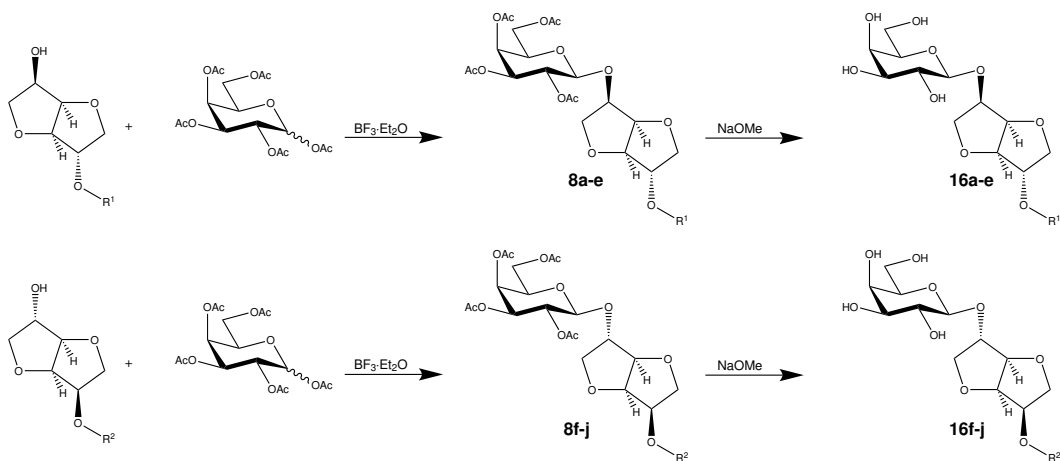
Zwischenprodukte:	R ¹	Endprodukte:	R ¹
5a	C ₈ H ₁₇	13a	C ₈ H ₁₇
5b	C ₁₀ H ₂₁	13b	C ₁₀ H ₂₁
5c	C ₁₂ H ₂₅	13c	C ₁₂ H ₂₅
5d	C ₁₄ H ₂₉	13d	C ₁₄ H ₂₉
5e	C ₇ H ₇	13e	C ₇ H ₇
Zwischenprodukte:	R ²	Endprodukte:	R ²
5f	C ₇ H ₇	13f	C ₇ H ₇
Zwischenprodukte:	R ³	Endprodukte:	R ³
6a	C ₇ H ₇	14a	C ₇ H ₇
Zwischenprodukte:	R ⁴	Endprodukte:	R ⁴
6b	C ₈ H ₁₇	14b	C ₈ H ₁₇
6c	C ₁₀ H ₂₁	14c	C ₁₀ H ₂₁
6d	C ₁₂ H ₂₅	14d	C ₁₂ H ₂₅
6e	C ₁₄ H ₂₉	14e	C ₁₄ H ₂₉
6f	C ₇ H ₇	14f	C ₇ H ₇

6 Ergebnisse und Diskussion



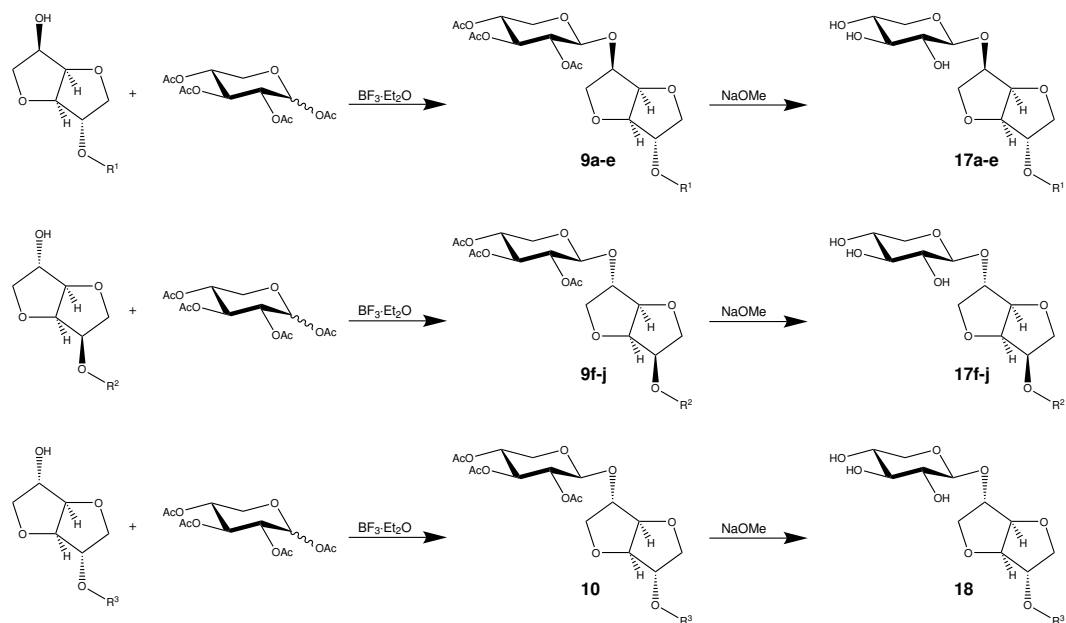
Schema 5: Glycosylierung mit peracetylierter D-Glucose:

Zwischenprodukte:	R ¹	Endprodukte:	R ¹
7a	C ₈ H ₁₇	15a	C ₈ H ₁₇
7b	C ₁₀ H ₂₁	15b	C ₁₀ H ₂₁
7c	C ₁₂ H ₂₅	15c	C ₁₂ H ₂₅
7d	C ₁₄ H ₂₉	15d	C ₁₄ H ₂₉
7e	C ₁₆ H ₃₃	15e	C ₁₆ H ₃₃
7f	C ₇ H ₇	15f	C ₇ H ₇



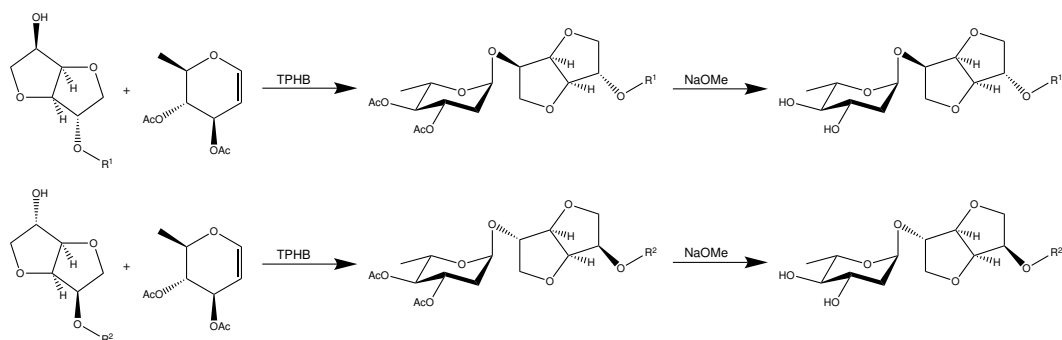
Schema 6: Glycosylierung mit peracetylierter D-Galactose:

Zwischenprodukte:	R ¹	Endprodukte:	R ¹
8a	C ₈ H ₁₇	16a	C ₈ H ₁₇
8b	C ₁₀ H ₂₁	16b	C ₁₀ H ₂₁
8c	C ₁₂ H ₂₅	16c	C ₁₂ H ₂₅
8d	C ₁₄ H ₂₉	16d	C ₁₄ H ₂₉
8e	C ₇ H ₇	16e	C ₇ H ₇
Zwischenprodukte:	R ²	Endprodukte:	R ²
8f	C ₈ H ₁₇	16f	C ₈ H ₁₇
8g	C ₁₀ H ₂₁	16g	C ₁₀ H ₂₁
8h	C ₁₂ H ₂₅	16h	C ₁₂ H ₂₅
8i	C ₁₄ H ₂₉	16i	C ₁₄ H ₂₉
8j	C ₇ H ₇	16j	C ₇ H ₇



Schema 7: Glycosylierung mit peracetylierter D-Xylose:

Zwischenprodukte:	R ¹	Endprodukte:	R ¹
9a	C ₈ H ₁₇	17a	C ₈ H ₁₇
9b	C ₁₀ H ₂₁	17b	C ₁₀ H ₂₁
9c	C ₁₂ H ₂₅	17c	C ₁₂ H ₂₅
9d	C ₁₄ H ₂₉	17d	C ₁₄ H ₂₉
9e	C ₇ H ₇	17e	C ₇ H ₇
Zwischenprodukte:	R ²	Endprodukte:	R ²
9f	C ₈ H ₁₇	17f	C ₈ H ₁₇
9g	C ₁₀ H ₂₁	17g	C ₁₀ H ₂₁
9h	C ₁₂ H ₂₅	17h	C ₁₂ H ₂₅
9i	C ₁₄ H ₂₉	17i	C ₁₄ H ₂₉
9j	C ₇ H ₇	17j	C ₇ H ₇
Zwischenprodukte:	R ³	Endprodukte:	R ³
10	C ₁₂ H ₂₅	18	C ₁₂ H ₂₅



Schema 8: Darstellung von 2,3-Dideoxyrhamnoside mittels 1,2-Addition:

Zwischenprodukte:	R ¹	Endprodukte:	R ¹
11a	C ₈ H ₁₇	19a	C ₈ H ₁₇
11b	C ₁₀ H ₂₁	19b	C ₁₀ H ₂₁
11c	C ₁₂ H ₂₅	19c	C ₁₂ H ₂₅
11d	C ₁₄ H ₂₉	19d	C ₁₄ H ₂₉
11e	C ₇ H ₇	19e	C ₇ H ₇
Zwischenprodukte:	R ²	Endprodukte:	R ²
11f	C ₈ H ₁₇	19f	C ₈ H ₁₇
11g	C ₁₀ H ₂₁	19g	C ₁₀ H ₂₁
11h	C ₁₂ H ₂₅	19h	C ₁₂ H ₂₅
11i	C ₁₄ H ₂₉	19i	C ₁₄ H ₂₉
11j	C ₇ H ₇	19j	C ₇ H ₇

6.2 Kristallstrukturanalyse

Die Betrachtung der Kristallstruktur von amphiphilen Verbindungen hat Relevanz, da durch die Anordnung der Moleküle im Kristallsystem Rückschlüsse auf das physikochemische Verhalten gezogen werden können und ein Vergleich mit strukturell ähnlichen Stoffen möglich wird. Daher wurden die Verbindungen **12a** und **14a** hinsichtlich ihrer Kristallstruktur im Röntgendiffraktometer untersucht. Die Flack-Parameter und die zugehörigen e.s.d.-Werte sind 0.06 (3) (**12a**) und -0.33 (19) (**14a**). Keiner der e.s.d.-Werte erfüllt das Kriterium für ein ausreichendes Inversionsunterscheidungsvermögen zur eindeutigen Bestimmung der Stereochemie.^[92] Da die Friedel-Werte für beide Verbindungen bei 36 (Cu) liegen, ist dies zu erwarten.^[93, 94] Der Flack-Parameter ist damit nicht aussagekräftig. Absolute Konfigurationen wurden somit *a priori* aus unveränderten chiralen Zentren von enantiomerenreinen Ausgangsstoffen bestimmt. *In praxi* bestätigt die Strukturanalyse infolgedessen die Synthese der enantiomerenreinen Verbindungen. Abbildung 6.1 zeigt die Molekülstruktur der genannten Verbindungen im Kristall. **12a** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem der Raumgruppe $P2_1$ und **14a** im orthorhombischen mit der Raumgruppe $P2_12_12_1$.

Die beiden beschriebenen Verbindungen zeigen jedoch bei den untersuchten Parametern kein flüssigkristallines Verhalten. Es lässt sich für ähnliche Verbindungen die Schlussfolgerung ziehen, dass bei thermotropen smektischen Verhalten und gemessenen Schichtabständen zwischen ein- bis zweifacher Moleküllänge eine Interdigitierung der hydrophoben Kohlenstoffkette vorliegt. Die Ausrichtung und Stabilisierung der hydrophilen Kopfgruppen entlang einer Schichtebene begünstigt lyotropes Verhalten beispielsweise in der L_α -Phase. Diese Schlussfolgerung bestätigt sich in den mikroskopischen Beobachtungen und den SAXS-Messungen (siehe Kapitel 6.5).

Bei Verbindung **12a** bewirken Van-der-Waals-Wechselwirkungen eine Stapelung der Moleküle in Schichten, wobei sich die hydrophoben Alkylketten zusammenlagern. Unterstützt wird diese Anordnung durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen der polaren Kopfgruppen des Amphiphils von der H4-Hydroxygruppe zum Ring-Sauerstoffatom des Didesoxyglucosids in Richtung $x-1/2$, $-y+3/2$, $-z+1$. Diese Wasserstoffbrückenbindung wirkt ergänzend zu den Van-der-Waals Wechselwirkungen. Die zweite auftretende Wasserstoffbrückenbindung verzahnt die polare Kopfgruppen (die Didesoxyglucoside) der Moleküle miteinander, die nicht mittels Van-der-Waals-Wechselwirkungen in Kontakt miteinander stehen. Interessant ist hierbei der beobachtete *flip* der Hydroxygruppe. Hierbei ändert sich die Vorzugsrichtung der Hydroxygruppe an Position C6. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für *H6c* wur-

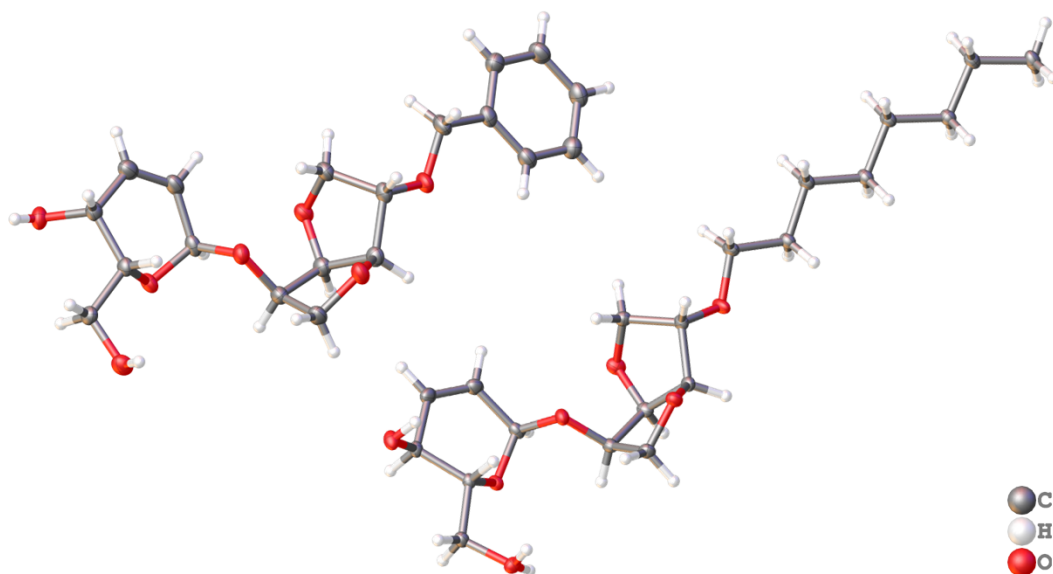


Abbildung 6.1: Molekülstruktur von Verbindung **14a** (links) und **12a** (rechts) im Kristall. Die Ellipsoide stellen 50 %ige Aufenthaltswahrscheinlichkeiten dar.

de auf 57 % und für *H6d* auf 43 % berechnet. Die detaillierten Geometrien der Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 6.1 aufgestellt. Die Bezeichnung *H6c* wurde für die Ausrichtung nach $-x+1, y+1/2, -z+2$ und die Bezeichnung *H6d* für die Ausrichtung nach $-x+1, y-1/2, -z+2$ gewählt. Dieser beschriebene *flip* tritt statistisch verteilt im Kristallgitter auf und stellt einen Gitterdefekt dar, der mittels Röntgenbeugung messbar ist. Da jede Hydroxygruppe als Wasserstoffbrückenakzeptor und -donor fungiert, verstärkt die Wasserstoffbrückenbindung die Kohärenz zwischen den Schichten orthogonal zur *ac*-Ebene. Gleichzeitig ergibt sich aus dem Zusammenspiel von beiden Wasserstoffbrückenbildnern ein Ringsystem aus drei Molekülen. Das Packungsdiagramm von **12a** zeigt Abbildung 6.2.

Bei Verbindung **14a** spielen Van-der-Waals Wechselwirkungen auf Grund der Kürze der hydrophoben Arylkette eine untergeordnete Rolle. π -*stacking* tritt nicht auf. Im Kristall liegen die delokalisierten Ringsysteme zu weit aus- und nicht planar aufeinander; viel mehr interkalieren sie in die Schichtzwischenräume, die sich durch die Zusammenlagerung der polaren Kopfgruppen ergeben. Im Vergleich zu Verbindung **12a** stützt die Hydroxygruppe am invertierten Stereozentrum C4 die engere Vernetzung der Schichten parallel zur *ac*- und zur *bc*-Ebene. Durch ebenso geartete Wasserstoffbrückenbindungen vernetzt die Hydroxygruppe an C6 auch parallel zur *ac*- und zur *bc*-Ebene, wobei die Wasserstoffbrücken intermolekular zu verschiedenen Molekülen aufgebaut werden. Es ergibt sich ähnlich wie bei Verbindung **12a** ein intermolekulares Ringsystem, jedoch aus 4 Molekülen. Da jede Hydroxygruppe sowohl

an C4 als auch an C6 als Wasserstoffbrückenakzeptor und -donor fungiert, verstärken die Wasserstoffbrückenbindungen die Kohärenz zweidimensional zwischen den Schichten parallel zur *bc*- und *ac*-Ebene. Die detaillierten Geometrien der Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 6.2 aufgestellt. Abbildung 6.3 zeigt das Packungsdiagramm von **14a**.

Tabelle 6.1: Geometrien der Wasserstoffbrückenbindungen von Verbindung **12a** [Å, °]:

H4...O5 ⁽¹⁾	1.957
H6c...O6 ⁽²⁾	2.034
H6d...O6 ⁽³⁾	1.991
O4–H4	0.89
O6–H6c	0.82
O6–H6d	0.87
O4–H4...O5 ⁽¹⁾	173 (4)
O6–H6c...O6 ⁽²⁾	167 (3)
O6–H6d...O6 ⁽³⁾	162 (5)

Symmetrie code:

(1) $x, y + 1, z$;

(2) $-x + 1, y + \frac{1}{2}, -z + 2$;

(3) $-x + 1, y - \frac{1}{2}, -z + 2$

Tabelle 6.2: Geometrien der Wasserstoffbrückenbindungen von Verbindung **14a** [Å, °]:

H4...O4 ⁽¹⁾	2.064
H6...O6 ⁽²⁾	2.047
O4–H4	0.82
O6–H6	0.82
O4–H4...O4 ⁽¹⁾	153 (4)
O6–H6...O6 ⁽²⁾	155 (3)

Symmetrie code:

(1) $x - \frac{1}{2}, -y + \frac{3}{2}, -z + 1$;

(2) $x - \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, -z + 1$

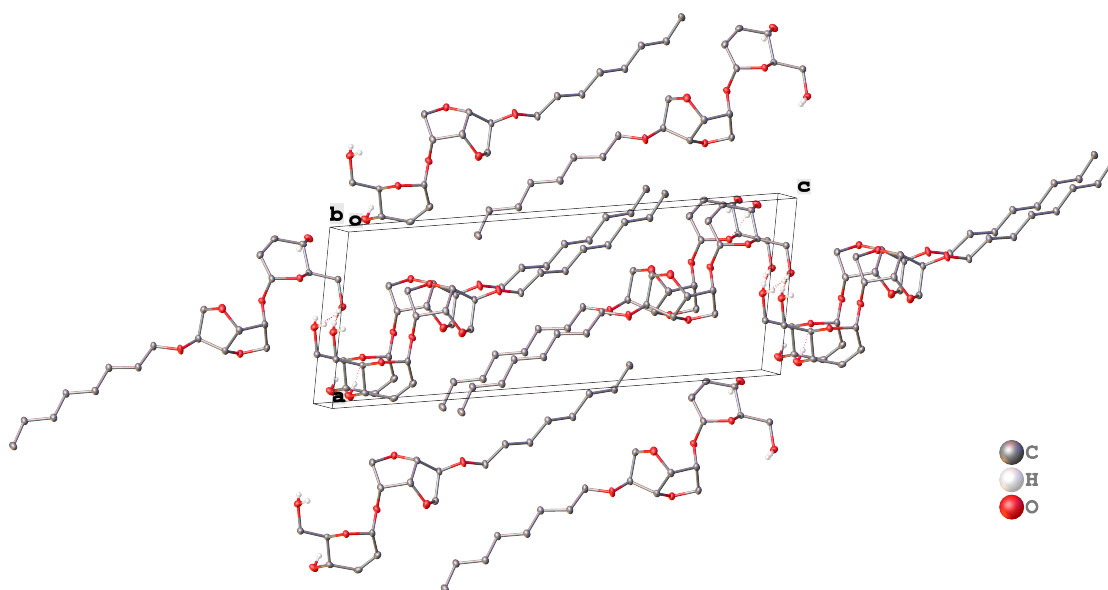


Abbildung 6.2: Packungsdiagramm von **12a** projiziert parallel zur *ac*-Ebene. Die gestrichelten Linien zeigen die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen an. Nicht abgebildet sind Wasserstoffatome, die nicht am Wasserstoffbrückenbindungssystem beteiligt sind.

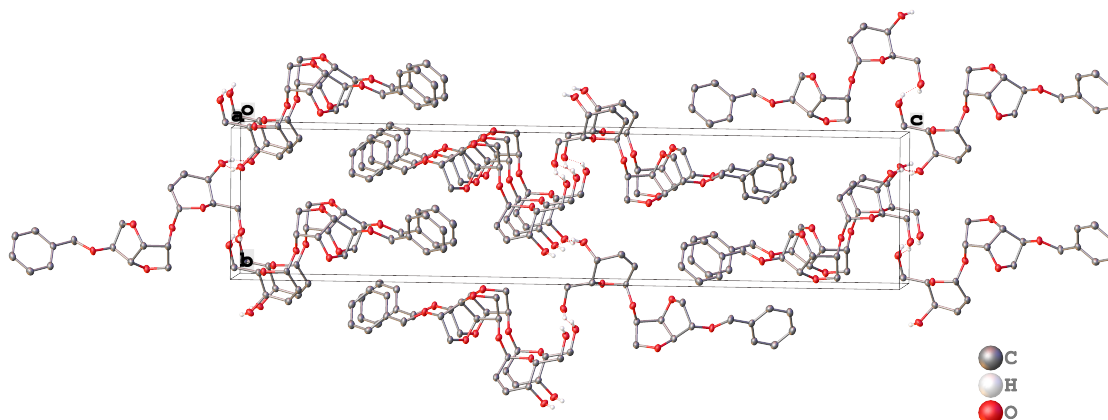


Abbildung 6.3: Packungsdiagramm von **14a** projiziert parallel zur *bc*-Ebene. Die gestrichelten Linien zeigen die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen an. Nicht abgebildet sind Wasserstoffatome, die nicht am Wasserstoffbrückenbindungssystem beteiligt sind.

6.3 Bestimmung des HLB-Wertes

Die Bestimmung der HLB-Werte wurde anhand Gleichung 4.2 nach Griffin durchgeführt. Es wurde für die Dianhydrohexitether angenommen, dass der polare Teil durch die Dianhydrohexit Gruppe abgebildet wird, dementsprechend die Kohlenstoffkette hinter dem Ether-Sauerstoffatom den unpolaren lipophilen Teil darstellt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.3 aufgeführt, als Vergleichssubstanz dient 1,2-Octandiol. Man erkennt, dass die Kohlenstoff Kettenlängen 12 (HLB-Wert von 9.23) und 14 (HLB-Wert von 8.47) am dichtesten am Vergleichswert von 1,2-Octandiol (HLB-Wert von 8.35) liegen. Die amphiphilen Eigenschaften dieser Stoffe entsprechen damit in Näherung der Vergleichssubstanz. Zu beachten ist, dass der lipophile Bereich wahrscheinlich zu niedrig bewertet wird, da auch die Dianhydrohexit Einheit unpolare Bereiche aufweist, hier aber gänzlich als hydrophil eingeordnet wird; somit wäre der HLB-Wert insgesamt etwas niedriger zu berechnen. Neben der Vergleichssubstanz wurden zusätzlich die HLB-Werte für die Glycole Hexan- und Pentandiol berechnet, da sie ähnliche Eigenschaften aufweisen und ebenso antimikrobiell wirken.

Tabelle 6.3: Berechnete HLB-Werte der Dianhydroxitether und Referenzsubstanzen nach Gleichung 4.2:

Dianhydrohexitether	Gesamtmolmasse [g/mol]	Molmasse lipophiler Teil [g/mol]	HLB-Wert
Länge C ₈	258.36	113.22	11.24
Länge C ₁₀	286.41	141.28	10.13
Länge C ₁₂	314.47	169.33	9.23
Länge C ₁₄	342.52	197.39	8.47
Länge C ₁₆	370.57	225.44	7.83
Benzylgruppe	236.27	91.13	12.29
1,2-Octandiol	146.23	85.17	8.35
1,2-Hexandiol	118.18	57.12	10.33
1,2-Pentandiol	104.15	43.09	11.73

Tabelle 6.4: Berechnete HLB-Werte der Glycolipide nach Gleichung 4.2. Das Aglycon ist ein Dianhydrohexitether mit angegebener Kohlenstoffkette/-rest:

Aglycon	Gesamtmolmasse [g/mol]	Molmasse lipophiler Teil [g/mol]	HLB-Wert
2-Desoxyrhamnoside			
Länge C ₈	388.50	113.22	14.17
Länge C ₁₀	416.56	141.28	13.22
Länge C ₁₂	444.61	169.33	12.38
Länge C ₁₄	472.66	197.39	11.65
Benzylgruppe	366.41	91.13	15.03
ungesättigte 2,3-Didesoxyglycoside			
Länge C ₈	386.49	113.22	14.14
Länge C ₁₀	414.54	141.28	13.18
Länge C ₁₂	442.59	169.33	12.35
Länge C ₁₄	470.65	197.39	11.61
Benzylgruppe	364.39	91.13	15.00
Glucoside bzw. Galactoside			
Länge C ₈	420.50	113.22	14.61
Länge C ₁₀	448.55	141.28	13.70
Länge C ₁₂	476.61	169.33	12.89
Länge C ₁₄	504.66	197.39	12.18
Länge C ₁₆	504.66	225.44	11.54
Benzylgruppe	398.41	91.13	15.43
Xyloside			
Länge C ₈	390.47	113.22	14.20
Länge C ₁₀	418.53	141.28	13.25
Länge C ₁₂	446.58	169.33	12.42
Länge C ₁₄	474.64	197.39	11.68
Benzylgruppe	368.38	91.13	15.05

Die hergestellten Glycolipide sind, eingeordnet nach dem HLB-Prinzip, alle O/W-Emulgatoren. Die berechneten HLB-Werte liegen im Bereich von 11.61 bis 15.43. Die Dianhydroxitether als Vorstufe haben auf Grund ihres kleineren polaren Teils kleinere HLB-Werte. Auch bei den Glycolipiden muss beachtet werden, dass durch die chemisch synthetische Modifizierung des Glycons unter Verlust von Hydroxygruppen unpolare Teilbereiche entstehen. Unter Beachtung dessen müsste der HLB-Wert insgesamt etwas niedriger berechnet werden als hier angegeben. Um Vergleichbarkeit zu gewährleisten wurde jedoch die Saccharid-Einheit immer als Ganzes als polare Kopfgruppe bewertet. Die Ergebnisse der HLB-Wert Berechnung der Glycolipide sind in Tabelle 6.4 aufgeführt.

6.4 Antimikrobielle Eigenschaften

Amphiphile Verbindungen, wie die in dieser Arbeit dargestellten Produkte, bewegen sich im Spannungsfeld zwischen Hydrophilie und Lipophilie. Je länger der hydrophobe Teil der Verbindung wird und je weniger Hydroxygruppen der hydrophile Teil trägt, desto geringer fällt die Wasserlöslichkeit aus. Gewünscht ist im Zusammenhang der Untersuchung der antimikrobiellen Eigenschaften eine gute Wasserlöslichkeit, um eine Verdünnungsreihe erstellen und die Verbindungen im wässrigen Medium *in vivo* untersuchen zu können. Wenn anfänglich keine oder nur geringe Wasserlöslichkeit besteht, wurden die Verbindungen entgegen dem Standardverfahren dennoch untersucht (vergleiche mit DIN EN ISO 20776-1).^[95]

Dazu wurden die entsprechenden Produkte im Medium (siehe Kapitel 9.2) dispergiert und verdünnt. Im Anwendungsbereich der Kosmetik werden verschiedene Emulgatoren eingesetzt. Eine Untersuchung auf mögliche antimikrobielle Eigenschaften ist deshalb auch für schlecht wasserlösliche Verbindungen sinnvoll, um einen Einsatz in der Mikroölphase von Kosmetika überprüfen zu können.

Zusätzlich wurden die Zwischenstufen untersucht, die bereits amphiphilen Charakter und einen ähnlichen HLB-Wert wie die Modellsubstanz 1,2-Octandiol haben. Um die Ergebnisse vergleichen zu können, wurden neben dem 1,2-Octandiol auch die bekanntermaßen antimikrobiell wirksamen Glycole Hexandiol und Pentandiol untersucht.^[66] Die Ergebnisse der MIC-Bestimmung der Dianhydrohexitether sind in Tabelle 6.5 zu finden. Die Definition der MIC wird in Kapitel 9.2 erläutert. Monoalkylisorbidether mit Kettenlängen von C₈ bis C₁₄ wurden bereits untersucht. Es ergaben sich keine antimikrobiellen Aktivitäten (>160 µg/mL).^[91]

Tabelle 6.5: Gemessene MIC-Werte der Referenzsubstanzen sowie der Monoalkyldianhydrohexite an *E. coli*:

Verbindung	Kette	MIC [$\mu\text{g/mL}$]	Verbindung	Kette	MIC [$\mu\text{g/mL}$]
Monoalkylisoididether			Monoalkylisomannidether		
2a	Länge C ₈	-*	3a	Länge C ₈	160
2b	Länge C ₁₀	80	3b	Länge C ₁₀	20
2c	Länge C ₁₂	20	3c	Länge C ₁₂	20
2d	Länge C ₁₄	>160	3d	Länge C ₁₄	>160
Referenz					
1,2-Octandiol	-	>160			
1,2-Hexandiol	-	160			
1,2-Pentandiol	-	160			

*nicht untersucht

Es lässt sich beobachten, dass die meisten Verbindungen abhängig von der Kettenlänge der Aglyconeinheit eine gewisse antimikrobielle Aktivität aufweisen. Eine Korrelation zwischen antimikrobieller Aktivität und HLB-Wert erschließt sich jedoch nicht: Während die Verbindung **17d** einen HLB-Wert von 11.68 und einen geringen MIC-Wert von 10 $\mu\text{g/mL}$ aufweist, zeigt Verbindung **12d** mit einem ähnlichen HLB-Wert von 11.61 und gleicher Aglyconkettenlänge nur sehr geringe Aktivität. Somit lässt sich nicht vom HLB-Wert auf eine antimikrobielle Aktivität schließen, andersherum kann jedoch davon ausgegangen werden, dass bei einem zu hohen HLB-Wert von >15.1 keine oder nur geringe antimikrobielle Effekte (>160 $\mu\text{g/mL}$) bei den Monosaccharidglycolipiden mit Dianhydrohexitethern als Aglycon auftreten. Insgesamt kann somit keine direkte Korrelation zwischen antimikrobieller Aktivität und HLB-Wert beobachtet werden.

Ursächlich hierfür scheint die abnehmende Wasserlöslichkeit der Verbindungen zu sein, die sich konterkarierend auf die Diffusionsmöglichkeiten im Medium auswirken. Ausgelöst wird diese durch die Vergrößerung des lipophilen Teils des Amphiphils bei Kettenverlängerung.

Tabelle 6.6: Gemessene MIC-Werte der ungesättigten 2,3-Didesoxyglucoside an *E. coli*:

Verbindung	Kette	MIC [$\mu\text{g/mL}$]	Verbindung	Kette	MIC [$\mu\text{g/mL}$]
12a	Länge C ₈	160	12f	Länge C ₈	160
12b	Länge C ₁₀	80	12g	Länge C ₁₀	40
12c	Länge C ₁₂	>160	12h	Länge C ₁₂	20
12d	Länge C ₁₄	>160	12i	Länge C ₁₄	40
12e	Benzylgruppe	>160	12j	Benzylgruppe	>160

Tabelle 6.7: Gemessene MIC-Werte der 2-Desoxygalactoside an *E. coli*:

Verbindung	Kette	MIC [$\mu\text{g/mL}$]
13a	Länge C ₈	>160
13b	Länge C ₁₀	80
13c	Länge C ₁₂	-*
13d	Länge C ₁₄	>160
13e	Benzylgruppe	>160

*nicht untersucht

Bis auf wenige Ausnahmen konnten alle dargestellten Produkte auf ihre antimikrobielle Wirksamkeit an *E. coli* untersucht werden. Die meisten Produkte zeigen die höchste Wirksamkeit bei einer Aglycon Kettenlänge von C₁₂. Die MIC-Werte der ungesättigten 2,3-Didesoxyglucoside (**12**) finden sich in Tabelle 6.6, die der 2-Desoxygalactoside (**13**) in Tabelle 6.7, die der 2,3-Didesoxygalactoside (**14**) in Tabelle 6.8, die der Glucoside (**15**) in Tabelle 6.9, die der Galactoside (**16**) in Tabelle 6.10, die der Xyloside in Tabelle 6.11 und die der 2-Desoxyrhamnoside (**19**) in Tabelle 6.12.

Tabelle 6.8: Gemessene MIC-Werte der ungesättigten 2,3-Didesoxygalactoside an *E. coli*:

Verbindung	Kette	MIC [$\mu\text{g/mL}$]	Verbindung	Kette	MIC [$\mu\text{g/mL}$]
14b	Länge C ₈	>160	14a	Benzylgruppe	>160
14c	Länge C ₁₀	-*			
14d	Länge C ₁₂	10			
14e	Länge C ₁₄	>160			
14f	Benzylgruppe	-*			

*nicht untersucht

Tabelle 6.9: Gemessene MIC-Werte der Glucosid-Verbindungen an *E. coli*:

Verbindung	Kette	MIC [$\mu\text{g/mL}$]
15a	Länge C ₈	>160
15b	Länge C ₁₀	>160
15c	Länge C ₁₂	40
15d	Länge C ₁₄	>160
15e	Länge C ₁₆	>160
15f	Benzylgruppe	>160

Tabelle 6.10: Gemessene MIC-Werte der Galactosid-Verbindungen an *E. coli*:

Verbindung	Kette	MIC [$\mu\text{g/mL}$]	Verbindung	Kette	MIC [$\mu\text{g/mL}$]
16a	Länge C ₈	>160	16f	Länge C ₈	>160
16b	Länge C ₁₀	>160	16g	Länge C ₁₀	>160
16c	Länge C ₁₂	10	16h	Länge C ₁₂	40
16d	Länge C ₁₄	40	16i	Länge C ₁₄	160
16e	Benzylgruppe	>160	16j	Benzylgruppe	>160

Tabelle 6.11: Gemessene MIC-Werte der Xylosid-Verbindungen an *E. coli*:

Verbindung	Kette	MIC [$\mu\text{g/mL}$]	Verbindung	Kette	MIC [$\mu\text{g/mL}$]
17a	Länge C ₈	160	17f	Länge C ₈	160
17b	Länge C ₁₀	20	17g	Länge C ₁₀	80
17c	Länge C ₁₂	5	17h	Länge C ₁₂	20
17d	Länge C ₁₄	10	17i	Länge C ₁₄	>160
17e	Benzylgruppe	80	17j	Benzylgruppe	>160
18	Länge C ₁₂	>160			

Tabelle 6.12: Gemessene MIC-Werte der 2-Desoxyrhamnoside an *E. coli*:

Verbindung	Kette	MIC [$\mu\text{g/mL}$]	Verbindung	Kette	MIC [$\mu\text{g/mL}$]
19a	Länge C ₈	80	19f	Länge C ₈	80
19b	Länge C ₁₀	10	19g	Länge C ₁₀	20
19c	Länge C ₁₂	2.5	19h	Länge C ₁₂	5
19d	Länge C ₁₄	10	19i	Länge C ₁₄	10
19e	Benzylgruppe	>160	19j	Benzylgruppe	>160

6.5 Bestimmung der Flüssigkristallinität

Alle amphiphilen Produkte wurden auf ihr flüssigkristallines Verhalten untersucht. Die thermotropen Eigenschaften wurden mit Hilfe des Heiztischsystems unter dem Polarisationsmikroskop bestimmt. Hierbei wurden in einer zügigen Voruntersuchung bei einer Heizrate von 5.0 °C/min interessante Temperaturbereiche identifiziert und mit einer neuen Probe sowie mit der getemperten Probe diese Bereiche mit einer Heizrate von 2 °C/min genauer untersucht. Die lyotropen Eigenschaften wurden ebenfalls unter dem Polarisationsmikroskop untersucht, bei Bedarf ebenso im Heiztischsystem. Die Isotropisierungstemperatur (Temperatur des Klärpunkts) wird definiert als die Temperatur, bei der der Übergang zwischen der Mesophase mit dem höchsten Temperaturbereich und der isotropen Phase stattfindet. Es wird die Temperatur angegeben, bei der die gesamte Probenmenge unter dem Polarisationsmikroskop isotrop erscheint. Ebenso wurde bei der Bestimmung des Schmelzpunktes vorgegangen. Bei der Beschreibung der Flüssigkristalle und bei Abkürzungen wurde sich an gängige IUPAC Nomenklatur gehalten.^[96, 97] Die zugehörigen polarisationsmikroskopischen Aufnahmen sind in Kapitel 9.3 zu finden.

6.5.1 Aglycone

Die dargestellten Aglycone weisen keine thermotrope Flüssigkristallinität auf. Die Isoididether **2** induzieren im Gegensatz zu den Diastereomeren **3** eine cholesterische Phase in einen nematischen Flüssigkristall bei geeigneter Temperatur. Die Isomannidether **3a–d** und der Isoididether **2d** zeigen in Kontakt mit Wasser lyotrope flüssigkristalline Eigenschaften. Da es sich bei den beobachteten lyotropen Mesophasen um optisch isotrope Phasen handelte, wurden von der Verbindung **3d** beispielhaft bei verschiedenen Konzentrationen (30 %, 50 %, 70 %) temperaturabhängig SAXS-Messungen durchgeführt. Mutmaßlich handelt es sich bei diesen Phasen um kubische Phasen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.13 zu finden. Die Messungen bestätigen diese Vermutung: Die beobachteten optisch isotropen Phasen sind einfache kubische Phasen. Sie treten im Temperaturbereich von 55 – 70 °C auf. Zusätzlich wurde bei niedrigeren Temperaturen eine lamellare Phase gemessen, die polarisationsmikroskopisch nicht sichtbar war oder nur optisch isotrop vorlag.

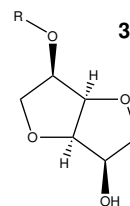
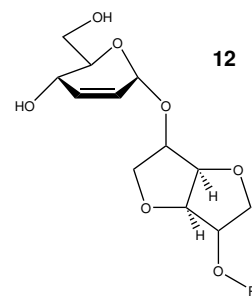


Tabelle 6.13: Ergebnisse der SAXS-Messungen von **3d**, beobachtetes Phasenverhalten in Wasser:

Temperatur	(Meso-)Phase und Gitter-/Abstandsparameter [nm]
Konzentration: 30 %	
55	Zweiphasengebiet lamellar und kubisch
60	einfach kubisch, 23.290
65	einfach kubisch, 23.290
70	einfach kubisch, 25.950
75	isotrop
Konzentration: 50 %	
55	lamellar, 4.770
60	einfach kubisch, 21.800
65	einfach kubisch, 19.252
70	einfach kubisch, 21.700
75	isotrop
Konzentration: 70 %	
55	lamellar, 4.750
60	Zweiphasengebiet lamellar und kubisch
65	einfach kubisch, 19.730
70	einfach kubisch, 21.470
75	isotrop

6.5.2 Ungesättigte 2,3-Didesoxyglucoside

Die ungesättigten 2,3-Didesoxyglucoside zeigen bis auf Verbindung **12i** im Temperaturbereich von 25 – 200 °C keine thermotrope Flüssigkristallinität. Da einige 2,3-Didesoxyglucoside Feststoffe waren, wurden die Schmelztemperaturen bestimmt (siehe Tabelle 6.14). Es zeigt sich zu erwartendes Verhalten: Mit steigender Kettenlänge erhöht sich die Schmelzpunktttemperatur. Während die Verbindungen **12a** – **12e** keine Chiralitätsinduktion in einen nematischen Flüssigkristall erzeugen, so zeigt sich bei den entsprechenden Diastereomeren **12f** – **12i** die Bildung einer cholesterischen Phase im Kontaktbereich, **12j** zeigt nur sehr schwachen Chiralitätstransfer.



Nahe dem Schmelzpunkt zeigt Verbindung **12d** mit Wasser schwaches lyotropes Verhalten. Myelinfiguren zeigen eine gesättigte lamellare Mesophase an. Nachfolgend sind entlang des Konzentrationsgradienten keine weiteren Phasen zu erwarten. Die 2,3-Didesoxyglucoside zeigen keine Lyotropie mit DMSO. Das lyotrope Phasenverhalten der 2,3-Didesoxyglucoside ist in 6.15 zu finden.

Tabelle 6.14: Beobachtete Schmelzpunkte der dargestellten ungesättigten 2,3-Didesoxyglucoside:

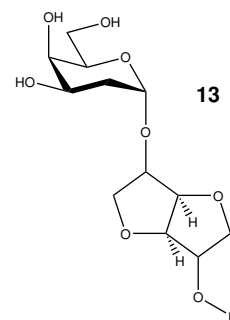
Verbindung	Kette	Schmelzpunkt [°C]	Mesophase	Klärpunkt [°C]
12a	Länge C ₈	95.9	-	-
12b	Länge C ₁₀	102.3	-	-
12c	Länge C ₁₂	105.7	-	-
12d	Länge C ₁₄	106.9	-	-
12e	Benzylgruppe	107.5	-	-
12f	Länge C ₈	≤ 21	SmA	-
12g	Länge C ₁₀	≤ 21		-
12h	Länge C ₁₂	≤ 21		-
12i	Länge C ₁₄			40.5
12j	Benzylgruppe	≤ 21		-

Tabelle 6.15: Beobachtetes lyotropes Phasenverhalten der dargestellten ungesättigten 2,3-Didesoxyglucoside in Kontakt mit Wasser:

Reinprodukt	→	100 % Wasser
12a–c	–	
12d	L _α	
12e	–	
12f	–	
12g	L _α	
12h	L _α	
12i	L _α	
12j	–	

6.5.3 2-Desoxygalactoside

Die 2-Desoxygalactoside zeigen im Temperaturbereich von 25 – 200 °C thermotrope Flüssigkristallinität. Tabelle 6.16 zeigt die gefundenen thermotropen Mesophasen und Schmelzpunkte. Verbindung **13c** und **13d** zeigen sowohl mit Wasser als auch mit DMSO lyotropes flüssigkristallines Verhalten, während **13b** Lyotropie nur mit Wasser zeigt. Das lyotrope Phasenverhalten der 2-Desoxygalactoside ist in 6.18 zu finden. Die Verbindungen **13a–d** induzieren eine cholesterische Phase in einen nematischen Flüssigkristall, **13e,f** nicht.



Die 2-Desoxygalactosidstrukturen wurden optimiert (Kraftfeld MMFF94, *steepest decent*) um die Größe der Verbindungen abzuschätzen.^[98, 99, 100, 101, 102] Hierbei wurde die größte Distanz zweier Kohlenstoffatome genutzt um Vergleichbarkeit zu gewährleisten, da Wasserstoffatome bei der verwendeten Kraftfeld Methode nicht optimiert werden. Ausgewählte vielversprechende 2-Desoxygalactoside wurden mittels SAXS auf ihr flüssigkristallines Verhalten hin untersucht. Die Moleküllängen im Vergleich zur mittels SAXS gemessenen Schichtdicke finden sich Tabelle 6.17. Die Schichtdicke beträgt somit das 1.61 – 1.93fache der Länge. Daraus ergibt sich eine teilweise interdigitierende Anordnung der hydrophoben Kohlenstoffketten.

Tabelle 6.16: Beobachtete Schmelzpunkte und Mesophasen der dargestellten 2-Desoxygalactoside:

Verbindung	Kette	Schmelzpunkt [°C]	Mesophase	Klärpunkt [°C]
13a	Länge C ₈	50.0	SmA	72.6
13b	Länge C ₁₀	63.3	SmA	92.3
13c	Länge C ₁₂	60.3	SmA	94.6
13d	Länge C ₁₄	68.2	SmA	103.5
13e	Benzylgruppe	isotrop, Schmelzpunkt ≤ 21 °C		
13f	Benzylgruppe	isotrop, Schmelzpunkt ≤ 21 °C		

Tabelle 6.17: Die 2-Desoxygalactoside **13a** und **13b** wurden mittels SAXS auf ihr thermotropes flüssigkristallines Verhalten untersucht, die Schichtdicke der SmA-Phase bestimmt und diese im Verhältnis zur Molekülgröße gesetzt:

Verbindung	Schichtdicke c [nm] (Messtemperatur)	Moleküllänge [nm]	Verhältnis
13a	3.49 (25.0 °C)	1.70	1.93
	3.47 (40.0 °C)	1.70	1.91
13b	3.34 (25.0 °C)	2.08	1.61
	3.34 (40.0 °C)	2.08	1.61

Tabelle 6.18: Beobachtete lyotrope Phasen der dargestellten 2-Desoxygalactoside in Kontakt mit Wasser und DMSO:

Reinprodukt	→	100 % Lösungsmittel
Wasser		
13a	SmA	I ₁
13b	L _α	
13c	L _α	
13d	L _α	
13e	—	
13f	—	
DMSO		
13a	—	
13b	—	
13c	L _α	
13d	—	
13e	—	
13f	—	

6.5.4 Ungesättigte 2,3-Didesoxygalactoside

Die dargestellten 2,3-Didesoxygalactoside zeigen kein thermotropes flüssigkristallines Verhalten. Verbindungen **14a**, **14d** und **14e** sind kristallin, die entsprechenden Schmelzpunkte sind in Tabelle 6.19 gelistet. Davon induzieren im Mischbereich bei geeigneter Temperatur die Verbindungen **14d** und **14e** eine cholesterische Phase in einen nematischen Flüssigkristall. Die genannten Verbindungen **14d** und **14e** bilden mit Wasser eine lamellare lyotrope Phase aus. Hingegen bildet nur Verbindung **14d** der 2,3-Didesoxygalactoside in DMSO eine lamellare Phase aus. Tabelle 6.20 listet die lyotropen Phasen.

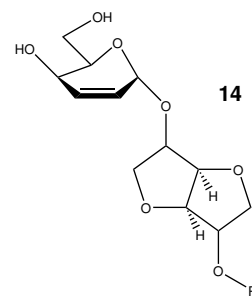


Tabelle 6.19: Beobachtete Schmelzpunkte der dargestellten 2,3-Didesoxygalactoside:

Verbindung	Kette	Schmelzpunkt [°C]
14a	Benzylgruppe	118.2
14d	Länge C ₁₂	76.4
14e	Länge C ₁₄	78.9
14f	Benzylgruppe	isotrop, Schmelzpunkt ≤ 21 °C

Tabelle 6.20: Beobachtete lyotrope Phasen der dargestellten 2,3-Didesoxygalactoside in Kontakt mit Wasser und DMSO:

Reinprodukt	→	100 % Lösungsmittel
Wasser		
14a		—
14d	L _α	
14e	L _α	
14f		—
DMSO		
14a		—
14d	L _α	
14e		—
14f		—

6.5.5 Glucoside

Die dargestellten Glucoside zeigen sowohl thermotropes als auch lyotropes flüssigkristallines Verhalten. Die thermotropen flüssigkristallinen Phasen und Übergangstemperaturen finden sich in Tabelle 6.21. Die dargestellten thermotropen Glucoside bilden eine SmA-Phase aus. Exemplarisch wurde das Temperaturverhalten von Verbindung **15b** im Bereich von -20 – 120 °C mittels SAXS untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchung befinden sich in Tabelle 6.22. Das Glucosid zeigt zu erwartendes Verhalten: Mit Zunahme der Temperatur verringert sich die Schichtdicke der SmA-Phase, da die Streuung der Ausrichtung der einzelnen Moleküle durch Brownsche Molekülbewegung zunimmt. Es ergibt sich damit eine Vergrößerung der Abweichung des einzelnen Molekülvektors vom Direktor als Gesamtheit aller Einzel-Molekülvektoren ohne die Vektorrichtung des Direktors zu beeinflussen. Gleichzeitig verringert sich die Vektorlänge des Direktors und damit die Schichtdicke. Da sich die Richtung des Direktorvektors nicht verändert, ändert sich auch nicht die Art der thermotropen Phase.

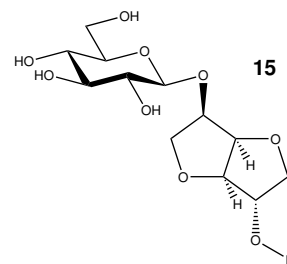


Tabelle 6.21: Beobachtete thermotrope Phasen und Übergangstemperaturen der dargestellten Glucoside:

Verbindung	Verhalten bei RT	T [°C]	Phase	T [°C]	Phase
15a*			SmA	126.1	I
15b*			SmA	189.6	I
15c*	Cr	36.0–39.1	SmA	196.0	I
15d	Cr	95.8	SmA	157.6	I
15e	Cr			180.5	Zersetzung
15f	I				

*Bestimmung erfolgte mittels SAXS und Polarisationsmikroskop.

Die Glucosidstrukturen wurden optimiert (Kraftfeld MMFF94, *steepest decent*) um die Größe der Verbindungen abzuschätzen.^[98, 99, 100, 101, 102] Hierbei wurde die größte Distanz zweier Kohlenstoffatome genutzt um Vergleichbarkeit zu gewährleisten, da Wasserstoffatome bei der verwendeten Kraftfeld Methode nicht optimiert werden. Ausgewählte vielversprechende Glucoside wurden mittels SAXS auf ihr flüssigkristallines Verhalten hin untersucht. Die Moleküllängen im Vergleich zur mittels SAXS gemessenen Schichtdicke befinden sich in Tabelle 6.23. Die Schichtdicke beträgt somit das 1.76 – 1.89fache der Länge. Daher lässt sich auf eine teilweise interdigitierende Anordnung der hydrophoben Kohlenstoffketten schließen.

Tabelle 6.22: Das Glucosid **15b** wurde mittels SAXS temperaturabhängig auf thermotropes flüssigkristallines Verhalten untersucht und die Schichtdicke der SmA-Phase bestimmt:

Temperatur [°C]	Schichtdicke c [nm]
-20	4.210
-10	4.150
0	4.100
10	4.040
20	4.010
30	3.988
40	3.970
50	3.870
60	3.860
70	3.760
80	3.720
90	3.715
100	3.710
110	3.695
120	3.670

Tabelle 6.23: Die Glucoside **15a–c** wurden mittels SAXS auf ihr thermotropes flüssigkristallines Verhalten untersucht, die Schichtdicke der SmA-Phase bestimmt und diese im Verhältnis zur Molekülgröße gesetzt:

Verbindung	Schichtdicke c [nm] (Messtemperatur)	Moleküllänge [nm]	Verhältnis
15a	3.64 (25.0 °C)	1.93	1.89
15b	4.01 (25.0 °C)	1.93	1.84
15c	4.28 (40.0 °C)	1.93	1.76

Die Ergebnisse der temperaturabhängigen Untersuchung des flüssigkristallinen Verhaltens von **15b** sind in Tabelle 6.22 gezeigt. Die graphische Auftragung 6.4 verdeutlicht die lineare Abhängigkeit der Schichtdicke zur Temperatur.

Die Kontaktpräparate der Glucoside mit PCH 7 zeigen keine Chiralitätsinduktion in den nematischen Flüssigkristall im relevanten Temperaturbereich. Es trat keine Texturveränderung im Misch- und Kontaktbereich auf.

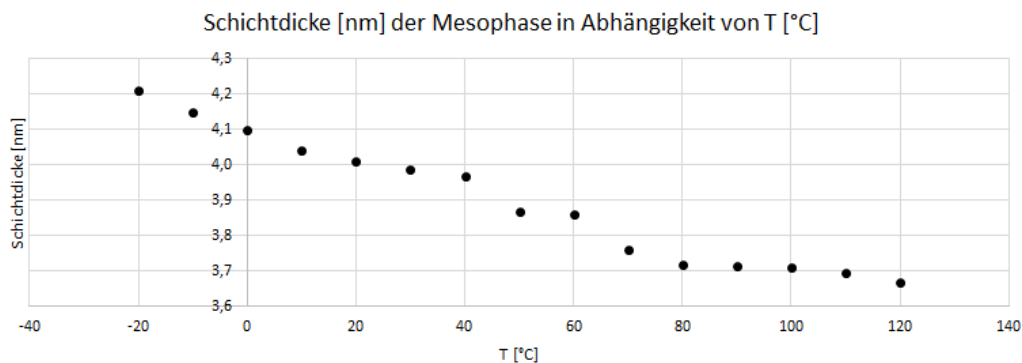


Abbildung 6.4: Diagramm des thermotropen flüssigkristallinen Verhaltens des Glucosids **15b**: Aufgetragen ist die gemessene Schichtdicke der SmA-Phase gegen die Temperatur.

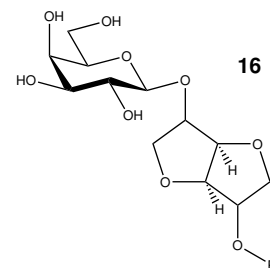
Bis auf Verbindungen **15f** und **15e** zeigen alle Glucoside lamellare flüssigkristalline Mesophasen. Der hydrophobe Teil (Benzylgruppe) ist bei der Verbindung **15f** zu klein und bei der Verbindung **15e** zu groß, so dass sich keine ausreichende Triebkraft zur Selbstorganisation der Amphiphile ergibt und somit keine flüssigkristalline Phase. Beobachtete lyotrope Phasen sind in Tabelle 6.24 dargestellt. Verbindung **15a** zeigt nur im Wasserkontakt eine hexagonale Phase (H_1) aber nicht im DMSO-Kontakt. Während die Glucoside **15b** und **15c** im Wasser- und DMSO-Kontakt eine lamellare, bikontinuierlich kubische (V_1) und eine hexagonale Phase (H_1) zeigten, konnten diese Phasen bei Verbindung **15d** nur im DMSO-Kontakt beobachtet werden.

Tabelle 6.24: Beobachtete lyotrope Phasen der dargestellten Glucoside in Kontakt mit Wasser und DMSO:

Reinprodukt	→ 100 % Lösungsmittel		
Wasser			
15a	L _α		H ₁
15b	L _α	V ₁	H ₁
15c	L _α	V ₁	H ₁
15d			—
15e			—
15f			—
DMSO			
15a			—
15b	L _α	V ₁	H ₁
15c	L _α	V ₁	H ₁
15d	L _α	V ₁	H ₁
15e			—
15f			—

6.5.6 Galactoside

Die dargestellten Galactoside zeigen sowohl thermotropes als auch lyotropes flüssigkristallines Verhalten. Die thermotropen flüssigkristallinen Phasen und Übergangstemperaturen sind in Tabelle 6.26 zu finden. Mittels SAXS wurden die Schichtdicken der thermotropen Phasen bei 25.0 °C bestimmt. Die dargestellten thermotropen Galactoside bilden smektische Phasen aus. Exemplarisch wurde das Temperaturverhalten von Verbindung **16b** im Bereich von -20 – 120 °C untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchung finden sich in Tabelle 6.27. Das Galactosid zeigt wie Verbindung **15b** zu erwartendes Verhalten: Mit Zunahme der Temperatur verringert sich die Schichtdicke der SmA-Phase. Die graphische Auftragung in Abbildung 6.5 verdeutlicht die Abhängigkeit der Schichtdicke zur Temperatur. Im Vergleich zum Glucosid ist die Schichtdicke bei gleicher Temperatur auf Grund von längerer hydrophober Kohlenstoffkette größer. Auffallend sind zwei Temperaturbereiche in denen die Schichtdicke sprunghaft abzunehmen scheint: 5 – 12 °C und 47 – 50 °C. Im niedrigeren Temperaturbereich herrscht ein Zweiphasengebiet vor. Hier findet der Übergang von kristalliner zu SmB Phase statt. Im höheren Temperaturbereich zwischen 47 – 50 °C findet der Übergang der höher geordneten Phase zur SmA Phase statt. Bei diesem Übergang tritt



neben der sprunghaften Schichtdickenänderung auch der Verlust des Reflexes 2. Ordnung auf.

Ebenfalls wurde die Schichtdicke im Vergleich zur Länge der Moleküle gesetzt (siehe Tabelle 6.25). Sie beträgt das 1.50 – 1.92fache der Moleküllänge. Wie bei Verbindungen **15** liegt auch hier eine teilweise interdigitierende Anordnung im Schichtsystem vor. Das Verhältnis von Verbindung **16g** ist größer als 2. Dies kann durch Verunreinigungen oder Lösungsmittelmoleküle verursacht werden, die durch Aufquellen der Schichten die Schichtabstände vergrößern. Daher wird die Messung von Verbindung **16g** als Ausreißer gewertet. Die Galactosidstrukturen wurden optimiert (Kraftfeld MMFF94, *steepest decent*) um die Größe der Verbindungen abzuschätzen.^[98, 99, 100, 101, 102] Hierbei wurde die größte Distanz zweier Kohlenstoffatome genutzt, um Vergleichbarkeit zu gewährleisten, da Wasserstoffatome bei der verwendeten Kraftfeld Methode nicht optimiert werden.

Die Kontaktpräparate der Glucoside mit PCH 7 zeigen keine Chiralitätsinduktion in einen nematischen Flüssigkristall im relevanten Temperaturbereich. Es trat keine Texturveränderung im Misch- und Kontaktbereich auf.

Die dargestellten Galactoside waren über 100 °C teilweise nicht temperaturstabil. Bereits unter den angegebenen Klärpunkten setzten erste Zersetzungserscheinungen ein, die Untersuchungen mussten demnach zügig mit erhöhter Heizraten durchgeführt werden.

Bis auf Verbindungen **16e** und **16j** zeigen alle Galactoside lamellare flüssigkristalline Mesophasen. Der hydrophobe Teil (Benzylgruppe) ist bei diesen Verbindungen zu klein, so dass sich keine ausreichende Triebkraft zur Selbstorganisation der Amphiphile ergibt und somit keine Flüssigkristallinität. Beobachtete lyotrope Phasen sind in Tabelle 6.28 dargestellt. Verbindung **16a** zeigt als einziges Galactosid zusätzlich zur lamellaren Phase eine kubische (V_1) und eine hexagonale Phase (H_1) im Wasserkontakt. Auffällig ist des weiteren die Ausbildung lyotroper Phasen im DMSO-Kontakt: Auch hier treten eine bikontinuierlich kubische (V_1) und eine hexagonale Phase (H_1) Phase zusätzlich zur lamellaren auf. Die Beobachtung der kubischen und hexagonalen Phase gelingt nur bei den Aglyconkettenlängen C_{12} und C_{14} der Verbindungen **16c,d,h,i**. Nur bei diesen Verbindungen (**16**) und den Glucosid Verbindungen (**15**) konnte unter den dargestellten Mesogenen eine lyotrop hexagonale Phase nachgewiesen werden.

Tabelle 6.25: Die Galactoside **16a**, **16d**, **16g** und **16c** wurden mittels SAXS auf ihr thermotropes flüssigkristallines Verhalten untersucht, die Schichtdicke der smektischen Phase bestimmt und diese im Verhältnis zur Molekülgröße gesetzt:

Verbindung	Schichtdicke c [nm] (Messtemperatur)	Moleküllänge [nm]	Verhältnis
16a	3.58 (40.0 °C)	1.93	1.86
16d	4.01 (40.0 °C)	2.68	1.50
16g	4.72 (25.0 °C)	2.03	2.32
16h	4.38 (25.0 °C)	2.28	1.92

Tabelle 6.26: Beobachtete thermotrope Phasen und Übergangstemperaturen der dargestellten Galactoside:

Verbindung	Verhalten bei RT	T [°C]	Phase	T [°C]	Phase
16a*	SmA	149.6	I		
16b	SmA	190.3	Zersetzung		
16c	SmA	184.2	I		
16d*	Cr	54.2	SmA	180.7	I
16e	I				
16f	SmA	164.6	Zersetzung		
16g*	SmA	174.2	I		
16h*	SmB	48 - 50	SmA	184.9	I
16i	SmA	>200	Zersetzung		
16j	I				

*Bestimmung erfolgte mittels SAXS und Polarisationsmikroskop.

Tabelle 6.27: Das Galactosid **16h** wurde mittels SAXS temperaturabhängig auf thermotropes flüssigkristallines Verhalten untersucht und die Schichtdicke der SmA-Phase bestimmt:

Temperatur [°C]	Schichtdicke c [nm]
13	4.4150
14	4.4100
15	4.4050
16	4.4050
17	4.4000
18	4.4000
19	4.4000
20	4.3900
25	4.3800
30	4.3800
35	4.3700
40	4.3700
45	4.3600
46	4.3400
47	4.3450
48	4.1800
50	4.1500
55	4.1400
60	4.1200
65	4.1200
70	4.1200
75	4.1100
80	4.1100
85	4.1000
90	4.1000
95	4.0500
100	4.0400
105	4.0100
110	3.9700
115	3.9400
120	3.9400

Tabelle 6.28: Beobachtete lyotrope Phasen der dargestellten Galactoside in Kontakt mit Wasser und DMSO:

Reinprodukt	→	100 % Lösungsmittel		
Wasser				
16a	L_{α}	V_1	H_1	
16b	L_{α}			
16c	L_{α}			
16d	L_{α}			
16e				—
16f	L_{α}			
16g	L_{α}			
16h	L_{α}			
16i	L_{α}			
16j				—
DMSO				
16a				—
16b				—
16c	L_{α}	V_1	H_1	
16d	L_{α}	V_1	H_1	
16e				—
16f				—
16g				—
16h	L_{α}	V_1	H_1	
16i	L_{α}	V_1	H_1	
16j				—

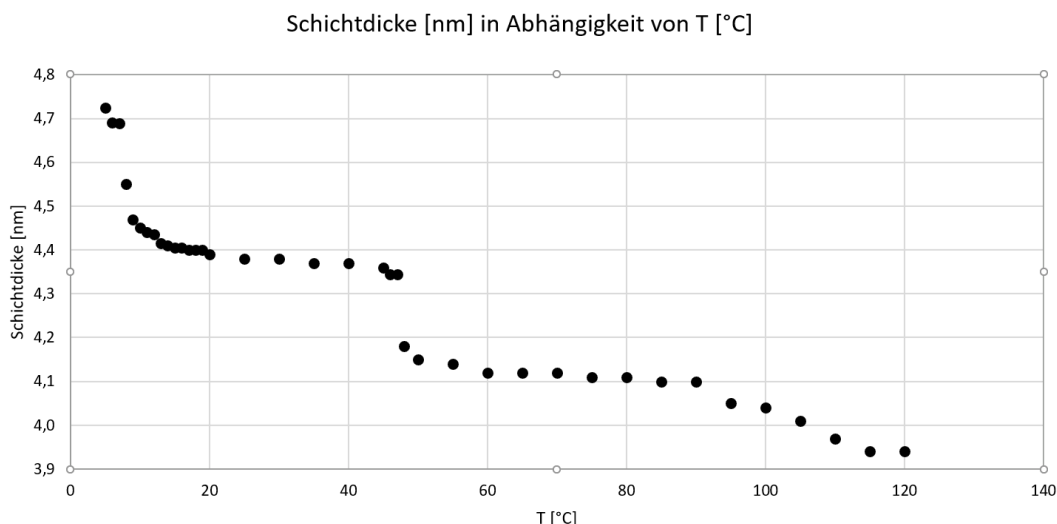
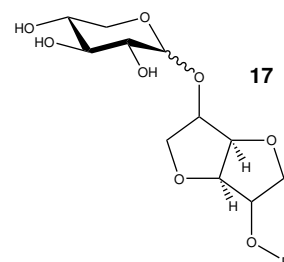


Abbildung 6.5: Diagramm des thermotropen flüssigkristallinen Verhaltens des Galactosids **16h**: Aufgetragen ist die gemessene Schichtdicke gegen die Temperatur. Es lassen sich zwei markante Bereiche (Wendepunkte) identifizieren: 5 - 12 °C: Zweiphasengebiet Cr und SmB sowie 47 - 50 °C: Übergang von SmB nach SmA.

6.5.7 Xyloside

Die synthetisierten Xyloside **17a-d,f-i** zeigen Thermotropie, wobei anhand der Texturen davon ausgegangen werden kann, dass es sich um eine SmA Phase handelt. Die Xyloside **17e** und **17j** zeigen keine Thermotropie. Die thermotropen flüssigkristallinen Phasen und Übergangstemperaturen sind in Tabelle 6.29 zu finden.



Mittels SAXS wurde die Schichtdicke der Verbindungen **17c,d,g,h** bestimmt und diese mit der Moleküllänge verglichen. Sie beträgt das 1.68 – 2.05fache der Moleküllänge. Daraus ergibt sich eine geringe interdigitierende Anordnung der hydrophoben Kohlenstoffketten. Die Xylosidstrukturen wurden optimiert (Kraftfeld MMFF94, *steepest decent*) um die Größe der Verbindungen abzuschätzen.^[98, 99, 100, 101, 102] Hierbei wurde die größte Distanz zweier Kohlenstoffatome genutzt um Vergleichbarkeit zu gewährleisten, da Wasserstoffatome bei der verwendeten Kraftfeld Methode nicht optimiert werden. Die Moleküllängen im Vergleich zur mittels SAXS gemessenen Schichtdicke sind Tabelle 6.30 aufgeführt.

Die Verbindungen **17a–j** induzieren keine cholesterische Phase in einen nematischen Flüssigkristall. Die Verbindungen **17a–g** und **17j**, zeigen keine lyotropen Eigenschaften mit DMSO. Verbindung **17h** zeigt eine lamellare und eine hexagonale Phase sowie eine zwischengelagerte bikontinuierliche kubische Phase. Mit zunehmender Aglycon Kettenlänge verschwinden die hexagonale und kubische Phase bereits mit Verbindung **17i**. Dieses Produkt zeigt nur eine lamellare Phase.

Die Verbindungen **17a** und **17b** bilden mit Wasser in einem breiten Temperaturbereich unterhalb des Siedepunktes eine breite kubische Phase aus, die bei den Verbindungen **17c** und **17d** auf Grund der hydrophoberen Aglycone verschwindet. Alle Verbindungen **17a–d** bilden eine lamellare Phase in Wasser aus, wobei die Verbindungen **17c** und **17d** Myelinfiguren ausbilden, die anzeigen, dass keine weiteren Phasen entlang des Phasendiagramms hin zu höherer Lösungsmittelkonzentration zu erwarten sind. Tabelle 6.31 listet die beobachteten lyotropen Phasen.

Die Verbindung **18** zeigt keine lyo- aber thermotrope Eigenschaften, bildet eine SmA Phase aus (Klärpunkt: 127.8 °C) und ist bereits bei Raumtemperatur flüssigkristallin.

