SYNTHESE UND PHOTOCHEMISCHE TRANSFORMATION IMIDO-SUBSTITUIERTER SACCHARID-DERIVATE

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereiches Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Swantje Thiering

aus Hamburg

Hamburg 2002

1. Gutachter: Prof. Dr. Joachim Thiem

2. Gutachter: Prof. Dr. Hans Paulsen

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 10. Juni 2002

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 1998 bis Mai 2002 in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Joachim Thiem am Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Joachim Thiem gilt mein Dank für die interessante Themenstellung und den gewährten wissenschaftlichen Freiraum, das stete Interesse sowie die großzügige Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung 1

1.1 Prolog 2

1.2 Norrish-Typ II Reaktion und Yang-Cyclisierung 4

1.3 Synthetisches Potential der Yang-Cyclisierung 9

1.3.1 Yang-Cyclisierung von Imidosaccharid-Derivaten 10

1.3.2 Aktuelle Nutzungen der Norrish-Yang-Reaktion in der allgemeinen organischen Chemie 15

2. Synthese und photochemische Transformation von Imidosaccharid-Derivaten 19

2.1 4-Imido-hexopyranose-Derivate 23

2.1.1 4-Imido-mannopyranosid-Derivate 30

2.1.2 4-Imido-mannosan-Derivate 44

2.2 2-Imido-hexopyranose-Derivate 49

2.2.1 2-Imido-galactopyranosid-Derivate 54

2.2.2 2-Imido-galactosan-Derivate 61

2.2.3 2-Imido-glucopyranose-Derivate 66

3. Modifizierung und Relevanz der heterocyclischen Strukturen 78

4. Zusammenfassung 91

4. Summary 93

5. Experimenteller Teil 96

6. Röntgenographische Daten 154

7. Gefahrenhinweise 163

8. Literatur 165

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

Ac	Acetyl
abs.	absolut
Äq.	Äquivalent(e)
AIBN	α,α'-Azaisobutyronitril
BA	Bernsteinsäureanhydrid
Boc	*tert*-Butyloxycarbonyl
BSA	*N*,*O*-Bistrimethylsilylacetamid
Bu	Butyl
^{t}Bu	*tert*-Butyl
CAN	Cerammoniumnitrat
COSY	Correlated Spectroscopy
CSA	Camphersulfonsäure
d	Tag(e)
DBU	1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec-5-en
DIPEA	*N*-Ethyldiisopropylamin
DMF	*N*,*N*-Dimethylformamid
DMAP	*N*,*N*-Dimethyl-4-amino-pyridin
DMP	2,2-Dimethoxypropan
EE	Ethylacetat
Et	Ethyl
GA	Glutarsäureanhydrid
h	Stunde(n)
HMBC	Hetero Multiple Bond Coherence
HMQC	Hetero Multiple Quantum Coherence
Me	Methyl
MS	Molsieb
Ms	Mesyl (Methansulfonyl)
NIS	*N*-Iodsuccinimid
NOESY	Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy
PCC	Pyridiniumchlorochromat

Pd/C	Palladium auf Aktivkohle
Py	Pyridin
Smp.	Schmelzpunkt
RT	Raumtemperatur
TBDMS	*tert*-Butyldimethylsilyl
TCA	Trichloracetonitril
Tf	Triflat (Trifluormethansulfonat)
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
Ts	Tosyl (*para*-Toluolsulfonyl)
Z	Benzyloxycarbonyl

1. EINLEITUNG

Unter der beeindruckend unüberschaubaren Vielzahl von Substanzen, von denen die gesamte biologische Masse der Erde gebildet wird, stellen Kohlenhydrate[1-3] neben den Lipiden, Proteinen und Nucleinsäuren eine der vier großen Naturstoffklassen dar. Sie sind von fundamentaler Bedeutung für alle lebenden Organismen, und es kommen ihnen dabei unterschiedlichste Aufgaben zu. Einfache, aber ebenso essentielle Funktionen erfüllen Kohlenhydrate beispielsweise als Stütz- und Gerüstsubstanzen in Mikroorganismen, Pflanzen und Tieren (Cellulose, Proteoglycane, Chitin), als schnell mobilisierbare Energiequelle (Stärke, Glycogen) oder als Grundgerüst der RNA und DNA (D-Ribose bzw. 2-Desoxy-D-ribose). Wesentlich diffizilere Funktionen erfüllen Saccharidstrukturen in Form komplexer Glycoproteine und Glycolipide als Bestandteil nahezu aller Zellen,[4] an deren Oberfläche sie vielfältige Prozesse vermitteln wie beispielsweise die interzelluläre Kommunikation,[5,6,7] die Ankopplung von Viren und Bakterien,[8,9] die Einschleusung von Toxinen[10] sowie das Auslösen zellinterner Vorgänge durch Enzyme oder Hormone.

Diese komplexen Funktionsweisen von Glycokonjugaten bieten faszinierende Möglichkeiten des Eingriffs in biologische Prozesse und machen damit die Synthese natürlicher oder naturverwandter Strukturen unverzichtbar für die Aufklärung biologischer Zusammenhänge und die mögliche Veränderung von biologischen und dabei insbesondere pathologischen Vorgängen. Von nicht minderem Interesse ist jedoch auch der Aufbau naturentfernter, neuartiger Strukturen, denen Kohlenhydrate zugrunde liegen. Deren Einsatzorte reichen hierbei von organischen Bereichen wie der Pharmazie oder Nahrungsmittelindustrie bis hin zu technischen Anwendungen, beispielsweise in der Bau- oder Polymerchemie, deren Interesse auf der guten Verfügbarkeit von Kohlenhydraten beruht. Aufgabe der Grundlagenforschung ist in allen Bereichen der Aufbau neuer Strukturen und die Entwicklung fortschrittlicher Methoden, die Quellen neuer Anregungen darstellen, auch wenn eine mögliche Verwendung zunächst vielleicht nicht offensichtlich ist.

Welcher Art auch immer das Zielmolekül ist, die Synthese von Kohlenhydratstrukturen ist von allgemeinem Interesse und die Ausweitung und Vertiefung des Potentials an Synthesemethoden bleibt wichtig. Nach wie vor im Aufschwung begriffen sind dabei enzymatische Synthesetechniken.[11,12,13] Motivation hierbei ist der Aufbau komplexer Strukturen ohne die Notwendigkeit komplizierter Schutzgruppenstrategien. Unterstützt wird der Kohlenhydratchemiker hier durch die Fortschritte der Biochemie, die das Material durch die Klonierung von Enzymen und deren Exprimierung auch im technischen Maßstab immer leichter verfügbar werden lassen, was

insbesondere im Hinblick auf die kommerzielle Verwertung von Kohlenhydratstrukturen von Bedeutung ist.
Demgegenüber hat jedoch die klassische Synthese zum Aufbau von Kohlenhydratstrukturen nicht an Bedeutung verloren. Die Entwicklung und Perfektionierung immer neuer Glycosylierungsverfahren und eleganter Schutzgruppentechniken sowie die Übertragung moderner Synthesemethoden auf das oft widerspenstige und unberechenbare Objekt Kohlenhydrat ermöglichen den intelligenten Aufbau komplexer, auf Kohlenhydraten basierender Substanzen.[2,3]

Nicht zu unterschätzen ist das Potential, das den Kohlenhydraten als „chiralen Schablonen" (*chiral templates*) innewohnt. Die Erschließung asymmetrischer Quellen ist in vielen Bereichen der organischen Chemie noch immer mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden, doch durch Ausnutzung des *chiral pool* können aufwendige stereoselektive Synthesen unter Umständen vermieden werden.[14,15] Die Vielzahl an Monosacchariden unterschiedlicher Kettenlänge und insbesondere beliebiger Kombination an Konfigurationen machen diese Substanzen zu wertvollen Ausgangspunkten für ein weitgefächertes Gebiet der stereoselektiven Synthese asymmetrischer Verbindungen und bieten ein unermessliches Potential, das vielleicht noch immer nicht angemessen genutzt wird.

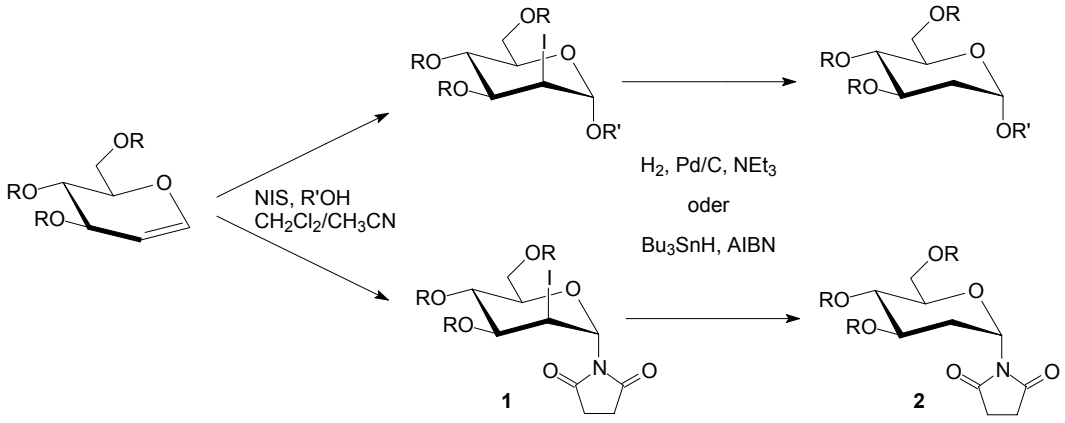
1.1 PROLOG

Großes Interesse als biologisch relevante Glycokonjugate haben Glycoside von Steroiden oder Antibiotika erfahren, die sich je nach Art des Aglycons durch eine große Bandbreite von Aktivitäten auszeichnen. Als Beispiel für Steroid-Glycoside sei das zu den Herzglycosiden zählende Digitoxin genannt, dessen natürliches Vorkommen in Vertretern der Gattung der Fingerhüte (*digitalis*) nachgewiesen ist und das in der Behandlung von Herzinsuffizienz eingesetzt wird.[2] Ein prominentes Beispiel für Glycosid-Antibiotika sind die Anthracycline, deren Aglycone im Metabolismus von Bakterien der *Streptomyces* Spezies ihre natürliche Quelle haben und die in der Krebstherapie Verwendung finden.[16,17]

Die Synthese derartiger Strukturen erfordert ein ausgefeiltes Glycosylierungssystem, das sich für den speziellen Fall von 2-Desoxy-Glycosiden in dem von *Thiem et al.* entwickelten und eingehend untersuchten NIS-Verfahren,[18-21] der *N*-Iodsuccinimid vermittelten Glycosylierung an Glycalen, findet. Im Rahmen dieser Arbeiten wurde die Beobachtung gemacht,[16,19] dass mit abnehmender

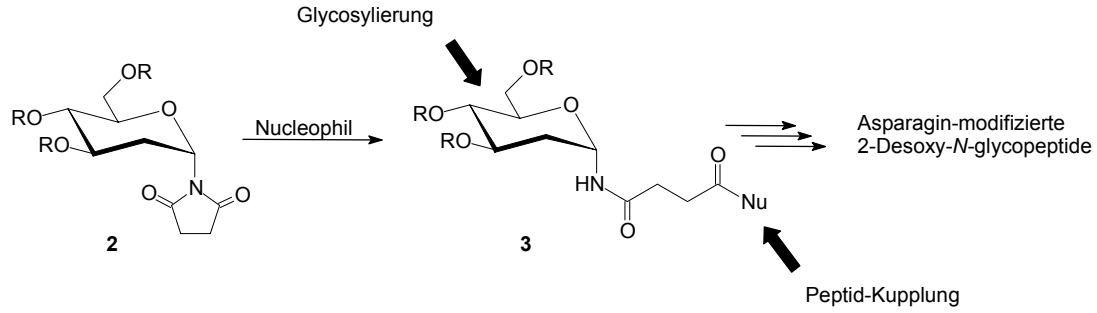
Nucleophilie der steroiden Hydroxyfunktion zunehmend ein Nebenprodukt in teilweise erheblichen Mengen gebildet wird. Es handelt sich hierbei um das *N*-Glycosylsuccinimid **1** (Schema 1). Trotz seiner äußerst geringen Nucleophilie greift das Succinimid-Anion das intermediäre Iodoniumion an, wahrscheinlich, weil es gegenüber dem Steroid den Vorteil eines wesentlich geringeren Volumens besitzt. In Abwesenheit anderer Nucleophile wird in guten Ausbeuten ausschließlich das *N*-Glycosylsuccinimid gebildet, wobei Pentopyranosen im Allgemeinen ein Gemisch des α- und β-Anomers liefern, während Hexopyranosen eine hohe, zum α-Anomer führende *trans*-Selektivität aufweisen.

Die Dehalogenierung der 2-Position erfolgte zunächst durch Reduktion mit Wasserstoff an Palladium, eine deutliche Verbesserung der Ausbeuten wurde jedoch durch den Einsatz von Tributylzinnhydrid erreicht.[22,23]



Schema 1 Glycosylierungen nach dem NIS-Verfahren

Die gezielte Synthese dieser zunächst als Nebenprodukte erhaltenen Strukturen war insofern von Interesse, als dass sich in ihnen das cyclische und modifizierte Derivat eines *N*-Glycosylasparagins, dem Baustein natürlicher *N*-Glycopeptide, verbirgt. Durch Öffnung der Imidfunktion von **2** infolge nucleophilen Angriffs (z. B. durch Alkoholate) werden *N*-Glycosylsuccinamidsäure-Derivate (**3**) erhalten, in denen die Zuckereinheit durch Glycosylierungen ausgebaut und die desaminierte *N*-Asparaginsäure als Verknüpfungseinheit für Peptid-Kupplungen genutzt werden kann (Schema 2). Auf diese Weise wurden verschiedene synthetische 2-Desoxy-*N*-glycopeptide dargestellt,[22,23] deren gegenüber dem natürlichen Peptid veränderte Eigenschaften zum Beispiel in der Glycosylierung an sich,[24] der fehlenden Aminogruppe,[25,26] sowie der „falschen“ Konfiguration am anomeren Zentrum begründet sind.[27,28]



Schema 2 Ursprüngliche Nutzung von 2-Desoxy-*N*-glycosylsuccinimiden

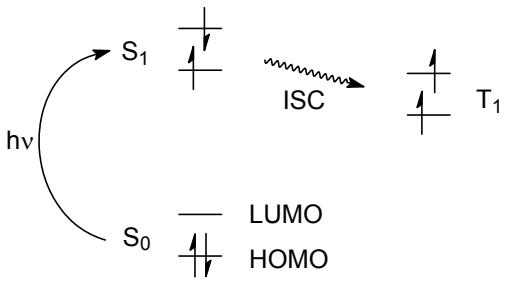
Die Nutzung von *N*-Glycosylsuccinimiden als Baustein für modifizierte Glycopeptide ist jedoch nicht das einzige synthetische Potential, das diesen Strukturen innewohnt. Bereits in den 70er und 80er Jahren wurden unter anderem von *Kanaoka et al.* (siehe unten) eingehend photochemisch initiierte Reaktionen von *N*-alkylierten Imiden untersucht, und erste Experimente dieser Art mit Kohlenhydrat-substituierten Imiden führten zu interessanten Ergebnissen, so dass die Untersuchungen auf diesem Terrain fortgeführt wurden. Bevor diese jedoch diskutiert werden, soll im Folgenden eine kurze mechanistische Betrachtung des zugrundeliegenden Reaktionstyps erfolgen.

1.2 NORRISH-TYP-II-REAKTION UND YANG-CYCLISIERUNG

Ausgangspunkt photochemisch initiierter Reaktionen[29-33] ist die Anregung eines Chromophors eines Moleküls durch Absorption eines Photons diskreter Energie. Hierbei wird in der Regel ein Elektron aus dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO), das heißt dem elektronischen Grundzustand, in das ursprünglich tiefste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) angehoben und so ein elektronisch angeregter Zustand erzeugt. Voraussetzung hierfür ist, dass die Energie des eingestrahlten Lichts dem Energieunterschied zwischen HOMO und LUMO entspricht (Planck'sche Regel).[34]

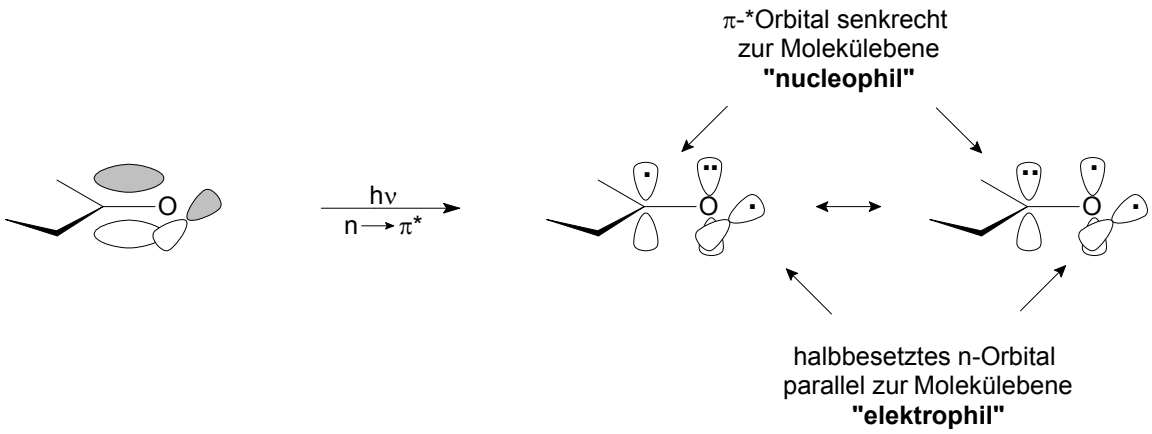
Im speziellen Fall der Carbonylgruppe heißt dies, es findet der Übergang eines Elektrons aus dem nichtbindenden n-Orbital in das tiefstliegendste antibindende π*-Orbital statt (Schema 3). Dieser nπ*-Übergang erfolgt nach dem Franck-Condon-Prinzip als vertikaler Übergang, das heißt der angeregte Zustand ist, wie der Grundzustand (S_0) auch, ein Singulett-Zustand (S_1, S_2, ...) mit

antiparallelem Spin der ungepaarten Elektronen. Der direkte Übergang vom Grundzustand S_0 in einen angeregten Triplett-Zustand (T_1, T_2, ...) mit parallelem Spin der ungepaarten Elektronen ist nach den quantenmechanischen Auswahlregeln verboten, ein solcher Zustand kann jedoch indirekt durch photophysikalische Prozesse wie *Intersystem Crossing* (ISC) aus einem angeregten Singulett-Zustand entstehen (Schema 3).[32,33] Die von der Fähigkeit des Systems zum *Intersystem Crossing* abhängige Besetzung des T_1-Zustands ist insofern von Bedeutung, als dass photochemisch initiierte Reaktionen der Carbonylgruppe häufig aus dem T_1-Zustand erfolgen.[32] Dies liegt darin begründet, dass der Triplett-Zustand im Allgemeinen eine längere Lebensdauer hat als der Singulett-Zustand und die Möglichkeit einer photochemischen Reaktion nur gegeben ist, wenn der angeregte Zustand eine bestimmte Lebensdauer (10^{-8} – 10^{-7} s) erreicht.



Schema 3

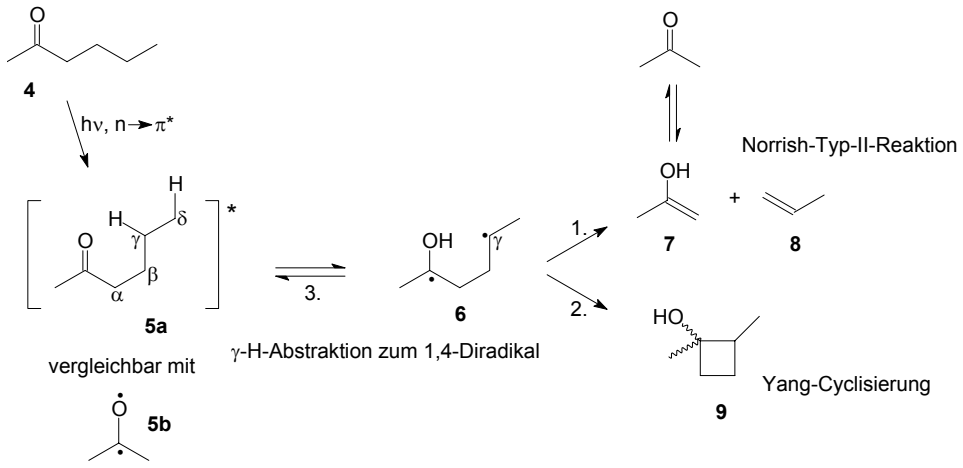
Die Reaktivität des nπ*-Zustands von Carbonylverbindungen wird deutlich, wenn man sich die elektronischen Faktoren an einem Modell veranschaulicht: Aufgrund der Anregung eines Elektrons im nπ*-Übergang ändert sich die räumliche Verteilung der Elektronen bezüglich der Carbonylgruppe. Es entsteht parallel zur Molekülebene ein halbbesetztes, elektrophiles n-Orbital am Sauerstoff und senkrecht dazu ein nucleophiles π*-Orbital am Kohlenstoff (Schema 4). Hierbei ist das ungepaarte Elektron im p-Orbital des Sauerstoffs verantwortlich für die Reaktivität des angeregten Zustands, während ein konventioneller nucleophiler Angriff auf die Carbonylgruppe in diesem angeregten Zustand äußerst unwahrscheinlich ist.[32,35] Dieser Zustand gleicht dem Alkoxyradikal mit seinem ebenfalls ungepaarten Elektron senkrecht zur C-O-Bindung, der analoge Reaktionsverlauf von Carbonylgruppen im angeregten Zustand und Alkoxyradikalen überrascht daher nicht.



Schema 4 Elektronenverteilung der Carbonylgruppe im Grundzustand und im angeregten nπ*-Zustand

Dieses Modell bietet eine schlüssige Erklärung für die Photochemie der Carbonylverbindungen,[32,35] in der ein solcher nπ*-Übergang für intra- und intermolekulare Wasserstoffabstraktionen sowie Photoadditionen und Photofragmentierungen verantwortlich ist, von denen die erstgenannten die Grundlage dieser Arbeit darstellen. Von dem besprochenen nπ*-Zustand (Singulett oder Triplett) ausgehend kann im Fall von Carbonylverbindungen mit geeigneter Molekülstruktur (wie dem Keton **4**) eine intramolekulare Wasserstoffabstraktion im Sinne der Norrish-Typ-II-Reaktion erfolgen. Diese verläuft oft mit bemerkenswerter Regioselektivität, wobei hinsichtlich des Wasserstoffatoms im Allgemeinen keine chemische Differenzierung im eigentlichen Sinne stattfindet, sondern vielmehr eine Differenzierung aufgrund der Entfernung zur angeregten Carbonylgruppe. Dabei führen ein stereoelektronisch günstiger sechsgliedriger Übergangszustand und ein Minimum in der Aktivierungsentropie zu einer deutlichen Bevorzugung der 1,6-Wasserstoffabstraktion vom γ-Kohlenstoffatom. Aus dem mit dem 1,2-Diradikal **5b** vergleichbaren angeregten Zustand **5a** entsteht so das 1,4-Diradikal **6**, für dessen weitere Reaktion verschiedene Möglichkeiten gegeben sind (Schema 5):

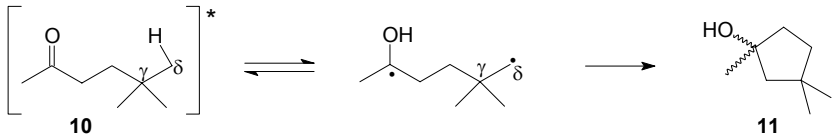
1. β-Spaltung in Enol **7** und Alken **8**, Fragmentierung entsprechend der McLafferty-Umlagerung
2. Kombination der radikalischen Zentren zum Cyclobutanol-Derivat **9**, Yang-Cyclisierung[36,37]
3. Rückreaktion zur Ausgangsverbindung durch erneute Wasserstoffabstraktion, bei chiraler γ-Position unter Racemisierung



Schema 5 Mechanismus der Norrish-Typ-II-Reaktion und Yang-Cyclisierung

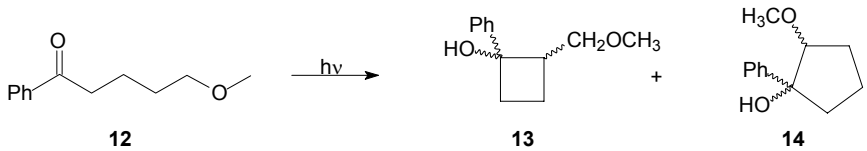
Die Entscheidung darüber, ob das durch γ-Wasserstoffabstraktion entstandene 1,4-Diradikal fragmentiert oder zum Cyclobutanol-Derivat cyclisiert, wird nicht nur durch die Art des angeregten Zustands, sondern maßgeblich auch durch sterische Faktoren beeinflusst: Fragmentierung erfordert eine stereoelektronische Anordnung, die eine gute Überlappung der radikalischen Zentren mit der zu spaltenden Bindung ermöglicht, also eine parallele Anordnung der Orbitale. Ist diese Überlappung nicht gegeben, das heißt, liegt die β-Bindung im Extremfall orthogonal zu den radikalischen Zentren, so ist die Cyclisierung gegenüber der Fragmentierung favorisiert, da hierfür nur eine Überlappung der einfach besetzten Orbitale erforderlich ist.[38] Aus diesem Grund dirigieren Substituenten am α-C-Atom die Reaktion in Richtung der Cyclisierung, da ihre verdrillenden Wechselwirkungen entlang der C_1-C_2-Bindung zur Aufhebung der koplanaren Geometrie führen, wohingegen Substitutionen an weiter entfernten Positionen keinen derartigen Effekt erkennen lassen.[39] Auch die Geschwindigkeit der Wasserstoffabstraktion wird nicht nur durch energetische, sondern wesentlich auch durch sterische Faktoren bestimmt. Je stärker das System Carbonylgruppe/γ-Wasserstoffatom in einer günstigen Anordnung fixiert ist, desto schneller kann die Wasserstoffabstraktion erfolgen. Aus diesem Grund reagieren cyclische Verbindungen bis zu zwanzigmal langsamer als offenkettige Verbindungen, da diese Systeme in mehreren, energetisch ähnlichen Konformationen vorliegen können, die unter Umständen nicht alle eine Wasserstoffabstraktion erlauben.[32]

Ist im Molekül kein γ-Wasserstoffatom vorhanden (**10**), so kann auch ein β-, δ- oder ein weiter entferntes Wasserstoffatom abstrahiert werden.[39-41] Diese Reaktionen verlaufen jedoch wesentlich langsamer, da sie entweder, wie im Fall der β-Wasserstoffabstraktion, über einen stark gespannten Übergangszustand verlaufen oder die Annäherung der reaktiven Zentren unwahrscheinlich ist, was insbesondere bei acyclischen Systemen der Fall ist.[32] Von diesen alternativen Wasserstoffabstraktionen wird die δ-Wasserstoffabstraktion, die unter Yang-Cyclisierung in einem Cyclopentanol-Derivat (**11**) resultiert, vergleichsweise häufig beobachtet (Schema 6).



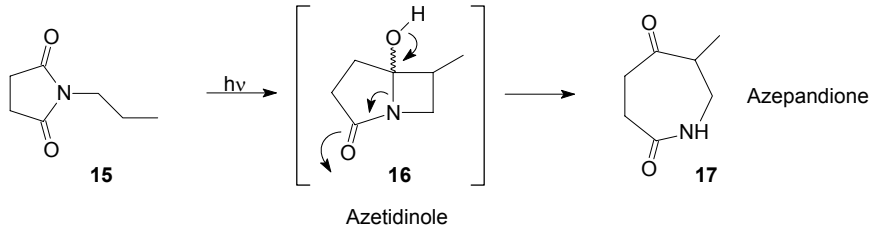
Schema 6 Yang-Cyclisierung bei quartärem γ-Kohlenstoffatom

Stehen mehrere, unterschiedlich weit positionierte Wasserstoffatome für eine Abstraktion zur Verfügung, ist eine Steuerung der Reaktion in Richtung der gegenüber dem γ-Wasserstoffatom benachteiligten Positionen durch den Einbau von Heteroatomen möglich.[32,35,42] So konkurriert die δ-Wasserstoffabstraktion der angeregten Carbonylgruppe des δ-Methoxyvalerophenons (**12**) erfolgreich mit der Abspaltung des γ-Wasserstoffatoms, da der zur δ-Position benachbarte Sauerstoff diese C-H-Bindung durch Polarisierung elektronisch aktiviert und das entstehende Radikal stabilisiert (Schema 7). γ- und δ-Wasserstoffabstraktion erfolgen hier mit der gleichen Geschwindigkeit, während die Geschwindigkeit der δ-Wasserstoffabspaltung in Abwesenheit des Sauerstoffs in ε-Position nur 5 % der γ-Wasserstoffabstraktionsgeschwindigkeit beträgt.[32] Eine effektivere Steuerung der Regioselektivität der Wasserstoffabstraktion lässt sich unter anderem durch den Einbau von Elektronendonoren wie Schwefel erreichen, auf deren Wirkungsweise in Abschnitt 1.3.2 genauer eingegangen wird.



Schema 7 γ- und δ-Wasserstoffabstraktion von δ-Methoxyvalerophenon (**12**)

Während Carbonylverbindungen wie Aldehyde, Ketone und Ester im Allgemeinen stark zur Fragmentierung neigen, zeichnet sich die Photochemie *N*-substituierter cyclischer Imide wie **15** (Schema 8) durch eine Dominanz der Yang-Cyclisierung gegenüber der Fragmentierung aus. Eine Besonderheit hierbei ist, dass das dem Cyclobutanol-Derivat entsprechende primäre Cyclisierungsprodukt **16**, ein annelliertes Azetidinol, nicht stabil ist, sondern über eine aza-analoge Retroaldol-Reaktion zum Azepandion **17** umlagert (Schema 8). Damit ist die in bezug auf die Konfiguration des ehemaligen Carbonylkohlenstoffatoms geringe Stereoselektivität der Yang-Cyclisierung, die für die Synthese von Cyclobutanolderivaten von großem Nachteil ist, hier nicht mehr entscheidend.



Schema 8 Yang-Cyclisierung von *N*-alkylierten Imiden

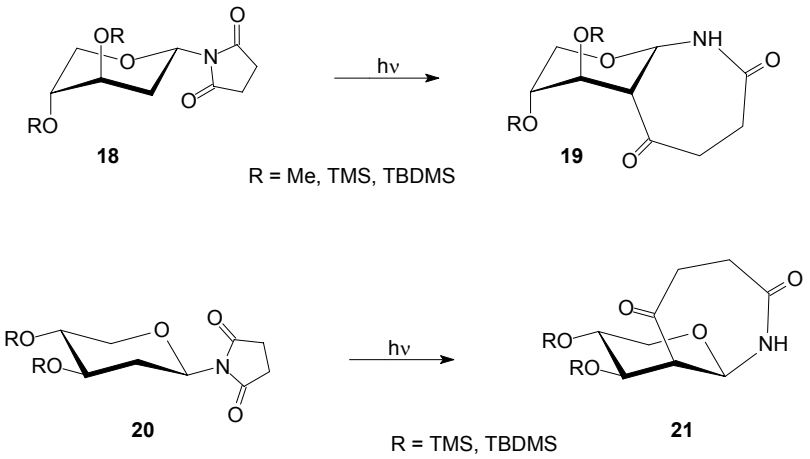
Vor allem mit alicyclischen *N*-Alkyl-imiden werden mit dieser Reaktion hohe Selektivitäten und gute Ausbeuten erzielt, während die Bestrahlungen von *N*-Alkyl-phthalimiden oft von nicht zu vernachlässigenden Nebenproduktbildungen begleitet werden.[43,44] Als Konkurrenzreaktionen treten bei allen *N*-Alkyl-imiden zu Azacyclopentanolen führende δ-Wasserstoffabstraktionen, Fragmentierungen und Eliminierungen sowie Wasserstoffabstraktionen im Produkt auf.[45]

1.3 SYNTHETISCHES POTENTIAL DER YANG-CYCLISIERUNG

Das photochemische Verhalten von Carbonylverbindungen hat schon früh zu eingehenden Studien Anlass gegeben und auch die photochemische Transformation von *N*-Alkyl-imiden wurde bereits in den 70er Jahren intensiv von *Kanaoka et al.*[43-49] und auch anderen Gruppen[50-53] untersucht. Im Folgenden sollen neben den Vorarbeiten auf dem Gebiet der Kohlenhydratchemie einige aktuelle Arbeiten, die ebenfalls auf die Norrish-Yang-Reaktion zurückgreifen, vorgestellt werden.

1.3.1 Yang-Cyclisierung von Imidosaccharid-Derivaten

Die Übertragung der Norrish-Yang-Reaktion auf Kohlenhydrat-substituierte Imide wurde Anfang der 90er Jahre von *Sowa* mit den oben vorgestellten 2-Desoxy-*N*-glycosylsuccinimiden begonnen,[54-56] deren photochemisches Verhalten sich grundsätzlich nicht von dem einfacher *N*-Alkyl-imide unterscheidet. So führt die Bestrahlung der beiden anomeren 2-Desoxy-*N*-pentopyranosyl-succinimide **18** und **20** regio- und stereoselektiv zu den Cyclisierungsprodukten der γ-Wasserstoffabstraktion von C-2, den diastereomeren Azepandionen **19** und **21** (Schema 9). Hierbei ist zu bemerken, dass das α-Anomer **18** die für Zucker der D-Reihe eher untypische $^1C_4$-Konformation einnimmt, was auf den inversen anomeren Effekt[2,57] des Succinimidsubstituenten zurückzuführen ist.

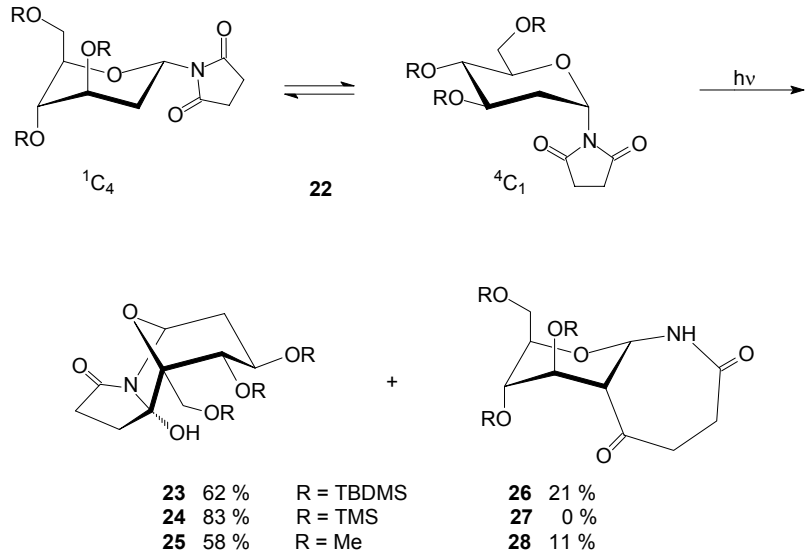


Schema 9 Photochemische Transformation von 2-Desoxy-*N*-pentopyranosylsuccinimiden

Wie bereits diskutiert wurde, ist bei einheitlicher Polarisierung die γ-Wasserstoffabstraktion der stereoelektronisch begünstigte Verlauf der Norrish-Yang-Reaktion. Die Polarisierung der C-H-Bindungen an der 3- und der 5-Position lässt aber für die Systeme **18** und **20** auch einen Anteil an δ-Wasserstoffabstraktionen von diesen Positionen denkbar erscheinen. Produkte dieser Reaktionen wurden jedoch in der Reihe der *N*-Pentopyranosylsuccinimide nicht beobachtet, was auf sterische Faktoren, das heißt die zu große Entfernung der angeregten Carbonylgruppe zu den δ-Wasserstoffatomen zurückzuführen ist.

Anders liegt der Fall hingegen bei den α-anomeren *N*-Hexopyranosylsuccinimiden (**22**), da hier neben dem Azepandion (**26**-**28**) auch das Produkt der δ-Wasserstoffabstraktion von C-5 (**23**-**25**)

erhalten wird (Schema 10). Verantwortlich hierfür ist, dass das α-Anomer **22** nicht ausschließlich in der $^1C_4$-Konformation vorliegt. Vielmehr befindet sich das System hier, ausgelöst durch den sterischen Effekt der substituierten Methylengruppe an C-5, die den inversen anomeren Effekt teilweise überwiegt, in einem Gleichgewicht der $^1C_4$- mit der $^4C_1$-Konformation. Während das Wasserstoffatom an der 5-Position aus der $^1C_4$-Konformation heraus für die angeregte Carbonylgruppe nicht erreichbar ist, wird die Spaltung dieser C-H-Bindung in der $^4C_1$-Konformation sogar zur dominanten Reaktion. Die ebenfalls denkbare δ-Wasserstoffabstraktion von C-3 wird jedoch auch hier nicht beobachtet, wofür wahrscheinlich in erster Linie sterische Gründe verantwortlich sind.

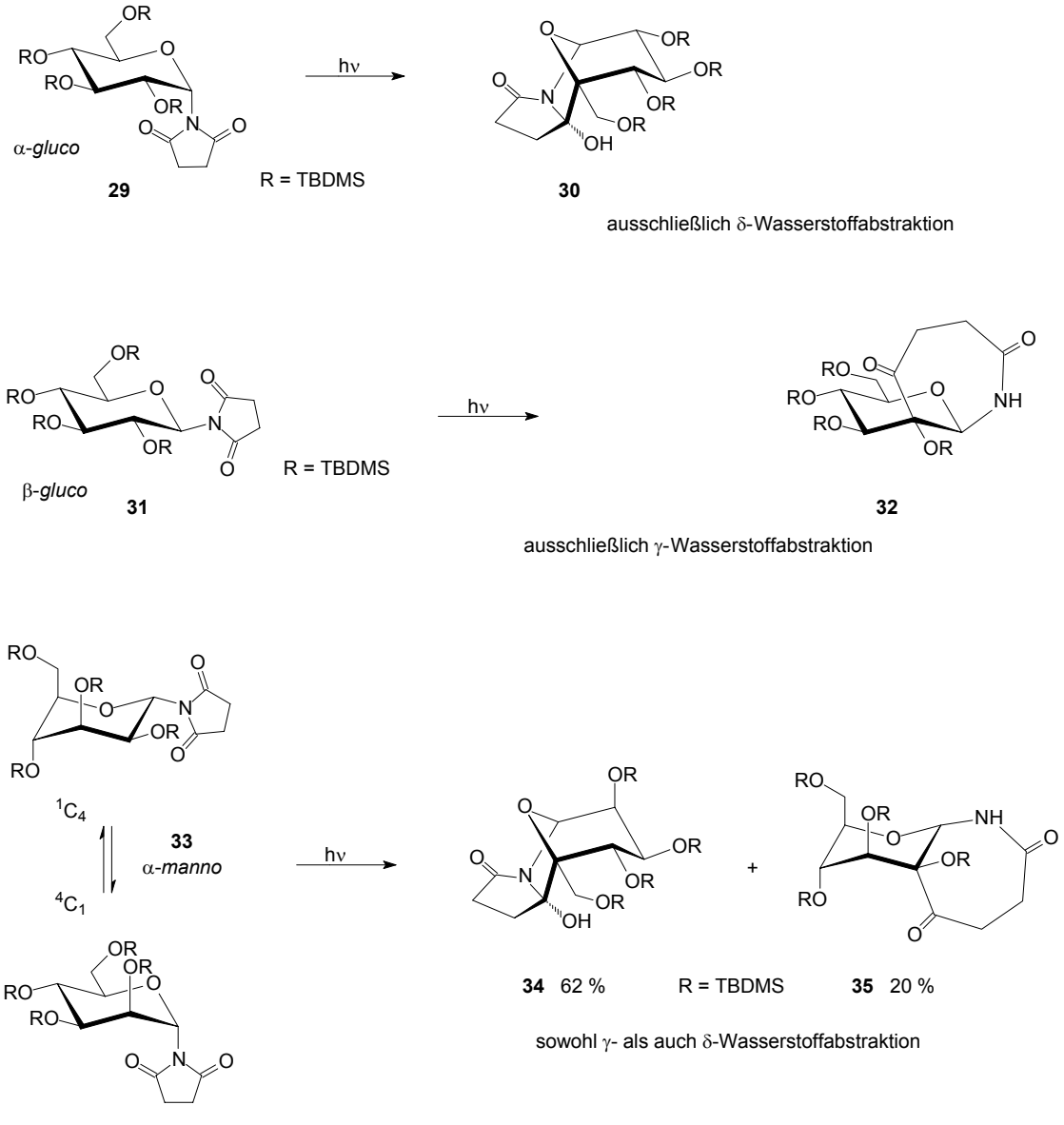


Schema 10 Photochemische Transformation von 2-Desoxy-α-*N*-hexopyranosylsuccinimiden

Als Nebenprodukte werden bei diesen Reaktionen das entsprechende Glycal und freies Succinimid isoliert, deren Bildung auf der Fragmentierung auf der Stufe des 1,4-Diradikals beruht und deren Anteil bis zu 20 % der Gesamtsubstanz betragen kann. Diese Eliminierung zum ungesättigten Zuckerderivat und freien Imid wird an vielen Systemen beobachtet und ist darauf zurückzuführen, dass entweder die einzeln besetzten Orbitale in einer für die Cyclisierung ungünstigen Position zueinander stehen oder die Bildung des gespannten Azetidinols energetisch ungünstig ist.

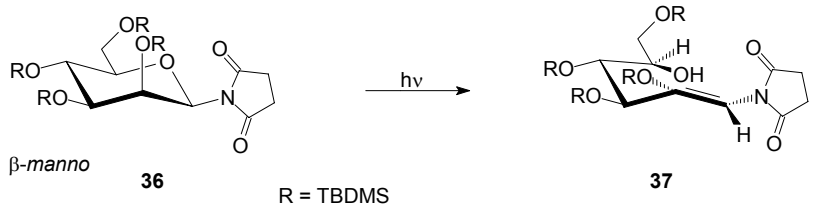
Diese Untersuchungen zum photochemischen Verhalten von *N*-Glycosylsuccinimiden wurden in der eigenen Diplomarbeit auf die entsprechenden 2-substituierten Derivate, in der *gluco*- und der

manno-Konfiguration, ausgedehnt.[58,59] Die Bestrahlungsergebnisse, die mit diesen Strukturen (**29**, **31**, **33**) erhalten wurden, unterscheiden sich grundsätzlich nicht von denen der 2-Desoxy-Derivate. Es wird jedoch eine wesentlich geringere Tendenz zur Fragmentierung beobachtet und durch die Substitution der 2-Position eine geringere Verfügbarkeit von Wasserstoffatomen und damit eine höhere Regioselektivität der Reaktion erreicht (Schema 11). Auf das für die Konkurrenz zwischen 2- und 5-Position entscheidende Konformationsgleichgewicht hat der zusätzliche Substituent jedoch offensichtlich keinen Einfluss. Dies zeigt die Bestrahlung des α-*N*-Mannopyranosylsuccinimids **33**, die Tricyclus **34** und Azepandion **35** in ungefähr gleichem Verhältnis wie im Fall des entsprechend geschützten und konfigurierten 2-Desoxy-Derivats liefert.



Schema 11 Photochemische Transformation von *N*-Glycosylsuccinimiden

Für alle photochemischen Transformationen dieser *N*-Glycosylsuccinimide gilt, dass die Stereochemie der Ausgangsverbindung ausschlaggebend für den Verlauf der Reaktion und im Produkt wiederzufinden ist. Ist ein zum Imido-Substituenten *cis*-ständiges Wasserstoffatom vorhanden, so wird ausschließlich dieses abstrahiert, auch wenn ein *trans*-ständiges Wasserstoffatom aufgrund von γ-Position oder Polarisierung unter Umständen bevorzugter erscheint. Aufgrund des gespannten intermediären Azetidinols als primärem Cyclisierungsprodukt erfolgt auch die Kombination der radikalischen Zentren ausschließlich unter *cis*-Alkylierung.

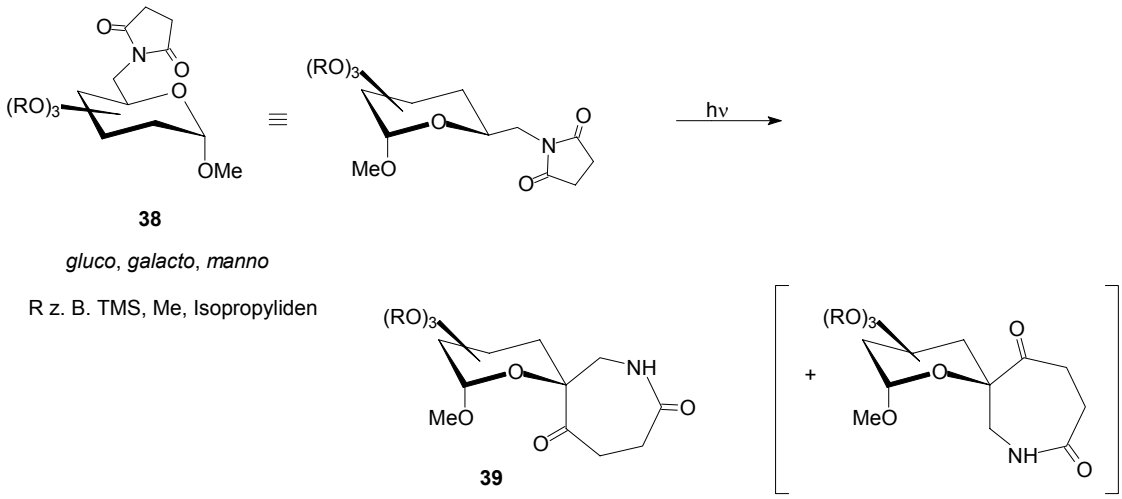


Schema 12 Photochemische Transformation des β-*N*-Mannopyranosylsuccinimids **36**

Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang das Ergebnis der Bestrahlung des β-*N*-Mannopyranosylsuccinimids **36** (Schema 12). Hier ist weder in γ- noch in δ-Position ein *cis*-ständiges Wasserstoffatom verfügbar, so dass hier zum ersten und bisher einzigen Mal die Abstraktion eines *trans*-ständigen Wasserstoffatoms beobachtet werden konnte. Das so entstandene intermediäre 1,4-Diradikal reagiert jedoch weder unter Yang-Cyclisierung noch unter Eliminierung des Succinimido-Substituenten. Stattdessen erfolgt auf dieser Stufe die Öffnung des Pyranoserings unter Rückbildung der Carbonylfunktion und Ausbildung einer Doppelbindung zwischen C-1 und C-2 des nunmehr offenkettigen Zuckergerüstes (**37**).[58,59] Dies bedeutet, dass das durch Wasserstoffabstraktion entstehende neue radikalische Zentrum zumindest im System der *N*-Glycosylsuccinimide keine Planarität ausbildet, wodurch unter Inversion der Konfiguration auch bei Wasserstoffabstraktion aus einer *trans*-Position die *cis*-Cyclisierung ermöglicht würde. Diese Faktoren bedingen die extrem hohe Stereoselektivität der Yang-Cyclisierung von Kohlenhydrat-substituierten Imiden.

Interessante Strukturen wurden auch durch die photochemische Umsetzung von Saccharid-Derivaten, die den Imido-Substituenten an der exocyclischen Position tragen (**38**), erhalten.[54,60,61] Die

Norrish-Yang-Reaktion führt hier über regioselektive γ-Wasserstoffabstraktionen zu Spirocyclen wie **39**. Diese Reaktion ist im Allgemeinen stereoselektiv, nur in einem einzigen Fall wurde die Bildung eines auf ein planares radikalisches Zentrum an C-5 zurückzuführendes Diastereomerengemisches beobachtet (Schema 13).



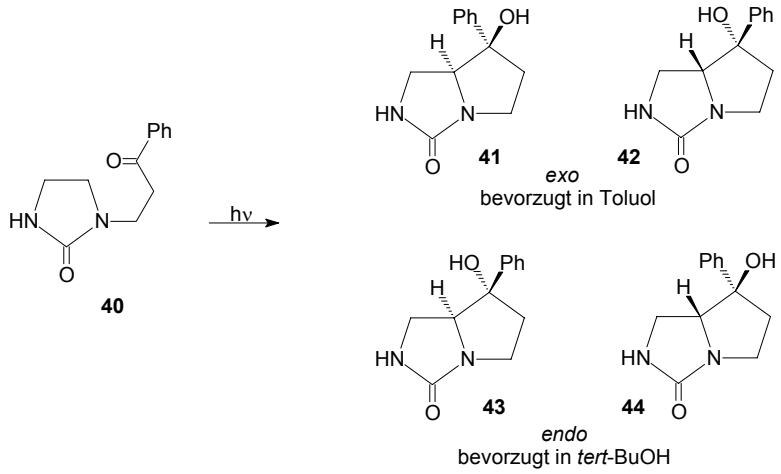
Schema 13 Photochemische Transformation von 6-Imidozuckern

Diese Ergebnisse zeigen, dass durch photochemische Transformation von Imidosaccharid-Derivaten interessante Strukturen zugänglich sind. Nachdem die Photochemie von *N*-Glycosylimiden und 6-Imidozuckern bereits intensiv untersucht wurde, konzentriert sich die vorliegende Arbeit auf die Zuckerpositionen 2 und 4. Im Vordergrund steht dabei die Suche nach Möglichkeiten zur effektiven Nutzung von sterischen und konformativen Effekten auf der einen und Polarisationseinflüssen auf der anderen Seite, um von der beobachtenden Empirie zu einem gezielten Einsatz der Norrish-Yang-Reaktion in selektiven Synthesen zu gelangen.

Auch der Arbeit anderer Gruppen ist es zu verdanken, dass die Norrish-Yang-Cyclisierung von Imiden und auch anderen Carbonylverbindungen eine Renaissance erlebt. Dabei wird das synthetische Potential dieser Reaktion auf sehr unterschiedliche Art und Weise umgesetzt und zum Aufbau interessanter und komplizierter Strukturen genutzt.

1.3.2 Aktuelle Nutzungen der Norrish-Yang-Reaktion in der allgemeinen organischen Chemie

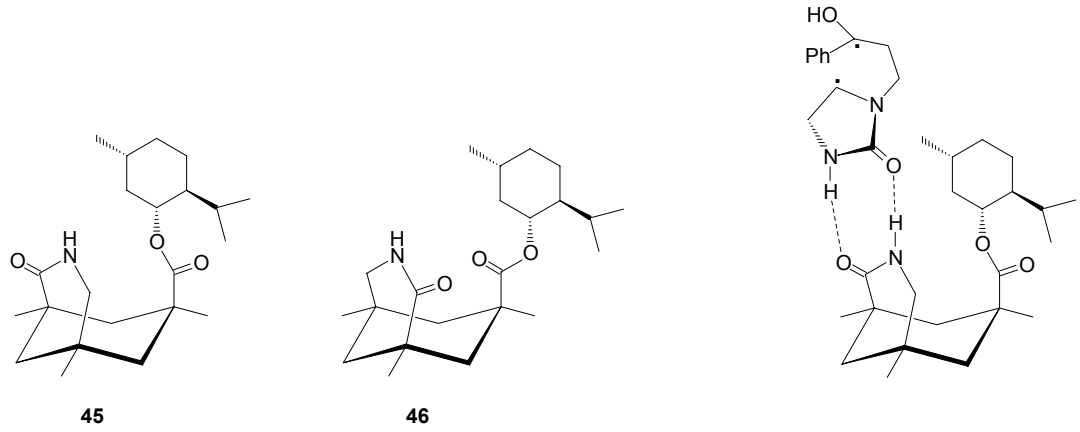
Einer synthetischen Anwendung der Yang-Cyclisierung von Ketonen steht die im Allgemeinen sehr geringe Stereoselektivität der Reaktion bezüglich der Konfiguration des neuen stereogenen Zentrums am ehemaligen Carbonylkohlenstoff im Wege. Für prochirale cyclische Systeme exisitiert zusätzlich zu diesen zwei möglichen Konfigurationen noch die Auswahl zwischen *exo*- und *endo*-Annellierung, so dass insgesamt vier Stereoisomere (zwei Enantiomerenpaare bei achiralem Edukt) entstehen können. Schema 14 zeigt einen solchen Fall: Die Bestrahlung des Imidazolidin-2-ons **40**[62] liefert alle vier denkbaren Stereoisomere, wobei in unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol die *exo*-Cyclisierung bevorzugt ist, in protisch-polaren Lösungsmitteln wie *tert*-Butanol hingegen die Bildung der *endo*-Produkte. Sowohl *exo*- als auch *endo*-Cyclisierung erfolgen ohne Stereoselektivität bezüglich der Konfiguration des ehemaligen Carbonylkohlenstoffatoms.



Schema 14 Mögliche Stereoisomere der Yang-Cyclisierung des Imidazolidin-2-ons **40**

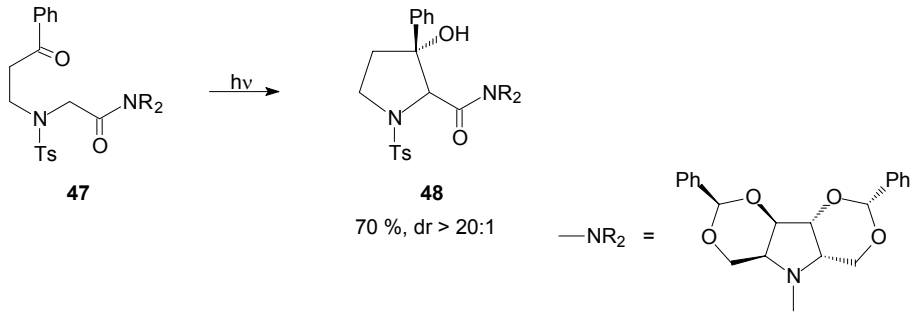
In der Gruppe von *Bach* werden derzeit Studien betrieben, die Stereoselektivität der Norrish-Yang-Reaktion durch temporäre Bindung der Carbonylverbindung über Wasserstoffbrückenbindungen an ein chirales Molekül zu verbessern. Durch die Zugabe des einen oder anderen diastereomeren Menthyl-substituierten Lactams **45** oder **46** (Schema 15) werden so Enantiomerenüberschüsse von bis zu 26 % erreicht. Das Diastereomer **45** führt hierbei zu einer Favorisierung der Stereoisomere **41** und **43**, Bindung des Imidazolidin-2-ons an das Diastereomer **46** hingegen resultiert in der

bevorzugten Bildung der Stereoisomere **42** und **44**. Das *exo*/*endo*-Verhältnis wird durch das chirale Hilfsreagenz nicht verschoben.[62]



Schema 15 Chirale Lactame als Hilfsreagenzien zur stereochemischen Kontrolle der Norrish-Yang-Reaktion

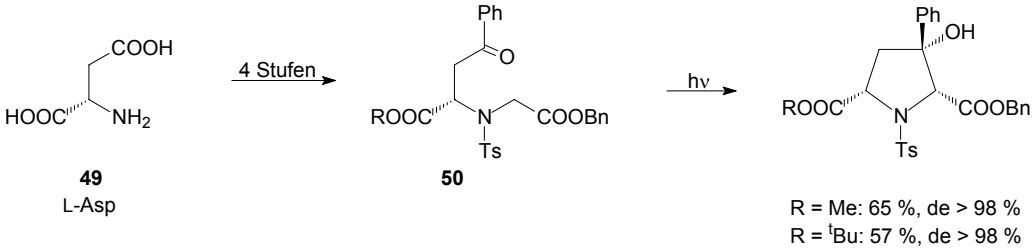
Einen sehr ähnlichen Ansatz verfolgen *Wessig et al.*[40,41,63-65] zur stereoselektiven Synthese von Prolin-Derivaten mit der Norrish-Yang-Reaktion als Schlüsselschritt. Ausgegangen wird hierbei von Systemen wie **47**, wobei der Stickstoff des Amids Teil einer chiralen Struktur ist, über die die Steuerung der Diastereoselektivität erfolgt. Mit diesem Substituenten, der im Laufe nachfolgender Reaktionen vom Prolingerüst abgetrennt werden kann, wird für **48** ein Diastereomerenverhältnis von 20:1 erzielt (Schema 16).[66]



Schema 16 Hilfsreagenzkontrolle der diastereoselektiven Yang-Cyclisierung zu Prolin-Derivaten

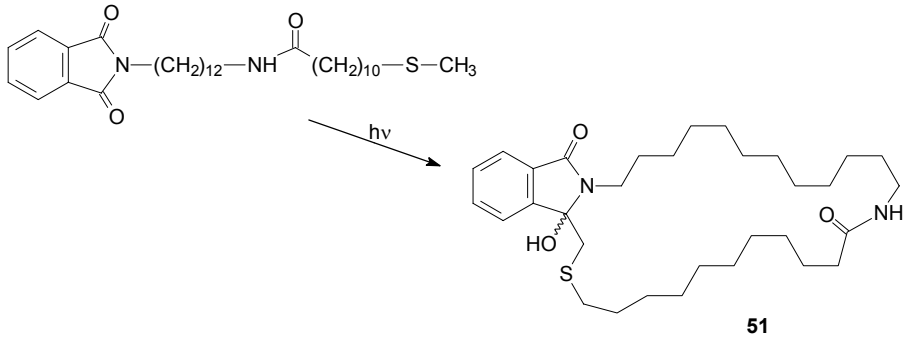
Alternativ hierzu kann die Steuerung der Stereoselektivität auch über Substratkontrolle erfolgen. Ausgehend von chiralen Bausteinen wie L-Asparagin **49** wird hierbei die Vorstufe (**50**) zur

Photoreaktion so konzipiert, dass ihre eigene Chiralität die erwünschte Stereoselektivität der Yang-Cyclisierung erzielt (Schema 17).[67]



Schema 17 Substratkontrolle der diastereoselektiven Yang-Cyclisierung zu Prolin-Derivaten

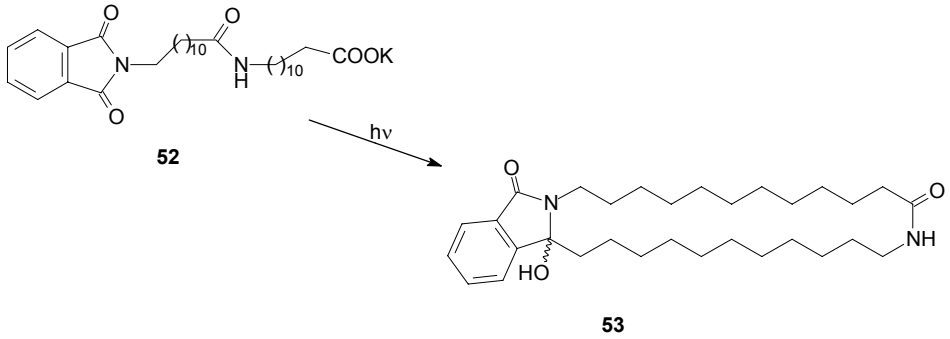
Neben dem stereochemischen Verlauf der Norrish-Yang-Reaktion stellt auch ihre Regiochemie eine Variable dar, deren Beherrschung eine Herausforderung ist, der mit unterschiedlichen Ansätzen begegnet wird. Eine Möglichkeit hierfür, die bereits in Abschnitt 1.2 angesprochen wurde, ist der Einbau von Heteroatomen, durch den der Aufbau von Makrocyclen wie **51** ermöglicht wird (Schema 18).[32,68,69]



Schema 18 *Remote photocyclisation* durch Schwefel als Elektronendonor

Die dirigierende Wirkung des Schwefelatoms liegt in einem Elektronentransfer vom Heteroatom auf die angeregte Carbonylgruppe begründet, der in einer extrem hohen Acidität der zum Heteroatom α-ständigen C-H-Bindung resultiert.[70,71] Dieser *photoinduced electron transfer* (PET) erfolgt nur aus dem

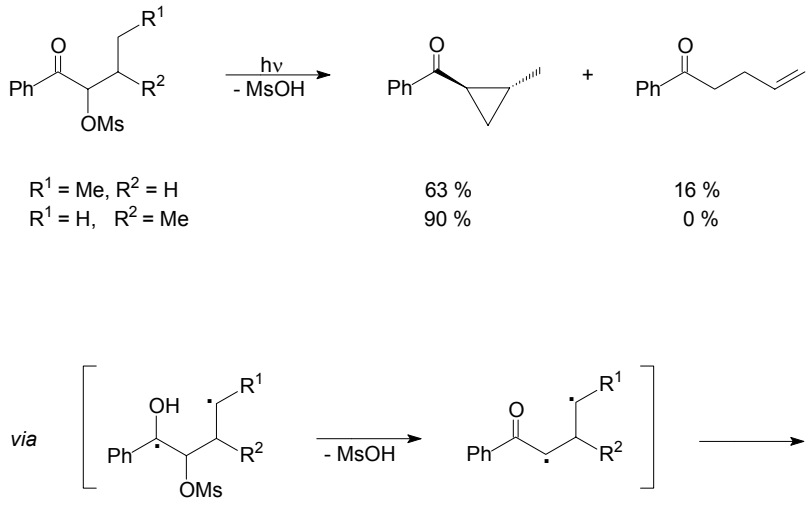
angeregten Triplett-Zustand, ist jedoch nicht auf Heteroatome wie Schwefel beschränkt. *Griesbeck et al.*, denen umfangreiche Studien zur Photochemie *N*-substituierter Phthalimide zu verdanken sind, konnten dieses Konzept ausweiten auf Elektronen-Donorgruppen, von denen insbesondere die Carboxyfunktion (**52**) zu nennen ist, da sie eine effektive Kontrolle der Regiochemie gewährleistet, aber zugleich keine Spuren im Produkt (**53**) hinterlässt, da die Reaktion unter Decarboxylierung erfolgt (Schema 19).[72-74]



Schema 19 *Remote photocyclisation* durch Carboxygruppen als Elektronendonor

Die Steuerung des regiochemischen Verlaufs der Norrish-Yang-Reaktion durch eine Gruppe, die während der Reaktion abgespalten wird, hat den großen Vorteil, dass hierbei die Struktur der dirigierenden Funktion nicht zum Zielmolekül passen muss, während der Einbau von Heteroatomen nur dann geeignet ist, wenn eine derartige Derivatisierung auch im Produkt vorhanden sein soll.

Einen ebenfalls sehr interessanten und geschickten Ansatz zur Kontrolle der Regiochemie der Norrish-Yang-Reaktion wird in der bereits vorgestellten Gruppe von *Wessig et al.* verfolgt, mit dem Ziel der Synthese von Cyclopropan-Derivaten.[75] Auch hier wird das Cyclisierungszentrum durch den Einbau einer Abgangsgruppe festgelegt, wobei sich für diese Methode die Mesylgruppe bewährt hat. Nach γ-Wasserstoffabstraktion findet hier auf der Stufe des 1,4-Diradikals unter Eliminierung von Methansulfonsäure eine Verschiebung des radikalischen Zentrums auf die α-Position statt (Spinzentrenverschiebung), und durch Kombination der radikalischen Zentren entsteht so das Cyclopropan-Derivat (Schema 20).



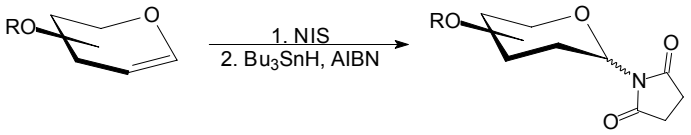
Schema 20 Yang-Cyclisierung zu Cyclopropan-Derivaten

Die hier vorgestellten Arbeiten stehen exemplarisch für eine Vielzahl früherer und aktueller Nutzungen der Norrish-Yang-Reaktion, die vornehmlich im Bereich der Heterocyclenchemie angesiedelt sind. Sie zeigen, dass mit dieser photochemisch initiierten Reaktion ein Zugang zu komplizierten und interessanten Strukturen besteht, dessen Potential auf dem Gebiet der Kohlenhydratchemie hier weiter ausgelotet werden soll.