Tabelle 6.29: Beobachtete thermotrope Phasen und Übergangstemperaturen der dargestellten Xyloside:

Verbindung	Phasenverhalten bei RT	T [°C]	Phase	T [°C]	Phase
17a	SmA	76.6	I		
17b	SmA	90.6	I		
17c	SmA	104.7	I		
17d	SmA	116.8	I		
17e	I				
17f	SmA	107.3	I		
17g	SmA	113.3	I		
17h	Cr	45	SmA	117.8	I
17i	Cr	56	SmA	127.6	I
17j	I				

Tabelle 6.30: Die Xyloside **17c,d,g,h** wurden mittels SAXS auf ihr thermotropes flüssigkristallines Verhalten untersucht, die Schichtdicke der SmA-Phase bestimmt und diese im Verhältnis zur Molekülgröße gesetzt:

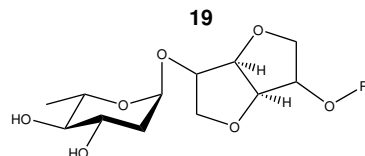
Verbindung	Schichtdicke c [nm] (Messtemperatur)	Moleküllänge [nm]	Verhältnis
17c	4.76 (25.0 °C)	2.32	2.05
17d	4.28 (25.0 °C)	2.55	1.68
17g	4.09 (25.0 °C)	2.16	1.89
	4.11 (40.0 °C)	2.16	1.90
17h	4.42 (25.0 °C)	2.26	1.95
	4.44 (40.0 °C)	2.26	1.96
	4.44 (50.0 °C)	2.26	1.96
	4.35 (60.0 °C)	2.26	1.92

Tabelle 6.31: Beobachtete lyotrope Phasen der dargestellten Xyloside in Kontakt mit Wasser und DMSO:

Reinprodukt	→	100 % Lösungsmittel
Wasser		
17a	L_{α}	I_1
17b	L_{α}	I_1
17c	L_{α}	
17d	L_{α}	
17e		–
17f		–
17g	SmA / L_{α}	I_1
17h	L_{α}	
17i	L_{α}	
17j		–
DMSO		
17f		–
17g		–
17h	SmA / L_{α}	V_1 H_1
17i	L_{α}	
17j		–

6.5.8 2-Desoxyrhamnoside

Die 2-Desoxyrhamnoside zeigen bis auf Verbindung **19j** keine thermotropen Eigenschaften. Das vorgenannte Produkt bildet eine SmA Phase aus und hat einen Klärpunkt von 76.5 °C. Nur in dieser Verbindung zeigt sich smektisches Phasenverhalten mit dem Aglycon **1a**. Die Verbindungen



19a–c,e sind bei Raumtemperatur flüssig, während **19d** und die jeweiligen Diastereomere **19f**, **19g**, **19h** und **19i** bei Raumtemperatur kristallin sind. Die Schmelztemperaturen stehen wider Erwarten nicht in einem linearen Zusammenhang miteinander. Dieses ungewöhnliche Verhalten lässt sich durch die Enantiomerenüberschüsse erklären, die den Schmelzpunkt verfälschen. Das thermotrope Verhalten wie auch die Schmelzpunkte der 2-Desoxyrhamnoside finden sich in Tabelle 6.32.

Die dargestellten Produkte der Gruppe **19** induzieren bei geeigneter Temperatur in einen nematischen Flüssigkristall eine cholesterische Phase. Hervorzuheben ist die überaus starke Verdrillungseigenschaft der Verbindung **19a**, die auf Grund kurzer Kettenlänge nicht zu erwarten, jedoch die stärkste aller dargestellten Verbindungen ist.

Lamellare Phasen treten in Kontakt mit DMSO bei Verbindung **19d,f** und mit Wasser bei **19b–d,g–i** auf, wobei Myelinfinger anzeigen, dass keine weiteren Phasen entlang des Phasendiagramms hin zu höherer Lösungsmittelkonzentration zu erwarten sind. Tabelle 6.33 listet die beobachteten lyotropen Phasen.

Tabelle 6.32: Beobachtete thermotrope Phasen und Übergangstemperaturen der dargestellten 2-Desoxyrhamnoside:

Verbindung	Phasenverhalten bei RT	T [°C]	Phase
19a	I		
19b	I		
19c	I		
19d	Cr	54.6	I
19e	I		
19f	Cr	63.5	I
19g	Cr	68.2	I
19h	Cr	60.4	I
19i	Cr	67.5	I
19j	SmA	76.5	I

Tabelle 6.33: Beobachtete lyotrope Phasen der dargestellten 2-Desoxyrhamnoside in Kontakt mit Wasser und DMSO:

Reinprodukt	→	100 % Lösungsmittel
Wasser		
19a		—
19b	L _α	
19c	L _α	
19d	L _α	
19e		—
19f		—
19g	L _α	
19h	L _α	
19i	L _α	
19j		—
DMSO		
19a–c		—
19d	L _α	
19e		—
19f	L _α	
19g–j		—

6.6 Vergleich der Flüssigkristallinität und antimikrobiellen Wirksamkeit

Es bestehen auf Grund der optisch isotropen Eigenschaften der kubischen Phasen Unsicherheiten bezüglich der Identifikation dieser Phasen. Abgeleitet aus den Polarisationsmikroskopischen Aufnahmen wurde versucht die Viskosität der betroffenen Phase qualitativ gegenüber den anderen optisch nicht isotropen Phasen und des Lösungsmittels zu bestimmen. Kubische Phasen haben eine höhere Viskosität als die sie umgebende Mesophasen innerhalb des Phasendiagramms (vgl. Abbildung 4.8). Eine eindeutige Identifikation der kubischen Phasen gelingt unter Einsatz von SAXS unter Beobachtung der charakteristischen Kleinwinkelstreuung dieser Mesophasen bei bekannten Konzentrationen. Die zur Verfügung stehende Messzeit am SAXS-Instrument des IPC Stuttgart reichte nur für eine kleine Auswahl an Messungen. Daher wurden auch von den thermotropen flüssigkristallinen Verbindungen nur eine kuratierte Auswahl gemessen.

Die Möglichkeit von Monosaccharidisosorbidethern eine cholesterische Phase mit nematischen Flüssigkristallen im Kontaktbereich zu bilden ist maßgeblich von der Stereoisomerie und der Amphiphilie abhängig. Die Tetrahydroxy-Kopfgruppen der Galactoside und Glucoside und die Trihydroxy-Kopfgruppen der Xyloside zeigen keine Chiralitätsinduktion. Die 2-Desoxyrhamnoside (**19**) wiederum bewirken die Induzierung einer cholesterischen Phase im Mischbereich unabhängig vom verwendeten Aglycon (**1**). Chiral-nematische Phasen werden des Weiteren von den 2-Desoxygalactosiden **13a–d**, den 2,3-Didesoxygalactosiden **14d,e** und den 2,3-Didesoxyglucosiden **12f–i** gebildet. Eine Korrelation mit der gemessenen MIC lässt sich nicht erkennen.

Die polare Kopfgruppe aber auch die Einbaurichtung des Spacers Isosorbid hat einen entscheidenden Einfluss auf die Ausbildung von Mesophasen und den Schmelzpunkt. Die Aglycone **1g–i** sind isotrop flüssig während die Diastereomere **1c–f** und **1j** kristallin sind.

Einige Galactoside **16** zeigen im DMSO-Kontakt lyotrope lamellare, bikontinuierlich kubische und hexagonale Mesophasen. Die Beobachtung dieser lyotropen Phasen korreliert mit dem Auftreten von antimikrobieller Aktivität. Nur bei den Verbindungen **16c,d,h,i** war die gemessene MIC $\leq 160 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

Verbindung **18** stellt eine Besonderheit unter den untersuchten Produkten dar. Bei dieser Verbindung wurde anstatt des Isosorbids ein Isoidid als Spacer verwendet. Die Isoididether **2b** und **2c** zeigen gegenüber den Isosorbidethern **1** eine antimikrobielle Wirksamkeit. Die Xyloside **17** zeigen die beste antimikrobielle Wirksamkeit bei gleichzeitig sehr guter Löslichkeit in Wasser bei Raumtemperatur. Die Vermutung, dass eine Xylosid Verbindung mit Isoidid Spacer demnach eine verbesserte Wirksamkeit bei gleichzeitig guter Löslichkeit aufweisen müsste, konnte widerlegt werden. Die Verbindung **17c** oder **17h** ist stärker wirksamer als Verbindung **18**.

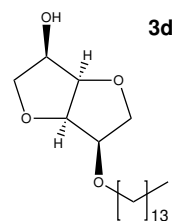
Eine direkte Korrelation zwischen lyotroper Flüssigkristallinität und antimikrobieller Wirksamkeit konnte in dieser Arbeit nicht gefunden werden. Dennoch lässt sich zeigen, dass wirksame amphiphile Glycolipide oft eine lamellare Phase ausbilden. Hieraus lässt sich wiederum eine Interaktion des Glycolipids auf die Phospholipid-Doppelschicht ableiten. Die untersuchten smektischen Phasen bilden eine interdigiterende Doppelschicht aus und haben eine Schichtdicke von ca. 4 nm - im Gegensatz zur natürlichen Phospholipid-Doppelschicht der Bakterienmembran von ca. 8 nm.^[103]

Eine mögliche Erklärung der antibakteriellen Wirksamkeit stützt sich auf die Beobachtung der lyotropen Mesophasen: Interkalieren die Glycolipide in die Bakterienmembran so wird der Membranaufbau zuerst auf Grund des Schichtgrößenunterschieds behindert. Bei einigen Produkten wurden zusätzlich kubische Mesophasen beobachtet (siehe z.B. Kapitel 6.5.6). Wandelt sich die lamellare Mesophase der interkalierten Glycolipide teilweise in eine bikontinuierliche kubische Phase um, so kann es durch Porenbildung zu einem unkontrolliertem Efflux des Bakteriencytosols und damit langfristig zum Tod des Bakteriums kommen. Eine Kausalität zwischen Lyotropie - besonders im DMSO-Kontakt - und antibakterieller Aktivität ist somit sehr plausibel. Die Untersuchung mittels DMSO-Kontaktpräparation eignet sich besonders für schwache Amphiphile wie die in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen. DMSO ist ein aprotisches, polares Lösungsmittel mit größerem Dipolmoment als Wasser. Es hat sehr gute Lösungseigenschaften und ist daher sehr gut für schwache, wenig polare Amphiphile geeignet. Es lassen sich so im DMSO-Kontakt lyotrope Mesophasen beobachten, die im Wasserkontakt verborgen geblieben wären.

7 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Synthese verschiedener schwach polarer Glycolipide mit starrer gewinkelter Dianhydrohexiteinheit war erfolgreich. Mit steigender Polarität und zunehmender Hydroxygruppenanzahl wurden folgende Produkte dargestellt: Ungesättigte 2,3-Didesoxyglucoside (**12**), ungesättigte 2,3-Didesoxygalactoside (**14**) und 2-Desoxyrhamnoside (**19**) mit zwei Hydroxygruppen, 2-Desoxygalactoside (**13**) und Xyloside (**17**) mit drei Hydroxygruppen sowie Glucoside (**15**) und Galactoside (**16**) mit 4 Hydroxygruppen.

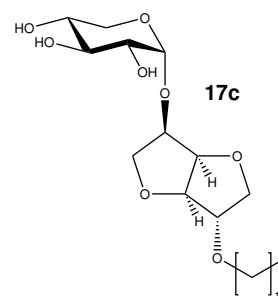
Es konnten mittels Polarisationsmikroskopie thermotrope und lyotrope Mesophasen beobachtet werden. Ausgewählte Mesogene wurden mittels SAXS genauer bestimmt. Es ergaben sich Schichtdicken der smektischen Phasen von ca. 4 nm. Dies entspricht ungefähr der Hälfte von natürlichen Biomembranen und Doppellipidsystemen. Die dargestellten Aglycone **1** bilden keine lyotropen Phasen. Bei den entsprechenden Diastereomeren **2** und **3** konnten jedoch kubische Phasen polarisationsmikroskopisch beobachtet werden, wovon Verbindung **3d** exemplarisch im SAXS untersucht wurde. Dieses Mesogen ist ein Isomannidmonoalkylether mit C₁₄-Kettenlänge und bildet abhängig von Temperatur und Konzentration lamellare sowie einfache kubische Phasen mit Gitterparametern von 19 – 26 nm.



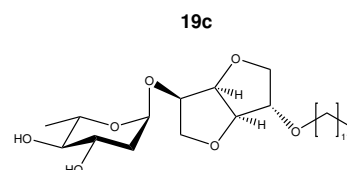
Bei den Produkten handelt es sich auf Grund der Molekülstruktur mit starrer gewinkelter Spacereinheit und geringer Polarität um schwache Amphiphile. Die Polarität des Lösungsmittels Wassers ist zu gering um mit schwachen Amphiphilen lyotrope Phasen zu bilden. DMSO als stark polares Lösungsmittel jedoch ist in der Lage mit den meisten schwachen Amphiphilen eine lyotrope Phase zu bilden. Das Auftreten nur dieser Phasen kann somit ein Indikator für schwache Amphiphilie und damit potentiell antimikrobieller Wirksamkeit sein.

7 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die meisten Produkte sowie die Referenzsubstanz 1,2-Octandiol und weitere Glycole wurden auf ihre antimikrobielle Wirksamkeit untersucht. Die Referenzsubstanz wies eine MIC (gemessen an *E. coli*) von $>160 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, die Glycole 1,2-Hexandiol und 1,2-Pentandiol von $160 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ auf. Die Dianhydrohexitether **2c**, **3b** und **3c** wiesen bereits eine MIC von $20 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ auf und waren somit achtmal so wirksam. Die verwendeten diastereomeren Aglycone **1** wiesen jedoch eine MIC von $>160 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ auf.



Bezüglich der antimikrobiellen Wirksamkeit (MIC) waren die Glycolipide **14d** mit $10 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, **16c** mit $10 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, **17c** mit $5 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, **17b** mit $10 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, **19b** mit $10 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, **19c** mit $2.5 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, **19d** mit $10 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, **19h** mit $5 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ und **19i** mit $10 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ im Vergleich zu den Dianhydrohexitethern noch wirksamer.



Es konnten neuartige, teilbiogene antimikrobielle Glycolipide dargestellt und eine potentielle Struktur-Wirkungs-Beziehung dieser Verbindungen aus den lyotropen Phasen auf die antimikrobielle Wirksamkeit abgeleitet werden. Diese schwachen Amphiphile können somit unter Umständen die hydrophil/hydrophob Balance einer Bakterienmembran beeinträchtigen. Die aus der Problemstellung abgeleiteten und gesetzten Ziele wurden demnach erreicht.

8 Ausblick

Die Isomannid- und Isoidid-Monoalkylether zeigen im Gegensatz zu den vergleichbaren Isosorbidderivaten eine antimikrobielle Aktivität in dem untersuchten Konzentrationsbereich an *E. coli*. Eine Inversion eines Stereozentrums (an 2- oder 5-Position) bewirkt eine Umwandlung des preisgünstiger darzustellenden Isosorbidmonoalkylisobids in eine antimikrobiell wirksame Verbindung. Bei der Mitsunobu-Reaktion findet die Konfigurationsinversion der Hydroxygruppe im Wesentlichen im neutralen Milieu und damit unter milden Bedingungen (pH-Wert und Temperatur) und bei hoher Enantiomerenreinheit statt. Mittels Mitsunobu-Reaktion und anschließender Hydrolysierung konnte bereits eine solche Umwandlung erfolgreich durchgeführt werden.^[91, 104] Die Kehrseite dieser Reaktion ist ihre unter atomökonomischer Betrachtung schlechte Effizienz bei schwieriger Aufarbeitung. Es werden pro Mol Produkt 3 Mol Nebenprodukte (Phosphanoxid, Hydrazin und meist ein Nitrobenzoesäuresalz) erzeugt. Der Massenwirkungsgrad der Reaktion liegt typischerweise bei ca. 21%. Mittels Redoxrecyclierung mit exogenen Redox-Reagenzien und unter stöchiometrischem Verbrauch lassen sich die Reagenzien wieder gewinnen. Die noch bessere Weiterentwicklung ist die redoxneutrale organokatalytische Mitsunobu-Inversion basierend auf der asymmetrischen Organokatalyse, für die ein Nobelpreis verliehenen wurde.^[105, 106] Ob die redoxneutrale organokatalytische Mitsunobu-Inversion erfolgreich an den sterisch anspruchsvollen Dianhydrohexitethern eingesetzt werden kann, sollte Gegenstand zukünftiger Untersuchungen sein.

Das Xylosid (**18**) mit Isoidid-Spacer zeigt im Vergleich zu seinem Diastereomer (**17c**) wider Erwarten stark verringerte antimikrobielle Aktivität. Die synthetisierten Xyloside **17a** – **17h** zeigen eine gute antimikrobielle Aktivität, während das verwendete Aglycon an sich keine Aktivität zeigte. Die Monoalkylether des Isoidids wiederum zeigen Aktivität. Als Aglycon im Xylosid (**18**) scheint diese Eigenschaft verloren zu gehen. In zukünftiger Forschung sollte geklärt werden, ob dies für alle Isoidid Varianten gilt und ob durch Wechsel der Monosaccharid-Kopfgruppe die antimikrobielle Aktivität verstärkt werden kann.

Die Isomannid-Monoalkylether wurden in dieser Arbeit nicht als Aglycon eingesetzt. Es gilt zu klären, ob sie ähnlich der Isoidid-Derivate ihre antimikrobielle Eigenschaft als Aglycon in einem Glycosid verstärken oder verlieren. Denkbar ist hier die Untersuchung der Gluco-, Galacto- und Xyloside, da mit diesen und Isosorbidethern als Aglycon bereits gute Aktivitäten nachweisbar sind. Erfolgsversprechend ist auch die Addition an Rhamnal, die mit anderen Aglyconen bereits zu hoch aktiven Verbindungen geführt hat (siehe Kapitel 6.4).

Einfache Alkyl-2-deoxy-L-rhamnoside zeigen *in vitro* Zytotoxizität gegenüber menschlichen Lymphozyten im Konzentrationsbereich der antimikrobiellen Wirksamkeiten.^[107] Ob die hier dargestellten Rhamnoside mit Dianhydrohexit-Spacer ebenfalls die Zellproliferation inhibieren, muss vor der Anwendung am Menschen im kosmetischen Bereich oder als Antibiotikum ausgeschlossen werden. Dieser Unbedenklichkeitsnachweis steht noch aus.

9 Experimenteller Teil

9.1 Röntgendiffraktometrie

9.1.1 Kristallstrukturanalyse

Eine Suche in der Cambridge Structural Database (CSD, Version 5.41, Update vom November 2019^[108]) nach Isosorbinderivaten ergab nur sieben Treffer. Bei keiner dieser Substanzen handelte es sich um amphiphile Glycoside. Von den dargestellten Endprodukten **12a** und **14a** konnten Einkristalle hergestellt werden, die in Qualität und Größe zur Untersuchung im Röntgendiffraktometer geeignet waren. Einzelheiten zu Kristalldaten, Datenerfassung und Strukturverfeinerung finden sich in Tabelle 9.1 für **12a** und in Tabelle 9.2 für **14a**. Zur Strukturaufklärung wurden folgende Computerprogramme verwendet: CrysAlis PRO^[109], SHELXT 2018/2^[110], SHELXL 2018/3^[111] und Olex2 1.5^[112].

Die Methylgruppen wurden verfeinert als idealisierte starre Gruppen, die sich drehen aber nicht kippen dürfen ($\text{C-H} = 0,98 \text{ \AA}$ und $\text{H-C-H} = 109,5^\circ$). Andere Wasserstoffatome wurden mit Hilfe des *riding-models* einbezogen, das von berechneten Positionen ausgeht (Methylen $\text{C-H} = 0,98 \text{ \AA}$ und Methin $\text{C-H} = 1,00 \text{ \AA}$). Die $U_{\text{iso}}(\text{H})$ -Werte wurden auf 1,5 (für das Methyl-H und Hydroxy-H) bzw. das 1,2-fache des entsprechenden U_{iso} -Wertes der Kohlenstoffatome bzw. des Sauerstoffatoms festgelegt.

Tabelle 9.1: Details zur durchgeführten Kristallstrukturanalyse von **12a**:

Parameter	Wert
Kristalldaten	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, $P2_1$
Temperatur [K]	100
a, b, c [Å]	9.0159 (1), 4.8266 (1), 23.3395 (3)
β [°]	99.127 (1)
V [Å ³]	1002.79 (3)
Z	2
Strahlungsart	Cu K α
μ [mm ⁻¹]	0.79
Kristallgröße [mm]	0.39·0.12·0.10
Datenerhebung	
Diffraktometer	SuperNova, Dual, Cu at home/near, Atlas Multi-scan CrysAlis PRO 1.171.40.74a ^[109]
Absorptionskorrektur	Empirische Absorptionskorrektur unter Verwendung sphärischer harmonischer Schwingungen, implementiert im SCALE3 ABSPACK Skalierungsalgorithmus.
T _{min} , T _{max}	0.780, 1.000
Anzahl der gemessenen, unabhängigen und beobachteten ($I > \sigma(I)$) Reflexe	20765, 4148, 4124
R _{int}	0.023
$\left(\sin \frac{\theta}{\lambda}\right)_{max}$ [Å ⁻¹]	0.629
Verfeinerung	
$R(F^2 > 2\sigma(F^2))$, $wR(F^2)$, S	0.024, 0.062, 1.03
Reflexanzahl	4148
Parameteranzahl	255
H-Atom Verfeinerung	H-Atome wurden durch eine Mischung aus unabhängiger und eingeschränkter Verfeinerung behandelt.
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ [eÅ ⁻³]	0.18, -0.15
Absolute Struktur	Flack x bestimmt durch 1787 Quotienten $\left(\frac{(I+) - (I-)}{(I+) + (I-)}\right)$ ^[113]
Parameter der absoluten Struktur	0.06 (3)

Tabelle 9.2: Details zur durchgeführten Kristallstrukturanalyse von **14a**:

Parameter	Wert
Kristalldaten	
Kristallsystem, Raumgruppe	Orthorhombisch, $P2_12_12_1$
Temperatur [K]	100
a, b, c [Å]	4.8301 (4), 9.0941 (6), 40.402 (2)
V [Å ³]	1774.7 (2)
Z	4
Strahlungsart	Cu Kα
μ [mm ⁻¹]	0.87
Kristallgröße [mm]	0.35·0.05·0.05
Datenerhebung	
Diffraktometer	SuperNova, Dual, Cu at home/near, Atlas Multi-scan CrysAlis PRO 1.171.40.81a ^[109]
Absorptionskorrektur	Empirische Absorptionskorrektur unter Verwendung sphärischer harmonischer Schwingungen, implementiert im SCALE3 ABSPACK Skalierungsalgorithmus.
T _{min} , T _{max}	0.476, 1.000
Anzahl der gemessenen, unabhängigen und beobachteten ($I > \sigma(I)$) Reflexe	9718, 3438, 3133
R _{int}	0.048
$\left(\sin \frac{\theta}{\lambda}\right)_{max}$ [Å ⁻¹]	0.622
Verfeinerung	
R ($F^2 > 2\sigma(F^2)$), wR (F^2), S	0.047, 0.120, 1.10
Reflexanzahl	3438
Parameteranzahl	237
H-Atom Verfeinerung	H-Atome wurden durch eingeschränkte Verfeinerung behandelt.
Δρ _{max} , Δρ _{min} [eÅ ⁻³]	0.20, -0.26
Absolute Struktur	Flack x bestimmt durch 1109 Quotienten $\left(\frac{(I+) - (I-)}{(I+) + (I-)}\right)$ ^[113]
Parameter der absoluten Struktur	-0.33 (19)

9.1.2 Kleinwinkelstreuung - *small angle X-Ray scattering* (SAXS)

Untersuchungen zur Kleinwinkelstreuung (SAXS) wurden am IPC der Universität Stuttgart an einem SAXSess mc2 der Firma Anton Paar durchgeführt. Zur Analyse der aufgenommenen Spektren wurde das Programm Datasqueeze verwendet.^[114] Die Cu-K α Röntgenstrahlung ($\lambda = 0.15418$ nm) wurde durch eine *line focus* Röhre der Firma GE Inspection Technologies GmbH produziert. Die Betriebsparameter waren 40 kV und 40 mA. Die monochromatische, fokussierte Strahlung wurde durch einen Kollimationsblock auf die temperierte Probe (Probenhalter TC 120 mit $T = -30 - 120$ °C) gelenkt. Sowohl der gestreute als auch der Primärstrahl treffen nach Durchstrahlung der Probe auf den CCD-Sensor (Pixelgröße von $24 \cdot 24 \mu\text{m}^2$), wobei der Primärstrahl durch eine Strahlblende abgeschwächt wird. Dies ermöglicht eine interne Kalibrierung.^[115] Unerwünschte Streustrahlung wurde durch Evakuierung des Gerätegehäuses minimiert. Die zu vermessende Probe wurde in eine Markkapillare aus Quarzglas der Firma Hilgenberg abgefüllt und die Kapillare mittels Erhitzen versiegelt. Der Durchmesser betrug 0.7 mm. Proben für die lyotropen Messungen wurden über Nacht im Thermo-Schüttler Modell PST-60HL der Firma biosan bei 60 °C und 600 U/min vorbereitet.

Die Lyotropie der Verbindung **3d** in Wasser wurde im Temperaturbereich von 35 – 75 °C in 5 °C Schritten untersucht. Die gewählten Konzentrationen waren 30 %, 50 % und 70 %. Abbildung 9.1 zeigt die Spektren der 30 %igen Lösung bei 55 °C – 65 °C, Abbildung 9.2 der 30 %igen Lösung bei 70 °C – 75 °C und der 50 %igen Lösung bei 55 °C, Abbildung 9.3 der 50 %igen Lösung bei 60 °C – 70 °C, Abbildung 9.4 der 50 %igen Lösung bei 75 °C und der 70 %igen Lösung bei 55 °C – 60 °C sowie Abbildung 9.5 der 70 %igen Lösung bei 60 °C – 75 °C.

9 Experimenteller Teil

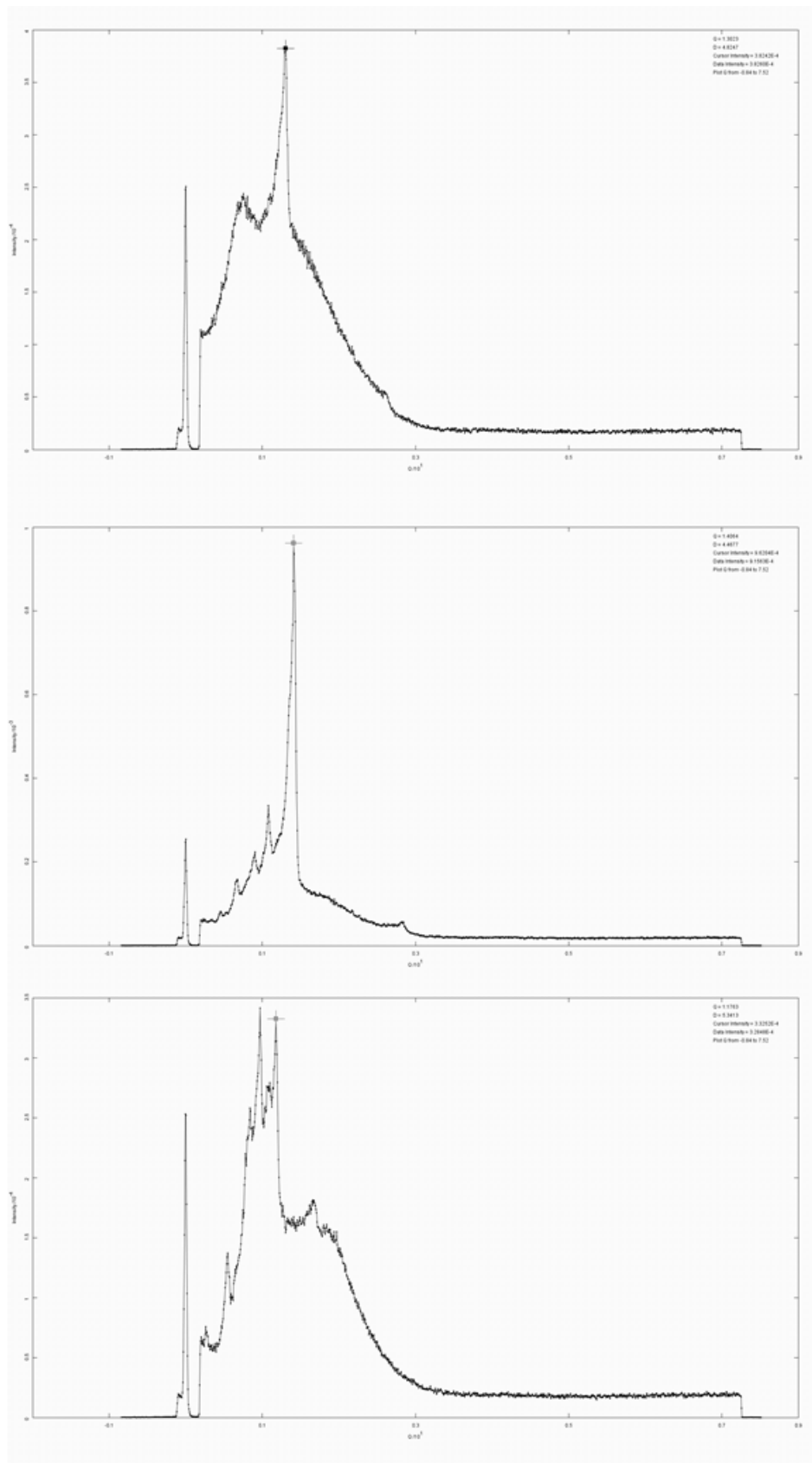


Abbildung 9.1: SAXS Aufnahmen von **3d** 30 % in wässriger Lösung: Oben: 55 °C, Mitte: 60 °C, Unten: 65 °C.

9 Experimenteller Teil

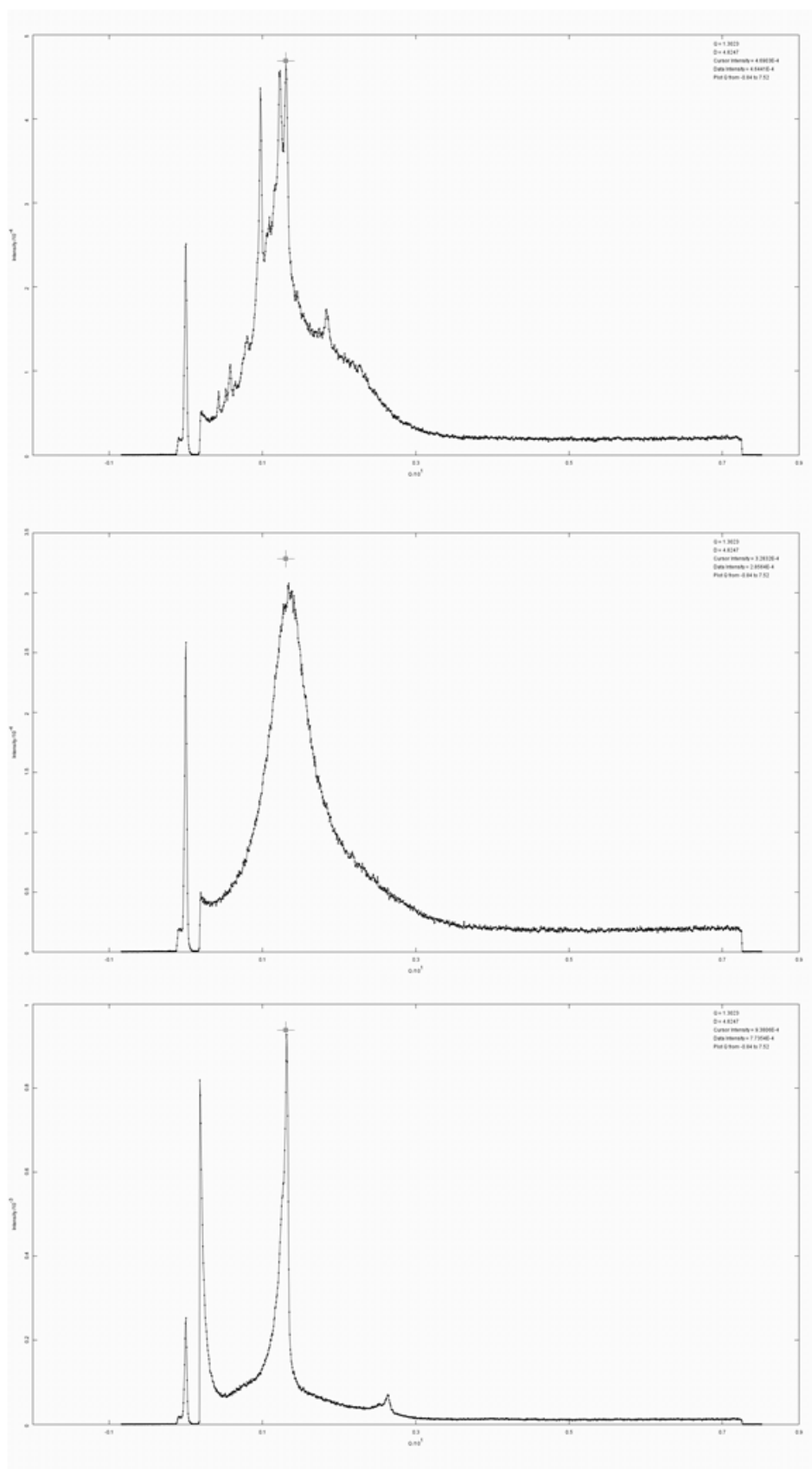


Abbildung 9.2: SAXS Aufnahmen von **3d** 30 % in wässriger Lösung: Oben: 70 °C und Mitte: 75 °C. Unten: 50 % in wässriger Lösung bei 55 °C.

9 Experimenteller Teil

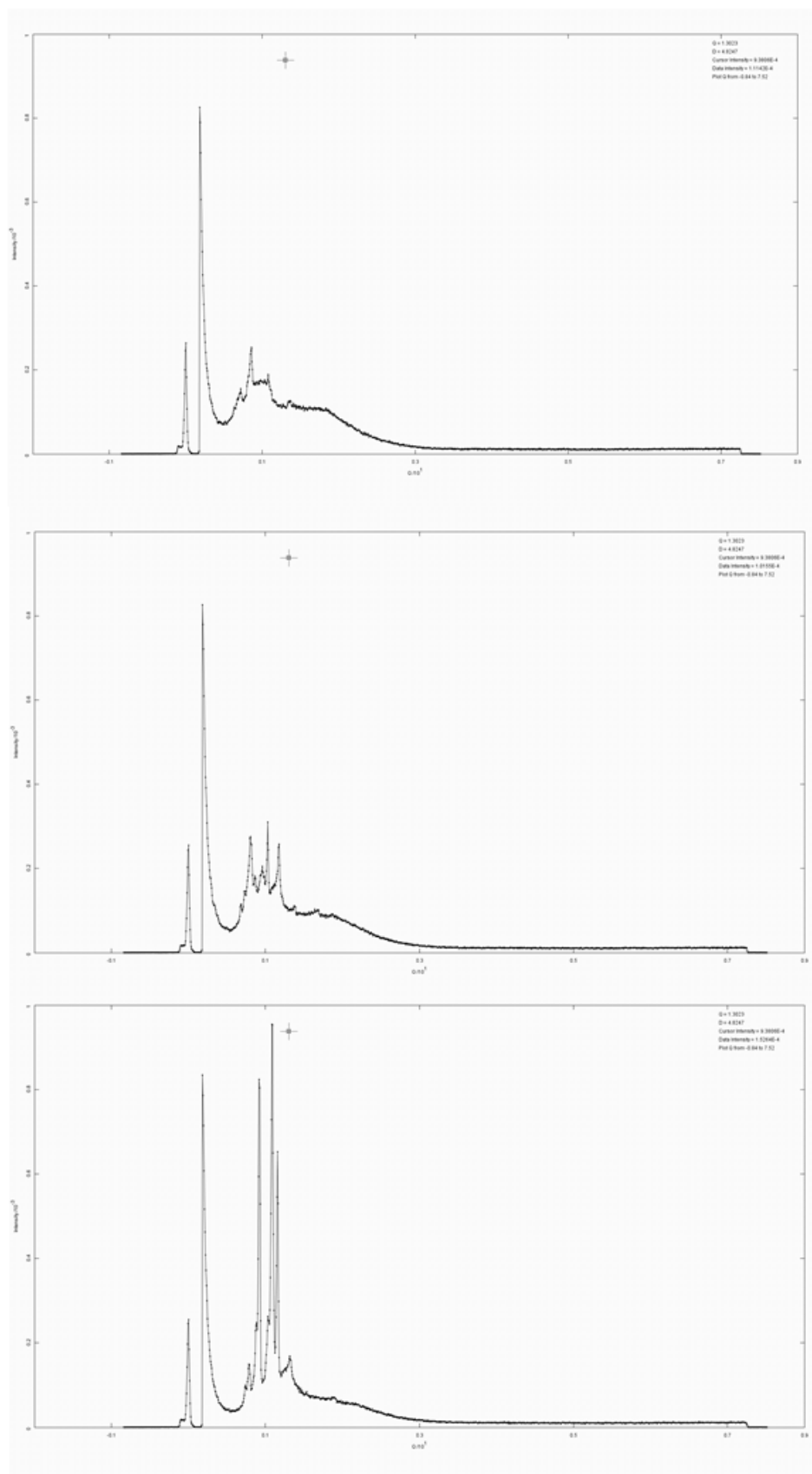


Abbildung 9.3: SAXS Aufnahmen von **3d** 50 % in wässriger Lösung: Oben: 60 °C, Mitte: 65 °C, Unten: 70 °C.

9 Experimenteller Teil

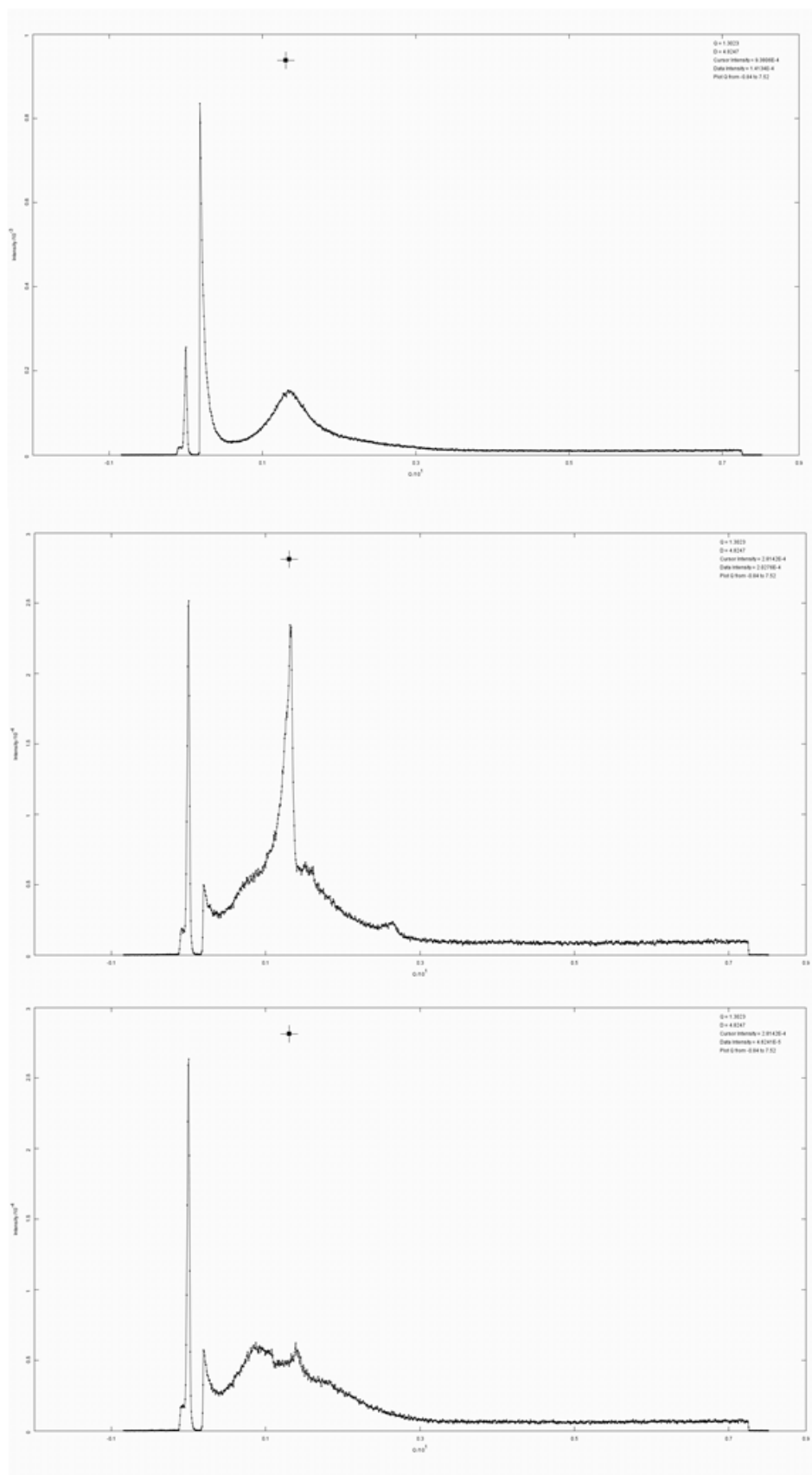


Abbildung 9.4: SAXS Aufnahmen von **3d** Oben: 50 % in wässriger Lösung bei 75 °C. Mitte 70 % in wässriger Lösung bei 55 °C und unten bei 60 °C.

9 Experimenteller Teil

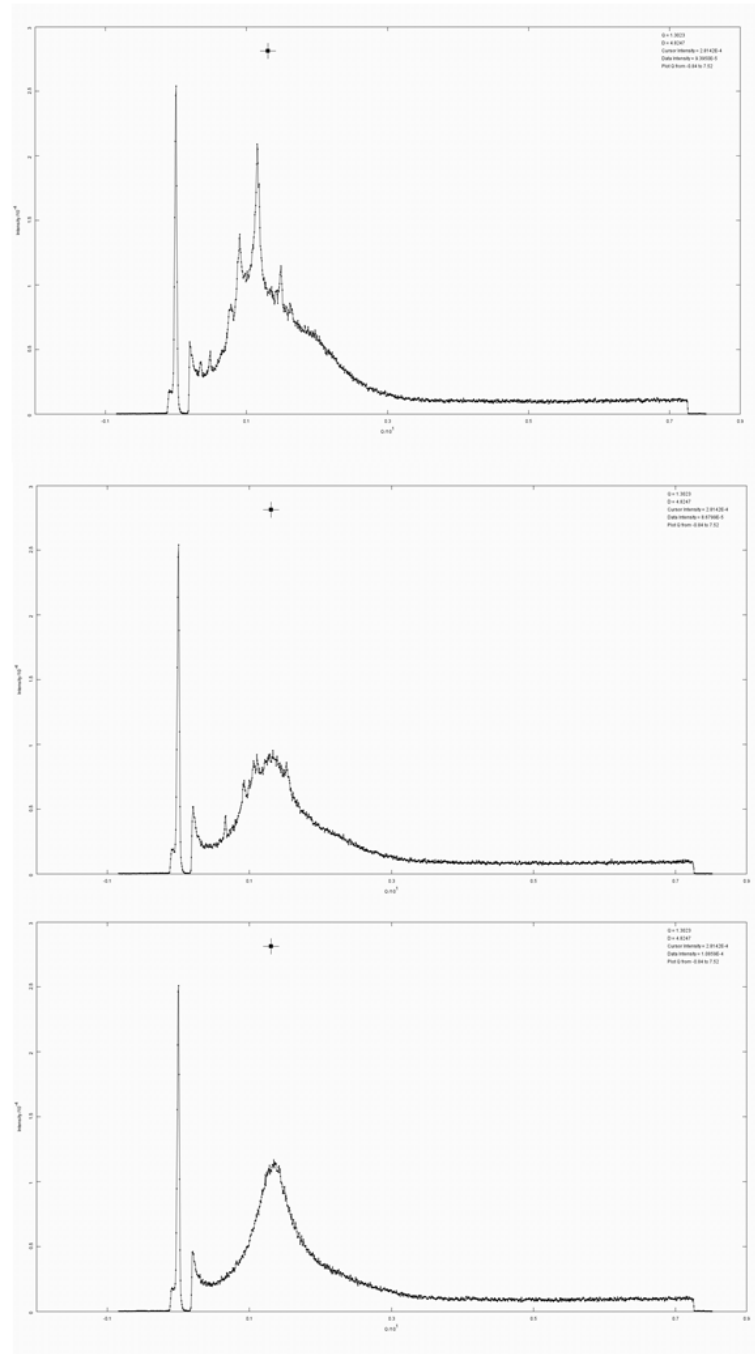


Abbildung 9.5: SAXS Aufnahmen von **3d** Oben: 50 % in wässriger Lösung bei 75 °C. Mitte 70 % in wässriger Lösung bei 55 °C und unten bei 60 °C.

9.2 Bestimmung der MIC

Die dargestellten Endprodukte **12a - 12j**, **13a - 13f**, **14b - 14a**, **15a - 15f**, **16a - 16j**, **17a - 17j**, **18** und **19a - 19j** wurden am Forschungszentrum Borstel auf ihre antimikrobielle Wirksamkeit untersucht. Die MIC wird definiert als die Konzentration an der kein bzw. sehr wenig Bakterienwachstum mehr stattfindet. Dazu wird die Extinktion bei 620 nm bestimmt und diese in Relation zur Positiv- bzw. Negativkontrolle gesetzt.

Es wurde tagesaktuell eine Pufferlösung aus 20 mM HEPES-Lösung, 10 mM Natriumchlorid Lösung (pH = 7.4) und 10 % LB-Medium angesetzt. Es wurden aus dem Cryovorrat des Forschungszentrums eine Vorkultur von *E. coli* WBB01 in 2 mL LB-Medium suspendiert und für 21 Stunden bei 37 °C und 150 U/min über Nacht im Thermo-Schüttler vorbereitet. Anschließend wurde die Suspension 1:50 verdünnt (60 µL in 3 mL LB-Medium), die OD bei einer Wellenlänge von 600 nm bestimmt (siehe Kapitel 9.4) und ein Aliquot der Bakteriensuspension mit LB-Medium anhand internem Standard verdünnt, um die OD auf $1 \cdot 10^6 \mu\text{L}$ einzustellen. Die Nutzung eines internen Standards ist legitim, da die Bakterienanzahl mit der optischen Dichte linear korreliert. Die Produkte wurden in 0.01 % TFA-Lösung bei einer Konzentration von 2 mg/mL gelöst bzw. suspendiert. Bei beobachteter verminderter Löslichkeit wurden die zu untersuchenden Produkte bei 60 °C gelöst bzw. suspendiert und eine Verdünnungsreihe mit der Pufferlösung auf einer Mikrotiterplatte angelegt. Die Endkonzentrationen ergeben sich zu $160 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, $80 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, $40 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, $20 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, $10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, $5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, $2.5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ und $1.25 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$. Je 10 µL der verdünnten Bakteriensuspension wurden anschließend in die Mulden der vorbereiteten Mikrotiterplatte gegeben. Als Positivkontrolle wurde nur verdünnte Bakteriensuspension, als Negativkontrolle wurde nur LB-Medium eingesetzt. Die Mikrotiterplatte wurde bei 37 °C und 150 U/min für 22 - 24 h in der feuchten Kammer im Thermo-Schüttler inkubiert und anschließend die Extinktionswerte im ELISA-Reader bestimmt. Die Versuche wurden als Doppelversuche (pro Produkt zwei Ansätze) in Dreifachbestimmung durchgeführt. Anhand der Positiv- und Negativkontrolle wurde die Absorption bestimmt und daraus die Konzentration abgeleitet, bei der ein Produkt das Wachstum von Mikroorganismen inhibiert. Es wurde die Konzentration ausgewählt, bei der die Absorption maximal 20 % über dem jeweiligen Negativkontrollwert lag.

9.3 Polarisationsmikroskopie

Mittels Polarisationsmikroskopie wurden die dargestellten Produkte im Temperaturbereich von RT bis 200 °C auf ihre amphitrope Flüssigkristallinität überprüft und das Schmelzverhalten der kristallinen Produkte bestimmt. Zusätzlich zur Kennzeichnung der flüssigkristallinen Phasen wurden folgende Abkürzungen verwendet: D für Dimethylsulfoxid, W für Wasser und I für isotrope Flüssigkeit ($I_{1/2}$ für diskontinuierliche kubische Phasen). Die Lyotropie wurde in der Regel an getemperten Produkten bestimmt. Dazu wurde das polare Lösungsmittel durch Kapillarkräfte unter das Deckglas gegeben und mit dem getemperten Produkt in Kontakt gebracht. Da manche Produkte nicht rekristallisierten bzw. sich ihre (Meso-)Phasen beim Abkühlen nicht zeigten oder sich in der Hitze zersetzten, wurde die Thermotropie beim Aufheizen analysiert. Es wurde die Chiralitätsinduktion in einen nematischen Flüssigkristall untersucht, als Modellsubstanz diente PCH 7 (Schmelzpunkt: 30 °C und Klärpunkt: 59 °C). Anhand von charakteristischen Texturen lässt sich die Bildung einer cholesterischen Mesophase beobachten.

9.3.1 Ungesättigte 2,3-Didesoxyglucoside

Die Verbindungen **12a**, **12b**, **12c** und **12e** zeigen keine lyotrope flüssigkristalline Mesophasenbildung. Eine Chiralitätsinduktion in einen nematischen Flüssigkristall findet nicht statt. Nachfolgende Abbildungen zeigen die gefundenen lyotropen Phasen der synthetisierten ungesättigten 2,3-Didesoxyglucoside. Beispielhaft sind einige Mesophasen der Verbindung **12d**, **12f** und **12g** in Abbildung 9.6, der Verbindung **12h** in Abbildung 9.7 und der Verbindung **12i** in Abbildung 9.8 gezeigt. Die synthetisierten 2,3-Didesoxyglucoside zeigen keine Thermotropie.

9.3.2 2-Desoxygalactoside

Die Verbindungen **13e** und **13f**, zeigen keine thermo- oder lyotrope flüssigkristalline Mesophasenbildung. Eine Chiralitätsinduktion in einen nematischen Flüssigkristall findet nicht oder nur sehr wenig statt. Nachfolgende Abbildungen zeigen die gefundenen thermo- und lyotropen Phasen der synthetisierten ungesättigten 2-Desoxygalactoside. Beispielhaft sind einige Mesophasen der Verbindung **13a** in Abbildung 9.9, **13b** in Abbildung 9.10, **13c** in Abbildung 9.11 und **13d** in Abbildung 9.12 gezeigt.

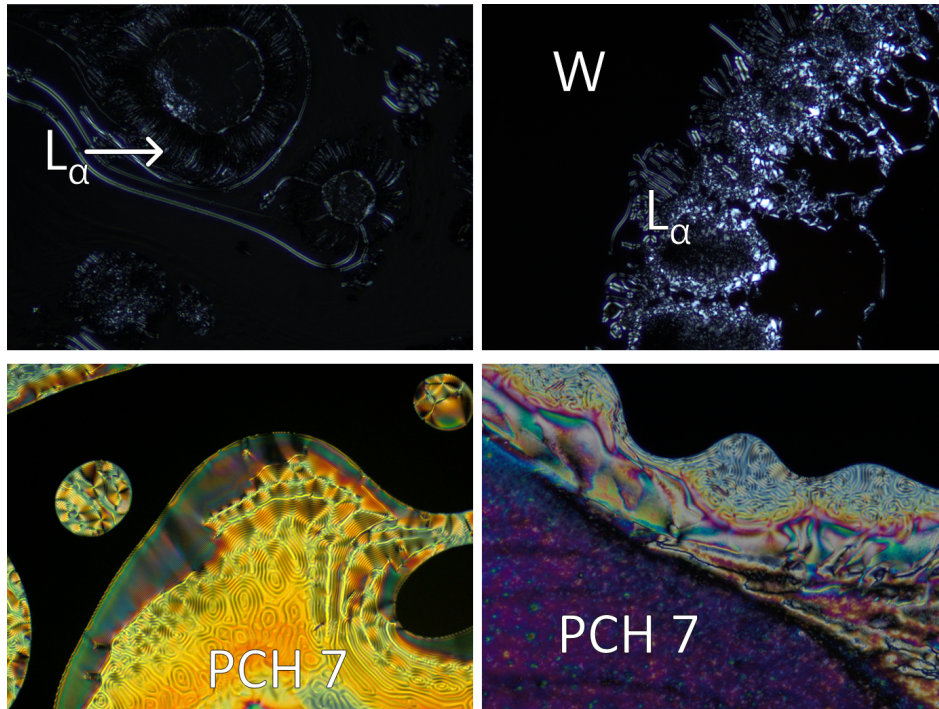


Abbildung 9.6: Oben links: **12d** bildet im Kontakt mit Wasser bei 94.0 °C Myelinfiguren; oben rechts: **12g** bildet im Kontakt mit Wasser bei RT eine lamellare Phase sowie Myelinfiguren; unten links: Chiralitätsinduktion von **12f** in einen nematischen Flüssigkristall bei 45.0 °C; unten rechts: Chiralitätsinduktion von **12g** in einen nematischen Flüssigkristall bei 45.0 °C. Die Verbindungen **12f** und **12g** sind bei der dargestellten Kontaktpräparation optisch isotrop.

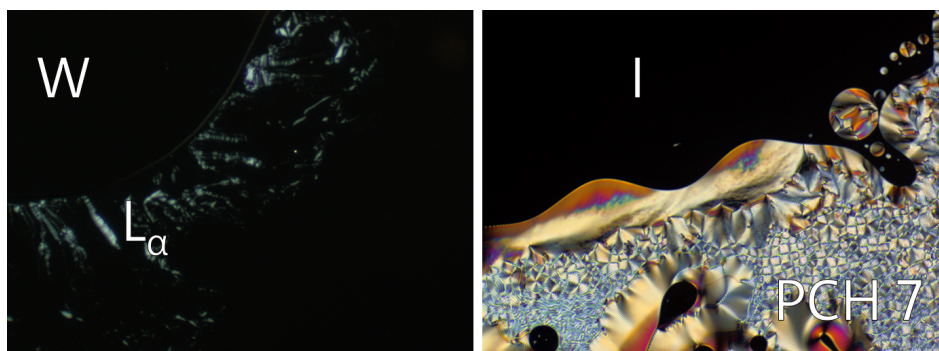


Abbildung 9.7: Flüssigkristallines Verhalten von **12h**: Links: Im Kontakt mit Wasser bei RT bildet sich eine lamellare Phase aus; rechts: Chiralitätsinduktion in einen nematischen Flüssigkristall bei 37.0 °C.

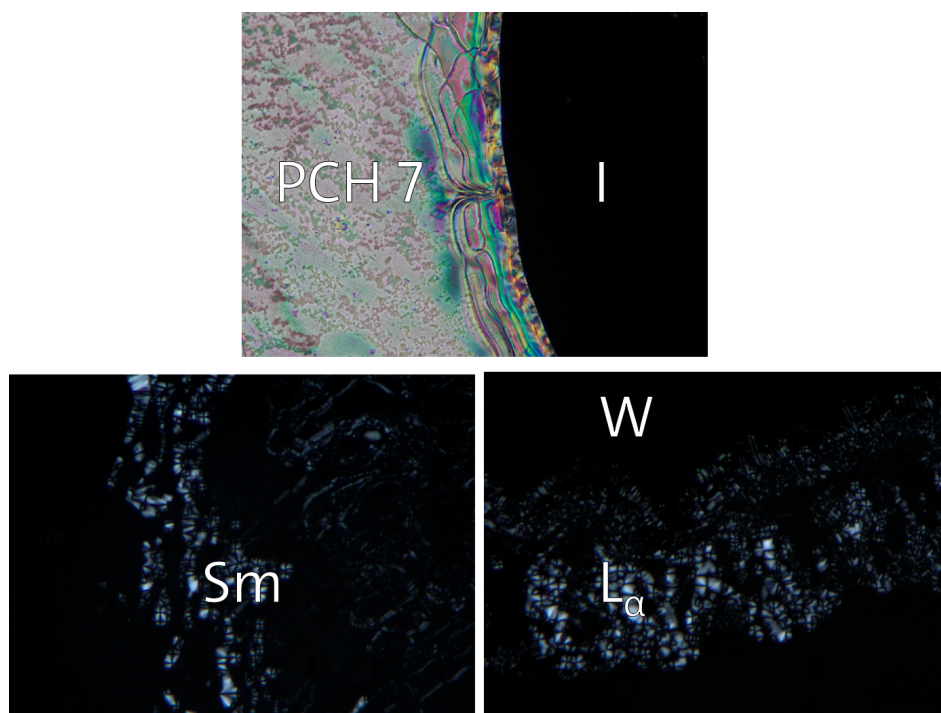


Abbildung 9.8: Flüssigkristallines Verhalten von **12i**: Oben: Schwache Chiralitätsinduktion in einen nematischen Flüssigkristall bei 37.0 °C; unten links: Bei 34.3 °C; unten rechts: Im Kontakt mit Wasser bei RT bildet sich eine lamellare Phase aus.

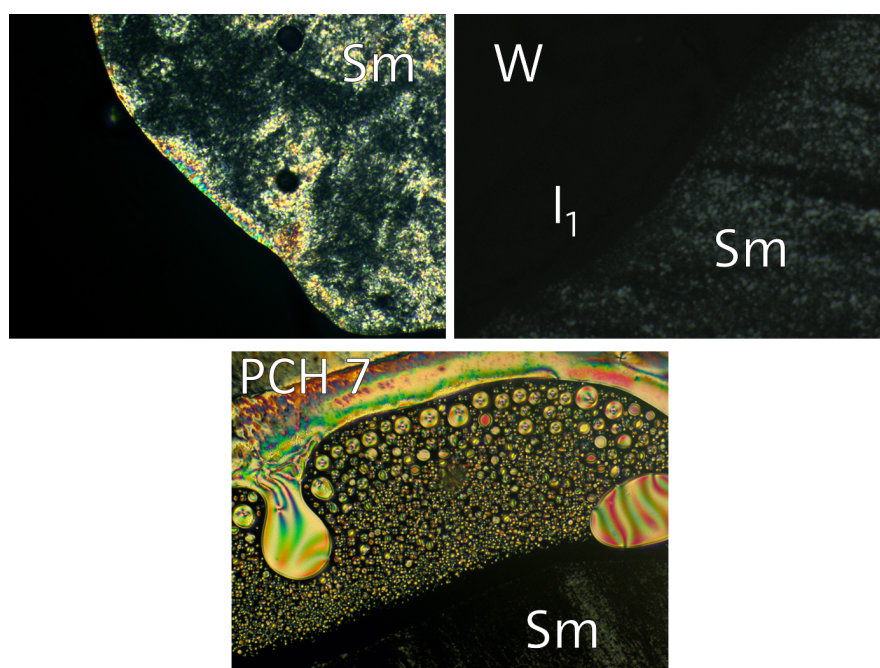


Abbildung 9.9: Flüssigkristallines Verhalten von **13a**: Oben links: Bei 55.4 °C; oben rechts: Im Kontakt mit Wasser bei RT bildet sich eine kubische Phase aus; unten: Chiralitätsinduktion von **13a** in einen nematischen Flüssigkristall bei 45.0 °C.

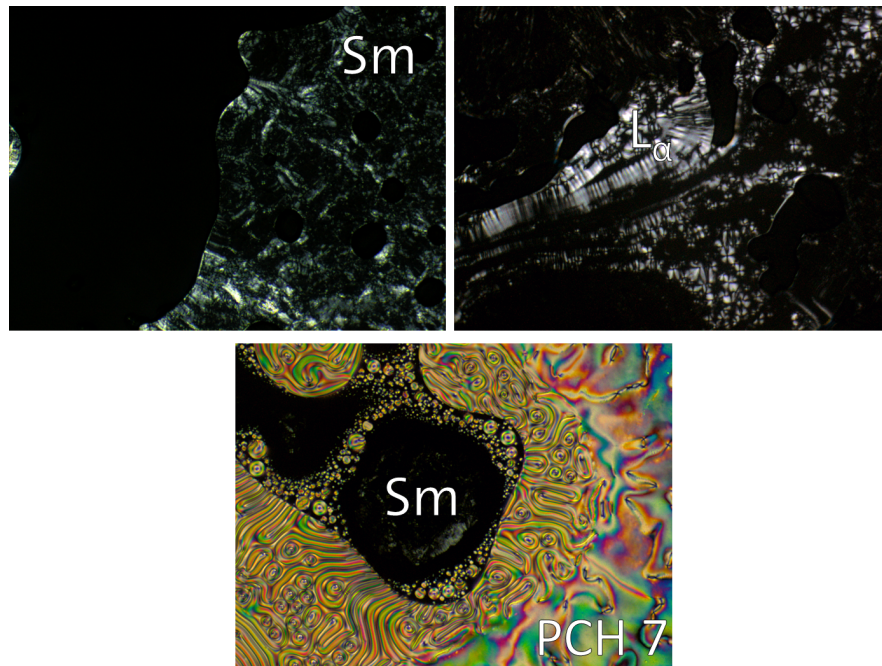


Abbildung 9.10: Flüssigkristallines Verhalten von **13b**: Oben links: Bei 70.4 °C; oben rechts: Im Kontakt mit Wasser bei RT bildet sich eine lamellare Phase aus die in Myelinfinger übergeht; unten: Chiralitätsinduktion von **13b** in einen nematischen Flüssigkristall bei 55.0 °C.

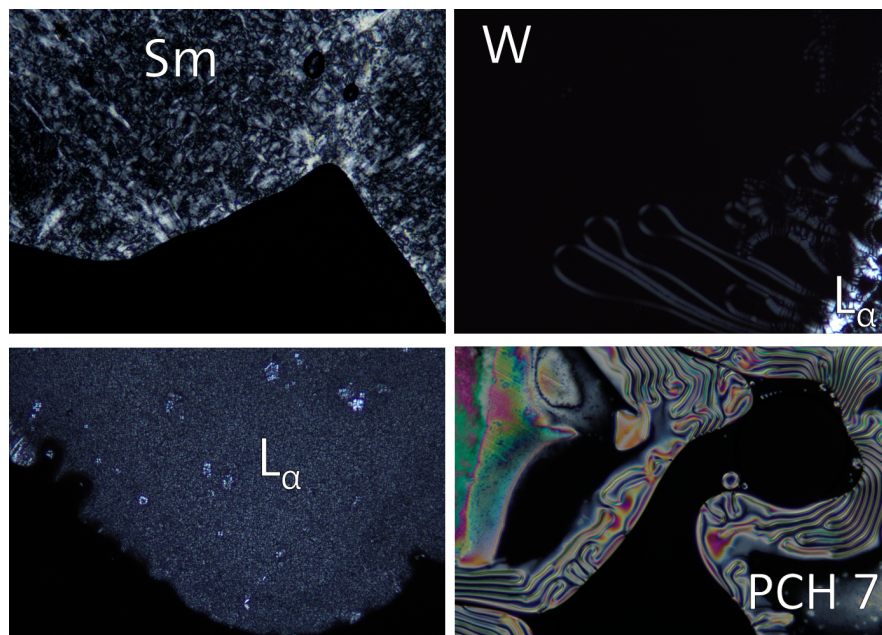


Abbildung 9.11: Flüssigkristallines Verhalten von **13c**: Oben links: Bei 66.4 °C; oben rechts: Im Kontakt mit Wasser bei RT bildet sich eine lamellare Phase aus die in Myelinfinger übergeht; unten links: Im Kontakt mit DM-SO bei RT bildet sich eine lamellare Phase aus; unten rechts: Chiralitätsinduktion von **13c** in einen nematischen Flüssigkristall bei 50.0 °C.

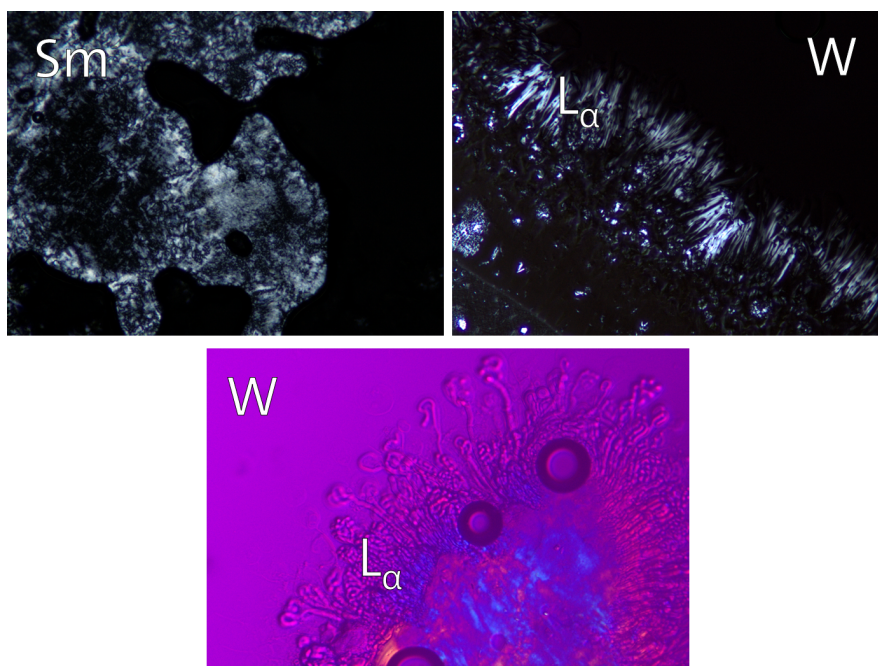


Abbildung 9.12: Flüssigkristallines Verhalten von **13d**: Oben links: Bei 80.1 °C; oben rechts und unten: Im Kontakt mit Wasser bei RT bilden sich Myelinfinger (untere Aufnahme mit $\lambda/2$).

9.3.3 Ungesättigte 2,3-Didesoxygalactoside

Die Verbindungen **14b** und **14c** wurden polarisationsmikroskopisch nicht untersucht. Die Verbindungen **14d** (siehe Abb. 9.13) und **14e** (siehe Abb. 9.14) zeigten lyotropes flüssigkristallines Verhalten während die Verbindungen **14a** und **14f** keine Mesophasen aufwiesen.

9.3.4 Glucoside

Nachfolgende Abbildungen zeigen die gefundenen thermo- und lyotropen Phasen der synthetisierten Glucoside. Beispielhaft sind einige Mesophasen der Verbindung **15a** und **15d** in Abbildung 9.15, Verbindung **15b** in Abbildung 9.16 und Verbindung **15c** in Abbildung 9.17 gezeigt. Die Verbindungen **15e** und **15f** zeigen keine thermo- oder lyotrope Mesophasen.

9.3.5 Galactoside

Nachfolgende Abbildungen zeigen die gefundenen thermo- und lyotropen Phasen der synthetisierten Galactoside. Beispielhaft sind einige Mesophasen der Verbindung **16a** und **16b** in Abbildung 9.18, Verbindung **16c** in Abbildung 9.19, Verbindung **16d** in Abbildung 9.20, Verbindung **16f** und **16g** in Abbildung 9.21, Verbindung **16h** in Abbildung 9.22 sowie Verbindung **16i** in Abbildung 9.23 gezeigt.

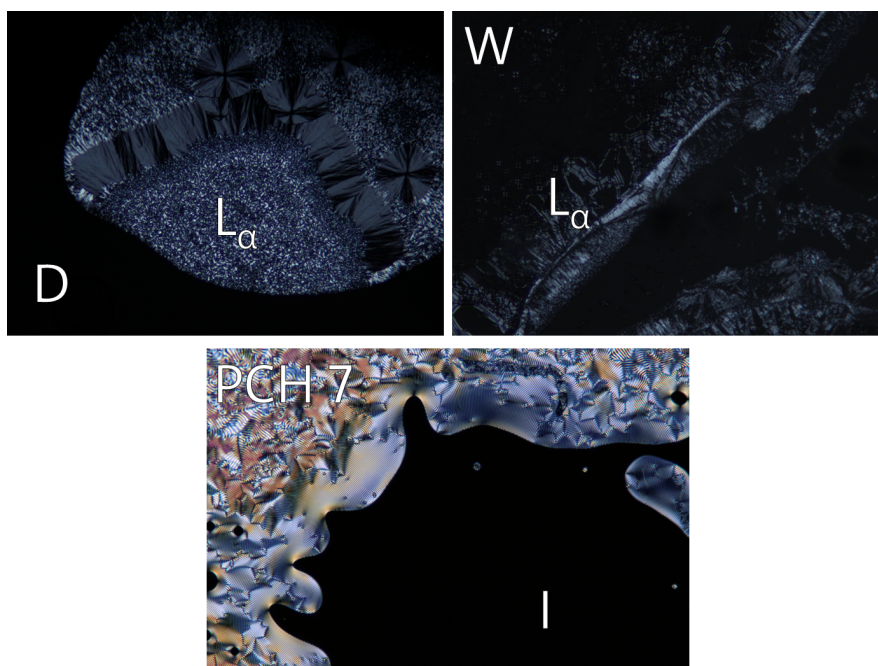


Abbildung 9.13: Flüssigkristallines Verhalten von **14d**: Oben links: Im Kontakt mit DMSO bei 55.0 °C bildet sich eine lamellare Phase aus; oben rechts: Im Kontakt mit Wasser bei 70.0 °C bildet sich ebenso eine lamellare Phase aus; unten: Chiralitätsinduktion von **14d** in einen nematischen Flüssigkristall bei 54.0 °C.