2. SYNTHESE UND PHOTOCHEMISCHE TRANSFORMATION VON IMIDOSACCHARID-DERIVATEN

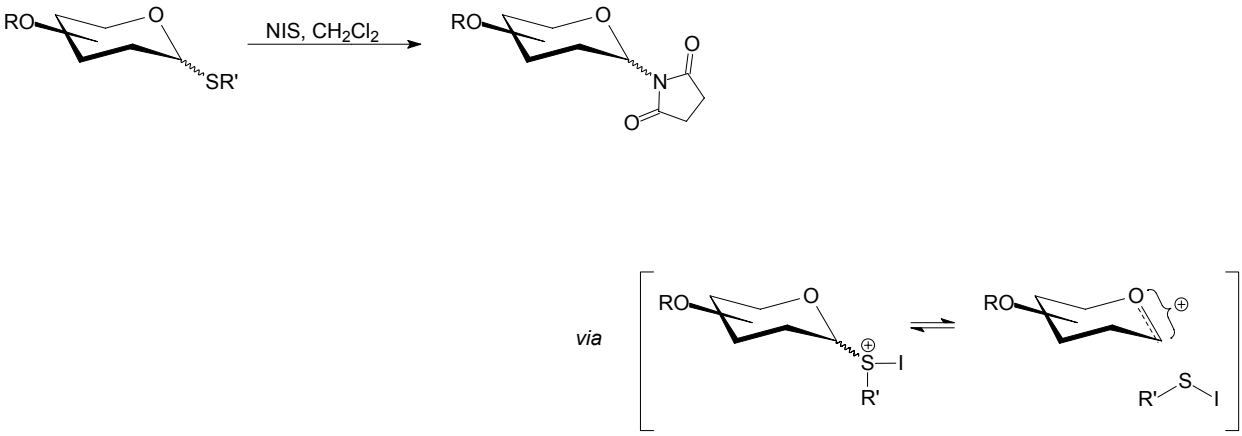
Bevor ein Imidosaccharid bezüglich seiner photochemischen Eigenschaften untersucht werden kann, steht natürlich zunächst seine Synthese im Vordergrund. Die bisherigen Arbeiten auf diesem Gebiet beschränkten sich auf die anomere und die exocyclische Position des Zuckers. Für die Synthese dieser *N*-Glycosylsuccinimide und 6-Imidozucker stehen Methoden zur Verfügung, die zwar einen schnellen Zugang zum Imid gewähren, jedoch auch positionsspezifisch sind.

So können 2-Desoxy-*N*-glycosylsuccinimide wie oben vorgestellt mit wenig Aufwand nach dem NIS-Verfahren ausgehend von Glycalen hergestellt werden.[16,23,54,55] Hierbei verläuft die Addition im Fall von Pentopyranosen unselektiv sowohl zum α- als auch zum β-Produkt, bei Hexopyranosen hingegen wird ausschließlich das α-Anomer erhalten.[54,55] Da nucleophile Substitutionen an der 2-Position durch Dipol-Wechselwirkungen verhindert werden,[76] besteht hier kein Zugang zu den 2-Hydroxy-*N*-glycosylsuccinimiden.



Schema 21 Synthese von 2-Desoxy-*N*-glycosylsuccinimiden durch Addition von NIS

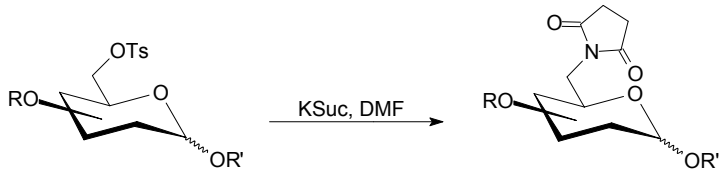
Ebenfalls auf einer durch *N*-Iodsuccinimid geförderten Glycosylierung[77-79] beruht die Darstellung der entsprechenden 2-substituierten *N*-Glycosylsuccinimide. Als Donoren fungieren in diesem Fall Thioglycoside, die unter NIS-Promotion zu einer aktivierten Spezies reagieren, die im Anschluss an ihre Bildung mit dem Akzeptor reagiert (Schema 22). Auch hier wurde die Bildung des *N*-Glycosylsuccinimids zunächst als Nebenreaktion bei schwacher Nucleophilie des zugesetzten Akzeptors beobachtet[79] und erst in der eigenen Diplomarbeit zur gezielten Synthese von *N*-Glycosylsuccinimiden verwendet.[58]



Schema 22 Synthese von *N*-Glycosylsuccinimiden durch NIS-vermittelte Glycosylierung

Diese Methode bietet zwar einen bequemen Zugang zu *N*-Glycosylimiden, ist aber ebenso wie die NIS-Addition auf Succinimide beschränkt und gekennzeichnet durch geringe oder zumindest nur ungenügend vorhersagbare Stereoselektivität.

An der exocyclischen Position lassen sich Imide, eingesetzt in Form ihres Kaliumsalzes, durch nucleophile Substitution guter Abgangsgruppen wie Tosylat oder Mesylat einführen.[54,60,61] Diese Methode ist zwar mit jedem beliebigen Imid denkbar, jedoch ist sie auf die reaktive primäre Hydroxyfunktion beschränkt. An den weniger reaktiven Positionen des Zuckers gelingt diese Reaktion aufgrund der geringen Nucleophilie der Imid-Anionen nicht.[58]



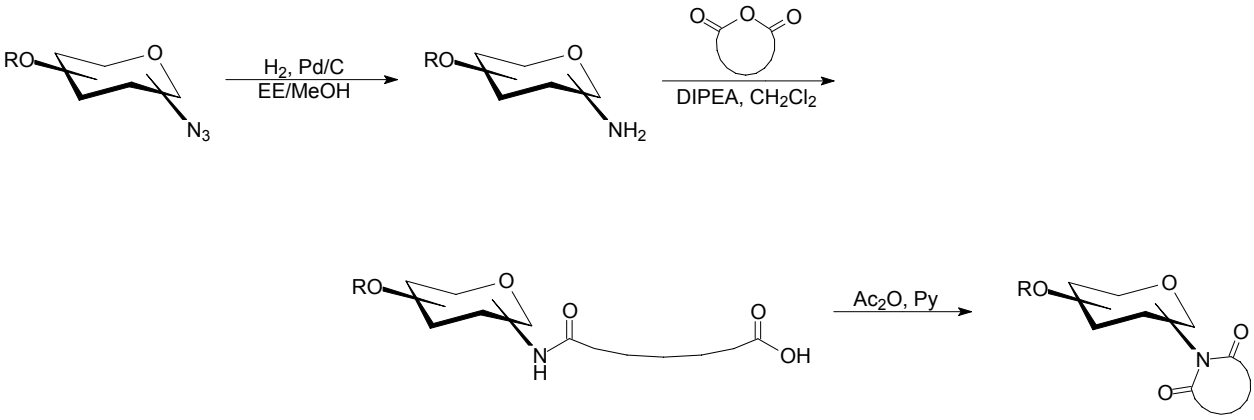
Schema 23 Synthese von Imidosaccharid-Derivaten durch nucleophile Substitution an der exoyclischen Position

Ziel der eigenen Diplomarbeit war nicht nur die Synthese von 2-substitutierten *N*-Glycosylsuccinimiden, sondern ebenso die Entwicklung einer Synthesemethode, die Imido-substituierte Kohlenhydrate allgemein zugänglich macht. Dabei sollte zum einen die Position des Zuckers frei wählbar sein, und zum anderen sollte keine Beschränkung auf ein spezielles Imid vorliegen.

Eine aus der allgemeinen organischen Chemie bekannte Methode zur Darstellung *N*-substituierter Imide ist die Kondensation eines primären Amins mit dem Anhydrid einer Dicarbonsäure,[80] die in der Kohlenhydratchemie bereits zur vollständigen Blockierung der Aminofunktion von Aminozuckern als Phthalimide Verwendung gefunden hat.[81,82] Diese Methode sollte sich auf Aminofunktionen an beliebigen Positionen des Zuckers und verschiedene Dicarbonsäuren erweitern lassen, wobei wiederum Aminofunktionen am Zucker relativ leicht über die Einführung von Azidgruppen durch nucleophile Substitution und anschließende Reduktion erhalten werden.

Diese Überlegungen konnten in der Diplomarbeit verifiziert werden. Es wurden unterschiedliche Glycosylazide[83,84] synthetisiert, deren Reduktion zu den empfindlichen Glycosylaminen gut gelang.[58] Die erhaltenen Glycosylamine wiederum wurden erfolgreich in Dichlormethan mit Bernsteinsäureanhydrid und in Gegenwart von *N*-Ethyldiisopropylamin als Hilfsbase[85] zu den

Succinamidsäuren umgesetzt, die unter Acylierungsbedingungen (Acetanhydrid, Pyridin)[86] zum Imid cyclisieren.[58,59] Die Amidsäuren werden im allgemeinen nicht isoliert, sondern ohne Aufarbeitung zum Imid umgesetzt. Auf gleichem Weg lassen sich *N*-Glycosylphthalimide und -glutarimide herstellen.



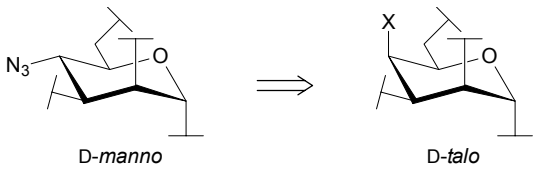
Schema 24 Universelle Methode für die Synthese Imido-substituierter Kohlenhydrate

Damit steht eine Methode zur Verfügung, die unterschiedliche Imide an allen Positionen des Zuckers in beliebiger Konfiguration verfügbar macht. Lediglich hinsichtlich des Schutzgruppenmusters erfährt die Synthese von bestrahlungsgeeigneten Imiden eine Einschränkung. Die Blockierung der Hydroxygruppen ist notwendig, da auf diesem Weg unerwünschte Nebenreaktionen der radikalischen Intermediate mit derartigen aciden Wasserstoffatomen ausgeschlossen werden. Es sind jedoch nicht alle Schutzgruppen für die photochemische Umsetzung geeignet. Aromatische Gruppen beispielsweise absorbieren die Lichtenergie, so dass diese nicht mehr für eine chemische Reaktion zur Verfügung steht. Die Behauptung, Esterfunktionen wie beispielsweise Acetylgruppen würden ebenfalls die Reaktion inhibieren und unter den Bestrahlungsbedingungen zur vollständigen Zersetzung des Ausgangsmaterials führen,[54] konnte im Rahmen dieser Arbeit widerlegt werden (siehe Abschnitt 2.2.3). Schutzgruppen dieser Art sind lediglich mit dem Nachteil behaftet, dass es bei ihrer Einführung vor der Imidbildung zur Wanderung auf die Aminofunktion kommen kann. Bewährt haben sich bei vorhergehenden Untersuchungen zur Photochemie Imido-substituierter Saccharide insbesondere Alkyl- und Silylether sowie Ketale aliphatischer Ketone, falls zwei *cis*-ständige OH-Gruppen im Molekül vorhanden sind. Silylether haben dabei den Nachteil, dass sie nach industrieller Erfahrung für Untersuchungen hinsichtlich biologischer Aktivität der Systeme grundsätzlich nicht geeignet sind.

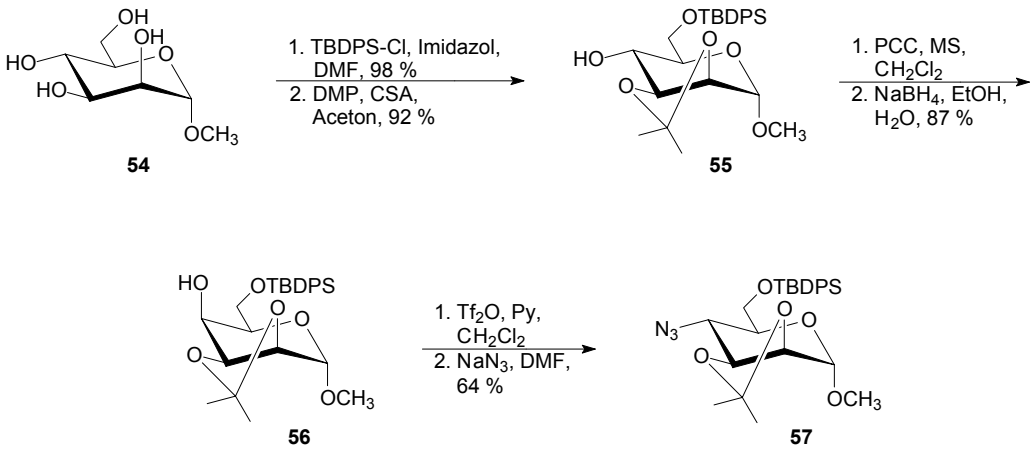
2.1 4-IMIDO-HEXOPYRANOSE-DERIVATE

Bei der Planung der Synthese eines bestimmten Imids auf dem beschriebenen Weg ist zu berücksichtigen, dass die Einführung der Azidgruppe durch nucleophile Substitution zur Inversion der Konfiguration der jeweiligen Position führt. Dies bedeutet im konkreten Fall von 4-Imido-mannopyranose-Derivaten, dass sich das System, in das die Abgangsgruppe eingeführt wird, in der *talo*-Konfiguration befinden muss (Schema 25). Der Einsatz von D-Talose jedoch macht diese Synthese extrem unwirtschaftlich, da 1 g dieses Zuckers 320 Euro kosten (Sigma). Im Vergleich dazu ist 1 g D-Mannose für lediglich 2.30 Euro (Sigma) erhältlich, so dass es sich anbietet, die Synthese ausgehend von D-Mannose über eine doppelte Inversion an der 4-Position zu planen. Für diese Problematik stehen mehrere Lösungsansätze zur Verfügung.

Schema 25



Eine Möglichkeit, 4-Azido-mannose-Derivate ausgehend von D-Mannose unter finaler Retention der Konfiguration an C-4 zu erhalten, beinhaltet eine Oxidations-Reduktions-Sequenz an der 4-Position. Dafür wird α-Methylmannosid **54** zunächst an den Positionen 2, 3 und 6 blockiert (**55**) und die Hydroxygruppe an C-4 mittels Pyridiniumchlorochromat oxidiert.[87-90]



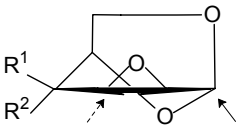
Schema 26 4-Azido-mannosid-Synthese nach *Fleet et al.*[89,91]

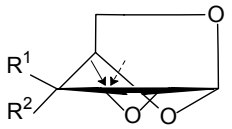
Reduktion der Ketofunktion mit Natriumborhydrid liefert stereoselektiv das 4-OH-freie Talosid **56**,[88-91] das über die Einführung einer guten Abgangsgruppe wie Mesylat[90] oder Triflat[89] und anschließende nucleophile Substitution mit Natriumazid in das 4-Azido-mannosid **57** umgewandelt wird.[89-91]

Ein alternativer Weg zu 4-Azido-mannose-Derivaten unter Umgehung der teuren Talose ergibt sich daraus, dass im Rahmen der vorliegenden Arbeit ebenfalls das entsprechende 1,6-Anhydro-Derivat hergestellt werden sollte.

1,6-Anhydroaldohexopyranosen (Glycosane)[92-94] haben seit ihrer Entdeckung Ende des 19. Jahrhunderts nicht nur auf dem Gebiet der Kohlenhydratchemie große Aufmerksamkeit erhalten. Für den Kohlenhydratchemiker stellt das Glycosansystem in erster Linie einen Baustein dar, der in vielfältiger Weise den Aufbau von Zuckerstrukturen erleichtert, während der allgemeine organische Chemiker in dem 6,8-Dioxa-bicyclo[3.2.1]octan-Grundgerüst mit beliebigen Kombinationen der Konfigurationen der drei freien Zuckerpositionen eine chirale Schablone sieht. Das Interesse, das diesen Strukturen als Kohlenhydraten entgegengebracht wird, beruht zum einen auf der simplen Tatsache, dass die 1,6-Anhydrobrücke als Schutzgruppe der anomeren und exocyclischen Position zugleich fungieren kann. Ihre Einführung durch intramolekulare nucleophile Substitution an C-1 oder wahlweise C-6 erfordert wenig Aufwand, und die Freisetzung der Positionen durch saure Spaltung des intramolekularen Acetals erfolgt unter wesentlich weniger drastischen Bedingungen als beispielsweise die Spaltung eines Methylglycosids. Zum anderen zeichnen sich diese Strukturen durch gegenüber dem offenen Zucker veränderte sterische Verhältnisse aus, die wiederum eine abgewandelte Reaktivität der freibleibenden Alkoholfunktionen zur Folge haben. Die „gängigen" Zucker D-Glucose, D-Mannose und D-Galactose und ihre Derivate liegen, von seltenen Ausnahmen abgesehen, bevorzugt in der $^4C_1$-Konformation vor, die sich jedoch stets in einem Gleichgewicht mit anderen Konformationen des substituierten Pyranosesystems befindet. Das Glycosansystem hingegen wird durch die 1,6-Anhydrobrücke in die $^1C_4$-Konformation gezwängt und in dieser festgehalten. Somit wird zum einen konformative Flexibilität ausgeschlossen, und zum anderen führt die „unübliche" Konformation zu einer Umkehrung der Reaktivitäten. So ist in diesem System beispielsweise eine Epimerisierung der 2-Position durch nucleophile Substitution durchaus möglich, und die höhere Reaktivität äquatorialer Hydroxygruppen ermöglicht die selektive Einführung von Schutzgruppen oder Funktionalitäten an anderen Positionen als im offenen System. Diese beiden Haupteigenschaften von 1,6-Anhydrozuckern, die sterische Fixierung und die

veränderten Reaktivitäten der zur Verfügung stehenden Hydroxygruppen, stellen Faktoren dar, die im Rahmen dieser Arbeit ausgenutzt werden sollen.





^5H_O

R^1 = OH, R^2 = H
1,6;2,3-Dianhydro-β-D-talopyranose

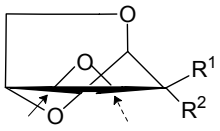
R^1 = H, R^2 = OH
1,6;2,3-Dianhydro-β-D-allopyranose

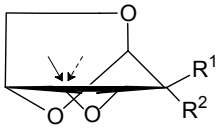
R^1 = H, R^2 = OH
1,6;2,3-Dianhydro-β-D-mannopyranose

R^1 = OH, R^2 = H
1,6;2,3-Dianhydro-β-D-gulopyranose

⟶ sterische Kontrolle

⇢ polare Kontrolle





^1H_O

R^1 = H, R^2 = OH
1,6;3,4-Dianhydro-β-D-galactopyranose

R^1 = H, R^2 = OH
1,6;3,4-Dianhydro-β-D-allopyranose

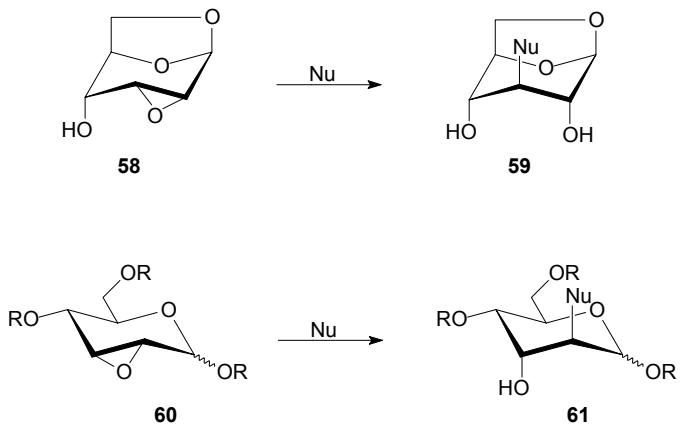
R^1 = OH, R^2 = H
1,6;3,4-Dianhydro-β-D-talopyranose

R^1 = OH, R^2 = H
1,6;3,4-Dianhydro-β-D-altropyranose

Schema 27 Isomere Oxirane von 1,6-Anhydrozuckern und ihre potentiellen Angriffspunkte

Eine sehr beliebte Untergruppe der 1,6-Anhydrozucker stellen Oxirane von Glycosanen[92,95] dar. Alle acht Isomere dieser Gruppe (Schema 27) liegen nicht, wie im weiteren Verlauf dieser Arbeit der besseren Anschaulichkeit halber dargestellt, in der $^1C_4$-Sessel-Konformation vor, sondern nehmen die Halbsessel-Konformationen ^5H_O bzw. ^1H_O ein. Besonders stabil ist die Oxiranformation, die im Allgemeinen durch intramolekulare nucleophile Substitution von Sulfonsäureestern eingeführt wird, wenn ein *exo*-Epoxid vorliegt und die benachbarte Hydroxygruppe nicht in *trans*-Position zum Epoxid steht und damit ein intramolekularer nucleophiler Angriff (Epoxid-Migration) ausgeschlossen ist.

Die Öffnung des Oxiranrings in diesem äußerst starren tricyclischen Skelett, die nicht nur nucleophil, sondern auch elektrophil sowie reduktiv erfolgen kann, zeichnet sich durch eine hervorragende Regioselektivität aus. Dabei übernehmen weniger polare als vielmehr sterische Faktoren die Kontrolle und die Reaktion verläuft der Fürst-Plattner-Regel[95-97] folgend zum diaxialen Produkt. Dies gilt prinzipiell auch für Epoxide ohne 1,6-Anhydrobrücke, mit dem Unterschied, dass aufgrund der anderen Konformation die diaxialen Produkte dann auch eine andere Konfiguration haben. So führt beispielsweise der nucleophile Angriff auf das 2,3-Anhydro-allosan **58** ausschließlich zum *gluco*-konfigurierten Produkt **59**, während ein entsprechendes Vorgehen mit dem ebenfalls *allo*-konfigurierten 2,3-Anhydrozucker **60** durch - vergleichsweise unselektiven - Angriff an der 2-Position hauptsächlich das Altrose-Derivat **61** liefert.

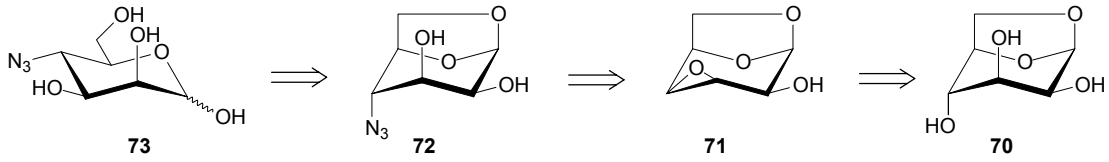


Schema 28 Nucleophile Öffnung der *allo*-konfigurierten 2,3-Epoxide **58** und **60**

Diese Eigenschaften machen 2,3- und 3,4-Anhydro-glycosane zu ausgezeichneten Bausteinen für die regio- und stereoselektive Einführung von beispielsweise Halogen-, Azido- und Aminofunktionen oder auch für die Synthese von Desoxyzuckern, ein Potential, auf das in dieser Arbeit zurückgegriffen wurde.

4-Azido-mannosan-Derivate lassen sich auf einem eleganten, nach *Černý* und *Paulsen* kombinierten Weg erhalten: Ausgehend vom Mannosan **70** wird hierbei durch eine intramolekulare nucleophile Substitution von C-3 nach C-4, die zum Epoxid **71** führt, eine Inversion zur *talo*-Konfiguration erreicht, die anschließend durch Öffnung des Oxiranrings mit Azid zur *manno*-Konfiguration (**72**) re-invertiert wird. Durch Spaltung des intramolekularen Acetals werden so zudem die offenen

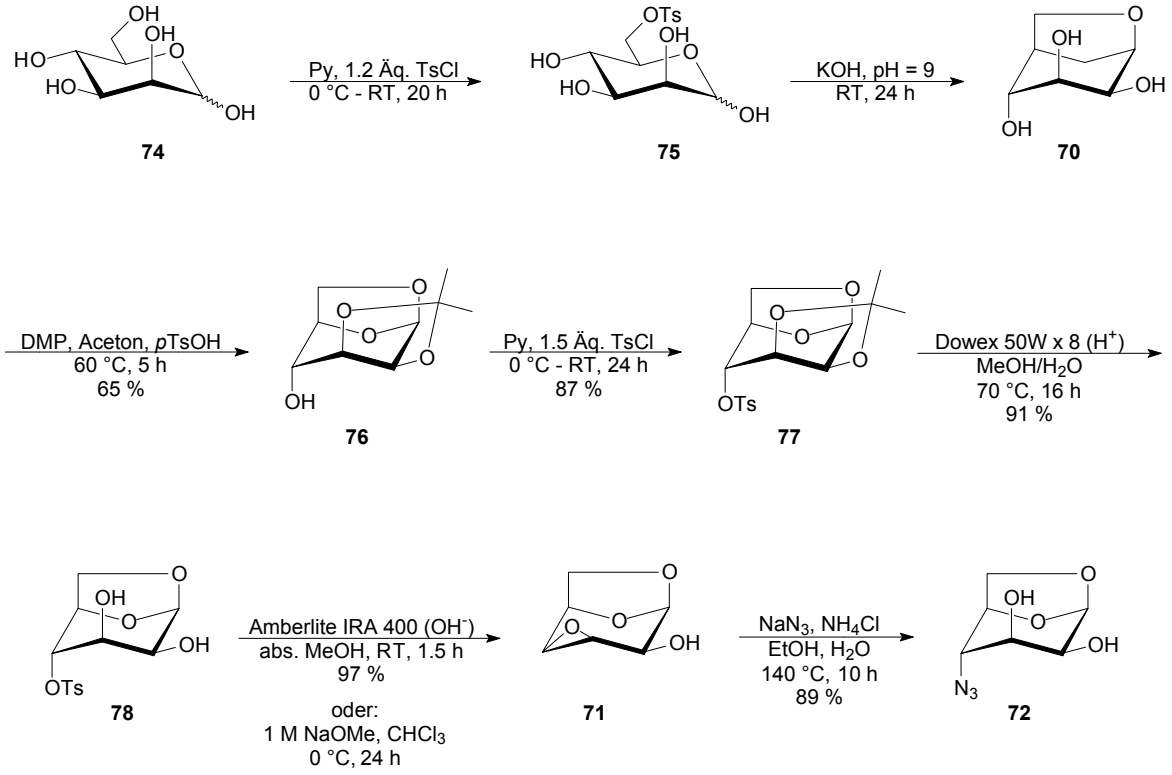
4-Azido-mannose-Derivate (**73**) zugänglich. Dieser Ansatz ist retrosynthetisch in Schema 29 skizziert und soll im folgenden diskutiert werden.



Schema 29 Retrosynthetischer Zugang zu 4-Azido-mannose- und 4-Azido-mannosan-Derivaten

Ausgehend von D-Mannose **74** wurde zunächst nach *Fraser-Reid et al.*[98,99] durch selektive Tosylierung der 6-Position (**75**) und anschließende intramolekulare nucleophile Substitution im wässrig alkalischen Medium in einer Eintopfreaktion die käufliche erwerbbare, aber unverhältnismäßig teure 1,6-Anhydro-β-D-mannopyranose (D-Mannosan) **70** hergestellt. Diese wurde grob von den Salzen befreit und sodann säurekatalysiert mit 2,2-Dimethoxypropan in Aceton zum gut kristallisierenden 2,3-*O*-isopropylidengeschützten Mannosan **76** umgesetzt. In dieser Reaktionssequenz gelang eine Optimierung der Synthese auch für große Ansätze durch Verlängerung der Reaktionszeiten der ersten beiden Schritte von 29 %[98] auf bis zu 65 % bezogen auf D-Mannose.

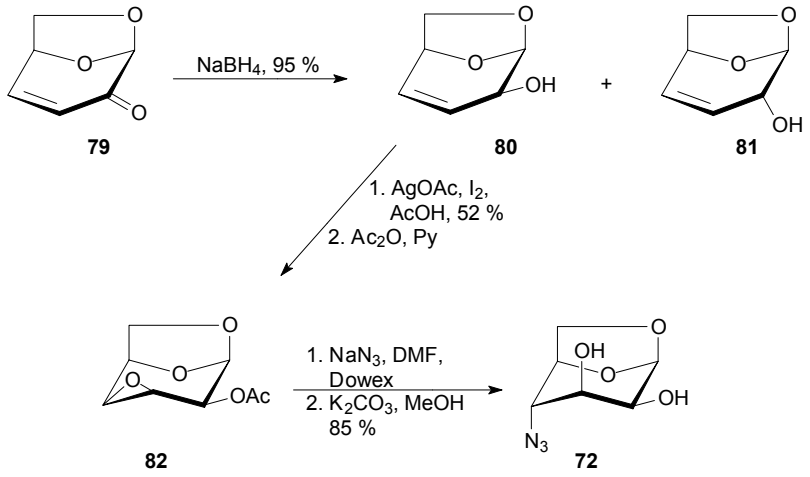
In guten bis sehr guten Ausbeuten wurde in den nachfolgenden Schritten zunächst die verbleibende Hydroxyfunktion von **76** tosyliert (**77**)[100,101] und anschließend das Isopropylidenacetal sauer gespalten (**78**).[102] Für die folgende Umsetzung zum 3,4-Anhydro-talosan **71**[103] ergeben sich zwei Möglichkeiten: Zum einen reagiert **78** in absolutem Methanol mit dem stark anionischen Ionenaustauscher Amberlite IRA 400 (OH^-) schnell zum gewünschten Epoxid.[104] Diese Methode von *Černý* zeichnet sich durch Geschwindigkeit und Einfachheit aus, die Reaktionszeit betrug nur wenige Stunden und das reine Produkt wurde in nahezu quantitativer Ausbeute durch einfaches Abfiltrieren des Ionenaustauschers und Einengen der Lösung erhalten. Bei großen Ansätzen jedoch erfordert die Reaktion übermäßig große Mengen an Ionenaustauscher, so dass die Methode unwirtschaftlich wird und durch Verlust von Produkt am Ionenaustauscher zu geringeren Ausbeuten führt. Im Fall größerer Ansätze (ab 5 g) bietet sich daher die herkömmliche Methode mit 1 molarer Natriummethanolat-Lösung an.[103,105] Diese hat zwar den Nachteil einer aufwendigeren Aufarbeitung, lieferte aber ebenfalls sehr gute Ausbeuten (75-90 %).



Schema 30 Synthese von 4-Azido-mannosan **72**

Durch Umsetzung des *talo*-konfigurierten Dianhydrozuckers mit Natriumazid[106] wird der Epoxidring wie diskutiert regio- und stereoselektiv zum *manno*-konfigurierten 4-Azido-Derivat geöffnet.

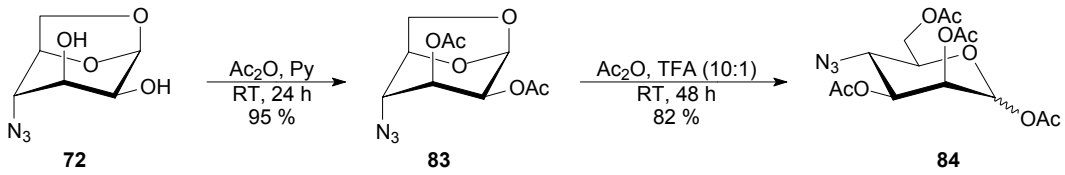
Ein alternativer Zugang zu 4-Azido-mannosan wurde kürzlich von *Jung et al.* beschrieben.[107] Ausgehend von Levoglucosenon **79**, das durch Pyrolyse von Cellulose (z. B. Zeitungspapier) erhalten werden kann, wird durch Reduktion der Carbonylgruppe ein Gemisch der isomeren Allylalkohole **80** und **81** erhalten (keine Angabe des Verhältnisses). Selektive Epoxidierung des Olefins mit Iod und Silberacetat in Essigsäure führt in mäßiger Ausbeute zum 3,4-Anhydro-talosan **82**, dessen Umsetzung mit Natriumazid das 4-Azido-mannosan liefert. Keine Angaben wurden bezüglich des Verbleibs des „falsch" konfigurierten Reduktionsprodukts **81** gemacht. Möglicherweise lassen sich die isomeren Allylalkohole trennen, oder die Epoxidierung gelingt nur an dem sterisch weniger abgeschirmten Olefin **80**, so dass auf dieser Stufe eine Trennung möglich wird.



Schema 31 Synthese von 4-Azido-mannosan ausgehend von Levoglucosenon nach *Jung et al.*[107]

Dieser Zugang zum 4-Azido-mannosan umfasst zwar weniger Stufen als der vom Mannosan startende Weg, der Nutzung im Rahmen dieser Arbeit stand jedoch im Wege, dass das Ausgangsmaterial Levoglucosenon nicht selbst hergestellt werden konnte, sondern hätte gekauft werden müssen, was im Widerspruch zur angestrebten Wirtschaftlichkeit des Synthesewegs stand. Zudem sind die verwendeten Materialien des von Mannose ausgehenden Wegs verhältnismäßig kostengünstig, die Umsetzungen erfordern auch im großen Maßstab wenig zeitlichen und praktischen Aufwand und die Ausbeuten sind sehr gut, so dass dieser Zugang zu 4-Azido-mannosan trotz der zusätzlichen Schritte als Syntheseweg der Wahl betrachtet wurde.

Auf der Stufe des 4-Azido-mannosans verzweigt sich die Synthese: Zum einen kann der Baustein **72**, nach Blockierung der OH-Gruppen mit bestrahlungsgeeigneten Schutzgruppen und Reduktion der Azidfunktion, direkt zu Imiden umgesetzt werden (siehe Abschnitt 2.1.2). Zum anderen besteht hier durch Öffnung der 1,6-Anhydrobrücke Zugang zu den offenen 4-Azido-mannose-Derivaten. Das Azidodiol **72** wurde hierfür zunächst zu **83** acetyliert.[108] Nach einem von *Paulsen* erprobten Verfahren[109] wurde sodann das intramolekulare Acetal säurekatalysiert in einem 10:1-Gemisch von Acetanhydrid und Trifluoressigsäure gespalten. Die peracetylierte 4-Azido-mannose **84** fällt hierbei als Anomerengemisch ($\alpha/\beta \approx 4{:}1$) an und ist der Baustein, aus dem nach Schutzgruppenaustausch und Reduktion der Azidgruppe 4-Imido-mannose-Derivate zugänglich werden.

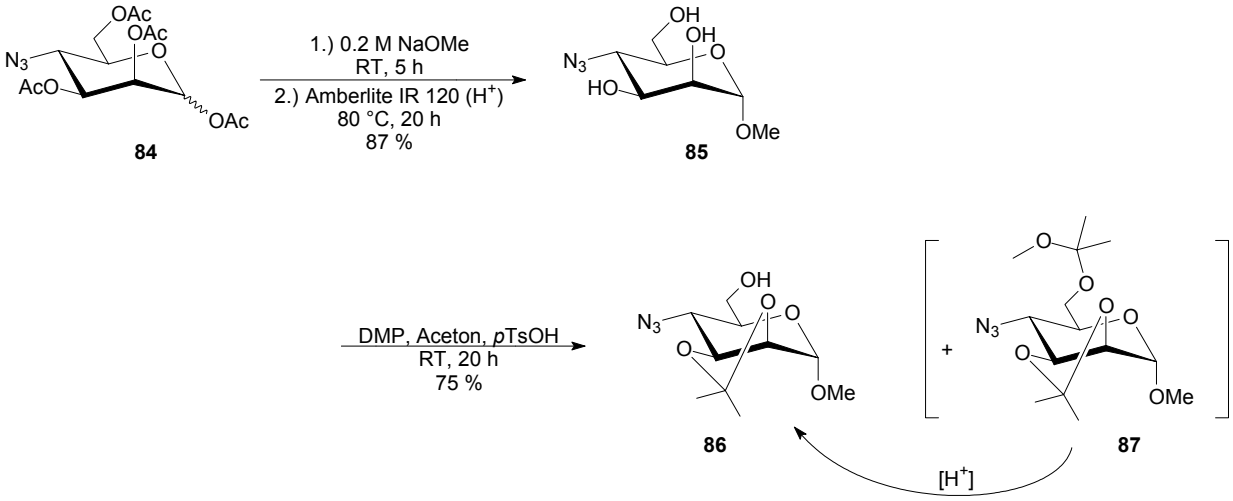


Schema 32 Saure Spaltung der 1,6-Anhydrobrücke von 4-Azido-mannosan

Eine Öffnung der 1,6-Anhydrobrücke erst im Anschluss an die Imidbildung ist nicht ratsam, da die Stabilität der Imidfunktion unter den zur Spaltung erforderlichen stark sauren Bedingungen nicht gewährleistet ist.

2.1.1 4-Imido-mannopyranosid-Derivate

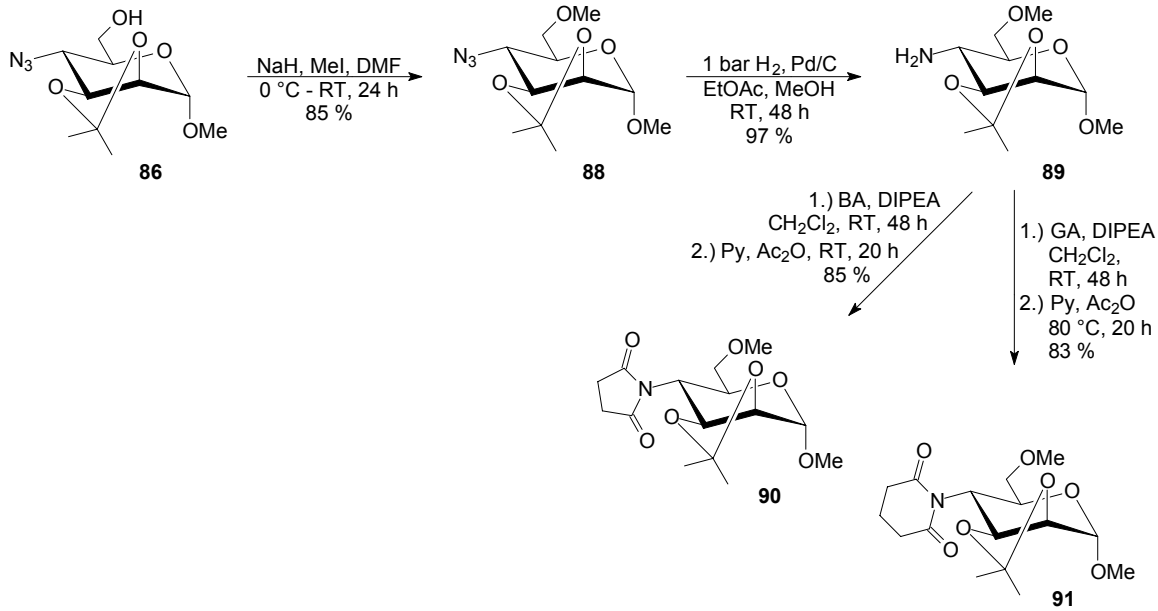
Die peracetylierte 4-Azido-mannose **84** wurde in einer Eintopfreaktion zunächst unter Zemplén-Bedingungen zu **73** entschützt und anschließend durch Zugabe des sauren Ionenaustauschers Amberlite IR 120 (H^+) im Überschuss und Erhöhung der Reaktionstemperatur[110,111] in einer Fischer-Glycosylierung zum α-Methylglycosid **85** umgesetzt. Dieses wurde zu **86** isopropylideniert, wobei hier nur sehr wenig 2,2-Dimethoxypropan[112,113] eingesetzt wurde, da bei zu hohem Überschuss die Bildung von **87** als Produkt der Acetalisierung mit allen vorhandenen OH-Gruppen beobachtet wurde. Das Acetal an der 6-Position ist zwar so stabil, dass es sowohl die wässrige Aufarbeitung als auch eine säulenchromatographische Reinigung übersteht, das NMR-Spektrum dieser Verbindung in deuteriertem, leicht saurem Chloroform jedoch entspricht dem der 6-OH-freien Verbindung. Des weiteren kann dieses Nebenprodukt direkt für eine Silylierung der 6-Position mit TBDMS-Triflat eingesetzt werden, da auch unter diesen Bedingungen das Acetal an dieser OH-Gruppe gespalten wird. Die Bildung dieses Nebenprodukts bedeutet somit zwar keinen Verlust an Ausbeute, sie erschwert jedoch die für eine andere Fortsetzung der Synthese erforderliche Isolierung des eigentlichen Produkts **86** und kann durch gemäßigte Zugabe von 2,2-Dimethoxypropan verhindert werden.



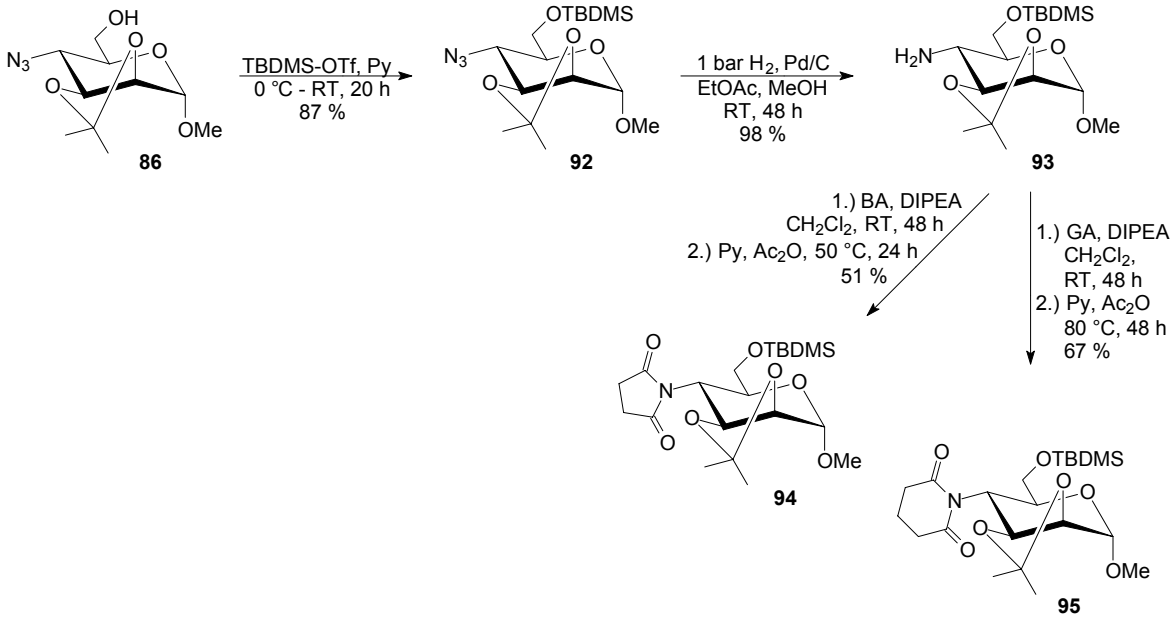
Schema 33 Glycosylierung und Isopropylidenierung von 4-Azido-mannose

Auf dieser Stufe wurde die Synthese erneut verzweigt, da an der 6-Position unterschiedliche Schutzgruppen eingeführt werden sollten. Um die elektronischen Unterschiede des Moleküls im Vergleich zur Mannosanstruktur so gering wie möglich zu halten, wurde zum einen die Blockierung der 6-Position als Methylether gewählt. Zum anderen sollte die Auswirkung einer sterisch anspruchsvollen Gruppe an dieser Position auf den Verlauf der photochemischen Transformation untersucht werden. In vorhergehenden Untersuchungen zur Photochemie Imido-substituierter Saccharid-Derivate haben sich Silylgruppen wie TBDMS sehr bewährt und dabei einen offensichtlich förderlichen und auch dirigierenden Effekt auf die Photoreaktionen ausgeübt. Aus diesem Grund wurde die TBDMS-Funktion als Schutzgruppe gewählt, die das System verglichen mit der Mannosanstruktur sowohl sterisch als auch elektronisch stark verändert.

Die Methylierung der 6-Position mit Natriumhydrid und Methyliodid in DMF[114] gelang in guter Ausbeute (85 % **88**), und nach Reduktion der Azidgruppe, die nahezu quantitativ verlief, wurde das 4-Amino-mannosid **89** erhalten. Dieses wurde zum einen mit Bernsteinsäureanhydrid, zum anderen mit Glutarsäureanhydrid umgesetzt. Während die Cyclisierung zum Succinimidring bereits bei Raumtemperatur erfolgte, erforderte die Bildung des Glutarimids eine Reaktionstemperatur von 80 °C. Die Ausbeuten sind mit 85 % für **90** und 83 % für **91** überraschend gut, da im Rahmen der vorliegenden Arbeit mit dieser Methode üblicherweise Ausbeuten im Bereich von 50 bis 70 % erreicht werden (Schema 34).



Schema 34 Synthese der 6-*O*-methylierten 4-Imido-mannoside **90** und **91**



Schema 35 Synthese der 6-*O*-silylierten 4-Imido-mannoside **94** und **95**

Die Silylierung der 6-Position mittels TBDMS-Triflat in Pyridin[115] lieferte in guter Ausbeute das vollständig geschützte 4-Azido-mannosid **92,** das quantitativ zum Amin **93** reduziert wurde. Dieses wurde ebenfalls sowohl mit Bernsteinsäureanhydrid als auch mit Glutarsäureanhydrid umgesetzt.

Die Cyclisierung erforderte hier in beiden Fällen höhere Reaktionstemperaturen und für das Glutarimid zusätzlich eine längere Reaktionszeit. Dies ist wahrscheinlich auf den sterischen Einfluss der TBDMS-Gruppe zurückzuführen, der sich auch in den niedrigeren Ausbeuten (51 % **94** sowie 67 % **95**) niederschlägt (Schema 35).

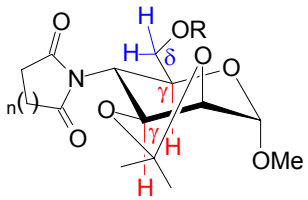
Damit standen vier unterschiedliche 4-Imido-mannose-Derivate für photochemische Umsetzungen zur Verfügung, deren Ergebnisse nachfolgend diskutiert werden. Doch zuvor sollen einige grundsätzliche Bemerkungen zu den Bestrahlungen angeführt werden.

N-alkylierte alicyclische Imide besitzen eine Absorptionsbande für ultraviolettes Licht im Bereich von 190-215 nm ($\varepsilon \approx 13000$) und zusätzlich eine Schulter bei ca. 240 nm. Letztere ist gekennzeichnet durch geringe molare Absorption ($\varepsilon \approx 140$) und entspricht dem präparativ nutzbaren $n\pi^*$-Übergang. Diese Absorptionen werden zugänglich durch den Emissionsbereich einer Niederdruck-Quecksilberdampflampe (60 Watt, 254 nm), während für Phthalimide ($\pi\pi^*$-Übergang bei ca. 290 nm) eine Hochdruck-Quecksilberlampe verwendet werden muss. Als Lösungsmittel hat sich Acetonitril bewährt, da es im verwendeten Wellenlängenbereich nicht absorbiert und radikalischen Bedingungen gegenüber inert ist. Einer Aufheizung des Reaktionsansatzes durch strahlungslose Energieübertragungsprozesse wird durch Wasserkühlung (18 °C) des Tauchreaktors entgegengewirkt.
Der photochemische Umsatz von Imidosacchariden variiert stark mit den eingesetzten Systemen, es wurde jedoch die Beobachtung gemacht, dass lange Bestrahlungszeiten nicht zu einem erhöhten Umsatz, sondern vielmehr zur Zersetzung der Edukte sowie der Produkte gleichermaßen führen. Daher werden auch bei trägem Umsatz Bestrahlungszeiten von drei bis maximal neun Stunden bevorzugt, die im Allgemeinen eine ausreichende Produktbildung gewährleisten und die Rückgewinnung von nicht umgesetztem Edukt ermöglichen.

Erste Untersuchungen zur Art der angeregten Zustände von Imidosacchariden deuten darauf hin, dass diese Systeme ausschließlich aus dem kurzlebigen Singulett-Zustand reagieren. Dies erklärt die hohe Stereoselektivität der Cyclisierungsreaktionen, da nur ein längerlebiger Triplett-Zustand den Übergang eines radikalischen Zentrums in die Planarität ermöglicht. Zugleich schränkt dies jedoch auch die Nutzungsmöglichkeiten von Norrish-Yang-Reaktionen in der Kohlenhydratchemie ein, da beispielsweise die auf dem PET-Prinzip beruhenden Steuerungen der Regioselektivität nur aus dem

Triplett-Zustand heraus erfolgen. Erste Schwierigkeiten, die hiermit erklärt würden, sind in Abschnitt 2.2.3 beschrieben.

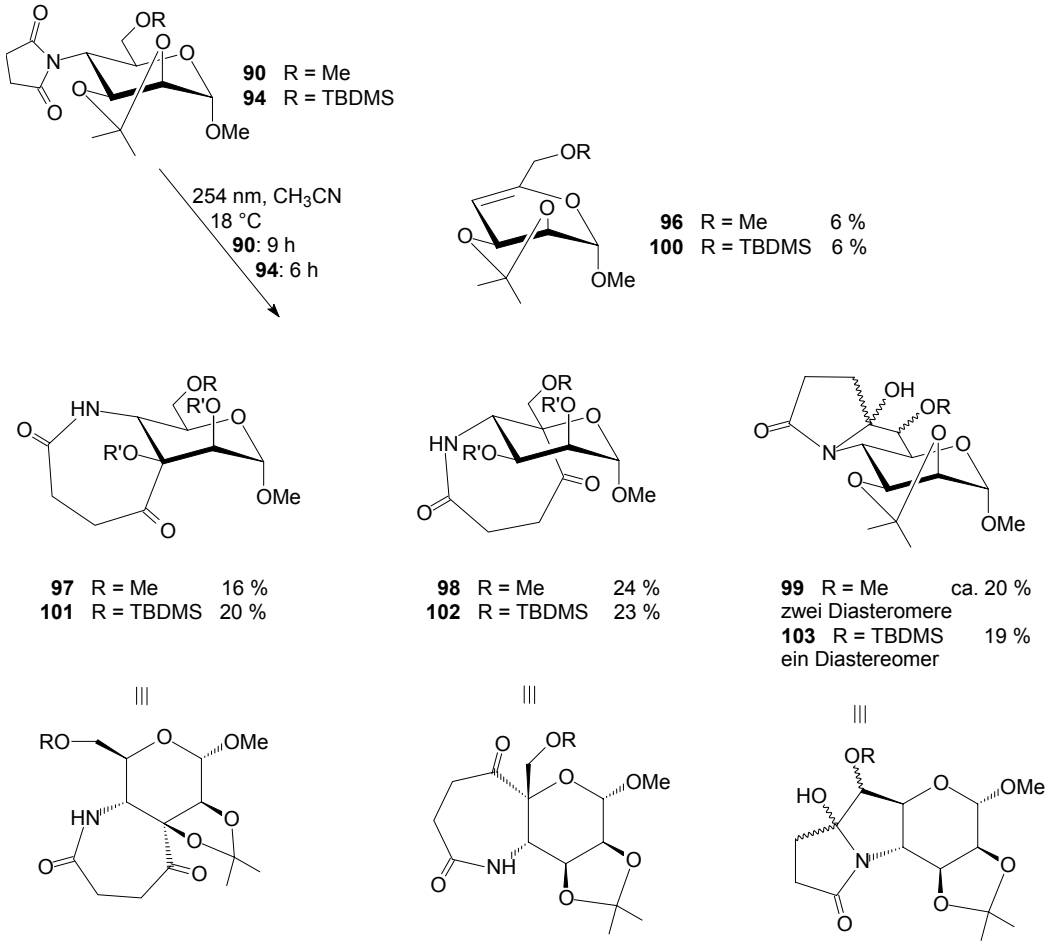
Bei der Betrachtung des 4-Imido-mannose-Systems (Schema 36) hinsichtlich möglicher Wasserstoffabstraktionen sind mehrere Verläufe denkbar. Zum einen weist das System zwei γ-Wasserstoffatome, an den Positionen C-3 sowie C-5 auf, die beide durch jeweils ein benachbartes Sauerstoffatom polarisiert sind. Sie unterscheiden sich jedoch darin, dass es sich bei der 3-Position aufgrund der Isopropylidenierung der Hydroxygruppen an C-2 und C-3 um einen Brückenkopf handelt. Die Ausbildung eines radikalischen Zentrums an einem solchen Brückenkopf sollte aus energetischen Gründen weniger begünstigt sein, so dass hier eine Favorisierung der γ-Wasserstoffabstraktion von der 5-Position erwartet wird. Des weiteren bietet jedoch auch die 6-Position in nicht allzu großer Entfernung die Möglichkeit einer δ-Wasserstoffabstraktion, wobei die Prochiralität der frei drehbaren Methylengruppe Anlass zu der Vermutung gibt, dass ein solcher Verlauf mit geringer Stereoselektivität erfolgen wird.



Schema 36 Potentielle Positionen der Wasserstoffabstraktion im System der 4-Imido-mannoside

Die Bestrahlung aller Imide der in Schema 36 gezeigten Grundstruktur, das heißt der Succinimide **90** und **94** sowie der Glutarimide **91** und **95**, verlief sehr ähnlich, es wurden neben nicht umgesetztem Edukt generell ein bis zwei Eliminierungsprodukte sowie drei bis vier Cyclisierungsprodukte erhalten, deren Trennung mit großem Arbeitsaufwand verbunden war. Aufgrund der grundsätzlich sehr ähnlichen Polaritäten der Cyclisierungsprodukte gelang die Isolierung der reinen Substanzen nur unvollständig durch mehrfache Säulenchromatographie unter Anreicherung der Fraktionen. Es sollen hier zunächst die Befunde dieser photochemischen Transformationen dargestellt werden, die zur Strukturaufklärung hinzugezogenen spektroskopischen Daten und angestellten Überlegungen werden aufgrund der großen Ähnlichkeit der Systeme anschließend gesammelt diskutiert.

Die Photoreaktion des 6-*O*-methylierten Succinimids **90** wies auch nach neun Stunden keinen vollständigen Umsatz auf, es wurden noch 19 % nicht umgesetztes Edukt zurück erhalten. Die Bestrahlung des entsprechenden 6-*O*-silylierten Succinimids **94** wurde bereits nach sechs Stunden abgebrochen, wobei 16 % Edukt wiedergewonnen wurden. In beiden Fällen wurde in 6%-iger Ausbeute ein Eliminierungsprodukt isoliert, das als das Enopyranosid **96** bzw. **100**, hervorgegangen aus der Fragmentierung nach γ-Wasserstoffabstraktion an C-5, identifiziert wurde. Eine Eliminierung über die 3-Position wurde dagegen nicht beobachtet.



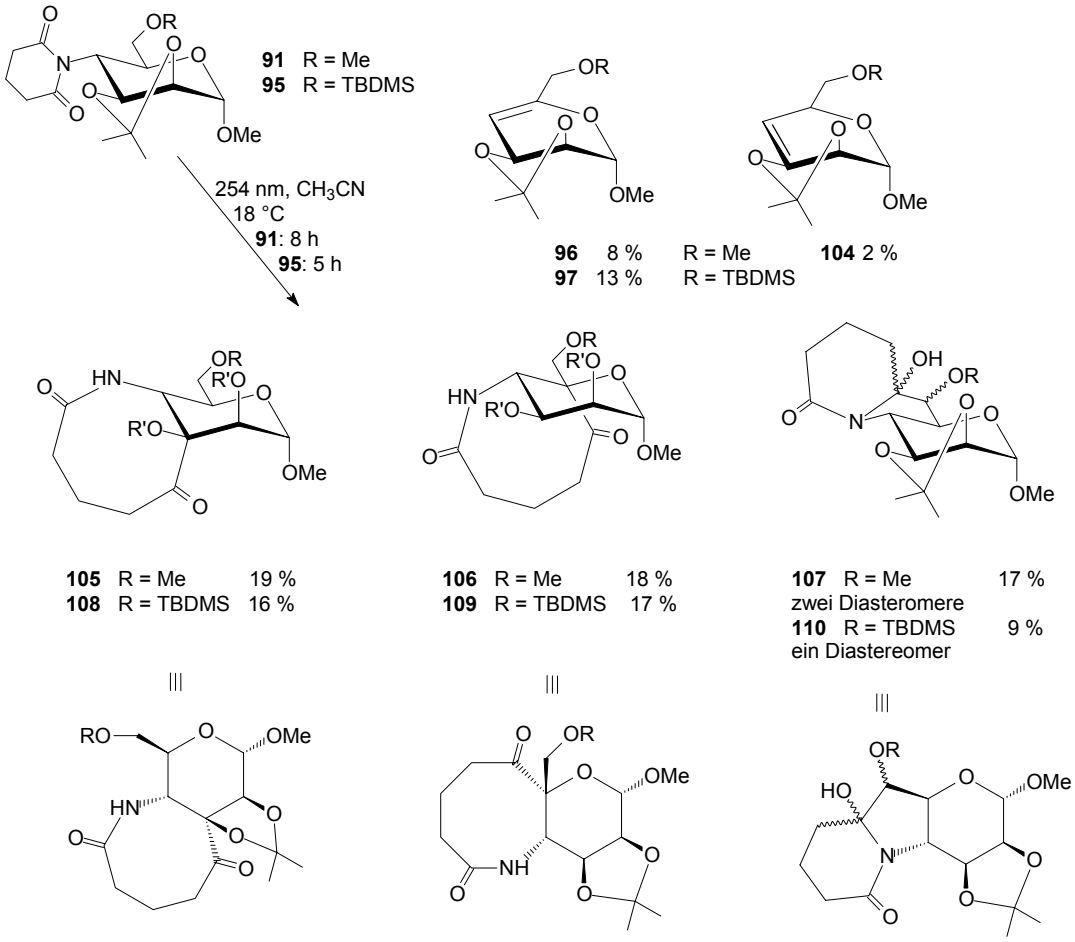
Schema 37 Photochemische Transformation der 4-Succinimido-mannoside **90** und **94**

Als Cyclisierungsprodukt geringster Polarität konnte jeweils eine Substanz in 16 %-iger Ausbeute (**97**) bzw. 20 %-iger Ausbeute (**101**) noch relativ leicht von den anderen getrennt werden, die in beiden Fällen als Produkt der γ-Wasserstoffabstraktion von C-3 und Yang-Cyclisierung über diese

Position identifiziert wurde. Mit nachfolgender Polarität wurde jeweils ein Produkt zumindest teilweise rein erhalten, wobei die Gesamtausbeuten nur über die Verhältnisse der Protonensignale in den NMR-Spektren dieser Substanzen im Gemisch mit den Produkten höherer Polarität auf 24 % für das 6-*O*-methylierte sowie 23 % für das 6-*O*-silylierte Derivat bestimmt werden konnten. Es handelt sich bei diesen Substanzen um die Azepandione **98** bzw. **102** als Produkte der γ-Wasserstoffabstraktion und Yang-Cyclisierung an C-5. Das Verhältnis, in dem die Reaktion an C-3 und C-5 erfolgt, lässt keine eindeutige Bevorzugung der 5-Position und damit Benachteiligung des Brückenkopfes erkennen.

Im Fall des 6-*O*-methylierten Succinimids **90** wurden in einer Ausbeute von ca. 20 % weitere zwei Substanzen gleicher Polarität erhalten, die jedoch nicht von der vorherigen Fraktion, dem Azepandion **98** abgetrennt werden konnten, so dass ihre Strukturaufklärung sich auf Rückschlüsse von den Ergebnissen der Bestrahlung von **94** (und auch der analogen Glutarimide, siehe unten) beschränken. Aus der Photoreaktion des 6-*O*-silylierten Succinimids wurde lediglich noch eine Substanz (19 % **103**) erhalten, deren Reinheitsgrad zumindest die zweifellose Identifizierung als das Produkt der δ-Wasserstoffabstraktion und Cyclisierung an C-6 zuließ. Dieses tricyclische System **103** enthält zwei neue chirale Zentren, die ehemals prochirale Zuckerposition C-6 sowie das ehemalige Carbonylkohlenstoffatom der Imidfunktion, für deren Konfigurationsbestimmungen nur NMR-spektroskopische Hinweise und Überlegungen zur Favorisierung bestimmter sterischer Verhältnisse hinzugezogen werden konnten (siehe unten). Von den vier möglichen Diastereomeren wird hier selektiv eine Struktur gebildet, während es sich bei dem vorhergehend erwähnten Substanzgemisch der Bestrahlung von **90** mit großer Wahrscheinlichkeit um zwei der diastereomeren Tricyclen **99** handelt.

Die Bestrahlung der analogen Glutarimide **91** und **95** verlief weitestgehend entsprechend. Das 6-*O*-methylierte Mannosid **91** lieferte nach einer Bestrahlungsdauer von acht Stunden 19 % nicht umgesetztes Edukt sowie 10 % Eliminierungsprodukt, das hier jedoch nicht nur aus dem Enopyranosid **96** (8 %), sondern auch aus einem kleinen Anteil des Doppelbindungsisomers **104** (2 %) besteht. Die Bestrahlung des 6-*O*-silylierten Glutarimids **95** hingegen erbrachte nach fünfstündiger Reaktion neben 15 % Edukt wieder nur das Eliminierungsprodukt **97** mit 13 %.



Schema 38 Photochemische Transformation der 4-Glutarimido-mannoside **91** und **95**

Weiterhin wurden auch hier sowohl die Azocandione der Norrish-Yang-Reaktion über C-3 (19 % **105**, 16 % **108**) als auch der über C-5 (18 % **106**, 17 % **109**) isoliert und identifiziert. Wie erwartet wird auch hier keine Benachteiligung des Brückenkopfes C-3 deutlich. Ebenso entsprachen auch die NMR-spektroskopischen Ergebnisse der verbleibenden Fraktionen den oben geschilderten Befunden. Im Fall des 6-*O*-methylierten Derivats wurde ein Substanzgemisch (17 %) bestehend aus zwei Diastereomeren der Struktur **107** im Verhältnis ≈ 1:1 erhalten, während das 6-*O*-silylierte Glutarimid auch hier selektiv ein Diastereomer **110** (9 %) bildete.

Die Aufklärung der erhaltenen Strukturen erfolgt prinzipiell über ein- und zweidimensionale NMR-spektroskopische Experimente. Erste Anhaltspunkte liefern auffällige Signale wie die einer NH- oder OH-Gruppe im ^{1}H-NMR sowie die einer Amid- und gegebenenfalls einer Ketogruppe im ^{13}C-NMR. Im weiteren Vorgehen wird das Zuckersystem mit Hilfe der zweidimensionalen

^{1}H^{1}H-COSY- sowie ^{1}H^{13}C-COSY- bzw. HMQC-Experimente zugeordnet und die fehlende Protonen-Kopplung im ^{1}H^{1}H-COSY gesucht. Die so ermittelte Cyclisierungsposition wird mit Hilfe eines HMBC-Experiments nachgewiesen, das außerdem auch die Gesamtstruktur bestätigt. Im Fall unbekannter Konfigurationen, wie beispielsweise möglicher *exo*- oder *endo*-Cyclisierung, können die Ergebnisse eines NOESY-Experiments Aufschluss geben.

Um den Vorgang dieser Strukturaufklärungen zu verdeutlichen, soll in diesem Abschnitt exemplarisch eine detailliertere Beschreibung der spektroskopischen Daten und der aus ihnen gezogenen Schlüsse erfolgen. In den Tabellen 1 und 2 sind die ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Daten der 4-Succinimido-mannoside und ihrer Cyclisierungsprodukte aufgelistet, die entsprechenden Daten der analogen Glutarimido-Derivate finden sich in den Tabellen 3 und 4. Dabei ist zu beachten, dass hier, wie in allen folgenden Tabellen und Beschreibungen, der Übersicht halber für die Bestrahlungsprodukte die ursprüngliche Nummerierung des Zuckersystems beibehalten wurde. Die vollständigen NMR-Daten mit korrekter Nummerierung der Systeme finden sich im Experimentellen Teil (Abschnitt 5).

Tabelle 1 ^{1}H-NMR Daten der Succinimide **90** und **94** sowie ihrer Cyclisierungsprodukte

	NH/OH	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6
90[a]	-	5.01, s	4.22, d $J_{2,3}$ 5.35	5.27, dd $J_{3,4}$ 9.45	4.63, dd $J_{4,5}$ 10.09	4.78, dt $J_{5,6}$ 5.05	3.42, m_c $J_{6a,6b}$ 14.18
97[a]	6.40, d $J_{4,NH}$ 8.39	4.82, s	4.95, s	-	3.92, d $J_{4,5}$ 4.58	3.73, dt $J_{5,6a}$ 9.62 $J_{5,6b}$ 4.58	3.40 m_c
98[a]	7.44, d $J_{4,NH}$ 6.61	4.95, d $J_{1,2}$ 1.02	4.43, d $J_{2,3}$ 7.12	4.55, m_c	4.55, m_c	-	4.04, d 3.64, d $J_{6a,6b}$ 9.41
94[b]	-	4.96, s	4.15, d $J_{2,3}$ 5.35	4.83, dd $J_{3,4}$ 9.77	4.22, t $J_{4,5}$ 10.09	4.33, dt $J_{5,6a}$ 4.09	3.59, m_c $J_{5,6b}$ 10.09
101[a]	6.28, s_b $J_{4,NH}$ 8.20	4.81, s	4.96, s	-	4.00, dd $J_{4,5}$ 4.41	3.60, ddd $J_{5,6a}$ 4.10 $J_{5,6b}$ 5.36	3.78, dd 3.70, dd $J_{6a,6b}$ 10.72
102[a]	6.07, d $J_{4,NH}$ 7.88	4.69 , s	3.84, d $J_{2,3}$ 7.88	3.99, dd $J_{3,4}$ 2.52	4.38, dd	-	4.10, d 3.74, d $J_{6a,6b}$ 9.46
103[a]	4.32, s	5.01, s	4.13, d $J_{2,3}$ 5.07	5.36, dd $J_{3,4}$ 9.14	3.53, t $J_{4,5}$ 10.40	3.37, dd $J_{5,6}$ 7.56	4.38, d

[a] Lösungsmittel: C_6D_6
[b] Lösungsmittel: $CDCl_3$

Tabelle 2 ^{13}C-NMR Daten der Succinimide **90** und **94** sowie ihrer Cyclisierungprodukte

	C=O	N-C=O	C-OH	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
90[a]	-	170.31	-	99.02	76.09	72.13	54.19	64.68	73.84
97[a]	205.85	174.98	-	101.26	74.92	86.04	55.62	67.64	74.13
98[a]	205.19	175.04	-	100.84	73.19	73.63	48.55	82.27	77.58
94[b]		172.57		98.26	75.29	71.66	52.73	65.75	63.69
101[a]	205.85	174.53	-	101.37	74.89	86.12	55.53	68.93	65.25
102[a]	205.34	173.48	-	100.02	72.83	73.63	47.89	83.05	68.87
103[a]		175.29	97.57	101.34	75.44	72.35	58.43	76.91	82.490

[a] Lösungsmittel: C_6D_6
[b] Lösungsmittel: $CDCl_3$

Im Fall der Azepandione **97** und **101** sowie **98** und **102** und der Azocandione **105** und **108** sowie **106** und **109** sind zunächst die Signale der Lactamfunktion und der Ketogruppe ein eindeutiger Hinweis auf die vorangegangene Reaktion und die grundsätzliche Struktur der Systeme: Im ^{1}H-NMR findet sich im Bereich von 6 bis 7 ppm ein neues Signal, das als Dublett oder breites Singulett erscheint und der NH-Gruppe zuzuordnen ist. Das zugehörige Signal der Lactamgruppe im ^{13}C-NMR weist generell eine Verschiebung von 170 bis 176 ppm auf, während das Signal der Ketogruppe bei tieferem Feld zwischen 203 und 209 ppm liegt. Mit diesen Daten steht fest, dass es sich um Produkte von γ-Wasserstoffabstraktionen mit anschließender Yang-Cyclisierung handelt. Nachdem das zugrundeliegende Zuckersystem bezüglich der Protonen- und Kohlenstoffsignale vollständig zugeordnet wurde (^{1}H^{1}H- und ^{1}H^{13}C-COSY bzw. HMQC), bestimmt sich die Position des Cyclisierungzentrums im Folgenden leicht über die fehlenden Protonenkopplungen ($J_{2,3}$ und $J_{3,4}$ bzw. $J_{4,5}$ und $J_{5,6}$). Dies wird hier durch den Umstand erleichtert wird, dass jeweils eine große axial-axial-Kopplung entfällt. Die so aufgeklärte Struktur wird durch ihre Überprüfung mit Hilfe eines HMBC-Experiments bestätigt, das auch die Zuordnung der Protonen- und Kohlenstoffsignale des ABCD(EF)-Spin-Systems der ehemaligen Imid-Methylengruppen ermöglicht.