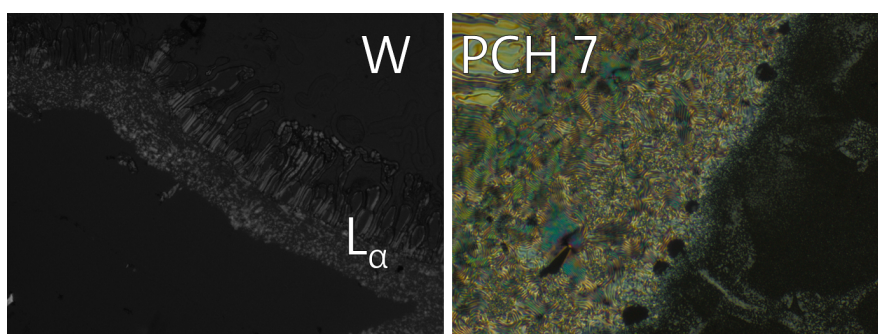


Abbildung 9.14: Flüssigkristallines Verhalten von **14e**: Links: Im Kontakt mit Wasser bei 82.0 °C bildet sich eine lamellare Phase mit Myelin-fingern aus; rechts: Im Kontakt mit PCH 7 unterhalb des Schmelzpunktes des Produktes bei 45.0 °C. Durch schlechte Löslichkeit ist nur geringe bis keine Chiralitätsinduktion zu beobachten.

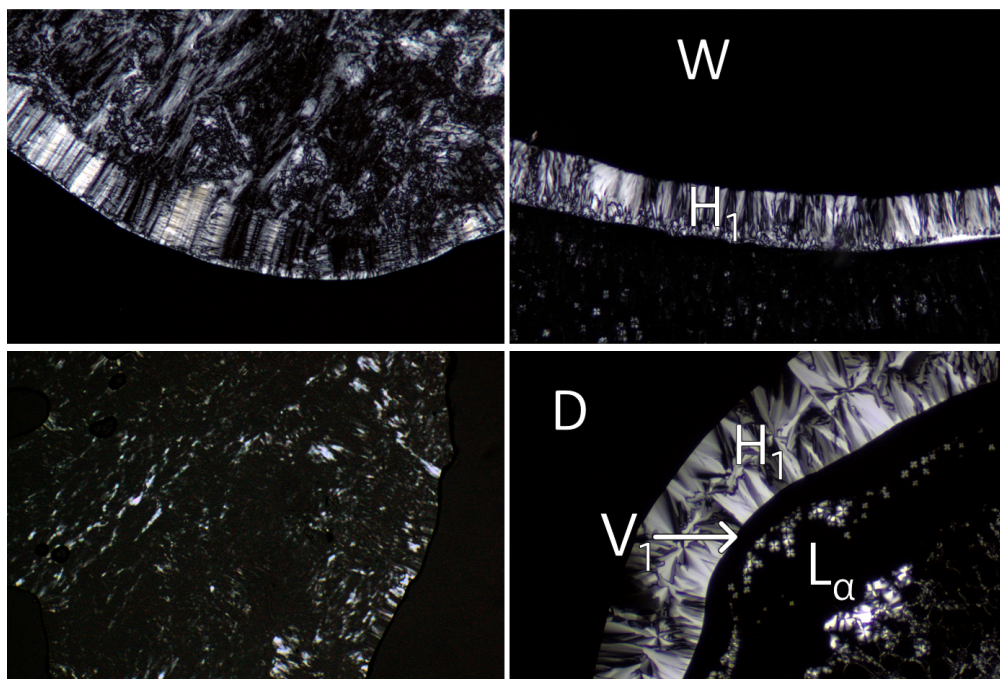


Abbildung 9.15: Flüssigkristallines Verhalten von **15a** (oben): Links: Bei 100.0 °C; rechts: Im Kontakt mit Wasser bei RT bildet sich eine hexagonal columnare Phase aus. Flüssigkristallines Verhalten von **15d** (unten): Links: Bei 99.0 °C; rechts: Im Kontakt mit DMSO bei RT zeigen sich vielfältige lyotrope Phasen.

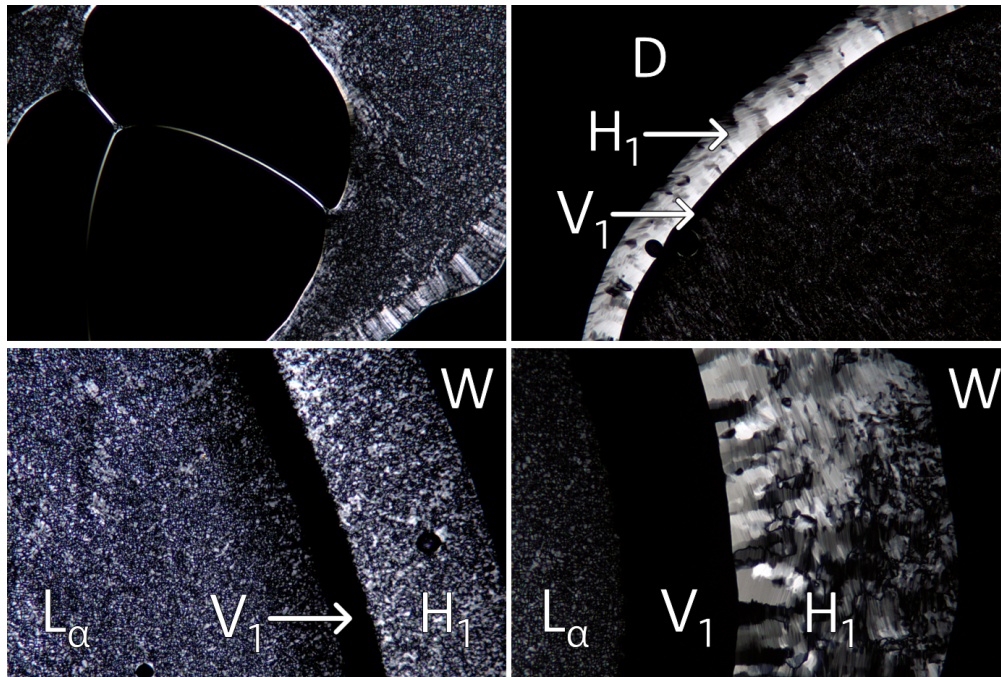


Abbildung 9.16: Flüssigkristallines Verhalten von **15b**: Links oben: Bei 121.7 °C; rechts oben: Im Kontakt mit DMSO bilden sich lyotrope Phasen aus ($T = 57.0\text{ °C}$); unten: Auch im Kontakt mit Wasser bei 40.0 °C (links) und 70.0 °C (rechts) zeigen sich lyotrope Phasen.

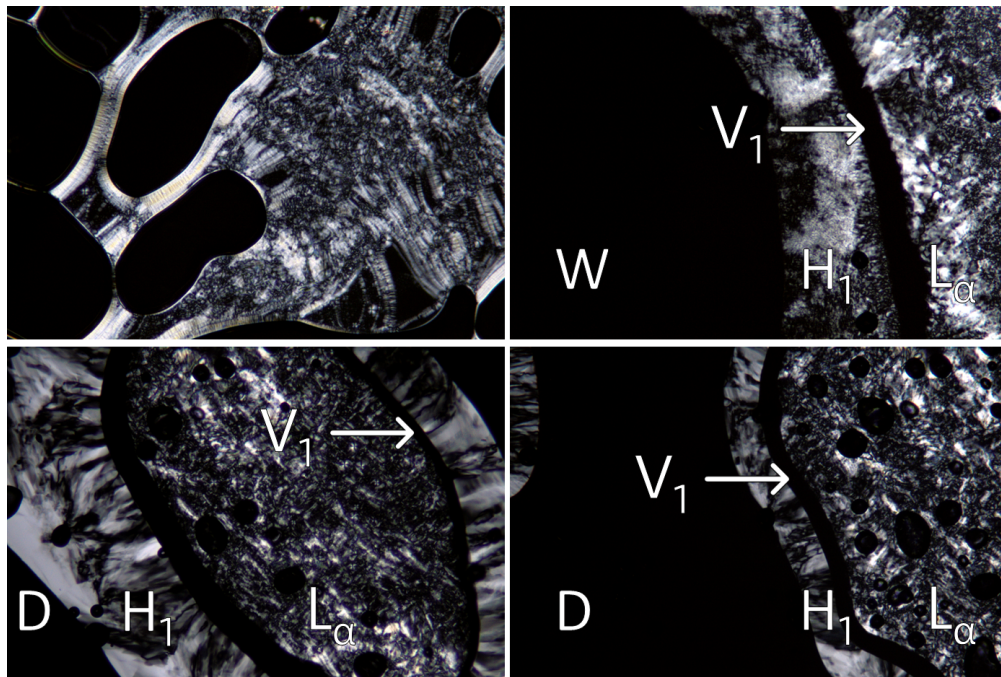


Abbildung 9.17: Flüssigkristallines Verhalten von **15c**: Links oben: Bei 156.0 °C; rechts oben: Im Kontakt mit Wasser bilden sich noch bei 57.0 °C lyotrope Phasen aus; unten: Auch im Kontakt mit DMSO bei RT (links) und 75.1 °C (rechts) zeigen sich lyotrope Phasen.

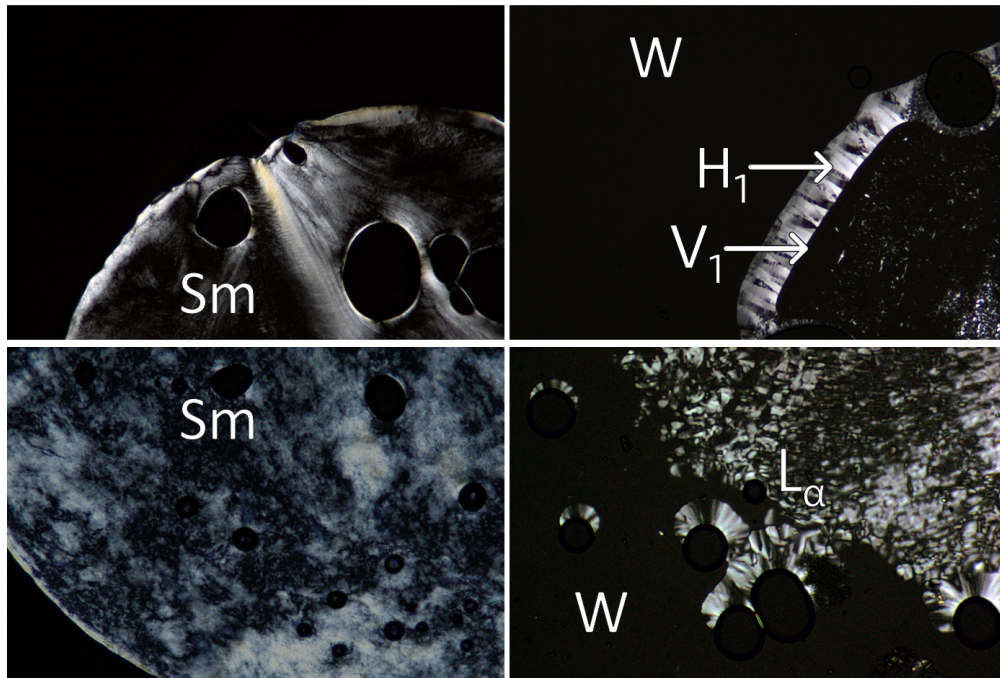


Abbildung 9.18: Oben: Flüssigkristallines Verhalten von **16a**: Links: Bei 120.0 °C; rechts: Im Kontakt mit Wasser bilden sich bei RT lyotrope Phasen aus. Unten: Flüssigkristallines Verhalten von **16b**: Links: Bei 89.0 °C; rechts: Im Kontakt mit Wasser bei 67.6 °C zeigt sich eine lamellare Phase. Diese Phase bildet sich bereits bei RT.

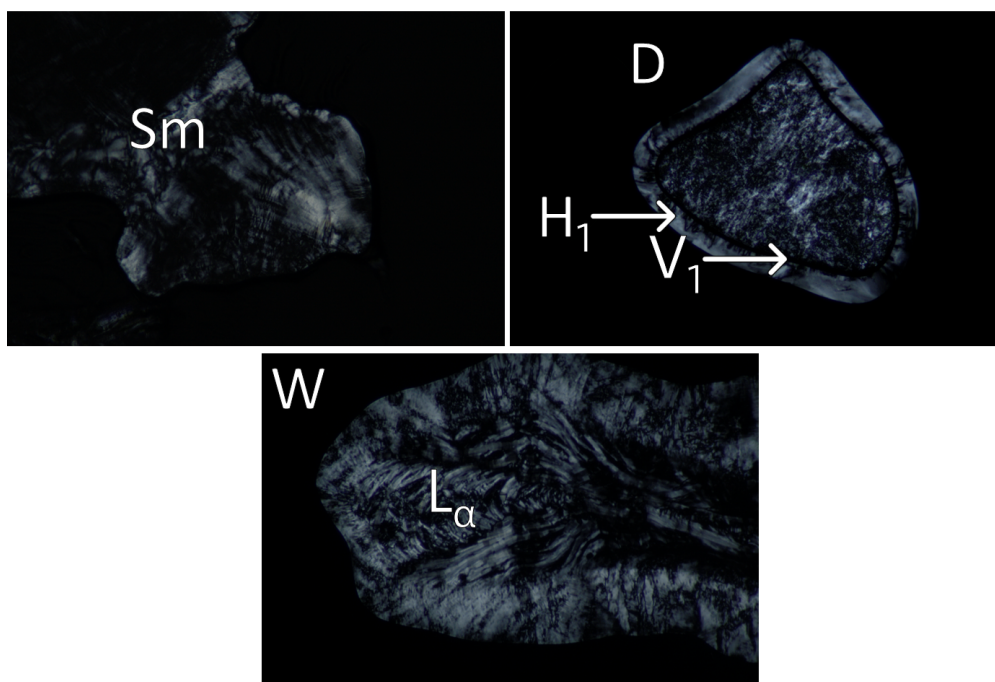


Abbildung 9.19: Flüssigkristallines Verhalten von **16c**: Links oben: Bei 141.0 °C; rechts oben: Im Kontakt mit DMSO bilden sich bei RT lyotrope Phasen aus; unten: Im Kontakt mit Wasser bei 60.0 °C zeigt sich eine lamellare Phase. Diese Phase ist ab RT sichtbar.

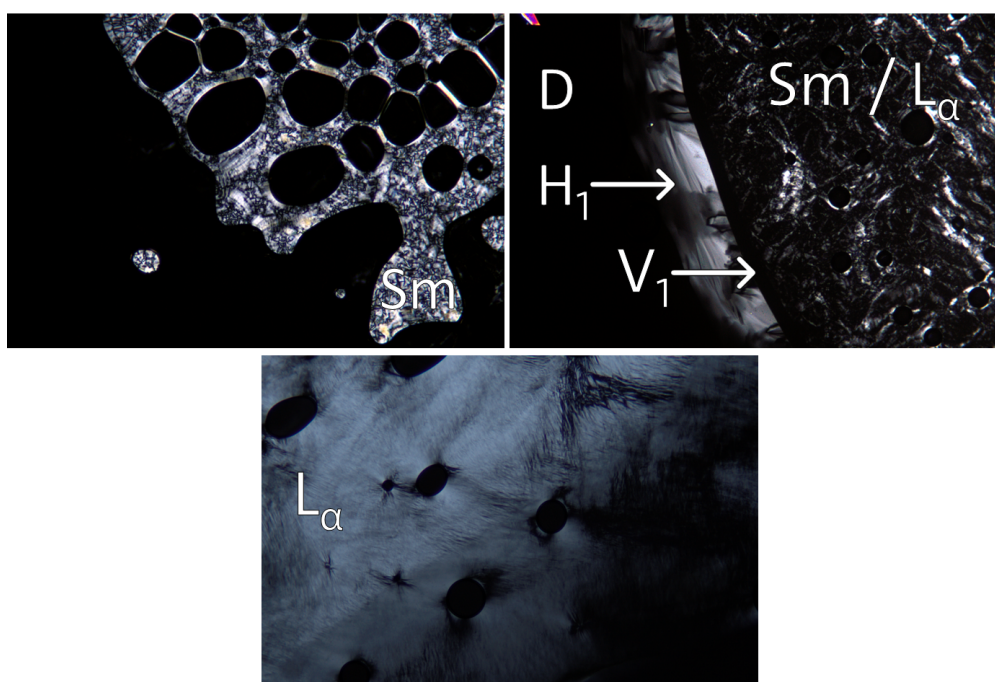


Abbildung 9.20: Flüssigkristallines Verhalten von **16d**: Links oben: Bei 140.0 °C; rechts oben: Im Kontakt mit DMSO bilden sich bei RT lyotrope Phasen aus; unten: Im Kontakt mit Wasser bei RT °C zeigt sich eine lamellare Phase.

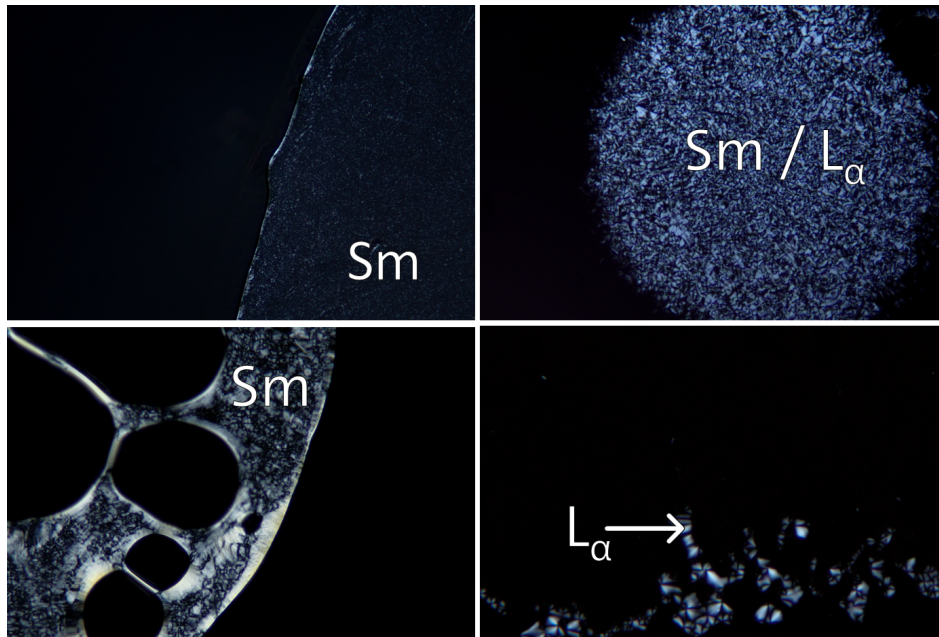


Abbildung 9.21: Oben: Flüssigkristallines Verhalten von **16f**: Links: Bei 99.8 °C; rechts: Im Kontakt mit Wasser bildet sich bei 50.0 °C eine lamellare Phase aus. Unten: Flüssigkristallines Verhalten von **16g**: Links: Bei 125.6 °C; im Kontakt mit Wasser bei RT °C zeigt sich eine lamellare Phase.

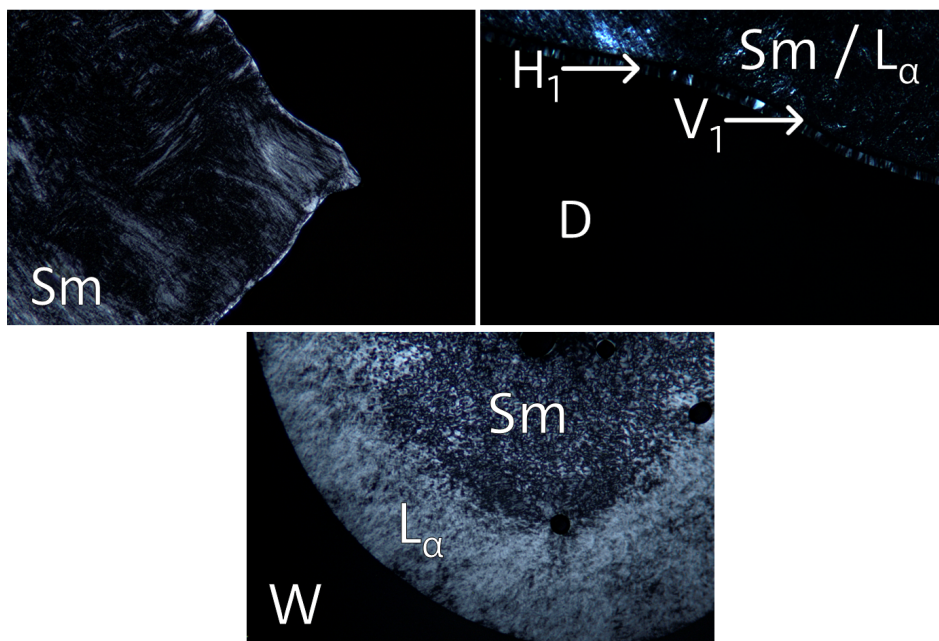


Abbildung 9.22: Flüssigkristallines Verhalten von **16h**: Links oben: Bei 131.3 °C; rechts oben: Im Kontakt mit DMSO bilden sich bei RT lyotrope Phasen aus; unten: Im Kontakt mit Wasser bei RT °C zeigt sich eine lamellare Phase. Es sind die unterschiedlichen Texturen der smektischen und lamellaren Phase erkennbar.

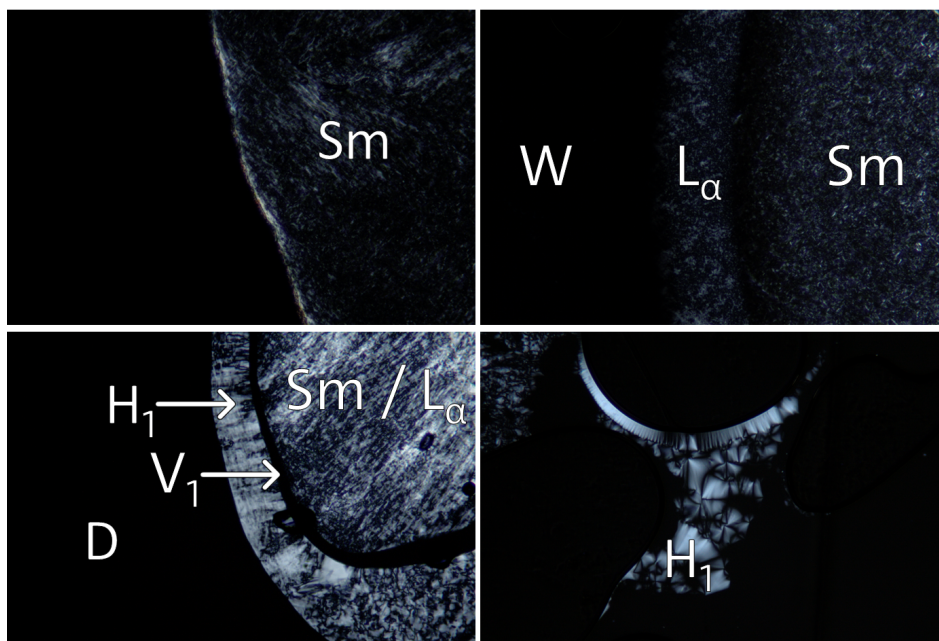


Abbildung 9.23: Flüssigkristallines Verhalten von **16i**: Links oben: Bei RT; rechts oben: Im Kontakt mit Wasser bei RT °C zeigt sich eine lamellare Phase; unten links: Im Kontakt mit DMSO bilden sich bei 70.0 °C lyotrope Phasen aus; unten rechts: Teil der hexagonalen Phase bei 100.0 °C.

9.3.6 Xyloside

Nachfolgende Abbildungen zeigen die gefundenen thermo- und lyotropen Phasen der synthetisierten Xyloside. Beispielhaft sind einige Mesophasen der Verbindung **17a** in Abbildung 9.24, **17b** in Abbildung 9.25, Verbindung **17c** und **17d** in Abbildung 9.26, Verbindung **17f** und **17g** in Abbildung 9.27, Verbindung **17h** in Abbildung 9.28 und Verbindung **17i** in Abbildung 9.29 gezeigt.

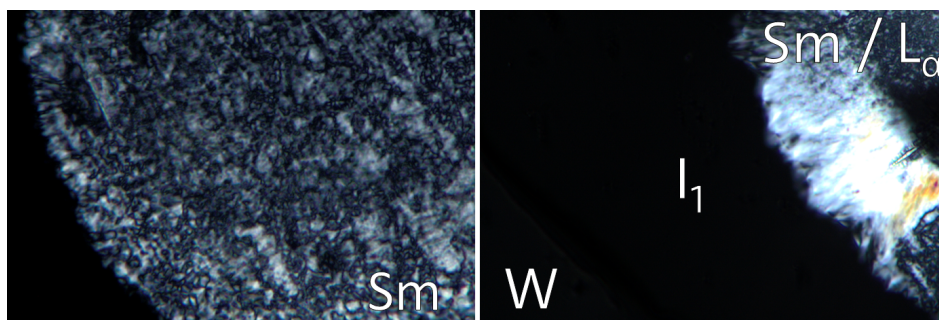


Abbildung 9.24: Flüssigkristallines Verhalten von **17a**: Links: Bei 59.2 °C; rechts: Im Kontakt mit Wasser bei 32.8 °C bildet sich eine breite kubische Phase.

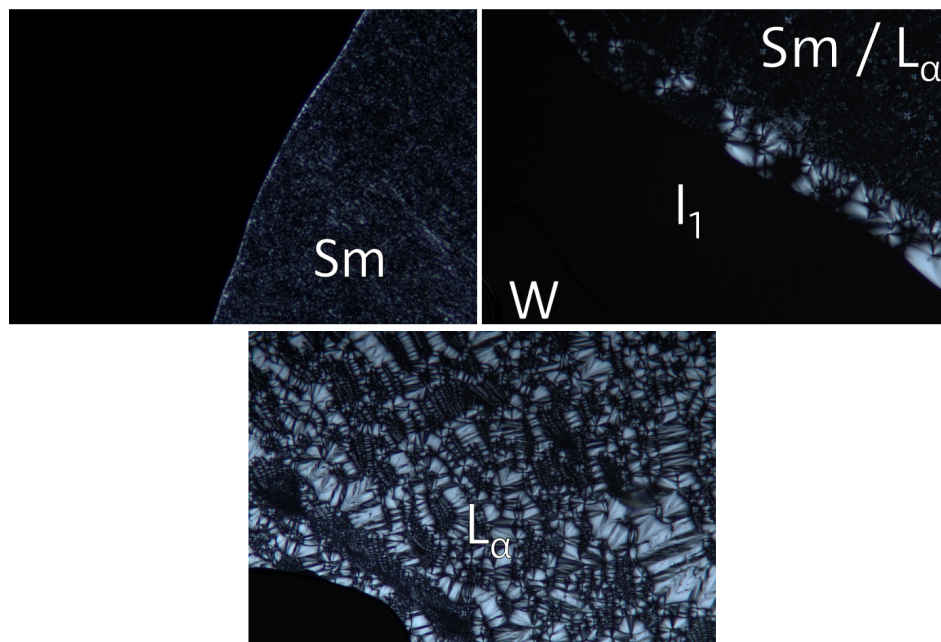


Abbildung 9.25: Flüssigkristallines Verhalten von **17b**: Links oben: Bei RT; rechts oben: Im Kontakt mit Wasser bei 55.7 °C bildet sich eine breite kubische Phase; unten: Im Kontakt mit Wasser bei 83.0 °C nachdem umgebendes Wasser verdampft ist.

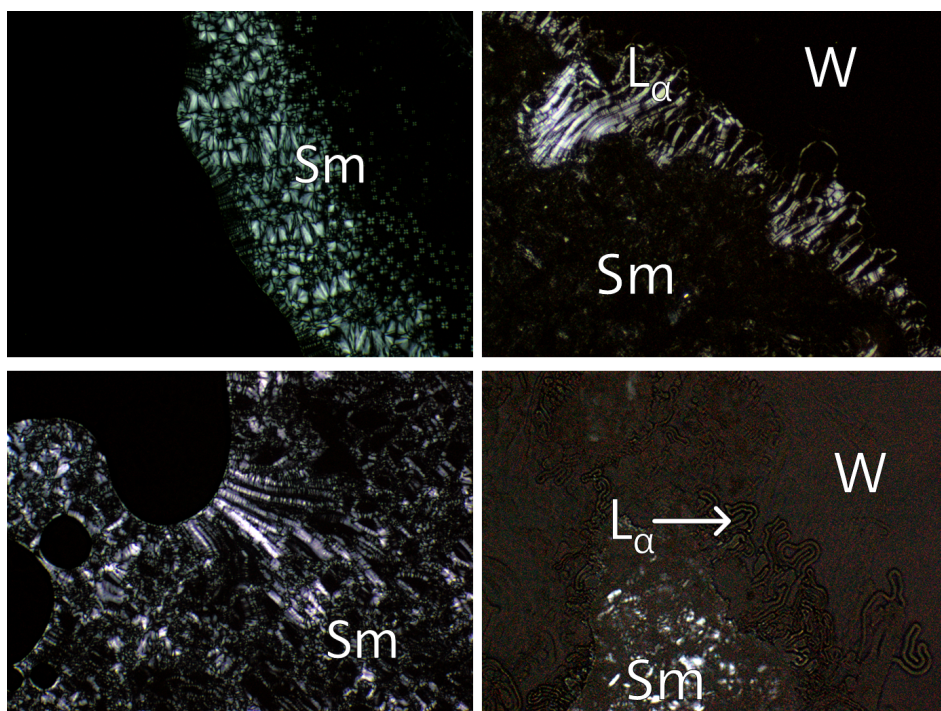


Abbildung 9.26: Oben: Flüssigkristallines Verhalten von **17c**: Links: Bei 66.5 °C; rechts: Im Kontakt mit Wasser bei RT zeigen sich Myelinfiguren. Unten: Flüssigkristallines Verhalten von **17d**: Links: Bei 51.3 °C; rechts: Im Kontakt mit Wasser bei RT zeigen sich Myelinfiguren.

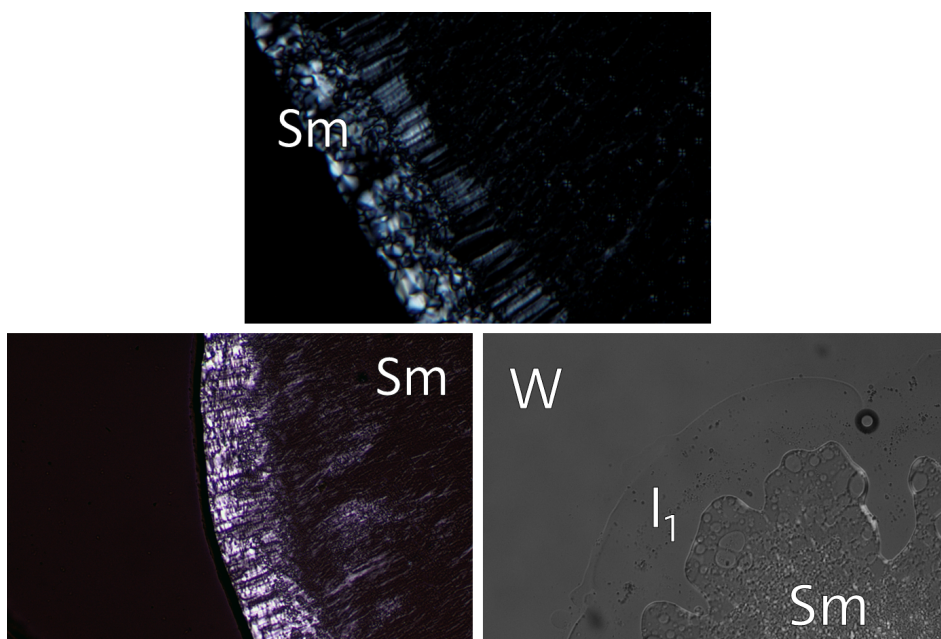


Abbildung 9.27: Oben: Flüssigkristallines Verhalten von **17f**: Bei 84.2 °C; Unten: Flüssigkristallines Verhalten von **17g**: Links: Bei 57.0 °C; rechts: Im Kontakt mit Wasser bei RT zeigt sich eine kubische Phase.

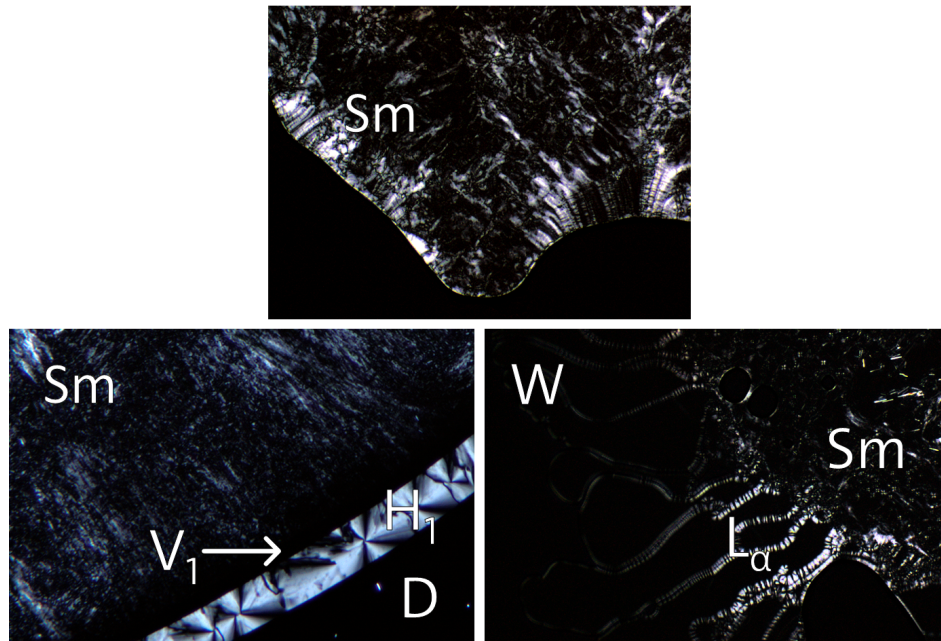


Abbildung 9.28: Flüssigkristallines Verhalten von **17h**: Oben: Bei 84.1 °C; links unten: Im Kontakt mit DMSO bei 25.0 °C. Die hexagonale Phase ist bis 33.7 °C stabil. Unten rechts: Im Kontakt mit Wasser bei 60.0 °C bildet sich eine lamellare Phase.

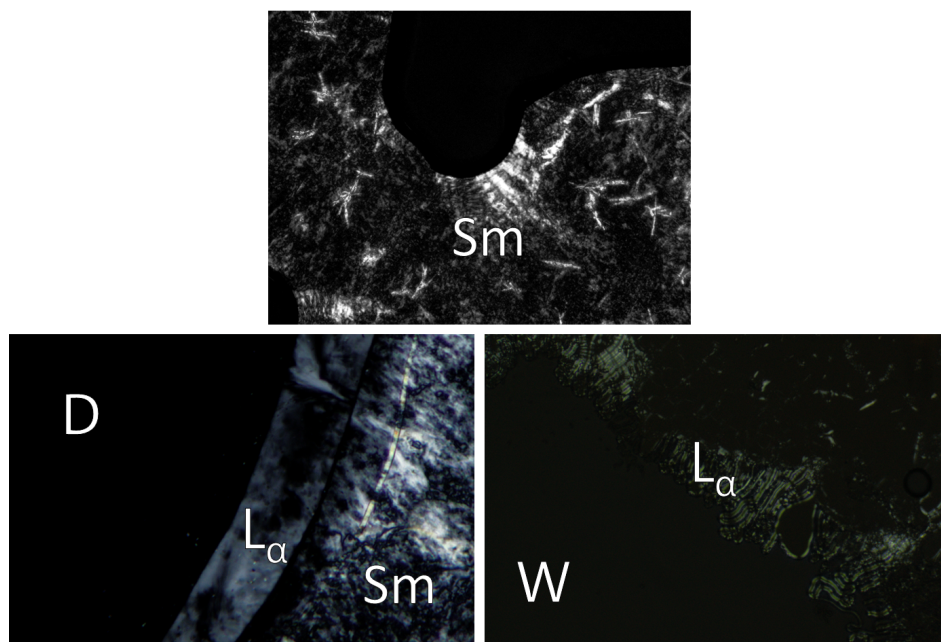


Abbildung 9.29: Flüssigkristallines Verhalten von **17i**: Oben: Bei 122.0 °C; links unten: Im Kontakt mit DMSO zeigt die unterkühlte Schmelze bei 25.0 °C eine lamellare Phase. Unten rechts: Im Kontakt mit Wasser bei 60.0 °C bildet sich ebenso eine lamellare Phase.

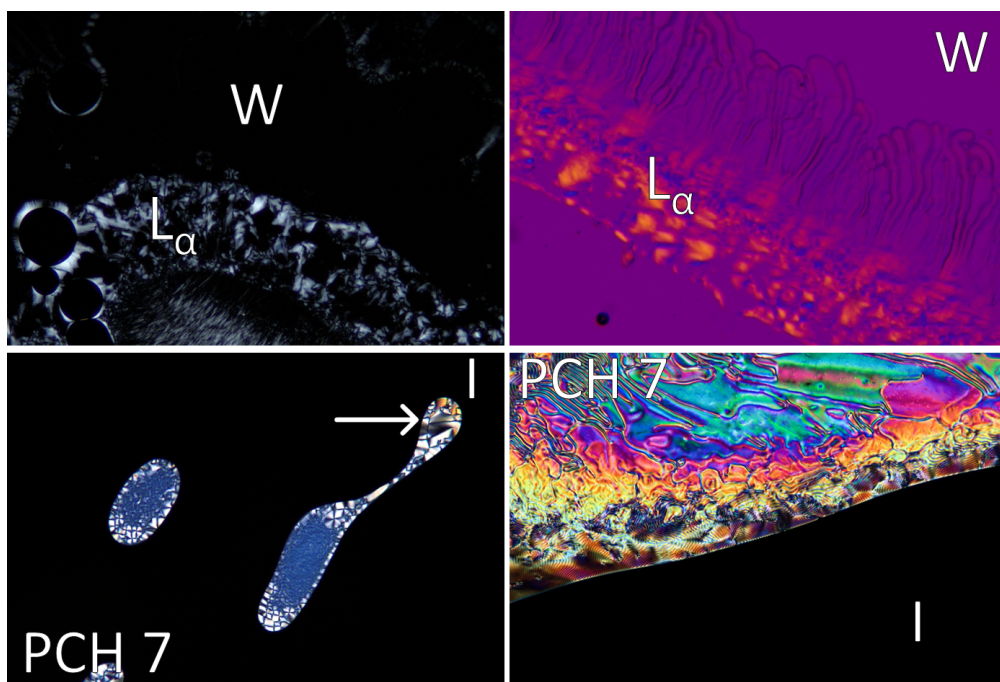


Abbildung 9.30: Flüssigkristallines Verhalten von **19g**: Oben Links: Im Kontakt mit Wasser bei RT zeigt sich eine lamellare Phase; oben rechts: Das getemperte Produkt in der unterkühlten Schmelze bei RT im Kontakt mit Wasser zeigt Myelinfiguren (Aufnahme mit $\lambda/2$). Unten rechts: Das getemperte Produkt in der unterkühlten Schmelze bei 55.0 °C im Kontakt mit PCH 7. Unten links: Kontaktpräparation von **19a** mit einem nematischen Flüssigkristall zeigt starke Chiralitätsinduktion durch Fächertextur an (Pfeil).

9.3.7 2-Desoxyrhamnoside

Nachfolgende Abbildungen zeigen die gefundenen thermo- und lyotropen Phasen der synthetisierten 2-Desoxyrhamnoside. Beispielhaft sind einige Mesophasen der Verbindung **19a** und **19g** in Abbildung 9.30, **19b** und **19c** in Abbildung 9.31 und **19d** in Abbildung 9.32, Verbindung **19f** und **19j** in Abbildung 9.33 sowie Verbindung **19h** und **19i** in Abbildung 9.34 gezeigt.

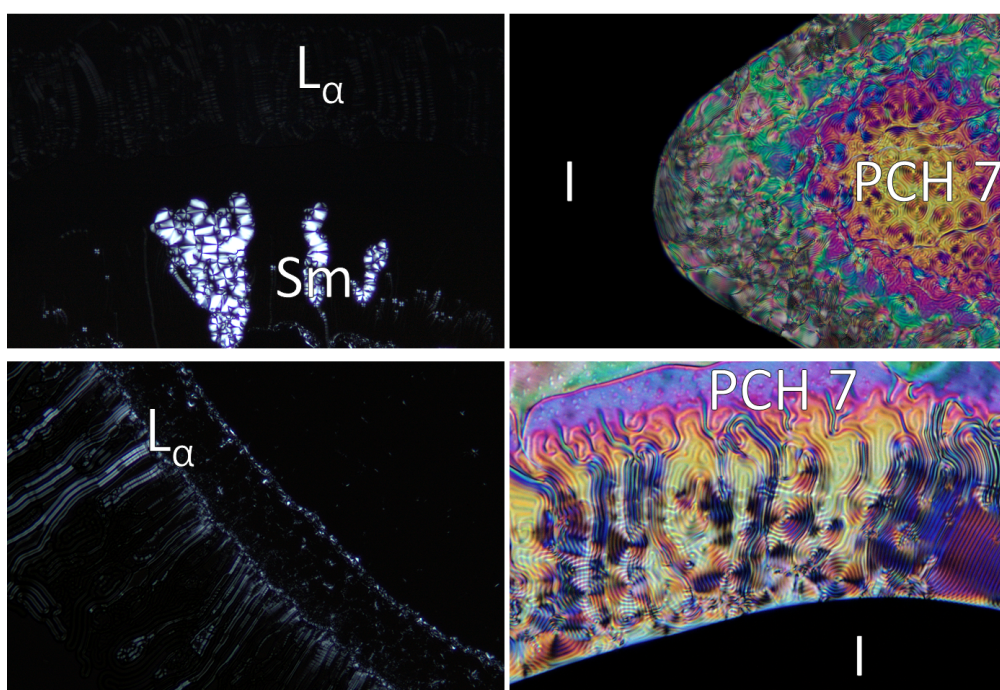


Abbildung 9.31: Oben: Flüssigkristallines Verhalten von **19b** und unten: Flüssigkristallines Verhalten von **19c**. Jeweils Links: Im Kontakt mit Wasser bei RT zeigen sich eine lamellare Phase und Myelinfinger. Jeweils rechts: Im Kontakt mit PCH 7 zeigt sich bei 50.0 °C Chiralitätsinduktion.

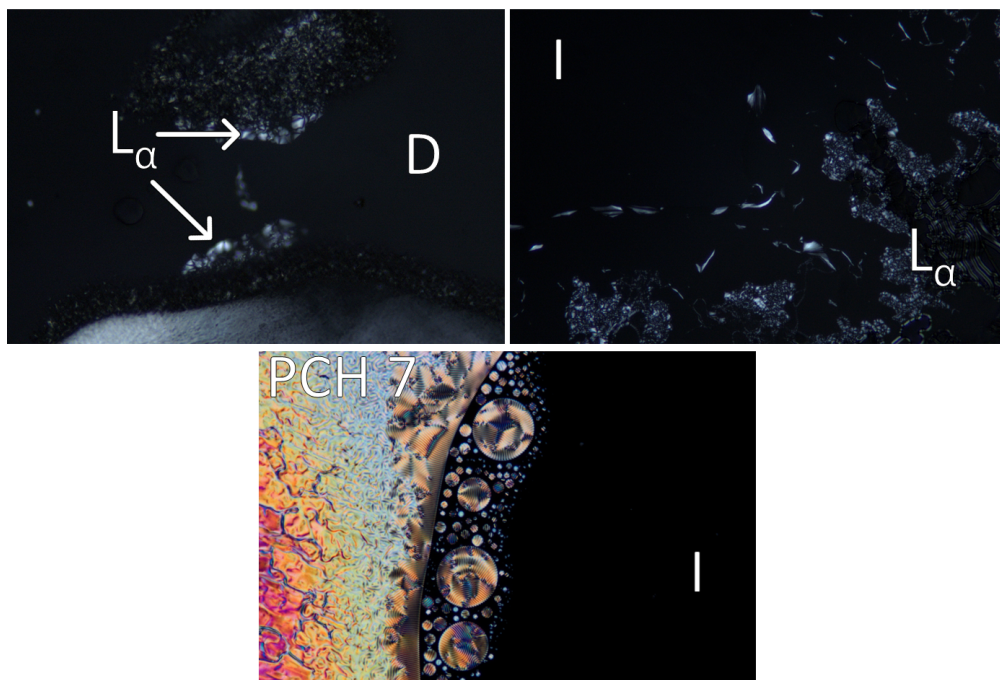


Abbildung 9.32: Flüssigkristallines Verhalten von **19d**: Oben Links: Im Kontakt mit DM-SO bei 41.7 °C zeigt sich eine schmale lamellare Phase; oben rechts: Das getemperte Produkt in der unterkühlten Schmelze bei RT im Kontakt mit Wasser zeigt Myelinfiguren. Unten: Chiralitätsinduktion in einen nematischen Flüssigkristall bei 55.0 °C.

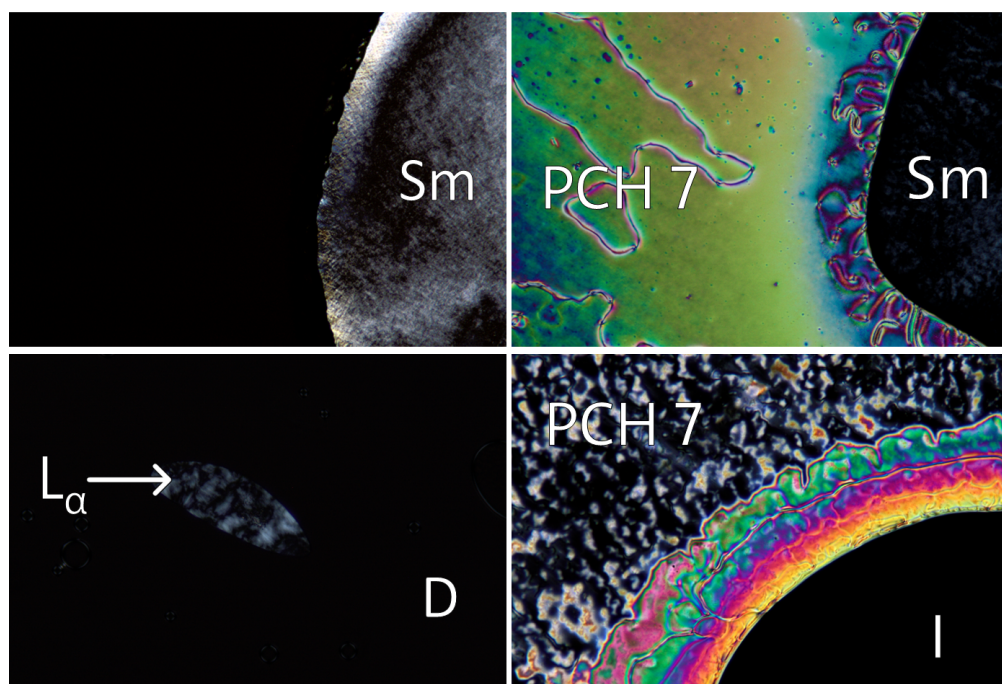


Abbildung 9.33: Oben: Flüssigkristallines Verhalten von **19j**: Links: Bei 40.3 zeigt sich eine smektische Phase; rechts: Bei 48.0 °C im Kontakt mit PCH 7 mit wenig Chiralitätsinduktion. Unten: Flüssigkristallines Verhalten von **19f**: Links: Im Kontakt mit DMSO bei RT zeigen sich eine lamellare Phase die schnell verschwindet, da das Produkt in DMSO gut löslich ist; rechts: Das getemperte Produkt in der unterkühlten Schmelze bei 50.0 °C im Kontakt mit PCH 7. Es zeigt sich durch Chiralitätsinduktion eine Totalreflexion bestimmter Wellenlängen.

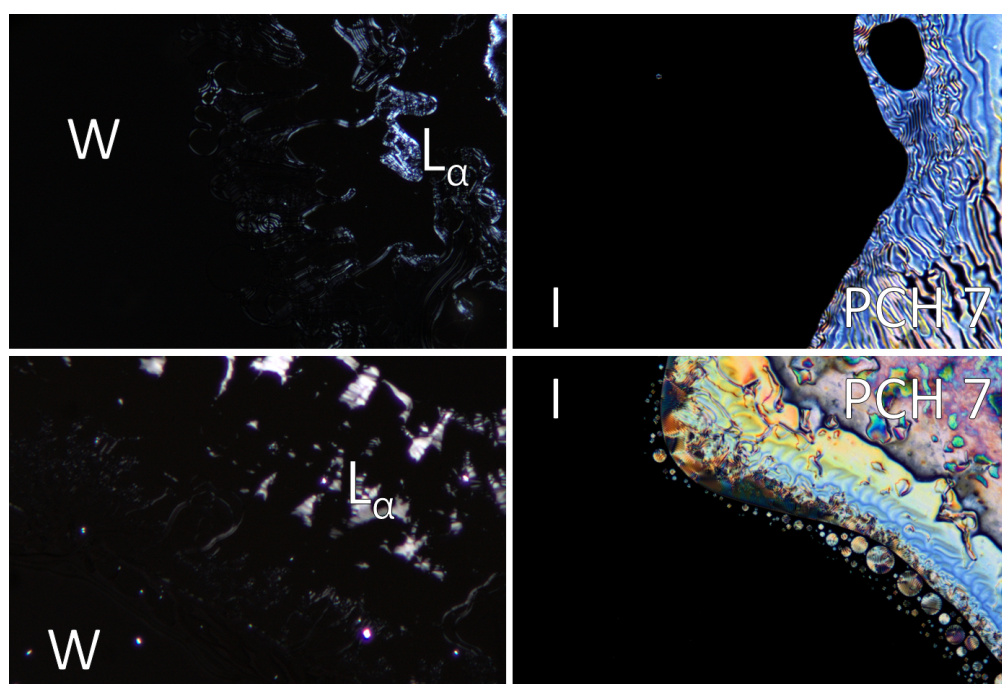


Abbildung 9.34: Oben: Flüssigkristallines Verhalten von **19h**: Links: Im Kontakt mit Wasser bei RT zeigen sich eine lamellare Phase und Myelinfinger; rechts: Das getemperte Produkt in der unterkühlten Schmelze bei 55.0 °C im Kontakt mit PCH 7. Es zeigt sich durch Chiralitätsinduktion Totalreflexion bestimmter Wellenlängen. Unten: Flüssigkristallines Verhalten von **19i**: Links: Im Kontakt mit Wasser bei RT zeigen sich eine lamellare Phase und Myelinfinger; rechts: Das getemperte Produkt in der unterkühlten Schmelze bei 53.0 °C im Kontakt mit PCH 7. Es bildet sich durch Chiralitätsinduktion eine *Fingerprint*-textur.

9.4 Verwendete Chemikalien, Methoden und Geräte

Angaben zum α/β -Verhältnis wurden durch ^1H -Integralverhältnis aus NMR-Spektren berechnet.

Die NMR-Spektren wurden an verschiedenen Geräten gemessen und aufgenommen: Bruker AVANCE I 400 MHz Spektroskop (AV4001), Bruker AVANCE 400 MHz Spektroskop (AV4002, AVIII400), Bruker DRX500MHz Spektroskop (AV500) und Bruker Avance III HD 600 MHz (AVIII600). Zur Analyse wurde das Programm MestreNova verwendet.^[116]

Massenspektrometrische Aufnahmen wurden an einem Agilent 6224 ESI-TOF aufgenommen.

Die bei der Synthese verwendeten Rührsysteme waren durchweg Magnetheizrührer der Marke Heidolph mit PTFE geschützten Magnetrührstäbchen.

Es wurde ausschließlich demineralisiertes Wasser genutzt. Als Schutzgas wurde Stickstoff verwendet.

Zur Verbesserung der Photoqualität wurden einige Bilder einer Farbbalance- und Tonwertkorrektur mit dem Programm Photoshop CS2 der Firma Adobe Inc. unterzogen.

Säulenchromatographische Trennungen wurden unter anderem an einem puriFlash XS 520 Plus System (nachfolgend Flash-Chromatographie genannt) der Firma Interchim SAS durchgeführt. Es wurden PF-50SIHC Säulen mit 12 g, 25 g und 40 g stationärer Phase verwendet. Säulenchromatographische Trennungen wurden an Kieselgel durchgeführt. Dünnschichtchromatographie wurde an Aluminiumplatten, beschichtet mit 0.2 mm dickem Kieselgel 60, durchgeführt (Merck F-254). Die Detektion erfolgte durch Tauchbad der Platten in einer Lösung von Molybdätdiphosphorsäure in Ethanol (10 %) und anschließendes Erhitzen auf über 200 °C mittels Heißluftföhn.

Für die polarisationsmikroskopischen Aufnahmen wurde ein Olympus BH-2 Polarisationsmikroskop (in der Regel 10-fache Vergrößerung) mit einem Mettler FP82 Heiztisch, gekoppelt mit einer Mettler FP80 Steuereinheit, genutzt.

Die Polyamid-Membranfilter wurden von der Firma Schleicher und Schuell mit 0.2 μm Porendurchmesser (Bezeichnung: NL16) bezogen.

Antimikrobielle Untersuchungen am Forschungszentrum Borstel wurden an folgenden Geräten durchgeführt: Thermo-Schüttler Certomat H der Firma Sartorius AG mit Certomat R der Firma B. Braun SE, ELISA sunrise mit Programm Magellan 7.3 der Firma Tecan Group AG und VIS-Spektralphotometer WPA biowave CO8000 Cell Density Meter der Firma Harvard Bioscience, Inc.

Schematische gerenderte Darstellungen wurden mit dem Programm Blender Version 2.91.0 der Blender Foundation erstellt.

Die verwendeten Chemikalien sind nachfolgend in Tabelle 9.1 mit Angaben zum Hersteller und zur Reinheit aufgelistet.

Tabelle 9.1: Verwendete Chemikalien:

Chemikalie	Angaben zum Hersteller	Reinheit
Tri- <i>O</i> -acetyl-D-galactal	Merck	
Tri- <i>O</i> -acetyl-D-glucal	eigene Herstellung	
Di- <i>O</i> -acetyl-L-rhamnal	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.	>95 %
Benzylbromid	Fluka Chemie AG	>98 %
Bortrifluorid-Diethyletherat	Merck	>99 %
1-Bromdecan	Merck Schuchardt OHG	>98 %
1-Bromdodecan	Acros Organics B.V.B.A.	98 %
1-Bromhexan	Fluka Chemie AG	>98 %
1-Bromoctan	Fluka Chemie AG	>98 %
Chloroform	Fisher Scientific	>99.8 %
DCM	eigene Abfüllung	
deutერიertes Chloroform	Euriso-Top GmbH	
DMSO	eigene Abfüllung	
Essigsäure	Acros Organics B.V.B.A.	100 %
Essigsäureanhydrid	Grüssing GmbH	99 %
Ethanol	eigene Abfüllung	96 %
Ethylacetat	eigene Abfüllung	
<i>i</i> -Hexan	Honeywell Specialty Chemicals Seelze GmbH	
D-Galactose	Fluka Chemie AG	
D-Glucose	Merck	

Chemikalie	Angaben zum Hersteller	Reinheit, Details
HBr/Essigsäure 33 %	Riedel-de Haën AG	33 %
Ionenaustauscher IV	Merck	(schwach saurer Kationenaustauscher) H ⁺ -Form
Isolidid	eigene Abfüllung	
Isomannid	Aldrich	95 %
Isopropanol	VWR Chemicals	ACS, Reag. Ph. Eur.
Isosorbid	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.	>98 %
Kaliumhydroxid	Fisher Chemical	
Kieselgel 60	Macherey-Nagel	
Kupfersulfat Pentahydrat	eigene Abfüllung	
Magnesiumsulfat Monohydrat	Grüssing GmbH	
Methanol	Acros Organics B.V.B.A.	99.8 %
Natriumacetat	Merck	ACS, Reag. Ph. Eur.
Natriumchlorid	Grüssing GmbH	
Natriumhydrogencarbonat	eigene Abfüllung	
Natriummethanolat	Fluka Chemie AG	
Petrolether 50-70 (PE)	eigene Abfüllung	
Pyridin-d5	Deutero GmbH	99.8 %
Salzsäure	VWR Chemicals	37 %
Triphenylphosphoniumbromid	Acros Organics B.V.B.A.	99 %
D-Xylose	Biomol Feinchemikalien GmbH	>99.5 %
Zink (Pulver)	Grüssing GmbH	
Zinktrifluormethansulfonat	Aldrich	98 %

9.5 Synthese, Durchführungen und Analytik

9.5.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften

Allgemeine Arbeitsvorschrift 1: Synthese von Mono-Alkyldianhydrohexiten

Es werden 30 mmol Dianhydrohexit und 30 mmol KOH in 15 mL DMSO unter Erwärmen auf 150 °C und unter Rühren gelöst. Nach vollständiger Lösung des KOH wird 30 mmol Bromalkan bzw. Benzylbromid langsam und vorsichtig hinzugegeben. Die Reaktion wird unter Rühren bei 150 °C für 18 h fortgeführt. Es folgt die Neutralisation und Ansäuerung mittels konz. Salzsäure bei Raumtemperatur auf $\text{pH} \leq 6$. Die dreifache Extraktion wird mit je 50 mL Ethylacetat durchgeführt. Die Trocknung der gesammelten organischen Phasen erfolgt über Magnesiumsulfat. Dann wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Trennung an Kieselgel (Laufmittel: Petrolether 50-70/Ethylacetat 5:1 $\rightarrow$ 1:1) ergibt nach Trocknung im Feinvakuum zwei Produktisomere. Diese Reaktion ist literaturbekannt. Die gewünschten Produkte konnten in angemessenen Ausbeuten und Reinheiten isoliert und die Identität mittels NMR und Massenspektrometrie bestimmt werden. Die Ergebnisse der Identitätsbestimmung sind konkordant mit der Literatur.^[85, 87, 117]

Allgemeine Arbeitsvorschrift 2: Synthese von peracetylierten Sacchariden

350 mmol Natriumacetat werden in 400 mL Essigsäureanhydrid bei 130 °C suspendiert. Unter Rühren werden vorsichtig 120 mmol Saccharid-Monohydrat hinzugegeben und das Gemisch 1.5 h bei 120 °C gerührt. Die noch heiße Lösung wird auf 500 mL Eis gegeben und mit 300 mL DCM für 19 h bei Raumtemperatur gerührt. Es erfolgt die dreimalige Extraktion der wässrigen Phase mit je 100 mL DCM. Zu den vereinigten organischen Phasen wird vorsichtig unter starkem Rühren 300 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonatlösung getropft. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Umkristallisierung erfolgt aus Ethanol, die Trocknung im Feinvakuum. Diese Reaktion ist literaturbekannt. Die gewünschten Produkte konnten in angemessenen Ausbeuten und Reinheiten isoliert und die Identität mittels NMR und Massenspektrometrie bestimmt werden. Die Ergebnisse der Identitätsbestimmung sind konkordant mit der Literatur.^[84, 118]

Allgemeine Arbeitsvorschrift 3: Synthese von peracetylierten Glycalen

Zu einer Suspension von 5.0 mmol Saccharid-Monohydrat in 7.0 mmol Essigsäureanhydrid wird 0.7 mL 31 % HBr/Essigsäure bei Raumtemperatur zugegeben. Die Temperatur der Reaktionsmischung wird unter Verwendung eines Wasserbades auf Raumtemperatur gehalten und so lange mittels KPG-Rührer kräftig gerührt bis der suspendierte Feststoff in Lösung geht (1 - 18 h). Diese Lösung wird dann mit weiteren 4.3 mL 31% HBr/Essigsäure (entspricht insgesamt 27 mmol bzw. 5.3 mol Äquiv.) versetzt und die Lösung für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird mit 27.0 mmol wasserfreiem Natriumacetat überschüssiges HBr neutralisiert. Diese Mischung wird zu einer Suspension aus 190 mmol Zinkpulver, 1.3 mmol Kupfersulfat-Pentahydrat und 115 mmol Natriumacetat in einer Lösung aus 10 mL Wasser und 15 mL Essigsäure gegeben. Die resultierende Suspension wird 2 h lang mittels KPG Rührer kräftig gerührt. Der Feststoff wird filtriert und mit 100 mL Ethylacetat und 100 mL Wasser gewaschen. Die Trocknung der gesammelten organischen Phasen erfolgt über Magnesiumsulfat, nachdem diese mit je 100 mL gesättigter Natriumhydrogencarbonat- und Natriumchloridlösung gewaschen wurde. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und die säulenchromatographische Trennung an Kieselgel (Laufmittel: Petrolether 50-70/Ethylacetat 1:1) durchgeführt. Die Trocknung erfolgt im Feinvakuum. Diese Reaktion ist literaturbekannt. Die gewünschten Produkte konnten in angemessenen Ausbeuten und Reinheiten isoliert und die Identität mittels NMR und Massenspektrometrie bestimmt werden. Die Ergebnisse der Identitätsbestimmung sind konkordant mit der Literatur.^[119, 120]

Allgemeine Arbeitsvorschrift 4: Ferrier-Reaktion (Ferrier-Umlagerung Typ I) an peracetylierten Glycalen

Die Reaktion wird unter Schutzgas und mit absoluten Lösungsmitteln als heterogene Katalyse mit 10 mol % Zinktriflat in DCM (2 mL/mmol) durchgeführt. Zu dem vorgelegten DCM/Katalysator-Gemisch werden unter Rühren bei Raumtemperatur 1.0 mmol perac. Glycal und 1.2 mmol des entsprechenden Alkohols gegeben. Die Reaktion wird für 18 h bei Raumtemperatur und unter Rühren fortgeführt. Die Suspension wird filtriert und das Lösungsmittel der organischen Phase unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Trennung an Kieselgel (Laufmittel: Petrolether 50-70/Ethylacetat 2:1) ergibt nach Trocknung im Feinvakuum das Hauptprodukt als α -Isomer.^[121]

Allgemeine Arbeitsvorschrift 5: 1,2-Addition an peracetyliertem Rhamnal

Die Reaktion wird unter Schutzgas und mit absoluten Lösungsmitteln durchgeführt. In 10 mL DCM abs. werden 1.0 mmol perac. Rhamnal und 1.2 mmol des entsprechenden Alkohols gelöst. Die Reaktion wird mittels 10 mol % TPHB bei 40 °C über 18 h katalysiert und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Es folgt dreifaches Neutralisationswaschen mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und dreifaches Extrahieren mit DCM. Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen wird unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand mittels Flash Chromatographie getrennt. Die Trocknung des Produktes erfolgt im Feinvakuum.^[122, 123]

Allgemeine Arbeitsvorschrift 6: Glycosylierung von derivatisierten Dianhydrohexit-Amphiphilen an Mono-Sacchariden

Die Reaktion wird unter Schutzgas und mit absoluten Lösungsmitteln durchgeführt. In 5 mL DCM abs. werden 1 mmol O-Alkylisoborbid und 0.9 mmol perac. Saccharid unter Rühren bei Raumtemperatur gelöst. Es folgt die vorsichtige und langsame Zugabe von 2.0 mmol Bortrifluorid-Diethyletherat. Die Reaktion wird für 18 h bei Raumtemperatur und unter Rühren fortgeführt. 15 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonatlösung wird hinzugegeben und 1 h gerührt. Die dreifache Extraktion wird mit je 50 mL DCM durchgeführt. Die Trocknung der gesammelten organischen Phasen erfolgt über Magnesiumsulfat, nachdem diese mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen wurde. Das Lösungsmittel wird dann unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Trennung an Kieselgel (Laufmittel: Petrolether 50-70/Ethylacetat 2:1) ergibt nach Trocknung im Feinvakuum das Hauptprodukt als β -Isomer.^[88, 89, 90]

Allgemeine Arbeitsvorschrift 7: Adaptierte Zemplén-Deacetylierung

0.1 mmol geschütztes Produkt (siehe AAV-4 und AAV-5) werden in 5 mL Methanol abs. unter Rühren bei Raumtemperatur vorgelegt. 0.1 mmol Natriummethanolat werden suspendiert und die Reaktion für 18 h unter Rühren fortgeführt. 10 mL Wasser werden hinzugegeben und weitere 2 h gerührt. Die vierfache Extraktion wird mit je 20 mL Ethylacetat durchgeführt, die Zugabe von festem Natriumchlorid erhöht die Trennleistung während der Amphiphil Extraktion. Die Trocknung der gesammelten organischen Phasen erfolgt über Magnesiumsulfat. Das organische Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt, die Trocknung erfolgt im Feinvakuum.^[124, 125]

Allgemeine Arbeitsvorschrift 8: Zemplén-Deacetylierung der Glycosidderivate nach Glycosylierung

0.1 mmol geschütztes Produkt (siehe AAV-6) werden in 5 mL Methanol abs. unter Rühren bei Raumtemperatur gelöst. 0.1 mmol Natriummethanolat werden suspendiert und die Reaktion mittels DC (Kieselgel, Laufmittel: Petrolether 50-70/Ethylacetat 2:1) verfolgt. Nach Abschluss der Reaktion wird mittels Ionenaustauscher IV das Reaktionsgemisch unter langsamen Rühren neutralisiert. Anschließend wird der Ionenaustauscher an einer PA-Membran filtriert. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt, die Trocknung erfolgt im Feinvakuum.^[124, 125]

9.5.2 Peracetylierte ungesättigte 2,3-Didesoxyglucoside

2-Octyloxy-5-isosorbidyloxy-4,6-di-*O*-acetyl-2,3-didesoxy- α -D-erythro-hex-2-enopyranosid (4a)

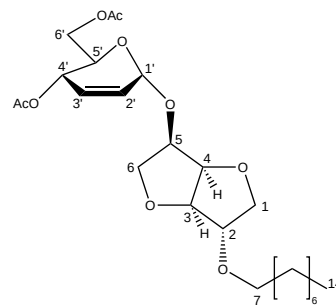
$C_{24}H_{38}O_9$, 470.56 g·mol⁻¹

226 mg (0.830 mmol) Tri-*O*-acetyl-D-glucal wurden mittels AAV-4 mit 190 mg (0.735 mmol) Isosorbidmonoalkylether glycosyliert. Ausbeute: 105 mg (0.223 mmol, 30.3 %) farblose, sirupöse Flüssigkeit. Laufmittel der Säulenchromatographie: PE/EE 1:1. R_f -Wert: 0.80.

ESI-MS: $m/z = 488.29$ ($M + NH_4$)⁺, 493.24 ($M + Na$)⁺.

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 5.91 – 5.87 (m, 2H, H2', H3'), 5.30 (d, $J = 9.7$ Hz, 1H, H4'), 5.22 (s, 1H, H1'), 4.67 (dd, $J = 4.6, 4.6$ Hz, 1H, H4), 4.46 (d, $J = 4.5$ Hz, 1H, H3), 4.33 (td, $J = 6.7, 4.8$ Hz, 1H, H5), 4.25 – 4.13 (m, 2H, H6'), 4.08 (ddd, $J = 9.7, 5.4, 2.5$ Hz, 1H, H5'), 3.97 – 3.91 (m, 4H, H1, H2, H6a), 3.68 (dd, $J = 9.0, 7.0$ Hz, 1H, H6b), 3.46 (td, $J = 6.7$ Hz, 2.6 Hz, 2H, H7), 2.10 (s, 3H, OAc), 2.07 (s, 3H, OAc), 1.59 – 1.51 (m, 2H, H8), 1.34 – 1.22 (m, 10H, H9 – H13), 0.88 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, H14).

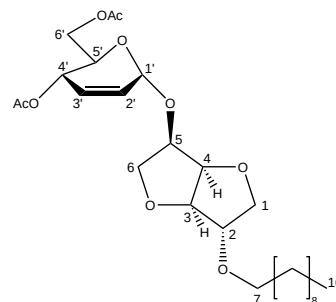
¹³C-NMR (101 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 170.87 (C=O), 170.40 (C=O), 129.46 (C3'), 127.48 (C2'), 94.52 (C1'), 85.56 (C3), 84.29 (C2), 80.72 (C4), 78.16 (C5), 73.64 (C1), 70.89 (C6), 70.04 (C7), 67.33 (C5'), 65.35 (C4'), 63.15 (C6'), 31.95 – 22.79 (C8 – C13), 21.10 (OAc), 20.95 (OAc), 13.84 (C14).



2-Decyloxy-5-isosorbidyloxy-4,6-di-*O*-acetyl-2,3-dideoxy- α -D-erythro-hex-2-enopyranosid (4b)

$C_{26}H_{42}O_9$, 498.91 g·mol⁻¹

190 mg (0.698 mmol) Tri-*O*-acetyl-D-glucal wurden mittels AAV-4 mit 183 mg (0.639 mmol) Isosorbidmonoalkylether glycosyliert. Ausbeute: 90 mg (0.18 mmol, 28 %) farblose, sirupöse Flüssigkeit. Laufmittel der Säulenchromatographie: PE/EE 3:1. R_f -Wert: 0.80.



ESI-MS: m/z = 516.32 ($M + NH_4$)⁺, 521.27 ($M + Na$)⁺.

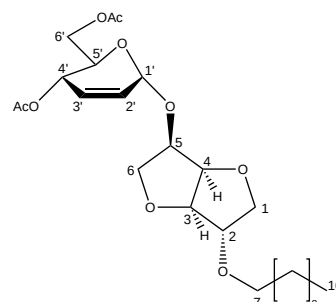
¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 5.91 – 5.86 (m, 2H, H2', H3'), 5.29 (d, J = 9.7 Hz, 1H, H4'), 5.22 (s, 1H, H1'), 4.67 (dd, J = 4.7, 4.7 Hz, 1H, H4), 4.46 (d, J = 4.5 Hz, 1H, H3), 4.33 (td, J = 6.8, 4.8 Hz, 1H, H5), 4.23 – 4.15 (m, 2H, H6'), 4.07 (ddd, J = 9.7, 5.4, 2.6 Hz, 1H, H5'), 3.98 – 3.90 (m, 4H, H1, H2, H6a), 3.68 (dd, J = 9.0, 7.0 Hz, 1H, H6b), 3.52 – 3.41 (m, 2H, H7), 2.09 (s, 3H, OAc), 2.07 (s, 3H, OAc), 1.60 – 1.50 (m, 2H, H8), 1.34 – 1.19 (m, 14H, H9 – H15), 0.88 (t, J = 7.0 Hz, 3H, H16).

¹³C-NMR (101 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 170.86 (C=O), 170.39 (C=O), 129.45 (C3'), 127.48 (C2'), 94.51 (C1'), 86.19 (C3), 84.28 (C2), 80.71 (C4), 78.16 (C5), 73.63 (C1), 70.88 (C6), 70.03 (C7), 67.33 (C5'), 65.35 (C4'), 63.15 (C6'), 32.03 – 22.81 (C8 – C15), 21.09 (OAc), 20.93 (OAc), 14.25 (C16).

2-Dodecyloxy-5-isosorbidyloxy-4,6-di-*O*-acetyl-2,3-dideoxy- α -D-erythro-hex-2-enopyranosid (4c)

$C_{28}H_{46}O_9$, 526.67 g·mol⁻¹

200 mg (0.735 mmol) Tri-*O*-acetyl-D-glucal wurden mittels AAV-4 mit 280 mg (0.890 mmol) Isosorbidmonoalkylether glycosyliert. Ausbeute: 115 mg (0.218 mmol, 29.7 %) farblose, ölige Flüssigkeit. R_f -Wert: 0.58.



ESI-MS: m/z = 544.35 ($M + NH_4$)⁺, 549.30 ($M + Na$)⁺.

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 5.92 – 5.86 (m, 2H, H2', H3'), 5.29 (d, J = 9.7 Hz, 1H, H4'), 5.22 (s, 1H, H1'), 4.67 (t, J = 4.6, 4.6 Hz, 1H, H4), 4.46 (d, J = 4.5 Hz, 1H, H3), 4.33 (td, J = 6.7, 4.9 Hz, 1H, H5), 4.24 – 4.14 (m, 2H, H6'), 4.07 (ddd, J = 9.6, 5.2, 2.7 Hz, 1H, H5'), 3.98 – 3.91 (m, 4H, H1, H2, H6a), 3.68 (dd, J = 8.9, 7.1 Hz, 1H, H6b), 3.51 – 3.41 (m, 2H,

H7), 2.09 (s, 3H, OAc), 2.07 (s, 3H, OAc), 1.60 – 1.50 (m, 2H, H8), 1.36 – 1.20 (m, 18H, H9 – H17), 0.88 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H, H18).

^{13}C -NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 170.84 (C=O), 170.37 (C=O), 129.46 (C3'), 127.49 (C2'), 94.51 (C1'), 86.21 (C3), 84.29 (C2), 80.72 (C4), 78.16 (C5), 73.63 (C1), 70.89 (C6), 70.03 (C7), 67.34 (C5'), 65.34 (C4'), 63.15 (C6'), 32.05 – 22.82 (C8 – C17), 21.09 (OAc), 20.93 (OAc), 14.25 (C18).

2-Tetradecyloxy-5-isosorbidyloxy-4,6-di-*O*-acetyl-2,3-didesoxy- α -D-erythro-hex-2-enopyranosid (4d)

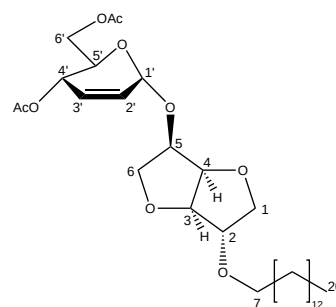
$\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_9$, 554.72 g·mol $^{-1}$

183 mg (0.672 mmol) Tri-*O*-acetyl-D-glucal wurden mittels AAV-4 mit 203 mg (0.593 mmol) Isosorbidmonoalkylether glycosyliert. Ausbeute: 125 mg (0.225 mmol, 37.9 %) farblose, sirupöse Flüssigkeit. R_f -Wert: 0.60.

ESI-MS: $m/z = 572.38$ ($M + \text{NH}_4$) $^+$, 577.34 ($M + \text{Na}$) $^+$.

^1H -NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 5.92 – 5.87 (m, 2H, H2', H3'), 5.30 (d, $J = 9.7$ Hz, 1H, H4'), 5.22 (s, 1H, H1'), 4.67 (dd, $J = 4.6, 4.6$ Hz, 1H, H4), 4.46 (d, $J = 4.8$ Hz, 1H, H3), 4.33 (td, $J = 6.7, 4.8$ Hz, 1H, H5), 4.26 – 4.13 (m, 2H, H6'), 4.08 (ddd, $J = 9.7, 5.3, 2.7$ Hz, 1H, H5'), 3.99 – 3.91 (m, 4H, H1, H2, H6a), 3.68 (dd, $J = 9.0, 7.0$ Hz, 1H, H6b), 3.47 (td, $J = 6.7$ Hz, 3.5 Hz, 2H, H7), 2.10 (s, 3H, OAc), 2.07 (s, 3H, OAc), 1.60 – 1.49 (m, 2H, H8), 1.36 – 1.21 (m, 22H, H9 – H19), 0.88 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H, H20).

^{13}C -NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 170.86 (C=O), 170.40 (C=O), 129.46 (C3'), 127.49 (C2'), 94.52 (C1'), 86.21 (C3), 84.29 (C2), 80.72 (C4), 78.17 (C5), 73.64 (C1), 71.26 (C6), 70.04 (C7), 67.35 (C5'), 65.37 (C4'), 63.16 (C6'), 32.07 – 22.84 (C8 – C19), 21.10 (OAc), 20.95 (OAc), 14.26 (C20).



2-Benzoyloxy-5-isosorbidyloxy-4,6-di-*O*-acetyl-2,3-didesoxy- α -D-erythro-hex-2-enopyranosid (4e)

$C_{23}H_{28}O_9$, 448.47 g·mol⁻¹

195 mg (0.716 mmol) Tri-*O*-acetyl-D-glucal wurden mittels AAV-4 mit 179 mg (0.758 mmol) Isosorbidmonobenzylether glycosyliert. Ausbeute: 135 mg (0.301 mmol, 42.0 %) farblose, sirupöse Flüssigkeit. R_f -Wert: 0.62.

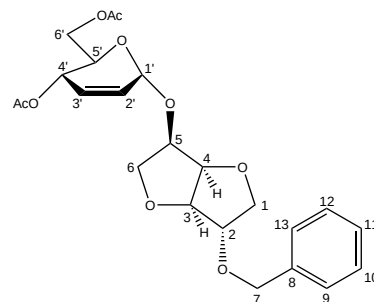
ESI-MS: $m/z = 471.16$ ($M + Na$)⁺.

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] = 7.37 – 7.27

(m, 5H, HAr), 5.91 – 5.86 (m, 2H, H2', H3'), 5.30 (d, $J =$

9.8 Hz, 1H, H4'), 5.22 (s, 1H, H1'), 4.71 (dd, $J = 4.6, 4.6$ Hz, 1H, H4), 4.57 (d, $J = 4.2$ Hz, 2H, H7), 4.54 (d, $J = 4.6$ Hz, 1H, H3), 4.34 (td, $J = 6.7, 4.8$ Hz, 1H, H5), 4.25 – 4.14 (m, 2H, H6'), 4.10 – 4.05 (m, 2H, H2, H5'), 4.02 (dd, $J = 10.0, 1.9$ Hz, 1H, H1a), 3.98 – 3.93 (m, 2H, H1b, H6a), 3.68 (dd, $J = 9.0, 7.0$ Hz, 1H, H6b), 2.09 (s, 3H, OAc), 2.07 (s, 3H, OAc).

¹³C-NMR (101 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] = 170.85 (C=O), 170.39 (C=O), 137.47 (C8), 129.49 (C3'), 128.65 (C10, C12), 128.03 (C11), 127.85 (C9, C13), 127.46 (C2'), 94.55 (C1'), 86.20 (C3), 83.73 (C2), 80.84 (C4), 78.19 (C5), 73.56 (C1), 71.67 (C7), 70.94 (C6), 67.36 (C5'), 65.36 (C4'), 63.15 (C6'), 21.10 (OAc), 20.94 (OAc).

**5-Octyloxy-2-isosorbidyloxy-4,6-di-*O*-acetyl-2,3-dideoxy- α -D-erythro-hex-2-enopyranosid (4f)**

$C_{24}H_{38}O_9$, 470.56 g·mol⁻¹

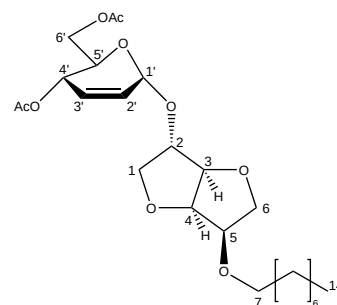
275 mg (1.01 mmol) Tri-*O*-acetyl-D-glucal wurden mittels AAV-4 mit 318 mg (1.11 mmol) Isosorbidmonoalkylether glycosyliert. Ausbeute: 302 mg (0.642 mmol, 63.6 %) farblose, sirupöse Flüssigkeit. R_f -Wert: 0.65.

ESI-MS: $m/z = 488.28$ ($M + NH_4$)⁺, 493.24 ($M + Na$)⁺.

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] = 5.89 (dt, $J =$

9.9, 1.5 Hz, 1H, H3'), 5.79 (dt, $J = 10.2, 2.4$ Hz, 1H, H2'),

5.28 (dq, $J = 9.7, 1.7$ Hz, 1H, H4'), 5.12 (s, 1H, H1'), 4.68 – 4.60 (m, 2H, H3, H4), 4.34 – 4.31 (m, 1H, H2), 4.29 – 4.16 (m, 2H, H6'), 4.14 – 4.07 (m, 1H, H5'), 4.04 – 3.95 (m, 3H, H1, H5), 3.96 – 3.90 (m, 1H, H6a), 3.65 (dt, $J = 9.1, 6.9$ Hz, 1H, H7a), 3.56 (dd, $J = 7.9, 7.9$ Hz, 1H, H6b), 3.44 (dt, $J = 9.1, 6.9$ Hz, 1H, H7b), 2.10 (s, 3H, OAc), 2.08 (s,



3H, OAc), 1.64 – 1.55 (m, 2H, H8), 1.31 – 1.22 (m, 10H, H9 – H13), 0.87 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, H14).

^{13}C -NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 170.92 (C=O), 170.34 (C=O), 129.56 (C3'), 127.64 (C2'), 93.76 (C1'), 86.99 (C3), 82.86 (C2), 80.68 (C4), 80.41 (C5), 73.45 (C1), 71.15 (C7), 69.89 (C6), 67.35 (C5'), 65.44 (C4'), 63.22 (C6'), 31.94 – 22.78 (C8 – C13), 21.08 (OAc), 20.86 (OAc), 14.22 (C14).

5-Decyloxy-2-isosorbidyloxy-4,6-di-*O*-acetyl-2,3-didesoxy- α -D-erythro-hex-2-enopyranosid (4g)

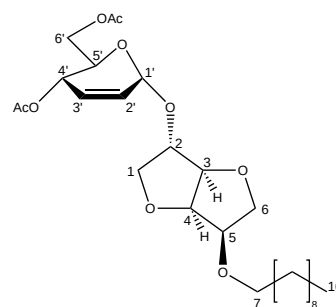
$\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{O}_9$, 498.61 g·mol $^{-1}$

202 mg (0.742 mmol) Tri-*O*-acetyl-D-glucal wurden mittels AAV-4 mit 210 mg (0.733 mmol) Isosorbidmonoalkylether glycosyliert. Ausbeute: 99 mg (0.20 mmol, 27 %) farblose, sirupöse Flüssigkeit. R_f -Wert: 0.67.

ESI-MS: $m/z = 521.27$ ($M + \text{Na}$) $^{+}$.

^1H -NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 5.89 (dt, $J = 10.2, 1.4$ Hz, 1H, H3'), 5.80 (dt, $J = 10.2, 2.4$ Hz, 1H, H2'), 5.29 (dq, $J = 9.7, 1.7$ Hz, 1H, H4'), 5.12 (s, 1H, H1'), 4.68 – 4.60 (m, 2H, H3, H4), 4.33 (t, $J = 2.3$ Hz, 1H, H2), 4.28 – 4.16 (m, 2H, H6'), 4.11 (ddd, $J = 8.9, 6.0, 2.6$ Hz, 1H, H5'), 4.04 – 3.91 (m, 3H, H1, H5), 3.98 – 3.89 (m, 1H, H6a), 3.66 (dt, $J = 9.1, 6.8$ Hz, 1H, H7a), 3.56 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H, H6b), 3.44 (dt, $J = 9.2, 6.9$ Hz, 1H, H7b), 2.10 (s, 3H, OAc), 2.09 (s, 3H, OAc), 1.64 – 1.54 (m, 2H, H8), 1.35 – 1.23 (m, 14H, H9 – H15), 0.87 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H, H16).

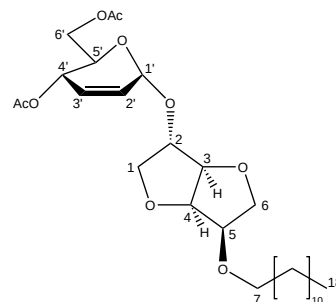
^{13}C -NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 170.93 (C=O), 170.36 (C=O), 129.57 (C3'), 127.65 (C2'), 93.76 (C1'), 86.99 (C3), 82.86 (C2), 80.68 (C4), 80.41 (C5), 73.46 (C1), 71.16 (C7), 69.89 (C6), 67.35 (C5'), 65.44 (C4'), 63.23 (C6'), 31.04 – 22.82 (C8 – C15), 21.09 (OAc), 20.87 (OAc), 14.25 (C16).



5-Dodecyloxy-2-isosorbidyloxy-4,6-di-*O*-acetyl-2,3-didesoxy- α -D-erythro-hex-2-enopyranosid (4h)

$C_{28}H_{46}O_9$, 526.67 g·mol⁻¹

119 mg (0.437 mmol) Tri-*O*-acetyl-D-glucal wurden mittels AAV-4 mit 170 mg (0.541 mmol) Isosorbidmonoalkylether glycosyliert. Ausbeute: 80 mg (0.15 mmol, 34 %) farblose, sirupöse Flüssigkeit. Laufmittel der Säulenchromatographie: PE/EE 3:1. R_f -Wert: 0.17.



ESI-MS: m/z = 544.35 ($M + NH_4$)⁺, 549.31 ($M + Na$)⁺.

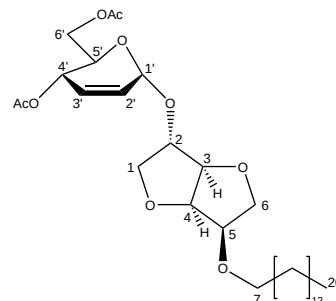
¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] = 5.89 (d, J = 10.1, 1H, H3'), 5.80 (dt, J = 10.2, 2.3 Hz, 1H, H2'), 5.29 (dq, J = 9.6, 1.5 Hz, 1H, H4'), 5.12 (s, 1H, H1'), 4.67 – 4.61 (m, 2H, H3, H4), 4.33 (dd, J = 2.4, 2.4 Hz, 1H, H2), 4.28 – 4.15 (m, 2H, H6'), 4.11 (ddd, J = 8.9, 5.9, 2.7 Hz, 1H, H5'), 4.04 – 3.95 (m, 3H, H1, H5), 3.95 – 3.90 (m, 1H, H6a), 3.66 (dt, J = 9.0, 6.8 Hz, 1H, H7a), 3.56 (dd, J = 7.7, 7.7 Hz, 1H, H6b), 3.44 (dt, J = 9.1, 6.9 Hz, 1H, H7b), 2.10 (s, 3H, OAc), 2.09 (s, 3H, OAc), 1.66 – 1.50 (m, 2H, H8), 1.35 – 1.20 (m, 14H, H9 – H17), 0.88 (t, J = 6.7 Hz, 3H, H18).

¹³C-NMR (101 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] = 170.93 (C=O), 170.35 (C=O), 129.57 (C3'), 127.65 (C2'), 93.77 (C1'), 87.00 (C3), 82.87 (C2), 80.69 (C4), 80.42 (C5), 73.46 (C1), 71.17 (C7), 69.90 (C6), 67.36 (C5'), 65.45 (C4'), 63.23 (C6'), 32.06 – 22.83 (C8 – C17), 21.09 (OAc), 20.87 (OAc), 14.26 (C18).

5-Tetradecyloxy-2-isosorbidyloxy-4,6-di-*O*-acetyl-2,3-dideoxy- α -D-erythro-hex-2-enopyranosid (4i)

$C_{30}H_{50}O_9$, 554.35 g·mol⁻¹

166 mg (0.610 mmol) Tri-*O*-acetyl-D-glucal wurden mittels AAV-4 mit 209 mg (0.610 mmol) Isosorbidmonoalkylether glycosyliert. Ausbeute: 179 mg (0.323 mmol, 53.0 %) farblose, sirupöse Flüssigkeit. Laufmittel der Säulenchromatographie: PE/EE 3:1. R_f -Wert: 0.33.



ESI-MS: m/z = 572.38 ($M + NH_4$)⁺, 577.34 ($M + Na$)⁺.

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] = 5.89 (dt, J = 10.1, 1.4 Hz, 1H, H3'), 5.80 (dt, J = 10.2, 2.3 Hz, 1H, H2'), 5.29 (dq, J = 9.7, 1.7 Hz, 1H, H4'), 5.12 (s, 1H, H1'), 4.68 – 4.62 (m, 2H, H3, H4), 4.33 (dd, J = 2.9, 2.9 Hz, 1H,

H₂), 4.28 – 4.15 (m, 2H, H_{6'}), 4.11 (ddd, $J = 9.0, 6.0, 2.6$ Hz, 1H, H_{5'}), 4.04 – 3.95 (m, 3H, H₁, H₅), 3.97 – 3.90 (m, 1H, H_{6a}), 3.66 (dt, $J = 9.0, 6.8$ Hz, 1H, H_{7a}), 3.56 (dd, $J = 7.9, 7.9$ Hz, 1H, H_{6b}), 3.44 (dt, $J = 9.1, 6.9$ Hz, 1H, H_{7b}), 2.11 (s, 3H, OAc), 2.09 (s, 3H, OAc), 1.64 – 1.53 (m, 2H, H₈), 1.38 – 1.19 (m, 22H, H₉ – H₁₉), 0.88 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H, H₂₀).

¹³C-NMR (101 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 170.94 (C=O), 170.36 (C=O), 129.57 (C_{3'}), 127.65 (C_{2'}), 93.77 (C_{1'}), 87.01 (C₃), 82.87 (C₂), 80.69 (C₄), 80.42 (C₅), 73.47 (C₁), 71.17 (C₇), 69.90 (C₆), 67.36 (C_{5'}), 65.46 (C_{4'}), 63.24 (C_{6'}), 32.07 – 22.84 (C₈ – C₁₉), 21.10 (OAc), 20.88 (OAc), 14.27 (C₂₀).

5-Benzyloxy-2-isosorbidyloxy-4,6-di-*O*-acetyl-2,3-didesoxy- α -D-erythro-hex-2-enopyranosid (4j)

C₂₃H₂₈O₉, 448.47 g·mol⁻¹

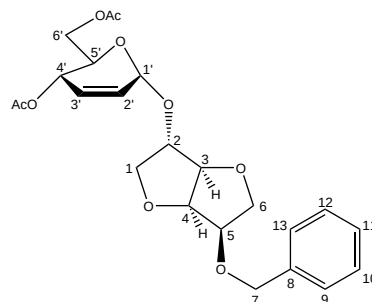
197 mg (0.724 mmol) Tri-*O*-acetyl-D-glucal wurden mittels AAV-4 mit 191 mg (0.808 mmol) Isosorbidmonalkylether glycosyliert. Ausbeute: 170 mg (0.379 mmol, 52.3 %) farblose, sirupöse Flüssigkeit. Laufmittel der Säulenchromatographie: PE/EE 1:1. R_f-Wert: 0.54.

ESI-MS: $m/z = 466.21$ (M + NH₄)⁺, 471.16 (M + Na)⁺.

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 7.38 – 7.28

(m, 5H, HAr), 5.89 (dt, $J = 10.2, 1.4$ Hz, 1H, H_{3'}), 5.80 (dt, $J = 10.2, 2.3$ Hz, 1H, H_{2'}), 5.28 (dq, $J = 9.7, 1.7$ Hz, 1H, H_{1'}), 5.13 (s, 1H, H_{1'}), 4.76 (d, $J = 11.9$ Hz, 1H, H_{7a}), 4.66 (dd, $J = 4.3, 4.3$ Hz, 1H, H₄), 4.63 (d, $J = 4.3$ Hz, 1H, H₃), 4.57 (d, $J = 11.9$ Hz, 1H, H_{7b}), 4.36 – 4.33 (m, 1H, H₂), 4.22 (dd, $J = 12.1, 6.0$ Hz, 1H, H_{6'a}), 4.18 (dd, $J = 12.1, 2.6$ Hz, 1H, H_{6'b}), 4.14 – 4.01 (m, 3H, H_{1a}, H₅, H_{5'}), 3.99 (dd, $J = 10.3, 3.6$ Hz, 1H, H_{1b}), 3.87 (dd, $J = 8.7, 6.8$ Hz, 1H, H_{6a}), 3.61 (t, $J = 8.4$ Hz, 1H, H_{6b}), 2.08 (s, 3H, OAc), 2.06 (s, 3H, OAc).

¹³C-NMR (101 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 170.87 (C=O), 170.36 (C=O), 137.77 (C₈), 129.60 (C_{3'}), 128.64 (C₁₀, C₁₂), 128.12 (C₉, C₁₁, C₁₃), 127.63 (C_{4'}), 93.76 (C_{1'}), 87.00 (C₃), 82.81 (C₂), 80.47 (C₄), 79.45 (C₅), 73.50 (C₁), 72.58 (C₇), 70.08 (C₆), 67.38 (C_{5'}), 65.45 (C_{4'}), 63.22 (C_{6'}), 21.09 (OAc), 20.84 (OAc).



9.5.3 Peracetylierte 2-Desoxygalactoside

O-(2-(Octyloxy)-5-isosorbidyloxy)-2-desoxy-3,4,6-tri-*O*-acetyl- α -D-galactopyranosid (5a)

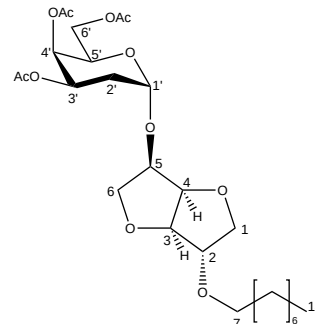
$C_{26}H_{42}O_{11}$, 530.61 g·mol⁻¹

150 mg (0.551 mmol) Tri-*O*-acetyl-D-galactal wurden mittels AAV-4 mit 190 mg (0.735 mmol) Isosorbidmonoalkylether glycosyliert. Ausbeute: 95 mg (0.18 mmol, 33 %) farblose, sirupöse Flüssigkeit. Laufmittel der Säulenchromatographie: PE/EE 1:1. R_f -Wert: 0.76.

ESI-MS: m/z = 548.30 ($M + NH_4$)⁺, 553.25 ($M + Na$)⁺.

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] = 5.33 (d, J = 2.8 Hz, 1H, H4'), 5.29 (ddd, J = 12.5, 4.9, 3.1 Hz, 1H, H3'), 5.25 (dd, J = 9.5, 3.0 Hz, 1H, H1'), 4.67 (dd, J = 4.7, 4.7 Hz, 1H, H4), 4.46 (d, J = 4.6 Hz, 1H, H3), 4.25 (td, J = 6.4, 4.8 Hz, 1H, H5), 4.15 – 4.06 (m, 3H, H5', H6'), 3.96 – 3.90 (m, 3H, H1, H2), 3.87 (dd, J = 9.0, 6.3 Hz, 1H, H6a), 3.67 (dd, J = 9.0, 6.8 Hz, 1H, H6b), 3.51 – 3.42 (m, 2H, H7), 2.13 (s, 3H, OAc), 2.09 (dd, J = 16.2, 3.4 Hz, 1H, H2'eq.), 2.05 (s, 3H, OAc), 1.97 (s, 3H, OAc), 1.97 – 1.93 (m, 1H, H2'ax.), 1.61 – 1.50 (m, 2H, H8), 1.33 – 1.23 (m, 10H, H9 – H13), 0.87 (t, J = 7.0 Hz, 3H, H14).

¹³C-NMR (101 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] = 170.63 (C=O), 170.45 (C=O), 170.20 (C=O), 97.30 (C1'), 86.42 (C3), 84.17 (C2), 80.44 (C4), 76.61 (C5), 73.61 (C1), 70.67 (C6), 70.01 (C7), 67.26 (C5'), 66.68 (C4'), 66.12 (C3'), 62.60 (C6'), 31.95 – 22.79 (C2', C8 – C13), 20.98 (OAc), 20.89 (OAc), 20.87 (OAc), 14.23 (C14).



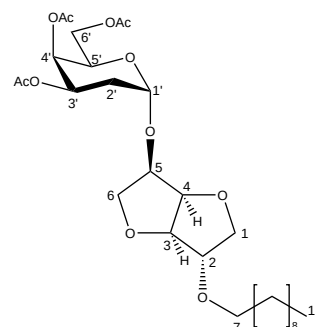
O-(2-(Decyloxy)-5-isosorbidyloxy)-2-desoxy-3,4,6-tri-*O*-acetyl- α -D-galactopyranosid (5b)

$C_{28}H_{46}O_{11}$, 558.67 g·mol⁻¹

123 mg (0.452 mmol) Tri-*O*-acetyl-D-galactal wurden mittels AAV-4 mit 135 mg (0.471 mmol) Isosorbidmonoalkylether glycosyliert. Ausbeute: 165 mg (0.295 mmol, 65.3 %) farblose, sirupöse Flüssigkeit. R_f -Wert: 0.48.

ESI-MS: m/z = 576.34 ($M + NH_4$)⁺, 581.29 ($M + Na$)⁺.

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] = 5.33 (d, J = 2.8 Hz, 1H, H4'), 5.29 (ddd, J = 12.3, 5.1, 3.1 Hz, 1H, H3'),



5.24 (d, $J = 3.0$ Hz, 1H, H1'), 4.68 (dd, $J = 4.7, 4.7$ Hz, 1H, H4), 4.46 (d, $J = 4.6$ Hz, 1H, H3), 4.30 – 4.23 (m, 1H, H5), 4.14 – 4.05 (m, 3H, H5', H6'), 3.97 – 3.91 (m, 3H, H1, H2), 3.87 (dd, $J = 9.1, 6.3$ Hz, 1H, H6a), 3.67 (dd, $J = 9.1, 6.7$ Hz, 1H, H6b), 3.50 – 3.44 (m, 2H, H7), 2.13 (s, 3H, OAc), 2.12 – 2.06 (m, 1H, H2'eq.), 2.05 (s, 3H, OAc), 1.98 (s, 3H, OAc), 1.98 – 1.92 (m, 1H, H2'ax.), 1.61 – 1.51 (m, 2H, H8), 1.34 – 1.18 (m, 14H, H9 – H15), 0.88 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H, H16).

^{13}C -NMR (101 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 170.65 (C=O), 170.47 (C=O), 170.22 (C=O), 97.30 (C1'), 86.41 (C3), 84.16 (C2), 80.43 (C4), 76.61 (C5), 73.60 (C1), 70.67 (C6), 70.02 (C7), 67.25 (C5'), 66.68 (C4'), 66.11 (C3'), 62.60 (C6'), 32.03 – 22.82 (C2', C8 – C15), 20.99 (OAc), 20.90 (OAc), 20.88 (OAc), 14.27 (C16).

***O*-(2-(Dodecyloxy)-5-isosorbidyloxy)-2-desoxy-3,4,6-tri-*O*-acetyl- α -D-galactopyranosid (5c)**

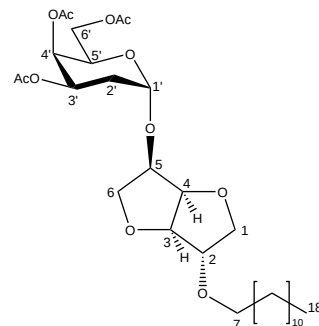
$\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_{11}$, 586.72 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

186 mg (0.683 mmol) Tri-*O*-acetyl-D-galactal wurden mittels AAV-4 mit 252 mg (0.801 mmol) Isosorbidmonoalkylether glycosyliert. Ausbeute: 86 mg (0.147 mmol, 22 %) farblose, sirupöse Flüssigkeit. R_f -Wert: 0.25 (PE/EE 3:1).

ESI-MS: $m/z = 604.37$ ($\text{M} + \text{NH}_4$) $^+$, 609.32 ($\text{M} + \text{Na}$) $^+$.

^1H -NMR (400 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 5.33 (d, $J = 3.0$ Hz, 1H, H4'), 5.29 (ddd, $J = 12.4, 5.0, 3.0$ Hz, 1H, H3'), 5.24 (d, $J = 3.0$ Hz, 1H, H1'), 4.68 (dd, $J = 4.7, 4.7$ Hz, 1H, H4), 4.46 (d, $J = 4.6$ Hz, 1H, H3), 4.26 (td, $J = 6.4, 4.8$ Hz, 1H, H5), 4.14 – 4.05 (m, 3H, H5', H6'), 3.96 – 3.90 (m, 3H, H1, H2), 3.87 (dd, $J = 9.1, 6.3$ Hz, 1H, H6a), 3.67 (dd, $J = 9.0, 6.8$ Hz, 1H, H6b), 4.26 (td, $J = 6.7, 2.5$ Hz, 2H, H7), 2.13 (s, 3H, OAc), 2.12 – 2.06 (m, 1H, H2'eq.), 2.05 (s, 3H, OAc), 1.98 (s, 3H, OAc), 1.98 – 1.92 (m, 1H, H2'ax.), 1.62 – 1.51 (m, 2H, H8), 1.33 – 1.20 (m, 14H, H9 – H17), 0.88 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H, H18).

^{13}C -NMR (101 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 97.31 (C1'), 86.42 (C3), 84.17 (C2), 80.44 (C4), 76.63 (C5), 73.61 (C1), 70.67 (C6), 70.02 (C7), 67.27 (C5'), 66.69 (C4'), 66.13 (C3'), 62.61 (C6'), 32.06 – 22.83 (C2', C8 – C17), 20.98 (OAc), 20.89 (OAc), 20.87 (OAc), 14.26 (C18).



O-(2-(Tetradecyloxy)-5-isosorbidyloxy)-2-desoxy-3,4,6-tri-O-acetyl- α -D-galactopyranosid (5d)

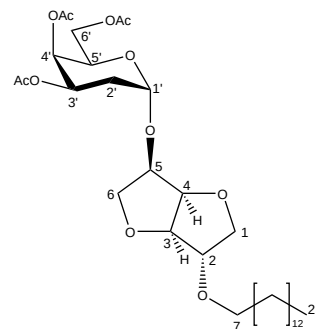
$C_{32}H_{54}O_{11}$, 614.77 g·mol⁻¹

185 mg (0.680 mmol) Tri-O-acetyl-D-galactal wurden mittels AAV-4 mit 290 mg (0.847 mmol) Isosorbidmonoalkylether glycosyliert. Ausbeute: 77 mg (0.13 mmol, 19 %) farblose, sirupöse Flüssigkeit. Laufmittel der Säulenchromatographie: PE/EE 3:1. R_f -Wert: 0.23.

ESI-MS: m/z = 632.40 ($M + NH_4$)⁺, 637.35 ($M + Na$)⁺, 1251.72 ($2M + Na$)⁺.

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 5.33 (d, J = 3.0 Hz, 1H, H4'), 5.29 (ddd, J = 12.4, 5.1, 3.0 Hz, 1H, H3'), 5.24 (d, J = 3.5 Hz, 1H, H1'), 4.67 (dd, J = 4.7, 4.7 Hz, 1H, H4), 4.46 (d, J = 4.7 Hz, 1H, H3), 4.31 – 4.20 (m, 1H, H5), 4.13 – 4.04 (m, 3H, H5', H6'), 3.96 – 3.90 (m, 3H, H1, H2), 3.87 (dd, J = 9.0, 6.2 Hz, 1H, H6a), 3.68 (dd, J = 9.1, 6.7 Hz, 1H, H6b), 3.50 – 3.43 (m, 2H, H7), 2.13 (s, 3H, OAc), 2.12 – 2.05 (m, 1H, H2'eq.), 2.05 (s, 3H, OAc), 1.98 (s, 3H, OAc), 1.97 – 1.92 (m, 1H, H2'ax.), 1.59 – 1.51 (m, 2H, H8), 1.34 – 1.23 (m, 22H, H9 – H19), 0.88 (t, J = 6.9 Hz, 3H, H20).

¹³C-NMR (101 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 170.62 (C=O), 170.45 (C=O), 170.20 (C=O), 97.32 (C1'), 86.45 (C3), 84.20 (C2), 80.45 (C4), 76.64 (C5), 73.62 (C1), 70.68 (C6), 70.03 (C7), 67.29 (C5'), 66.71 (C4'), 66.14 (C3'), 62.61 (C6'), 32.07 – 22.84 (C2', C8 – C19), 20.98 (OAc), 20.88 (OAc), 20.86 (OAc), 14.26 (C20).

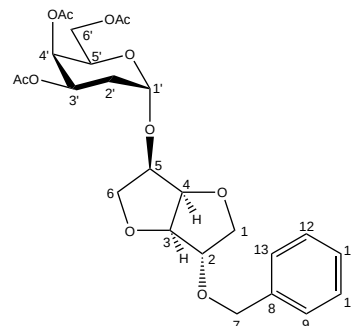
**O-(2-(Benzyloxy)-5-isosorbidyloxy)-2-desoxy-3,4,6-tri-O-acetyl- α -D-galactopyranosid (5e)**

$C_{25}H_{32}O_{11}$, 508.52 g·mol⁻¹

204 mg (0.749 mmol) Tri-O-acetyl-D-galactal wurden mittels AAV-4 mit 190 mg (0.804 mmol) Isosorbidmonoalkylether glycosyliert. Ausbeute: 61 mg (0.12 mmol, 16 %) farblose, sirupöse Flüssigkeit. R_f -Wert: 0.59.

ESI-MS: m/z = 526.23 ($M + NH_4$)⁺, 531.18 ($M + Na$)⁺, 1039.38 ($2M + Na$)⁺.

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 7.37 – 7.27 (m, 5H, HAr), 5.33 (d, J = 2.8 Hz, 1H, H4'), 5.29 (ddd, J = 12.4, 7.4, 3.1 Hz, 1H, H3'), 5.24 (d, J = 3.1 Hz, 1H, H1'), 4.72 (dd, J = 4.7, 4.7 Hz, 1H, H4), 4.46 (dd, J = 14.8,



11.9 Hz, 2H, H7), 4.54 (d, $J = 4.6$ Hz, 1H, H3), 4.26 (td, $J = 6.5, 5.0$ Hz, 1H, H5), 4.13 – 4.06 (m, 4H, H2, H5', H6'), 4.02 (d, $J = 10.0$ Hz, 1H, H1a), 3.94 (dd, $J = 10.0, 4.0$ Hz, 1H, H1b), 3.88 (dd, $J = 9.1, 6.3$ Hz, 1H, H6a), 3.68 (dd, $J = 9.0, 6.7$ Hz, 1H, H6b), 2.13 (s, 3H, OAc), 2.10 (dd, $J = 12.2, 3.4$ Hz, 1H, H2'eq.), 2.05 (s, 3H, OAc), 1.98 (s, 3H, OAc), 1.97 – 1.93 (m, 1H, H2'ax.).

^{13}C -NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 170.62 (C=O), 170.44 (C=O), 170.19 (C=O), 137.72 (C8), 128.66 (C10, C12), 128.04 (C11), 127.87 (C9, C13), 97.35 (C1'), 86.44 (C3), 83.65 (C2), 80.58 (C4), 76.65 (C5), 73.55 (C1), 71.67 (C7), 70.74 (C6), 67.30 (C5'), 66.69 (C4'), 66.12 (C3'), 62.61 (C6'), 30.01 (C2'), 20.97 (OAc), 20.88 (OAc), 20.86 (OAc).

***O*-(5-(Benzyloxy)-2-isosorbidyloxy)-2-desoxy-3,4,6-tri-*O*-acetyl- α -D-galactopyranosid (5f)**

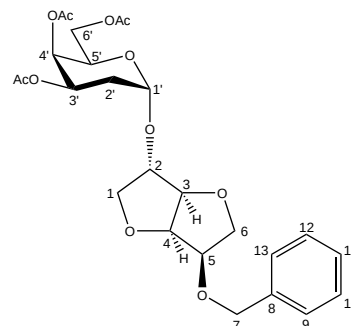
$\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{O}_{11}$, 508.52 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

196 mg (0.720 mmol) Tri-*O*-acetyl-D-galactal wurden mittels AAV-4 mit 191 mg (0.808 mmol) Isosorbidmonobenzylether glycosyliert. Ausbeute: 57 mg (0.11 mmol, 15 %) farblose, sirupöse Flüssigkeit. R_f -Wert: 0.45. Umsatz der Reaktion zu Zielverbindungen: 22.5 % (siehe **6f**)

ESI-MS: $m/z = 526.23$ ($M + \text{NH}_4$) $^+$, 531.18 ($M + \text{Na}$) $^+$, 1039.38 ($2M + \text{Na}$) $^+$.

^1H -NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 7.38 – 7.27 (m, 5H, HAr), 5.32 (d, $J = 2.6$ Hz, 1H, H4'), 5.25 (ddd, $J = 12.5, 5.0, 3.1$ Hz, 1H, H3'), 5.11 (d, $J = 3.1$ Hz, 1H, H1'), 4.77 (d, $J = 11.8$ Hz, 1H, H7a), 4.66 (dd, $J = 4.3, 4.3$ Hz, 1H, H4), 4.56 (d, $J = 11.9$ Hz, 1H, H7b), 4.55 – 7.53 (m, 1H, H3), 4.25 (d, $J = 3.4$ Hz, 1H, H2), 4.26 (t, $J = 6.6$ Hz, 1H, H5'), 4.11 – 4.04 (m, 3H, H5, H6'), 4.02 (d, $J = 10.4$ Hz, 1H, H1a), 3.95 (dd, $J = 10.3, 3.5$ Hz, 1H, H1b), 3.86 (dd, $J = 8.8, 6.7$ Hz, 1H, H6a), 3.60 (dd, $J = 8.3, 8.3$ Hz, 1H, H6b), 2.13 (s, 3H, OAc), 2.12 – 2.06 (m, 1H, H2'a), 2.08 (s, 3H, OAc), 1.98 (s, 3H, OAc), 1.85 (dd, $J = 12.7, 5.1$ Hz, 1H, H2'b).

^{13}C -NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 170.69 (C=O), 170.42 (C=O), 170.21 (C=O), 137.77 (C8), 128.62 (C10, C12), 128.12 (C9, C13), 128.08 (C11), 96.47 (C1'), 86.72 (C3), 81.52 (C2), 80.51 (C4), 79.34 (C5), 72.91 (C1), 72.57 (C7), 70.18 (C6), 67.41 (C5'), 66.62 (C4'), 66.05 (C3'), 62.57 (C6'), 30.27 (C2'), 20.96 (OAc), 20.82 (OAc), 20.80 (OAc).



9.5.4 Peracetylierte ungesättigte 2,3-Didesoxygalactoside

2-Benzoyloxy-5-isosorbidyloxy-4,6-di-*O*-acetyl-2,3-dideoxy- α -D-*threo*-hex-2-enopyranosid (6a)

$C_{23}H_{28}O_9$, 448.47 g·mol⁻¹

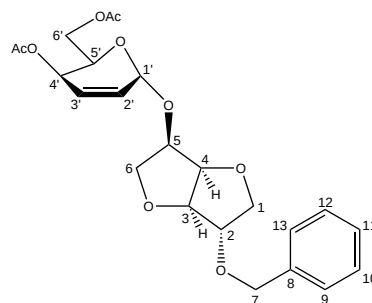
214 mg (0.786 mmol) Tri-*O*-acetyl-D-galactal wurden mittels AAV-4 mit 198 mg (0.838 mmol) Isosorbidmonoalkylether glycosyliert. Ausbeute: 65 mg (0.14 mmol, 18 %) farbloser Flüssigkeit. Laufmittel der Säulenchromatographie: PE/EE 1:1. R_f -Wert: 0.63.

ESI-MS: $m/z = 471.16$ ($M + Na$)⁺.

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 7.37 – 7.27

(m, 5H, HAr), 6.13 (dd, $J = 10.1, 5.0$ Hz, 1H, H3'), 6.09 (dd, $J = 10.0, 2.7$ Hz, 1H, H2'), 5.26 (d, $J = 2.6$ Hz, 1H, H1'), 4.00 (dd, $J = 5.0, 2.5$ Hz, 1H, H4'), 4.71 (dd, $J = 4.6, 4.6$ Hz, 1H, H4), 4.58 (d, $J = 2.3$ Hz, 2H, H7), 4.55 (d, $J = 4.3$ Hz, 1H, H3), 4.37 – 4.29 (m, 2H, H5, H5'), 4.22 – 4.19 (m, 2H, H6'), 4.09 – 4.06 (m, 1H, H2), 4.02 (dd, $J = 10.1, 2.0$ Hz, 1H, H1a), 4.00 – 3.94 (m, 2H, H1b, H6a), 3.69 – 3.64 (m, 1H, H6b), 2.08 (s, 3H, OAc), 2.07 (s, 3H, OAc).

¹³C-NMR (101 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 170.69 (C=O), 170.46 (C=O), 137.73 (C8), 130.28 (C2'), 128.66 (C10, C12), 128.04 (C11), 127.86 (C9, C13), 125.53 (C3'), 94.26 (C1'), 86.15 (C3), 83.77 (C2), 80.83 (C4), 78.69 (C5), 73.61 (C1), 71.69 (C7), 70.84 (C6), 67.29 (C5'), 63.05 (C6'), 62.86 (C4'), 20.95 (OAc), 20.92 (OAc).

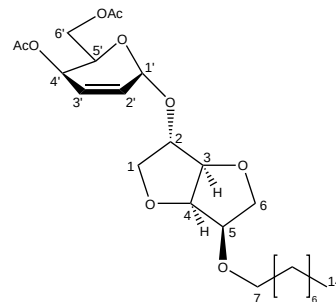


2-Octyloxy-5-isosorbidyloxy-4,6-di-*O*-acetyl-2,3-dideoxy- α -D-*threo*-hex-2-enopyranosid (6b)

$C_{24}H_{38}O_9$, 470.56 g·mol⁻¹

220 mg (0.808 mmol) Tri-*O*-acetyl-D-galactal wurden mittels AAV-4 mit 198 mg (0.766 mmol) Isosorbidmonoalkylether glycosyliert. Ausbeute: 113 mg (0.240 mmol, 31.3 %) farblose, sirupöse Flüssigkeit. Laufmittel der Säulenchromatographie: PE/EE 2:1. R_f -Wert: 0.39.

ESI-MS: $m/z = 488.26$ ($M + NH_4$)⁺, 493.24 ($M + Na$)⁺.



^1H -NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 6.13 (ddd, J = 10.0, 5.5, 0.9 Hz, 1H, H3'), 5.99 (dd, J = 10.0, 3.0 Hz, 1H, H2'), 5.17 (d, J = 2.8 Hz, 1H, H1'), 5.02 (dd, J = 5.5, 2.5 Hz, 1H, H4'), 4.65 (d, J = 4.2 Hz, 1H, H3), 4.63 (dd, J = 4.1, 4.1 Hz, 1H, H4), 4.38 – 4.32 (m, 2H, H2, H5'), 4.29 – 4.18 (m, 2H, H6'), 4.01 – 3.96 (m, 3H, H1, H5), 3.96 – 3.91 (m, 1H, H6a), 3.66 (dt, J = 9.0, 6.8 Hz, 1H, H7a), 3.56 (dd, J = 8.2, 8.2 Hz, 1H, H6b), 3.44 (dt, J = 9.0, 6.9 Hz, 1H, H7b), 2.09 (s, 3H, OAc), 2.08 (s, 3H, OAc), 1.66 – 1.53 (m, 2H, H8), 1.37 – 1.19 (m, 10H, H9 – H13), 0.87 (t, J = 7.0 Hz, 3H, H14).

^{13}C -NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 170.94 (C=O), 170.36 (C=O), 130.43 (C2'), 125.59 (C3'), 93.51 (C1'), 86.99 (C3), 82.65 (C2), 80.71 (C4), 80.42 (C5), 73.51 (C1), 71.16 (C7), 69.91 (C6), 67.24 (C5'), 63.02 (C6'), 62.78 (C4'), 31.95 – 22.79 (C8 – C13), 20.95 (OAc), 20.86 (OAc), 14.24 (C14).

2-Decyloxy-5-isosorbidyloxy-4,6-di-*O*-acetyl-2,3-didesoxy- α -D-*threo*-hex-2-enopyranosid (6c)

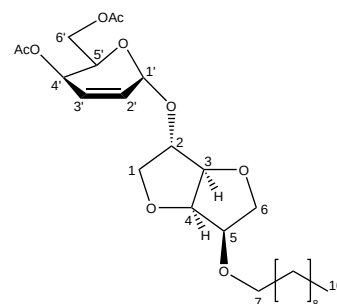
$\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{O}_9$, 498.61 g·mol $^{-1}$

200 mg (0.735 mmol) Tri-*O*-acetyl-D-galactal wurden mittels AAV-4 mit 219mg (0.765 mmol) Isosorbidmonoalkylether glycosyliert. Abweichend zur Vorschrift wurde die Reaktion in MeCN bei 70 °C durchgeführt. Ausbeute: 67 mg (0.13 mmol, 18 %) farblose, sirupöse Flüssigkeit. Laufmittel der Säulenchromatographie: PE/EE 3:2. R_f -Wert: 0.62.

ESI-MS: m/z = 516.32 ($M + \text{NH}_4$) $^+$, 521.27 ($M + \text{Na}$) $^+$.

^1H -NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 6.13 (dd, J = 10.0, 5.5 Hz, 1H, H3'), 5.99 (dd, J = 10.0, 3.0 Hz, 1H, H2'), 5.17 (d, J = 2.8 Hz, 1H, H1'), 5.02 (dd, J = 5.5, 2.4 Hz, 1H, H4'), 4.65 (d, J = 4.1 Hz, 1H, H3), 4.63 (dd, J = 4.1, 4.1 Hz, 1H, H4), 4.37 – 4.33 (m, 2H, H2, H5'), 4.25 (dd, J = 11.5, 7.7 Hz, 1H, H6'a), 4.21 (dd, J = 11.5, 4.9 Hz, 1H, H6'b), 4.01 – 3.96 (m, 3H, H1, H5), 3.96 – 3.91 (m, 1H, H6a), 3.66 (dt, J = 9.0, 6.9 Hz, 1H, H7a), 3.56 (dd, J = 8.3, 8.3 Hz, 1H, H6b), 3.44 (dt, J = 8.9, 6.9 Hz, 1H, H7b), 2.09 (s, 3H, OAc), 2.08 (s, 3H, OAc), 1.61 (p, J = 6.9 Hz, 2H, H8), 1.35 – 1.21 (m, 14H, H9 – H15), 0.88 (t, J = 7.0 Hz, 3H, H16).

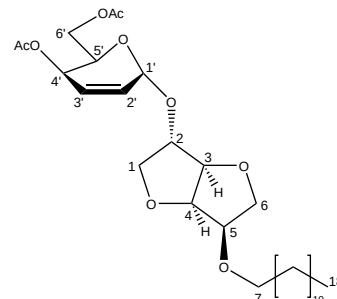
^{13}C -NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 170.85 (C=O), 170.49 (C=O), 130.42 (C2'), 125.59 (C3'), 93.51 (C1'), 86.98 (C3), 82.65 (C2), 80.70 (C4), 80.41 (C5), 73.51 (C1), 71.16 (C7), 69.90 (C6), 67.23 (C5'), 63.02 (C6'), 62.78 (C4'), 32.04 – 22.79 (C8 – C15), 20.95 (OAc), 20.86 (OAc), 14.26 (C16).



2-Dodecyloxy-5-isosorbidyloxy-4,6-di-*O*-acetyl-2,3-dideoxy- α -D-*threo*-hex-2-enopyranosid (6d)

$C_{28}H_{46}O_9$, 526.67 g·mol⁻¹

172 mg (0.632 mmol) Tri-*O*-acetyl-D-galactal wurden mittels AAV-4 mit 257 mg (0.817 mmol) Isosorbidmonoalkylether glycosyliert. Abweichend zur Vorschrift wurde die Reaktion in MeCN bei 70 °C durchgeführt. Ausbeute: 64 mg (0.12 mmol, 19 %) farbloser Feststoff. Laufmittel der Säulenchromatographie: PE/EE 3:2. R_f -Wert: 0.60.



ESI-MS: $m/z = 544.35$ ($M + NH_4$)⁺, 549.30 ($M + Na$)⁺.

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 6.13 (dd, $J = 10.0, 5.5$ Hz, 1H, H3'), 5.99 (dd, $J = 10.1, 3.0$ Hz, 1H, H2'), 5.17 (d, $J = 2.6$ Hz, 1H, H1'), 5.02 (dd, $J = 5.5, 2.4$ Hz, 1H, H4'), 4.65 (d, $J = 4.0$ Hz, 1H, H3), 4.63 (dd, $J = 4.1, 4.1$ Hz, 1H, H4), 4.37 – 4.32 (m, 2H, H2, H5'), 4.25 (dd, $J = 11.5, 7.7$ Hz, 1H, H6'a), 4.21 (dd, $J = 11.5, 4.9$ Hz, 1H, H6'b), 4.01 – 3.96 (m, 3H, H1, H5), 3.93 (dd, $J = 8.3, 6.9$ Hz, 1H, H6a), 3.66 (dt, $J = 8.9, 6.9$ Hz, 1H, H7a), 3.56 (dd, $J = 8.3, 8.3$ Hz, 1H, H6b), 3.44 (dt, $J = 8.9, 6.9$ Hz, 1H, H7b), 2.09 (s, 3H, OAc), 2.08 (s, 3H, OAc), 1.61 (p, $J = 7.0$ Hz, 2H, H8), 1.35 – 1.21 (m, 18H, H9 – H17), 0.88 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, H18).

¹³C-NMR (101 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 170.86 (C=O), 170.49 (C=O), 130.42 (C2'), 125.59 (C3'), 93.51 (C1'), 86.97 (C3), 82.64 (C2), 80.70 (C4), 80.41 (C5), 73.51 (C1), 71.16 (C7), 69.90 (C6), 67.23 (C5'), 63.02 (C6'), 62.78 (C4'), 32.06 – 22.83 (C8 – C17), 20.95 (OAc), 20.86 (OAc), 14.26 (C18).

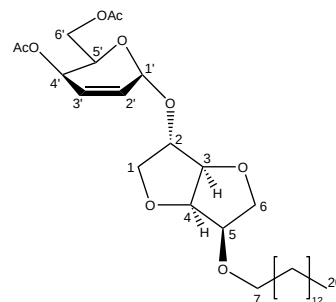
2-Tetradecyloxy-5-isosorbidyl-4,6-di-*O*-acetyl-2,3-didesoxy- α -D-*threo*-hex-2-enopyranosid (6e)C₃₀H₅₀O₉, 554.35 g·mol⁻¹

209 mg (0.768 mmol) Tri-*O*-acetyl-D-galactal wurden mittels AAV-4 mit 273 mg (0.797 mmol) Isosorbidmonoalkylether glycosyliert. Ausbeute: 36 mg (0.065 mmol, 8.5 %) farbloser Feststoff. Laufmittel: PE/EE 2:1 R_f-Wert: 0.41.

ESI-MS: m/z = 572.38 (M + NH₄)⁺, 577.34 (M + Na)⁺.

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 6.13 (ddd, J = 10.1, 5.4, 0.9 Hz, 1H, H3'), 5.99 (dd, J = 10.0, 3.0 Hz, 1H, H2'), 5.17 (d, J = 2.9 Hz, 1H, H1'), 5.02 (dd, J = 5.5, 2.5 Hz, 1H, H4'), 4.65 (d, J = 4.2 Hz, 1H, H3), 4.63 (dd, J = 4.1, 4.1 Hz, 1H, H4), 4.37 – 4.33 (m, 2H, H2, H5'), 4.28 – 4.19 (m, 2H, H6'), 4.01 – 3.96 (m, 3H, H1, H5), 3.95 – 3.91 (m, 1H, H6a), 3.66 (dt, J = 9.0, 6.8 Hz, 1H, H7a), 3.56 (dd, J = 8.2, 8.2 Hz, 1H, H6b), 3.44 (dt, J = 9.0, 6.9 Hz, 1H, H7b), 2.09 (s, 3H, OAc), 2.08 (s, 3H, OAc), 1.64 – 1.53 (m, 2H, H8), 1.33 – 1.22 (m, 10H, H9 – H19), 0.87 (t, J = 7.0 Hz, 3H, H20).

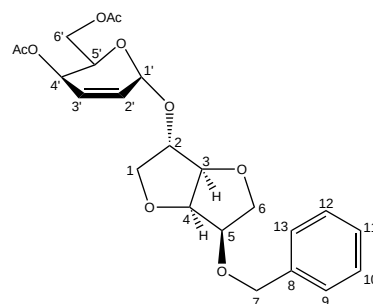
¹³C-NMR (101 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 170.87 (C=O), 170.50 (C=O), 130.41 (C2'), 125.59 (C3'), 93.49 (C1'), 86.96 (C3), 82.63 (C2), 80.69 (C4), 80.39 (C5), 73.51 (C1), 71.16 (C7), 69.88 (C6), 67.21 (C5'), 63.02 (C6'), 62.77 (C4'), 31.07 – 22.84 (C8 – C19), 20.96 (OAc), 20.87 (OAc), 14.27 (C20).

**5-Benzyloxy-2-isosorbidyl-4,6-di-*O*-acetyl-2,3-dideoxy- α -D-*threo*-hex-2-enopyranosid (6f)**C₂₃H₂₈O₉, 448.47 g·mol⁻¹

196 mg (0.720 mmol) Tri-*O*-acetyl-D-galactal wurden mittels AAV-4 mit 191 mg (0.808 mmol) Isosorbidmonobenzylether glycosyliert. Ausbeute: 24 mg (0.054 mmol, 7.5 %) farblose sirupöse Flüssigkeit. Laufmittel: PE/EE 3:2 R_f-Wert: 0.67. Umsatz der Reaktion zu Zielverbindungen: 22.5 % (siehe 5f)

ESI-MS: m/z = 471.16 (M + Na)⁺.

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 7.38 – 7.27 (m, 5H, HAr), 6.13 (dd, J = 10.3, 5.1 Hz, 1H, H3'), 5.99 (dd, J = 10.0, 3.0 Hz, 1H, H2'), 5.17 (d, J = 2.9 Hz, 1H, H1'), 5.02 (dd, J = 5.5, 2.5 Hz, 1H, H4'), 4.76 (d, J = 11.9 Hz, 1H, H7a), 4.66 (dd, J



= 4.2, 4.2 Hz, 1H, H4), 4.63 (d, J = 4.2 Hz, 1H, H3), 4.57 (d, J = 11.9 Hz, 1H, H7b), 4.36 – 4.31 (m, 2H, H2, H5'), 4.27 – 4.17 (m, 2H, H6'), 4.09 – 4.01 (m, 2H, H1a, H5), 3.99 (dd, J = 10.3, 3.5 Hz, 1H, H1b), 3.87 (dd, J = 8.7, 6.8 Hz, 1H, H6a), 3.60 (t, J = 8.4 Hz, 1H, H6b), 2.07 (s, 3H, OAc), 2.04 (s, 3H, OAc).

^{13}C -NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 170.82 (C=O), 170.46 (C=O), 137.78 (C8), 130.38 (C2'), 128.62 (C10, C12), 128.10 (C9, C13), 128.08 (C11), 125.58 (C3'), 93.48 (C1'), 86.94 (C3), 82.57 (C2), 80.43 (C4), 79.43 (C5), 73.53 (C1), 72.54 (C7), 70.06 (C6), 67.22 (C5'), 63.00 (C6'), 62.75 (C4'), 20.91 (OAc), 20.79 (OAc).

9.5.5 Peracetylierte Glucoside

O-(2-(Octyloxy)-5-isosorbidyloxy)-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosid (7a)

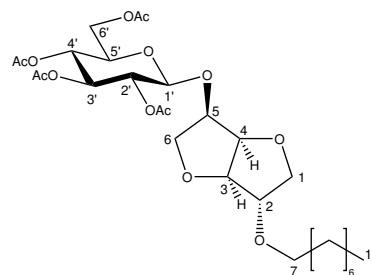
$\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}_{13}$, 588.65 g·mol $^{-1}$

190 mg (0.487 mmol) Pentaacetyl- α -D-Glucose wurden mittels AAV-6 mit 198 mg (0.766 mmol) Isosorbidmonoalkylether glycosyliert. Ausbeute: 197 mg (0.335 mmol, 68.8 %) farbloser Feststoff. R_f -Wert: 0.26.

ESI-MS: m/z = 606.31 ($M + \text{NH}_4$) $^+$, 611.26 ($M + \text{Na}$) $^+$, 1199.54 ($2M + \text{Na}$) $^+$.

^1H -NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 5.21 (dd, J = 9.4, 9.4 Hz, 1H, H3'), 5.12 – 5.06 (m, 2H, H2', H4'), 4.65 (d, J = 8.0 Hz, 1H, H1'), 4.58 (dd, J = 4.4, 4.4 Hz, 1H, H4), 4.45 (dd, J = 4.3, 0.7 Hz, 1H, H3), 4.30 – 4.23 (m, 2H, H5, H6'a), 4.13 (dd, J = 12.2, 2.6 Hz, 1H, H6'b), 3.94 – 3.88 (m, 3H, H1, H2), 3.85 (dd, J = 8.8, 6.4 Hz, 1H, H6a), 3.72 (ddd, J = 10.0 Hz, 5.2 Hz, 2.6 Hz, 1H, H5'), 3.59 (dd, J = 8.3, 8.3 Hz, 1H, H6b), 3.44 (dt, J = 6.7, 0.7 Hz, 2H, H7), 2.08 (s, 3H, OAc), 2.03 (s, 3H, OAc), 2.02 (s, 3H, OAc), 2.00 (s, 3H, OAc), 1.62 – 1.49 (m, 2H, H8), 1.33 – 1.22 (m, 10H, H9 – H13), 0.87 (t, J = 7.0 Hz, 3H, H14).

^{13}C -NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 170.79 (C=O), 170.43 (C=O), 169.49 (C=O), 169.42 (C=O), 100.41 (C1'), 86.27 (C3), 84.48 (C2), 81.19 (C4), 79.33 (C5), 73.79 (C1), 72.90 (C3'), 72.33 (C5'), 70.78 (C4'), 70.04 (C7), 69.25 (C6), 68.59 (C2'), 62.25 (C6'), 31.95 – 22.78 (C8 – C13), 20.87 (OAc), 20.78 (OAc), 20.76 (OAc), 20.72 (OAc), 14.23 (C14).



O-(2-(Decyloxy)-5-isosorbidyloxy)-2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-glucopyranosid (7b)

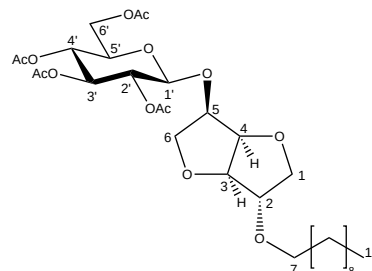
$C_{30}H_{48}O_{13}$, 616.70 g·mol⁻¹

200 mg (0.512 mmol) Pentaacetyl-α-D-Glucose wurden mittels AAV-6 mit 215 mg (0.751 mmol) Isosorbidmonoalkylether glycosyliert. Ausbeute: 131 mg (0.212 mmol, 41.4 %) farbloser Feststoff. Laufmittel der Säulenchromatographie: PE/EE 3:2. R_f-Wert: 0.28.

ESI-MS: m/z = 634.35 (M + NH₄)⁺, 639.30 (M + Na)⁺, 1255.61 (2M + Na)⁺.

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 5.21 (dd, J = 9.4, 9.4 Hz, 1H, H3'), 5.12 – 5.06 (m, 2H, H2', H4'), 4.65 (d, J = 8.0 Hz, 1H, H1'), 4.58 (dd, J = 4.4, 4.4 Hz, 1H, H4), 4.45 (d, J = 4.3 Hz, 1H, H3), 4.30 – 4.23 (m, 2H, H5, H6'a), 4.14 (dd, J = 12.2, 2.5 Hz, 1H, H6'b), 3.94 – 3.88 (m, 3H, H1, H2), 3.85 (dd, J = 8.8, 6.4 Hz, 1H, H6a), 3.72 (ddd, J = 9.9, 5.2, 2.6 Hz, 1H, H5'), 3.59 (dd, J = 8.3, 8.3 Hz, 1H, H6b), 3.44 (t, J = 6.7 Hz, 2H, H7), 2.08 (s, 3H, OAc), 2.03 (s, 3H, OAc), 2.02 (s, 3H, OAc), 2.00 (s, 3H, OAc), 1.59 – 1.50 (m, 2H, H8), 1.33 – 1.21 (m, 14H, H9 – H15), 0.88 (t, J = 6.9 Hz, 3H, H14).

¹³C-NMR (101 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 170.80 (C=O), 170.44 (C=O), 169.50 (C=O), 169.42 (C=O), 100.42 (C1'), 86.27 (C3), 84.48 (C2), 81.19 (C4), 79.34 (C5), 73.79 (C1), 72.90 (C3'), 72.33 (C5'), 70.79 (C4'), 70.05 (C7), 69.25 (C6), 68.59 (C2'), 62.24 (C6'), 32.03 – 22.82 (C8 – C15), 20.87 (OAc), 20.78 (OAc), 20.76 (OAc), 20.72 (OAc), 14.25 (C16).

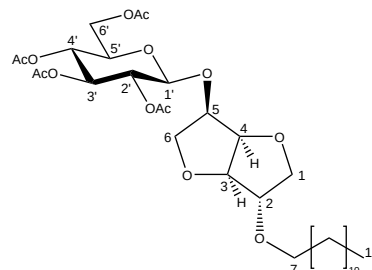
**O-(2-(Dodecyloxy)-5-isosorbidyloxy)-2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-glucopyranosid (7c)**

$C_{32}H_{52}O_{13}$, 644.76 g·mol⁻¹

165 mg (0.423 mmol) Pentaacetyl-α-D-Glucose wurden mittels AAV-6 mit 160 mg (0.509 mmol) Isosorbidmonoalkylether glycosyliert. Ausbeute: 121 mg (0.188 mmol, 44.4 %) farbloser Feststoff. R_f-Wert: 0.26.

ESI-MS: m/z = 662.38 (M + NH₄)⁺, 667.33 (M + Na)⁺, 1311.68 (2M + Na)⁺.

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 5.21 (dd, J = 9.3, 9.3 Hz, 1H, H3'), 5.14 – 5.03 (m, 2H, H2', H4'), 4.65 (d, J = 7.9 Hz, 1H, H1'),



4.58 (dd, $J = 4.4, 4.4$ Hz, 1H, H4), 4.45 (d, $J = 4.8$ Hz, 1H, H3), 4.32 – 4.20 (m, 2H, H5, H6'a), 4.13 (dd, $J = 12.2, 2.5$ Hz, 1H, H6'b), 3.95 – 3.88 (m, 3H, H1, H2), 3.85 (dd, $J = 8.9, 6.4$ Hz, 1H, H6a), 3.72 (ddd, $J = 9.9$ Hz, 5.2 Hz, 2.6 Hz, 1H, H5'), 3.59 (dd, $J = 8.3, 8.3$ Hz, 1H, H6b), 3.44 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, H7), 2.08 (s, 3H, OAc), 2.04 (s, 3H, OAc), 2.02 (s, 3H, OAc), 2.00 (s, 3H, OAc), 1.61 – 1.55 (m, 2H, H8), 1.32 – 1.23 (m, 18H, H9 – H17), 0.88 (t, $J = 6.7$ Hz, 3H, H18).

^{13}C -NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 170.81 (C=O), 170.45 (C=O), 169.50 (C=O), 169.43 (C=O), 100.41 (C1'), 86.25 (C3), 84.45 (C2), 81.18 (C4), 79.34 (C5), 73.79 (C1), 72.88 (C3'), 72.31 (C5'), 70.76 (C4'), 70.05 (C7), 69.24 (C6), 68.56 (C2'), 62.23 (C6'), 32.06 – 22.83 (C8 – C17), 20.88 (OAc), 20.79 (OAc), 20.77 (OAc), 20.73 (OAc), 14.27 (C18).

***O*-(2-(Tetradecyloxy)-5-isosorbidyloxy)-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosid (7d)**

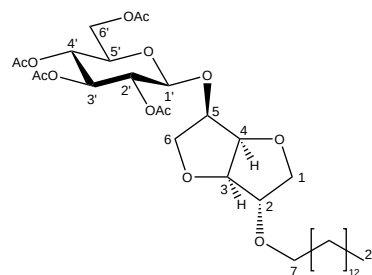
$\text{C}_{34}\text{H}_{56}\text{O}_{13}$, 672.81 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

200 mg (0.512 mmol) Pentaacetyl- α -D-Glucose wurden mittels AAV-6 mit 172 mg (0.502 mmol) Isosorbidmonoalkylether glycosyliert. Ausbeute: 69 mg (0.10 mmol, 20 %) farbloser Feststoff. R_f -Wert: 0.26.

ESI-MS: $m/z = 690.40$ ($M + \text{NH}_4$) $^+$, 695.34 ($M + \text{Na}$) $^+$, 1367.72 ($2M + \text{Na}$) $^+$.

^1H -NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 5.21 (dd, $J = 9.4, 9.4$ Hz, 1H, H3'), 5.14 – 5.04 (m, 2H, H2', H4'), 4.66 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, H1'), 4.58 (dd, $J = 4.4, 4.4$ Hz, 1H, H4), 4.45 (d, $J = 4.3$ Hz, 1H, H3), 4.31 – 4.23 (m, 2H, H5, H6'a), 4.13 (dd, $J = 12.3, 2.6$ Hz, 1H, H6'b), 3.95 – 3.88 (m, 3H, H1, H2), 3.85 (dd, $J = 8.9, 6.4$ Hz, 1H, H6a), 3.72 (ddd, $J = 9.9$ Hz, 5.2 Hz, 2.6 Hz, 1H, H5'), 3.59 (dd, $J = 8.2, 8.2$ Hz, 1H, H6b), 3.44 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H, H7), 2.08 (s, 3H, OAc), 2.04 (s, 3H, OAc), 2.02 (s, 3H, OAc), 2.01 (s, 3H, OAc), 1.55 (s, 2H, H8), 1.33 – 1.22 (m, 22H, H9 – H19), 0.88 (t, $J = 6.7$ Hz, 3H, H20).