Während die ^{13}C-Signale der neuen quartären Zentren eine ausgeprägte Tieffeldverschiebung von 15 bis 20 ppm aufweisen, erscheint das übrige Zuckersystem von der stattgefundenen Transformation weitgehend unbeeinflusst. Dies trifft jedoch nur auf die chemischen Verschiebungen zu. Hinsichtlich der Konformation des Pyranoserings finden sich in den Kopplungskonstanten Hinweise auf eine teilweise wesentliche Änderung im Vergleich zur

$^4C_1$-Ausgangskonformation. Hierbei kann für die Cyclisierungsprodukte über die 3-Position insbesondere Bezug genommen werden auf die charakteristische axial-axial-Kopplung des Protons an der 4-Position mit H-5 ($J_{4,5}$ im ursprünglichen Mannosid). So weist eine entscheidend geringere Kopplung (vorher $J_{4,5} \approx 10$ Hz, jetzt ≈ 4.5 Hz) in den Azepandionen **97** und **101** darauf hin, dass sich der Pyranosering über die ursprüngliche 4-Position aus der Sessel- in eine Halbsesselkonformation herausbiegt. Während für das Azocandion **105** diese Kopplung aufgrund von Überlagerung mit anderen Signalen nicht bestimmt werden kann, ist sie für das Azocandion **108** zu klein, um messbar zu sein, das heißt es liegt hier eine noch größere Veränderung des Winkels zwischen den Protonen und damit der Konformation vor. Der gleiche Effekt wird für die Cyclisierungsprodukte über die ehemalige 5-Position beobachtet, der sich hier in Veränderungen der ursprünglichen Kopplung $J_{3,4}$ niederschlägt. Während die eingesetzten Systeme eine Kopplung von $J_{3,4} \approx 10$ Hz aufweisen, verringert sich diese in den Azepandionen **98** und **102** auf ≈ 2.5 Hz, in den Azocandionsystemen **106** und **109** ist aufgrund überlagerter Signale keine Bestimmung dieser Kopplung möglich.

Tabelle 3 ^{1}H-NMR Daten der Glutarimide **91** und **95** sowie ihrer Cyclisierungsprodukte

	NH/OH	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6
91[a]	-	5.05, s	4.29, d $J_{2,3}$ 4.73	5.30, m_c	5.30, m_c $J_{4,5}$ 8.52	4.95, dt $J_{5,6}$ 5.36	3.47, m_c $J_{6a,6b}$ 15.45
105[a]	6.36, d $J_{4,NH}$ 11.03	4.55, s	5.07, s	-	4.30, d	3.83, dd $J_{5,6a}$ 9.15 $J_{5,6b}$ 5.68	3.70, dd 3.54, dd $J_{6a,6b}$ 9.15
106[a]	6.82, d $J_{4,NH}$ 11.35	4.84, s	3.92-3.87, m	3.92-3.87, m	3.92-3.87, m	-	3.82, dd $J_{6a,6b}$ 11.03
95 [b]	-	5.08, s	4.29, d $J_{2,3}$ 5.36	5.25, dd $J_{3,4}$ 9.77	5.33, t $J_{4,5}$ 9.77	4.88, dt $J_{5,6a}$ 4.10 $J_{5,6b}$ 9.77	3.78, m_c
108[a]	6.36, d $J_{4,NH}$ 11.35	4.53, m	5.12, s	-	4.53, m	3.74, t $J_{5,6a}$ 7.25 $J_{5,6b}$ 7.25	3.89, m_c
109[a]	6.79, d $J_{4,NH}$ 11.67	4.81, s	3.92-3.85, m	3.92-3.85, m	3.92-3.85, m	-	4.22, d 4.11, d $J_{6a,6b}$ 11.35
110[a]	4.31, s	5.09, s	4.20, d $J_{2,3}$ 5.68	4.48, dd $J_{3,4}$ 9.15	3.90, t $J_{4,5}$ 9.77	4.11, t $J_{5,6}$ 9.77	3.49, d

[a] Lösungsmittel: C_6D_6
[b] Lösungsmittel: $CDCl_3$

Tabelle 4 ^{13}C-NMR Daten der Glutarimide **91** und **95** sowie ihrer Cyclisierungprodukte

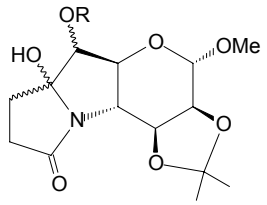
	C=O	N-C=O	C-OH	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
91[a]	-	173.29 172.95	-	99.31	76.54	72.96	54.59	65.43	74.09
105[a]	208.05	173.81	-	101.04	71.97	87.56	47.28	73.53	75.04
106[a]	203.83	173.51	-	97.47	73.08	72.63	49.74	88.32	79.02
95 [b]	-	173.19 172.43	-	99.42	76.69	73.19	53.50	68.07	64.24
108[a]	207.89	173.43	-	101.07	72.05	87.63	46.75	75.83	65.78
109[a]	203.97	173.50	-	97.35	73.07	72.62	49.68	89.07	70.63
110[a]	-	170.79	88.94	102.91	77.56	80.13	59.76	73.03	78.11

[a] Lösungsmittel: C_6D_6
[b] Lösungsmittel: $CDCl_3$

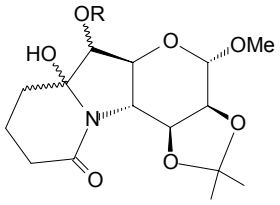
Bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung der tricyclischen Systeme **103** und **110** sowie des Diastereomerengemisches **107** fällt zunächst auf, dass das System offensichtlich keine Ketofunktion enthält. Stattdessen erscheint das Signal eines neuen quartären Zentrum in einem Bereich von 90 bis 100 ppm, dessen entfernte Kopplung mit der OH-Gruppe, deren Signal im ^{1}H-NMR in einem Bereich von 3.0 bis 4.5 ppm als Singulett erscheint, über ein HMBC-Experiment nachgewiesen wird. Im Einklang damit zeigt das ^{13}C-Spektrum nur mehr ein Signal einer Amidfunktion, die aufgrund des Fehlens eines NH-Signals im ^{1}H-NMR-Spektrum als tertiär identifiziert wird. Ebenso auffällig ist, dass das im ^{13}C-Pendant negative Signal der Zucker-Methylengruppe fehlt und stattdessen das um 15-20 ppm tieffeldverschobene Signal eines neuen tertiären Kohlenstoffatoms erscheint, dessen zugehöriges Proton im HMBC deutlich eine Kopplung zu dem neuen quartären Zentrum der ehemaligen Carbonylgruppe sowie zu der 5-Position des Zuckersystems zeigt.

Während die annellierten Sieben- und Achtringe trotz ihrer relativ hohen Flexibilität einen nicht unerheblichen Einfluss auf die Konformation des Pyranoserings aufweisen, überrascht hier, dass die dort erwähnten Kopplungen, soweit bestimmbar, unverändert vorgefunden werden. Diese Werte von $J_{3,4} \approx J_{4,5} \approx 10$ Hz für die Edukte entsprechen hier $J_{3,4} \approx 9$ Hz und $J_{4,5} \approx 9$-10 Hz für **103** und **110** sowie auch für das Substanzgemisch **107**. Dies bedeutet, dass die Konformation des Pyranosesystems nicht durch den *cis*-annellierten Fünfring beeinflusst wird, ein Ergebnis, das überrascht, da gerade hier, aufgrund *cis*-Cyclisierung und vergleichsweise gespanntem System, eine merkliche Konformationsänderung erwartet wird.

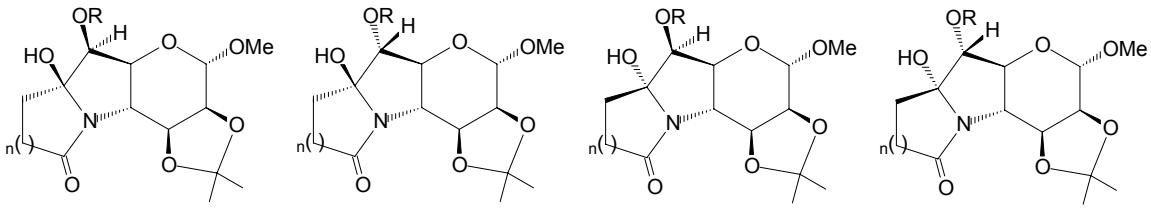
Wie bereits erwähnt, werden bei der Cyclisierung zu diesen tricyclischen Systemen zwei neue asymmetrische Zentren, ausgehend von der prochiralen Methylengruppe der Pyranose sowie der an der Wasserstoffabstraktion beteiligten Carbonylgruppe, gebildet. Somit sind insgesamt vier Diastereomere denkbar, die in Schema 39 dargestellt sind, von denen aber nur eins im Fall der 6-*O*-silylierten Derivate bzw. zwei im Fall einer Methoxygruppe an C-6 entstehen. Dies ist ein Hinweis darauf, dass sich die beiden Diastereomere der Gemische **99** und **107** in ihrer Konfiguration an der ehemaligen 6-Position unterscheiden, aber die gleiche Stereochemie bezüglich der ehemaligen Carbonylgruppe aufweisen. Hinsichtlich der prochiralen 6-Position ist anzunehmen, dass sich im Fall der sterisch äußerst anspruchsvollen TBDMS-Gruppe nur dasjenige Diastereomer bildet, das eine geringe Wechselwirkung der Silylgruppe mit dem übrigen System gewährleistet (II bzw. IV), während die kleinere Methylgruppe die Bildung beider möglicher Konfigurationen an dieser Position zulässt.



99 R = Me
103 R = TBDMS



107 R = Me
110 R = TBDMS



I **II** **III** **IV**

Schema 39 Mögliche Diastereomere der Yang-Cyclisierung an C-6

Für die Konfiguration des zweiten neu gebildeten chiralen Zentrums können folgende Überlegungen angeführt werden: Für eine erfolgreiche Wasserstoffabstraktion durch das radikalähnliche Sauerstoffatom der angeregten Carbonylfunktion muss dieses sich in unmittelbarer Nähe zu der betroffenen C-H-Bindung befinden, wobei die hieraus resultierende Anordnung in den Diastereomeren I und II wiederzufinden ist. Die Bildung dieser Konfiguration ist insofern

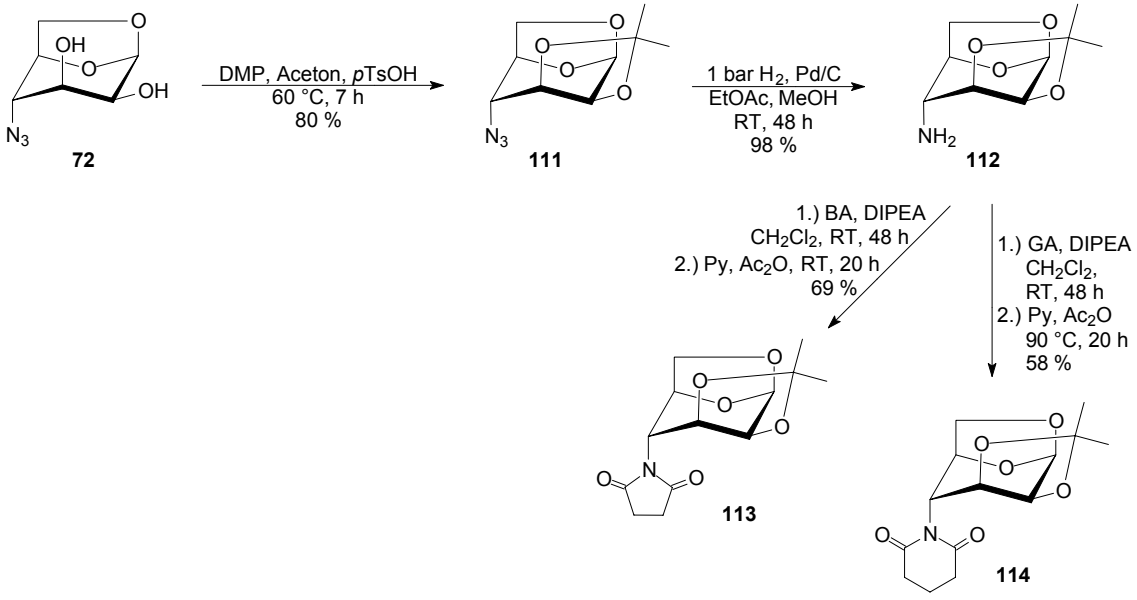
wahrscheinlich, als dass nach erfolgter Wasserstoffabstraktion eine schnelle Cyclisierung und damit die Erhaltung der Konfiguration angenommen werden kann. Die andere Konfiguration dieser Position, wie sie in den Diastereomeren III und IV zu finden ist, erfordert eine Drehung der ehemaligen Carbonylgruppe, die so geartet sein müsste, dass die neue Hydroxygruppe sich unter den sich bildenden Fünfring bewegt und somit eine Kombination der radikalischen Zentren von „oben" ermöglicht wird. Dies erfordert Zeit und wird zudem durch eingeschränkte Bewegungsfreiheit, verursacht durch den anhängenden Imidring, erschwert. Somit lässt sich vermuten, dass es sich im Fall der 6-*O*-silylierten Tricyclen **103** und **110** um das Diastereomer II, bei den 6-*O*-methylierten Derivaten **99** und **107** hingegen um die beiden Diastereomere I und II handelt.
Im Fall der Heterotricyclen, die aus *N*-Glycosylimiden durch Norrish-Yang-Reaktion an der δ-Position C-5 erhalten wurden, konnte die Bildung des *exo*-Isomers mit Hilfe von NOESY-Experimenten belegt werden.[55,59] Diesbezügliche Untersuchungen liefern hier zwar keine eindeutigen Hinweise, die Vermutung, dass es sich hier um die Diastereomere I und II handelt, steht jedoch auch im Einklang mit der Beobachtung, dass bei Yang-Cyclisierungen in aprotischen Lösungsmitteln im Allgemeinen das *exo*-Cyclisierungsprodukt bevorzugt gebildet wird. In protischen Lösungsmitteln überwiegt hingegen das *endo*-Produkt, da die sich bildende Hydroxygruppe hier durch Lösungsmittel-Koordination mehr Raum in Anspruch nimmt.[55,59,62]

Von einem exploratorischen Standpunkt aus gesehen sind die hier präsentierten Ergebnisse der Bestrahlungen von 4-Imido-mannosiden äußerst interessant. Für eine gezielte Synthese jedoch sind diese Systeme offensichtlich nicht geeignet, so dass eine Bevorzugung bestimmter Positionen entweder durch stärkere Polarisierung oder durch sterische Einflüsse erzielt werden muss. Die Favorisierung von C-H-Bindungen durch betonte Polarisierung ist nur über den Einbau von Heteroatomen wie beispielsweise Schwefel möglich (siehe Abschnitt 1.3.2 und 2.2.3), deren Entfernung nach erfolgter Cyclisierung nicht unproblematisch und mithin die Rückkehr zum ursprünglichen System nicht gewährleistet ist.
Wie die Untersuchungen zum photochemischen Verhalten von *N*-Glycosylimiden bereits gezeigt haben,[55,59] wird die Regioselektivität der Norrish-Yang-Reaktionen von Imido-substituierten Kohlenhydraten jedoch nicht nur durch Polarisationseffekte beeinflusst, sondern weist auch eine erhebliche Abhängigkeit von der sterischen Flexibilität des Systems auf. Diese kann beispielsweise in Konformationsgleichgewichten des substituierten Pyranoserings begründet sein. Somit sollte eine Möglichkeit zur Erhöhung der Regioselektivität dieser Reaktionen darin liegen, das System in einer bestimmten sterischen Anordnung zu fixieren. Ein solcher Ausschluss konformativer und sterischer Flexibilität kann für das System der 4-Imido-mannose-Derivate durch die Einführung der

1,6-Anhydrobrücke erreicht werden, die, wie bereits diskutiert, zum einen den Pyranosering in der $^1C_4$-Konformation fixiert und zum anderen der Methylengruppe ihre freie Beweglichkeit nimmt. Die Ergebnisse, die diesem Ansatz folgend erzielt wurden, sollen im folgenden Abschnitt präsentiert werden.

2.1.2 4-Imido-mannosan-Derivate[116]

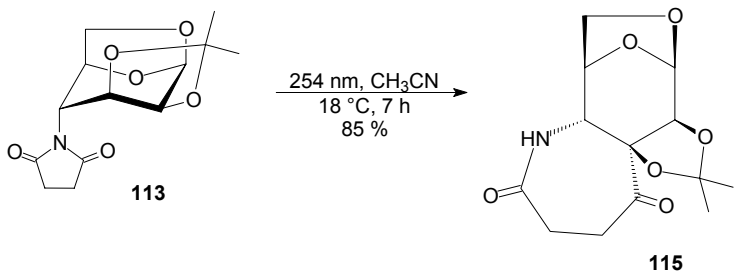
Als Schutzgruppenmuster für 4-Imido-mannosan-Derivate bot sich aufgrund der *cis*-ständigen Hydroxyfunktionen des Azidodiols **72** die Blockierung als Isopropylidenacetal an. Diese Reaktion, die hier ohne Rücksicht auf eventuelle Nebenproduktbildung nehmen zu müssen mit 2,2-Dimethoxypropan unter Katalyse von *para*-Toluolsulfonsäure[112] durchgeführt werden konnte, ergab in guter Ausbeute (80 %) das vollständig geschützte System **111**, dessen Reduktion das 4-Amino-mannosan **112** in quantitativer Ausbeute lieferte. Dieses wurde mit Bernsteinsäureanhydrid sowie Glutarsäureanhydrid umgesetzt, wobei der Kondensationsschritt für das Succinimid **113**, das in einer guten Ausbeute von 69 % erhalten wurde, bei Raumtemperatur erfolgte. Die Cyclisierung des Glutarimids erforderte eine Reaktionstemperatur von 90 °C und lieferte das 4-Glutarimido-mannosan **114** in einer Ausbeute von 58 %.



Schema 40 Synthese von 4-Imido-mannosan-Derivaten

Im Vergleich des Systems der hier vorliegenden 4-Imido-mannosan-Derivate mit dem der oben diskutierten 4-Imido-mannosid-Derivate werden einige Unterschiede bezüglich der sterischen Verhältnisse und der Verfügbarkeit von Wasserstoffatomen deutlich. Zum einen liegt der Pyranosering nunmehr in der $^1C_4$- anstatt der $^4C_1$-Konformation vor, und durch das intramolekulare Acetal sind dieser veränderten räumlichen Anordnung kaum Bewegungsmöglichkeiten gegeben. Zum anderen handelt es sich hier durch die Einführung der 1,6-Anhydrobrücke nicht nur bei der 3-Position, sondern ebenso bei der 5-Position um einen Brückenkopf, dem jeweils ein acetalisches Sauerstoffatom direkt benachbart ist. In Anbetracht der Ergebnisse des 4-Imido-mannosid-Systems sollte dies dazu führen, dass die Wasserstoffabstraktion von C-5 in diesem System gegenüber der von C-3 benachteiligt ist. Voraussetzung hierfür ist jedoch, dass die Radikalbildung an einem Brückenkopf bei diesen Reaktionen tatsächlich energetisch ungünstiger ist und die 3-Position im Mannosid-System nur aus Gründen der räumlichen Nähe oder stärkerer Polarisierungseffekte dennoch eine echte Konkurenz zur 5-Position bezüglich der γ-Wasserstoffabstraktion darstellt. Des weiteren sind die Imidgruppe an C-4 und die C-6-Methylengruppe hier aufgrund der $^1C_4$-Konformation, die diese *trans*-ständigen Gruppen in einer axial-axial-Stellung zueinander fixiert, relativ weit voneinander entfernt, so dass eine δ-Wasserstoffabstraktion von C-6 unwahrscheinlich ist. Eine δ-Wasserstoffabstraktion von C-2 dagegen kann nicht ausgeschlossen werden.

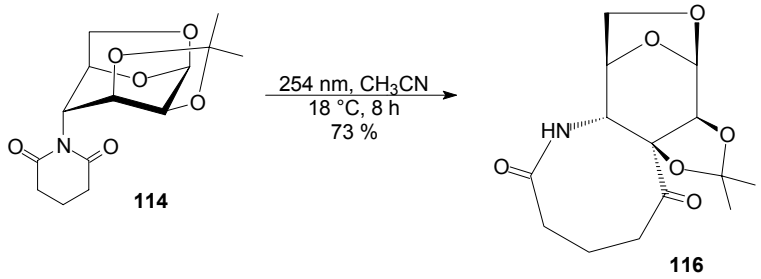
Das Ergebnis der Bestrahlung des Succinimids **113** ist eindeutig: Nach einer siebenstündigen Reaktionszeit war vollständige Umsetzung des Edukts erreicht, wobei sich ausschließlich ein Produkt bildete. Dieses wurde in 85 % Ausbeute erhalten und als das Azepandion **115**, dem Produkt der Yang-Cyclisierung über C-3, identifiziert.



113 **115**

Schema 41 Photochemische Transformation des 4-Succinimido-mannosans **113**

Die Bestrahlung des Glutarimids **114** wurde nach acht Stunden abgebrochen, wobei 16 % des Ausgangsmaterials zurückgewonnen wurden. Auch in diesem Fall wurde selektiv ein Produkt gebildet, das in einer Ausbeute von 73 % erhalten und als das Azocandion **116** identifiziert wurde.



Schema 42 Photochemische Transformation des 4-Glutarimido-mannosans **114**

Ausgewählte Daten der zur Strukturaufklärung der Heterotricyclen **115** und **116** hinzugezogenen ^{1}H- und ^{13}C-Spektren sind in den Tabellen 5 und 6 zusammengetragen. Die Positionen des Zuckersystems, die nicht in die Reaktion involviert waren oder nicht in unmittelbarer Nähe zu den Reaktionszentren liegen, sind sowohl im ^{1}H- als auch im ^{13}C-NMR weitgehend unverändert, ebenso wie die Kopplungskonstanten der Mannosanstruktur (vorher $J_{1,2} \approx 3$ Hz, jetzt ≈ 3-4 Hz), deren $^{1}C_4$-Konformation offensichtlich nicht durch den annellierten Sieben- bzw. Achtring beeinflusst wird.

Tabelle 5 ^{1}H-NMR Daten der Imide **113** und **114** sowie ihrer Bestrahlungsprodukte **115** und **116**

	NH	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6
113[b)]	-	5.40, d $J_{1,2}$ 2.80	4.35, dd $J_{2,3}$ 6.00	4.50, d	4.17, s	4.39, dd $J_{5,6a}$ 1.02 $J_{5,6b}$ 6.30	3.93, dd 3.67 dd $J_{6a,6b}$ 7.12
115[a)]	5.77, d $J_{4,NH}$ 5.00	5.54, d $J_{1,2}$ 3.80	4.87, d	-	4.09-4.05, m	4.55, dd $J_{5,6b}$ 6.30	4.09-4.05, m 3.91, dd $J_{6a,6b}$ 7.60
114[a)]	-	5.42, d $J_{1,2}$ 3.10	4.51, dd $J_{2,3}$ 6.30	4.43, d	4.78, s	4.26, dd $J_{5,6a}$ 1.02 $J_{5,6b}$ 6.30	4.04, dd 3.72, t $J_{6a,6b}$ 6.30
116[a)]	5.80, d $J_{4,NH}$ 5.10	5.47, d $J_{1,2}$ 3.10	4.72, d	-	4.13, d	4.55, dd $J_{5,6a}$ 1.02 $J_{5,6b}$ 6.30	4.21, dd 3.83, dd $J_{6a,6b}$ 7.50

[a)] Lösungsmittel: $CDCl_3$
[b)] Lösungsmittel: d_6-DMSO

Tabelle 6 ^{13}C-NMR Daten der Imide **113** und **114** sowie ihrer Bestrahlungsprodukte **115** und **116**

	C=O	N-C=O	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
113[b]	-	177.41	98.77	72.32	71.91	52.12	74.10	65.91
115[a]	204.77	173.36	99.50	70.95	84.37	57.09	73.97	66.23
114[a]	-	172.43	99.57	72.30	73.60	54.25	75.77	67.03
116[a]	208.52	173.93	99.28	70.96	87.75	53.01	75.47	64.85

[a] Lösungsmittel: $CDCl_3$
[b] Lösungsmittel: d_6-DMSO

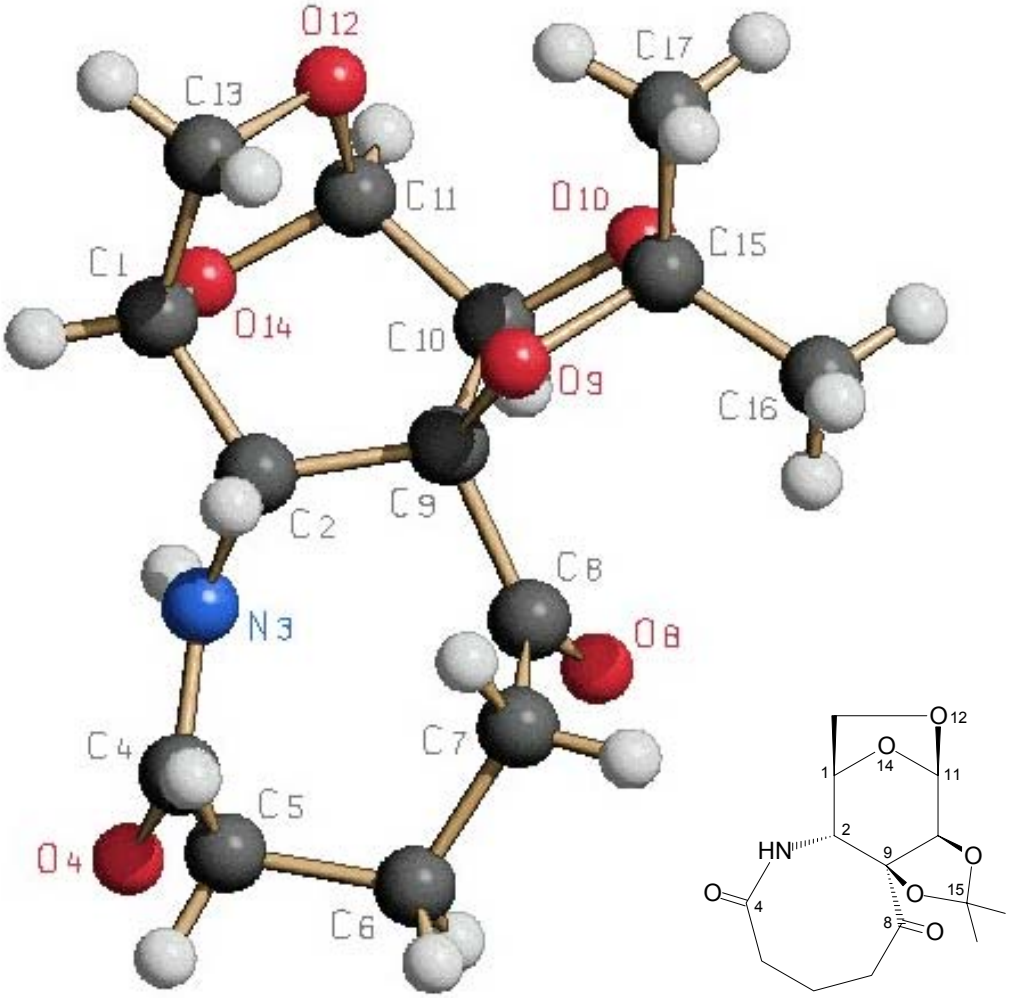
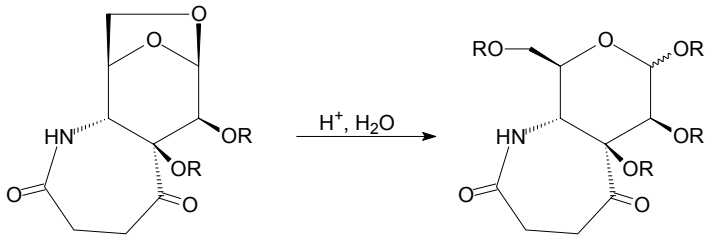


Abbildung 1 Röntgenstrukturanalyse des Mannosan-annellierten Azocandions **116** (Schakal)

Im Falle des Azocandions **116** konnte die NMR-spektroskopisch aufgeklärte Struktur durch die Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse belegt werden, die als Schakal-Zeichnung in Abbildung 1 gezeigt ist. Diese bestätigt, dass der Pyranosering weiterhin in der $^1C_4$-Konformation vorliegt, worauf die unveränderten Kopplungskonstanten bereits hindeuteten. Der annellierte Achtring hingegen nimmt eine Art Kronenkonformation ein. Weitere kristallographische Daten sind in Abschnitt 6 zusammengestellt.

Für Norrish-Yang-Reaktionen von 4-Imido-mannose-Derivaten lässt sich somit zusammenfassen, dass eine gezielte Reaktion an der 3-Position durch das System des 4-Imido-mannosans ermöglicht wird. Die 1,6-Anhydrobrücke lässt sich relativ leicht sauer spalten, so dass durch Öffnung des intramolekularen Acetals im Laufe folgender Reaktionen wieder Zugang zu den entsprechenden, an „offener" Mannose annellierten Heterocyclen bzw. deren Folgeprodukten (siehe Abschnitt 3) besteht (Schema 43).



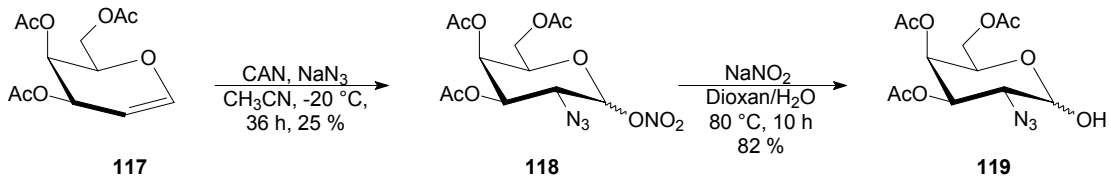
Schema 43 Spaltung der 1,6-Anhydrobrücke im Anschluss an die Yang-Cyclisierung

Ist das Ziel der Reaktion hingegen die 5-Position, so muss für die Dirigierung mittels derartiger sterischer Effekte das hierfür geeignete System noch gefunden werden, wobei die Einführung einer der 1,6-Anhydrobrücke entsprechenden Verbrückung zwischen den Positionen C-1 und C-3 mit größerem Aufwand verbunden und die Regeneration des ursprünglichen Zucker-Systems möglicherweise nicht gewährleistet ist. Eine andere Möglichkeit der Steuerung könnte sich hier unter Umständen in der Übertragung der von *Griesbeck* zur Regioselektivitätserhöhung genutzten Photodecarboxylierung (siehe Abschnitt 1.3.2) auf Imidosaccharide bieten. Doch während die Oxidation des C-6 zur Carboxylfunktion keine Schwierigkeiten bereiten sollte, müssen einem solchen Vorgehen zunächst eingehende Untersuchungen zur Triplett-Sensibilisierung den Weg ebnen. Wie bereits erwähnt, deuten erste Untersuchungen an Imido-substituierten Kohlenhydraten darauf hin, dass ihre Photochemie ausschließlich aus dem angeregten Singulett-Zustand heraus

erfolgt. Die auf dem PET-Prinzip beruhenden Photodecarboxylierungen erfordern aber den angeregten Triplett-Zustand. Dies gilt auch für Systeme, deren Photoreaktion über den Einbau von Schwefel dirigiert werden soll, was für die Steuerung der Yang-Cyclisierung von 4-Imidozuckern an die 6-Position eine Möglichkeit wäre.