^{13}C -NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 100.40 (C1'), 86.21 (C3), 84.42 (C2), 81.18 (C4), 79.35 (C5), 73.77 (C1), 72.85 (C3'), 72.28 (C5'), 70.73 (C4'), 70.05 (C7), 69.25 (C6), 68.53 (C2'), 62.21 (C6'), 32.06 – 22.84 (C8 – C19), 20.89 (OAc), 20.79 (OAc), 20.78 (OAc), 20.74 (OAc), 14.27 (C20).



***O*-(2-(Hexadecyloxy)-5-isosorbidyloxy)-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosid (7e)**

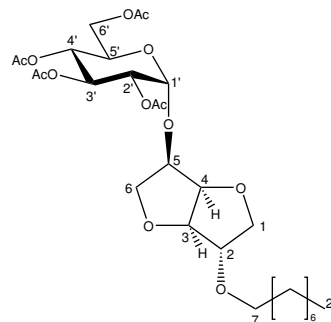
$C_{36}H_{60}O_{13}$, 700.86 g·mol⁻¹

205 mg (0.525 mmol) Pentaacetyl- α -D-Glucose wurden mittels AAV-6 mit 280 mg (0.756 mmol) Isosorbidmonoalkylether glycosyliert. Ausbeute: 107 mg (0.153 mmol, 29.1 %) farbloser Feststoff. Laufmittel der Säulenchromatographie: PE/EE 1:1. R_f -Wert: 0.4.

ESI-MS: m/z = 718.44 ($M + NH_4$)⁺, 723.39 ($M + Na$)⁺, 1423.80 ($2M + Na$)⁺.

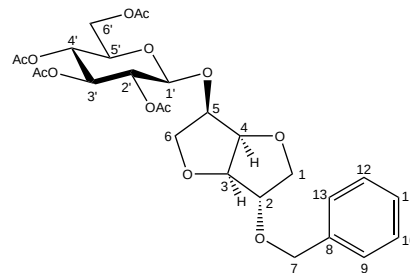
¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] = 5.21 (dd, J = 9.4, 9.4 Hz, 1H, H3'), 5.12 – 5.06 (m, 2H, H2', H4'), 4.65 (d, J = 8.0 Hz, 1H, H1'), 4.58 (dd, J = 4.4, 4.4 Hz, 1H, H4), 4.45 (d, J = 4.2 Hz, 1H, H3), 4.30 – 4.23 (m, 2H, H5, H6'a), 4.14 (dd, J = 12.2, 2.5 Hz, 1H, H6'b), 3.94 – 3.89 (m, 3H, H1, H2), 3.85 (dd, J = 8.8, 6.4 Hz, 1H, H6a), 3.72 (ddd, J = 10.0 Hz, 5.2 Hz, 2.6 Hz, 1H, H5'), 3.59 (dd, J = 8.4, 8.4 Hz, 1H, H6b), 3.44 (t, J = 6.8 Hz, 2H, H7), 2.08 (s, 3H, OAc), 2.04 (s, 3H, OAc), 2.02 (s, 3H, OAc), 2.00 (s, 3H, OAc), 1.57 – 1.51 (m, 2H, H8), 1.31 – 1.23 (m, 26H, H9 – H21), 0.88 (t, J = 7.0 Hz, 3H, H22).

¹³C-NMR (101 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] = 170.80 (C=O), 170.44 (C=O), 169.50 (C=O), 169.42 (C=O), 100.41 (C1'), 86.27 (C3), 84.48 (C2), 81.19 (C4), 79.34 (C5), 73.79 (C1), 72.89 (C3'), 72.32 (C5'), 70.77 (C4'), 70.06 (C7), 69.25 (C6), 68.58 (C2'), 62.24 (C6'), 32.07 – 22.84 (C8 – C21), 20.86 (OAc), 20.79 (OAc), 20.77 (OAc), 20.73 (OAc), 14.27 (C22).

***O*-(2-(Benzyloxy)-5-isosorbidyloxy)-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosid (7f)**

$C_{27}H_{34}O_{13}$, 566.56 g·mol⁻¹

198 mg (0.507 mmol) Pentaacetyl- α -D-Glucose wurden mittels AAV-6 mit 198 mg (0.770 mmol) Isosorbidmonobenzylether glycosyliert. Säulenchromatographische Trennung mittels Flashchromatographie (PE → EE 30 %) ergab eine Ausbeute von 119 mg (0.210 mmol, 41.4 %) eines farblosen Feststoffes. R_f -Wert: 0.39 (PE/EE 1:1).



ESI-MS: $m/z = 584.23$ ($M + \text{NH}_4$)⁺, 589.19 ($M + \text{Na}$)⁺, 1155.38 ($2M + \text{Na}$)⁺.

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 7.37 – 7.27 (m, 5H, HAr), 5.21 (dd, $J = 9.4, 9.4$ Hz, 1H, H3'), 5.09 (dd, $J = 9.4, 8.0$ Hz, 1H, H2'), 5.09 (dd, $J = 9.6, 9.6$ Hz, 1H, H3'), 4.65 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, H1'), 4.65 (dd, $J = 4.4, 4.4$ Hz, 1H, H4), 4.55 (s, 2H, H7), 4.53 (d, $J = 4.3$ Hz, 1H, H3), 4.31 – 4.25 (m, 1H, H5), 4.26 (dd, $J = 12.2, 5.3$ Hz, 1H, H6'a), 4.14 (dd, $J = 12.3, 2.6$ Hz, 1H, H6'b), 4.05 – 3.99 (m, 2H, H1a, H2), 3.94 (dd, $J = 10.0, 4.1$ Hz, 1H, H1b), 3.85 (dd, $J = 8.9, 6.4$ Hz, 1H, H6a), 3.72 (ddd, $J = 10.0$ Hz, 5.3 Hz, 2.7 Hz, 1H, H5'), 3.59 (dd, $J = 8.5, 8.5$ Hz, 1H, H6b), 2.06 (s, 3H, OAc), 2.03 (s, 3H, OAc), 2.02 (s, 3H, OAc), 2.00 (s, 3H, OAc).

¹³C-NMR (101 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 170.81 (C=O), 170.44 (C=O), 169.51 (C=O), 169.43 (C=O), 137.73 (C8), 128.64 (C10, C12), 128.02 (C11), 127.86 (C9, C13), 100.44 (C1'), 86.25 (C3), 83.88 (C2), 81.30 (C4), 79.35 (C5), 73.69 (C1), 72.88 (C3'), 72.33 (C5'), 71.66 (C7), 70.79 (C4'), 69.29 (C6), 68.58 (C2'), 62.23 (C6'), 20.86 (OAc), 20.78 (OAc), 20.76 (OAc), 20.73 (OAc).

9.5.6 Peracetylierte Galactoside

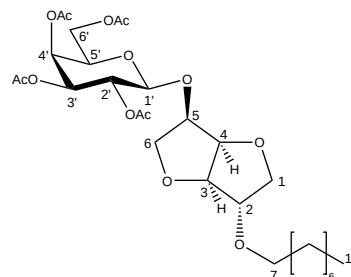
O-(2-(Octyloxy)-5-isosorbidyloxy)-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-galactopyranosid (8a)

$\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}_{13}$, 588.65 g·mol⁻¹

200 mg (0.512 mmol) Pentaacetyl- α -D-Galactose wurden mittels AAV-6 mit 208 mg (0.805 mmol) Isosorbidmonoalkylether glycosyliert. Ausbeute: 142 mg (0.241 mmol, 47.1 %) farblose, sirupöse Flüssigkeit. R_f -Wert: 0.13.

ESI-MS: $m/z = 606.31$ ($M + \text{NH}_4$)⁺, 611.27 ($M + \text{Na}$)⁺.

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 5.38 (dd, $J = 3.4, 1.0$ Hz, 1H, H4'), 5.31 (dd, $J = 10.4, 8.1$ Hz, 1H, H2'), 5.02 (dd, $J = 10.4, 3.4$ Hz, 1H, H3'), 4.61 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, H1'), 4.59 (dd, $J = 4.4, 4.4$ Hz, 1H, H4), 4.45 (dd, $J = 4.3, 0.9$ Hz, 1H, H3), 4.30 (ddd, $J = 7.6, 6.3, 4.7$ Hz, 1H, H5), 4.19 (dd, $J = 11.2, 6.6$ Hz, 1H, H6'a), 4.12 (dd, $J = 11.3, 6.8$ Hz, 1H, H6'b), 3.96 – 3.88 (m, 4H, H1, H2, H5'), 3.84 (dd, $J = 8.8, 6.3$ Hz, 1H, H6a), 3.60 (dd, $J = 8.7, 7.8$ Hz, 1H, H6b), 3.45 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H, H7), 2.15 (s, 3H, OAc), 2.05 (s, 3H, OAc), 2.04 (s, 3H, OAc), 1.98 (s, 3H, OAc), 1.63 – 1.50 (m, 2H, H8), 1.30 – 1.19 (m, 10H, H9 – H13), 0.88 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, H14).



^{13}C -NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 170.56 (C=O), 170.42 (C=O), 170.30 (C=O), 169.57 (C=O), 100.89 (C1'), 86.19 (C3), 84.44 (C2), 81.26 (C4), 79.17 (C5), 73.85 (C1), 71.27 (C5'), 71.07 (C3'), 70.03 (C7), 69.34 (C6), 68.18 (C2'), 67.06 (C4'), 61.43 (C6'), 31.95 – 22.79 (C8 – C13), 20.87 (OAc), 20.85 (OAc), 20.81 (OAc), 20.73 (OAc), 14.23 (C14).

***O*-(2-(Decyloxy)-5-isosorbidyloxy)-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-galactopyranosid (8b)**

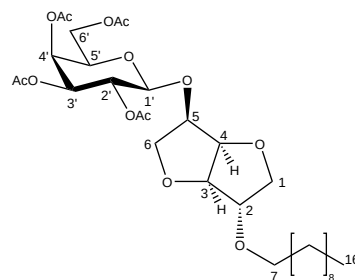
$\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_{13}$, 616.70 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

200 mg (0.512 mmol) Pentaacetyl- α -D-Galactose wurden mittels AAV-6 mit 180 mg (0.628 mmol) Isosorbidmonoalkylether glycosyliert. Ausbeute: 182 mg (0.295 mmol, 57.6 %) farblose, sirupöse Flüssigkeit. R_f -Wert: 0.13.

ESI-MS: m/z = 634.35 ($\text{M} + \text{NH}_4$) $^+$, 639.30 ($\text{M} + \text{Na}$) $^+$, 1255.61 ($2\text{M} + \text{Na}$) $^+$.

^1H -NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 5.38 (dd, J = 3.5, 1.0 Hz, 1H, H4'), 5.31 (dd, J = 10.4, 8.1 Hz, 1H, H2'), 5.02 (dd, J = 10.4, 3.4 Hz, 1H, H3'), 4.60 (d, J = 8.1 Hz, 1H, H1'), 4.59 (dd, J = 4.5, 4.5 Hz, 1H, H4), 4.45 (dd, J = 4.3, 0.9 Hz, 1H, H3), 4.30 (ddd, J = 7.6, 6.3, 5.3 Hz, 1H, H5), 4.19 (dd, J = 11.3, 6.6 Hz, 1H, H6'a), 4.12 (dd, J = 11.3, 6.8 Hz, 1H, H6'b), 3.95 – 3.88 (m, 4H, H1, H2, H5'), 3.84 (dd, J = 8.9, 6.3 Hz, 1H, H6a), 3.60 (dd, J = 8.7, 7.8 Hz, 1H, H6b), 3.45 (t, J = 6.7 Hz, 2H, H7), 2.15 (s, 3H, OAc), 2.05 (s, 3H, OAc), 2.04 (s, 3H, OAc), 1.98 (s, 3H, OAc), 1.61 – 1.50 (m, 2H, H8), 1.34 – 1.21 (m, 14H, H9 – H15), 0.88 (t, J = 6.9 Hz, 3H, H16).

^{13}C -NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 170.58 (C=O), 170.44 (C=O), 170.32 (C=O), 169.58 (C=O), 100.88 (C1'), 86.17 (C3), 84.42 (C2), 81.25 (C4), 79.18 (C5), 73.85 (C1), 71.24 (C5'), 71.05 (C3'), 70.04 (C7), 69.34 (C6), 68.15 (C2'), 67.04 (C4'), 61.42 (C6'), 32.04 – 22.83 (C8 – C15), 20.89 (OAc), 20.88 (OAc), 20.87 (OAc), 20.83 (OAc), 14.26 (C16).



O-(2-(Dodecyloxy)-5-isosorbidyloxy)-2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-galactopyranosid (8c)

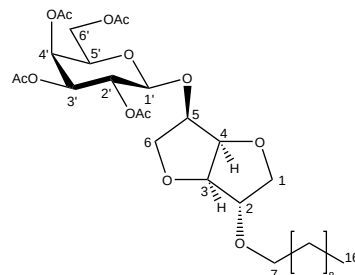
$C_{32}H_{52}O_{13}$, 644.76 g·mol⁻¹

180 mg (0.461 mmol) Pentaacetyl-α-D-Galactose wurden mittels AAV-6 mit 183 mg (0.582 mmol) Isosorbidmonoalkylether glycosyliert. Ausbeute: 143 mg (0.222 mmol, 48.2 %) farblose, sirupöse Flüssigkeit. Laufmittel der Säulenchromatographie: PE/EE 3:2. *R_f*-Wert: 0.46.

ESI-MS: *m/z* = 662.37 (*M* + NH₄)⁺, 667.33 (*M* + Na)⁺, 1311.66 (2*M* + Na)⁺.

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] = 5.38 (dd, *J* = 3.4, 0.9 Hz, 1H, H4'), 5.31 (dd, *J* = 10.4, 8.1 Hz, 1H, H2'), 5.02 (dd, *J* = 10.4, 3.4 Hz, 1H, H3'), 4.60 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H, H1'), 4.59 (dd, *J* = 4.4, 4.4 Hz, 1H, H4), 4.45 (dd, *J* = 4.3, 0.9 Hz, 1H, H3), 4.30 (ddd, *J* = 7.6, 6.3, 4.7 Hz, 1H, H5), 4.19 (dd, *J* = 11.3, 6.6 Hz, 1H, H6'a), 4.12 (dd, *J* = 11.3, 6.8 Hz, 1H, H6'b), 3.95 – 3.88 (m, 4H, H1, H2, H5'), 3.84 (dd, *J* = 8.8, 6.3 Hz, 1H, H6a), 3.60 (dd, *J* = 8.8, 8.0 Hz, 1H, H6b), 3.45 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, H7), 2.15 (s, 3H, OAc), 2.05 (s, 3H, OAc), 2.04 (s, 3H, OAc), 1.98 (s, 3H, OAc), 1.60 – 1.50 (m, 2H, H8), 1.32 – 1.22 (m, 18H, H9 – H17), 0.887 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H, H18).

¹³C-NMR (101 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] = 170.56 (C=O), 170.43 (C=O), 170.31 (C=O), 169.58 (C=O), 100.88 (C1'), 86.19 (C3), 84.43 (C2), 81.25 (C4), 79.17 (C5), 73.85 (C1), 71.26 (C5'), 71.06 (C3'), 70.04 (C7), 69.34 (C6), 68.18 (C2'), 67.06 (C4'), 61.43 (C6'), 32.04 – 22.83 (C8 – C17), 20.88 (OAc), 20.85 (OAc), 20.81 (OAc), 20.73 (OAc), 14.26 (C18).

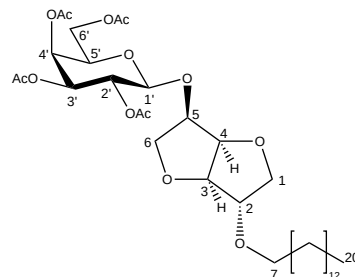
**O-(2-(Tetradecyloxy)-5-isosorbidyloxy)-2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-galactopyranosid (8d)**

$C_{34}H_{56}O_{13}$, 672.81 g·mol⁻¹

200 mg (0.512 mmol) Pentaacetyl-α-D-Galactose wurden mittels AAV-6 mit 202 mg (0.590 mmol) Isosorbidmonoalkylether glycosyliert. Ausbeute: 148 mg (0.220 mmol, 43.0 %) farblose, sirupöse Flüssigkeit. *R_f*-Wert: 0.40.

ESI-MS: *m/z* = 690.40 (*M* + NH₄)⁺, 695.36 (*M* + Na)⁺, 1367.72 (2*M* + Na)⁺.

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] = 5.38 (dd, *J* = 3.4, 0.9 Hz, 1H, H4'), 5.31



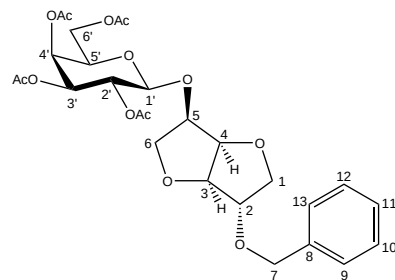
(dd, $J = 10.4, 8.1$ Hz, 1H, H2'), 5.02 (dd, $J = 10.4, 3.4$ Hz, 1H, H3'), 4.59 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, H1'), 4.59 (dd, $J = 4.5, 4.5$ Hz, 1H, H4), 4.45 (d, $J = 4.3$ Hz, 1H, H3), 4.30 (ddd, $J = 7.6, 6.4, 4.7$ Hz, 1H, H5), 4.19 (dd, $J = 11.3, 6.6$ Hz, 1H, H6'a), 4.12 (dd, $J = 11.3, 6.8$ Hz, 1H, H6'b), 3.95 – 3.88 (m, 4H, H1, H2, H5'), 3.84 (dd, $J = 8.6, 6.3$ Hz, 1H, H6a), 3.60 (dd, $J = 8.9, 7.7$ Hz, 1H, H6b), 3.45 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H, H7), 2.15 (s, 3H, OAc), 2.05 (s, 3H, OAc), 2.04 (s, 3H, OAc), 1.98 (s, 3H, OAc), 1.59 – 1.51 (m, 2H, H8), 1.33 – 1.23 (m, 22H, H9 – H19), 0.88 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H, H20).

^{13}C -NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 170.55 (C=O), 170.42 (C=O), 170.30 (C=O), 169.57 (C=O), 100.89 (C1'), 86.20 (C3), 84.45 (C2), 81.26 (C4), 79.17 (C5), 73.85 (C1), 71.27 (C5'), 71.07 (C3'), 70.05 (C7), 69.34 (C6), 68.20 (C2'), 67.07 (C4'), 61.43 (C6'), 32.07 – 22.83 (C8 – C19), 20.87 (OAc), 20.84 (OAc), 20.81 (OAc), 20.72 (OAc), 14.26 (C20).

***O*-(2-(Benzyloxy)-5-isosorbidyloxy)-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-galactopyranosid (8e)**

$\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{O}_{13}$, 566.56 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

201 mg (0.507 mmol) Pentaacetyl- α -D-Galactose wurden mittels AAV-6 mit 180 mg (0.770 mmol) Isosorbidmonobenzylether glycosyliert. Säulenchromatographische Trennung mittels Flashchromatographie (PE $\rightarrow$ EE 30 %) ergab eine Ausbeute von 81 mg (0.14 mmol, 28 %) eines farblosen Feststoffes. R_f -Wert: 0.06 (PE/EE 2:1). ESI-MS: $m/z = 584.23$ ($M + \text{NH}_4$) $^+$, 589.18 ($M + \text{Na}$) $^+$, 1155.37 ($2M + \text{Na}$) $^+$.



^1H -NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 7.37 – 7.27 (m, 5H, HAr), 5.38 (dd, $J = 3.4, 1.2$ Hz, 1H, H4'), 5.18 (dd, $J = 10.4, 8.1$ Hz, 1H, H2'), 5.02 (dd, $J = 10.4, 3.4$ Hz, 1H, H3'), 4.64 (dd, $J = 4.4, 4.4$ Hz, 1H, H4), 4.60 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, H1'), 4.56 (s, 2H, H7), 4.53 (d, $J = 4.2$ Hz, 1H, H3), 4.31 (ddd, $J = 7.7, 6.4, 4.5$ Hz, 1H, H5), 4.19 (dd, $J = 11.3, 6.6$ Hz, 1H, H6'a), 4.12 (dd, $J = 11.5, 6.6$ Hz, 1H, H6'b), 4.05 – 4.00 (m, 2H, H1a, H2), 3.96 (dd, $J = 10.4, 4.4$ Hz, 1H, H1b), 3.90 (dt, $J = 6.7, 1.0$ Hz, 1H, H5'), 3.85 (dd, $J = 8.8, 6.3$ Hz, 1H, H6a), 3.60 (dd, $J = 8.9, 7.7$ Hz, 1H, H6b), 2.15 (s, 3H, OAc), 2.04 (s, 3H, OAc), 2.03 (s, 3H, OAc), 1.98 (s, 3H, OAc).

^{13}C -NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 170.56 (C=O), 170.42 (C=O), 170.30 (C=O), 169.56 (C=O), 137.70 (C8), 128.63 (C10, C12), 128.01 (C11), 127.86 (C9, C13), 100.89 (C1'), 86.15 (C3), 83.83 (C2), 81.34 (C4), 79.15 (C5), 73.76 (C1), 71.63 (C7), 71.26 (C5'), 71.04 (C3'), 69.39 (C6), 68.14 (C2'), 67.04 (C4'), 61.43 (C6'), 20.87 (OAc), 20.81 (OAc), 20.74 (OAc).

***O*-(5-(Octyloxy)-2-isosorbidyloxy)-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-galactopyranosid (8f)**

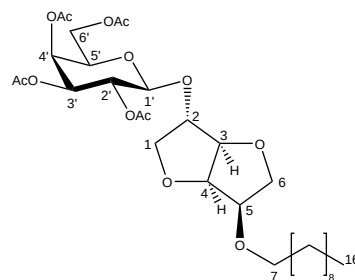
$\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}_{13}$, 588.65 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

201 mg (0.515 mmol) Pentaacetyl- α -D-Galactose wurden mittels AAV-6 mit 205 mg (0.793 mmol) Isosorbidmonoalkylether glycosyliert. Ausbeute: 66 mg (11 mmol, 22 %) farblose, sirupöse Flüssigkeit. R_f -Wert: 0.42.

ESI-MS: m/z = 606.31 ($M + \text{NH}_4$) $^+$, 611.27 ($M + \text{Na}$) $^+$, 627.25 ($M + \text{K}$) $^+$.

^1H -NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 5.38 (dd, J = 3.4, 0.8 Hz, 1H, H4'), 5.18 (dd, J = 10.4, 8.0 Hz, 1H, H2'), 5.00 (dd, J = 10.4, 3.4 Hz, 1H, H3'), 4.59 (d, J = 7.9 Hz, 1H, H1'), 4.56 (dd, J = 4.3, 4.3 Hz, 1H, H4), 4.43 (d, J = 4.2 Hz, 1H, H3), 4.28 (t, J = 3.0 Hz, 1H, H5), 4.13 (dd, J = 6.6, 3.9 Hz, 2H, H6'), 4.05 (dd, J = 10.3, 4.3 Hz, 1H, H1a), 4.01 (dd, J = 10.3, 2.6 Hz, 1H, H1b), 3.98 – 3.89 (m, 3H, H5, H5', H6a), 3.66 (dt, J = 8.9, 6.8 Hz, 1H, H7a), 3.59 (dd, J = 7.8, 7.8 Hz, 1H, H6b), 3.43 (dt, J = 9.0, 6.9 Hz, 1H, H7b), 2.15 (s, 3H, OAc), 2.05 (s, 3H, OAc), 2.05 (s, 3H, OAc), 1.98 (s, 3H, OAc), 1.56 (s, 2H, H8), 1.33 – 1.23 (m, 14H, H9 – H13), 0.88 (t, J = 6.9 Hz, 3H, H14).

^{13}C -NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 170.53 (C=O), 170.38 (C=O), 170.26 (C=O), 169.37 (C=O), 101.01 (C1'), 87.00 (C3), 84.49 (C2), 80.28 (C4, C5), 74.24 (C1), 71.21 (C7), 71.08 (C5'), 70.99 (C3'), 70.04 (C6), 68.93 (C2'), 67.14 (C4'), 61.54 (C6'), 31.95 – 22.79 (C8 – C13), 20.90 (OAc), 20.81 (OAc), 20.71 (OAc), 14.23 (C14).



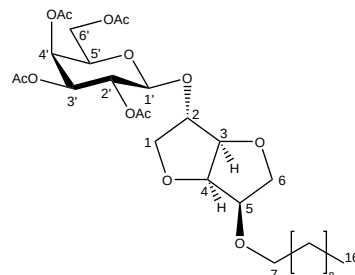
O-(5-(Decyloxy)-2-isosorbidyloxy)-2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-galactopyranosid (8g)C₃₀H₄₈O₁₃, 616.70 g·mol⁻¹

200 mg (0.515 mmol) Pentaacetyl-α-D-Galactose wurden mittels AAV-6 mit 204 mg (0.712 mmol) Isosorbidmonoalkylether glycosyliert. Ausbeute: 71 mg (12 mmol, 24 %) farblose, sirupöse Flüssigkeit. R_f-Wert: 0.26.

ESI-MS: m/z = 634.35 (M + NH₄)⁺, 639.30 (M + Na)⁺.

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 5.38 (dd, J = 3.5, 1.0 Hz, 1H, H4'), 5.18 (dd, J = 10.4, 8.0 Hz, 1H, H2'), 5.00 (dd, J = 10.4, 3.4 Hz, 1H, H3'), 4.59 (d, J = 7.9 Hz, 1H, H1'), 4.56 (dd, J = 4.3, 4.3 Hz, 1H, H4), 4.43 (d, J = 3.9 Hz, 1H, H3), 4.28 (t, J = 3.0 Hz, 1H, H2), 4.13 (dd, J = 6.6, 2.4 Hz, 2H, H6'), 4.05 (dd, J = 10.3, 4.3 Hz, 1H, H1a), 4.01 (dd, J = 11.0, 3.4 Hz, 1H, H1b), 3.98 – 3.88 (m, 3H, H5, H5', H6a), 3.66 (dt, J = 9.0, 6.8 Hz, 1H, H7a), 3.59 (dd, J = 7.6, 7.6 Hz, 1H, H6b), 3.43 (dt, J = 9.0, 6.9 Hz, 1H, H7b), 2.15 (s, 3H, OAc), 2.05 (s, 3H, OAc), 2.05 (s, 3H, OAc), 1.98 (s, 3H, OAc), 1.56 (s, 2H, H8), 1.32 – 1.20 (m, 14H, H9 – H15), 0.88 (t, J = 6.9 Hz, 3H, H16).

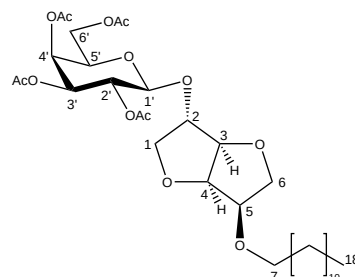
¹³C-NMR (101 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 170.54 (C=O), 170.39 (C=O), 170.27 (C=O), 169.37 (C=O), 101.01 (C1'), 87.00 (C3), 84.49 (C2), 80.28 – 80.26 (C4, C5), 74.24 (C1), 71.22 (C7), 71.08 (C5'), 70.99 (C3'), 70.03 (C6), 68.92 (C2'), 67.13 (C4'), 61.54 (C6'), 32.04 – 22.82 (C8 – C15), 20.90 (OAc), 20.81 (OAc), 20.71 (OAc), 14.26 (C16).

**O-(5-(Dodecyloxy)-2-isosorbidyloxy)-2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-galactopyranosid (8h)**C₃₂H₅₂O₁₃, 644.76 g·mol⁻¹

131 mg (0.336 mmol) Pentaacetyl-α-D-Galactose wurden mittels AAV-6 mit 125 mg (0.397 mmol) Isosorbidmonoalkylether glycosyliert. Ausbeute: 114 mg (0.177 mmol, 52.7 %) farblose, sirupöse Flüssigkeit. R_f-Wert: 0.13.

ESI-MS: m/z = 662.38 (M + NH₄)⁺, 667.33 (M + Na)⁺, 1311.67 (2M + Na)⁺.

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 5.38 (dd, J = 3.4, 0.9 Hz, 1H, H4'), 5.18 (dd, J = 10.4, 8.0 Hz, 1H, H2'), 5.00 (dd, J = 10.4, 3.4 Hz, 1H, H3'), 4.59 (d, J = 8.0 Hz,



^1H , H1'), 4.56 (dd, $J = 4.3, 4.3$ Hz, 1H, H4), 4.43 (d, $J = 4.3$ Hz, 1H, H3), 4.28 (t, $J = 2.9$ Hz, 1H, H2), 4.13 (dd, $J = 11.3, 6.8$ Hz, 1H, H6'a), 4.12 (dd, $J = 11.0, 6.4$ Hz, 1H, H6'b), 4.05 (dd, $J = 10.3, 4.3$ Hz, 1H, H1a), 4.01 (dd, $J = 10.3, 2.7$ Hz, 1H, H1b), 3.98 – 3.86 (m, 3H, H5, H5', H6a), 3.66 (dt, $J = 9.0, 6.8$ Hz, 1H, H7a), 3.59 (dd, $J = 7.8, 7.8$ Hz, 1H, H6b), 3.43 (dt, $J = 9.0, 6.9$ Hz, 1H, H7b), 2.15 (s, 3H, OAc), 2.05 (s, 3H, OAc), 2.05 (s, 3H, OAc), 1.98 (s, 3H, OAc), 1.62 – 1.56 (m, 2H, H8), 1.32 – 1.21 (m, 18H, H9 – H17), 0.88 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, H18).

^{13}C -NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 170.53 (C=O), 170.39 (C=O), 170.26 (C=O), 169.37 (C=O), 101.01 (C1'), 87.00 (C3), 84.49 (C2), 80.28 – 80.26 (C4, C5), 74.24 (C1), 71.22 (C7), 71.07 (C5'), 70.98 (C3'), 70.02 (C6), 68.92 (C2'), 67.12 (C4'), 61.54 (C6'), 32.06 – 22.83 (C8 – C17), 20.90 (OAc), 20.81 (OAc), 20.71 (OAc), 14.26 (C18).

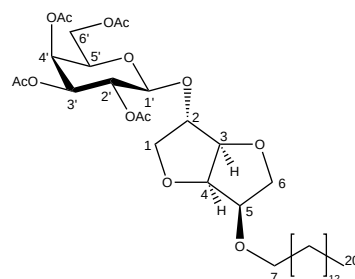
***O*-(5-(Tetradecyloxy)-2-isosorbidyloxy)-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-galactopyranosid (8i)**

$\text{C}_{34}\text{H}_{56}\text{O}_{13}$, 672.81 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

201 mg (0.515 mmol) Pentaacetyl- α -D-Galactose wurden mittels AAV-6 mit 202 mg (0.590 mmol) Isosorbidmonalkylether glycosyliert. Ausbeute: 132 mg (0.196 mmol, 38.1 %) farblose, sirupöse Flüssigkeit. Laufmittel der Säulenchromatographie: PE/EE 3:2. R_f -Wert: 0.69.

ESI-MS: $m/z = 690.41$ ($M + \text{NH}_4$) $^+$, 695.37 ($M + \text{Na}$) $^+$.

^1H -NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 5.37 (dd, $J = 3.5, 1.0$ Hz, 1H, H4'), 5.18 (dd, $J = 10.4, 7.9$ Hz, 1H, H2'), 5.00 (dd, $J = 10.4, 3.4$ Hz, 1H, H3'), 4.59 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H, H1'), 4.56 (dd, $J = 4.3, 4.3$ Hz, 1H, H4), 4.43 (d, $J = 4.3$ Hz, 1H, H3), 4.28 (t, $J = 3.0$ Hz, 1H, H5), 4.14 (dd, $J = 11.3, 6.8$ Hz, 1H, H6'a), 4.12 (dd, $J = 11.3, 6.3$ Hz, 1H, H6'b), 4.05 (dd, $J = 10.3, 4.3$ Hz, 1H, H1a), 4.00 (dd, $J = 10.4, 2.8$ Hz, 1H, H1b), 3.97 – 3.88 (m, 3H, H5, H5', H6a), 3.66 (dt, $J = 9.0, 6.8$ Hz, 1H, H7a), 3.59 (dd, $J = 7.6, 7.6$ Hz, 1H, H6b), 3.43 (dt, $J = 9.0, 6.9$ Hz, 1H, H7b), 2.15 (s, 3H, OAc), 2.05 (s, 3H, OAc), 2.05 (s, 3H, OAc), 1.98 (s, 3H, OAc), 1.58 (s, 2H, H8), 1.34 – 1.22 (m, 22H, H9 – H19), 0.88 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H, H20).



^{13}C -NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 170.54 (C=O), 170.39 (C=O), 170.27 (C=O), 169.37 (C=O), 101.00 (C1'), 86.99 (C3), 84.48 (C2), 80.27 – 80.26 (C4, C5), 74.24 (C1), 71.22 (C7), 71.07 (C5'), 70.98 (C3'), 70.02 (C6), 68.92 (C2'), 67.13 (C4'), 61.54 (C6'), 32.07 – 22.83 (C8 – C19), 20.90 (OAc), 20.81 (OAc), 20.80 (OAc), 20.71 (OAc), 14.26 (C20).

***O*-(5-(Benzyloxy)-2-isosorbidyloxy)-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-galactopyranosid (8j)**

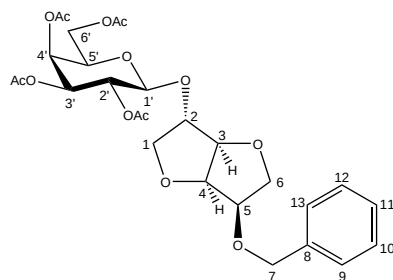
$\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{O}_{13}$, 566.56 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

200 mg (0.512 mmol) Pentaacetyl- α -D-Galactose wurden mittels AAV-6 mit 160 mg (0.677 mmol) Isosorbidmonobenzylether glycosyliert. Ausbeute: 90 mg (16 mmol, 31 %) farblose, sirupöse Flüssigkeit. Laufmittel der Säulenchromatographie: PE/EE 3:2. R_f -Wert: 0.25.

ESI-MS: m/z = 584.23 ($\text{M} + \text{NH}_4$) $^+$, 589.19 ($\text{M} + \text{Na}$) $^+$.

^1H -NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 7.38 – 7.27 (m, 5H, HAr), 5.38 (dd, J = 3.4, 0.8 Hz, 1H, H4'), 5.18 (dd, J = 10.4, 8.0 Hz, 1H, H2'), 5.00 (dd, J = 10.4, 3.4 Hz, 1H, H3'), 4.76 (d, J = 11.8 Hz, 1H, H7a), 4.59 (dd, J = 4.4, 4.4 Hz, 1H, H4), 4.58 (d, J = 7.9 Hz, 1H, H1'), 4.55 (d, J = 11.8 Hz, 1H, H7b), 4.41 (dd, J = 4.4, 0.9 Hz, 1H, H3), 4.29 (t, J = 2.9 Hz, 1H, H2), 4.17 – 4.10 (m, 2H, H6'), 4.07 – 4.01 (m, 3H, H1, H5), 3.90 (dt, J = 6.8, 1.0 Hz, 1H, H5'), 3.85 (dd, J = 8.8, 6.7 Hz, 1H, H6a), 3.64 (dd, J = 8.3, 8.3 Hz, 1H, H6b), 2.15 (s, 3H, OAc), 2.05 (s, 3H, OAc), 2.04 (s, 3H, OAc), 1.98 (s, 3H, OAc).

^{13}C -NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 170.53 (C=O), 170.38 (C=O), 170.26 (C=O), 169.36 (C=O), 137.80 (C8), 128.64 (C10, C12), 128.14 (C9, C13), 128.11 (C11), 101.02 (C1'), 86.98 (C3), 84.44 (C2), 80.34 (C4), 79.08 (C5), 74.30 (C1), 72.62 (C7), 71.09 (C5'), 70.98 (C3'), 70.26 (C6), 68.92 (C2'), 67.13 (C4'), 61.53 (C6'), 20.89 (OAc), 20.80 (OAc), 20.71 (OAc).



9.5.7 Peracetylierte Xyloside

***O*-(2-(Octyloxy)-5-isosorbidyloxy)-2,3,4-tri-*O*-acetyl- α -D-xylopyranosid (9a)**

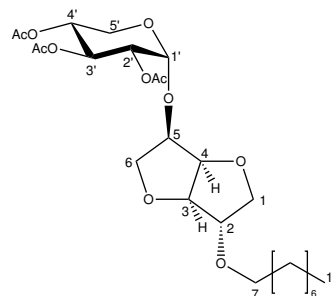
$C_{25}H_{40}O_{11}$, 516.58 g·mol⁻¹

200 mg (0.628 mmol) Tetraacetyl- α -D-xylose wurde mittels AAV-6 mit 213 mg (0.775 mmol) Isosorbidmonoalkylether glycosyliert. Ausbeute: 126 mg (0.244 mmol, 38.9 %) farblose, sirupöse Flüssigkeit. R_f -Wert: 0.41.

ESI-MS: $m/z = 534.29$ ($M + NH_4$)⁺, 539.25 ($M + Na$)⁺.

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 5.49 (dd, $J = 9.9, 9.9$ Hz, 1H, H3'), 5.23 (d, $J = 3.6$ Hz, 1H, H1'), 4.96 (ddd, $J = 10.6, 9.5, 5.9$ Hz, 1H, H4'), 4.82 (dd, $J = 10.2, 3.7$ Hz, 1H, H2'), 4.64 (t, $J = 5.1$ Hz, 1H, H4), 4.42 (d, $J = 4.9$ Hz, 1H, H3), 4.25 (q, $J = 5.6$ Hz, 1H, H5), 3.96 – 3.91 (m, 2H, H1a, H2), 3.90 – 3.86 (m, 1H, H1b), 3.80 (ddd, $J = 14.4, 9.6, 6.0$ Hz, 2H, H6), 3.80 (dd, $J = 11.1, 6.0$ Hz, 1H, H5'a), 3.57 (dd, $J = 10.8, 10.8$ Hz, 1H, H5'b), 3.50 – 3.42 (m, 2H, H7), 2.07 (s, 3H, OAc), 2.03 (s, 3H, OAc), 2.03 (s, 3H, OAc), 1.58 – 1.52 (m, 2H, H8), 1.34 – 1.22 (m, 14H, H9 – H13), 0.88 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, H14).

¹³C-NMR (101 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 170.38 (C=O), 170.21 (C=O), 170.10 (C=O), 95.27 (C1'), 86.62 (C3), 84.14 (C2), 80.31 (C4), 76.12 (C5), 73.46 (C1), 71.24 (C6), 70.70 (C2'), 69.97 (C7), 69.57 (C4'), 69.48 (C3'), 58.85 (C5'), 31.96 – 22.79 (C8 – C13), 20.93 (OAc), 20.86 (OAc), 20.86 (OAc), 14.23 (C14).

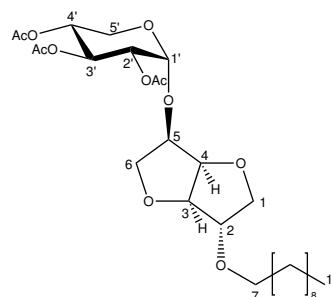
***O*-(2-(Decyloxy)-5-isosorbidyloxy)-2,3,4-tri-*O*-acetyl- α -D-xylopyranosid (9b)**

$C_{27}H_{44}O_{11}$, 544.64 g·mol⁻¹

200 mg (0.628 mmol) Tetraacetyl- α -D-xylose wurde mittels AAV-6 mit 220 mg (0.768 mmol) Isosorbidmonoalkylether glycosyliert. Ausbeute: 51 mg (0.094 mmol, 15 %) farbloses Wachs. R_f -Wert: 0.53.

ESI-MS: $m/z = 562.32$ ($M + NH_4$)⁺, 567.28 ($M + Na$)⁺.

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 5.49 (dd, $J = 9.8, 9.8$ Hz, 1H, H3'), 5.23 (d, $J = 3.6$ Hz, 1H, H1'), 4.96 (ddd, $J = 10.5, 9.4, 5.9$ Hz, 1H, H4'), 4.82 (dd, $J = 10.2, 3.6$ Hz, 1H, H2'), 4.64 (dd, $J = 5.0, 5.0$ Hz, 1H, H4), 4.43 (d, $J = 4.9$ Hz, 1H, H3), 4.25 (q, $J = 5.6$ Hz, 1H, H5), 3.96 – 3.92 (m, 2H, H1a, H2), 3.90 – 3.86 (m, 1H, H1b), 3.80 (ddd, $J = 15.1, 9.4,$



5.9 Hz, 2H, H6), 3.80 (dd, $J = 10.8, 5.9$ Hz, 1H, H5'a), 3.57 (dd, $J = 10.8, 10.8$ Hz, 1H, H5'b), 3.50 – 3.42 (m, 2H, H7), 2.07 (s, 3H, OAc), 2.03 (s, 3H, OAc), 2.03 (s, 3H, OAc), 1.58 – 1.51 (m, 2H, H8), 1.33 – 1.23 (m, 14H, H9 – H15), 0.88 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, H16).
 ^{13}C -NMR (101 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 170.38 (C=O), 170.21 (C=O), 170.10 (C=O), 95.28 (C1'), 86.63 (C3), 84.15 (C2), 80.30 (C4), 76.15 (C5), 73.47 (C1), 71.23 (C6), 70.71 (C2'), 69.98 (C7), 69.57 (C4'), 69.46 (C3'), 58.86 (C5'), 32.04 – 22.82 (C8 – C15), 20.92 (OAc), 20.86 (OAc), 20.86 (OAc), 14.25 (C16).

***O*-(2-(Dodecyloxy)-5-isosorbidyloxy)-2,3,4-tri-*O*-acetyl- α -D-xylopyranosid (9c)**

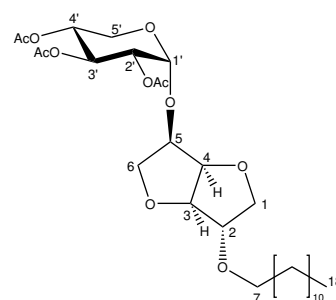
$\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}_{11}$, 572.69 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

200 mg (0.628 mmol) Tetraacetyl- α -D-xylose wurde mittels AAV-6 mit 138 mg (0.439 mmol) Isosorbidmonoalkylether glycosyliert. Ausbeute: 64 mg (0.11 mmol, 25 %) farbloser Feststoff. R_f -Wert: 0.56.

ESI-MS: $m/z = 595.31$ ($\text{M} + \text{Na}$) $^{+}$.

^1H -NMR (400 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 5.49 (dd, $J = 9.8, 9.8$ Hz, 1H, H3'), 5.23 (d, $J = 3.6$ Hz, 1H, H1'), 4.96 (ddd, $J = 10.6, 9.6, 5.9$ Hz, 1H, H4'), 4.82 (dd, $J = 10.2, 3.7$ Hz, 1H, H2'), 4.64 (dd, $J = 5.0, 5.0$ Hz, 1H, H4), 4.42 (d, $J = 4.9$ Hz, 1H, H3), 4.25 (q, $J = 5.6$ Hz, 1H, H5), 3.96 – 3.92 (m, 2H, H1a, H2), 3.90 – 3.86 (m, 1H, H1b), 3.80 (ddd, $J = 9.5, 5.9, 5.5$ Hz, 2H, H6), 3.80 (dd, $J = 11.0, 5.9$ Hz, 1H, H5'a), 3.57 (dd, $J = 10.8, 10.8$ Hz, 1H, H5'b), 3.51 – 3.40 (m, 2H, H7), 2.07 (s, 3H, OAc), 2.03 (s, 3H, OAc), 2.03 (s, 3H, OAc), 1.58 – 1.53 (m, 2H, H8), 1.31 – 1.22 (m, 18H, H9 – H17), 0.88 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, H18).

^{13}C -NMR (101 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 170.37 (C=O), 170.21 (C=O), 170.11 (C=O), 95.26 (C1'), 86.62 (C3), 84.13 (C2), 80.30 (C4), 76.11 (C5), 73.46 (C1), 71.25 (C6), 70.69 (C2'), 69.97 (C7), 69.57 (C4'), 69.44 (C3'), 58.84 (C5'), 32.07 – 22.84 (C8 – C17), 20.93 (OAc), 20.87 (OAc), 20.87 (OAc), 14.26 (C18).



O-(2-(Tetradecyloxy)-5-isosorbidyloxy)-2,3,4-tri-O-acetyl- α -D-xylopyranosid (9d)

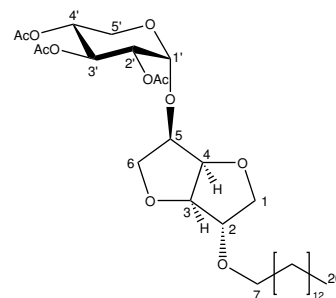
$C_{31}H_{52}O_{11}$, 600.35 g·mol⁻¹

203 mg (0.638 mmol) Tetraacetyl- α -D-xylose wurde mittels AAV-6 mit 205 mg (0.599 mmol) Isosorbidmonoalkylether glycosyliert. Ausbeute: 38 mg (0.063 mmol, 11 %) farbloser, glasartiger Feststoff. R_f -Wert: 0.47.

ESI-MS: $m/z = 618.38$ ($M + Na$)⁺.

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 5.49 (dd, $J = 9.8, 9.8$ Hz, 1H, H3'), 5.23 (d, $J = 3.6$ Hz, 1H, H1'), 4.96 (ddd, $J = 10.6, 9.5, 5.9$ Hz, 1H, H4'), 4.82 (dd, $J = 10.2, 3.6$ Hz, 1H, H2'), 4.64 (dd, $J = 5.1, 5.1$ Hz, 1H, H4), 4.42 (d, $J = 4.9$ Hz, 1H, H3), 4.25 (q, $J = 5.6$ Hz, 1H, H5), 3.95 – 3.91 (m, 2H, H1a, H2), 3.90 – 3.86 (m, 1H, H1b), 3.80 (ddd, $J = 9.6, 6.0, 5.5$ Hz, 2H, H6), 3.80 (dd, $J = 11.6, 6.0$ Hz, 1H, H5'a), 3.57 (dd, $J = 10.8, 10.8$ Hz, 1H, H5'b), 3.50 – 3.42 (m, 2H, H7), 2.07 (s, 3H, OAc), 2.03 (s, 3H, OAc), 2.03 (s, 3H, OAc), 1.60 – 1.51 (m, 2H, H8), 1.33 – 1.22 (m, 22H, H9 – H19), 0.88 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, H20).

¹³C-NMR (101 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 170.38 (C=O), 170.21 (C=O), 170.11 (C=O), 95.26 (C1'), 86.61 (C3), 84.13 (C2), 80.30 (C4), 76.10 (C5), 73.45 (C1), 71.25 (C6), 70.69 (C2'), 69.97 (C7), 69.56 (C4'), 69.43 (C3'), 58.84 (C5'), 32.07 – 22.84 (C8 – C19), 20.93 (OAc), 20.87 (OAc), 20.87 (OAc), 14.27 (C20).

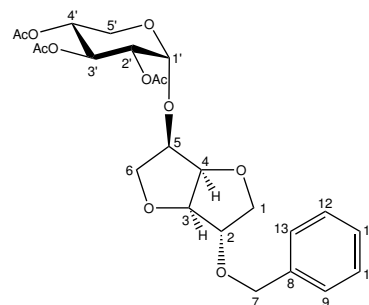
**O-(2-(Benzyloxy)-5-isosorbidyloxy)-2,3,4-tri-O-acetyl- α -D-xylopyranosid (9e)**

$C_{24}H_{30}O_{11}$, 494.49 g·mol⁻¹

200 mg (0.628 mmol) Tetraacetyl- α -D-xylose wurde mittels AAV-6 mit 183 mg (0.775 mmol) Isosorbidmonobenzyloxy glycosyliert. Ausbeute: 116 mg (0.235 mmol, 37.4 %) farblose, sirupöse Flüssigkeit. Laufmittel der Säulenchromatographie: PE/EE 1:1. R_f -Wert: 0.45.

ESI-MS: $m/z = 512.21$ ($M + NH_4$)⁺, 517.17 ($M + Na$)⁺.

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 7.37 – 7.27 (m, 5H, HAr), 5.48 (dd, $J = 9.8, 9.8$ Hz, 1H, H3'), 5.23 (d, $J = 3.6$ Hz, 1H, H1'), 5.02 – 4.92 (m, 1H, H4'), 4.82 (dd, $J = 10.2, 3.7$ Hz, 1H, H2'), 4.68 (dd, $J = 5.0, 5.0$ Hz, 1H, H4), 4.57 (d, $J = 5.1$ Hz, 2H, H7), 4.50 (d, $J = 4.9$ Hz, 1H, H3), 4.26 (q, $J = 5.6$ Hz, 1H, H5), 4.07 (t, $J = 2.4$ Hz, 1H, H2), 3.95 (d, $J = 2.6$ Hz, 2H, H1), 3.80 (qd, $J = 9.7,$



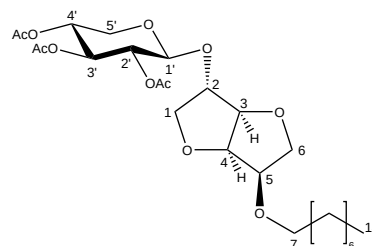
5.8 Hz, 3H, H6, H5'a), 3.57 (dd, $J = 10.7, 10.7$ Hz, 1H, H5'b), 2.07 (s, 3H, OAc), 2.03 (s, 3H, OAc), 2.03 (s, 3H, OAc).

^{13}C -NMR (101 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 170.40 (C=O), 170.22 (C=O), 170.12 (C=O), 137.71 (C8), 128.65 (C10, C12), 128.02 (C11), 127.87 (C9, C13), 95.27 (C1'), 86.60 (C3), 83.54 (C2), 80.41 (C4), 76.10 (C5), 73.36 (C1), 71.60 (C7), 71.28 (C6), 70.69 (C2'), 69.53 (C4'), 69.38 (C3'), 58.84 (C5'), 20.94 (OAc), 20.87 (OAc), 20.87 (OAc).

***O*-(5-(Octyloxy)-2-isosorbidyloxy)-2,3,4-tri-*O*-acetyl- β -D-xylopyranosid (9f)**

$\text{C}_{31}\text{H}_{52}\text{O}_{11}$, 516.58 g·mol $^{-1}$

200 mg (0.628 mmol) Tetraacetyl- α -D-xylose wurde mittels AAV-6 mit 197 mg (0.763 mmol) Isosorbidmonalkylether glycosyliert. Ausbeute: 171 mg (0.331 mmol, 52.7 %) farblose sirupöse Flüssigkeit. Laufmittel der Säulenchromatographie: PE/EE 1:1. R_f -Wert: 0.50.



ESI-MS: $m/z = 534.29$ ($M + \text{NH}_4$) $^+$, 539.25 ($M + \text{Na}$) $^+$, 1055.50 ($2M + \text{Na}$) $^+$.

^1H -NMR (400 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 5.14 (dd, $J = 8.6, 8.6$ Hz, 1H, H3'), 4.94 (dt, $J = 8.7, 5.1$ Hz, 1H, H4'), 4.89 (dd, $J = 8.6, 6.7$ Hz, 1H, H2'), 4.61 (d, $J = 6.8$ Hz, 1H, H1'), 4.56 (dd, $J = 4.3, 4.3$ Hz, 1H, H4), 4.42 (d, $J = 4.3$ Hz, 1H, H3), 4.26 (bs, 1H, H2), 4.11 (dd, $J = 11.8, 5.1$ Hz, 1H, H5'a), 4.03 (dd, $J = 10.2, 4.3$ Hz, 1H, H1a), 3.99 – 3.89 (m, 3H, H1b, H6a, H5), 3.65 (dt, $J = 9.1, 6.9$ Hz, 1H, H7a), 3.58 (dd, $J = 7.9, 7.9$ Hz, 1H, H6b), 3.43 (dt, $J = 9.1, 6.9$ Hz, 1H, H7b), 3.36 (dd, $J = 11.9, 8.8$ Hz, 1H, H5'b), 2.05 (s, 3H, OAc), 2.04 (s, 3H, OAc), 2.03 (s, 3H, OAc), 1.57 (s, 2H, H8), 1.33 – 1.22 (m, 10H, H9 – H13), 0.88 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, H14).

^{13}C -NMR (101 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 170.23 (C=O), 169.96 (C=O), 169.42 (C=O), 100.29 (C1'), 86.80 (C3), 83.77 (C2), 80.32 (C4, C5), 74.27 (C1), 71.48 (C3'), 71.19 (C7), 70.92 (C2'), 70.06 (C6), 68.84 (C4'), 62.29 (C5'), 32.95 – 22.79 (C8 – C13), 20.87 (OAc), 20.85 (OAc), 14.23 (C14).

***O*-(5-(Decyloxy)-2-isosorbidyloxy)-2,3,4-tri-*O*-acetyl- β -D-xylopyranosid (9g)**

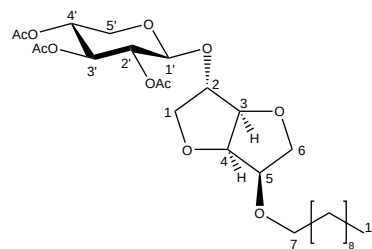
$C_{27}H_{44}O_{11}$, 544.64 g·mol⁻¹

200 mg (0.628 mmol) Tetraacetyl- α -D-xylose wurde mittels AAV-6 mit 205 mg (0.716 mmol) Isosorbidmonoalkylether glycosyliert. Ausbeute: 47 mg (0.086 mmol, 14 %) farblose sirupöse Flüssigkeit. Laufmittel der Säulenchromatographie: PE/EE 2:1. R_f -Wert: 0.33.

ESI-MS: m/z = 562.32 ($M + NH_4$)⁺, 567.28 ($M + Na$)⁺, 1111.56 (2 $M + Na$)⁺.

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] = 5.14 (dd, J = 8.6, 8.6 Hz, 1H, H3'), 4.93 (dt, J = 8.6, 5.1 Hz, 1H, H4'), 4.89 (dd, J = 8.7, 6.8 Hz, 1H, H2'), 4.61 (d, J = 6.8 Hz, 1H, H1'), 4.56 (dd, J = 4.3, 4.3 Hz, 1H, H4), 4.43 (d, J = 4.3 Hz, 1H, H3), 4.24 (bs, 1H, H2), 4.11 (dd, J = 11.8, 5.1 Hz, 1H, H5'a), 4.03 (dd, J = 10.2, 4.4 Hz, 1H, H1a), 3.99 – 3.89 (m, 3H, H1b, H6a, H5), 3.65 (dt, J = 8.9, 6.8 Hz, 1H, H7a), 3.58 (dd, J = 8.0, 8.0 Hz, 1H, H6b), 3.43 (dt, J = 9.0, 6.9 Hz, 1H, H7b), 3.36 (dd, J = 11.9, 8.8 Hz, 1H, H5'b), 2.05 (s, 3H, OAc), 2.04 (s, 3H, OAc), 2.03 (s, 3H, OAc), 1.63 – 1.54 (m, 2H, H8), 1.34 – 1.21 (m, 14H, H9 – H15), 0.88 (t, J = 6.9 Hz, 3H, H16).

¹³C-NMR (101 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] = 170.23 (C=O), 169.95 (C=O), 169.42 (C=O), 100.30 (C1'), 86.81 (C3), 83.78 (C2), 80.32 (C4, C5), 74.28 (C1), 71.49 (C3'), 71.20 (C7), 70.93 (C2'), 70.07 (C6), 68.85 (C4'), 62.29 (C5'), 32.04 – 22.82 (C8 – C15), 20.87 (OAc), 20.85 (OAc), 20.85 (OAc), 14.26 (C16).

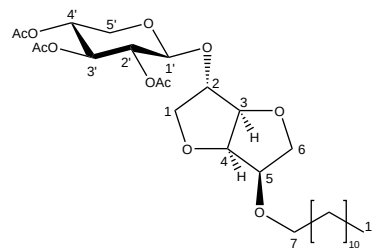
***O*-(5-(Dodecyloxy)-2-isosorbidyloxy)-2,3,4-tri-*O*-acetyl- β -D-xylopyranosid (9h)**

$C_{29}H_{48}O_{11}$, 572.69 g·mol⁻¹

204 mg (0.641 mmol) Tetraacetyl- α -D-xylose wurde mittels AAV-6 mit 283 mg (0.900 mmol) Isosorbidmonoalkylether glycosyliert. Ausbeute: 250 mg (0.437 mmol, 68.2 %) farbloses Wachs. Laufmittel der Säulenchromatographie: PE/EE 1:1. R_f -Wert: 0.62.

ESI-MS: m/z = 590.35 ($M + NH_4$)⁺, 595.31 ($M + Na$)⁺, 1167.63 (2 $M + Na$)⁺.

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] = 5.14 (dd, J = 8.6, 8.6 Hz, 1H, H3'), 4.93 (dt, J = 8.6, 5.1 Hz, 1H, H4'), 4.89 (dd, J = 8.7, 6.8 Hz, 1H, H2'), 4.61 (d, J = 6.8 Hz, 1H, H1'), 4.56 (dd, J = 4.3, 4.3 Hz, 1H, H4), 4.43 (d, J = 4.2 Hz, 1H, H3), 4.24 (bs, 1H, H2), 4.11 (dd, J = 11.9, 5.1 Hz, 1H, H5'a), 4.03 (dd, J = 10.2, 4.4 Hz, 1H, H1a), 3.98



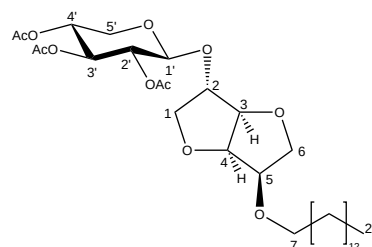
– 3.89 (m, 3H, H1b, H6a, H5), 3.65 (dt, $J = 9.0, 6.8$ Hz, 1H, H7a), 3.58 (dd, $J = 8.1, 8.1$ Hz, 1H, H6b), 3.43 (dt, $J = 9.0, 6.9$ Hz, 1H, H7b), 3.36 (dd, $J = 11.9, 8.8$ Hz, 1H, H5'b), 2.05 (s, 3H, OAc), 2.04 (s, 3H, OAc), 2.03 (s, 3H, OAc), 1.63 – 1.54 (m, 2H, H8), 1.35 – 1.22 (m, 14H, H9 – H17), 0.88 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, H18).

^{13}C -NMR (101 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 170.24 (C=O), 169.96 (C=O), 169.42 (C=O), 100.29 (C1'), 86.80 (C3), 83.77 (C2), 80.31 (C4, C5), 74.27 (C1), 71.47 (C3'), 71.20 (C7), 70.91 (C2'), 70.05 (C6), 68.83 (C4'), 62.28 (C5'), 32.06 – 22.83 (C8 – C17), 20.88 (OAc), 20.85 (OAc), 20.85 (OAc), 14.27 (C18).

***O*-(5-(Tetradecyloxy)-2-isosorbidyloxy)-2,3,4-tri-*O*-acetyl- β -D-xylopyranosid (9i)**

$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_{11}$, 600.75 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

200 mg (0.628 mmol) Tetraacetyl- α -D-xylose wurde mittels AAV-6 mit 234 mg (0.755 mmol) Isosorbidmonoalkylether glycosyliert. Ausbeute: 199 mg (0.331 mmol, 84.9 %) farbloses Wachs. Laufmittel der Säulenchromatographie: PE/EE 1:1. R_f -Wert: 0.54.



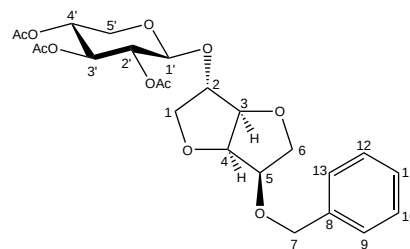
ESI-MS: $m/z = 618.39$ ($\text{M} + \text{NH}_4$) $^+$, 623.34 ($\text{M} + \text{Na}$) $^+$.

^1H -NMR (400 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 5.14 (dd, $J = 8.6, 8.6$ Hz, 1H, H3'), 4.94 (dt, $J = 8.6, 5.0$ Hz, 1H, H4'), 4.89 (dd, $J = 8.7, 6.8$ Hz, 1H, H2'), 4.61 (d, $J = 6.8$ Hz, 1H, H1'), 4.56 (dd, $J = 4.2, 4.2$ Hz, 1H, H4), 4.43 (d, $J = 4.3$ Hz, 1H, H3), 4.26 (s, 1H, H2), 4.11 (dd, $J = 11.8, 5.1$ Hz, 1H, H5'a), 4.03 (dd, $J = 10.2, 4.3$ Hz, 1H, H1a), 3.99 – 3.89 (m, 3H, H1b, H6a, H5), 3.65 (dt, $J = 9.0, 6.9$ Hz, 1H, H7a), 3.58 (dd, $J = 7.7, 7.7$ Hz, 1H, H6b), 3.43 (dt, $J = 9.0, 6.9$ Hz, 1H, H7b), 3.36 (dd, $J = 11.8, 8.8$ Hz, 1H, H5'b), 2.05 (s, 3H, OAc), 2.04 (s, 3H, OAc), 2.03 (s, 3H, OAc), 1.58 (s, 2H, H8), 1.30 – 1.22 (m, 22H, H9 – H19), 0.88 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H, H20).

^{13}C -NMR (101 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 170.25 (C=O), 169.97 (C=O), 169.43 (C=O), 100.27 (C1'), 86.78 (C3), 83.76 (C2), 80.30 (C4, C5), 74.27 (C1), 71.46 (C3'), 71.20 (C7), 70.89 (C2'), 70.03 (C6), 68.82 (C4'), 62.27 (C5'), 32.07 – 22.84 (C8 – C19), 20.88 (OAc), 20.86 (OAc), 14.27 (C20).

O-(5-(Benzyloxy)-2-isosorbidyloxy)-2,3,4-tri-O-acetyl-β-D-xylopyranosid (9j)C₂₄H₃₀O₁₁, 494.49 g·mol⁻¹

188 mg (0.591 mmol) Tetraacetyl-α-D-xylose wurde mittels AAV-6 mit 170 mg (0.720 mmol) Isosorbidmonoalkylether glycosyliert. Ausbeute: 102 mg (0.206 mmol, 34.9 %) farbloser Feststoff. Laufmittel der Säulenchromatographie: PE/EE 3:2. R_f-Wert: 0.51.

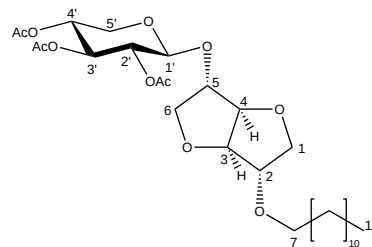
ESI-MS: m/z = 512.21 (M + NH₄)⁺, 517.17 (M + Na)⁺.

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 7.37 – 7.28 (m, 5H, HAr), 5.14 (dd, J = 8.6, 8.6 Hz, 1H, H3'), 4.94 (dt, J = 8.6, 5.1 Hz, 1H, H4'), 4.89 (dd, J = 8.7, 6.8 Hz, 1H, H2'), 4.76 (d, J = 11.9 Hz, 1H, H7a), 4.61 (d, J = 6.8 Hz, 1H, H1'), 4.59 (dd, J = 4.5, 4.5 Hz, 1H, H4), 4.55 (d, J = 11.8 Hz, 1H, H7b), 4.42 (d, J = 4.4 Hz, 1H, H3), 4.27 (bs, 1H, H2), 4.12 (dd, J = 11.8, 5.1 Hz, 1H, H5'a), 4.07 – 3.99 (m, 3H, H1, H5), 3.85 (dd, J = 8.8, 6.7 Hz, 1H, H6a), 3.62 (dd, J = 8.3, 8.3 Hz, 1H, H6b), 3.36 (dd, J = 11.9, 8.8 Hz, 1H, H5'b), 2.04 (s, 3H, OAc), 2.04 (s, 3H, OAc), 2.03 (s, 3H, OAc)..

¹³C-NMR (101 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 170.24 (C=O), 169.97 (C=O), 169.43 (C=O), 137.81 (C8), 128.64 (C10, C12), 128.14 (C11), 128.10 (C9, C13), 100.31 (C1'), 86.78 (C3), 83.73 (C2), 80.38 (C4), 79.11 (C5), 74.32 (C1), 72.61 (C7), 71.49 (C3'), 70.92 (C2'), 70.26 (C6), 68.83 (C4'), 62.30 (C5'), 20.88 (OAc), 20.86 (OAc), 20.85 (OAc).

O-(2-(Dodecyloxy)-5-isoididyloxy)-2,3,4-tri-O-acetyl-β-D-xylopyranosid (10)C₂₉H₄₈O₁₁, 572.69 g·mol⁻¹

125 mg (0.393 mmol) Tetraacetyl-α-D-xylose wurde mittels AAV-6 mit 140 mg (0.445 mmol) Isoididmonoalkylether glycosyliert. Säulenchromatographische Trennung mittels Flaschchromatographie (PE → EE 20 %) ergab eine Ausbeute von 152 mg (0.265 mmol, 67.4 %) eines farblosen Feststoffes. R_f-Wert: 0.42 (PE/EE 2:1).

ESI-MS: m/z = 590.36 (M + NH₄)⁺, 595.31 (M + Na)⁺, 1167.64 (2M + Na)⁺.

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 5.16 (dd, J = 8.8, 8.8 Hz, 1H, H3'), 4.96 (dt, J = 9.0, 5.3 Hz, 1H, H4'), 4.90 (dd, J = 8.9, 7.1 Hz, 1H, H2'), 4.61 (d, J = 7.1 Hz, 1H, H1'), 4.50 (dd, J = 4.1, 4.1 Hz, 1H, H4), 4.49 (dd, J = 4.1 Hz, 1H, H3), 4.27 – 4.25 (m, 1H, H5), 4.11 (dd, J = 11.8, 5.2 Hz, 1H, H5'a), 3.93 – 3.90 (m, 1H, H2), 3.91 – 3.87 (m, 2H, H6), 3.86 (dd, J = 9.9, 1.5 Hz, 1H, H1a), 3.80 (dd, J = 9.9, 4.0 Hz, 1H, H1b),

3.51 – 3.42 (m, 2H, H7), 3.35 (dd, $J = 11.8, 9.1$ Hz, 1H, H5'b), 2.06 (s, 3H, OAc), 2.04 (s, 3H, OAc), 2.03 (s, 3H, OAc), 1.57 – 1.51 (m, 2H, H8), 1.33 – 1.23 (m, 18H, H9 – H17), 0.88 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H, H18).

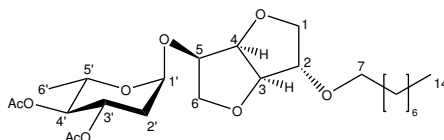
^{13}C -NMR (101 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 100.47 (C1'), 85.89 – 85.60 (C3, C4), 83.43 (C2), 82.88 (C5), 72.99 (C6), 72.54 (C1), 71.73 (C3'), 71.00 (C2'), 70.13 (C7), 68.94 (C4'), 62.49 (C5'), 32.07 – 22.84 (C8 – C17), 20.86 (OAc), 20.85 (OAc), 20.80 (OAc), 14.26 (C18).

9.5.8 Peracetylierte 2-Desoxyrhamnoside

O-(2-(Octyloxy)-5-isosorbidyloxy)-2-desoxy-3,4-di-*O*-acetyl- α -L-rhamnopyranosid (11a)

$\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_9$, 472.58 g·mol $^{-1}$

110 mg (0.513 mmol) Tetraacetyl-L-rhamnose wurden mittels AAV-5 mit 156 mg (0.545 mmol) Isosorbidmonoalkylether glycosyliert. Säulenchromatographische Trennung mittels Flashchromatographie



(Laufmittel: PE → EE 20 %) ergab eine Ausbeute von 83 mg (0.18 mmol, 35 %) einer farblosen sirupösen Flüssigkeit. R_f -Wert: 0.30 (PE/EE 4:1).

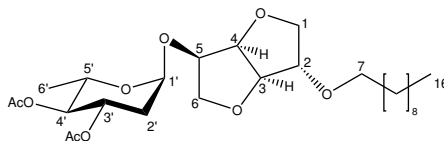
ESI-MS: $m/z = 495.25$ ($M + \text{Na}^+$), 967.52 ($2M + \text{Na}^+$).