2.2 2-IMIDO-HEXOPYRANOSE-DERIVATE

Im Hinblick auf Saccharid-Derivate, die über eine Aminofunktion an der 2-Position mit einem Imid substituiert sind, liegt es nahe, eine Synthese direkt ausgehend von den handelsüblichen Aminozuckern zu planen. Im Fall des relativ preisgünstigen D-Glucosamins bietet dies einen schnellen Zugang zu 2-Imido-glucose-Derivaten, der in Abschnitt 2.2.3 diskutiert wird.
Sollen jedoch 2-Imido-Derivate von D-Galactose synthetisiert werden, so muss ein alternativer Weg gefunden werden, da der hohe Preis von D-Galactosamin eine direkte Synthese ungerechtfertigt unwirtschaftlich werden lässt. Der Zugang zu 2-Azido-galactose-Derivaten durch nucleophile Substitution entweder über das 2-Epimer Talose oder die doppelte Inversion ausgehend von Galactose ist hier nicht nur aus wirtschaftlichen Gründen versperrt, da die Unreaktivität der 2-Position die Einführung einer Azidgruppe durch nucleophile Substitution nicht zulässt.[76]
Da bereits andere Synthetiker vor dieser Problematik standen, gibt es mittlerweile zahlreiche Möglichkeiten, mit geschickten Synthesen zu Galactosamin-Derivaten zu kommen. Von diesen hat sich insbesondere die von *Lemieux et al.* entwickelte Azidonitratisierung[117,118] (Schema 44) durchgesetzt, die ausgehend von einem Glycal in wenigen Schritten zum 2-Azidozucker führt, der dann auf beliebiger Synthesestufe zum Aminozucker reduziert werden kann.



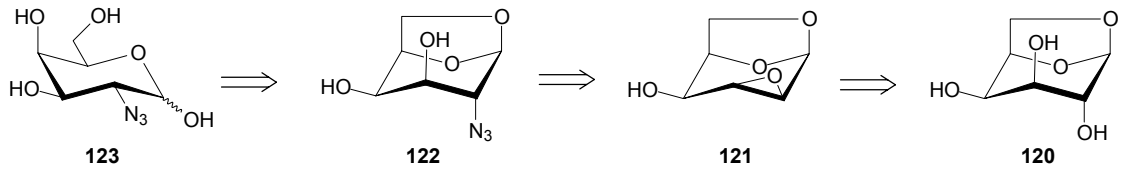
117 **118** **119**

Schema 44 Azidonitratisierung von D-Galactal

Peracetyliertes D-Galactal **117** wurde hierfür in trockenem Acetonitril mit Cer(IV)ammoniumnitrat und Natriumazid bei -20 °C gerührt, wobei die Dauer bis zum vollständigen Umsatz stark variierte. Teilweise wurde auch nach 36stündiger Reaktionszeit keine vollständige Umsetzung des Edukts erreicht, was die Isolierung des Produkts erheblich erschwerte.

Es wurde das *galacto*-konfigurierte 2-Azido-glycosylnitrat als Anomerengemisch **118** erhalten, die beschriebene[117] Bildung des *talo*-konfigurierten Azids wurde nicht beobachtet. Das Nitrat wurde anschließend zum 1-OH-freien 2-Azidozucker **119** umgesetzt.[119,120] Dieser Weg zeichnet sich durch die geringe Anzahl von Syntheseschritten aus, jedoch ist der praktische Aufwand erheblich, und die erzielten Ausbeuten sind nicht zufriedenstellend.

Ein alternativer Syntheseweg zu 2-Azido-galactose-Derivaten ergibt sich auch hier wieder aus der Tatsache, dass ebenfalls die 2-Imido-galactosan-Derivate hergestellt werden sollten. Diese lassen sich auf einem Weg erhalten, der dem zu den 4-Imido-mannosan-Derivaten entspricht, und der vor der Entwicklung der Azidonitratisierung von *Paulsen*[121,122] etabliert wurde, um auf wirtschaftlichem Weg zu 2-Azido-galactose-Derivaten zu gelangen. Auch hier wird von der Endkonfiguration (*galacto*, **120**) ausgegangen und der erste Inversionsschritt durch Bildung eines Epoxids (*talo*, **121**) erreicht. Dessen Öffnung mittels nucleophiler Substitution zu **122** wird durch die im 1,6-Anhydrozucker veränderten Reaktivitäten ermöglicht. Im entsprechenden Zuckerderivat ohne 1,6-Anhydrobrücke würde der Angriff des Nucleophils an der 3-Position erfolgen und zur *ido*-Konfiguration führen. Anschließende Spaltung der 1,6-Anhydrobrücke gewährt Zugang zu den offenen 2-Azido-galactose-Derivaten (**123**). Dieser Syntheseansatz ist in einer retrosynthetischen Übersicht in Schema 45 dargestellt und soll im Folgenden diskutiert werden.

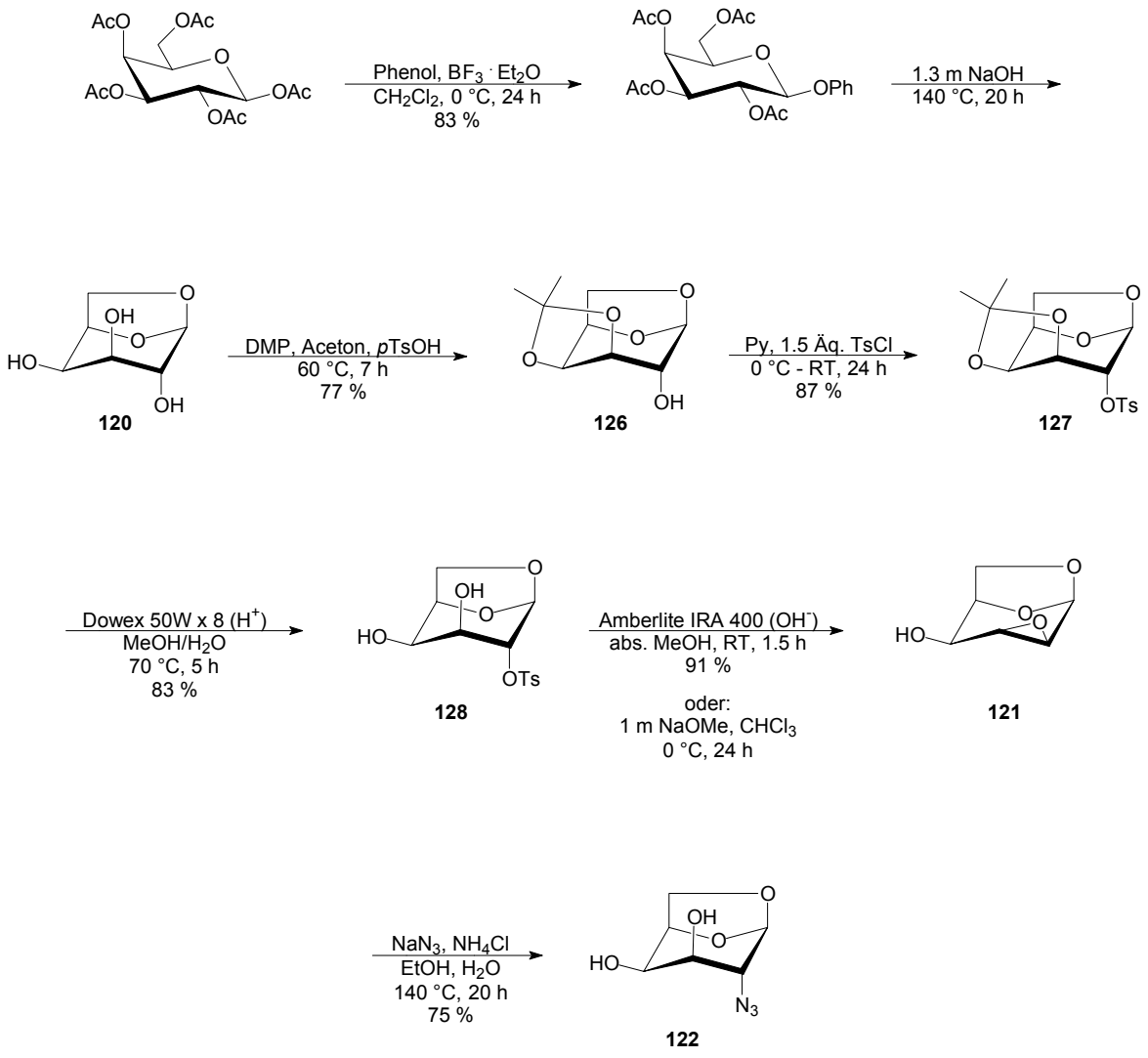


123 **122** **121** **120**

Schema 45 Retrosynthetischer Zugang zu 2-Azido-galactose- und 2-Azido-galactosan-Derivaten

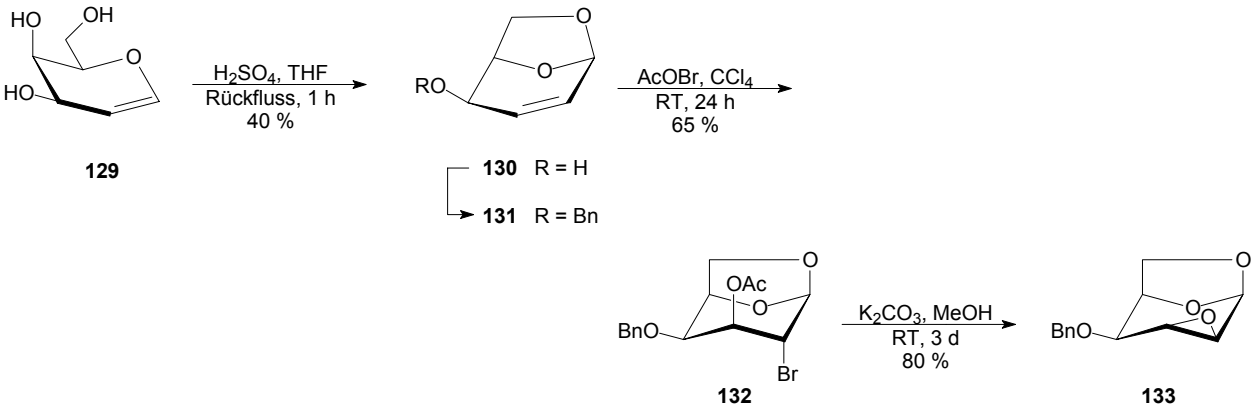
D-Galactosan **120** lässt sich aufgrund der axialen Hydroxygruppe an C-4 nicht wie D-Mannosan über selektive Tosylierung der 6-Position und anschließende intramolekulare nucleophile Substitution erhalten. Es wurde hier durch Umsetzung von Galactosepentaacetat **124** mit Phenol und Bortrifluorid-Etherat zunächst das β-Phenylgalactosid **125** hergestellt, das unter Einwirkung von

Natronlauge durch Bildung des 1,2-Epoxids und dessen nucleophiler Öffnung durch Angriff der 6-OH-Gruppe auf das anomere Zentrum zum D-Galactosan **120** reagiert.[123] Dieses wurde grob von den Salzen befreit und ohne weitere Aufarbeitung zum 3,4-*O*-isopropyliden-geschützten Galactosan **126**[124] umgesetzt. Tosylierung der 2-Position (**127**)[124] und säurekatalysierte Entfernung der Schutzgruppe[102,124] lieferte das Edukt **128** für die intramolekulare nucleophile Substitution zum Oxiran. Für die Umsetzung des Tosylats **128** zum 2,3-Anhydro-talosan **121** gilt auch hier, dass sich im Fall kleinerer Ansätze die Umsetzung mit Amberlite IRA 400 (OH^-) anbietet,[104] während bei größeren Mengen die Verwendung von Natriummethanolat-Lösung empfehlenswert ist.[103,105] Regio- und stereoselektive Öffnung des Epoxidrings (siehe Abschnitt 2.1) durch Umsetzung mit Natriumazid lieferte das 2-Azido-galactosan **122**.[122]



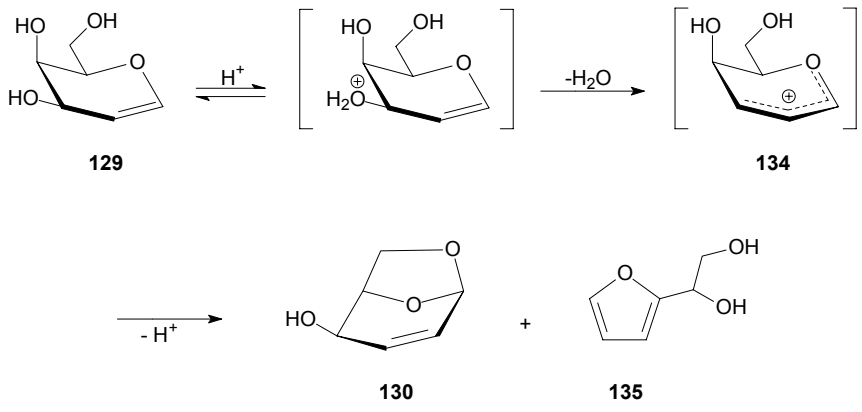
Schema 46 Synthese von 2-Azido-galactosan **122**

Ein alternativer Syntheseweg zum *talo*-konfigurierten Dianhydrozucker wurde 1996 von *Oberdorfer et al.*[125] beschrieben. Ausgegangen wird hierbei von OH-freiem D-Galactal **129**, das mit katalytischen Mengen an konzentrierter Schwefelsäure und in Anwesenheit von Molsieb zur 1,6-Anhydro-2,3-didesoxy-β-D-*threo*-hex-2-enopyranose **130** kondensieren soll.



Schema 47 Alternative Synthese von 2,3-Anhydro-talosan

Diese Methode greift auf die als Ferrier-Umlagerung bekannte Isomerisierung von Glycalen zu 2-Enose-Derivaten zurück.[126,127] Das unter sauren Bedingungen instabile Glycal reagiert durch Protonierung der 3-OH-Gruppe und Wasserabspaltung infolge Allylumlagerung zu dem mesomeriestabilisierten Carbeniumion **134**. Durch nucleophilen Angriff am anomeren Zentrum, der im Fall des ungeschützten Glycals intramolekular durch die 6-OH-Gruppe erfolgt, bildet sich das C-1-substituierte 2-Enose-Derivat **130**. Als Produkt von Konkurrenzreaktionen wird die Bildung des Furans **135** beschrieben.[125]



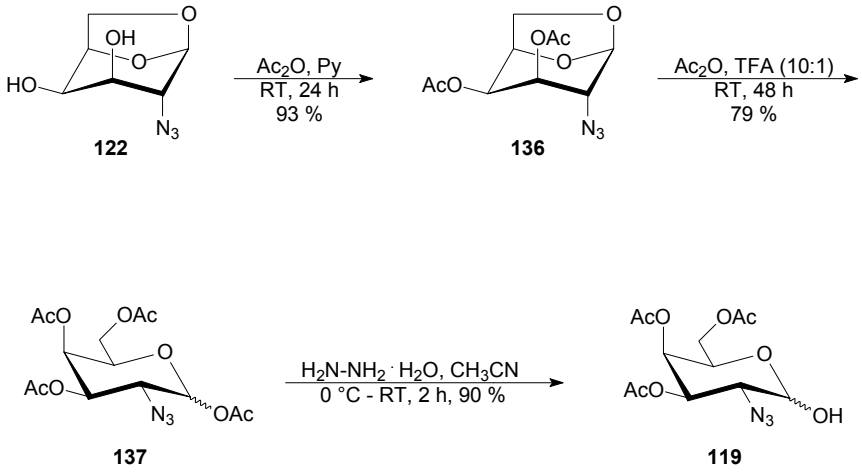
Schema 48 Mechanismus der intramolekularen Ferrier-Umlagerung

Nach Blockierung der freien Hydroxyfunktion als Benzylether erfolgt elektrophile Addition von Acetylhypobromid zum 3-*O*-Acetyl-2-bromo-2-deoxy-D-galactosan **132**. Hierbei bildet sich das intermediäre Bromoniumion auf der *exo*-Seite des Pyranoserings, dessen *trans*-Öffnung durch die Acetylgruppe zum diaxialen Additionsprodukt und damit zur *galacto*-Konfiguration führt. Dieser Verlauf steht insofern im Einklang mit der elektrophilen Addition an 2-Enopyranoside ohne 1,6-Anhydrobrücke, die regio- und stereoselektiv zu den 2-*O*-Acetyl-3-bromo-3-desoxy-Derivaten führt,[2] als dass in beiden Fällen das diaxiale Produkt entsteht, die sich aber aufgrund der unterschiedlichen Konformationen in den entstehenden Substitutionsmustern unterscheiden. Die Bildung des diäquatorialen Produkts wird aufgrund sterischer Hinderung und Wechselwirkung der 1,6-Anhydrobrücke nicht beobachtet.

Das Brom-substituierte Galactosan **132** reagiert im alkalischen Medium unter Deacetylierung der 3-Postion und intramolekularer nucleophiler Substitution zum Černý-Epoxid **133**, aus dem durch Debenzylierung der freie Dianhydrozucker **121** erhalten werden kann.[125]

Diese Synthese mag als eine interessante Alternative erscheinen, es ist jedoch trotz mehrfacher Versuche nicht gelungen, die Kondensation des freien Galactals zum 2,3-ungesättigten Galactosan durchzuführen. Damit bot der herkömmliche Syntheseweg nach *Paulsen* nach wie vor die günstigste Zugangsmöglichkeit zu 2-Azido-galactosan-Derivaten.

Auch wenn die Azidonitratisierung 2-Azido-galactose-Derivate relativ schnell verfügbar macht, kann ebenso auf der Stufe des 2-Azido-galactosans **122**, dem Mannose-Weg entsprechend, die Synthese in diese Richtung führend verzweigt werden. So wurde ein Teil der erhaltenen Substanz direkt für die Synthese von 2-Imido-galactosan-Derivaten verwendet, die in Abschnitt 2.2.2 diskutiert wird, ein anderer Teil wurde dazu verwendet, durch Spaltung des intramolekularen Acetals den zur Azidonitratisierung alternativen Weg zu 2-Imido-galactose-Derivaten zu eröffnen. Analog zum 4-Azido-mannosan erfolgt die Öffnung der 1,6-Anhydrobrücke durch Umsetzung des acetylierten 2-Azido-galactosans **136**[122] in einem 10:1 Gemisch aus Acetanhydrid und Trifluoressigsäure.[109] Der hierbei als Anomerengemisch ($\alpha/\beta \approx 3{:}1$) anfallende peracetylierte 2-Azidozucker **137** wird mittels Hydrazinhydrat[128] zum 1-OH-freien Derivat **119**[119] umgesetzt. Damit wurden die beiden Synthesewege ausgehend von Galactal und von Galactosan auf dieser Stufe zusammengeführt.

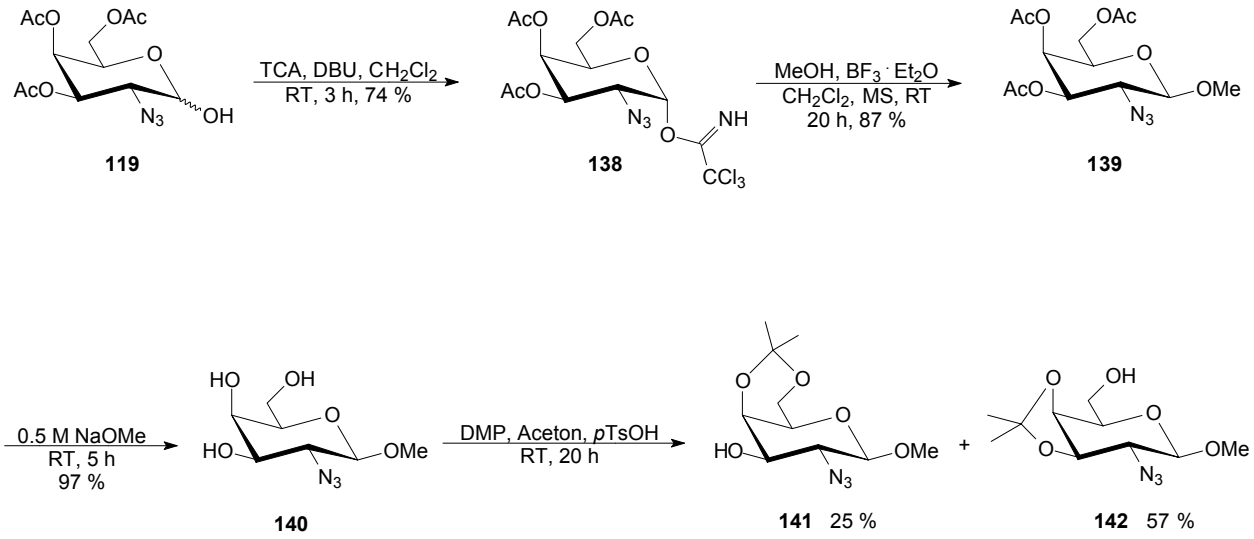


Schema 49 Synthese von 2-Azido-galactose ausgehend von 2-Azido-galactosan

2.2.1 2-Imido-galactopyranosid-Derivate

Für die Synthese von 2-Imido-galactosid-Derivaten, ausgehend von dem 1-OH-freien 2-Azidozucker **119**, musste zunächst die Blockierung der Hydroxyfunktionen mit geeigneten Schutzgruppen erfolgen. Die Verwendung von Acetylschutzgruppen sollte hier vermieden werden, da es bei der Reduktion der Azidfunktion zur Wanderung auf die Aminofunktion kommen kann. Die Wanderung einer Acetylgruppe vom anomeren Kohlenstoffatom auf eine Aminogruppe an der 2-Position ist gesichert, aber auch für die anderen Positionen kann sie aufgrund der hohen Stickstoff-Affinität von Acetylgruppen nicht ausgeschlossen werden.

Um die elektronische Ähnlichkeit zum 1,6-Anhydrosystem zu gewährleisten, sollte das anomere Zentrum als β-Methylgalactosid blockiert werden. Hierfür bot sich die Trichloracetimidat-Methode[129,128] an, da sie eine selektive Darstellung des β-Glycosids auch ohne den Einfluss einer aktiven Nachbargruppe ermöglicht. Hierzu wurde die 1-OH-freie Verbindung **119** mit Trichloracetonitril und DBU als Base zum α-Trichloracetimidat **138** umgesetzt,[119] das in guter Ausbeute erhalten wurde. Unter Bortrifluorid-Etherat-Katalyse reagierte das Imidat mit Methanol ausschließlich und in ebenfalls guter Ausbeute zum β-Methylgalactosid **139**,[131] das anschließend unter Zemplén-Bedingungen zu **140**[131,132] entschützt wurde.

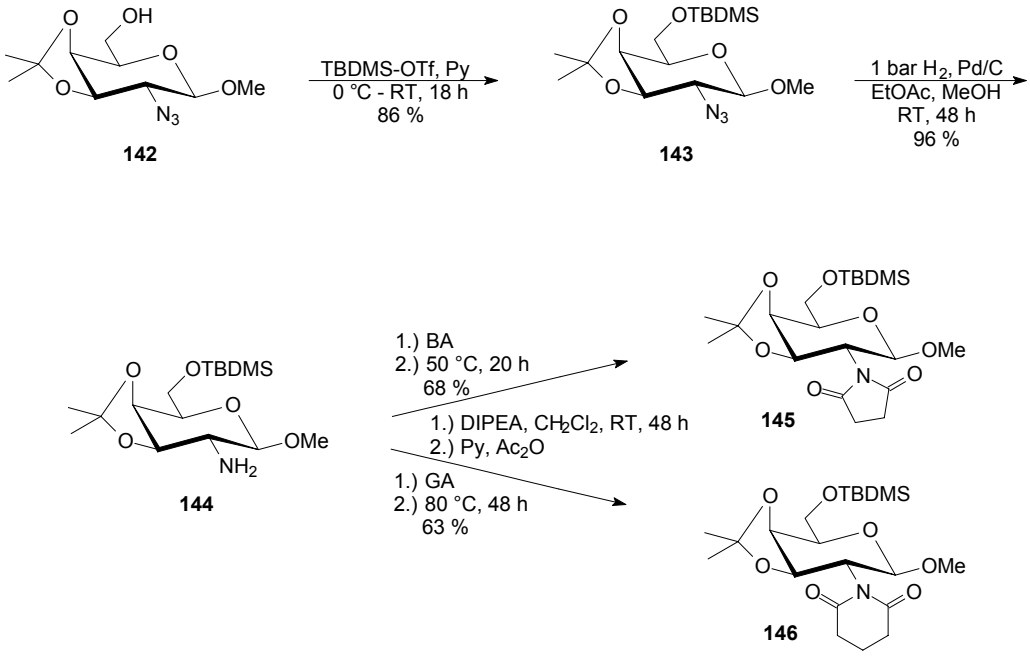


Schema 50 Glycosylierung und Isopropylidenierung von 2-Azido-galactose

Für die weitere Blockierung der freien Hydroxygruppen bot sich in der *galacto*-Konfiguration als Schutzgruppen für die Hydroxygruppen an C-3 und C-4 das Isopropyliden-Ketal an. Analog zum 2,3,6-OH-freien Mannose-Derivat musste auch hier die zusätzliche freie OH-Gruppe an C-6 beachtet werden, deren Reaktion mit 2,2-Dimethoxypropan hier nicht nur unter einmaliger Umacetalisierung erfolgen kann, sondern auch in einer echten Konkurrenzreaktion zu dem 4,6-*O*-Isopropylidenacetal **141** als kinetisch bevorzugtem Produkt führt.[131,132] Dieser Verlauf kann hier nicht durch Mäßigung der Zugabe von 2,2-Dimethoxypropan vollständig unterdrückt werden. Um selektiv das 3,4-*O*-isopropylidenierte Galactosid **142** zu erhalten, müssen andere Reaktionsbedingungen (Aceton, H_2SO_4) gewählt oder vorhergehend die 6-Position selektiv geschützt werden. Da sich jedoch die beiden Acetalisierungsprodukte säulenchromatographisch gut trennen lassen, wurde die Reaktion genutzt, um zu unterschiedlich blockierten Galactosid-Derivaten zu gelangen. Durch Umsetzung des 2-Azido-galactosids **140** mit 2,2-Dimethoxypropan in Aceton unter Katalyse von *para*-Toluolsulfonsäure wurden entsprechend der Literatur[132] 25 % des kinetischen Produkts **141** und 57 % des thermodynamischen Produkts **142** erhalten.

Die Blockierung der freien OH-Gruppe des 3,4-*O*-isopropylidenierten Galactosids **142** erfolgte mit TBDMS-Triflat in Pyridin[115] als TBDMS-Ether, der in guter Ausbeute erhalten wurde. Die Reduktion des vollständig geschützten 2-Azidozuckers **143** lieferte nahezu quantitativ den

Aminozucker **144**, der sowohl mit Bernsteinsäureanhydrid als auch mit Glutarsäureanhydrid umgesetzt wurde. In diesem Fall waren für eine vollständige Umsetzung der Amidsäuren zu den Imiden erhöhte Temperaturen von 50-80 °C notwenig. Die Ausbeuten lagen mit 68 % für **145** und 63 % für **146** in einem akzeptablen Bereich.

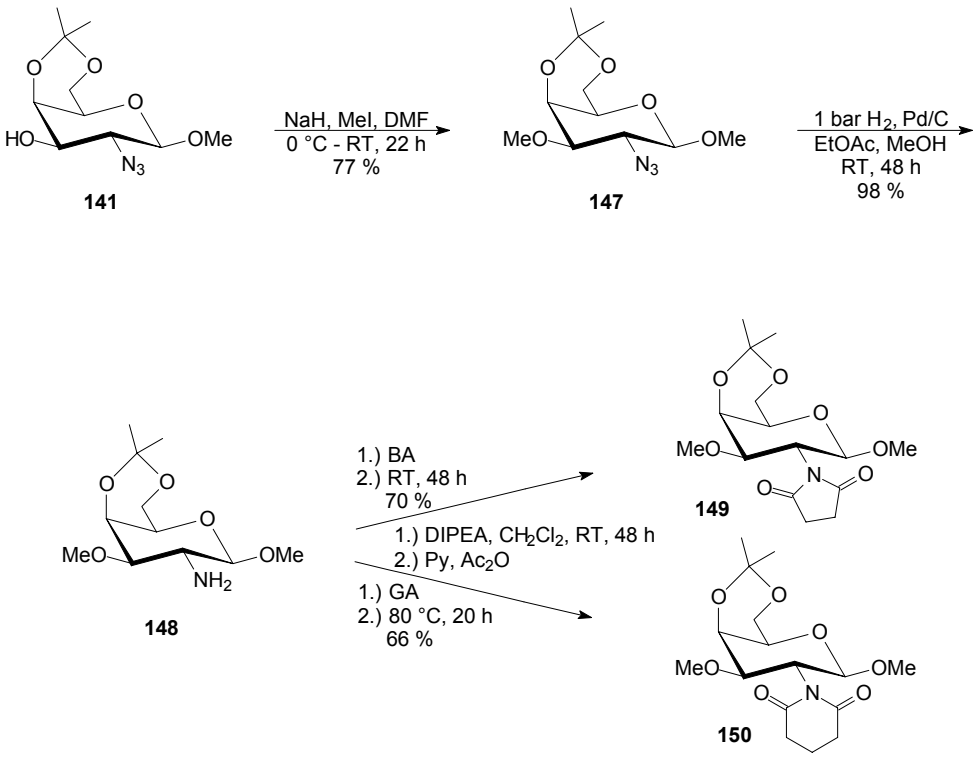


142 **143** **144** **145** **146**

Schema 51 Synthese von 3,4-*O*-isopropylidenierten 2-Imido-galactosid-Derivaten

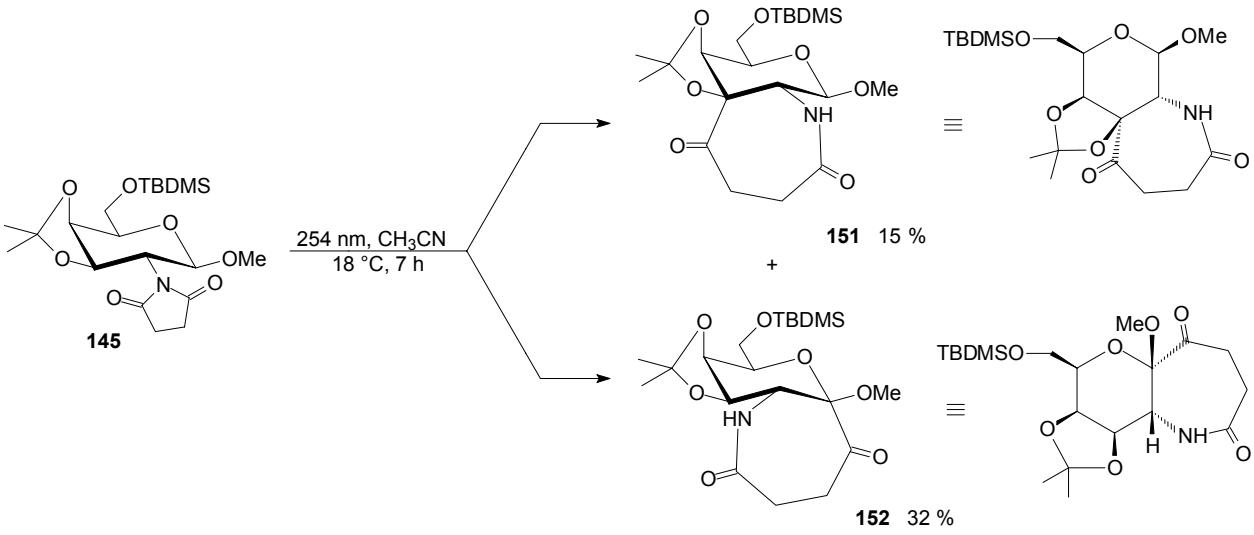
Bei der 3-Position von **141** handelt es sich um das potentielle Zentrum einer Wasserstoffabstraktion, und um elektronische Ähnlichkeit zum entsprechenden Galactosan-Derivat (siehe Abschnitt 2.2.2) zu erhalten, sollte für die Blockierung dieser verbleibenden freien OH-Gruppe des 4,6-*O*-isopropylidenierten 2-Azido-galactosids die Verwendung von Silylethern vermieden werden (siehe Abschnitt 2.1.1). Dementsprechend wurde die Hydroxyfunktion an der 3-Position als Methylether geschützt. Die Umsetzung des 3-OH-freien Galactosids **141** in Dimethylformamid mit Natriumhydrid und Methyliodid[114] lieferte in guter Ausbeute das vollständig blockierte 2-Azido-galactosid **147**, nach dessen Reduktion nahezu quantitativ der Aminozucker **148** erhalten wurde. Dieser wurde in akzeptablen Ausbeuten mit Bernsteinsäureanhydrid sowie Glutarsäureanhydrid umgesetzt (70 % für **149**, 66 % für **150**), wobei die Cyclisierung des Succinimids bereits bei

Raumtemperatur erfolgte, während die Kondensation des Glutarimids eine erhöhte Reaktionstemperatur von 80 °C erforderte.



Schema 52 Synthese von 4,6-*O*-isopropylidenierten 2-Imido-galactosid-Derivaten

Die Ergebnisse der photochemischen Umsetzung dieser 2-Imido-galactosid-Derivate sollen im Folgenden diskutiert werden. Die Bestrahlung des Succinimids **145** wurde nach sieben Stunden beendet, wobei 14 % Edukt wiedergewonnen wurden. Es wurden zwei gut trennbare Produkte isoliert, die NMR-spektroskopisch als die Azepandionsysteme **151** und **152** identifiziert werden konnten, wobei die Cyclisierung über C-3 einen Anteil von 15 % (**151**) einnimmt, während die über das anomere Zentrum mit 32 % (**152**) beteiligt ist. Bei der dünnschichtchromatographischen Verfolgung der Reaktion wurde des weiteren ein polares Nebenprodukt beobachtet, dessen Isolierung aufgrund zu geringer Mengen zwar nicht möglich war, dessen Bildung jedoch im Lichte der Ergebnisse, die mit einem 4,6-*O*-isopropylidenierten 2-Imido-galactose-Derivat erzielt wurden, von Bedeutung ist (siehe unten).

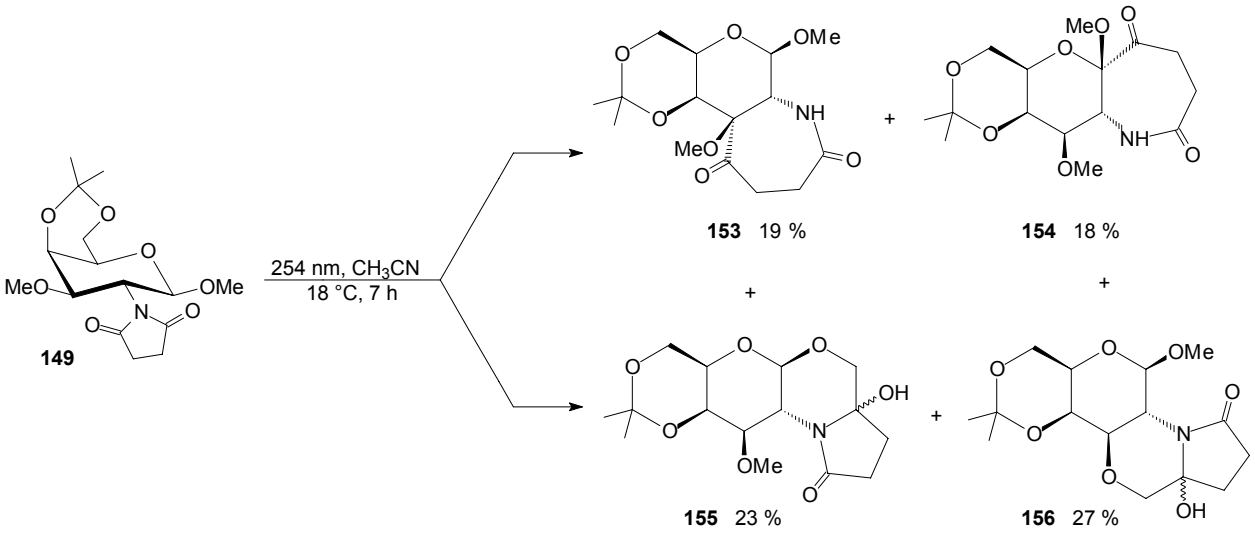


Schema 53 Photochemische Transformation des 2-Succinimido-galactosids **145**

Die charakteristischen NMR-Daten der Cyclisierungsprodukte **151** und **152** sind in den Tabellen 7 und 8 zusammengefasst. Im Fall des Azepandions **151** sind die Kopplungskonstanten im Vergleich zum Eduktsystem weitgehend unverändert, die verbliebene axial-axial-Kopplung ($J_{1,2}$) weist nach wie vor Werte von 8-9 Hz auf und ebenso ist auch die axial-äquatoriale ($J_{4,5}$) Kopplung nur geringfügig größer. Im Gegensatz dazu zeigt das System **152** einige bemerkenswerte Veränderungen: Zum einen weist die ursprünglich axial-axiale Kopplung $J_{2,3} \approx 9$ Hz hier nur einen Betrag von ≈ 3 Hz auf, zum anderen ist die ursprünglich axial-äquatoriale Kopplung $J_{3,4} \approx 5$ Hz erheblich vergrößert (≈ 7 Hz), während die ebenfalls axial-äquatoriale Kopplung $J_{4,5} \approx 1$-2 Hz nicht wesentlich verändert ist. Dies deutet darauf hin, dass sich, wie schon bei den Mannosid-Derivaten beobachtet, der Pyranosering an der Position, die den Stickstoff trägt, aus der Sessel- in eine Halbsesselkonformation herausbiegt.

Einen anderen und auch unerwarteten Verlauf nimmt die Bestrahlung des 4,6-*O*-isopropylidenierten Succinimids **149**. Die neben 8 % nicht umgesetztem Edukt erhaltenen Azepandione **153** (19 %) und **154** (18 %) können hier nur als Nebenprodukte betrachtet werden. Hauptprodukt mit insgesamt 50 % ist vielmehr ein aufgrund gleicher Polarität nicht trennbares Substanzgemisch, dessen Komponenten als die Produkte von ε-Wasserstoffabstraktionen an den Methoxygruppen der

Zuckerpositionen C-1 (**155** 23 %) bzw. C-3 (**156** 27 %) mit nachfolgender Yang-Cyclisierung identifiziert wurden.



Schema 54 Photochemische Transformation des 2-Succinimido-galactosids **149**

Tabelle 7 ^{1}H-NMR Daten der Imide **145** und **149** sowie ihrer Azepandion-Produkte

	NH	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6
145[a]	-	4.90, d $J_{1,2}$ 8.65	4.13, t $J_{2,3}$ 9.16	4.69, dd $J_{3,4}$ 5.08	4.23, d	3.95-3.85, m	3.95-3.85, m
151[b]	5.77, s_b	3.96, m_c $J_{1,2}$ 8.20	3.49, d	-	4.30, d $J_{4,5}$ 2.21	4.14, dt $J_{5,6a}$ 6.31 $J_{5,6b}$ 6.31	3.96, m_c
152[b]	7.50, d $J_{2,NH}$ 3.78	-	3.83, dd	4.26, dd $J_{3,4}$ 7.25	4.51, dd $J_{4,5}$ 1.89	3.92, ddd $J_{5,6a}$ 5.67 $J_{5,6b}$ 8.51	4.21, dd 4.12, t $J_{6a,6b}$ 8.51
149[b]	-	5.23, d $J_{1,2}$ 8.65	5.07, dd $J_{2,3}$ 10.94	4.25, dd $J_{3,4}$ 3.30	3.86-3.82, m	2.84, m_c $J_{5,6b}$ 2.29	3.86-3.82, m 3.59, dd $J_{6a,6b}$ 12.46
153[b]	6.03, d $J_{2,NH}$ 7.56	4.12, d $J_{1,2}$ 8.83	3.78-3.74, m	-	4.37, s	4.44, d $J_{5,6b}$ 2.21	3.78-3.74, m 3.67, dd $J_{6a,6b}$ 12.62
154[b]	6.14, d $J_{2,NH}$ 6.93	-	4.01, dd $J_{2,3}$ 11.97	2.90, dd $J_{3,4}$ 2.83	3.74-3.71, m	3.74-3.71, m $J_{5,6a}$ 1.57 $J_{5,6b}$ 2.21	3.93, dd 3.56, dd $J_{6a,6b}$ 12.92

[a] Lösungsmittel: $CDCl_3$
[b] Lösungsmittel: C_6D_6

Tabelle 8 ^{13}C-NMR Daten der Imide **145** und **149** sowie ihrer Azepandion-Produkte

	C=O	N-C=O	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
145[a]	-	176.26	100.12	54.00	72.54	69.44	71.38	63.54
151[b]	207.94	173.97	102.94	61.80	85.94	74.04	75.79	62.89
152[b]	202.25	176.31	101.43	56.18	75.08	71.19	72.09	62.03
149[b]	-	178.21 176.28	99.01	52.87	75.09	64.33	67.16	63.22
153[b]	209.53	173.08	99.78	56.67	82.36	65.09	67.36	62.80
154[b]	204.84	173.82	101.59	54.35	77.21	64.60	66.86	63.06

[a] Lösungsmittel: $CDCl_3$
[b] Lösungsmittel: C_6D_6

Die spektroskopischen Daten der Azepandione **153** und **154** (Tabellen 7 und 8) entsprechen im Wesentlichen den entsprechenden Verbindungen **151** und **152**, abgesehen davon, dass sich hier die Kopplungskonstanten beider Systeme unverändert gegenüber denen des Ausgangssystems zeigen.

Bei der Untersuchung des ^{1}H-NMR-Spektrums des Substanzgemisches **155**/**156** fällt zunächst auf, dass es sich zwar um zwei Verbindungen handelt, aber anstelle der erwarteten vier nur zwei Signale gefunden werden, die Methoxygruppen zugeordnet werden können. Dies steht im Einklang mit den Befunden aus dem ^{13}C-NMR, das für beide Komponenten je ein neues sekundäres Signal bei 74.25 bzw. 72.87 ppm (negativ im ^{13}C-Pendant) zeigt. Weiterhin finden sich hier die für eine entferntere Wasserstoffabstraktion typischen Signale eines neuen quartären Zentrums bei 87.72 bzw. 87.49 ppm, dessen Kopplung mit einer Hydroxygruppe (OH 3.33 bzw. 3.68 ppm, s) im HMBC-Experiment nachgewiesen wird, sowie das Signal nur einer Amid-Carbonylgruppe (172.39 bzw. 171.65 ppm). Das neue asymmetrische Zentrum wird offensichtlich auch hier stereoselektiv gebildet, denn es handelt sich bei den erhaltenen Strukturen definitiv nicht um zwei Diastereomere, deren Cyclisierungszentrum zwar übereinstimmt, die sich aber in der Konfiguration an diesem neuen chiralen Kohlenstoffatom unterscheiden. Anhand der spektroskopischen Daten lassen sich diese Strukturen eindeutig als Regioisomere in Bezug auf das Cyclisierungszentrum identifizieren. Die durchgeführten NMR-Experimente enthalten jedoch keine Anhaltspunkte bezüglich der Konfiguration der Cyclisierungszentren .

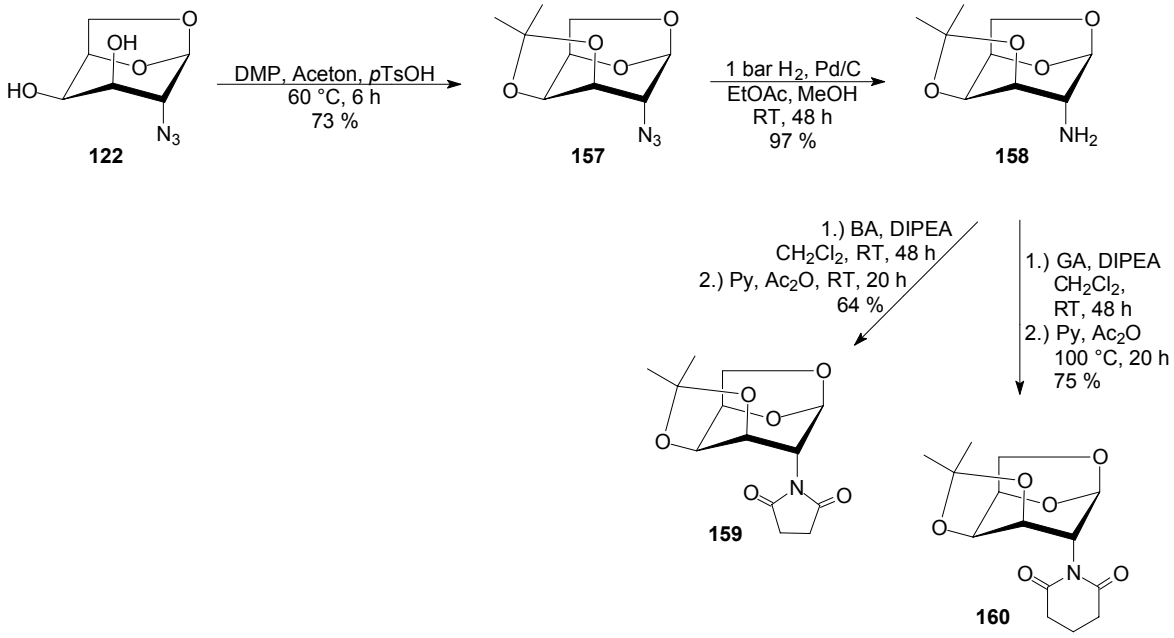
Wie bereits erwähnt, wurde bei der Bestrahlung des 3,4-*O*-isopropylidenierten Succinimids **145** die Bildung eines Nebenprodukts vergleichbarer Polaritätsdifferenz zu den Azepandionen beobachtet.

Dieses entsteht zwar nur in äußerst geringer Menge, jedoch handelt es sich dabei wahrscheinlich um das entsprechende Produkt der ε-Wasserstoffabstraktion an der glycosidischen Methylgruppe. Dass dieser höchst unerwartete Verlauf im Fall des 4,6-*O*-isopropylidenierten Derivats einen so großen Anteil an der Reaktion hat ist unter Umständen in veränderten sterischen Verhältnissen aufgrund des *trans*-annellierten Isopropylidenacetals begründet.

Es lässt sich festhalten, dass, ebenso wie bei der Bestrahlung von 4-Imido-mannosiden beobachtet, auch in den hier untersuchten Systemen der 2-Imido-galactoside keine Präferenz einer bestimmten Position herrscht. Und auch wenn eine geringere Neigung zur Fragmentierung als positive Eigenschaft dieser Bestrahlungsobjekte quittiert werden muss, so führen doch auch hier unerwartete Wasserstoffabstraktionen von entfernteren Positionen zu komplexen Produktgemischen und dazu, dass mit diesen Verbindungen die Möglichkeit einer selektiven Synthese gezielter Strukturen nicht gegeben ist. Es ist jedoch anzunehmen, dass auch für das System der 2-Imido-galactose-Derivate eine Erhöhung der Regioselektivität durch den Ausschluss sterischer Flexibilität mit Hilfe der 1,6-Anhydrobrücke erreicht werden kann.

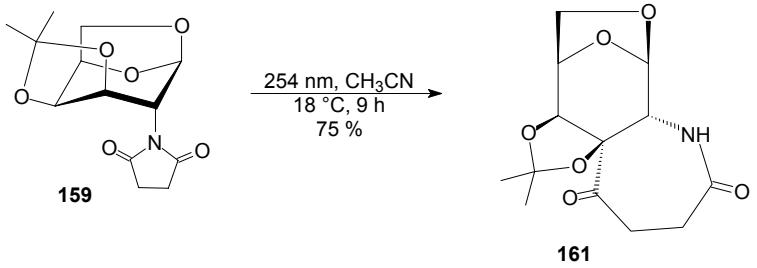
2.2.2 2-Imido-galactosan-Derivate[116]

Die vom 2-Azido-galactosan ausgehende Reaktionssequenz bis zu den 2-Imido-galactosan-Derivaten entspricht dem Mannosan-Weg. Für die Blockierung der freien Hydroxygruppen des *galacto*-konfigurierten Azidodiols **122** lag die Verwendung der Isopropylidenschutzgruppe nahe, und in bewährter Manier wurde in sehr guter Ausbeute das acetalisierte 2-Azido-galactosan **157**[122,133] erhalten. Quantitative Reduktion der Azidfunktion lieferte den Aminozucker **158**, der sowohl mit Bernsteinsäureanhydrid als auch mit Glutarsäureanhydrid umgesetzt wurde. In beiden Fällen lief die Cyclisierung der Amidsäuren zu den Imiden bereits bei Raumtemperatur ab, die Ausbeuten sind mit 64 % **159** und 75 % **160** als verhältnismäßig gut zu bezeichnen.



Schema 55 Synthese von 2-Imido-galactosan-Derivaten

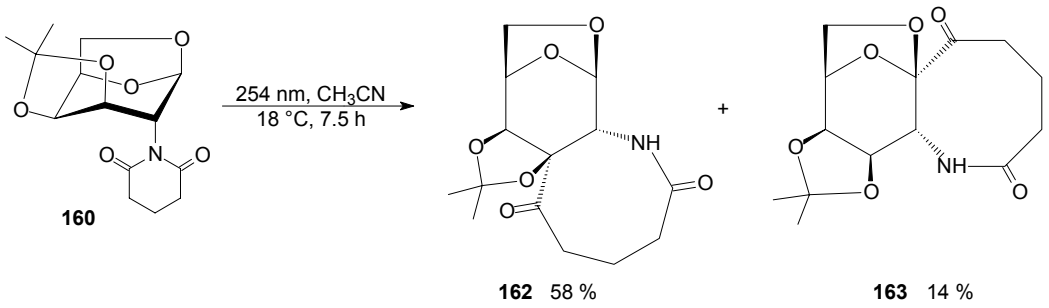
Ebenso wie im Fall der *manno*-konfigurierten 4-Imidozucker erfolgte auch die photochemische Transformation der 2-Imido-galactosan-Derivate mit wesentlich höherer Regioselektivität als die der entsprechenden Galactoside. Die Bestrahlung des Succinimids **159** wurde trotz unvollständigen Umsatzes nach neun Stunden abgebrochen, wobei 14 % der Ausgangssubstanz zurückgewonnen wurden. Außerdem wurde in einer Ausbeute von 75 % ein Produkt isoliert, das als das Azepandion **161**, als Produkt der Yang-Cyclisierung über die 3-Position identifiziert wurde.



Schema 56 Photochemische Transformation des 2-Succinimido-galactosans **159**

Im Fall des Glutarimids **160**, dessen Photoreaktion nach siebeneinhalb Stunden beendet wurde (12 % nicht umgesetztes Edukt), deutete die dünnschichtchromatographische Verfolgung der

Reaktion auf die Bildung zweier Produkte sehr ähnlicher Polarität hin. Die Trennung dieser Substanzen erwies sich als äußerst schwierig. Während das Azepandion **162** als Hauptprodukt in einer Ausbeute von 58 % und in reiner Form erhalten werden konnte, gelang die Abtrennung des Nebenprodukts von diesem nur ungenügend, so dass eine eindeutige Identifizierung erschwert wurde. Es handelt sich um das alternative Azepandion **163**, dessen Ausbeute über das ^{1}H-NMR zu 14 % bestimmt wurde.



Schema 57 Photochemische Transformation des 2-Glutarimido-galactosans **160**

Tabelle 9 ^{1}H-NMR Daten der Imide **159** und **160** sowie ihrer Cyclisierungsprodukte

	NH	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6
159[a)]	-	5.14, s	4.37, s	4.55, d $J_{3,4}$ 6.6	4.80, t $J_{4,5}$ 5.6	4.61, t $J_{5,6b}$ 5.6	4.22, d 3.60, dd $J_{6a,6b}$ 7.6
161[a)]	6.19, s_b $J_{2,NH}$ 5.1	5.38, s	3.90, d	-	5.26, d $J_{4,5}$ 7.1	4.78, dd $J_{5,6b}$ 4.6	4.29, d 3.57, dd $J_{6a,6b}$ 7.6
160[a)]	-	5.29, s	5.15, s	4.45, d $J_{3,4}$ 6.6	4.78, t $J_{4,5}$ 5.6	4.62, t $J_{5,6b}$ 5.6	4.16, d 3.58, dd $J_{6a,6b}$ 7.6
162[a)]	5.41, d $J_{2,NH}$ 10.7	5.38, s	4.08, d	-	5.09, d $J_{4,5}$ 6.6	4.62, dd $J_{5,6b}$ 4.5	4.37, d 3.64, dd $J_{6a,6b}$ 7.6
163[a)]	6.43, d $J_{2,NH}$ 11.3	-	4.38-4.29, m	4.38-4.29, m $J_{3,4}$ 6.62	4.47, t $J_{4,5}$ 6.62	4.73, t $J_{5,6b}$ 5.4	4.25, d 3.71, dd $J_{6a,6b}$ 7.88

[a)] Lösungsmittel: $CDCl_3$

Tabelle 10 ^{13}C-NMR Daten der Imide **159** und **160** sowie ihrer Cyclisierungsprodukte

	C=O	N-C=O	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
159[a)]		176.26	100.12	54.00	72.54	69.44	71.38	63.54
161[a)]	207.14	174.81	99.78	60.98	83.46	67.85	72.48	63.34
160[a)]		172.19	101.15	54.98	72.83	69.34	72.21	62.74
162[a)]	210.07	174.22	100.40	54.75	87.61	68.15	72.45	65.02
163[a)]	202.53	175.06	106.66	55.23	76.48	69.16	74.84	64.95

[a)] Lösungsmittel: $CDCl_3$

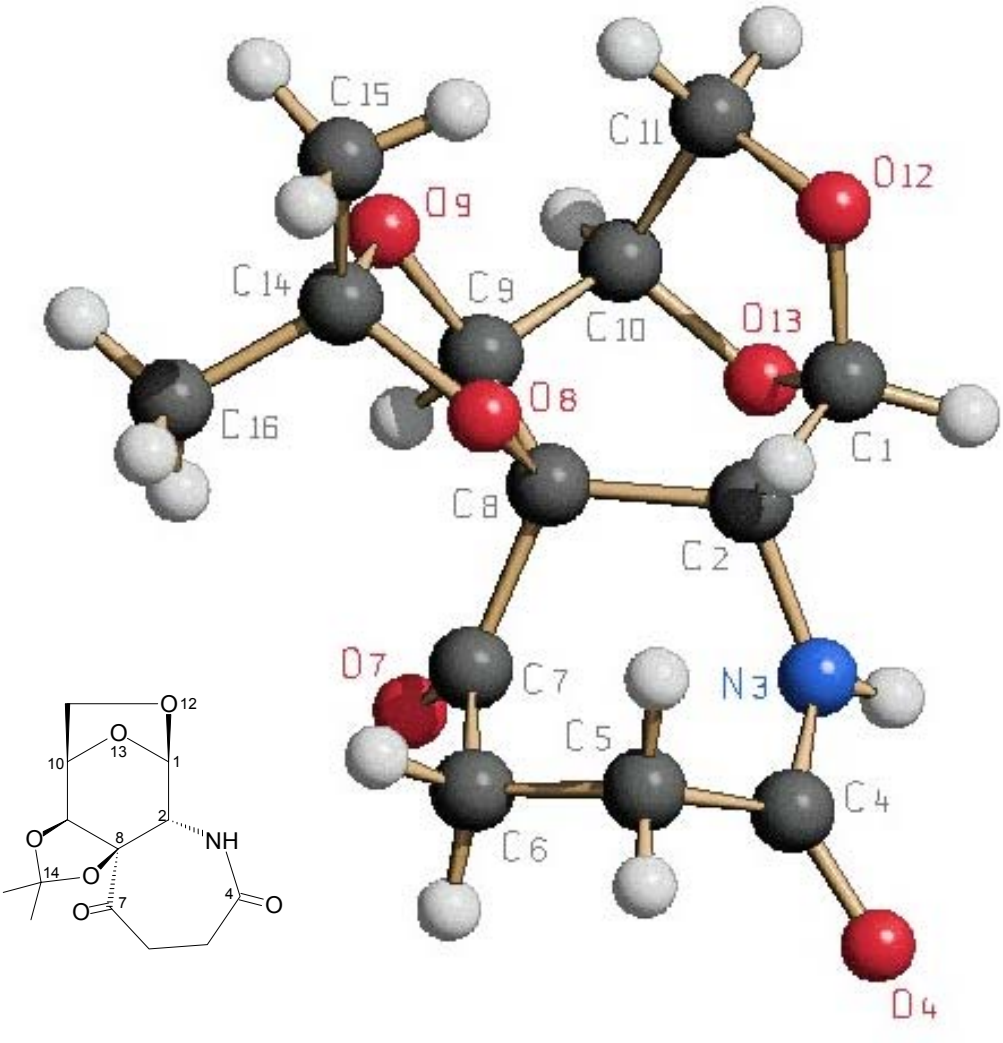


Abbildung 2 Röntgenstrukturanalyse des Galactosan-annellierten Azepandions **161** (Schakal)

Die NMR-spektroskopisch aufgeklärten Strukturen **161** und **162** konnten durch die Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse belegt werden, die als Schakal-Zeichnungen in den Abbildungen 2 und 3 gezeigt sind. Diese bestätigen die aus den nicht wesentlich veränderten Kopplungskonstanten des Zuckersystems ($J_{1,2}$ nicht messbar, $J_{4,5}$ vorher ≈ 6 Hz, jetzt ≈ 6-7 Hz) abgeleitete Vermutung, dass der Pyranosering weiterhin in der $^1C_4$-Konformation vorliegt. Weiterhin zeigt sich, dass der annellierte Siebenring in **161** eine Boot-Konformation, der Achtring in **162** hingegen eine Art Sessel-Boot-Konformation einnimmt. Weitere kristallographische Daten sind in Abschnitt 6 zusammengestellt.

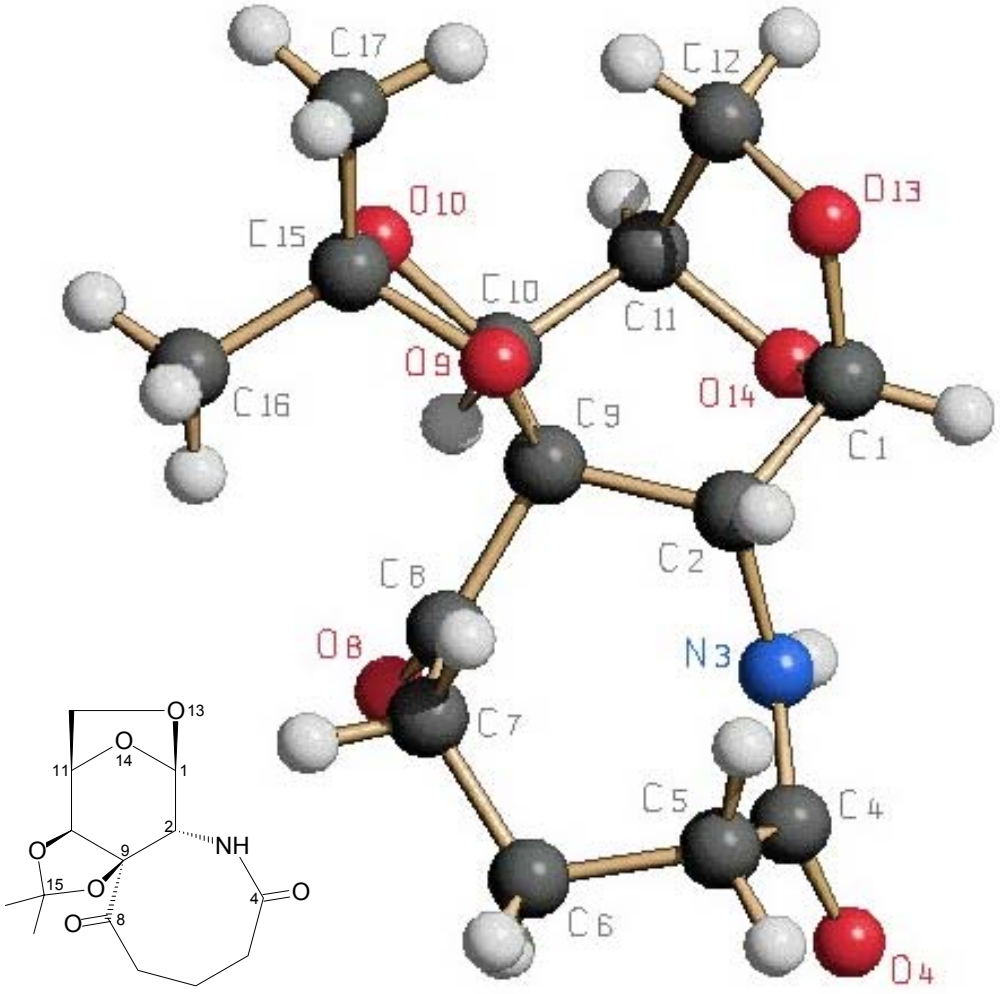


Abbildung 3 Röntgenstrukturanalyse des Galactosan-annellierten Azocandions **162** (Schakal)

Das Nebenprodukt der Bestrahlung von **160** wurde zwar nicht rein erhalten, trotzdem gelang die zweifelsfreie Aufklärung der Struktur über NMR-Experimente. Es liegt hier tatsächlich die Struktur **163**, das bisher nicht beobachtete Produkt der Wasserstoffabstraktion und Yang-Cyclisierung über den Brückenkopf der 1,6-Anhydrobrücke (C-1 des Zuckersystems), vor. Die Kopplungskonstanten des Pyranoserings weisen keine wesentliche Veränderung auf (vorher $J_{3,4} \approx 6$ Hz, jetzt ≈ 6-7 Hz), woraus sich schließen lässt, dass nach wie vor die $^1C_4$-Konformation vorliegt, und auch ausgeprägte Veränderungen in der chemischen Verschiebung der Signale finden sich lediglich an den von der Reaktion betroffenen Positionen sowie in deren unmittelbarer Nachbarschaft.

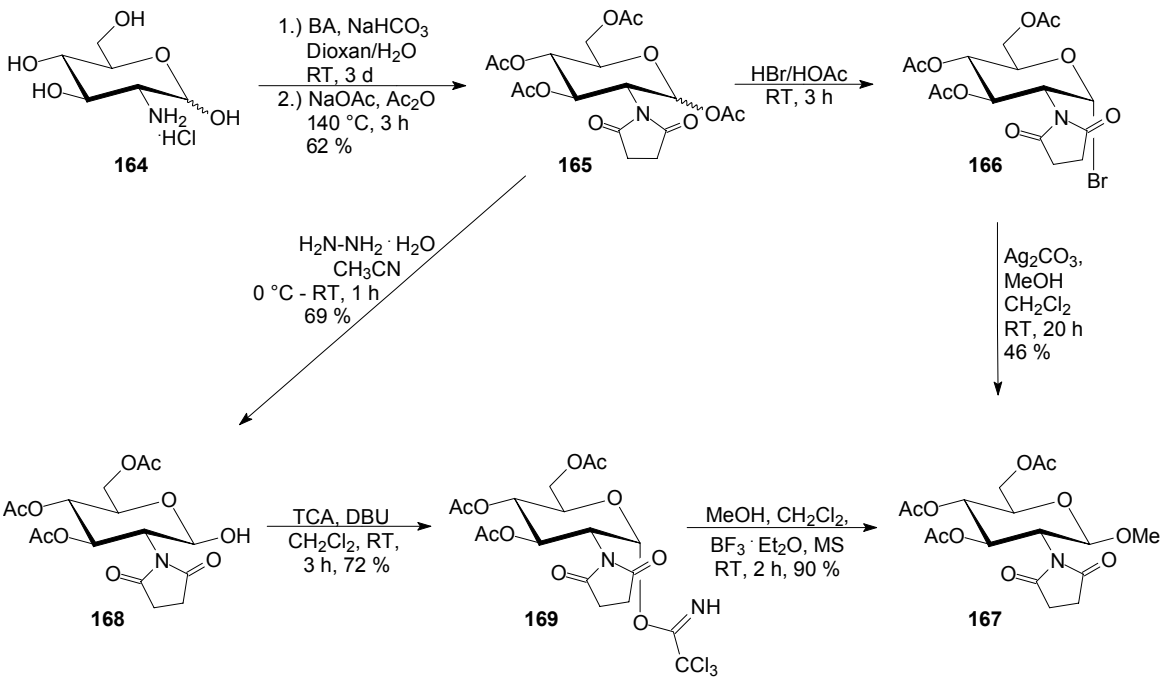
Mit der Verwendung von 1,6-Anhydro-Derivaten kann demnach auch in der 2-Imido-galactosid-Reihe eine Erhöhung der Regioselektivität in Richtung der 3-Position erreicht werden. Attraktiv wäre hier jedoch insbesondere die Steuerung der Reaktion an das anomere Zentrum, da auf diesem Weg *C*-Glycoside zugänglich werden (siehe Abschnitt 3). Im Bereich der Nutzung sterischer Effekte ließe sich ein solcher Verlauf möglicherweise durch die Einführung einer anderen sterischen Fixierung erreichen, wobei vor allem die 3,6-Anhydrobrücke ein vielversprechendes Studienobjekt darstellt. Als Alternative hierzu wurden im Rahmen dieser Arbeit mit den leicht verfügbaren Imiden von Glucosamin weitere Untersuchungen zur regiochemischen Steuerung über Polarisationseffekte betrieben, die im folgenden Abschnitt dargestellt sind.