^1H -NMR (400 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 5.30 (ddd, $J = 11.5, 9.5, 5.4$ Hz, 1H, H3'), 4.93 (d, $J = 3.3$ Hz, 1H, H1'), 4.74 (dd, $J = 9.7, 9.7$ Hz, 1H, H4'), 4.53 (dd, $J = 4.2, 4.2$ Hz, 1H, H4), 4.48 (d, $J = 4.1$ Hz, 1H, H3), 4.24 (dq, $J = 9.9, 6.2$ Hz, 1H, H5'), 4.10 (ddd, $J = 8.7, 6.9, 4.4$ Hz, 1H, H5), 3.97 (dd, $J = 10.1, 4.5$ Hz, 1H, H1a), 3.94 – 3.91 (m, 2H, H1b, H2), 3.90 (dd, $J = 8.5, 6.9$ Hz, 1H, H6a), 3.57 (dd, $J = 8.6, 8.6$ Hz, 1H, H6b), 3.46 (dt, $J = 6.6, 0.9$ Hz, 2H, H7), 2.28 (ddd, $J = 13.0, 5.3, 1.3$ Hz, 1H, H2'eq), 2.04 (s, 3H, OAc), 2.00 (s, 3H, OAc), 1.79 (ddd, $J = 13.0, 11.7, 3.9$ Hz, 1H, H2'ax), 1.64 – 1.51 (m, 2H, H8), 1.35 – 1.21 (m, 10H, H9 – H13), 1.16 (d, $J = 6.2$ Hz, 3H, H6'), 0.88 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H, H14).

^{13}C -NMR (101 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 170.49 (C=O), 170.33 (C=O), 98.00 (C1'), 86.46 (C3), 84.67 (C2), 81.21 (C4), 79.40 (C5), 74.86 (C4'), 73.72 (C1), 70.03 (C7), 68.97 (C3'), 68.79 (C6), 66.28 (C5'), 35.48 (C2'), 31.95 – 22.79 (C8 – C13), 21.16 (OAc), 21.02 (OAc), 17.68 (C6'), 14.23 (C14).

***O*-(2-(Decyloxy)-5-isosorbidyloxy)-2-desoxy-3,4-di-*O*-acetyl- α -L-rhamnopyranosid (11b)** $C_{26}H_{44}O_9$, 500.63 g·mol⁻¹

100 mg (0.467 mmol) Tetraacetyl-L-rhamnose wurden mittels AAV-5 mit 165 mg (0.576 mmol) Isosorbidmonoalkylether glycosyliert. Säulenchromatographische Trennung mittels Flashchromatographie



(Laufmittel: PE $\rightarrow$ EE 20 %) ergab eine Ausbeute von 77 mg (0.15 mmol, 32 %) einer farblosen sirupösen Flüssigkeit. R_f -Wert: 0.20 (PE/EE 4:1).

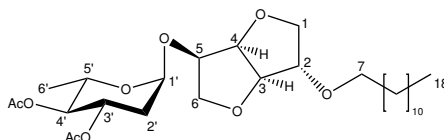
ESI-MS: m/z = 518.33 ($M + NH_4$)⁺, 523.29 ($M + Na$)⁺, 1023.59 ($2M + Na$)⁺.

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 5.30 (ddd, J = 11.6, 9.5, 5.4 Hz, 1H, H3'), 4.94 (d, J = 3.3 Hz, 1H, H1'), 4.74 (dd, J = 9.7, 9.7 Hz, 1H, H4'), 4.53 (dd, J = 4.2, 4.2 Hz, 1H, H4), 4.48 (d, J = 4.0 Hz, 1H, H3), 4.24 (dq, J = 9.9, 6.2 Hz, 1H, H5'), 4.10 (ddd, J = 8.7, 6.9, 4.4 Hz, 1H, H5), 3.97 (dd, J = 10.0, 4.5 Hz, 1H, H1a), 3.94 – 3.82 (m, 3H, H1b, H2, H6a), 3.57 (dd, J = 8.6, 8.6 Hz, 1H, H6b), 3.47 (dt, J = 6.5, 0.9 Hz, 2H, H7), 2.28 (ddd, J = 12.7, 5.5, 1.1 Hz, 1H, H2'eq), 2.05 (s, 3H, OAc), 2.00 (s, 3H, OAc), 1.79 (ddd, J = 12.9, 11.6, 3.9 Hz, 1H, H2'ax), 1.59 – 1.51 (m, 2H, H8), 1.34 – 1.21 (m, 14H, H9 – H15), 1.16 (d, J = 6.2 Hz, 3H, H6'), 0.88 (t, J = 6.9 Hz, 3H, H16).

¹³C-NMR (101 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 170.49 (C=O), 170.33 (C=O), 98.01 (C1'), 86.47 (C3), 84.68 (C2), 81.21 (C4), 79.41 (C5), 74.87 (C4'), 73.73 (C1), 70.05 (C7), 69.19 (C3'), 68.80 (C6), 66.28 (C5'), 35.48 (C2'), 32.04 – 22.83 (C8 – C15), 21.17 (OAc), 21.02 (OAc), 17.69 (C6'), 14.26 (C16).

***O*-(2-(Dodecyloxy)-5-isosorbidyloxy)-2-desoxy-3,4-di-*O*-acetyl- α -L-rhamnopyranosid (11c)** $C_{28}H_{48}O_9$, 528.68 g·mol⁻¹

115 mg (0.537 mmol) Tetraacetyl-L-rhamnose wurden mittels AAV-5 mit 230 mg (0.576 mmol) Isosorbidmonoalkylether glycosyliert. Säulenchromatographische Trennung mittels Flashchromatographie



(Laufmittel: PE $\rightarrow$ EE 38 %) ergab eine Ausbeute von 120 mg (0.227 mmol, 42.3 %) einer farblosen sirupösen Flüssigkeit. R_f -Wert: 0.20 (PE/EE 4:1).

ESI-MS: m/z = 546.63 ($M + NH_4$)⁺, 551.32 ($M + Na$)⁺, 1079.65 ($2M + Na$)⁺.

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 5.30 (ddd, J = 11.6, 9.4, 5.4 Hz, 1H, H3'),

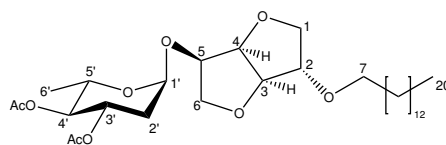
4.93 (d, $J = 3.7$ Hz, 1H, H1'), 4.74 (dd, $J = 9.7, 9.7$ Hz, 1H, H4'), 4.53 (dd, $J = 4.2, 4.2$ Hz, 1H, H4), 4.48 (d, $J = 4.1$ Hz, 1H, H3), 4.24 (dq, $J = 10.0, 6.2$ Hz, 1H, H5'), 4.10 (ddd, $J = 8.7, 6.8, 4.3$ Hz, 1H, H5), 3.97 (dd, $J = 10.1, 4.4$ Hz, 1H, H1a), 3.94 – 3.82 (m, 3H, H1b, H2, H6a), 3.57 (dd, $J = 8.5, 8.5$ Hz, 1H, H6b), 3.47 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H, H7), 2.28 (ddd, $J = 12.9, 5.4, 1.3$ Hz, 1H, H2'eq), 2.05 (s, 3H, OAc), 2.00 (s, 3H, OAc), 1.79 (ddd, $J = 13.0, 11.6, 3.9$ Hz, 1H, H2'ax), 1.62 – 1.51 (m, 2H, H8), 1.34 – 1.20 (m, 14H, H9 – H17), 1.16 (d, $J = 6.2$ Hz, 3H, H6'), 0.88 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H, H18).

^{13}C -NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 170.49 (C=O), 170.34 (C=O), 98.00 (C1'), 86.45 (C3), 84.66 (C2), 81.20 (C4), 79.40 (C5), 74.85 (C4'), 73.72 (C1), 70.04 (C7), 69.18 (C3'), 68.78 (C6), 66.26 (C5'), 35.47 (C2'), 32.06 – 22.83 (C8 – C17), 21.17 (OAc), 21.02 (OAc), 17.68 (C6'), 14.27 (C18).

***O*-(2-(Tetradecyloxy)-5-isosorbidyloxy)-2-desoxy-3,4-di-*O*-acetyl- α -L-rhamnopyranosid (11d)**

$\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{O}_9$, 556.74 g·mol $^{-1}$

130 mg (0.607 mmol) Tetraacetyl-L-rhamnose wurden mittels AAV-5 mit 250 mg (0.730 mmol) Isosorbidmonoalkylether glycosyliert. Säulenchromatographische Trennung mittels Flash Chromatographie



(Laufmittel: Isohexan $\rightarrow$ EE 38 %) ergab eine Ausbeute von 121 mg (0.381 mmol, 62.8 %) eines farblosen wachsartigen Feststoffes. R_f -Wert: 0.21 (PE/EE 4:1).

ESI-MS: $m/z = 574.39$ ($M + \text{NH}_4$) $^+$, 579.35 ($M + \text{Na}$) $^+$, 1135.70 ($2M + \text{Na}$) $^+$.

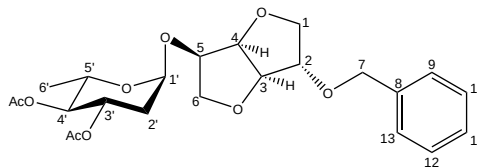
^1H -NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 5.30 (ddd, $J = 11.6, 9.5, 5.4$ Hz, 1H, H3'), 4.93 (d, $J = 3.3$ Hz, 1H, H1'), 4.74 (dd, $J = 9.7, 9.7$ Hz, 1H, H4'), 4.53 (dd, $J = 4.2, 4.2$ Hz, 1H, H4), 4.48 (d, $J = 4.1$ Hz, 1H, H3), 4.24 (dq, $J = 9.9, 6.3$ Hz, 1H, H5'), 4.10 (ddd, $J = 8.6, 6.9, 4.5$ Hz, 1H, H5), 3.97 (dd, $J = 9.9, 4.6$ Hz, 1H, H1a), 3.94 – 3.88 (m, 3H, H1b, H2, H6a), 3.57 (dd, $J = 8.9, 8.9$ Hz, 1H, H6b), 3.46 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H, H7), 2.28 (ddd, $J = 13.1, 5.4, 1.1$ Hz, 1H, H2'eq), 2.05 (s, 3H, OAc), 2.00 (s, 3H, OAc), 1.79 (ddd, $J = 13.0, 11.6, 4.0$ Hz, 1H, H2'ax), 1.60 – 1.50 (m, 2H, H8), 1.33 – 1.21 (m, 22H, H9 – H19), 1.16 (d, $J = 6.2$ Hz, 3H, H6'), 0.88 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H, H20).

^{13}C -NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 170.49 (C=O), 170.34 (C=O), 98.00 (C1'), 98.00 (C1'), 86.46 (C3), 84.67 (C2), 81.21 (C4), 79.38 (C5), 74.86 (C4'), 73.72 (C1), 70.05 (C7), 69.19 (C3'), 68.79 (C6), 66.28 (C5'), 35.47 (C2'), 32.07 – 22.84 (C8 – C19), 21.16 (OAc), 21.02 (OAc), 17.68 (C6'), 14.26 (C20).

***O*-(2-(Benzyloxy)-5-isosorbidyloxy)-2-desoxy-3,4-di-*O*-acetyl- α -L-rhamnopyranosid (11e)**

$C_{23}H_{30}O_9$, 450.48 g·mol⁻¹

135 mg (0.630 mmol) Tetraacetyl-L-rhamnose wurden mittels AAV-5 mit 178 mg (0.753 mmol) Isosorbidmonobenzylether glycosyliert. Säulenchromatographische Trennung mittels Flash Chromatographie



(Laufmittel: Isohexan $\rightarrow$ EE 20 %) ergab eine Ausbeute von 140 mg (0.311 mmol, 49.4 %) einer farblosen sirupösen Flüssigkeit. R_f -Wert: 0.11 (PE/EE 4:1).

ESI-MS: m/z = 468.22 ($M + NH_4$)⁺, 473.18 ($M + Na$)⁺, 923.36 ($2M + Na$)⁺.

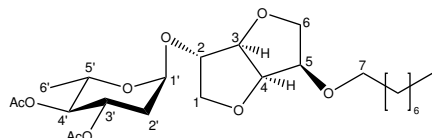
¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 7.37 – 7.27 (m, 5H, HAr), 5.30 (ddd, J = 11.6, 9.5, 5.4 Hz, 1H, H3'), 4.94 (d, J = 3.4 Hz, 1H, H1'), 4.74 (dd, J = 9.7, 9.7 Hz, 1H, H4'), 4.60 – 4.55 (m, 4H, H3, H4, H7), 4.24 (dq, J = 10.0, 6.2 Hz, 1H, H5'), 4.15 – 4.08 (m, 1H, H5), 4.00 (dd, J = 10.0, 2.1 Hz, 1H, H1a), 3.99 (dd, J = 10.2, 4.1 Hz, 1H, H1b), 4.07 – 4.04 (m, 1H, H2), 3.90 (dd, J = 8.4, 6.9 Hz, 1H, H6a), 3.57 (dd, J = 8.6, 8.6 Hz, 1H, H6b), 2.27 (ddd, J = 13.1, 5.4, 1.1 Hz, 1H, H2'eq), 2.05 (s, 3H, OAc), 2.00 (s, 3H, OAc), 1.79 (ddd, J = 12.9, 11.7, 3.9 Hz, 1H, H2'ax), 1.16 (d, J = 6.2 Hz, 3H, H6').

¹³C-NMR (101 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 170.47 (C=O), 170.33 (C=O), 137.80 (C8), 128.64 (C10, C12), 128.00 (C11), 127.84 (C9, C13), 98.02 (C1'), 86.44 (C3), 84.12 (C2), 81.30 (C4), 79.43 (C5), 74.84 (C4'), 73.64 (C1), 71.68 (C7), 69.17 (C3'), 68.83 (C6), 66.29 (C5'), 35.47 (C2'), 21.15 (OAc), 21.01 (OAc), 17.67 (C6').

***O*-(5-(Octyloxy)-2-isosorbidyloxy)-2-desoxy-3,4-di-*O*-acetyl- α -L-rhamnopyranosid (11f)**

$C_{24}H_{40}O_9$, 472.58 g·mol⁻¹

189 mg (0.882 mmol) Tetraacetyl-L-rhamnose wurden mittels AAV-5 mit 291 mg (1.12 mmol) Isosorbidmonoalkylether glycosyliert. Säulenchromatographische Trennung mittels Flash Chromatographie (Lauf-



mittel: Isohexan $\rightarrow$ EE 10 %) ergab eine Ausbeute von 138 mg (0.292 mmol, 33.1 %) einer farblosen sirupösen Flüssigkeit. R_f -Wert: 0.30 (PE/EE 4:1).

ESI-MS: m/z = 495.26 ($M + Na$)⁺, 967.52 ($2M + Na$)⁺.

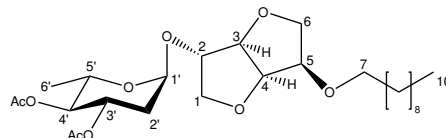
^1H -NMR (500 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 5.22 (ddd, J = 11.6, 9.5, 5.4 Hz, 1H, H3'), 5.01 (d, J = 3.2 Hz, 1H, H1'), 4.73 (dd, J = 9.6, 9.6 Hz, 1H, H4'), 4.63 (dd, J = 4.3, 4.3 Hz, 1H, H4), 4.47 (d, J = 4.2 Hz, 1H, H3), 4.21 (dt, J = 3.8, 2.0 Hz, 1H, H2), 4.01 (dd, J = 10.1, 4.2 Hz, 1H, H1a), 3.98 (ddd, J = 8.0, 6.8, 4.4 Hz, 1H, H5), 3.95 (dd, J = 10.1, 2.3 Hz, 1H, H1b), 3.93 (dd, J = 8.1, 6.9 Hz, 1H, H6a), 3.83 (dq, J = 9.8, 6.3 Hz, 1H, H5'), 3.67 (dt, J = 9.0, 6.8 Hz, 1H, H7a), 3.58 (dd, J = 8.1, 8.1 Hz, 1H, H6b), 3.45 (dt, J = 9.0, 6.9 Hz, 1H, H7b), 2.21 (ddd, J = 13.1, 5.4, 1.1 Hz, 1H, H2'eq), 2.04 (s, 3H, OAc), 2.00 (s, 3H, OAc), 1.80 (ddd, J = 12.8, 11.7, 3.8 Hz, 1H, H2'ax), 1.64 – 1.55 (m, 2H, H8), 1.35 – 1.23 (m, 10H, H9 – H13), 1.16 (d, J = 6.9 Hz, 3H, H6'), 0.88 (t, J = 6.9 Hz, 3H, H14).

^{13}C -NMR (126 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 170.41 (C=O), 170.32 (C=O), 96.80 (C1'), 86.60 (C3), 82.29 (C2), 80.49 – 80.28 (C4, C5), 74.78 (C4'), 74.04 (C1), 71.21 (C7), 69.97 (C6), 68.97 (C3'), 66.28 (C5'), 35.57 (C2'), 31.96 – 22.79 (C8 – C13), 21.15 (OAc), 20.97 (OAc), 17.61 (C6'), 14.24 (C14).

***O*-(5-(Decyloxy)-2-isosorbidyloxy)-2-desoxy-3,4-di-*O*-acetyl- α -L-rhamnopyranosid (11g)**

$\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{O}_9$, 500.63 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

127 mg (0.593 mmol) Tetraacetyl-L-rhamnose wurden mittels AAV-5 mit 214 mg (0.747 mmol) Isosorbid-monoalkylether glycosyliert. Säulenchromatographische Trennung mittels Flash Chromatographie (Lauf-



mittel: Isohexan $\rightarrow$ EE 20 %) ergab eine Ausbeute von 86 mg (0.17 mmol, 29 %) einer farblosen sirupösen Flüssigkeit. R_f -Wert: 0.14 (PE/EE 4:1).

ESI-MS: m/z = 518.34 ($M + \text{NH}_4$) $^+$, 523.29 ($M + \text{Na}$) $^+$, 1023.60 ($2M + \text{Na}$) $^+$.

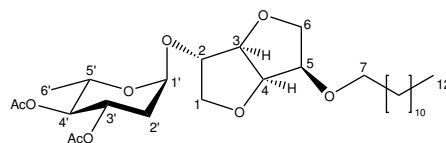
^1H -NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 5.22 (ddd, J = 11.6, 9.5, 5.4 Hz, 1H, H3'), 5.01 (d, J = 3.2 Hz, 1H, H1'), 4.73 (dd, J = 9.6, 9.6 Hz, 1H, H4'), 4.63 (dd, J = 4.3, 4.3 Hz, 1H, H4), 4.47 (d, J = 4.2 Hz, 1H, H3), 4.21 (bs, 1H, H2), 4.01 (dd, J = 10.0, 4.2 Hz, 1H, H1a), 4.01 – 3.92 (m, 2H, H1b, H5), 3.93 (dd, J = 8.4, 6.7 Hz, 1H, H6a), 3.84 (dq, J = 10.0, 6.1 Hz, 1H, H5'), 3.67 (dt, J = 9.1, 6.8 Hz, 1H, H7a), 3.57 (dd, J = 8.0, 8.0 Hz, 1H, H6b), 3.45 (dt, J = 9.0, 6.9 Hz, 1H, H7b), 2.21 (dd, J = 12.2, 5.1 Hz, 1H, H2'eq), 2.04 (s, 3H, OAc), 2.00 (s, 3H, OAc), 1.80 (ddd, J = 12.7, 11.8, 3.7 Hz, 1H, H2'ax), 1.65 – 1.52 (m, 2H, H8), 1.36 – 1.22 (m, 14H, H9 – H15), 1.16 (d, J = 6.3 Hz, 3H, H6'), 0.88 (t, J = 6.8 Hz, 3H, H16).

^{13}C -NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 170.42 (C=O), 170.32 (C=O), 96.80 (C1'), 86.60 (C3), 82.29 (C2), 80.41 – 80.28 (C4, C5), 74.78 (C4'), 74.04 (C1), 71.22 (C7), 69.97 (C6), 68.97 (C3'), 66.28 (C5'), 35.57 (C2'), 32.05 – 22.83 (C8 – C15), 21.16 (OAc), 20.97 (OAc), 17.61 (C6'), 14.24 (C16).

***O*-(5-(Dodecyloxy)-2-isosorbidyloxy)-2-desoxy-3,4-di-*O*-acetyl- α -L-rhamnopyranosid (11h)**

$\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{O}_9$, 528.68 g·mol $^{-1}$

130 mg (0.607 mmol) Tetraacetyl-L-rhamnose wurden mittels AAV-5 mit 250 mg (0.795 mmol) Isosorbid-monoalkylether glycosyliert. Säulenchromatographische Trennung mittels Flash Chromatographie (Lauf-



mittel: Isohexan $\rightarrow$ EE 20 %) ergab eine Ausbeute von 118 mg (0.223 mmol, 36.7 %) einer farblosen Flüssigkeit. R_f -Wert: 0.33 (PE/EE 4:1).

ESI-MS: m/z = 546.37 ($M + \text{NH}_4$) $^+$, 551.32 ($M + \text{Na}$) $^+$, 1079.65 ($2M + \text{Na}$) $^+$.

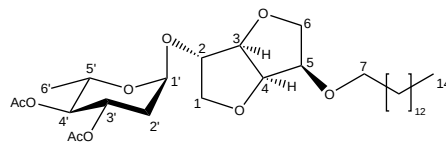
^1H -NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 5.22 (ddd, J = 11.6, 9.5, 5.4 Hz, 1H, H3'), 5.01 (d, J = 3.0 Hz, 1H, H1'), 4.73 (dd, J = 9.6, 9.6 Hz, 1H, H4'), 4.63 (dd, J = 4.3, 4.3 Hz, 1H, H4), 4.47 (d, J = 4.1 Hz, 1H, H3), 4.21 (bs, 1H, H2), 4.01 (dd, J = 10.0, 4.3 Hz, 1H, H1a), 4.00 – 3.93 (m, 2H, H1b, H5), 3.93 (dd, J = 8.0, 6.9 Hz, 1H, H6a), 3.83 (dq, J = 9.8, 6.3 Hz, 1H, H5'), 3.67 (dt, J = 9.1, 6.8 Hz, 1H, H7a), 3.57 (dd, J = 8.0, 8.0 Hz, 1H, H6b), 3.45 (dt, J = 9.0, 6.9 Hz, 1H, H7b), 2.21 (ddd, J = 13.0, 5.3, 1.2 Hz, 1H, H2'eq), 2.04 (s, 3H, OAc), 2.00 (s, 3H, OAc), 1.80 (ddd, J = 12.8, 11.6, 3.8 Hz, 1H, H2'ax), 1.65 – 1.54 (m, 2H, H8), 1.35 – 1.21 (m, 18H, H9 – H17), 1.16 (d, J = 6.3 Hz, 3H, H6'), 0.88 (t, J = 6.9 Hz, 3H, H18).

^{13}C -NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 170.41 (C=O), 170.32 (C=O), 96.79 (C1'), 86.60 (C3), 82.29 (C2), 80.41 – 80.28 (C4, C5), 74.78 (C4'), 74.04 (C1), 71.22 (C7), 69.96 (C6), 68.97 (C3'), 66.28 (C5'), 35.57 (C2'), 32.07 – 22.84 (C8 – C17), 21.16 (OAc), 20.97 (OAc), 17.61 (C6'), 14.24 (C18).

O-(5-(Tetradecyloxy)-2-isosorbidyloxy)-2-desoxy-3,4-di-O-acetyl- α -L-rhamnopyranosid (11i)

$C_{30}H_{52}O_9$, 556.74 g·mol⁻¹

101 mg (0.471 mmol) Tetraacetyl-L-rhamnose wurden mittels AAV-5 mit 200 mg (0.584 mmol) Isosorbidmonoalkylether glycosyliert. Säulenchromatographische Trennung (Laufmittel: PE/EE 4:1) ergab eine



Ausbeute von 142 mg (0.255 mmol, 54.1 %) einer farblosen Flüssigkeit. R_f -Wert: 0.37.

ESI-MS: m/z = 574.40 ($M + NH_4$)⁺, 579.35 ($M + Na$)⁺, 1135.72 ($2M + Na$)⁺.

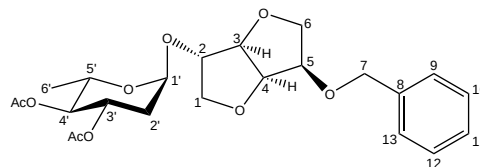
¹H-NMR (600 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 5.22 (ddd, J = 11.6, 9.6, 5.3 Hz, 1H, H3'), 5.01 (d, J = 3.4 Hz, 1H, H1'), 4.73 (dd, J = 9.6, 9.6 Hz, 1H, H4'), 4.63 (dd, J = 4.2, 4.2 Hz, 1H, H4), 4.47 (d, J = 4.2 Hz, 1H, H3), 4.20 (bs, 1H, H2), 4.01 (dd, J = 10.1, 4.2 Hz, 1H, H1a), 3.99 – 3.91 (m, 3H, H1b, H5, H6a), 3.83 (dq, J = 9.7, 6.3 Hz, 1H, H5'), 3.66 (dt, J = 9.1, 6.8 Hz, 1H, H7a), 3.57 (dd, J = 8.3, 8.3 Hz, 1H, H6b), 3.45 (dt, J = 9.0, 6.9 Hz, 1H, H7b), 2.21 (dd, J = 12.8, 5.4 Hz, 1H, H2'eq), 2.04 (s, 3H, OAc), 2.00 (s, 3H, OAc), 1.79 (ddd, J = 12.4, 12.4, 3.8 Hz, 1H, H2'ax), 1.64 – 1.57 (m, 2H, H8), 1.35 – 1.20 (m, 22H, H9 – H19), 1.15 (d, J = 6.3 Hz, 3H, H6'), 0.88 (t, J = 7.0 Hz, 3H, H20).

¹³C-NMR (151 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 170.43 (C=O), 170.33 (C=O), 96.77 (C1'), 86.57 (C3), 82.25 (C2), 80.39 – 80.26 (C4, C5), 74.75 (C4'), 74.03 (C1), 71.22 (C7), 69.94 (C6), 68.96 (C3'), 66.27 (C5'), 35.55 (C2'), 32.07 – 22.84 (C8 – C19), 21.16 (OAc), 20.97 (OAc), 17.60 (C6'), 14.27 (C20).

O-(5-(Benzyloxy)-2-isosorbidyloxy)-2-desoxy-3,4-di-O-acetyl- α -L-rhamnopyranosid (11j)

$C_{23}H_{30}O_9$, 450.48 g·mol⁻¹

138 mg (0.644 mmol) Tetraacetyl-L-rhamnose wurden mittels AAV-5 mit 185 mg (0.783 mmol) Isosorbidmonobenzylether glycosyliert. Säulenchromatographische Trennung mittels Flash Chromatographie



(Laufmittel: Isohexan → EE 38 %) ergab eine Ausbeute von 148 mg (0.329 mmol, 51.1 %) einer farblosen Flüssigkeit. R_f -Wert: 0.10 (PE/EE 4:1).

ESI-MS: m/z = 473.18 ($M + Na$)⁺, 923.36 ($2M + Na$)⁺.

¹H-NMR (500 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 7.39 – 7.28 (m, 5H, HAr), 5.23 (ddd, J = 11.6, 9.5, 5.4 Hz, 1H, H3'), 5.01 (d, J = 3.2 Hz, 1H, H1'), 4.78 (d, J = 11.9 Hz, 1H,

H7a), 4.74 (dd, $J = 9.6, 9.6$ Hz, 1H, H4'), 4.66 (dd, $J = 4.4, 4.4$ Hz, 1H, H4), 4.57 (d, $J = 11.9$ Hz, 1H, H7b), 4.45 (d, $J = 4.3$ Hz, 1H, H3), 4.20 (bs, 1H, H2), 4.06 (ddd, $J = 7.8, 6.8, 4.8$ Hz, 1H, H5), 4.03 (dd, $J = 10.0, 4.2$ Hz, 1H, H1a), 3.98 (dd, $J = 10.0, 2.0$ Hz, 1H, H1b), 3.84 (dq, $J = 9.6, 6.3$ Hz, 1H, H5'), 3.86 (dd, $J = 8.6, 6.8$ Hz, 1H, H6a), 3.61 (dd, $J = 8.4, 8.4$ Hz, 1H, H6b), 2.21 (ddd, $J = 12.8, 5.4, 1.0$ Hz, 1H, H2'eq), 2.05 (s, 3H, OAc), 2.00 (s, 3H, OAc), 1.80 (ddd, $J = 12.8, 11.8, 3.8$ Hz, 1H, H2'ax), 1.16 (d, $J = 6.3$ Hz, 3H, H6').

^{13}C -NMR (126 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 170.41 (C=O), 170.32 (C=O), 137.87 (C8), 128.64 (C10, C12), 128.13 (C11), 128.08 (C9, C13), 96.76 (C1'), 86.57 (C3), 82.20 (C2), 80.32 (C4), 79.18 (C5), 74.79 (C4'), 74.09 (C1), 72.60 (C7), 70.16 (C6), 68.96 (C3'), 66.29 (C5'), 35.56 (C2'), 21.15 (OAc), 20.97 (OAc), 17.61 (C6').

9.5.9 Ungesättigte 2,3-Didesoxyglucoside

2-Octyloxy-5-isosorbidyloxy-4,6-di-*O*-acetyl-2,3-didesoxy- α -D-erythro-hex-2-enopyranosid (12a)

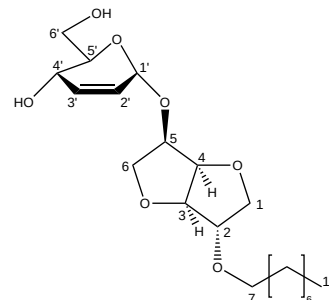
$\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_7$, 386.49 g·mol $^{-1}$

86 mg (0.18 mmol) (**4a**) wurden nach AAV-7 entschützt. Ausbeute: 70 mg (0.18 mmol, 100 %) farblose, feine Nadeln.

ESI-MS: $m/z = 409.22$ ($\text{M} + \text{Na}^+$), 795.45 ($2\text{M} + \text{Na}^+$).

^1H -NMR (400 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 5.96 (dt, $J = 10.1, 1.4$ Hz, 1H, H3'), 5.82 (dt, $J = 10.2, 2.5$ Hz, 1H, H2'), 5.18 (s, 1H, H1'), 4.67 (dd, $J = 4.6, 4.6$ Hz, 1H, H4), 4.46 (d, $J = 4.4$ Hz, 1H, H3), 4.32 (td, $J = 6.8, 4.7$ Hz, 1H, H5), 4.21 (d, $J = 9.3$ Hz, 1H, H4'), 3.97 – 3.89 (m, 4H, H1, H2, H6a), 3.85 (d, $J = 4.1$ Hz, 2H, H6'), 3.71 – 3.62 (m, 2H, H5', H6b), 3.46 (td, $J = 6.7$ Hz, 2.9 Hz, 2H, H7), 1.60 – 1.50 (m, 2H, H8), 1.30 – 1.20 (m, 10H, H9 – H13), 0.87 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H, H14).

^{13}C -NMR (101 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 133.49 (C3'), 126.10 (C2'), 94.27 (C1'), 86.17 (C3), 84.26 (C2), 80.71 (C4), 77.88 (C5), 73.61 (C1), 71.77 (C5'), 70.91 (C6), 70.04 (C7), 64.49 (C4'), 62.94 (C6'), 31.94 – 22.78 (C8 – C13), 14.25 (C14).



2-Decyloxy-5-isosorbidyloxy-4,6-di-*O*-acetyl-2,3-didesoxy- α -D-erythro-hex-2-enopyranosid (12b)

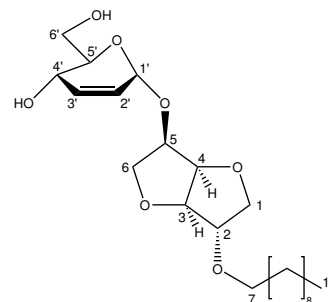
$C_{22}H_{38}O_7$, 414.26 g·mol⁻¹

80 mg (0.16 mmol) (**4a**) wurden nach AAV-7 entschützt. Ausbeute: 64 mg (0.15 mmol, 94 %) farblose, feine Nadeln.

ESI-MS: $m/z = 437.24$ ($M + Na$)⁺.

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 5.96 (dt, $J = 10.1, 1.5$ Hz, 1H, H3'), 5.82 (dt, $J = 10.2, 2.4$ Hz, 1H, H2'), 5.18 (s, 1H, H1'), 4.67 (dd, $J = 4.6, 4.6$ Hz, 1H, H4), 4.46 (d, $J = 4.5$ Hz, 1H, H3), 4.32 (td, $J = 6.8, 4.7$ Hz, 1H, H5), 4.25 – 4.19 (m, 1H, H4'), 3.97 – 3.90 (m, 4H, H1, H2, H6a), 3.85 (d, $J = 4.3$ Hz, 2H, H6'), 3.70 – 3.62 (m, 2H, H5', H6b), 3.50 – 3.42 (m, 2H, H7), 1.58 – 1.50 (m, 2H, H8), 1.34 – 1.21 (m, 14H, H9 – H15), 0.88 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H, H16).

¹³C-NMR (101 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 133.49 (C3'), 126.12 (C2'), 94.27 (C1'), 86.18 (C3), 84.27 (C2), 80.71 (C4), 77.88 (C5), 73.61 (C1), 71.77 (C5'), 70.91 (C6), 70.04 (C7), 64.49 (C4'), 62.94 (C6'), 32.03 – 22.82 (C8 – C15), 14.25 (C16).



2-Dodecyloxy-5-isosorbidyloxy-4,6-di-*O*-acetyl-2,3-dideoxy- α -D-erythro-hex-2-enopyranosid (12c)

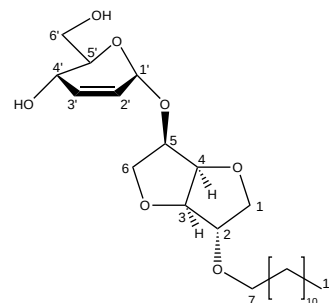
$C_{24}H_{42}O_7$, 442.59 g·mol⁻¹

115 mg (0.218 mmol) (**4c**) wurden nach AAV-7 entschützt. Ausbeute: 83 mg (0.19 mmol, 86 %) farbloser Feststoff.

ESI-MS: $m/z = 465.28$ ($M + Na$)⁺.

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 5.97 (dt, $J = 10.2, 1.5$ Hz, 1H, H3'), 5.83 (dt, $J = 10.2, 2.4$ Hz, 1H, H2'), 5.19 (t, $J = 1.0$ Hz, 1H, H1'), 4.67 (t, $J = 4.6$ Hz, 1H, H4), 4.46 (d, $J = 4.5$ Hz, 1H, H3), 4.32 (td, $J = 6.8, 4.8$ Hz, 1H, H5), 4.28 – 4.19 (m, 1H, H4'), 3.97 – 3.89 (m, 4H, H1, H2, H6a), 3.88 – 3.84 (m, 2H, H6'), 3.72 – 3.65 (m, 2H, H5', H6b), 3.51 – 3.42 (m, 2H, H7), 1.58 – 1.50 (m, 2H, H8), 1.34 – 1.21 (m, 18H, H9 – H17), 0.88 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H, H18).

¹³C-NMR (101 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 133.36 (C3'), 126.24 (C2'), 94.22 (C1'), 86.22 (C3), 84.28 (C2), 80.68 (C4), 77.85 (C5), 73.62 (C1), 71.76 (C5'), 70.93 (C6), 70.04 (C7), 64.54 (C4'), 62.98 (C6'), 32.07 – 22.84 (C8 – C17), 14.27 (C18).



2-Tetradecyloxy-5-isosorbidyloxy-4,6-di-*O*-acetyl-2,3-didesoxy- α -D-*erythro*-hex-2-enopyranosid (12d)

$C_{26}H_{46}O_7$, 470.65 g·mol⁻¹

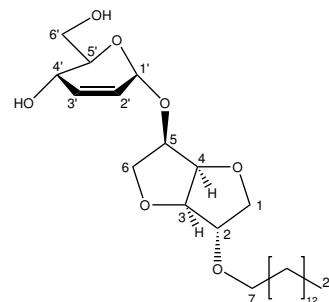
120 mg (0.216 mmol) (**4d**) wurden nach AAV-7 entschützt.

Ausbeute: 44 mg (0.093 mmol, 43 %) farbloser Feststoff.

ESI-MS: $m/z = 493.32$ ($M + Na$)⁺, 963.64 ($2M + Na$)⁺.

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 5.97 (dt, $J = 10.2, 1.5$ Hz, 1H, H3'), 5.83 (dt, $J = 10.2, 2.4$ Hz, 1H, H2'), 5.18 (s, 1H, H1'), 4.67 (dd, $J = 4.6, 4.6$ Hz, 1H, H4), 4.46 (d, $J = 4.5$ Hz, 1H, H3), 4.32 (td, $J = 6.8, 4.7$ Hz, 1H, H5), 4.21 (d, $J = 10.4$ Hz, 1H, H4'), 3.96 – 3.90 (m, 4H, H1, H2, H6a), 3.86 (d, $J = 4.2$ Hz, 2H, H6'), 3.72 – 3.63 (m, 2H, H5', H6b), 3.51 – 3.42 (m, 2H, H7), 1.54 (q, $J = 6.9$ Hz, 2H, H8), 1.35 – 1.19 (m, 22H, H9 – H19), 0.88 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H, H20).

¹³C-NMR (101 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 133.28 (C3'), 126.04 (C2'), 94.10 (C1'), 86.05 (C3), 84.13 (C2), 80.56 (C4), 77.72 (C5), 73.47 (C1), 71.62 (C5'), 70.78 (C6), 69.90 (C7), 64.38 (C4'), 62.83 (C6'), 31.93 – 22.70 (C8 – C19), 14.13 (C20).



2-Benzoyloxy-5-isosorbidyloxy-4,6-di-*O*-acetyl-2,3-dideoxy- α -D-*erythro*-hex-2-enopyranosid (12e)

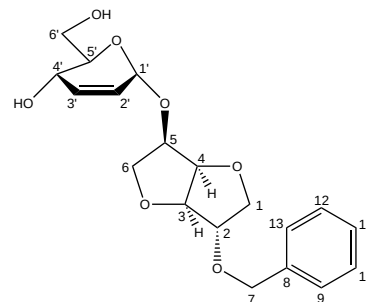
$C_{19}H_{24}O_7$, 364.39 g·mol⁻¹

135 mg (0.301 mmol) (**4e**) wurden nach AAV-7 entschützt.

Ausbeute: 83 mg (0.23 mmol, 76 %) farblose, feine Nadeln.

ESI-MS: $m/z = 387.15$ ($M + Na$)⁺, 751.30 ($2M + Na$)⁺.

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 7.38 – 7.27 (m, 5H, HAr), 5.97 (dt, $J = 10.3, 1.5$ Hz, 1H, H3'), 5.83 (dt, $J = 10.2, 2.4$ Hz, 1H, H2'), 5.19 (s, 1H, H1'), 4.71 (t, $J = 4.6$ Hz, 1H, H4), 4.58 (d, $J = 2.4$ Hz, 2H, H7), 4.54 (d, $J = 4.3$ Hz, 1H, H3), 4.33 (td, $J = 6.8, 4.8$ Hz, 1H, H5), 4.23 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H, H4'), 4.09 – 4.06 (m, 1H, H2), 4.02 (dd, $J = 10.0$ Hz, 1.6 Hz, 1H, H1a), 3.99 – 3.91 (m, 2H, H1b, H6a), 3.86 (s, 2H, H6'), 3.73 – 3.63 (m, 2H, H5', H6b).



^{13}C -NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 137.74 (C8), 133.44 (C3'), 128.65 (C10, C12), 128.03 (C11), 127.86 (C9, C13), 127.17 (C2'), 94.28 (C1'), 86.22 (C3), 83.76 (C2), 80.82 (C4), 77.87 (C5), 73.55 (C1), 71.78 (C5'), 71.68 (C7), 70.98 (C6), 64.54 (C4'), 63.15 (C6').

5-Octyloxy-2-isosorbidyloxy-4,6-di-*O*-acetyl-2,3-didesoxy- α -D-erythro-hex-2-enopyranosid (12f)

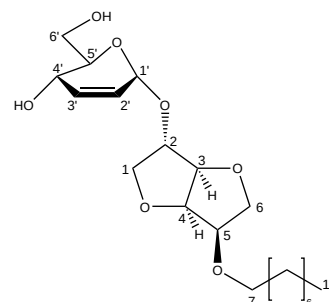
$\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_7$, 386.23 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

80 mg (0.17 mmol) (**4f**) wurden nach AAV-7 entschützt. Ausbeute: 53 mg (0.14 mmol, 82 %) farblose, sirupöse Flüssigkeit.

ESI-MS: m/z = 409.22 ($\text{M} + \text{Na}$) $^+$, 795.45 ($2\text{M} + \text{Na}$) $^+$.

^1H -NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 5.98 (dt, J = 10.3, 1.5 Hz, 1H, H3'), 5.74 (dt, J = 10.1, 2.4 Hz, 1H, H2'), 5.08 (s, 1H, H1'), 4.64 (dd, J = 4.8, 1.8 Hz, 1H, H3), 4.58 (dd, J = 4.5, 4.5 Hz, 1H, H4), 4.25 (td, J = 4.9, 1.8 Hz, 1H, H2), 4.15 – 4.08 (m, 2H, H1a, H4'), 3.99 – 3.90 (m, 3H, H5, H6a, H6'a), 3.83 (dd, J = 9.9, 4.3 Hz, 1H, H1a), 3.80 – 3.71 (m, 2H, H6'b, H5'), 3.68 – 3.60 (m, 2H, H6b, H7a), 3.45 (dt, J = 9.1, 6.8 Hz, 1H, H7b), 1.60 (q, J = 7.0 Hz, 2H, H8), 1.35 – 1.16 (m, 14H, H9 – H13), 0.88 (t, J = 7.0 Hz, 3H, H14).

^{13}C -NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 133.75 (C3'), 126.07 (C2'), 94.51 (C1'), 87.89 (C3), 83.89 (C2), 80.33 (C4), 80.07 (C5), 72.86 (C1), 72.58 (C5'), 71.21 (C7), 69.56 (C6), 64.59 (C4'), 63.30 (C6'), 31.95 – 22.79 (C8 – C13), 14.23 (C14).



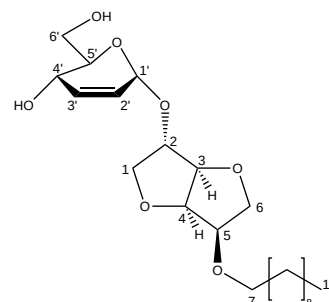
5-Decyloxy-2-isosorbidyloxy-4,6-di-*O*-acetyl-2,3-dideoxy- α -D-erythro-hex-2-enopyranosid (12g)

$\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_7$, 414.54 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

95 mg (0.19 mmol) (**4g**) wurden nach AAV-7 entschützt. Ausbeute: 76 mg (0.18 mmol, 95 %) farblose, sirupöse Flüssigkeit.

ESI-MS: m/z = 437.25 ($\text{M} + \text{Na}$) $^+$, 851.52 ($2\text{M} + \text{Na}$) $^+$.

^1H -NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 5.97 (dt, J = 10.2, 1.5 Hz, 1H, H3'), 5.74 (dt, J = 10.2, 2.4 Hz, 1H, H2'), 5.08 (s, 1H, H1'), 4.64 (dd, J = 4.8, 1.8 Hz, 1H, H3), 4.58 (t, J = 4.5 Hz, 1H, H4), 4.25 (td, J = 4.8, 1.8 Hz, 1H, H2), 4.10



(dd, $J = 9.9, 5.2$ Hz, 2H, H1a, H4'), 3.99 – 3.90 (m, 3H, H5, H6a, H6'a), 3.83 (dd, $J = 10.0, 4.3$ Hz, 1H, H1a), 3.78 (dd, $J = 11.5, 6.3$ Hz, 1H, H6'b), 3.73 (ddd, $J = 9.3, 6.3, 2.9$ Hz, 1H, H5'), 3.64 (dt, $J = 9.2, 6.9$ Hz, 1H, H7a), 3.62 – 3.59 (m, 1H, H6b), 3.44 (dt, $J = 9.1, 6.9$ Hz, 1H, H7b), 2.78 (s, 1H, C4'-OH), 2.00 (d, $J = 21.5$ Hz, 1H, C6'-OH), 1.60 (p, $J = 7.0$ Hz, 2H, H8), 1.36 – 1.19 (m, 14H, H9 – H15), 0.88 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, H16).

^{13}C -NMR (101 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 133.67 (C3'), 125.85 (C2'), 94.37 (C1'), 87.72 (C3), 83.72 (C2), 80.17 (C4), 79.91 (C5), 72.72 (C1), 72.44 (C5'), 71.06 (C7), 69.40 (C6), 64.39 (C4'), 63.12 (C6'), 31.89 – 22.68 (C8 – C13), 14.11 (C14).

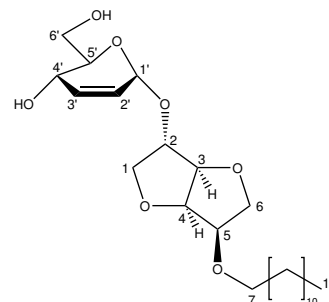
5-Dodecyloxy-2-isosorbidyloxy-4,6-di-*O*-acetyl-2,3-didesoxy- α -D-erythro-hex-2-enopyranosid (12h)

$\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{O}_7$, 442.59 g·mol $^{-1}$

80 mg (0.15 mmol) (**4h**) wurden nach AAV-7 entschützt. Ausbeute: 30 mg (0.068 mmol, 45 %) farblose, sirupöse Flüssigkeit. ESI-MS: $m/z = 465.29$ ($\text{M} + \text{Na}$) $^+$, 907.58 ($2\text{M} + \text{Na}$) $^+$.

^1H -NMR (400 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 5.98 (dt, $J = 10.3, 1.4$ Hz, 1H, H3'), 5.74 (dt, $J = 10.2, 2.2$ Hz, 1H, H2'), 5.08 (s, 1H, H1'), 4.64 (dd, $J = 4.7, 1.7$ Hz, 1H, H3), 4.58 (t, $J = 4.4$ Hz, 1H, H4), 4.27 – 4.20 (m, 1H, H2), 4.10 (dd, $J = 9.9, 5.3$ Hz, 2H, H1a, H4'), 4.00 – 3.89 (m, 3H, H5, H6a, H6'a), 3.82 (dd, $J = 9.9, 4.4$ Hz, 1H, H1b), 3.79 – 3.70 (m, 2H, H6'b, H5'), 3.69 – 3.57 (m, 2H, H7a, H6b), 3.45 (dt, $J = 9.1, 6.9$ Hz, 1H, H7b), 2.63 (bs, 1H, C4'-OH), 1.56 (s, 2H, H8), 1.35 – 1.22 (m, 18H, H9 – H17), 0.88 (t, $J = 6.7$ Hz, 3H, H18).

^{13}C -NMR (101 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 133.73 (C3'), 126.07 (C2'), 94.51 (C1'), 87.90 (C3), 83.91 (C2), 80.29 (C4), 80.04 (C5), 72.83 (C1), 72.59 (C5'), 71.21 (C7), 69.51 (C6), 64.58 (C4'), 63.31 (C6'), 32.06 – 22.84 (C8 – C17), 14.27 (C18).



5-Tetradecyloxy-2-isosorbidyloxy-4,6-di-*O*-acetyl-2,3-didesoxy- α -D-erythro-hex-2-enopyranosid (12i)

$C_{24}H_{42}O_7$, 442.59 g·mol⁻¹

164 mg (0.296 mmol) (**4i**) wurden nach AAV-7 entschützt.

Ausbeute: 127 mg (0.270 mmol, 91.2 %) farbloses Wachs.

ESI-MS: $m/z = 493.31$ ($M + Na$)⁺, 963.64 ($2M + Na$)⁺.

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 5.98 (dt, $J =$

10.2, 1.5 Hz, 1H, H3'), 5.74 (dt, $J = 10.2, 2.4$ Hz, 1H, H2'),

5.08 (s, 1H, H1'), 4.64 (dd, $J = 4.8, 1.8$ Hz, 1H, H3), 4.58 (t,

$J = 4.6$ Hz, 1H, H4), 4.25 (td, $J = 4.8, 1.8$ Hz, 1H, H2), 4.10

(dd, $J = 9.9, 5.3$ Hz, 2H, H1a, H4'), 3.98 – 3.90 (m, 3H, H5, H6a, H6'a), 3.82 (dd, $J =$

10.0, 4.4 Hz, 1H, H1b), 3.78 (dd, $J = 11.6, 6.4$ Hz, 1H, H6'b), 3.73 (ddd, $J = 9.4, 6.3,$

3.0 Hz, 1H, H5'), 3.64 (dt, $J = 9.3, 6.9$ Hz, 1H, H7a), 3.63 – 3.59 (m, 1H, H6b), 3.44

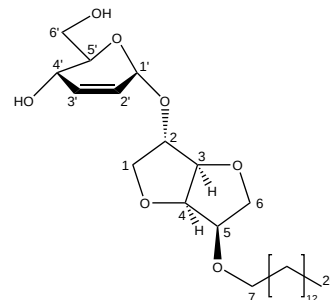
(dt, $J = 9.1, 6.9$ Hz, 1H, H7b), 2.76 (s, 1H, C4'-OH), 1.93 (s, 1H, C6'-OH), 1.60 (p, $J =$

7.0 Hz, 2H, H8), 1.35 – 1.20 (m, 22H, H9 – H19), 0.88 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, H20).

¹³C-NMR (101 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 133.78 (C3'), 126.00 (C2'), 94.51 (C1'),

87.88 (C3), 83.88 (C2), 80.29 (C4), 80.03 (C5), 72.83 (C1), 72.58 (C5'), 71.21 (C7), 69.51

(C6), 64.54 (C4'), 63.28 (C6'), 32.07 – 22.84 (C8 – C19), 14.26 (C20).

**5-Benzoyloxy-2-isosorbidyloxy-4,6-di-*O*-acetyl-2,3-dideoxy- α -D-erythro-hex-2-enopyranosid (12j)**

$C_{19}H_{24}O_7$, 364.39 g·mol⁻¹

160 mg (0.357 mmol) (**4j**) wurden nach AAV-7 entschützt.

Ausbeute: 89 mg (0.24 mmol, 67 %) farblose, opaque, sirupöse Flüssigkeit.

ESI-MS: $m/z = 387.14$ ($M + Na$)⁺, 751.30 ($2M + Na$)⁺.

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 7.37 – 7.27

(m, 5H, HAr), 5.97 (dt, $J = 10.2, 1.5$ Hz, 1H, H3'), 5.74

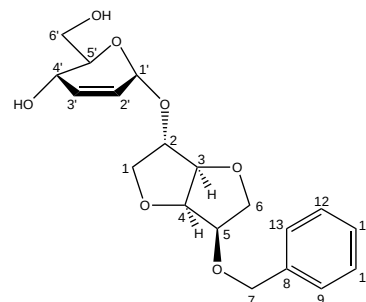
(dt, $J = 10.2, 2.4$ Hz, 1H, H2'), 5.08 (s, 1H, H1'), 4.75 (d,

$J = 11.9$ Hz, 1H, H7a), 4.63 – 4.59 (m, 2H, H3, H4), 4.57 (d, $J = 11.9$ Hz, 1H, H7b),

4.26 (td, $J = 4.6$ Hz, 1H, H2), 4.15 – 4.09 (m, 2H, H1a, H4'), 4.06 – 4.00 (m, 1H, H5'),

3.92 – 3.85 (m, 3H, H6a, H6'a, H1b), 3.80 – 3.70 (m, 2H, H5', H6'b), 3.65 (t, $J = 8.4$ Hz,

1H, H6b), 2.67 (bs, 1H, C4'-OH), 1.89 (d, $J = 6.8$ Hz, 1H, C6'-OH).



^{13}C -NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 137.75 (C8), 133.79 (C3'), 128.64 (C10, C12), 128.14 (C9, C11, C13), 125.99 (C2'), 94.48 (C1'), 87.82 (C3), 83.77 (C2), 80.34 (C4), 78.87 (C5), 72.93 (C1), 72.63 (C7), 72.53 (C5'), 69.70 (C6), 64.52 (C4'), 63.25 (C6').

9.5.10 2-Desoxygalactoside

O-(2-(Octyloxy)-5-isosorbidyloxy)-1,5-anhydro-2-desoxy- α -D-*threo*-2-hexitol (13a)

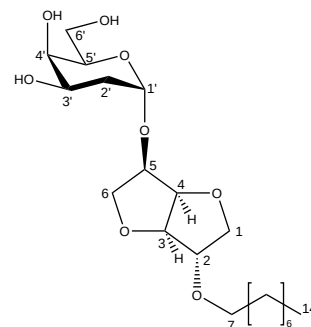
$\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_8$, 404.50 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

85 mg (0.16 mmol) (**5a**) wurden nach AAV-7 entschützt. Die säulenchromatographische Trennung an Kieselgel mittels Flash Chromatographie (Laufmittel: EE/EtOH 10:1) ergibt 32 mg (0.079 mmol, 49 %) eines farblosen Feststoffes. R_f -Wert: 0.22.

ESI-MS: m/z = 427.23 ($\text{M} + \text{Na}$) $^+$, 831.47 ($2\text{M} + \text{Na}$) $^+$.

^1H -NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 5.21 (d, J = 3.0 Hz, 1H, H1'), 4.67 (dd, J = 4.6, 4.6 Hz, 1H, H4), 4.45 (d, J = 4.5 Hz, 1H, H3), 4.26 (td, J = 6.6, 4.8 Hz, 1H, H5), 4.14 – 4.03 (m, 1H, H3'), 3.98 – 3.91 (m, 5H, H1, H2, H4', H6'a), 3.86 (dd, J = 8.9, 6.4 Hz, 2H, H6a, H6'b), 3.74 (t, J = 4.2 Hz, 1H, H5'), 3.64 (dd, J = 8.8, 7.0 Hz, 1H, H6b), 3.46 (dp, J = 6.7, 2.9 Hz, 2H, H7), 2.84 (bs, 1H, OH), 2.19 (bs, 1H, OH), 2.00 (dd, J = 12.9, 6.0 Hz, 1H, H2' $_{eq.}$), 1.94 (ddd, J = 13.1, 11.4, 3.7 Hz, 1H, H2' $_{ax.}$), 1.56 (bs, 2H, H8), 1.36 – 1.21 (m, 10H, H9 – H13), 0.88 (t, J = 6.9 Hz, 3H, H14).

^{13}C -NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 97.63 (C1'), 86.38 (C3), 84.21 (C4'), 80.50 (C4), 76.49 (C5), 73.64 (C1), 70.57 (C6), 70.04 (C7), 69.99 (C2), 69.79 (C5'), 65.38 (C3'), 64.18 (C6'), 32.76 (C2'), 31.96– 22.79 (C8 – C13), 14.24 (C14).



O-(2-(Decyloxy)-5-isosorbidyloxy)-1,5-anhydro-2-desoxy- α -D-threo-2-hexitol (13b)

$C_{22}H_{40}O_8$, 432.55 g·mol⁻¹

155 mg (0.277 mmol) (**5b**) wurden nach AAV-7 entschützt. Die säulenchromatographische Trennung an Kieselgel mittels Flash Chromatographie (Laufmittel: EE/EtOH 10:1) ergibt 73 mg (0.17 mmol, 61 %) eines farblosen Feststoffes. R_f -Wert: 0.33.

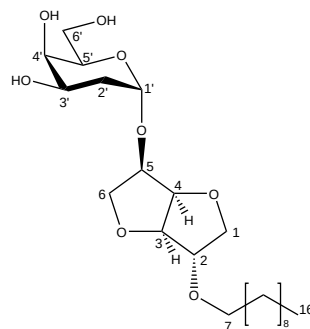
ESI-MS: m/z = 455.26 ($M + Na$)⁺, 887.54 ($2M + Na$)⁺.

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 5.21 (d, J = 5.21

(d, J = 3.0 Hz, 1H, H1'), 4.67 (dd, J = 4.6, 4.6 Hz, 1H, H4),

4.45 (d, J = 4.4 Hz, 1H, H3), 4.26 (td, J = 6.7, 4.7 Hz, 1H, H5), 4.12 – 4.03 (m, 1H, H3'), 3.98 – 3.89 (m, 5H, H1, H2, H4', H6'a), 3.86 (dd, J = 8.8, 6.3 Hz, 2H, H6a, H6'b), 3.74 (t, J = 4.5 Hz, 1H, H5'), 3.64 (dd, J = 8.9, 6.9 Hz, 1H, H6b), 3.46 (dp, J = 6.7, 4.2 Hz, 2H, H7), 2.88 (bs, 1H, OH), 2.26 (bs, 1H, OH), 2.08 (bs, 1H, OH), 2.00 (dd, J = 12.9, 5.5 Hz, 1H, H2'eq.), 1.94 (ddd, J = 13.0, 11.4, 3.6 Hz, 1H, H2'ax.), 1.60 – 1.52 (m, 2H, H8), 1.34 – 1.23 (m, 14H, H9 – H15), 0.88 (t, J = 6.9 Hz, 3H, H16).

¹³C-NMR (101 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 97.88 (C1'), 86.63 (C3), 84.46 (C4'), 80.76 (C4), 76.74 (C5), 73.89 (C1), 70.82 (C6), 70.30 (C7), 70.24 (C2), 70.04 (C5'), 65.63 (C3'), 64.43 (C6'), 32.03 – 22.82 (C2', C8 – C15), 14.51 (C16).

**O-(2-(Dodecyloxy)-5-isosorbidyloxy)-1,5-anhydro-2-desoxy- α -D-threo-2-hexitol (13c)**

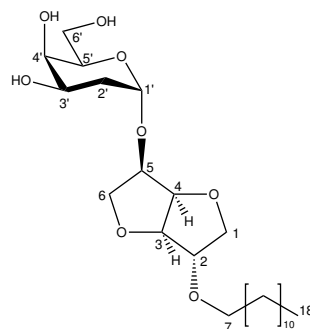
$C_{24}H_{44}O_8$, 460.30 g·mol⁻¹

74 mg (0.16 mmol) (**5c**) wurden nach AAV-7 entschützt. Die säulenchromatographische Trennung an Kieselgel mittels Flash Chromatographie (Laufmittel: EE → Isopropanol) ergibt 49 mg (0.11 mmol, 69 %) eines farblosen Feststoffes. R_f -Wert: 0.16 (Laufmittel: EE/Isopropanol 9:1).

ESI-MS: m/z = 483.30 ($M + Na$)⁺.

¹H-NMR (500 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 5.21 (d, J =

3.1 Hz, 1H, H1'), 4.66 (dd, J = 4.6, 4.6 Hz, 1H, H4), 4.45 (d, J = 4.6 Hz, 1H, H3), 4.26 (td, J = 6.6, 4.8 Hz, 1H, H5), 4.10 – 4.02 (m, 1H, H3'), 3.97 – 3.91 (m, 5H, H1, H2, H4', H6'a), 3.86 (dd, J = 8.9, 6.3 Hz, 2H, H6a, H6'b), 3.74 (t, J = 4.5 Hz, 1H, H5'), 3.64 (dd, J = 8.9, 7.0 Hz, 1H, H6b), 3.46 (dp, J = 6.8, 2.4 Hz, 2H, H7), 2.91 (bs, 1H, OH),



2.30 (bs, 1H, OH), 2.00 (dd, $J = 12.8, 5.6$ Hz, 1H, H2'eq.), 1.93 (ddd, $J = 13.1, 11.5, 3.7$ Hz, 1H, H2'ax.), 1.64 – 1.51 (m, 2H, H8), 1.34 – 1.21 (m, 18H, H9 – H17), 0.88 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, H18).

^{13}C -NMR (126 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 97.64 (C1'), 86.38 (C3), 84.22 (C4'), 80.51 (C4), 76.50 (C5), 73.64 (C1), 70.56 (C6), 70.05 (C7), 69.96 (C2), 69.82 (C5'), 65.37 (C3'), 64.14 (C6'), 32.75 (C2'), 32.06 – 22.83 (C8 – C17), 14.26 (C18).

***O*-(2-(Tetradecyloxy)-5-isosorbidyloxy)-1,5-anhydro-2-desoxy- α -D-threo-2-hexitol (13d)**

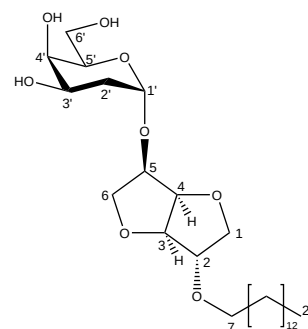
$\text{C}_{26}\text{H}_{48}\text{O}_8$, 488.66 g·mol $^{-1}$

77 mg (0.13 mmol) (**5d**) wurden nach AAV-7 entschützt. Ausbeute: 56 mg (0.44 mmol, 85 %) farbloser Feststoff.

ESI-MS: $m/z = 511.32$ ($M + \text{Na}$) $^+$, 999.66 ($2M + \text{Na}$) $^+$.

^1H -NMR (400 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 5.21 (d, $J = 3.1$ Hz, 1H, H1'), 4.66 (dd, $J = 4.6, 4.6$ Hz, 1H, H4), 4.45 (d, $J = 4.3$ Hz, 1H, H3), 4.26 (td, $J = 6.6, 4.8$ Hz, 1H, H5), 4.07 (ddd, $J = 11.4, 5.5, 3.1$ Hz, 1H, H3'), 3.97 – 3.91 (m, 5H, H1, H2, H4', H6'a), 3.90 – 3.83 (m, 2H, H6'a, H6'b), 3.74 (t, $J = 4.6$ Hz, 1H, H5'), 3.64 (dd, $J = 8.8, 7.0$ Hz, 1H, H6b), 3.50 – 3.42 (m, 2H, H7), 2.00 (dd, $J = 12.7, 5.5$ Hz, 1H, H2'eq.), 1.94 (ddd, $J = 13.0, 11.5, 3.7$ Hz, 1H, H2'ax.), 1.59 – 1.50 (m, 2H, H8), 1.35 – 1.18 (m, 22H, H9 – H19), 0.88 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H, H20).

^{13}C -NMR (101 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 97.64 (C1'), 86.38 (C3), 84.21 (C4'), 80.51 (C4), 76.50 (C5), 73.63 (C1), 70.57 (C6), 70.05 (C7), 69.97 (C2), 69.80 (C5'), 65.37 (C3'), 64.15 (C6'), 32.75 – 22.84 (C2', C8 – C19), 14.51 (C20).



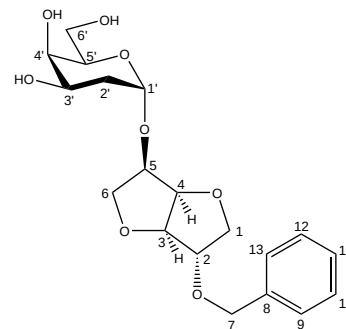
O-(2-(Benzyloxy)-5-isosorbidyloxy)-1,5-anhydro-2-desoxy- α -D-threo-2-hexitol (13e) $C_{19}H_{26}O_8$, 382.41 g·mol⁻¹

61 mg (0.12 mmol) (**5d**) wurden nach AAV-7 entschützt. Ausbeute: 34 mg (0.089 mmol, 74 %) farbloser Feststoff.

ESI-MS: $m/z = 405.15$ ($M + Na$)⁺, 787.31 ($2M + Na$)⁺.

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 7.37 – 7.27 (m, 5H, HAr), 5.21 (d, $J = 3.1$ Hz, 1H, H1'), 4.71 (dd, $J = 4.8$, 4.8 Hz, 1H, H4), 4.58 (dd, $J = 16.8$, 12.0 Hz, 2H, H7), 4.53 (d, $J = 4.5$, 1H, H3), 4.26 (td, $J = 6.5$, 4.7 Hz, 1H, H5), 4.08 – 4.04 (m, 2H, H3', H4'), 4.01 (d, $J = 10.2$, 1H, H1a), 3.97 – 3.92 (m, 3H, H1, H2, H6'a), 3.86 (dd, $J = 8.8$, 6.3 Hz, 2H, H6a, H6'b), 3.73 (t, $J = 4.5$ Hz, 1H, H5'), 3.63 (dd, $J = 8.7$, 7.1 Hz, 1H, H6b), 2.93 (s, 1H, OH), 2.31 (s, 1H, OH), 2.14 (s, 1H, OH), 2.00 (dd, $J = 12.8$, 5.4 Hz, 1H, H2'eq.), 1.94 (ddd, $J = 13.0$, 12.3, 3.7 Hz, 1H, H2'ax.).

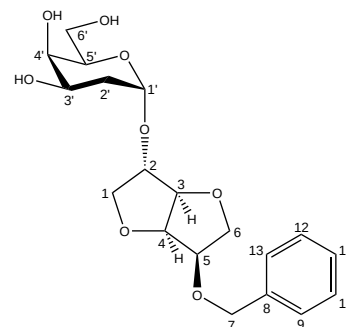
¹³C-NMR (101 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 137.68 (C8), 128.66 (C10, C12), 128.05 (C11), 127.87 (C9, C13), 97.67 (C1'), 86.35 (C3), 83.63 (C4'), 80.62 (C4), 76.50 (C5), 73.56 (C1), 71.68 (C6), 70.61 (C7), 69.94 (C2), 69.80 (C5'), 65.35 (C3'), 64.12 (C6'), 32.73 (C2').

**O-(5-(Benzyloxy)-2-isosorbidyloxy)-1,5-anhydro-2-desoxy- α -D-threo-2-hexitol (13f)** $C_{19}H_{26}O_8$, 382.41 g·mol⁻¹

57 mg (0.11 mmol) (**5f**) wurden nach AAV-7 entschützt. Ausbeute: 26 mg (0.068 mmol, 62 %) farblose sirupöse Flüssigkeit.

ESI-MS: $m/z = 405.15$ ($M + Na$)⁺, 787.32 ($2M + Na$)⁺.

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 7.41 – 7.27 (m, 5H, HAr), 5.06 (d, $J = 2.8$ Hz, 1H, H1'), 4.75 (d, $J = 11.8$ Hz, 2H, H7a), 4.71 (dd, $J = 4.5$, 4.5 Hz, 1H, H4), 4.55 (d, $J = 11.8$ Hz, 2H, H7b), 4.51 (dd, $J = 4.6$, 0.9 Hz, 1H, H3), 4.21 (bs, 1H, H2), 4.07 – 4.02 (m, 1H, H5), 4.02 – 3.76 (m, 8H, H1, H3', H4', H5', H6a, H6'), 3.61 (dd, $J = 8.4$, 8.4 Hz, 1H, H6b), 1.95 (dd, $J = 12.7$, 3.4 Hz, 1H, H2'eq.), 1.88 (ddd, $J = 12.6$, 10.7, 4.4 Hz, 1H, H2'ax.).



^{13}C -NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 137.77 (C8), 128.64 – 128.11 (C9 – C13), 97.15 (C1'), 87.02 (C3), 81.74 (C2), 80.48 (C4), 79.16 (C5), 72.83 (C1), 72.62 (C7), 70.31 (C4'), 70.08 (C6), 69.62 (C5'), 65.42 (C3'), 63.73 (C6'), 32.91 (C2').

9.5.11 Ungesättigte 2,3-Didesoxygalactoside

2-Benzoyloxy-5-isosorbidyloxy-4,6-di-*O*-acetyl-2,3-didesoxy- α -D-*threo*-hex-2-enopyranosid (14a)

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_7$, 364.39 g·mol $^{-1}$

65 mg (0.14 mmol) (**6a**) wurden nach AAV-7 entschützt.

Ausbeute: 30 mg (0.082 mmol, 59 %) farbloser Feststoff.

ESI-MS: m/z = 487.14 ($\text{M} + \text{Na}$) $^+$, 751.29 ($2\text{M} + \text{Na}$) $^+$.

^1H -NMR (500 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 7.37 – 7.27

(m, 5H, HAr), 6.16 (ddd, J = 10.0, 5.6, 0.8 Hz, 1H, H3'),

6.00 (dd, J = 10.0, 3.0 Hz, 1H, H2'), 5.27 (d, J = 2.9 Hz,

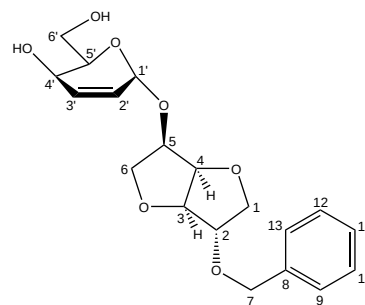
1H, H1'), 4.72 (dd, J = 4.6, 4.6 Hz, 1H, H4), 4.58 (d, J =

4.1 Hz, 2H, H7), 4.54 (d, J = 4.6 Hz, 1H, H3), 4.37 (td, J = 6.7, 4.8 Hz, 1H, H5), 4.07

(d, J = 3.9, 1H, H2), 4.05 – 4.02 (m, 1H, H5'), 4.01 (d, J = 1.4 Hz, 1H, H1a), 3.99 –

3.84 (m, 5H, H1b, H4', H6a, H6'), 3.66 (dd, J = 8.9, 7.1 Hz, 1H, H6b).

^{13}C -NMR (126 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 137.74 (C8), 129.47 (C3'), 128.65 (C10, C12), 128.53 (C2'), 128.03 (C11), 127.87 (C9, C13), 94.30 (C1'), 86.24 (C3), 83.74 (C2), 80.82 (C4), 77.55 (C5), 73.58 (C1), 71.68 (C7), 70.96 (C6), 70.51 (C5'), 63.11 (C6'), 62.90 (C4').



5-Octyloxy-2-isosorbidyloxy-4,6-di-*O*-acetyl-2,3-dideoxy- α -D-*threo*-hex-2-enopyranosid (14b)

$\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_7$, 386.49 g·mol $^{-1}$

69 mg (0.15 mmol) (**6b**) wurden nach AAV-7 entschützt. Aus-

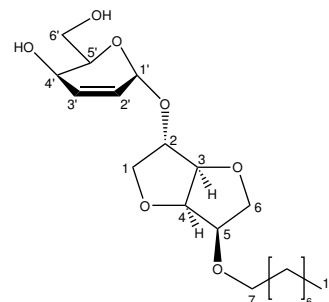
beute: 38 mg (0.098 mmol, 65 %) farbloser Feststoff.

ESI-MS: m/z = 409.22 ($\text{M} + \text{Na}$) $^+$, 795.45 ($2\text{M} + \text{Na}$) $^+$.

^1H -NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 6.19 (ddd, J =

10.0, 5.7, 1.2 Hz, 1H, H3'), 5.90 (dd, J = 10.0, 3.0 Hz, 1H,

H2'), 5.16 (d, J = 3.0 Hz, 1H, H1'), 4.65 (dd, J = 4.8, 1.9 Hz,



^1H , H3), 4.57 (t, $J = 4.6$ Hz, 1H, H4), 4.27 (td, $J = 5.1, 1.9$ Hz, 1H, H2), 4.13 (dd, $J = 9.9, 5.4$ Hz, 1H, H1a), 4.09 (ddd, $J = 7.3, 3.6, 2.3$ Hz, 1H, H5'), 4.00 – 3.91 (m, 3H, H5, H6a, H6'a), 3.89 – 3.82 (m, 2H, H4', H6'b), 3.81 (dd, $J = 9.9, 4.7$ Hz, 1H, H1b), 3.68 – 3.60 (m, 2H, H6b, H7a), 3.45 (dt, $J = 9.1, 6.9$ Hz, 1H, H7b), 1.63 – 1.56 (m, 2H, H8), 1.37 – 1.20 (m, 10H, H9 – H13), 0.87 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, H14).

^{13}C -NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 130.00 (C3'), 128.15 (C2'), 94.78 (C1'), 87.90 (C3), 83.81 (C2), 80.27 (C4), 79.97 (C5), 72.72 (C1), 71.83 (C5'), 71.21 (C7), 69.47 (C6), 63.27 (C6'), 62.50 (C4'), 31.95 – 22.79 (C8 – C13), 14.24 (C14).

5-Decyloxy-2-isosorbidyloxy-4,6-di-*O*-acetyl-2,3-didesoxy- α -D-*threo*-hex-2-enopyranosid (**14c**)

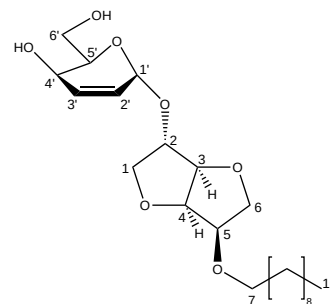
$\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_7$, 414.54 g·mol $^{-1}$

56 mg (0.11 mmol) (**6c**) wurden nach AAV-7 entschützt. Ausbeute: 38 mg (0.096 mmol, 87 %) farbloser Feststoff.

ESI-MS: $m/z = 437.25$ ($M + \text{Na}$) $^+$, 851.51 ($2M + \text{Na}$) $^+$.

^1H -NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 6.19 (ddd, $J = 10.0, 5.6, 1.0$ Hz, 1H, H3'), 5.90 (dd, $J = 10.0, 3.0$ Hz, 1H, H2'), 5.16 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H, H1'), 4.65 (dd, $J = 4.8, 1.8$ Hz, 1H, H3), 4.57 (t, $J = 4.6$ Hz, 1H, H4), 4.27 (td, $J = 5.1, 1.9$ Hz, 1H, H2), 4.13 (dd, $J = 9.9, 5.4$ Hz, 1H, H1a), 4.09 (ddd, $J = 7.2, 3.8, 2.3$ Hz, 1H, H5'), 4.00 – 3.91 (m, 3H, H5, H6a, H6'a), 3.90 – 3.83 (m, 2H, H4', H6'b), 3.81 (dd, $J = 9.9, 4.7$ Hz, 1H, H1b), 3.68 – 3.60 (m, 2H, H6b, H7a), 3.44 (dt, $J = 9.1, 6.9$ Hz, 1H, H7b), 2.82 (bs, 1H, OH), 1.76 (bs, 1H, OH), 1.65 – 1.54 (m, 2H, H8), 1.35 – 1.19 (m, 14H, H9 – H15), 0.87 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, H16).

^{13}C -NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 129.99 (C3'), 128.16 (C2'), 94.77 (C1'), 87.89 (C3), 83.79 (C2), 80.30 (C4), 79.99 (C5), 72.76 (C1), 71.82 (C5'), 71.21 (C7), 69.51 (C6), 63.26 (C6'), 62.50 (C4'), 32.04 – 22.82 (C8 – C15), 14.26 (C16).



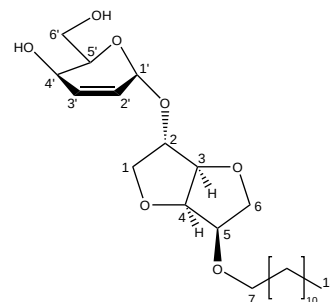
5-Dodecyloxy-2-isosorbidyloxy-4,6-di-*O*-acetyl-2,3-didesoxy- α -D-*threo*-hex-2-enopyranosid (14d)C₂₄H₄₂O₇, 442.59 g·mol⁻¹

64 mg (0.12 mmol) (**6d**) wurden nach AAV-7 entschützt. Ausbeute: 44 mg (0.099 mmol, 83 %) farbloser Feststoff.

ESI-MS: $m/z = 465.28$ ($M + Na$)⁺, 907.58 ($2M + Na$)⁺.

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 6.19 (ddd, $J = 10.0, 5.6, 1.0$ Hz, 1H, H3'), 5.90 (dd, $J = 10.1, 2.9$ Hz, 1H, H2'), 5.16 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H, H1'), 4.65 (dd, $J = 4.8, 1.9$ Hz, 1H, H3), 4.57 (t, $J = 4.6$ Hz, 1H, H4), 4.27 (td, $J = 5.1, 1.9$ Hz, 1H, H2), 4.13 (dd, $J = 9.9, 5.5$ Hz, 1H, H1a), 4.09 (ddd, $J = 7.2, 3.4, 2.2$ Hz, 1H, H5'), 3.99 – 3.91 (m, 3H, H5, H6a, H6'a), 3.90 – 3.83 (m, 2H, H4', H6'b), 3.81 (dd, $J = 9.9, 4.8$ Hz, 1H, H1b), 3.67 – 3.61 (m, 2H, H6b, H7a), 3.45 (dt, $J = 9.1, 6.9$ Hz, 1H, H7b), 2.78 (d, $J = 6.6$ Hz, 1H, OH), 1.71 (d, $J = 9.7$ Hz, 1H, OH), 1.64 – 1.52 (m, 2H, H8), 1.35 – 1.21 (m, 18H, H9 – H17), 0.88 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, H18).

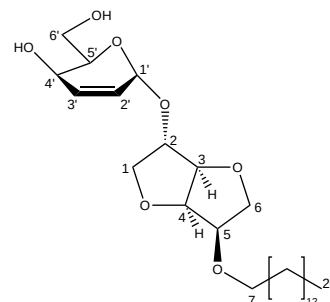
¹³C-NMR (101 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 130.00 (C3'), 128.17 (C2'), 94.78 (C1'), 87.91 (C3), 83.81 (C2), 80.30 (C4), 79.99 (C5), 72.74 (C1), 71.84 (C5'), 71.22 (C7), 69.50 (C6), 63.27 (C6'), 62.52 (C4'), 32.07 – 22.83 (C8 – C17), 14.26 (C18).

**5-Tetradecyloxy-2-isosorbidyloxy-4,6-di-*O*-acetyl-2,3-dideoxy- α -D-*threo*-hex-2-enopyranosid (14e)**C₂₆H₄₆O₇, 470.65 g·mol⁻¹

31 mg (0.056 mmol) (**6e**) wurden nach AAV-7 entschützt. Ausbeute: 23 mg (0.049 mmol, 88 %) farbloser Feststoff.

ESI-MS: $m/z = 493.31$ ($M + Na$)⁺, 963.64 ($2M + Na$)⁺.

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 6.19 (ddd, $J = 10.0, 5.6, 1.0$ Hz, 1H, H3'), 5.90 (dd, $J = 10.0, 3.0$ Hz, 1H, H2'), 5.16 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H, H1'), 4.65 (dd, $J = 4.8, 1.9$ Hz, 1H, H3), 4.57 (t, $J = 4.6$ Hz, 1H, H4), 4.27 (td, $J = 5.1, 1.9$ Hz, 1H, H2), 4.13 (dd, $J = 9.9, 5.4$ Hz, 1H, H1a), 4.09 (ddd, $J = 7.2, 3.5, 2.3$ Hz, 1H, H5'), 3.99 – 3.92 (m, 3H, H5, H6a, H6'a), 3.90 – 3.83 (m, 2H, H4', H6'b), 3.81 (dd, $J = 9.9, 4.7$ Hz, 1H, H1b), 3.67 – 3.60 (m, 2H, H6b, H7a), 3.44 (dt, $J = 9.1, 6.9$ Hz, 1H, H7b), 2.78 (bs, 1H, OH), 1.64 – 1.53 (m, 2H, H8), 1.35 – 1.20 (m, 22H, H9 – H19), 0.88 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, H20).



^{13}C -NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 129.99 (C3'), 128.15 (C2'), 94.78 (C1'), 87.89 (C3), 83.80 (C2), 80.28 (C4), 79.98 (C5), 72.73 (C1), 71.83 (C5'), 71.21 (C7), 69.48 (C6), 63.25 (C6'), 62.49 (C4'), 32.07 – 22.84 (C8 – C19), 14.27 (C20).

5-Benzoyloxy-2-isosorbidyloxy-4,6-di-*O*-acetyl-2,3-didesoxy- α -D-*threo*-hex-2-enopyranosid (**14f**)

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_7$, 364.39 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

24 mg (0.054 mmol) (**6f**) wurden nach AAV-7 entschützt.

Ausbeute: 16 mg (0.044 mmol, 82 %) farblose sirupöse Flüssigkeit.

ESI-MS: m/z = 387.14 ($\text{M} + \text{Na}$) $^+$, 751.29 ($2\text{M} + \text{Na}$) $^+$.

^1H -NMR (500 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 7.37 – 7.27

(m, 5H, HAr), 6.18 (ddd, J = 10.0, 5.6, 0.9 Hz, 1H, H3'),

5.90 (dd, J = 10.0, 3.0 Hz, 1H, H2'), 5.16 (d, J = 2.7 Hz,

1H, H1'), 4.75 (d, J = 11.9 Hz, 1H, H7a), 4.65 (dd, J = 4.8, 1.7 Hz, 1H, H3), 4.60 (dd,

J = 4.8, 4.8 Hz, 1H, H4), 4.56 (d, J = 11.9 Hz, 1H, H7b), 4.29 (td, J = 4.9, 1.8 Hz, 1H,

H2), 4.14 (dd, J = 10.0, 5.3 Hz, 1H, H1a), 4.08 (ddd, J = 7.2, 3.5, 2.3 Hz, 1H, H5'), 4.02

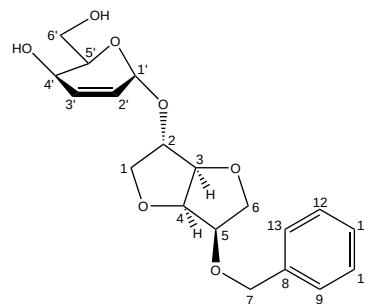
(ddd, J = 8.1, 6.6, 4.7 Hz, 1H, H5), 3.95 (dd, J = 12.2, 7.3 Hz, 1H, H6'a), 3.91 – 3.80

(m, 4H, H1b, H4', H6a, H6'b), 3.66 (dd, J = 8.4, 8.4 Hz, 1H, H6b).

^{13}C -NMR (126 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 137.78 (C8), 129.98 (C3'), 128.64 (C2'),

128.16 – 22.84 (C9 – C13), 94.73 (C1'), 87.83 (C3), 83.67 (C2), 80.37 (C4), 78.85 (C5),

72.87 (C1), 72.65 (C7), 71.76 (C5'), 69.71 (C6), 63.21 (C6'), 62.50 (C4').



9.5.12 Glucoside

O-(2-(Octyloxy)-5-isosorbidyloxy)- β -D-glucopyranosid (**15a**)

$\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_9$, 420.50 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

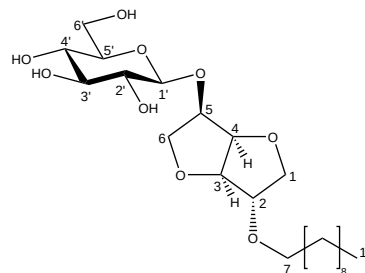
192 mg (0.326 mmol) (**7a**) wurden nach AAV-8 entschützt.

Ausbeute: 102 mg (0.243 mmol, 74.5 %) farblose sirupöse Flüssigkeit.

ESI-MS: m/z = 443.23 ($\text{M} + \text{Na}$) $^+$, 863.46 ($2\text{M} + \text{Na}$) $^+$.

^1H -NMR (500 MHz, Pyridin- d_5) δ [ppm] = 4.95 (d, J =

7.7 Hz, 1H, H1'), 4.85 (dd, J = 4.3, 4.3 Hz, 1H, H4), 4.75



– 4.69 (m, 1H, H5), 4.67 (d, $J = 4.1$ Hz, 1H, H3), 4.58 (dd, $J = 11.8, 2.0$ Hz, 1H, H6'a), 4.40 (dd, $J = 11.8, 5.4$ Hz, 1H, H6'b), 4.28 – 4.23 (m, 2H, H3', H4'), 4.16 – 4.03 (m, 5H, H1, H2, H2', H6a), 4.02 – 3.98 (m, 1H, H5'), 3.91 (dd, $J = 8.4, 8.4$ Hz, 1H, H6b), 3.47 – 3.38 (m, 2H, H7), 1.56 – 1.50 (m, 2H, H8), 1.32 – 1.15 (m, 10H, H9 – H13), 0.87 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, H14).

^{13}C -NMR (126 MHz, Pyridin- d_5) δ [ppm] = 105.16 (C1'), 86.74 (C3), 85.52 (C2), 82.61 (C4), 79.95 (C5), 79.26 (C5'), 78.87 (C3'), 75.36 (C2'), 74.15 (C1), 72.04 (C4'), 70.18 (C7), 69.91 (C6), 63.24 (C6'), 32.45 – 23.33 (C8 – C15), 14.69 (C16).

***O*-(2-(Decyloxy)-5-isosorbidyloxy)- β -D-glucopyranosid (15b)**

$\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_9$, 448.55 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

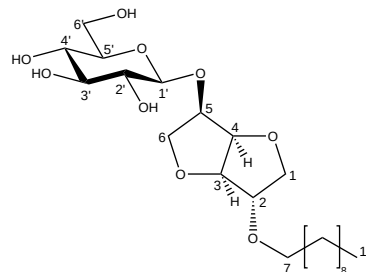
131 mg (0.212 mmol) (**7b**) wurden nach AAV-8 entschützt.

Ausbeute: 96 mg (0.21 mmol, 100 %) farbloser wachsartiger Feststoff.

ESI-MS: $m/z = 471.26$ ($M + \text{Na}^+$), 919.53 ($2M + \text{Na}^+$).

^1H -NMR (500 MHz, Pyridin- d_5) δ [ppm] = 4.96 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, H1'), 4.85 (dd, $J = 4.3, 4.3$ Hz, 1H, H4), 5.71 (ddd, $J = 8.2, 6.8, 4.7$ Hz, 1H, H5), 4.67 (d, $J = 4.1$ Hz, 1H, H3), 4.58 (d, $J = 11.4$ Hz, 1H, H6'a), 4.4 (dd, $J = 11.5, 4.9$ Hz, 1H, H6'b), 4.28 – 4.23 (m, 2H, H3', H4'), 4.16 – 4.05 (m, 5H, H1, H2, H2', H6a), 4.02 – 3.98 (m, 1H, H5'), 3.91 (dd, $J = 8.4, 8.4$ Hz, 1H, H6b), 3.48 – 3.39 (m, 2H, H7), 1.54 (dt, $J = 13.6, 6.7$ Hz, 2H, H8), 1.35 – 1.19 (m, 14H, H9 – H15), 0.87 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, H16).

^{13}C -NMR (126 MHz, Pyridin- d_5) δ [ppm] = 105.16 (C1'), 86.74 (C3), 85.52 (C2), 82.60 (C4), 79.95 (C5), 79.26 (C5'), 78.87 (C3'), 75.35 (C2'), 74.15 (C1), 72.04 (C4'), 70.19 (C7), 69.91 (C6), 63.24 (C6'), 32.53 – 23.37 (C8 – C17), 14.72 (C18).



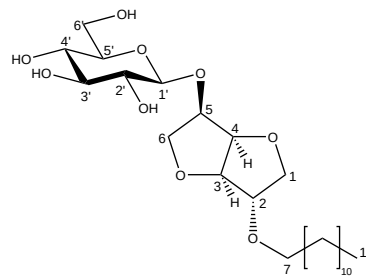
O-(2-(Dodecyloxy)-5-isosorbidyloxy)-β-D-glucopyranosid (15c)C₂₄H₄₄O₉, 476.61 g·mol⁻¹121 mg (0.188 mmol) (**7c**) wurden nach AAV-8 entschützt.

Ausbeute: 92 mg (0.19 mmol, 100 %) farbloser wachsartiger Feststoff.

ESI-MS: m/z = 499.29 (M + Na)⁺, 975.59 (2M + Na)⁺.

¹H-NMR (400 MHz, Pyridin-d₅) δ [ppm] = 4.96 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H, H1'), 4.85 (dd, *J* = 4.3, 4.3 Hz, 1H, H4), 4.75 – 4.69 (m, 1H, H5), 4.67 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H, H3), 4.59 (dd, *J* = 11.6, 2.1 Hz, 1H, H6'a), 4.41 (dd, *J* = 11.8, 5.4 Hz, 1H, H6'b), 4.29 – 4.23 (m, 2H, H3', H4'), 4.17 – 4.04 (m, 5H, H1, H2, H2', H6a), 4.03 – 3.98 (m, 1H, H5'), 4.01 (dd, *J* = 8.4, 8.4 Hz, 1H, H6b), 3.50 – 3.37 (m, 2H, H7), 1.55 (p, *J* = 6.7 Hz, 2H, H8), 1.36 – 1.20 (m, 18H, H9 – H17), 0.87 (t, *J* = 6.7 Hz, 3H, H18).

¹³C-NMR (101 MHz, Pyridin-d₅) δ [ppm] = 105.17 (C1'), 86.74 (C3), 85.53 (C2), 82.60 (C4), 79.95 (C5), 79.27 (C5'), 78.88 (C3'), 75.36 (C2'), 74.14 (C1), 72.04 (C4'), 70.18 (C7), 69.91 (C6), 63.25 (C6'), 32.56 – 23.38 (C8 – C17), 14.72 (C18).

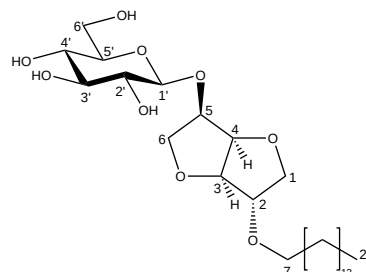
**O-(2-(Tetradecyloxy)-5-isosorbidyloxy)-β-D-glucopyranosid (15d)**C₂₆H₄₈O₉, 504.66 g·mol⁻¹51 mg (0.076 mmol) (**7d**) wurden nach AAV-8 entschützt.

Ausbeute: 32 mg (0.063 mmol, 83 %) farbloser Feststoff.

ESI-MS: m/z = 522.34 (M + NH₄)⁺, 527.32 (M + Na)⁺, 1031.65 (2M + Na)⁺.

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 4.62 (dd, *J* = 3.8 Hz, 1H, H4), 4.49 (d, *J* = 3.9 Hz, 1H, H3), 4.39 – 4.33 (m, 1H, H5), 4.37 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H, H1'), 4.01 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H, H6a), 3.95 (s, 2H, H1), 3.92 (s, 1H, H2), 3.86 (d, *J* = 10.6 Hz, 1H, H6'a), 3.82 (d, *J* = 10.9 Hz, 1H, H6'b), 3.62 (t, *J* = 8.9 Hz, 1H, H4'), 3.58 (t, *J* = 8.6 Hz, 1H, H6b), 3.52 (t, *J* = 8.9 Hz, 1H, H3'), 3.49 – 3.42 (m, 3H, H2', H7), 3.32 (d, *J* = 9.2 Hz, 1H, H5'), 1.53 (p, *J* = 7.1 Hz, 2H, H8), 1.31 – 1.24 (m, 22H, H9 – H19), 0.88 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H, H20).

¹³C-NMR (101 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 103.06 (C1'), 85.92 (C3), 84.34 (C2), 81.65 (C4), 79.23 (C5), 76.20 (C3', C5'), 73.73 (C1), 73.09 (C2'), 70.20 (C7), 69.31 (C4'), 68.88



(C6), 61.27 (C6'), 32.08 – 22.84 (C8 – C19), 14.27 (C20).

***O*-(2-(Hexadecyloxy)-5-isosorbidyloxy)- β -D-glucopyranosid (15e)**

$C_{28}H_{52}O_9$, 532.27 g·mol⁻¹

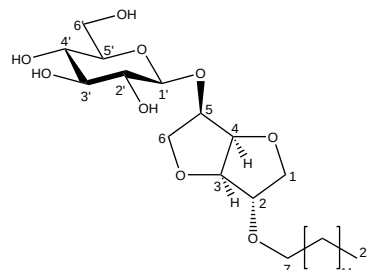
107 mg (0.153 mmol) (**7e**) wurden nach AAV-8 entschützt.

Ausbeute: 82 mg (0.015 mmol, 100 %) farbloser Feststoff.

ESI-MS: $m/z = 555.35$ ($M + Na$)⁺.

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] = 4.61 (dd, $J = 3.9$ Hz, 1H, H4), 4.49 (d, $J = 3.7$ Hz, 1H, H3), 4.41 – 4.31 (m, 2H, H1', H5), 4.03 – 3.97 (m, 1H, H6a), 3.95 (s, 2H, H1), 3.92 (s, 1H, H2), 3.88 (dd, $J = 9.8, 3.8$ Hz, 1H, H6'a), 3.82 (d, $J = 10.5$ Hz, 1H, H6'b), 3.65 – 3.55 (m, 2H, H4', H6b), 3.55 – 3.51 (m, 1H, H3'), 3.50 – 3.41 (m, 3H, H2', H7), 3.36 – 3.30 (m, 1H, H5'), 1.54 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, H8), 1.33 – 1.21 (m, 26H, H9 – H21), 0.88 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H, H22).

¹³C-NMR (101 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] = 103.10 (C1'), 85.95 (C3), 84.31 (C2), 81.60 (C4), 79.34 (C5), 76.20 (C3', C5'), 73.73 (C1), 73.09 (C2'), 70.19 (C7), 69.39 (C4'), 69.00 (C6), 61.17 (C6'), 32.08 – 22.84 (C8 – C11), 14.27 (C22).



***O*-(2-(Benzyl)-5-isosorbidyloxy)- β -D-glucopyranosid (15f)**

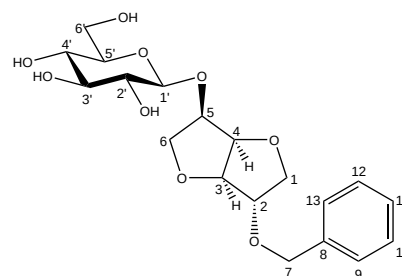
$C_{19}H_{26}O_9$, 398.41 g·mol⁻¹

119 mg (0.210 mmol) (**7f**) wurden nach AAV-8 entschützt.

Ausbeute: 81 mg (0.203 mmol, 96.7 %) farbloser Feststoff.

ESI-MS: $m/z = 421.15$ ($M + Na$)⁺, 819.31 ($2M + Na$)⁺.

¹H-NMR (500 MHz, Pyridin-*d*5) δ [ppm] = 7.44 – 7.29 (m, 5H, HAr), 4.95 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H, H1'), 4.94 (dd, $J = 4.3$ Hz, 1H, H4), 4.94 (dd, $J = 4.3, 4.3$ Hz, 1H, H3), 4.73 – 4.68 (m, 1H, H5), 4.60 – 4.52 (m, 3H, H6'a, H7), 4.40 (dd, $J = 11.5, 4.5$ Hz, 1H, H6'b), 4.29 – 4.23 (m, 2H, H3', H4'), 4.18 (s, 1H, H2), 4.16 (d, $J = 9.9$ Hz, 1H, H1a), 4.13 (dd, $J = 8.1, 6.9$ Hz, 1H, H6a), 4.09 (dd, $J = 7.9, 7.9$ Hz, 1H, H2'), 4.06 (dd, $J = 9.7, 3.7$ Hz, 1H, H1b), 4.03 – 3.98 (m, 1H, H5'), 3.89 (dd, $J = 8.4, 8.4$ Hz, 1H, H6b).



^{13}C -NMR (126 MHz, Pyridin- d_5) δ [ppm] = 129.23 (C9, C13), 128.54 (C10, C12), 128.46 (C11), 105.18 (C1'), 86.67 (C3), 85.13 (C2), 82.70 (C4), 79.98 (C5), 79.28 (C5'), 78.87 (C3'), 75.38 (C2'), 74.10 (C1), 72.04 (C4'), 71.84 (C7), 69.97 (C6), 63.22 (C6').

9.5.13 Galactoside

O-(2-(Octyloxy)-5-isosorbidyloxy)- β -D-galactopyranosid (16a)

$\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_9$, 420.50 g·mol $^{-1}$

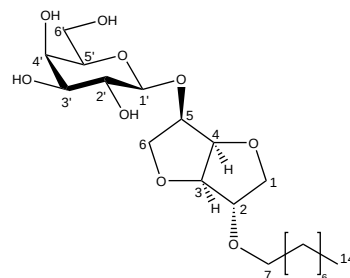
142 mg (0.241 mmol) (**8a**) wurden nach AAV-8 entschützt.

Ausbeute: 100 mg (0.238 mmol, 98.8 %) farbloser Feststoff.

ESI-MS: m/z = 443.22 ($M + \text{Na}$) $^+$, 863.46 ($2M + \text{Na}$) $^+$.

^1H -NMR (400 MHz, Pyridin- d_5) δ [ppm] = 4.87 (d, J = 7.8 Hz, 1H, H1'), 4.85 (dd, J = 4.6, 4.6 Hz, 1H, H4), 4.78 – 4.71 (m, 1H, H5), 4.68 (d, J = 4.0 Hz, 1H, H3), 4.58 (bs, 1H, H4'), 4.53 (dd, J = 8.4, 8.4 Hz, 1H, H2'), 4.45 (d, J = 5.6 Hz, 2H, H6'), 4.18 (dd, J = 9.7, 4.6 Hz, 1H, H3'), 4.15 (dd, J = 7.8, 7.8 Hz, 1H, H6a), 4.15 – 4.04 (m, 4H, H1, H2, H5'), 3.90 (dd, J = 8.2, 8.2 Hz, 1H, H6b), 3.48 – 3.39 (m, 2H, H7), 1.58 – 1.44 (m, 2H, H8), 1.34 – 1.17 (m, 10H, H9 – H13), 0.86 (t, J = 6.6 Hz, 3H, H14).

^{13}C -NMR (101 MHz, Pyridin- d_5) δ [ppm] = 105.77 (C1'), 86.79 (C3), 85.58 (C2), 82.81 (C4), 80.00 (C5), 77.85 (C5'), 75.79 (C3'), 74.22 (C1), 72.82 (C2'), 70.76 (C4'), 70.30 (C7), 69.98 (C6), 62.87 (C6'), 32.55 – 23.43 (C8 – C13), 14.80 (C14).



O-(2-(Decyloxy)-5-isosorbidyloxy)- β -D-galactopyranosid (16b)

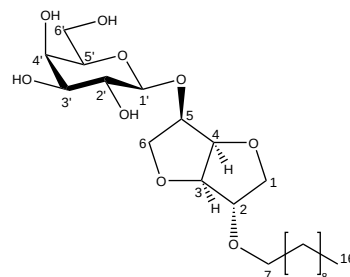
$\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_9$, 448.55 g·mol $^{-1}$

181 mg (0.293 mmol) (**8b**) wurden nach AAV-8 entschützt.

Ausbeute: 130 mg (0.290 mmol, 99.0 %) farbloser Feststoff.

ESI-MS: m/z = 471.26 ($M + \text{Na}$) $^+$, 919.53 ($2M + \text{Na}$) $^+$.

^1H -NMR (500 MHz, Pyridin- d_5) δ [ppm] = 7.22 (s, 1H, OH), 6.74 (d, J = 4.3 Hz, 1H, OH), 6.62 (t, J = 5.4 Hz, 1H, OH), 6.45 (s, 1H, OH), 4.87 (d, J = 7.7 Hz, 1H, H1'), 4.85 (dd, J = 4.3, 4.3 Hz, 1H, H4), 4.74 – 4.69 (m, 1H, H5), 4.66 (d, J = 4.0 Hz, 1H, H3), 4.58 (bs, 1H, H4'), 4.54 – 4.48 (m, 1H, H2'), 4.46 (dd, J = 5.3, 5.3 Hz, 2H, H6'), 4.18 (d, J = 9.3 Hz, 1H, H3'), 4.15 – 4.03 (m, 5H, H1, H2, H5', H6a),



3.89 (dd, $J = 8.4, 8.4$ Hz, 1H, H6b), 3.47 – 3.39 (m, 2H, H7), 1.55 (tt, $J = 6.7, 6.1$ Hz, 2H, H8), 1.35 – 1.28 (m, 2H, H9), 1.28 – 1.19 (m, 12H, H10 – H15), 0.87 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, H16).

^{13}C -NMR (126 MHz, Pyridin- d_5) δ [ppm] = 105.79 (C1'), 86.74 (C3), 85.54 (C2), 82.66 (C4), 79.92 (C5), 77.86 (C5'), 75.77 (C3'), 74.13 (C1), 72.72 (C2'), 70.72 (C4'), 70.19 (C7), 69.90 (C6), 62.86 (C6'), 32.53 – 23.37 (C8 – C15), 14.72 (C16).

***O*-(2-(Dodecyloxy)-5-isosorbidyloxy)- β -D-galactopyranosid (16c)**

$\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{O}_9$, 476.61 g·mol $^{-1}$

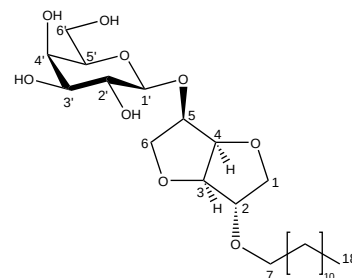
143 mg (0.222 mmol) (**8c**) wurden nach AAV-8 entschützt.

Ausbeute: 101 mg (0.219 mmol, 95.5 %) farbloser Feststoff.

ESI-MS: $m/z = 499.29$ ($\text{M} + \text{Na}$) $^+$, 675.60 ($2\text{M} + \text{Na}$) $^+$.

^1H -NMR (500 MHz, Pyridin- d_5) δ [ppm] = 7.22 (s, 1H, OH), 6.74 (bs, 1H, OH), 6.62 (bs, 1H, OH), 6.46 (bs, 1H, OH), 4.88 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H, H1'), 4.85 (dd, $J = 4.3, 4.3$ Hz, 1H, H4), 4.72 (ddd, $J = 8.3, 6.8, 4.5$ Hz, 1H, H5), 4.66 (d, $J = 4.0$ Hz, 1H, H3), 4.59 (bs, 1H, H4'), 4.51 (dd, $J = 8.0, 8.0$ Hz, 1H, H2'), 4.46 (dd, $J = 5.4, 5.4$ Hz, 2H, H6'), 4.18 (d, $J = 9.8$ Hz, 1H, H3'), 4.15 – 4.04 (m, 5H, H1, H2, H5', H6a), 3.89 (dd, $J = 8.4, 8.4$ Hz, 1H, H6b), 3.48 – 3.39 (m, 2H, H7), 1.59 – 1.52 (m, 2H, H8), 1.35 – 1.19 (m, 16H, H10 – H17), 0.88 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H, H18).

^{13}C -NMR (126 MHz, Pyridin- d_5) δ [ppm] = 105.80 (C1'), 86.75 (C3), 85.55 (C2), 82.68 (C4), 79.93 (C5), 77.87 (C5'), 75.78 (C3'), 74.15 (C1), 72.73 (C2'), 70.73 (C4'), 70.21 (C7), 69.91 (C6), 62.87 (C6'), 32.58 – 23.40 (C8 – C17), 14.72 (C18).



***O*-(2-(Dodecyloxy)-5-isosorbidyloxy)- β -D-galactopyranosid (16d)**

$\text{C}_{26}\text{H}_{48}\text{O}_9$, 504.66 g·mol $^{-1}$

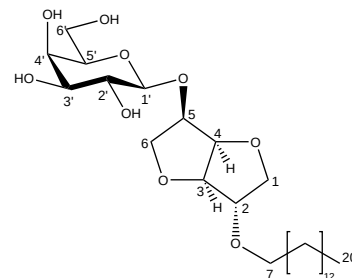
148 mg (0.219 mmol) (**8d**) wurden nach AAV-8 entschützt

und zusätzlich über Kieselgel mit Ethanol filtriert. Ausbeute:

103 mg (0.204 mmol, 92.7 %) farbloser Feststoff.

ESI-MS: $m/z = 527.32$ ($\text{M} + \text{Na}$) $^+$, 1031.65 ($2\text{M} + \text{Na}$) $^+$.

^1H -NMR (500 MHz, Pyridin- d_5) δ [ppm] = 7.22 (s, 1H, OH), 6.73 (s, 1H, OH), 6.61 (s, 1H, OH), 6.45 (s, 1H, OH), 4.87 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H, H1'), 4.85 (dd, $J = 4.3, 4.3$ Hz, 1H, H4),



4.74 – 4.69 (m, 1H, H5), 4.66 (d, $J = 4.0$ Hz, 1H, H3), 4.58 (d, $J = 3.1$ Hz, 1H, H4'), 4.51 (dd, $J = 8.5, 8.5$ Hz, 1H, H2'), 4.46 (d, $J = 5.9$ Hz, 2H, H6'), 4.18 (dd, $J = 9.4, 3.2$ Hz, 1H, H3'), 4.15 – 4.03 (m, 5H, H1, H2, H5', H6a), 3.89 (dd, $J = 8.4, 8.4$ Hz, 1H, H6b), 3.48 – 3.39 (m, 2H, H7), 1.59 – 1.52 (m, 2H, H8), 1.36 – 1.31 (m, 2H, H9), 1.30 – 1.17 (m, 20H, H10 – H19), 0.88 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H, H20).

^{13}C -NMR (126 MHz, Pyridin- d_5) δ [ppm] = 105.80 (C1'), 86.74 (C3), 85.54 (C2), 82.65 (C4), 79.92 (C5), 77.86 (C5'), 75.77 (C3'), 74.13 (C1), 72.71 (C2'), 70.72 (C4'), 70.19 (C7), 69.90 (C6), 62.86 (C6'), 32.57 – 23.38 (C8 – C15), 14.72 (C16).

***O*-(2-(Benzyloxy)-5-isosorbidyloxy)- β -D-galactopyranosid (16e)**

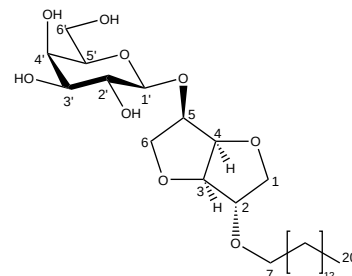
$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_9$, 398.41 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

81 mg (0.14 mmol) (**8e**) wurden nach AAV-8 entschützt. Ausbeute: 55 mg (0.14 mmol, 100 %) farbloser Feststoff.

ESI-MS: $m/z = 421.15$ ($\text{M} + \text{Na}$) $^+$, 819.31 ($2\text{M} + \text{Na}$) $^+$.

^1H -NMR (500 MHz, Pyridin- d_5) δ [ppm] = 7.42 – 7.28 (m, 5H, HAr), 4.87 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, H1'), 4.86 (dd, $J = 4.3, 4.3$ Hz, 1H, H4), 4.73 – 4.68 (m, 2H, H3, H5), 4.55 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, H7), 4.51 (dd, $J = 9.4, 7.7$ Hz 1H, H2'), 4.49 – 4.42 (m, 2H, H6'), 4.60 – 4.56 (m, 1H, H4'), 4.20 – 4.16 (m, 2H, H2, H3'), 4.15 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H, H1a), 4.12 – 4.08 (m, 1H, H5'), 4.11 (dd, $J = 7.9, 6.8$ Hz, 1H, H6a), 4.03 (dd, $J = 10.3, 4.3$ Hz, 1H, H1b), 3.86 (dd, $J = 8.3, 8.3$ Hz, 1H, H6b).

^{13}C -NMR (126 MHz, Pyridin- d_5) δ [ppm] = 129.21 (C9, C13), 128.51 (C10, C12), 128.43 (C11), 105.80 (C1'), 86.65 (C3), 85.14 (C2), 82.74 (C4), 79.93 (C5), 77.88 (C5'), 75.77 (C3'), 74.06 (C1), 72.73 (C2'), 71.81 (C7), 70.76 (C4'), 69.94 (C6), 62.89 (C6').



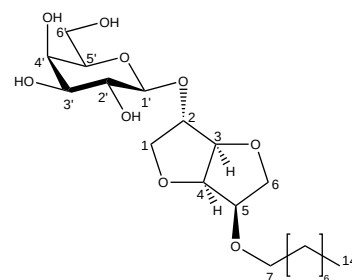
***O*-(5-(Octyloxy)-2-isosorbidyloxy)- β -D-galactopyranosid (16f)**

$\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_9$, 420.50 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

63 mg (0.11 mmol) (**8f**) wurden nach AAV-8 entschützt. Ausbeute: 48 mg (0.11 mmol, 100 %) farbloser Feststoff.

ESI-MS: $m/z = 443.23$ ($\text{M} + \text{Na}$) $^+$, 863.46 ($2\text{M} + \text{Na}$) $^+$.

^1H -NMR (500 MHz, Pyridin- d_5) δ [ppm] = 7.27 (bs, 1H, OH), 6.80 (bs, 1H, OH), 6.59 (bs, 1H, OH), 6.43 (bs, 1H, OH), 4.98 – 4.95 (m, 1H, H3), 4.95 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H,



H1'), 4.80 (d, $J = 3.8$ Hz, 1H, H2), 4.78 (dd, $J = 4.3, 4.3$ Hz, 1H, H4), 4.59 (dd, $J = 3.0, 3.0$ Hz, 1H, H4'), 4.47 – 4.42 (m, 3H, H2', H6'), 4.35 (d, $J = 9.8$ Hz, 1H, H1a), 4.18 (dd, $J = 9.5, 2.9$ Hz, 1H, H3'), 4.14 (dd, $J = 9.8, 4.0$ Hz, 1H, H1b), 4.06 (t, $J = 6.1$ Hz, 1H, H5'), 4.01 – 3.93 (m, 2H, H5, H6a), 3.81 – 3.75 (m, 1H, H6b), 3.71 (dt, $J = 8.8, 6.6$ Hz, 1H, H7a), 3.41 (dt, $J = 8.8, 6.6$ Hz, 1H, H7b), 1.63 (tt, $J = 6.8, 6.8$ Hz, 2H, H8), 1.39 – 1.31 (m, 2H, H9), 1.27 – 1.16 (m, 8H, H10 – H13), 0.84 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, H14).

^{13}C -NMR (126 MHz, Pyridin- d_5) δ [ppm] = 104.85 (C1'), 87.60 (C3), 84.00 (C2), 81.31 – 81.28 (C4, C5), 77.60 (C5'), 75.73 (C3'), 75.31 (C1), 72.72 (C2'), 71.10 – 70.94 (C6, C7), 70.67 (C4'), 62.84 (C6'), 32.45 – 23.31 (C8 – C13), 14.68 (C14).

O-(5-(Decyloxy)-2-isosorbidyloxy)- β -D-galactopyranosid (16g)

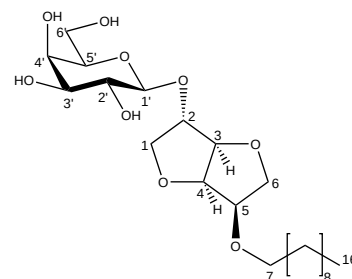
$\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_9$, 448.55 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

71 mg (0.12 mmol) (**8g**) wurden nach AAV-8 entschützt. Ausbeute: 55 mg (0.12 mmol, 100 %) farbloser wachsartiger Feststoff.

ESI-MS: $m/z = 471.26$ ($\text{M} + \text{Na}$) $^+$, 919.53 ($2\text{M} + \text{Na}$) $^+$.

^1H -NMR (500 MHz, Pyridin- d_5) δ [ppm] = 7.27 (bs, 1H, OH), 6.80 (bs, 1H, OH), 6.58 (bs, 1H, OH), 6.43 (bs, 1H, OH), 4.98 – 4.96 (m, 1H, H3), 4.95 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H, H1'), 4.80 (d, $J = 3.7$ Hz, 1H, H2), 4.78 (dd, $J = 4.4, 4.4$ Hz, 1H, H4), 4.59 (dd, $J = 2.7, 2.7$ Hz, 1H, H4'), 4.47 – 4.42 (m, 3H, H2', H6'), 4.35 (d, $J = 9.8$ Hz, 1H, H1a), 4.18 (dd, $J = 9.5, 3.2$ Hz, 1H, H3'), 4.14 (dd, $J = 9.8, 4.0$ Hz, 1H, H1b), 4.06 (t, $J = 6.1$ Hz, 1H, H5'), 4.00 – 3.94 (m, 2H, H5, H6a), 3.81 – 3.75 (m, 1H, H6b), 3.71 (dt, $J = 8.7, 6.7$ Hz, 1H, H7a), 3.41 (dt, $J = 8.8, 6.6$ Hz, 1H, H7b), 1.63 (tt, $J = 6.8, 6.8$ Hz, 2H, H8), 1.42 – 1.33 (m, 2H, H9), 1.29 – 1.16 (m, 12H, H10 – H15), 0.87 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, H16).

^{13}C -NMR (126 MHz, Pyridin- d_5) δ [ppm] = 104.85 (C1'), 87.61 (C3), 84.01 (C2), 81.31 – 81.29 (C4, C5), 77.60 (C5'), 75.74 (C3'), 75.32 (C1), 72.72 (C2'), 71.10 – 70.96 (C6, C7), 70.66 (C4'), 62.83 (C6'), 32.53 – 23.36 (C8 – C15), 14.72 (C16).



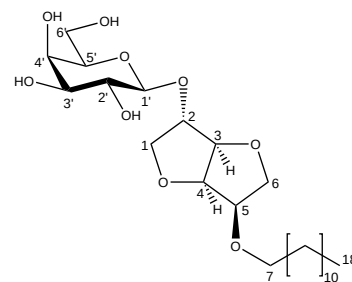
O-(5-(Dodecyloxy)-2-isosorbidyloxy)-β-D-galactopyranosid (16h)C₂₄H₄₄O₉, 476.61 g·mol⁻¹114 mg (0.177 mmol) (**8h**) wurden nach AAV-8 entschützt.

Ausbeute: 85 mg (0.178 mmol, 100 %) farbloser Feststoff.

ESI-MS: m/z = 499.29 (M + Na)⁺, 975.59 (2M + Na)⁺.

¹H-NMR (500 MHz, Pyridin-d₅) δ [ppm] = 7.27 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H, OH), 6.80 (d, *J* = 5.3 Hz, 1H, OH), 6.58 (t, *J* = 5.7 Hz, 1H, OH), 6.43 (d, *J* = 3.8 Hz, 1H, OH), 4.98 – 4.96 (m, 1H, H₃), 4.96 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H, H_{1'}), 4.80 (d, *J* = 3.8 Hz, 1H, H₂), 4.78 (dd, *J* = 4.4, 4.4 Hz, 1H, H₄), 4.59 (dd, *J* = 3.4, 3.4 Hz, 1H, H_{4'}), 4.47 – 4.42 (m, 3H, H_{2'}, H_{6'}), 4.35 (d, *J* = 9.8 Hz, 1H, H_{1a}), 4.18 (d, *J* = 9.4 Hz, 1H, H_{3'}), 4.14 (dd, *J* = 9.8, 4.1 Hz, 1H, H_{1b}), 4.06 (t, *J* = 5.9 Hz, 1H, H_{5'}), 4.01 – 3.94 (m, 2H, H₅, H_{6a}), 3.81 – 3.75 (m, 1H, H_{6b}), 3.71 (dt, *J* = 8.8, 6.6 Hz, 1H, H_{7a}), 3.41 (dt, *J* = 8.8, 6.6 Hz, 1H, H_{7b}), 1.63 (tt, *J* = 6.7, 6.7 Hz, 2H, H₈), 1.41 – 1.34 (m, 2H, H₉), 1.30 – 1.21 (m, 16H, H₁₀ – H₁₇), 0.88 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H, H₁₈).

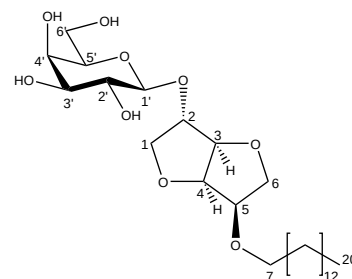
¹³C-NMR (126 MHz, Pyridin-d₅) δ [ppm] = 104.85 (C_{1'}), 87.61 (C₃), 84.01 (C₂), 81.31 – 81.29 (C₄, C₅), 77.59 (C_{5'}), 75.75 (C_{3'}), 75.32 (C₁), 72.72 (C_{2'}), 71.10 – 70.97 (C₆, C₇), 70.66 (C_{4'}), 62.84 (C_{6'}), 32.56 – 23.38 (C₈ – C₁₇), 14.72 (C₁₈).

**O-(5-(Tetradecyloxy)-2-isosorbidyloxy)-β-D-galactopyranosid (16i)**C₂₆H₄₈O₉, 504.66 g·mol⁻¹129 mg (0.192 mmol) (**8i**) wurden nach AAV-8 entschützt.

Ausbeute: 97 mg (0.192 mmol, 100 %) farbloser Feststoff.

ESI-MS: m/z = 527.32 (M + Na)⁺, 1031.64 (2M + Na)⁺.

¹H-NMR (500 MHz, Pyridin-d₅) δ [ppm] = 7.30 (bs, 1H, OH), 6.84 (bs, 1H, OH), 6.61 (bs, 1H, OH), 6.47 (bs, 1H, OH), 4.97 (d, *J* = 4.7 Hz, 1H, H₃), 4.95 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H, H_{1'}), 4.80 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H, H₂), 4.78 (dd, *J* = 4.3, 4.3 Hz, 1H, H₄), 4.59 (d, *J* = 3.5 Hz, 1H, H_{4'}), 4.48 – 4.42 (m, 3H, H_{2'}, H_{6'}), 4.35 (d, *J* = 9.8 Hz, 1H, H_{1a}), 4.18 (dd, *J* = 9.5, 3.3 Hz, 1H, H_{3'}), 4.14 (dd, *J* = 9.9, 4.1 Hz, 1H, H_{1b}), 4.06 (t, *J* = 6.0 Hz, 1H, H_{5'}), 4.00 – 3.94 (m, 2H, H₅, H_{6a}), 3.81 – 3.75 (m, 1H, H_{6b}), 3.71 (dt, *J* = 8.5, 6.6 Hz, 1H, H_{7a}), 3.41 (dt, *J* = 8.6, 6.5 Hz, 1H, H_{7b}), 1.63 (tt, *J* = 6.9, 6.9 Hz, 2H, H₈), 1.37 (tt, *J* = 7.5, 7.3 Hz, 2H, H₉), 1.30 – 1.21 (m, 20H, H₁₀ – H₁₉), 0.87 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H, H₂₀).



^{13}C -NMR (126 MHz, Pyridin- d_5) δ [ppm] = 104.85 (C1'), 87.61 (C3), 84.01 (C2), 81.31 – 81.29 (C4, C5), 77.60 (C5'), 75.74 (C3'), 75.32 (C1), 72.72 (C2'), 71.11 – 70.97 (C6, C7), 70.67 (C4'), 62.84 (C6'), 32.57 – 23.39 (C8 – C17), 14.73 (C18).

***O*-(5-(Benzyloxy)-2-isosorbidyloxy)- β -D-galactopyranosid (16j)**

$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_9$, 398.41 g·mol $^{-1}$

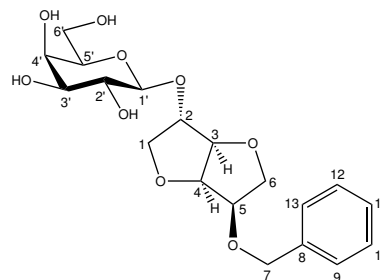
90 mg (0.16 mmol) (**8j**) wurden nach AAV-8 entschützt.

Ausbeute: 59 mg (0.15 mmol, 100 %) farbloser Feststoff.

ESI-MS: m/z = 421.15 ($\text{M} + \text{Na}$) $^{+}$.

^1H -NMR (500 MHz, Pyridin- d_5) δ [ppm] = 7.44 – 7.40 (m, 2H, H10, H12), 7.39 – 7.34 (m, 2H, H9, H13), 7.33 – 7.28 (m, 1H, H11), 4.94 (d, J = 7.3 Hz, 1H, H1'), 4.94 (d, J = 4.1 Hz, 1H, H3), 4.83 – 4.79 (m, 3H, H2, H4, H7a), 4.58 (d, J = 3.2 Hz, 1H, H4'), 4.52 (d, J = 11.6 Hz, 1H, H7b), 4.47 – 4.43 (m, 3H, H2', H6'), 4.36 (d, J = 9.8 Hz, 1H, H1a), 4.22 – 4.13 (m, 2H, H1b, H3'), 4.11 – 4.01 (m, 2H, H5, H5'), 3.93 (dd, J = 8.6, 6.5 Hz, 1H, H6a), 3.81 (dd, J = 8.6, 7.3 Hz, 1H, H6b).

^{13}C -NMR (126 MHz, Pyridin- d_5) δ [ppm] = 139.50 (C8), 129.16 (C9, C13), 128.62 (C10, C12), 128.39 (C11), 104.88 (C1'), 87.71 (C3), 83.98 (C2), 81.34 (C4), 80.65 (C5), 77.61 (C5'), 75.74 (C3'), 75.39 (C1), 72.73 (C2'), 72.63 (C7), 71.26 (C6), 70.68 (C4'), 62.86 (C6').



9.5.14 Xyloside

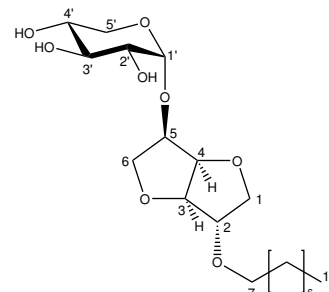
***O*-(2-(Octyloxy)-5-isosorbidyloxy)- α -D-xylopyranosid (17a)**

$\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{O}_8$, 390.47 g·mol $^{-1}$

77 mg (0.15 mmol) (**9a**) wurden nach AAV-8 entschützt. Ausbeute: 46 mg (0.12 mmol, 80 %) farblose sirupöse Flüssigkeit.

ESI-MS: m/z = 413.22 ($\text{M} + \text{Na}$) $^{+}$, 803.44 ($2\text{M} + \text{Na}$) $^{+}$.

^1H -NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 4.96 (d, J = 3.5 Hz, 1H, H1'), 4.65 (dd, J = 4.6, 4.6 Hz, 1H, H4), 4.48 (d, J = 4.4 Hz, 1H, H3), 4.31 (td, J = 6.9, 4.9 Hz, 1H, H5), 4.00 – 3.90 (m, 4H, H1, H2, H6a), 3.73 – 3.62 (m, 5H, H3', H2', H5'a, H6b), 3.54 (t, J



= 9.0 Hz, 1H, H5'b), 3.49 – 3.43 (m, 3H, H2', H7), 1.55 (dt, $J = 6.8, 6.6$ Hz, 2H, H8), 1.34 – 1.21 (m, 18H, H9 – H13), 0.88 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H, H14).

^{13}C -NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 99.53 (C1'), 86.37 (C3), 84.16 (C2), 80.26 (C4), 78.53 (C5), 75.12 (C3'), 73.51 (C1), 72.43 (C2'), 70.61 (C6), 70.12 (C7), 69.83 (C4'), 62.42 (C5'), 31.95 – 22.79 (C8 – C13), 14.27 (C14).

***O*-(2-(Decyloxy)-5-isosorbidyloxy)- α -D-xylopyranosid (17b)**

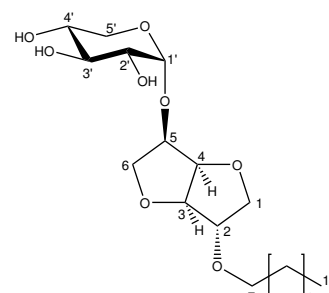
$\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{O}_8$, 418.53 g·mol $^{-1}$

75 mg (0.14 mmol) (**9b**) wurden nach AAV-8 entschützt. Ausbeute: 47 mg (0.11 mmol, 78 %) farbloser Feststoff.

ESI-MS: $m/z = 441.25$ ($M + \text{Na}$) $^+$, 859.50 ($2M + \text{Na}$) $^+$.

^1H -NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 4.95 (d, $J = 3.6$ Hz, 1H, H1'), 4.65 (dd, $J = 4.6, 4.6$ Hz, 1H, H4), 4.48 (d, $J = 4.4$ Hz, 1H, H3), 4.30 (td, $J = 7.0, 4.8$ Hz, 1H, H5), 3.99 – 3.91 (m, 4H, H1, H2, H6a), 3.75 – 3.61 (m, 5H, H3', H2', H5'a, H6b), 3.52 (t, $J = 9.9$ Hz, 1H, H5'b), 3.49 – 3.44 (m, 3H, H2', H7), 1.55 (p, $J = 6.8$ Hz, 2H, H8), 1.31 – 1.23 (m, 18H, H9 – H15), 0.88 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H, H16).

^{13}C -NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 99.52 (C1'), 86.30 (C3), 84.18 (C2), 80.27 (C4), 78.50 (C5), 75.02 (C3'), 73.54 (C1), 72.43 (C2'), 70.51 (C6), 70.14 (C7), 69.84 (C4'), 62.46 (C5'), 32.04 – 22.82 (C8 – C15), 14.25 (C16).



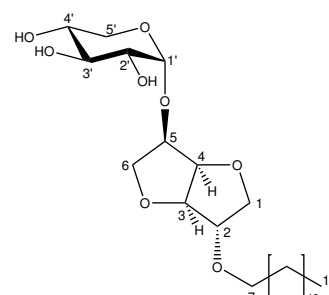
***O*-(2-(Dodecyloxy)-5-isosorbidyloxy)- α -D-xylopyranosid (17c)**

$\text{C}_{23}\text{H}_{42}\text{O}_8$, 446.58 g·mol $^{-1}$

50 mg (0.11 mmol) (**9c**) wurden nach AAV-8 entschützt. Ausbeute: 63 mg (0.11 mmol, 100 %) farbloser wachsartiger Feststoff.

ESI-MS: $m/z = 469.28$ ($M + \text{Na}$) $^+$, 915.57 ($2M + \text{Na}$) $^+$.

^1H -NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 4.96 (d, $J = 3.6$ Hz, 1H, H1'), 4.65 (dd, $J = 4.7, 4.7$ Hz, 1H, H4), 4.48 (d, $J = 4.4$ Hz, 1H, H3), 4.31 (td, $J = 6.9, 4.9$ Hz, 1H, H5), 3.99 – 3.91 (m, 4H, H1, H2, H6a), 3.73 – 3.63 (m, 5H, H3', H2', H5'a, H6b), 3.54 (t, $J = 10.1$ Hz, 1H, H5'b), 3.50 – 3.43 (m, 3H, H2', H7), 1.55 (dt, $J = 7.1, 6.7$ Hz, 2H, H8), 1.34 – 1.22 (m, 18H, H9 – H17), 0.88 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, H18).



^{13}C -NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 99.49 (C1'), 86.40 (C3), 84.15 (C2), 80.22 (C4), 78.49 (C5), 75.16 (C3'), 73.49 (C1), 72.42 (C2'), 70.64 (C6), 70.12 (C7), 69.82 (C4'), 62.40 (C5'), 32.06 – 22.84 (C8 – C17), 14.27 (C18).

***O*-(2-(Tetradecyloxy)-5-isosorbidyloxy)- α -D-xylopyranosid (17d)**

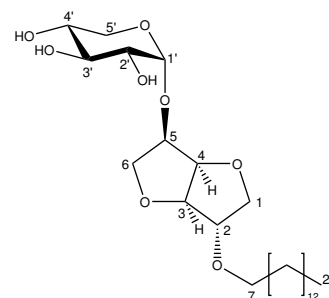
$\text{C}_{25}\text{H}_{46}\text{O}_8$, 474.64 g·mol $^{-1}$

38 mg (0.063 mmol) (**9d**) wurden nach AAV-8 entschützt. Ausbeute: 30 mg (0.063 mmol, 100 %) farbloser wachsartiger Feststoff.

ESI-MS: m/z = 497.31 ($M + \text{Na}$) $^+$, 971.62 ($2M + \text{Na}$) $^+$.

^1H -NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 4.96 (d, J = 3.5 Hz, 1H, H1'), 4.65 (dd, J = 4.6, 4.6 Hz, 1H, H4), 4.47 (d, J = 4.4 Hz, 1H, H3), 4.31 (td, J = 6.9, 4.9 Hz, 1H, H5), 3.99 – 3.90 (m, 4H, H1, H2, H6a), 3.76 – 3.62 (m, 5H, H2', H3', H4', H5'a, H6b), 3.55 (dd, J = 9.4, 9.4 Hz, 1H, H5'b), 3.50 – 3.44 (m, 3H, H2', H7), 1.54 (dt, J = 7.2, 6.8 Hz, 2H, H8), 1.32 – 1.22 (m, 22H, H9 – H19), 0.88 (t, J = 7.0 Hz, 3H, H20).

^{13}C -NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 99.42 (C1'), 86.44 (C3), 84.18 (C2), 80.17 (C4), 78.43 (C5), 75.16 (C3'), 73.50 (C1), 72.39 (C2'), 70.61 (C6), 70.12 (C7), 69.82 (C4'), 62.43 (C5'), 32.07 – 22.84 (C8 – C19), 14.26 (C20).



***O*-(2-(Benzyloxy)-5-isosorbidyloxy)- α -D-xylopyranosid (17e)**

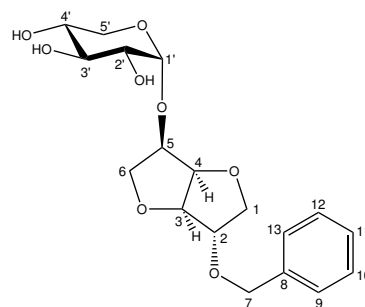
$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_8$, 368.38 g·mol $^{-1}$

116 mg (0.235 mmol) (**9e**) wurden nach AAV-8 entschützt.

Ausbeute: 85 mg (0.23 mmol, 98 %) farbloser Feststoff.

ESI-MS: m/z = 391.13 ($M + \text{Na}$) $^+$, 759.28 ($2M + \text{Na}$) $^+$.

^1H -NMR (500 MHz, Pyridin- d_5) δ [ppm] = 7.44 – 7.40 (m, 2H, H9, H13), 7.39 – 7.35 (m, 2H, H10, H12), 7.33 – 7.28 (m, 1H, H11), 5.53 (d, J = 3.6 Hz, 1H, H1'), 4.90 (dd, J = 4.7, 4.7 Hz, 1H, H4), 4.59 (d, J = 11.9 Hz, 1H, H7a), 4.54 (d, J = 11.9 Hz, 1H, H7b), 4.54 – 4.47 (m, 2H, H3', H5), 4.25 – 4.18 (m, 3H, H1a, H2, H4'), 4.17 – 4.11 (m, 2H, H1b, H2'), 4.10 – 4.03 (m, 2H, H5'), 3.99 (dd, J = 8.8, 6.2 Hz, 1H, H6a), 3.89 (dd, J = 8.7, 6.8 Hz, 1H, H6b).



^{13}C -NMR (101 MHz, Pyridin- d_5) δ [ppm] = 139.23 (C8), 129.20 (C10, C12), 128.52 (C9, C13), 128.43 (C11), 100.77 (C1'), 86.88 (C3), 84.87 (C2), 81.79 (C4), 77.95 (C5), 75.75 (C3'), 74.17 (C1), 74.15 (C2'), 71.95 (C4'), 71.78 (C7), 71.45 (C6), 64.46 (C5').

***O*-(5-(Octyloxy)-2-isosorbidyloxy)- β -D-xylopyranosid (17f)**

$\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{O}_8$, 390.47 g·mol $^{-1}$

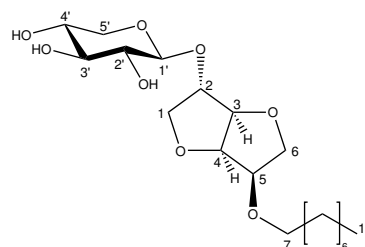
171 mg (0.331 mmol) (**9f**) wurden nach AAV-8 entschützt.

Ausbeute: 123 mg (0.315 mmol, 95.2 %) farbloser wachsartiger Feststoff.

ESI-MS: m/z = 413.22 ($M + \text{Na}$) $^+$, 803.44 ($2M + \text{Na}$) $^+$.

^1H -NMR (400 MHz, Pyridin- d_5) δ [ppm] = 4.96 (d, J = 4.4 Hz, 1H, H3), 4.90 (d, J = 7.6 Hz, 1H, H1'), 4.79 (dd, J = 4.4, 4.4 Hz, 1H, H4), 4.75 (d, J = 4.4 Hz, 1H, H2), 4.36 (d, J = 9.8 Hz, 1H, H1a), 4.32 (dd, J = 11.2, 5.3 Hz, 1H, H5'a), 4.25 – 4.20 (m, 2H, H1b, H4'), 4.15 (t, J = 8.8 Hz, 1H, H3'), 4.02 – 3.95 (m, 3H, H2', H5, H6a), 3.84 – 3.77 (m, 1H, H6b), 3.71 (dt, J = 8.8, 6.6 Hz, 1H, H7a), 3.66 (dd, J = 11.2, 10.2 Hz, 1H, H5'a), 3.41 (dt, J = 8.9, 6.6 Hz, 1H, H7b), 1.64 – 1.58 (m, 2H, H8), 1.39 – 1.31 (m, 2H, H9), 1.27 – 1.14 (m, 8H, H10 – H13), 0.84 (t, J = 7.0 Hz, 3H, H14).

^{13}C -NMR (101 MHz, Pyridin- d_5) δ [ppm] = 105.01 (C1'), 87.59 (C3), 84.15 (C2), 81.35 – 81.27 (C4, C5), 78.90 (C3'), 75.36 (C1), 75.21 (C2'), 71.50 (C4'), 71.15 – 70.99 (C6, C7), 67.82 (C5'), 32.45 – 23.32 (C8 – C13), 14.68 (C14).



***O*-(5-(Decyloxy)-2-isosorbidyloxy)- β -D-xylopyranosid (17g)**

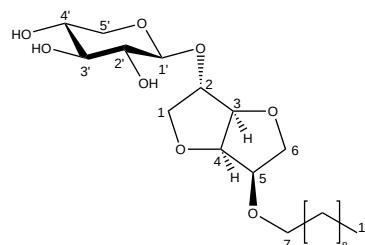
$\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{O}_8$, 418.53 g·mol $^{-1}$

47 mg (0.086 mmol) (**9g**) wurden nach AAV-8 entschützt.

Ausbeute: 36 mg (0.086 mmol, 100 %) farbloser wachsartiger Feststoff.

ESI-MS: m/z = 441.25 ($M + \text{Na}$) $^+$, 859.50 ($2M + \text{Na}$) $^+$.

^1H -NMR (400 MHz, Pyridin- d_5) δ [ppm] = 4.96 (d, J = 4.4 Hz, 1H, H3), 4.90 (d, J = 7.6 Hz, 1H, H1'), 4.80 (dd, J = 4.3, 4.3 Hz, 1H, H4), 4.75 (d, J = 4.4 Hz, 1H, H2), 4.36 (d, J = 9.8 Hz, 1H, H1a), 4.32 (dd, J = 11.2, 5.3 Hz, 1H, H5'a), 4.25 – 4.20 (m, 2H, H1b, H4'), 4.15 (t, J = 8.8 Hz, 1H, H3'), 4.02 – 3.95 (m, 3H, H2', H5, H6a), 3.85 – 3.78 (m, 1H, H6b), 3.71 (dt, J = 8.8, 6.7 Hz, 1H, H7a), 3.66 (dd,



$J = 11.4, 10.2$ Hz, 1H, H5'a), 3.42 (dt, $J = 8.8, 6.6$ Hz, 1H, H7b), 1.66 – 1.59 (m, 2H, H8), 1.40 – 1.34 (m, 2H, H9), 1.29 – 1.17 (m, 8H, H10 – H15), 0.87 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, H16).

^{13}C -NMR (101 MHz, Pyridin- d_5) δ [ppm] = 105.01 (C1'), 87.60 (C3), 84.16 (C2), 81.35 – 81.27 (C4, C5), 78.90 (C3'), 75.36 (C1), 75.21 (C2'), 71.49 (C4'), 71.15 – 71.00 (C6, C7), 67.82 (C5'), 32.52 – 23.36 (C8 – C15), 14.71 (C16).

***O*-(5-(Dodecyloxy)-2-isosorbidyloxy)- β -D-xylopyranosid (17h)**

$\text{C}_{23}\text{H}_{42}\text{O}_8$, 446.58 g·mol $^{-1}$

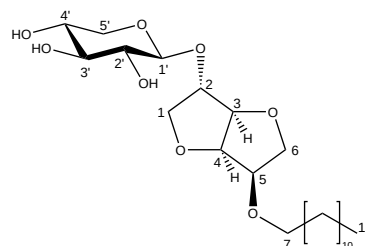
250 mg (0.437 mmol) (**9h**) wurden nach AAV-8 entschützt.

Ausbeute: 189 mg (0.423 mmol, 96.8 %) farbloser Feststoff.

ESI-MS: $m/z = 469.26$ ($M + \text{Na}$) $^+$, 915.53 ($2M + \text{Na}$) $^+$.

^1H -NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 4.66 (dd, $J = 4.5, 4.5$ Hz, 1H, H4), 4.53 (d, $J = 4.4$ Hz, 1H, H3), 4.41 (d, $J = 6.9$ Hz, 1H, H1'), 4.35 (s, 1H, H2), 4.05 – 3.95 (m, 4H, H1, H5, H5'a), 3.91 (dd, $J = 8.6, 6.6$ Hz, 1H, H6a), 3.75 – 3.68 (m, 1H, H4'), 3.66 (dt, $J = 9.0, 6.9$ Hz, 1H, H7a), 3.60 (t, $J = 8.1$ Hz, 1H, H6b), 3.52 (dd, $J = 8.3, 8.3$ Hz, 1H, H3'), 3.44 (dt, $J = 8.9, 6.9$ Hz, 1H, H7b), 3.37 (dd, $J = 6.9, 6.9$ Hz, 1H, H2'), 3.30 (dd, $J = 11.5, 9.5$ Hz, 1H, H5'b), 1.66 – 1.55 (m, 2H, H8), 1.30 – 1.23 (m, 18H, H9 – H17), 0.88 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, H18).

^{13}C -NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 102.16 (C1'), 86.39 (C3), 83.17 (C2), 80.48 – 80.22 (C4, C5), 75.66 (C3'), 74.39 (C1), 72.97 (C2'), 71.25 (C7), 70.39 (C6), 69.75 (C4'), 65.17 (C5'), 32.07 – 22.83 (C8 – C13), 14.26 (C20).



***O*-(5-(Tetradecyloxy)-2-isosorbidyloxy)- β -D-xylopyranosid (17i)**

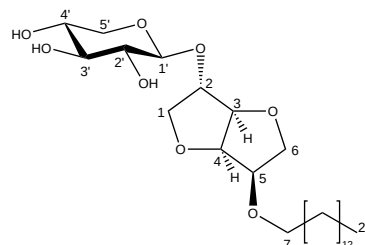
$\text{C}_{25}\text{H}_{46}\text{O}_8$, 474.64 g·mol $^{-1}$

199 mg (0.331 mmol) (**9i**) wurden nach AAV-8 entschützt.

Ausbeute: 154 mg (0.324 mmol, 97.9 %) farbloser Feststoff.

ESI-MS: $m/z = 497.31$ ($M + \text{Na}$) $^+$, 971.63 ($2M + \text{Na}$) $^+$.

^1H -NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 4.66 dd, $J = 4.4, 4.4$ Hz, 1H, H4), 4.53 (d, $J = 4.4$ Hz, 1H, H3), 4.41 (d, $J = 6.8$ Hz, 1H, H1'), 4.35 (s, 1H, H2), 4.04 – 3.96 (m, 4H, H1, H5, H5'a), 3.92 (dd, $J = 8.4, 6.5$ Hz, 1H, H6a), 3.75 – 3.69 (m, 1H, H4'), 3.66 (dt, $J = 8.8, 6.8$ Hz, 1H, H7a),



3.60 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H, H6b), 3.53 (t, $J = 8.1$ Hz, 1H, H3'), 3.44 (dt, $J = 9.1, 6.8$ Hz, 1H, H7b), 4.89 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H, H2'), 4.31 (dd, $J = 11.3, 9.6$ Hz, 1H, H5'b), 1.60 (p, $J = 7.0$ Hz 2H, H8), 1.34 – 1.20 (m, 22H, H9 – H19), 0.88 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H, H20).

^{13}C -NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 102.12 (C1'), 86.35 (C3), 83.12 (C2), 80.45 – 80.20 (C4, C5), 75.59 (C3'), 74.37 (C1), 72.93 (C2'), 71.25 (C7), 70.36 (C6), 69.72 (C4'), 65.13 (C5'), 32.07 – 22.84 (C8 – C13), 14.28 (C20).

***O*-(5-(Benzyloxy)-2-isosorbidyloxy)- β -D-xylopyranosid (17j)**

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_8$, 368.38 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

84 mg (0.17 mmol) (**9j**) wurden nach AAV-8 entschützt.

Ausbeute: 37 mg (0.10 mmol, 59 %) farbloser Feststoff.

ESI-MS: $m/z = 391.14$ ($\text{M} + \text{Na}$) $^+$, 759.29 ($2\text{M} + \text{Na}$) $^+$.

^1H -NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 7.37 – 7.27

(m, 5H, HAr), 3.95 (d, $J = 11.8$ Hz, 1H, H7a), 4.10 (dd,

$J = 4.6, 4.6$ Hz, 1H, H4), 4.54 – 4.49 (m, 1H, H3), 4.51

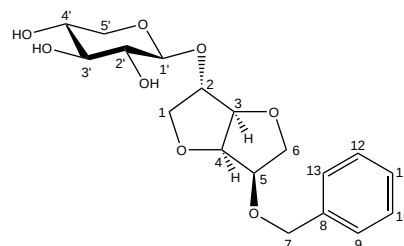
(d, $J = 11.8$ Hz, 1H, H7b), 4.38 (d, $J = 7.1$ Hz, 1H, H1'), 4.33 (s, 1H, H2), 4.05 – 3.99

(m, 3H, H1, H5), 3.98 – 3.91 (m, 1H, H5'a), 3.81 (dd, $J = 8.8, 6.5$ Hz, 1H, H6a), 3.69 –

3.57 (m, 2H, H4', H6b), 3.47 (t, $J = 8.7$ Hz, 1H, H3), 3.38 – 3.29 (m, 1H, H2'), 3.47 (t,

$J = 10.6$ Hz, 1H, H5).

^{13}C -NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 137.84 (C8), 128.65 (C10, C12), 128.09 (C9, C11, C13), 102.37 (C1'), 86.00 (C3), 83.23 (C2), 80.53 (C4), 79.08 (C5), 75.99 (C3'), 74.43 (C1), 73.09 (C2'), 72.66 (C7), 70.61 (C6), 69.75 (C4'), 65.50 (C5').



***O*-(2-(Dodecyloxy)-5-isoididyloxy)- β -D-xylopyranosid (18)**

$\text{C}_{23}\text{H}_{42}\text{O}_8$, 446.58 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

119 mg (0.208 mmol) (**10**) wurden nach AAV-8 entschützt.

Ausbeute: 88 mg (0.20 mmol, 95 %) farbloser Feststoff.

ESI-MS: $m/z = 464.32$ ($\text{M} + \text{NH}_4$) $^+$, 469.27 ($\text{M} + \text{Na}$) $^+$,

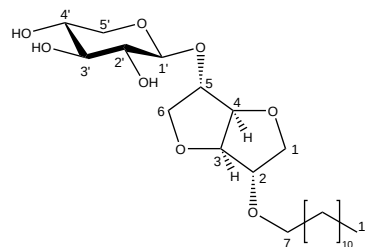
915.56 ($2\text{M} + \text{Na}$) $^+$.

^1H -NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 5.11 (d, $J =$

4.1 Hz, 1H, H4), 4.90 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H, H1'), 4.87 (d, $J = 4.0$ Hz, 1H, H3), 4.74 (d, $J =$

3.6 Hz, 1H, H5), 4.32 (dd, $J = 11.0, 5.3$ Hz, 1H, H5'a), 4.28 (dd, $J = 9.4, 1.1$ Hz, 1H,

H6a), 4.23 (ddd, $J = 9.9, 9.4, 5.3$ Hz, 1H, H4'), 4.14 (dd, $J = 8.8, 8.8$ Hz, 1H, H3'), 4.09



(dd, $J = 9.9, 4.1$ Hz, 1H, H6b), 4.12 – 4.02 (m, 2H, H1a, H2), 3.98 (dd, $J = 8.8, 8.8$ Hz, 1H, H2'), 3.96 (dd, $J = 9.8, 4.2$ Hz, 1H, H1b), 3.35 (dd, $J = 10.9, 10.3$ Hz, 1H, H5'b), 3.42 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, H7), 1.58 – 1.50 (m, 2H, H8), 1.35 – 1.20 (m, 18H, H9 – H17), 0.88 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H, H18).

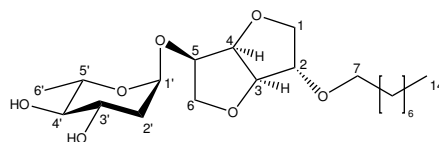
^{13}C -NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 105.21 (C1'), 86.96 (C4), 86.60 (C3), 84.73 (C2), 83.63 (C5), 78.89 (C3'), 75.27 (C2'), 74.12 (C6), 72.96 (C1), 71.51 (C4'), 70.25 (C7), 67.82 (C5'), 32.61 – 23.43 (C8 – C17), 14.77 (C18).

9.5.15 2-Desoxyrhamnoside

O-(2-(Octyloxy)-5-isosorbidyloxy)-2-desoxy- α -L-rhamnopyranosid (19a)

$\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_7$, 388.50 g·mol $^{-1}$

83 mg (0.18 mmol) (**11a**) wurden nach AAV-7 entschützt. Ausbeute: 57 mg (0.18 mmol, 83 %, α/β -Verhältnis= 6.1) farblose Flüssigkeit.



ESI-MS: $m/z = 411.24$ ($M + \text{Na}$) $^+$, 799.48 ($2M + \text{Na}$) $^+$.

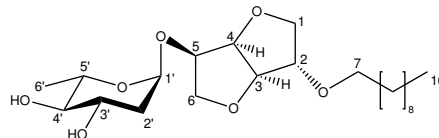
^1H -NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 4.90 (d, $J = 3.5$ Hz, 1H, H1'), 4.53 (dd, $J = 4.1, 4.1$ Hz, 1H, H4), 4.49 (d, $J = 4.0$ Hz, 1H, H3), 4.17 (ddd, $J = 9.0, 7.0, 4.3$ Hz, 1H, H5), 4.01 – 3.95 (m, 2H, H1a, H3'), 3.97 – 3.88 (m, 1H, H5'), 3.95 – 3.89 (m, 1H, H6a), 3.92 – 3.88 (m, 2H, H1b, H2), 3.54 (dd, $J = 8.6, 8.6$ Hz, 1H, H6b), 3.52 – 3.40 (m, 2H, H7), 3.12 (dd, $J = 9.2, 9.2$ Hz, 1H, H4'), 2.20 (ddd, $J = 13.0, 5.1, 0.9$ Hz, 1H, H2'eq), 1.79 (ddd, $J = 13.1, 11.6, 3.8$ Hz, 1H, H2'ax), 1.59 – 1.52 (m, 2H, H8), 1.35 – 1.24 (m, 14H, H9 – H13), 1.29 (d, $J = 6.2$ Hz, 3H, H6'), 0.88 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H, H14).

^{13}C -NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 98.24 (C1'), 86.26 (C3), 84.63 (C2), 81.39 (C4), 78.14 – 78.06 (C4', C5), 73.77 (C1), 70.10 (C7), 69.22 (C3'), 68.50 (C6), 68.27 (C5'), 37.71 (C2'), 31.95 – 22.79 (C8 – C13), 17.85 (C6'), 14.24 (C14).

O-(2-(Decyloxy)-5-isosorbidyloxy)-2-desoxy- α -L-rhamnopyranosid (19b)

$\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_7$, 419.56 g·mol $^{-1}$

77 mg (0.15 mmol) (**11b**) wurden nach AAV-7 entschützt. Ausbeute: 44 mg (0.11 mmol, 73 %, α/β -Verhältnis= 49) farblose Flüssigkeit.



ESI-MS: $m/z = 439.27$ ($M + Na$)⁺.

¹H-NMR (500 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 4.90 (d, $J = 3.5$ Hz, 1H, H1'), 4.53 (dd, $J = 4.1, 4.1$ Hz, 1H, H4), 4.48 (d, $J = 3.9$ Hz, 1H, H3), 4.17 (ddd, $J = 9.0, 7.0, 4.3$ Hz, 1H, H5), 4.01 – 3.96 (m, 2H, H1a, H3'), 3.97 – 3.90 (m, 1H, H5'), 3.93 (dd, $J = 7.8, 7.8$ Hz, 1H, H6a), 3.92 – 3.88 (m, 2H, H1b, H2), 3.54 (dd, $J = 8.6, 8.6$ Hz, 1H, H6b), 3.50 – 3.42 (m, 2H, H7), 3.11 (dd, $J = 9.2, 9.2$ Hz, 1H, H4'), 2.20 (dd, $J = 13.0, 5.0$ Hz, 1H, H2'eq), 1.79 (ddd, $J = 12.8, 11.6, 3.8$ Hz, 1H, H2'ax), 1.58 – 1.51 (m, 2H, H8), 1.34 – 1.22 (m, 14H, H9 – H15), 1.29 (d, $J = 6.2$ Hz, 3H, H6'), 0.88 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H, H16).

¹³C-NMR (126 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 98.26 (C1'), 86.29 (C3), 84.65 (C2), 81.40 (C4), 78.17 – 78.09 (C4', C5), 73.78 (C1), 70.11 (C7), 69.24 (C3'), 68.51 (C6), 68.28 (C5'), 37.73 (C2'), 32.04 – 22.83 (C8 – C15), 17.84 (C6'), 14.26 (C16).

O-(2-(Dodecyloxy)-5-isosorbidyloxy)-2-desoxy- α -L-rhamnopyranosid (19c)

C₂₄H₄₄O₇, 444.31 g·mol⁻¹

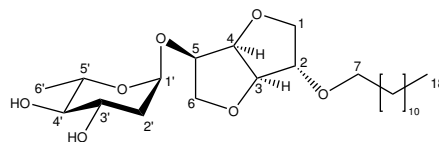
120 mg (0.227 mmol) (**11c**) wurden nach AAV-7 entschützt. Die säulenchromatographische Trennung an Kieselgel mittels Flash Chromatographie (Laufmittel: PE → PE/EE 7:3 → Isopropanol) ergibt 48 mg

(0.11 mmol, 49 %, α/β -Verhältnis= 5.7) einer farblosen Flüssigkeit.

ESI-MS: $m/z = 467.30$ ($M + Na$)⁺.

¹H-NMR (500 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 4.90 (d, $J = 3.5$ Hz, 1H, H1'), 4.52 (dd, $J = 4.1, 4.1$ Hz, 1H, H4), 4.49 (d, $J = 4.0$ Hz, 1H, H3), 4.17 (ddd, $J = 9.0, 7.0, 4.3$ Hz, 1H, H5), 4.01 – 3.95 (m, 2H, H1a, H3'), 3.96 – 3.91 (m, 1H, H5'), 3.93 (dd, $J = 8.5, 6.6$ Hz, 1H, H6a), 3.92 – 3.86 (m, 2H, H1b, H2), 3.55 (dd, $J = 8.6, 8.6$ Hz, 1H, H6b), 3.50 – 3.42 (m, 2H, H7), 3.12 (dd, $J = 9.2, 9.2$ Hz, 1H, H4'), 2.21 (ddd, $J = 13.2, 5.1, 1.0$ Hz, 1H, H2'eq), 1.70 (ddd, $J = 13.0, 11.7, 3.8$ Hz, 1H, H2'ax), 1.58 – 1.52 (m, 2H, H8), 1.34 – 1.22 (m, 18H, H9 – H17), 1.29 (d, $J = 6.2$ Hz, 3H, H6'), 0.88 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, H18).

¹³C-NMR (126 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 98.27 (C1'), 86.32 (C3), 84.67 (C2), 81.40 (C4), 78.18 – 78.14 (C4', C5), 73.78 (C1), 70.11 (C7), 69.27 (C3'), 68.52 (C6), 68.27 (C5'), 37.76 (C2'), 32.07 – 22.84 (C8 – C17), 17.84 (C6'), 14.26 (C18).



O-(2-(Tetradecyloxy)-5-isosorbidyloxy)-2-desoxy- α -L-rhamnopyranosid (19d)

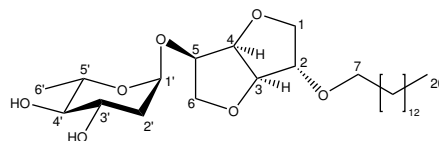
$C_{26}H_{48}O_7$, 472.66 g·mol⁻¹

250 mg (0.449 mmol) (**11d**) wurden nach AAV-7 entschützt. Die säulenchromatographische Trennung an Kieselgel mittels Flash Chromatographie (Laufmittel: PE/EE 1:1 $\rightarrow$ EE) ergibt 79 mg (0.17 mmol, 38 %, α/β -Verhältnis= 7.3) einer farblosen öligen Flüssigkeit. R_f -Wert: 0.51 (EE 100 %).

ESI-MS: m/z = 495.33 ($M + Na$)⁺, 967.67 ($2M + Na$)⁺.

¹H-NMR (500 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 4.89 (d, J = 3.3 Hz, 1H, H1'), 4.53 (dd, J = 4.1, 4.1 Hz, 1H, H4), 4.48 (d, J = 3.9 Hz, 1H, H3), 4.18 (ddd, J = 9.0, 7.0, 4.3 Hz, 1H, H5), 4.00 – 3.95 (m, 2H, H1a, H3'), 3.94 – 3.91 (m, 2H, H5', H6a), 3.92 – 3.86 (m, 2H, H1b, H2), 3.53 (dd, J = 8.6, 8.6 Hz, 1H, H6b), 3.49 – 3.42 (m, 2H, H7), 3.09 (dd, J = 9.2, 9.2 Hz, 1H, H4'), 2.18 (ddd, J = 13.1, 5.1, 1.0 Hz, 1H, H2'eq), 1.69 (ddd, J = 13.0, 11.8, 3.8 Hz, 1H, H2'ax), 1.58 – 1.51 (m, 2H, H8), 1.34 – 1.20 (m, 22H, H9 – H19), 1.29 (d, J = 6.2 Hz, 3H, H6'), 0.87 (t, J = 7.0 Hz, 3H, H20).

¹³C-NMR (126 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 98.23 (C1'), 86.19 (C3), 84.58 (C2), 81.44 (C4), 78.11 – 77.90 (C4', C5), 73.77 (C1), 70.13 (C7), 69.09 (C3'), 68.50 (C6), 68.33 (C5'), 37.67 (C2'), 32.06 – 22.82 (C8 – C19), 17.88 (C6'), 14.25 (C20).

**O-(2-(Benzyloxy)-5-isosorbidyloxy)-2-desoxy- α -L-rhamnopyranosid (19e)**

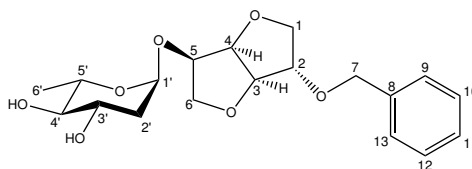
$C_{19}H_{26}O_7$, 366.41 g·mol⁻¹

113 mg (0.251 mmol) (**11e**) wurden nach AAV-7 entschützt. Die säulenchromatographische Trennung an Kieselgel mittels Flash Chromatographie (Laufmittel: PE/EE 1:1 $\rightarrow$ EE $\rightarrow$ Isopropanol) ergibt

87 mg (0.24 mmol, 96 %, α/β -Verhältnis= 100) einer farblosen öligen Flüssigkeit. R_f -Wert: 0.17 (PE/EE 1:1).

ESI-MS: m/z = 389.16 ($M + Na$)⁺.

¹H-NMR (600 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 7.37 – 7.28 (m, 5H, HAr), 4.90 (d, J = 3.5 Hz, 1H, H1'), 4.57 (dd, J = 16.5, 12.1 Hz, 2H, H7), 3.97 – 3.92 (m, 2H, H3, H4), 4.26 (dd, J = 9.1, 7.0, 3.9 Hz, 1H, H5), 4.06 (dd, J = 3.2, 3.2 Hz, 1H, H2), 3.99 (d, J = 3.3 Hz, 1H, H1), 3.98 – 3.91 (m, 3H, H3', H5', H6a), 3.54 (dd, J = 8.7, 8.7 Hz, 1H, H6b), 3.11 (dd, J = 8.7, 8.7 Hz, 1H, H4'), 2.35 (s, 1H, OH), 2.29 (s, 1H, OH), 2.00 (dd,



$J = 13.0, 5.1, 0.9 \text{ Hz}$, 1H, H2'eq.), 1.70 (ddd, $J = 13.0, 11.7, 3.8 \text{ Hz}$, 1H, H2'ax.), 1.29 (d, $J = 6.2, 6.2 \text{ Hz}$, 1H, H6).

^{13}C -NMR (151 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 137.73 (C8), 128.66 (C10, C12), 128.04 (C11), 127.87 (C9, C13), 98.27 (C1'), 86.25 (C3), 84.06 (C2), 81.49 (C4), 78.14 – 78.09 (C4', C5), 73.70 (C1), 71.15 (C7), 68.55 (C6), 69.20 (C3'), 68.29 (C5'), 37.70 (C2'), 17.85 (C6').

***O*-(5-(Octyloxy)-2-isosorbidyloxy)-2-desoxy- α -L-rhamnopyranosid (19f)**

$\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_7$, 388.50 g·mol⁻¹

127 mg (0.327 mmol) (**11f**) wurden nach AAV-7

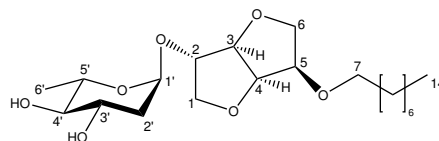
entschützt. Die säulenchromatographische Trennung an Kieselgel mittels Flash Chromatographie (Laufmittel: PE → Isopropanol 10 %) ergibt 62 mg (0.16 mmol,

49 %, α/β -Verhältnis= 99) eines farblosen Feststoffes. R_f -Wert: 0.14 (PE/Isopropanol 9:1).

ESI-MS: $m/z = 411.24$ ($M + \text{Na}$)⁺, 799.49 ($2M + \text{Na}$)⁺.

^1H -NMR (400 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 4.99 (d, $J = 3.4 \text{ Hz}$, 1H, H1'), 4.61 (dd, $J = 4.3, 4.3 \text{ Hz}$, 1H, H4), 4.46 (d, $J = 4.3 \text{ Hz}$, 1H, H3), 4.23 (dt, $J = 3.9, 1.7 \text{ Hz}$, 1H, H2), 4.01 (dd, $J = 10.1, 4.2 \text{ Hz}$, 1H, H1a), 3.99 – 3.90 (m, 3H, H1b, H5, H6a), 3.90 (ddd, $J = 11.9, 5.1, 3.9 \text{ Hz}$, 1H, H3'), 3.66 (dt, $J = 9.0, 6.8 \text{ Hz}$, 2H, H7a), 3.61 (dq, $J = 9.4, 6.2 \text{ Hz}$, 1H, H5'), 3.57 (dd, $J = 7.8, 7.8 \text{ Hz}$, 1H, H6b), 3.44 (dt, $J = 9.1, 6.9 \text{ Hz}$, 2H, H7b), 3.12 (dd, $J = 9.1, 9.1 \text{ Hz}$, 1H, H4'), 2.11 (ddd, $J = 13.0, 5.1, 1.3 \text{ Hz}$, 1H, H2'eq), 1.79 (ddd, $J = 13.0, 11.6, 3.8 \text{ Hz}$, 1H, H2'ax), 1.65 – 1.52 (m, 2H, H8), 1.37 – 1.22 (m, 10H, H9 – H13), 1.27 (d, $J = 6.2 \text{ Hz}$, 3H, H6'), 0.87 (t, $J = 6.8 \text{ Hz}$, 3H, H14).

^{13}C -NMR (101 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 96.99 (C1'), 86.42 (C3), 81.42 (C2), 80.43 (C5), 80.23 (C4), 78.17 (C4'), 74.28 (C1), 71.18 (C7), 69.97 (C6), 69.11 (C3'), 68.17 (C5'), 37.92 (C2'), 31.96 – 22.80 (C8 – C13), 17.73 (C6'), 14.25 (C14).

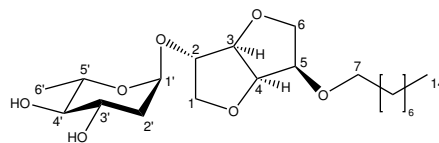


***O*-(5-(Decyloxy)-2-isosorbidyloxy)-2-desoxy- α -L-rhamnopyranosid (19g)**

$\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_7$, 416.56 g·mol⁻¹

86 mg (0.17 mmol) (**11g**) wurden nach AAV-7

entschützt. Die säulenchromatographische Trennung an Kieselgel mittels Flash Chromatographie (Laufmittel: Petrolether 50-70 → Isopropanol 10 %) ergibt



56 mg (0.13 mmol, 77 %, α/β -Verhältnis= 4.6) eines farblosen Feststoffes. R_f -Wert: 0.16 (PE/Isopropanol 9:1).

ESI-MS: m/z = 439.27 ($M + Na$)⁺, 855.54 ($2M + Na$)⁺.

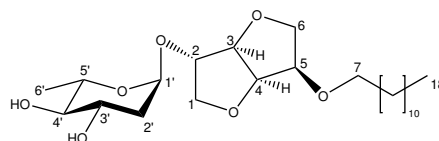
¹H-NMR (500 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 4.99 (d, J = 3.4 Hz, 1H, H1'), 4.61 (dd, J = 4.4, 4.4 Hz, 1H, H4), 4.46 (d, J = 4.3 Hz, 1H, H3), 4.23 (dt, J = 3.8, 1.9 Hz, 1H, H2), 4.01 (dd, J = 10.0, 4.2 Hz, 1H, H1a), 4.00 – 3.91 (m, 3H, H1b, H5, H6a), 3.90 (ddd, J = 11.7, 5.1, 3.8 Hz, 1H, H3'), 3.66 (dt, J = 9.1, 6.8 Hz, 2H, H7a), 3.62 (dq, J = 8.9, 5.8 Hz, 1H, H5'), 3.57 (dd, J = 8.1, 8.1 Hz, 1H, H6b), 3.44 (dt, J = 9.1, 6.9 Hz, 2H, H7b), 3.12 (dd, J = 9.2, 9.2 Hz, 1H, H4'), 2.11 (ddd, J = 13.1, 5.2, 1.2 Hz, 1H, H2'eq), 1.70 (ddd, J = 12.8, 11.7, 3.8 Hz, 1H, H2'ax), 1.64 – 1.56 (m, 2H, H8), 1.36 – 1.20 (m, 10H, H9 – H15), 1.27 (d, J = 6.3 Hz, 3H, H6'), 0.88 (t, J = 6.9 Hz, 3H, H16).

¹³C-NMR (126 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 97.01 (C1'), 86.45 (C3), 81.45 (C2), 80.44 (C5), 80.26 (C4), 78.19 (C4'), 74.28 (C1), 71.19 (C7), 69.99 (C6), 69.14 (C3'), 68.19 (C5'), 37.94 (C2'), 32.04 – 22.83 (C8 – C15), 17.73 (C6'), 14.26 (C16).

***O*-(5-(Dodecyloxy)-2-isosorbidyloxy)-2-desoxy- α -L-rhamnopyranosid (19h)**

C₂₄H₄₄O₇, 444.61 g·mol⁻¹

118 mg (0.223 mmol) (**11h**) wurden nach AAV-7 entschützt. Ausbeute: 91 mg (0.20 mmol, 90 %, α/β -Verhältnis= 100) farbloser Feststoff.



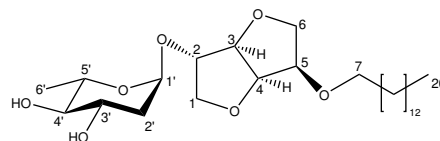
ESI-MS: m/z = 467.30 ($M + Na$)⁺, 911.61 ($2M + Na$)⁺.

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 4.99 (d, J = 3.3 Hz, 1H, H1'), 4.61 (dd, J = 4.3, 4.3 Hz, 1H, H4), 4.46 (d, J = 4.3 Hz, 1H, H3), 4.23 (dt, J = 3.8, 1.8 Hz, 1H, H2), 4.01 (dd, J = 10.0, 4.2 Hz, 1H, H1a), 4.00 – 3.90 (m, 3H, H1b, H5, H6a), 3.89 (ddd, J = 11.6, 5.3, 3.9 Hz, 1H, H3'), 3.66 (dt, J = 9.0, 6.8 Hz, 2H, H7a), 3.62 (dq, J = 9.3, 6.1 Hz, 1H, H5'), 3.57 (dd, J = 8.0, 8.0 Hz, 1H, H6b), 3.44 (dt, J = 9.1, 6.9 Hz, 2H, H7b), 3.11 (dd, J = 9.1, 9.1 Hz, 1H, H4'), 2.11 (ddd, J = 12.8, 5.1, 1.1 Hz, 1H, H2'eq), 1.79 (ddd, J = 12.9, 11.7, 3.7 Hz, 1H, H2'ax), 1.65 – 1.56 (m, 2H, H8), 1.36 – 1.21 (m, 18H, H9 – H17), 1.27 (d, J = 6.3 Hz, 3H, H6'), 0.88 (t, J = 6.8 Hz, 3H, H18).

¹³C-NMR (101 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 96.99 (C1'), 86.43 (C3), 81.42 (C2), 80.43 (C5), 80.25 (C4), 78.17 (C4'), 74.28 (C1), 71.20 (C7), 69.98 (C6), 69.13 (C3'), 68.19 (C5'), 37.93 (C2'), 32.07 – 22.84 (C8 – C17), 17.74 (C6'), 14.27 (C18).

O-(5-(Tetradecyloxy)-2-isosorbidyloxy)-2-desoxy- α -L-rhamnopyranosid (19i)C₂₆H₄₈O₇, 472.66 g·mol⁻¹

92 mg (0.17 mmol) (**11i**) wurden nach AAV-7 entschützt. Ausbeute: 71 mg (0.15 mmol, 88 %, α/β -Verhältnis= 24) farbloser Feststoff.



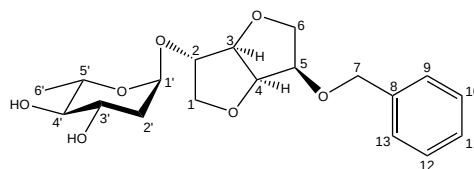
ESI-MS: m/z = 495.33 (M + Na)⁺, 967.67 (2M + Na)⁺.

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 4.99 (d, J = 3.6 Hz, 1H, H1'), 4.61 (dd, J = 4.3, 4.3 Hz, 1H, H4), 4.46 (d, J = 4.3 Hz, 1H, H3), 4.23 (dt, J = 3.8, 1.7 Hz, 1H, H2), 4.01 (dd, J = 10.1, 4.2 Hz, 1H, H1a), 3.98 – 3.90 (m, 3H, H1b, H5, H6a), 3.89 (ddd, J = 11.7, 5.1, 3.8 Hz, 1H, H3'), 3.66 (dt, J = 9.1, 6.9 Hz, 2H, H7a), 3.62 (dq, J = 9.3, 6.2 Hz, 1H, H5'), 3.57 (dd, J = 7.8, 7.8 Hz, 1H, H6b), 3.44 (dt, J = 9.2, 6.9 Hz, 2H, H7b), 3.12 (dd, J = 9.1, 9.1 Hz, 1H, H4'), 2.11 (ddd, J = 12.9, 5.2, 1.3 Hz, 1H, H2'eq), 1.79 (ddd, J = 12.9, 11.6, 3.8 Hz, 1H, H2'ax), 1.65 – 1.56 (m, 2H, H8), 1.35 – 1.21 (m, 22H, H9 – H19), 1.27 (d, J = 6.3 Hz, 3H, H6'), 0.88 (t, J = 6.7 Hz, 3H, H20).

¹³C-NMR (101 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 96.97 (C1'), 86.39 (C3), 81.37 (C2), 80.42 (C5), 80.22 (C4), 78.14 (C4'), 74.28 (C1), 71.19 (C7), 69.95 (C6), 69.11 (C3'), 68.16 (C5'), 37.90 (C2'), 32.07 – 22.84 (C8 – C19), 17.74 (C6'), 14.28 (C20).

O-(5-(Benzyloxy)-2-isosorbidyloxy)-2-desoxy- α -L-rhamnopyranosid (19j)C₁₉H₂₆O₇, 366.41 g·mol⁻¹

148 mg (0.33 mmol) (**11j**) wurden nach AAV-7 entschützt. Ausbeute: 95 mg (0.26 mmol, 79 %, α/β -Verhältnis= 24) farblose Flüssigkeit.



ESI-MS: m/z = 389.16 (M + Na)⁺, 755.34 (2M + Na)⁺.

¹H-NMR (500 MHz, Chloroform-d) δ [ppm] = 7.38 – 7.28 (m, 5H, HAr), 4.99 (d, J = 3.3 Hz, 1H, H1'), 4.77 (d, J = 11.8 Hz, 1H, H7a), 4.64 (dd, J = 4.5, 4.5 Hz, 1H, H4), 4.56 (d, J = 11.9 Hz, 1H, H7b), 4.44 (d, J = 4.3 Hz, 1H, H3), 4.24 (dt, J = 3.5, 1.7 Hz, 1H, H2), 4.05 (dt, J = 8.0, 4.5 Hz, 1H, H5), 4.03 (dd, J = 10.1, 4.1 Hz, 1H, H1a), 3.96 (dd, J = 10.0, 1.8 Hz, 1H, H1b), 3.90 (ddd, J = 11.7, 5.0, 3.8 Hz, 1H, H3'), 3.86 (dd, J = 8.7, 6.7 Hz, 1H, H6a), 3.62 (dq, J = 9.3, 6.2 Hz, 1H, H5'), 3.61 (dd, J = 8.3, 8.3 Hz, 1H, H6b), 3.12 (dd, J = 9.1, 9.1 Hz, 1H, H4'), 2.11 (ddd, J = 12.8, 5.0, 1.0 Hz, 1H, H2'eq), 1.79 (ddd, J = 12.9, 11.7, 3.8 Hz, 1H, H2'ax), 1.28 (d, J = 6.2 Hz, 3H, H6').

9 Experimenteller Teil

^{13}C -NMR (126 MHz, Chloroform- d) δ [ppm] = 137.85 (C8), 128.64 (C9, C13), 128.12 (C10, C12), 128.09 (C11), 96.96 (C1'), 86.41 (C3), 81.33 (C2), 80.30 (C4), 79.21 (C5), 78.16 (C4'), 74.32 (C1), 72.59 (C7), 70.18 (C6), 69.12 (C3'), 68.20 (C5'), 37.91 (C2'), 17.74 (C6').

10 Literaturverzeichnis

- [1] J. W. von Goethe, J. Kiermeier-Debre, *Faust: Eine Tragödie*, Bd. 2631, Dt. Taschenbuch-Verl., München, **1997**.
- [2] G. Bertani, Studies on lysogenesis. I. The mode of phage liberation by lysogenic *Escherichia coli*, *Journal of bacteriology* **1951**, 62, 293–300, DOI 10.1128/jb.62.3.293-300.1951.
- [3] J. M. Berg, J. L. Tymoczko, G. J. Gatto jr., L. Stryer, *Stryer Biochemie*, 8. Aufl., Lehrbuch, Springer Spektrum, Berlin, **2018**, DOI 10.1007/978-3-662-54620-8.
- [4] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, 4., vollst. überarb. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [5] F. Reinitzer, Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins, *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly* **1888**, 9, 421–441, DOI 10.1007/BF01516710.
- [6] O. Lehmann, Über fließende Krystalle, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1889**, 4, 462–472, DOI 10.1515/zpch-1889-0434.
- [7] G. W. Gray, in *Handbook of Liquid Crystals*, (Herausgegeben von D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill), WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **1998**.
- [8] K. Ohta, *Physics and chemistry of molecular assemblies*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, **2020**.
- [9] I. Dierking, *Textures of liquid crystals*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, DOI 10.1002/3527602054.
- [10] J. Clayden, N. Greeves, S. G. Warren, *Organische Chemie*, 2. Aufl., Lehrbuch, Springer Spektrum, Berlin, **2017**, DOI 10.1007/978-3-642-34716-0.
- [11] H. Beyer, W. Francke, W. Walter, *Lehrbuch der organischen Chemie*, 24. Aufl., Hirzel, Stuttgart und Leipzig, **2004**.

- [12] W. Martienssen, *Springer handbook of condensed matter and materials data: With 914 tables*, Springer handbook, Springer, Berlin und Heidelberg, **2005**.
- [13] V. Vill, Habilitation (kumulativ), Universität Hamburg, Hamburg, **1997**.
- [14] J. J. Bozell, G. R. Petersen, Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy's "Top 10" revisited, *Green Chemistry* **2010**, 12, 539, DOI 10.1039/b922014c.
- [15] M. Rose, R. Palkovits, Isosorbide as a renewable platform chemical for versatile applications—quo vadis?, *ChemSusChem* **2012**, 5, 167–176, DOI 10.1002/cssc.201100580.
- [16] F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie: Eine Einführung*, 2., überarbeitete und erweiterte Aufl., Teubner Studienbücher Physik, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **1992**.
- [17] D. Andrienko, Introduction to liquid crystals, *Journal of Molecular Liquids* **2018**, 267, 520–541, DOI 10.1016/j.molliq.2018.01.175.
- [18] H. Stegemeyer, *Lyotrope Flüssigkristalle: Grundlagen Entwicklung Anwendung*, Springer-Verlag, Berlin, **1999**, DOI 10.1007/978-3-642-58712-2.
- [19] J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, B. W. Ninham, Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2* **1976**, 72, 1525, DOI 10.1039/f29767201525.
- [20] V. Schünemann, *Biophysik: Eine Einführung*, SpringerLink Bücher, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2005**, DOI 10.1007/b137686.
- [21] R. Koyanova, B. Tenchov, in *Wiley Encyclopedia of Chemical Biology*, (Herausgegeben von T. P. Begley), John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, **2007**, DOI 10.1002/9780470048672.webc287.
- [22] G. Tiddy, Surfactant-water liquid crystal phases, *Physics Reports* **1980**, 57, 1–46, DOI 10.1016/0370-1573(80)90041-1.
- [23] V. Luzzati, H. Delacroix, A. Gulik, The Micellar Cubic Phases of Lipid-Containing Systems: Analogies with Foams, Relations with the Infinite Periodic Minimal Surfaces, Sharpness of the Polar/Apolar Partition, *Journal de Physique II* **1996**, 6, 405–418, DOI 10.1051/jp2:1996100.

- [24] P. Sakya, J. M. Seddon, R. H. Templer, R. J. Mirkin, G. J. T. Tiddy, Micellar Cubic Phases and Their Structural Relationships: The Nonionic Surfactant System C 12 EO 12 /Water, *Langmuir* **1997**, *13*, 3706–3714, DOI 10.1021/la9701844.
- [25] P. M. Duesing, J. M. Seddon, R. H. Templer, D. A. Mannock, Pressure Effects on Lamellar and Inverse Curved Phases of Fully Hydrated Dialkyl Phosphatidylethanolamines and D-Xylopyranosyl-glycerols, *Langmuir* **1997**, *13*, 2655–2664, DOI 10.1021/la970050q.
- [26] J. M. Seddon, J. Robins, T. Gulik-Krzywicki, H. Delacroix, Inverse micellar phases of phospholipids and glycolipids, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2000**, *2*, 4485–4493, DOI 10.1039/b004916f.
- [27] J. M. Seddon, E. A. Bartle, J. Mingins, Inverse cubic liquid-crystalline phases of phospholipids and related lyotropic systems, *Journal of Physics: Condensed Matter* **1990**, *2*, SA285–SA290, DOI 10.1088/0953-8984/2/S/043.
- [28] J. F. Sadoc, N. Rivier, *Foams and Emulsions*, Springer-Science+Business Media, B.V., **1997**.
- [29] G. C. Shearman, A. I. I. Tyler, N. J. Brooks, R. H. Templer, O. Ces, R. V. Law, J. M. Seddon, A 3-D hexagonal inverse micellar lyotropic phase, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 1678–1679, DOI 10.1021/ja809280r.
- [30] V. Luzzati, R. Vargas, P. Mariani, A. Gulik, H. Delacroix, Cubic phases of lipid-containing systems. Elements of a theory and biological connotations, *Journal of molecular biology* **1993**, *229*, 540–551, DOI 10.1006/jmbi.1993.1053.
- [31] S. T. Hyde, Bicontinuous structures in lyotropic liquid crystals and crystalline hyperbolic surfaces, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **1996**, *1*, 653–662, DOI 10.1016/S1359-0286(96)80047-7.
- [32] S. T. Hyde, G. E. Schröder, Novel surfactant mesostructural topologies: Between lamellae and columnar (hexagonal) forms, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2003**, *8*, 5–14, DOI 10.1016/S1359-0294(03)00014-1.
- [33] G. P. Sorenson, A. K. Schmitt, M. K. Mahanthappa, Discovery of a tetracontinuous, aqueous lyotropic network phase with unusual 3D-hexagonal symmetry, *Soft matter* **2014**, *10*, 8229–8235, DOI 10.1039/c4sm01226g.

- [34] M. D. Harjung, F. Giesselmann, Electroclinic effect in the chiral lamellar phase of a lyotropic liquid crystal, *Physical review. E* **2018**, 97, 032705, DOI 10.1103/PhysRevE.97.032705.
- [35] J. R. Bruckner, J. H. Porada, C. F. Dietrich, I. Dierking, F. Giesselmann, A lyotropic chiral smectic C liquid crystal with polar electrooptic switching, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2013**, 52, 8934–8937, DOI 10.1002/anie.201303344.
- [36] W. C. Griffin, Classification of surface active agents by HLB, *Journal of cosmetic science* **1949**, 311–326.
- [37] B. O. Fraser-Reid, K. Tatsuta, J. Thiem, *Glycoscience: Chemistry and chemical biology*, 2. Aufl., Springer, Berlin, **2008**.
- [38] A. M. Abdel-Mawgoud, G. Stephanopoulos, Simple glycolipids of microbes: Chemistry, biological activity and metabolic engineering, *Synthetic and systems biotechnology* **2018**, 3, 3–19, DOI 10.1016/j.synbio.2017.12.001.
- [39] D. M. Engelman, Membranes are more mosaic than fluid, *Nature* **2005**, 438, 578–580, DOI 10.1038/nature04394.
- [40] S. J. Singer, G. L. Nicolson, The fluid mosaic model of the structure of cell membranes, *Science (New York, N.Y.)* **1972**, 175, 720–731, DOI 10.1126/science.175.4023.720.
- [41] M. A. Chester, Nomenclature of Glycolipids (IUPAC Recommendations 1997), *Pure and Applied Chemistry* **1997**, 69, 2475–2488, DOI 10.1351/pac199769122475.
- [42] A. Martins, M. S. Santos, C. Dias, P. Serra, V. Cachatra, J. Pais, J. Caio, V. H. Teixeira, M. Machuqueiro, M. S. Silva, A. Pelerito, J. Justino, M. Goulart, F. V. Silva, A. P. Rauter, Tuning the Bioactivity of Tensioactive Deoxy Glycosides to Structure: Antibacterial Activity Versus Selective Cholinesterase Inhibition Rationalized by Molecular Docking, *European Journal of Organic Chemistry* **2013**, 2013, 1448–1459, DOI 10.1002/ejoc.201201520.
- [43] S. Lang, D. Wullbrandt, Rhamnose lipids–biosynthesis, microbial production and application potential, *Applied microbiology and biotechnology* **1999**, 51, 22–32, DOI 10.1007/s002530051358.
- [44] P. Saravanakumari, K. Mani, Structural characterization of a novel xylolipid biosurfactant from *Lactococcus lactis* and analysis of antibacterial activity against

- multi-drug resistant pathogens, *Bioresource technology* **2010**, *101*, 8851–8854, DOI 10.1016/j.biortech.2010.06.104.
- [45] E. Vollbrecht, R. Heckmann, V. Wray, M. Nimtz, S. Lang, Production and structure elucidation of di- and oligosaccharide lipids (biosurfactants) from *Tsukamurella* sp. nov, *Applied microbiology and biotechnology* **1998**, *50*, 530–537, DOI 10.1007/s002530051330.
- [46] A. d. J. Cortés-Sánchez, H. Hernández-Sánchez, M. E. Jaramillo-Flores, Biological activity of glycolipids produced by microorganisms: new trends and possible therapeutic alternatives, *Microbiological Research* **2013**, *168*, 22–32, DOI 10.1016/j.micres.2012.07.002.
- [47] S. Miao, S. S. Dashtbozorg, N. V. Callow, L.-K. Ju, Rhamnolipids as platform molecules for production of potential anti-zoospore agrochemicals, *Journal of agricultural and food chemistry* **2015**, *63*, 3367–3376, DOI 10.1021/acs.jafc.5b00033.
- [48] S. Jana, V. A. Sarpe, S. S. Kulkarni, Total Synthesis of Emmyguyacins A and B, Potential Fusion Inhibitors of Influenza Virus, *Organic letters* **2018**, *20*, 6938–6942, DOI 10.1021/acs.orglett.8b03073.
- [49] M. Azuma, T. Suzutani, K. Sazaki, I. Yoshida, T. Sakuma, T. Yoshida, Role of interferon in the augmented resistance of trehalose-6,6'-dimycolate-treated mice to influenza virus infection, *The Journal of general virology* **1987**, *68* (Pt 3), 835–843, DOI 10.1099/0022-1317-68-3-835.
- [50] S. Loya, V. Reshef, E. Mizrahi, C. Silberstein, Y. Rachamim, S. Carmeli, A. Hizi, The inhibition of the reverse transcriptase of HIV-1 by the natural sulfoglycolipids from cyanobacteria: contribution of different moieties to their high potency, *Journal of natural products* **1998**, *61*, 891–895, DOI 10.1021/np970585j.
- [51] S. Ayers, D. L. Zink, K. Mohn, J. S. Powell, C. M. Brown, G. Bills, A. Grund, D. Thompson, S. B. Singh, Anthelmintic constituents of *Clonostachys candelabrum*, *The Journal of antibiotics* **2010**, *63*, 119–122, DOI 10.1038/ja.2009.131.
- [52] T. Morita, T. Fukuoka, T. Imura, D. Kitamoto, Production of mannosylerythritol lipids and their application in cosmetics, *Applied microbiology and biotechnology* **2013**, *97*, 4691–4700, DOI 10.1007/s00253-013-4858-1.

- [53] O. Palme, A. Moszyk, D. Iphöfer, S. Lang, Selected microbial glycolipids: Production, modification and characterization, *Advances in experimental medicine and biology* **2010**, 672, 185–202, DOI 10.1007/978-1-4419-5979-9.
- [54] R. Watanabe, Inhibitory effect of trehalose dimycolate (TDM) and its stereoisometric derivatives, trehalose dicorynomycolates (TDCMs), with low toxicity on lung metastasis of tumour cells in mice, *Vaccine* **1999**, 17, 1484–1492, DOI 10.1016/s0264-410x(98)00367-3.
- [55] X. Zhao, C. Geltinger, S. Kishikawa, K. Ohshima, T. Murata, N. Nomura, T. Nakahara, K. K. Yokoyama, Treatment of mouse melanoma cells with phorbol 12-myristate 13-acetate counteracts mannosylerythritol lipid-induced growth arrest and apoptosis, *Cytotechnology* **2000**, 33, 123–130, DOI 10.1023/A:1008129616127.
- [56] X. Zhao, Y. Wakamatsu, M. Shibahara, N. Nomura, C. Geltinger, T. Nakahara, T. Murata, K. K. Yokoyama, Mannosylerythritol lipid is a potent inducer of apoptosis and differentiation of mouse melanoma cells in culture, *Cancer research* **1999**, 59, 482–486.
- [57] P. Manitchotpsit, R. Watanapokasin, R. Watanapoksin, N. P. J. Price, K. M. Bischoff, M. Tayeh, S. Teeraworawit, S. Kriwong, T. D. Leathers, Aureobasidium pullulans as a source of liamocins (heavy oils) with anticancer activity, *World journal of microbiology & biotechnology* **2014**, 30, 2199–2204, DOI 10.1007/s11274-014-1639-7.
- [58] D. Blunk, K. Praefcke, V. Vill, in *Handbook of Liquid Crystals*, (Herausgegeben von D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill), WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **1998**.
- [59] C. Walsh, Where will new antibiotics come from?, *Nature reviews. Microbiology* **2003**, 1, 65–70, DOI 10.1038/nrmicro727.
- [60] H.-D. Belitz, W. Grosch, P. Schieberle, *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*, 6., vollst. überarb. Aufl., Springer-Lehrbuch, Springer, Berlin and Heidelberg, **2008**, DOI 10.1007/978-3-540-73202-0.
- [61] J. Schadé, *Lexikon Medizin und Gesundheit*, MedicaPress AG, **2003**.

- [62] D. Adam, *Orale Antibiotika in Klinik und Praxis: Praxisorientierte Empfehlungen zur Antibiotika-Therapie leichter bis mittelschwerer bakterieller Infektionen bei Erwachsenen im ambulanten und stationären Bereich : eine Arbeit von Experten der Infekt-Liga e.V.*, 1. Aufl., Springer E-book Collection, Springer, Heidelberg, **2009**.
- [63] T. Nograpy, D. F. Weaver, *Medicinal chemistry: A molecular and biochemical approach*, 3. ed. Aufl., Oxford Univ. Press, Oxford, **2005**.
- [64] N. M. Xavier, A. P. Rauter, Environmentally friendly approaches to the synthesis of new antibiotics from sugars, *Pure and Applied Chemistry* **2012**, *84*, 803–816, DOI 10.1351/PAC-CON-11-11-11.
- [65] Y. A. Nikolaev, A. V. Tutel'yan, N. G. Loiko, J. Buck, S. V. Sidorenko, I. Lazareva, V. Gostev, O. Y. Manzen'yuk, I. G. Shemyakin, R. A. Abramovich, J. Huwyler, G. I. El'-Registan, The use of 4-Hexylresorcinol as antibiotic adjuvant, *PloS one* **2020**, *15*, e0239147, DOI 10.1371/journal.pone.0239147.
- [66] M. Okukawa, T. Watanabe, M. Miura, H. Konno, S. Yano, Y. Nonomura, Antibacterial Activity of 1,2-Alkanediol against *Staphylococcus aureus* and *Staphylococcus epidermidis*, *Journal of oleo science* **2019**, *68*, 759–763, DOI 10.5650/jos.ess19074.
- [67] W. Johnson, W. F. Bergfeld, D. V. Belsito, R. A. Hill, C. D. Klaassen, D. Liebler, J. G. Marks, R. C. Shank, T. J. Slaga, P. W. Snyder, F. A. Andersen, Safety assessment of 1,2-glycols as used in cosmetics, *International journal of toxicology* **2012**, *31*(31), 147S–168S, DOI 10.1177/1091581812460409.
- [68] S. H. Piper, E. N. Grindley, The fine structure of some sodium salts of the fatty acids in soap curds, *Proceedings of the Physical Society of London* **1923**, *36*, 31, DOI 10.1088/1478-7814/36/1/303.
- [69] M. de Broglie, E. Friedel, X-ray diffraction by smectic materials, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* **1923**.
- [70] W. L. Bragg, The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal., *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1912**, *17*, 43–57.
- [71] J. M. Seddon, in *Handbook of Liquid Crystals*, (Herausgegeben von D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill), WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **1998**.

- [72] A. G. Kikhney, D. I. Svergun, A practical guide to small angle X-ray scattering (SAXS) of flexible and intrinsically disordered proteins, *FEBS letters* **2015**, 589(19 Pt A), 2570–2577, DOI 10.1016/j.febslet.2015.08.027.
- [73] D. Demus, L. Richter, *Textures of liquid crystals*, 1. Aufl., Verl. Chemie, Weinheim, **1978**.
- [74] Spektrum der Wissenschaft, Lexikon der Optik: Polarisationsmikroskop: <https://www.spektrum.de/lexikon/optik/polarisationsmikroskop/2625>, **24.05.2017**.
- [75] C. Burri, *Das Polarisationsmikroskop: Eine Einführung in Die Mikroskopische Untersuchungsmethodik Durchsichtiger Kristalliner Stoffe Für Mineralogen, Petrographen, Chemiker und Naturwissenschaftler Im Allgemeinen*, Lehrbücher und Monographien Aus Dem Gebiete der Exakten Wissenschaften, Springer Basel AG, Basel, **1950**.
- [76] Statista GmbH, Marktanteile von Naturkosmetik bis 2020: www.statista.com/statistik/daten/studie/155668/umfrage/marktanteile-von-naturkosmetik-im-deutschen-kosmetikmarkt/, **09.12.2022**.
- [77] Statista GmbH, Naturkosmetik: Umsatz bis 2021: www.statista.com/statistik/daten/studie/201220/umfrage/umsatz-mit-naturkosmetik-in-deutschland/, **09.12.2022**.
- [78] Matthias Paul, Dissertation, Universität Hamburg, Hamburg, **07.01.2000**.
- [79] T. Thiemann, V. Vill, in *Handbook of Liquid Crystals*, (Herausgegeben von D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill), WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **1998**.
- [80] P. J. Kocienski, *Protecting groups*, 3rd ed. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2005**, DOI 10.1055/b-003-108603.
- [81] H. G. Fletcher, R. M. Goepp, 1,4;3,6-HEXITOL DIANHYDRIDE L-ISOIDIDE, *Journal of the American Chemical Society* **1945**, 67, 1042–1043, DOI 10.1021/ja01222a513.
- [82] J. Thiem, H. Lüders, Darstellung und gezielte Polykondensation von Anhydroalditol-Bausteinen aus Stärke, *Starch - Stärke* **1984**, 36, 170–176, DOI 10.1002/star.19840360506.

- [83] J. Thiem, H. Lüders, Synthesis and properties of polyurethanes derived from diaminodianhydroalditols, *Makromol. Chem.* **1986**, 187, 2775–2785.
- [84] R. Beckert, E. Fanghänel, W. D. Habicher, H.-J. Knölker, P. Metz, K. Schwetlick, *Organikum: Organisch-chemisches Grundpraktikum*, 24. Aufl., Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2015**.
- [85] D. Abenhaim, A. Loupy, L. Munnier, R. Tamion, F. Marsais, G. Queguiner, Selective alkylations of 1,4 : 3,6-dianhydro-D-glucitol (isosorbide) **1994**, 255–266.
- [86] S. Beghdadi, I. Abdelhedi Miladi, H. Ben Romdhane, J. Bernard, E. Drockenmuller, RAFT polymerization of bio-based 1-vinyl-4-dianhydrohexitol-1,2,3-triazole stereoisomers obtained via click chemistry, *Biomacromolecules* **2012**, 13, 4138–4145, DOI 10.1021/bm301435e.
- [87] F. Geburtig, V. Vill, 2-O-Monoalkyl isosorbide ethers with C8, C10, C12 and C14 chain lengths, *Acta crystallographica. Section E, Crystallographic communications* **2020**, 76(Pt 6), 924–928, DOI 10.1107/S2056989020006647.
- [88] V. Vill, T. Böcker, J. Thiem, F. Fischer, Studies on liquid-crystalline glycosides, *Liquid Crystals* **1989**, 6, 349–356, DOI 10.1080/02678298908029086.
- [89] H. von Minden, K. Brandenburg, U. Seydel, M. Koch, V. Garamus, R. Willumeit, V. Vill, Thermotropic and lyotropic properties of long chain alkyl glycopyranosides. Part II. Disaccharide headgroups, *Chemistry and Physics of Lipids* **2000**, 106, 157–179, DOI 10.1016/S0009-3084(00)00151-1.
- [90] V. Vill, H. M. von Minden, M. Koch, U. Seydel, K. Brandenburg, Thermotropic and lyotropic properties of long chain alkyl glycopyranosides, *Chemistry and Physics of Lipids* **2000**, 104, 75–91, DOI 10.1016/S0009-3084(99)00119-X.
- [91] Felix Geburtig, Masterarbeit, Universität Hamburg, Hamburg, **2018**.
- [92] H. D. Flack, G. Bernardinelli, Reporting and evaluating absolute-structure and absolute-configuration determinations, *Journal of Applied Crystallography* **2000**, 33, 1143–1148, DOI 10.1107/S0021889800007184.
- [93] H. D. Flack, U. Shmueli, The mean-square Friedel intensity difference in P1 with a centrosymmetric substructure, *Acta crystallographica. Section A, Foundations of crystallography* **2007**, 63, 257–265, DOI 10.1107/S0108767307002802.

- [94] Howard. D. Flack, The use of X-ray Crystallography to Determine Absolute Configuration (II), *Acta Chimica Slovenica* **2008**, 689–691.
- [95] ISO:20776-1:2019: Susceptibility testing of infectious agents and evaluation of performance of antimicrobial susceptibility test devices: Part 1: Broth micro-dilution reference method for testing the in vitro activity of antimicrobial agents against rapidly growing aerobic bacteria involved in infectious diseases, **2019**.
- [96] M. BARÓN, Definitions of basic terms relating to low-molar-mass and polymer liquid crystals: (IUPAC Recommendations 2001), *Pure and Applied Chemistry* **2001**, 73, 845–895.
- [97] J. W. Goodby, G. W. Gray, in *Handbook of Liquid Crystals*, (Herausgegeben von D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill), WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **1998**.
- [98] T. A. Halgren, Merck molecular force field. I. Basis, form, scope, parameterization, and performance of MMFF94, *Journal of Computational Chemistry* **1996**, 17, 490–519.
- [99] T. A. Halgren, Merck molecular force field. II. MMFF94 van der Waals and electrostatic parameters for intermolecular interactions, *Journal of Computational Chemistry* **1996**, 17, 520–552.
- [100] T. A. Halgren, Merck molecular force field. III. Molecular geometries and vibrational frequencies for MMFF94, *Journal of Computational Chemistry* **1996**, 17, 553–586.
- [101] T. A. Halgren, R. B. Nachbar, Merck molecular force field. IV. conformational energies and geometries for MMFF94, *Journal of Computational Chemistry* **1996**, 17, 587–615.
- [102] T. A. Halgren, Merck molecular force field. V. Extension of MMFF94 using experimental data, additional computational data, and empirical rules, *Journal of Computational Chemistry* **1996**, 17, 616–641.
- [103] H.-J. Selbitz, U. Truyen, P. Valentin-Weigand, *Tiermedizinische Mikrobiologie, Infektions- und Seuchenlehre*, 9. Aufl. Aufl., Enke, s.l., **2013**, DOI 10.1055/b-002-5219.

- [104] K. C. K. Swamy, N. N. B. Kumar, E. Balaraman, K. V. P. P. Kumar, Mitsunobu and related reactions: advances and applications, *Chemical reviews* **2009**, *109*, 2551–2651, DOI 10.1021/cr800278z.
- [105] R. H. Beddoe, K. G. Andrews, V. Magné, J. D. Cuthbertson, J. Saska, A. L. Shannon-Little, S. E. Shanahan, H. F. Sneddon, R. M. Denton, Redox-neutral organocatalytic Mitsunobu reactions, *Science (New York, N.Y.)* **2019**, *365*, 910–914, DOI 10.1126/science.aax3353.
- [106] Nobel Prize Outreach AB, The Nobel Prize in Chemistry 2021: www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2021/summary/, **20.10.2021**.
- [107] F. V. M. Silva, M. Goulart, J. Justino, A. Neves, F. Santos, J. Caio, S. Lucas, A. Newton, D. Sacoto, E. Barbosa, M.-S. Santos, A. P. Rauter, Alkyl deoxy-arabino-hexopyranosides: synthesis, surface properties, and biological activities, *Bioorganic & medicinal chemistry* **2008**, *16*, 4083–4092, DOI 10.1016/j.bmc.2008.01.020.
- [108] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, The Cambridge Structural Database, *Acta crystallographica Section B, Structural science, crystal engineering and materials* **2016**, *72*(Pt 2), 171–179, DOI 10.1107/S2052520616003954.
- [109] Rigaku Oxford Diffraction, CrysAlis PRO, **2020**.
- [110] G. M. Sheldrick, SHELXT - integrated space-group and crystal-structure determination, *Acta crystallographica. Section A, Foundations and advances* **2015**, *71*(Pt 1), 3–8, DOI 10.1107/S2053273314026370.
- [111] G. M. Sheldrick, Crystal structure refinement with SHELXL, *Acta crystallographica. Section C, Structural chemistry* **2015**, *71*(Pt 1), 3–8, DOI 10.1107/S2053229614024218.
- [112] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, OLEX2 : a complete structure solution, refinement and analysis program, *Journal of Applied Crystallography* **2009**, *42*, 339–341, DOI 10.1107/S0021889808042726.
- [113] S. Parsons, H. D. Flack, T. Wagner, Use of intensity quotients and differences in absolute structure refinement, *Acta crystallographica Section B, Structural science, crystal engineering and materials* **2013**, *69*(Pt 3), 249–259, DOI 10.1107/S2052519213010014.

- [114] Paul A. Heiney, Datasqueeze, **2022**.
- [115] O. Glatter, O. Kratky, *Small angle x-ray scattering: Edited by O. Glatter and O. Kratky*, 2. print Aufl., Academic Press, London and New York, **1983**.
- [116] Mestrelab Research S.L., MestReNova, **2019**.
- [117] Y. Zhu, M. Durand, V. Molinier, J.-M. Aubry, Isosorbide as a novel polar head derived from renewable resources. Application to the design of short-chain amphiphiles with hydrotropic properties, *Green Chemistry* **2008**, *10*, 532, DOI 10.1039/b717203f.
- [118] G. Brinkmann, Die Praxis des organischen Chemikers. Von Gattermann/Wieland. Walter de Gruyter, Berlin New York 1982. 43. Aufl., *Chemie in unserer Zeit* **1983**, *17*, 65–66, DOI 10.1002/ciuz.19830170207.
- [119] B. K. Shull, Z. Wu, M. Koreeda†, A Convenient, Highly Efficient One-Pot Preparation of Peracetylated Glycals From Reducing Sugars, *Journal of Carbohydrate Chemistry* **1996**, *15*, 955–964, DOI 10.1080/07328309608005701.
- [120] E. Fischer, Über neue Reduktionsprodukte des Traubenzuckers: Glucal und Hydro-glucal, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1914**, *47*, 196–210, DOI 10.1002/cber.19140470132.
- [121] S. Kashyap, G. Narasimha, B. Srinivas, P. R. Krishna, Zn(OTf)₂-Catalyzed Glycosylation of Glycals: Synthesis of 2,3-Unsaturated Glycosides via a Ferrier Reaction, *Synlett* **2014**, 0523–0526.
- [122] R. R. Schmidt, Neue Methoden zur Glycosid- und Oligosaccharidsynthese - gibt es Alternativen zur Koenigs-Knorr-Methode?, *Angew. Chem.* **1986**, 213–236.
- [123] V. Bolitt, C. Mioskowski, D.-S. Shin, J. R. Falck, Triphenylphosphine hydrobromide: A mild and efficient catalyst for tetrahydropyranylation of tertiary alcohols, *Tetrahedron Letters* **1988**, *29*(36), 4583–4586, DOI 10.1016/S0040-4039(00)80553-5.
- [124] G. Zemplén, E. Pacsu, Über die Verseifung acetylierter Zucker und verwandter Substanzen, *Ber. dtsh. Chem. Ges. A/B* **1929**, *62*, 1613–1614.
- [125] B. Ren, M. Wang, J. Liu, J. Ge, X. Zhang, H. Dong, Zemplén transesterification: a name reaction that has misled us for 90 years, *Green Chemistry* **2015**, *17*, 1390–1394, DOI 10.1039/C4GC02006E.

- [126] Sigma-Aldrich, Sigma-Aldrich Deutschland:
<https://www.sigmaaldrich.com/germany.html>, **13.01.2021**.
- [127] ECHA, European Chemicals Agency Substance Information:
<https://echa.europa.eu/de/>, **13.01.2021**.
- [128] TCI, TCI Deutschland GmbH: www.tcichemicals.com/DE/de/, **13.01.2021**.
- [129] Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung, Gefahrstoffe: GESTIS-Stoffdatenbank:
<https://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-stoffdatenbank/index.jsp>, **14.01.2021**.

11 Anhang

11.1 Sicherheitshinweise

Die verwendeten KMR-Chemikalien sind in Tabelle 11.1 aufgeführt. Die verwendeten Chemikalien sind nachfolgend in Tabelle 11.2 mit Angaben zur Sicherheit sowie zur Entsorgung aufgelistet.^[126, 127, 128, 129]

Tabelle 11.1: Verwendete KMR-Chemikalien

Chemikalie	CAS-Nummer	Verfahren und eingesetzte Menge	Kategorie nach GHS
CDCl ₃	865-49-6	NMR, 300 mL	1b
Dichlormethan	75-09-2	Lösungsmittel - Synthese, 5 L	2
Petrolether 50-70	64742-49-0	Lauf- und Extraktionsmittel, 150 L	2

Tabelle 11.2: Verwendete Chemikalien, Angaben zur Symbolik nach GHS sowie H- und P-Sätze

Chemikalie	GHS-Symbol	H-Sätze	P-Sätze
Tri- <i>O</i> -acetyl-D-galactal			_*
Tri- <i>O</i> -acetyl-D-glucal			_*
Di- <i>O</i> -acetyl-L-rhamnal			_*
Benzylbromid		315, 319, 335	261, 305+351+338
Bortrifluoriddiethyletherat	   	226, 330, 302, 372, 314, 290	210, 280, 301 + 330 + 331, 304 + 340, 305 + 351 + 338, 309 + 310
1-Bromdecan		400, 410, 332	273, 280, 332
1-Bromdodecan		319, 335, 315	261, 280, 302 + 352, 305 + 351 + 338
1-Bromhexan		226, 315, 411	210, 262, 273, 302 + 352
1-Bromoctan		410	273
Chloroform	 	302, 331, 315, 319, 351, 361d, 336, 372	261, 281, 305 + 351 + 338, 311
DCM	 	315, 319, 335, 336, 351, 373	261, 281, 305 + 351 + 338
deuteriertes Chloroform		siehe Chloroform	
DMSO			_*
Essigsäure	 	226, 314	210, 280, 301 + 330 + 331, 303 + 361 + 353, 305 + 351 + 338
Essigsäureanhydrid	  	315, 319, 335, 336, 351, 373	261, 281, 305 + 351 + 338
Ethanol	 	225, 319	210, 240, 305 + 351 + 338, 403 + 233

*In der verwendeten Literatur sind keine Gefahrenhinweise bekannt.

Chemikalie	GHS-Symbol	H-Sätze	P-Sätze
Ethylacetat		225, 319, 336, EUH066	210, 240, 305 + 351 + 338
<i>i</i> -Hexan		225, 304, 315, 336, 411	210, 261, 273, 301 + 310, 331
D-Galactose			_*
D-Glucose			_*
HBr/Essigsäure 33 %		226, 314, 335	280, 301 + 330 + 331, 305 + 351 + 338, 310, 303 + 361 + 353, 210
Ionenaustauscher IV			_*
Isosorbid			_*
Kaliumhydroxid		290, 302, 314	280, 305 + 351 + 338, 310, 301 + 330 + 331, 303 + 361 + 353
Kieselgel 60			_*
Kupfersulfat Pentahydrat		302, 318, 410	301 + 330 + 331, 280, 305 + 351 + 338, 310
Magnesiumsulfat Monohydrat			_*
Methanol		225, 301 + 311 + 331, 370	210, 233, 280, 301 + 310, 303 + 361 + 353, 304 + 340 + 311
Natriumacetat			_*
Natriumchlorid			_*
Natriumhydrogencarbonat			_*
Natriummethanolat		228, 251, 290, 302, 314, EUH014	210, 280, 305 + 351 + 338, 310, 370 + 378, 402 + 404, 406
*In der verwendeten Literatur sind keine Gefahrenhinweise bekannt.			

Chemikalie	GHS-Symbol	H-Sätze	P-Sätze
Petrolether 50-70		225, 304, 315, 336, 361f, 373, 411	210, 243, 273, 310 + 330 + 331, 373 + 378, 403
Pyridin-d5		225, 302 + 312 + 332, 315, 319	210, 280, 301 + 312, 303 + 361 + 353, 304 + 340 + 312, 305 + 351 + 338
Salzsäure		290, 314, 335	234, 260, 304 + 340, 303 + 361 + 353, 305 + 351 + 338, 309 + 311, 501
Triphenylphosphoniumbromid		314, 318	280, 301 + 330 + 331, 305 + 351 + 338, 310
D-Xylose			_*
Zink (Pulver)		250, 260, 410	222, 210, 231 + 232, 280, 370 + 378, 273
Zinktrifluormethansulfonat			_*
*In der verwendeten Literatur sind keine Gefahrenhinweise bekannt.			

12 Danksagung

Viele Menschen haben mich während der Zeit dieser Arbeit begleitet. Nicht alle kann ich namentlich erwähnen, nicht weniger gilt ihnen mein Dank. Besonders hervorheben und bedanken möchte ich mich bei:

- Prof. Dr. Volkmar Vill für die ansprechende Themenstellung und die wertvolle Betreuung.
- Prof. Dr. Nina Schützenmeister für das Anfertigen des Zweitgutachtens.
- der Evonik Dr. Straetmans GmbH für die Finanzierung des Projektes.
- den Mitgliedern des Arbeitskreises: Gesine Rempp, Ariane Munk und Julia Jurksch gilt mein besonderer fachlicher Dank.
- Dr. Johanna Bruckner vom IPC der Universität Stuttgart für die Begleitung der SAXS-Messungen und anregende Gespräche.
- Klaus Brandenburg und Mitarbeitern vom FZ Borstel für diverse Messungen.
- Rolf Christian Geburtig, Kathleen Schönwitz und Ralf Schönwitz für das Ermöglichen des Studiums.
- Lisa Mueller-Eckhardt für die moralische Unterstützung und das Korrekturlesen.
- Matthieu Nourrisson für Met und Diskussion.
- meiner Familie, meinen Freunden und allen Anderen die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Danke!

13 Eidesstattliche Versicherung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, die vorliegende Dissertation selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt zu haben.

Hamburg, 24. Juli 2023, Felix Geburtig