2.2.3 2-Imido-glucopyranose-Derivate

Für die direkte Synthese von 2-Imido-glucose-Derivaten aus dem freien Aminozucker wurde auf eine Methode zurückgegriffen, die in der Kohlenhydratchemie bereits für die Blockierung von Aminofunktionen als Phthalimide Verwendung gefunden hat.[81] Hierbei wird das als Hydrochlorid vorliegende D-Glucosamin **164** im leicht alkalischen wässrigen Medium mit Bernsteinsäureanhydrid zur Succinamidsäure umgesetzt. Diese wird nicht isoliert, sondern reagiert unter Acetylierungsbedingungen zu dem *O*-acetylierten 2-Succinimido-Derivat **165**, das in einer Ausbeute von akzeptablen 62 % als Anomerengemisch im Verhältnis $\alpha/\beta \approx 1{:}1$ erhalten wurde, wobei sich aber ein Teil des reinen β-Anomers kristallisieren ließ. Da in diesem Fall die Aminofunktion zum Zeitpunkt der Schutzgruppeneinführung bereits als Amidsäure geschützt ist, steht hier einer Verwendung von Acetylgruppen nichts im Wege. Das peracetylierte 2-Succinimido-glucose-Derivat

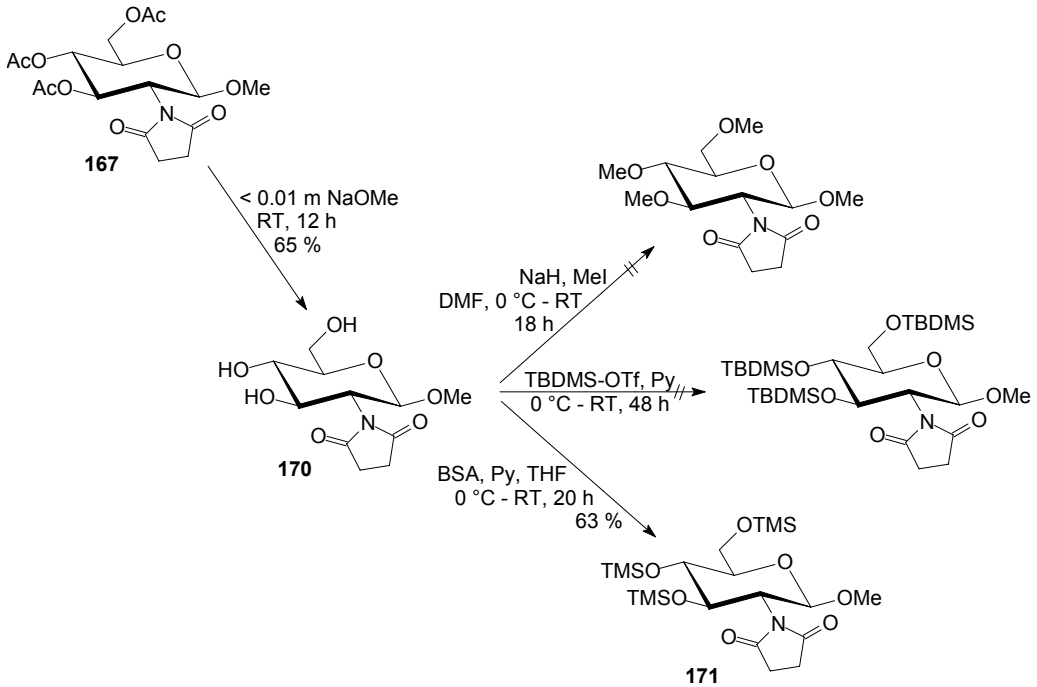
165 stellt ein ideales System zur Untersuchung des Verhaltens von Esterfunktionen unter den gegebenen Bestrahlungsbedingungen dar.

Es wurde jedoch beobachtet, dass **165** sich bei längerer Lagerung zu dem 1-OH-freien Derivat **168** zersetzt, woraufhin die Synthese einer stabileren Formation am anomeren Zentrum angezeigt war. Naheliegend hierfür war die Darstellung des β-Methylglucosids, die zwei unterschiedlichen Methoden folgend durchgeführt wurde. Zunächst wurde das Anomerengemisch **165** in HBr/Eisessig zum α-Bromid **166** umgesetzt, das in einer Silbersalz-katalysierten Koenigs-Knorr-Glycosylierung zum β-Methylglucosid **167** reagierte.[134,135] Diese Reaktion verlief zwar stereoselektiv, jedoch mussten erhebliche Einbußen an Ausbeute in Kauf genommen werden, die vermutlich auf Zersetzungen des Succinimids unter den stark sauren Bedingungen der Bromid-Bildung zurückzuführen sind. Die direkte Umsetzung von **165** mit Methanol und Bortrifluorid-Etherat führte zu keinem Ergebnis, weshalb die Synthese auf dem bewährten Weg der Trichloracetimidat-Methode[119,129] wiederholt wurde. Hierfür wurde der vollständig blockierte 2-Succinimidozucker mit Hydrazinhydrat zur 1-OH-freien Verbindung **168** umgesetzt,[128] die als reines β-Anomer erhalten wurde. Diese reagiert mit Trichloracetonitril unter Basenkatalyse von DBU zum α-Trichloracetimidat **169**, das unter Vermittlung von Bortrifluorid-Etherat mit Methanol selektiv zum β-Methylglucosid **167** umgesetzt wurde.



Schema 58 Synthese von 2-Succinimido-glucose-Derivaten

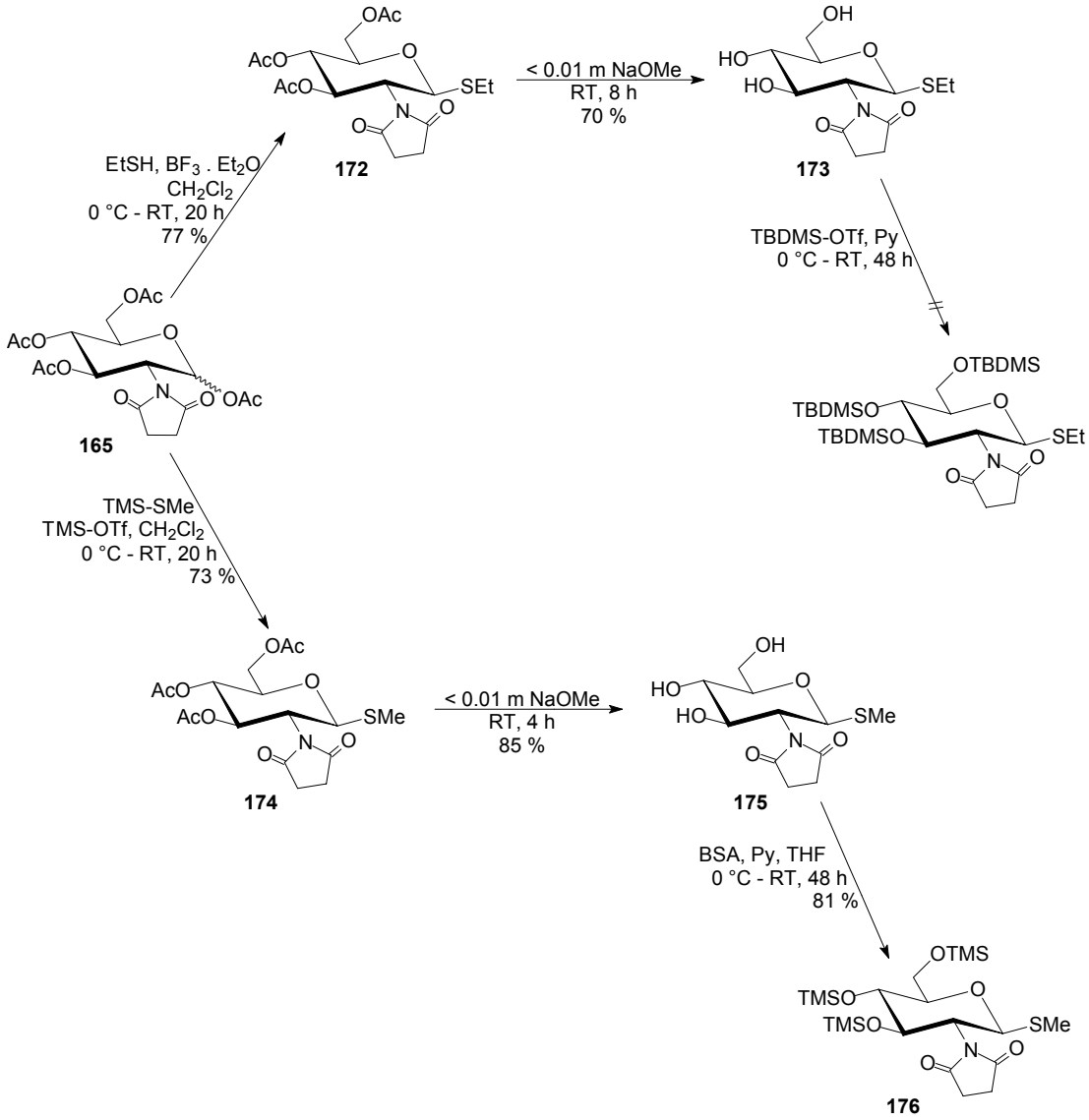
Da die Eignung von Acetylgruppen im direkten Vergleich zu photochemisch bewährten Schutzgruppen wie Alkyl- oder Silylethern untersucht werden sollte, musste ein Teil der erhaltenen Substanz **167** entsprechend umgeschützt werden, wofür vorhergehend eine Deacetylierung erforderlich war. Diesbezüglich findet sich in Vorgängerarbeiten[54,60] die Hypothese, dass eine Deacetylierung unter Zemplén-Bedingungen in Gegenwart einer Succinimidgruppe nicht möglich sei. Angesichts der vielleicht geringen, aber doch vorhandenen Reaktivitätsunterschiede zwischen Ester- und Amidfunktionen entbehrt diese Vorstellung jedoch einer stichhaltigen Begründung. Es sollte vielmehr angenommen werden, dass bei geringen zur Verfügung stehenden Mengen an Methanolat hauptsächlich die reaktivere Esterfunktion angegriffen wird. Diese Vermutung wurde bestätigt, da unter Verwendung einer sehr schwach konzentrierten Methanolat-Lösung (< 0.01 molar) und intensiver DC-Kontrolle die Deacetylierung von **167** zu **170** in mit 65 % akzeptabler Ausbeute gelang. Bei höherer Methanolat-Konzentration oder zu langer Reaktionszeit reagiert zunehmend auch die Imidfunktion. Ebenso führte ein Deacetylierungsversuch mittels Ammoniak[136] schnell zur vollständigen Spaltung des Succinimids.



Schema 59 Umschützung des 2-Succinimido-glucosids **167**

Das ungeschützte 2-Succinimido-glucosid **170** bietet nun die Möglichkeit, Schutzgruppen einzuführen, die bereits in Bestrahlungsreaktionen Imido-substituierter Kohlenhydrate Verwendung gefunden haben und sich als photochemisch inert und geeignet bewiesen haben. Die Wahl fiel zunächst auf Methylschutzgruppen, wobei sich jedoch die Methylierung mit Natriumhydrid und Methyliodid[114] als Fehlschlag erwies. Daraufhin sollte die Blockierung der freien OH-Gruppen als TBDMS-Ether erfolgen, jedoch traten auch in diesem Fall Schwierigkeiten auf. Das erhaltene Produkt war eine Mischung zweier Substanzen, die jeweils lediglich zwei Silylgruppen (an C-6 und C-3 bzw. C-4) tragen, und auch in einer erneuten Umsetzung mit TBDMS-Triflat in Pyridin[115] erfolgte keine Reaktion der verbliebenen freien OH-Gruppe. Dies überrascht insofern, als dass es unter den gleichen Reaktionsbedingungen gelungen ist, die vier OH-Gruppen von Gluco- sowie Mannopyranosylazid und auch von Z-geschütztem Glucosamin als TBDMS-Ether zu blockieren.[58,59] Die Einführung von TMS-Gruppen mit *N*,*O*-Bistrimethylsilylacetamid in Pyridin und Tetrahydrofuran[54] hingegen verlief ohne Schwierigkeiten und lieferte in guter Ausbeute das vollständig geschützte 2-Succinimido-glucosid **171**.

Es wurde bereits diskutiert, dass die Regioselektivität der Wasserstoffabstraktion durch den Einbau von Heteroatomen, die eine höhere Polarisierung der C-H-Bindung oder auf dem PET-Prinzip beruhend eine bessere Stabilisierung der intermediären Radikals bewirken, gesteuert werden kann. Ergebnisse der Bestrahlung eines 2-Succinimido-1,5-anhydroglucitols, die ausschließliche Wasserstoffabstraktion und Yang-Cyclisierung an C-3 ergab,[137] ließen vermuten, dass bei 2-Imidozuckern die Favorisierung der anomeren Position zumindest im Fall der 1-Desoxy-Derivate nicht vorhanden oder nicht sehr ausgeprägt ist. Dies wurde bestätigt durch die Bestrahlungsergebnisse der 2-Imido-galactosid-Derivate, die jedoch zum Zeitpunkt dieser Synthese noch nicht komplett vorlagen. Es sollte deshalb untersucht werden, ob die Einführung eines Schwefelatoms an C-1 eine stärkere Bevorzugung dieser Position oder auch des Alkylsubstituenten am Schwefel bewirkt. Die peracetylierte 2-Succinimido-glucose **165** gewährleistet einen schnellen Zugang zu Thioglycosiden, wobei zunächst aus Verfügbarkeitsgründen das Ethylthioglucosid **172** durch Umsetzung mit Ethanthiol unter Bortrifluorid-Etherat-Katalyse dargestellt wurde.[138] Aufgrund des Nachbargruppeneffekts der Succinimidgruppe wurde selektiv das β-Anomer erhalten, dass erfolgreich zu **173** deacetyliert wurde. Der Versuch der Silylierung mit TBDMS-Triflat erfolgte zeitgleich zum oben diskutierten Misserfolg und führte auch hier nur zu einem Gemisch disilylierter Produkte.

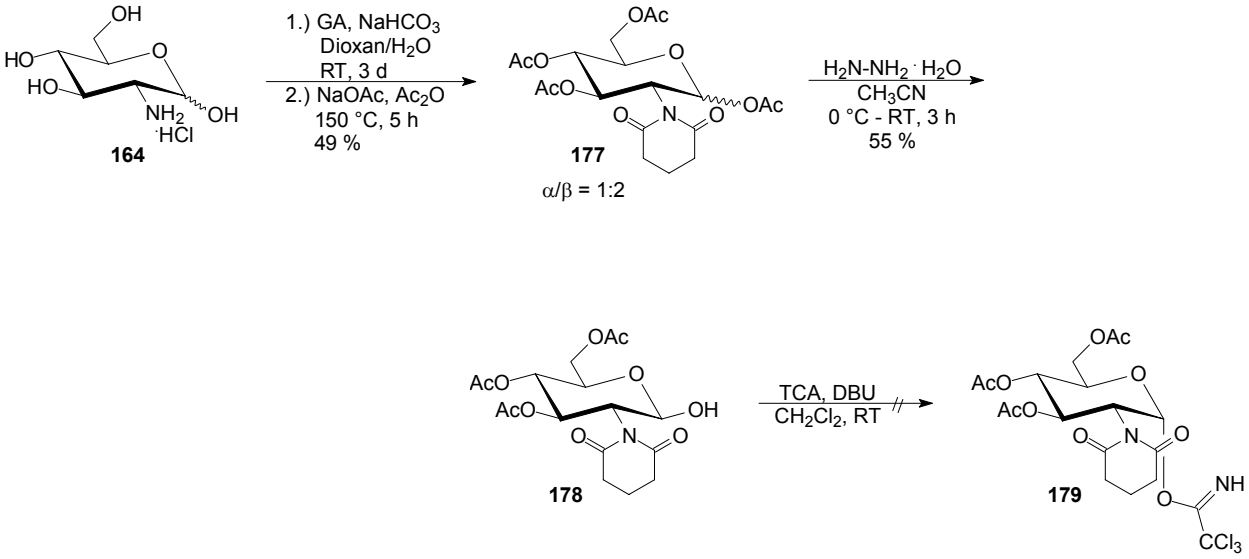


Schema 60 Synthese von 2-Succinimido-thioglucosiden

Da später die Reagenzien für die Synthese des Methylthioglycosids zur Verfügung standen, wurde **165** mit (Methylthio)trimethylsilan unter Vermittlung von Trimethylsilyltriflat zum β-Methylthioglucosid **174** umgesetzt,[139] das ebenfalls als reines β-Anomer erhalten wurde. Nach Deacetylierung zu **175** wurde mit *N*,*O*-Bistrimethylsilylacetamid in Pyridin und THF[54] in guter Ausbeute (81 %) zum dreifach TMS-geschützten Derivat **176** silyliert, das sich von **171** nur durch das Schwefelatom an der anomeren Position unterscheidet.

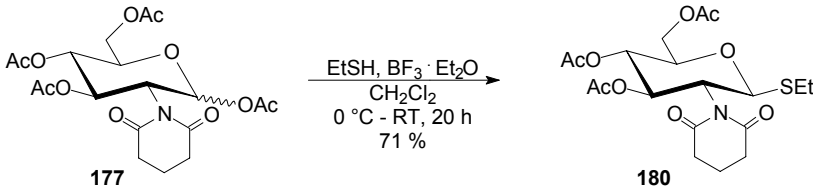
Ebenso wie für das Succinimid **165** beschrieben bietet die Umsetzung von D-Glucosamin mit Glutarsäureanhydrid einen schnellen Zugang zum peracetylierten 2-Glutarimido-glucose-Derivat,

das angesichts der Empfindlichkeit des Produkts und den erforderlichen Reaktionsbedingungen mit 49 % ($\alpha/\beta \approx 1{:}2$) in akzeptabler Ausbeute erhalten wurde. Das System **177** weist bezüglich der Acetylgruppe am anomeren Zentrum eine noch ausgeprägtere Instabilität als **165** auf, auch bei kühler Lagerung findet eine relativ schnelle Zersetzung zum 1-OH-freien Derivat **178** statt, und die direkte Umsetzung mit Methanol unter Katalyse von Bortrifluorid-Etherat führte, wahrscheinlich aufgrund eben dieser Instabilität, auch hier zu keinem Ergebnis. Die Reaktionssequenz über den 1-OH-freien Zucker und das α-Trichloracetimidat zum β-Methylglycosid hat sich im Fall des Succinimido-Analogons sehr bewährt und sollte auch hier die Möglichkeit bieten, zu einer Verbindung höherer Stabilität zu gelangen. Die Entschützung der anomeren OH-Gruppe mit Hydrazinhydrat verlief verhältnismäßig gut (55 % **178**), jedoch traten bei der anschließenden Reaktion zum α-Trichloracetimidat **179** Schwierigkeiten auf. Es erfolgte hier nur eine sehr unvollständige Umsetzung mit Trichloracetonitril und DBU, und das System **179** war unter den Bedingungen der Aufarbeitung nur begrenzt stabil, so dass diese Synthese zunächst nicht weiter verfolgt wurde.



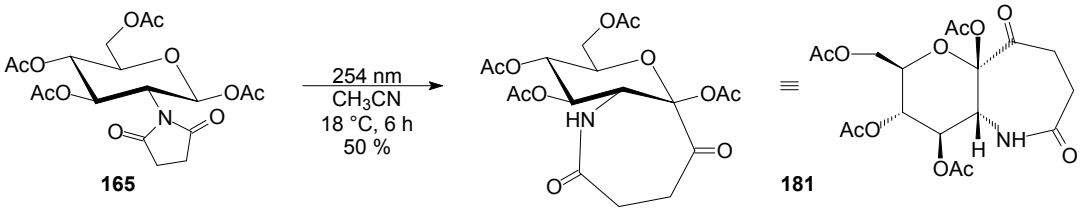
Schema 61 Synthese von 2-Glutarimido-glucose-Derivaten

Überraschend ist, dass die Umsetzung der peracetylierten Verbindung **177** mit Ethanthiol und Bortrifluorid-Etherat zu **180** dagegen ohne erhebliche Schwierigkeiten und mit einer guten Ausbeute von 71 % verlief.



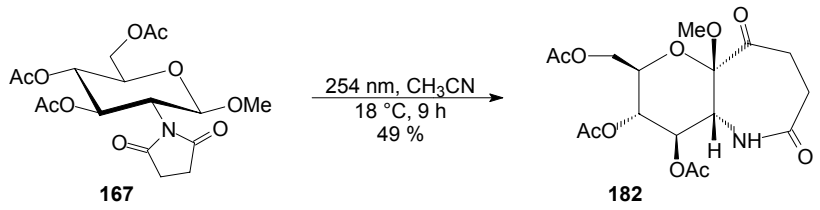
Schema 62 Synthese eines 2-Glutarimido-thioglucosids

Die Bestrahlung des peracetylierten 2-Succinimido-glucose-Derivats **165β** wurde aufgrund der Berichte von kompletten Zersetzungen acetylgeschützter Imidosaccharide mit Skepsis angegangen. Das Resultat der dünnschichtchromatographischen Verfolgung der Reaktion sah jedoch zunächst sehr vielversprechend aus. Es erfolgte zwar nur ein vergleichsweise geringer Umsatz des Edukts, weshalb die Reaktion mehrfach, unter Variation der Konzentration und vor allem der Bestrahlungsdauer durchgeführt wurde, aber es wurde auch die Bildung nur eines Produkts beobachtet. Das beste Ergebnis wurde mit einer relativ kurzen Bestrahlungsdauer von sechs Stunden erzielt, bei längerer Reaktionszeit erfolgen offensichtlich nur noch die Zersetzung des Edukts und des Produkts gleichermaßen. Das neben 29 % wiedergewonnenem Edukt in 50 % Ausbeute erhaltene Produkt erwies sich als nicht stabil, da schon bei der säulenchromatographischen Reinigung Zersetzung beobachtet wurde. Dies war bereits ein Hinweis auf die Struktur, die trotz der Anwesenheit von Zersetzungsprodukten NMR-spektroskopisch als das Azepandion **181** als Produkt der Yang-Cyclisierung über das anomere Zentrum identifiziert wurde (NMR-Daten in den Tabellen 11 und 12).



Schema 63 Photochemische Transformation der peracetylierten 2-Succinimido-glucose **165β**

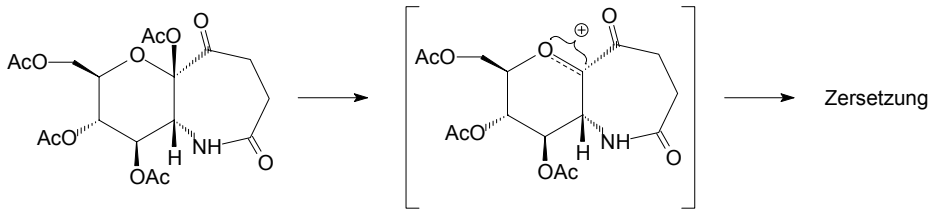
Die photochemische Umsetzung des 2-Succinimido-glucosids **167** verlief der des peracetylierten Analogons sehr ähnlich. Auch hier erfolgte kein vollständiger Umsatz des Edukts und lange Bestrahlungszeiten führten lediglich zu Zersetzungen. Es wurde aber auch in diesem Fall in einer Ausbeute von 49 % selektiv nur ein Produkt gebildet, das sich im Gegensatz zu **181** aber als stabil erwies und wie vermutet als das entsprechende Azepandion **182** identifiziert wurde (Tabellen 11 und 12).



167 **182**

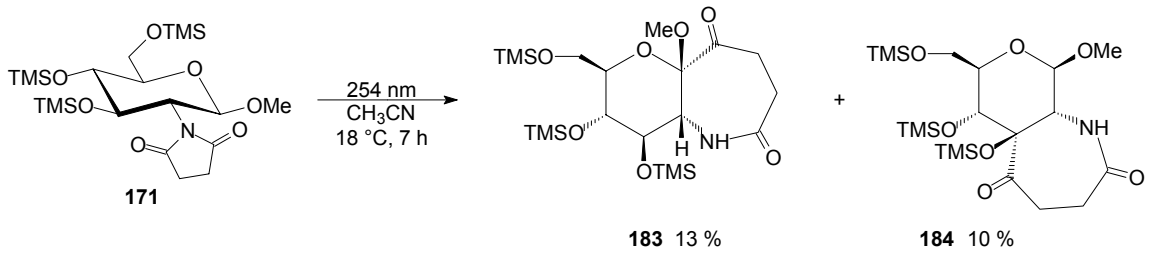
Schema 64 Photochemische Transformation des acetylierten 2-Succinimido-glucosids **167**

Es wurde bereits erwähnt, dass die peracetylierte 2-Succinimido-glucose nicht unbegrenzt stabil ist, sondern sich langsam in das 1-OH-freie Isomer umwandelt. Diese Instabilität erlebt in dem resultierenden Bestrahlungsprodukt **181**, das auch als Abkömmling einer Diketodecose betrachtet werden kann, eine Steigerung. Die naheliegendste Erklärung hierfür ist die Bildung eines mesomeriestabilisierten Carbeniumions an der anomeren Position durch Abspaltung der Acetylgruppe (Schema 65). Dagegen spricht, dass es sich hierbei um einen Brückenkopf handelt, an dem sich im allgemeinen keine positive Ladung unter sp^2-Hybridierung ausbilden sollte. Unterstützt wird diese Erklärung aber durch die Tatsache, dass durch Bestrahlung des analogen Methylglucosid-Derivats ein stabiles Produkt (**182**) erhalten wird, dessen Struktur sich lediglich in der Methylgruppe am anomeren Zentrum von dem instabilen System **181** unterscheidet. Des weiteren sollte eine Zersetzung aufgrund der Öffnung des Pyranoserings in beiden Fällen erfolgen, der Unterschied zwischen Methyl- und Acetylgruppe am Ketal-Sauerstoff sollte hierauf keinen so erheblichen Einfluss haben. Im Dünnschichtchromatogramm erschienen die Zersetzungsprodukte als ein einziger Spot, so dass gehofft wurde, über deren Isolierung und Identifizierung Rückschlüsse auf die Art der Zersetzungsreaktion machen zu können. Es wurde jedoch kein Produkt definierter Zusammensetzung erhalten.



Schema 65 Möglicher Zersetzungsmechanismus von **181**

Bei den bisherigen Untersuchungen zum photochemischen Verhalten von Imido-substituierten Kohlenhydraten haben sich Silylether stets bewährt, die Sauerstoff-Silicium-Formation scheint durch Stabilisierung der radikalischen Zwischenstufen einen förderlichen Einfluss auszuüben. In gewissem Sinne bestätigte sich diese Erfahrung in der Bestrahlung des dreifach TMS-geschützten Succinimids **171**, denn es wurde hier nicht nur das aufgrund obiger Ergebnisse erwartete Azepandion **183** (13 %) erhalten, sondern auch das Azepandion **184** als Produkt der Yang-Cyclisierung über C-3, in vergleichbarer Ausbeute (10 %) (Tabellen 11 und 12). Das heißt, dass die Siloxygruppe an C-3 im Gegensatz zur Acetoxygruppe die Wasserstoffabstraktion an diese Position lenkt, so dass sie zur Konkurrenz gegenüber der Spaltung der durch zwei Sauerstoffatome polarisierten C-H-Bindung am anomeren Zentrum wird.



171

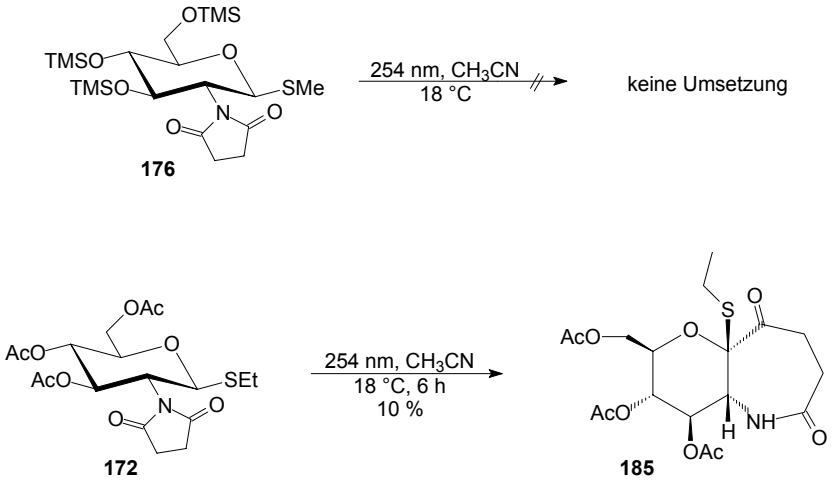
183 13 %

184 10 %

Schema 66 Photochemische Transformation des silylierten 2-Succinimido-glucosids **171**

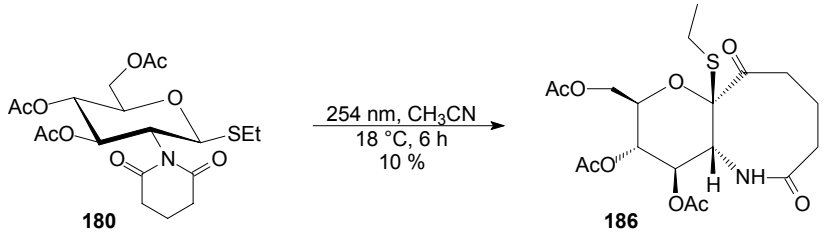
Die Ausbeuten dieser Bestrahlung sind jedoch mäßig, so dass zumindest für dieses System Acetylschutzgruppen nicht nur wegen ihres förderlichen Einflusses auf die Regioselektivität der Norrish-Yang-Reaktion als wesentlich geeigneter eingestuft werden müssen.

Die Bestrahlungen der 2-Succinimido-thioglucoside **172** und **176** verliefen nicht mit dem erhofften Erfolg. Das TMS-geschützte Derivat **176** setzte sich nicht sichtbar um, und auch wenn im Fall des acetylierten Derivats **172** zwar selektiv ein Produkt gebildet wurde, so wurden jedoch lediglich 10 % desselben erhalten, während 72 % nicht umgesetztes Edukt zurückgewonnen wurden. Das erhaltene Produkt wurde als das Azepandion **185** identifiziert, eine Cyclisierung über C-3 wurde wie erwartet nicht beobachtet, ebenso wenig wie eine entfernte Wasserstoffabstraktion von der Methylengruppe am Schwefelatom.



Schema 67 Photochemische Transformation von 2-Succinimido-thioglucosiden

Entsprechend verlief die Bestrahlung des 2-Glutarimido-thioglucosids **180**. Es wurde nur ein sehr geringer Umsatz des Edukts beobachtet und lediglich 10 % des Azocandions **186** erhalten.



Schema 68 Photochemische Transformation des 2-Glutarimido-thioglucosids **180**

Tabelle 11 ^{1}H-NMR Daten der Imide **165β**, **167**, **171** und **172** sowie ihrer Cyclisierungsprodukte

	NH	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6
165β[a]	-	6.44, d $J_{1,2}$ 8.65	4.32-4.26, m $J_{2,3}$ 9.73	5.72, t $J_{3,4}$ 9.73	5.15, t $J_{4,5}$ 10.17	3.93, ddd $J_{5,6a}$ 4.58 $J_{5,6b}$ 2.03	4.32-4.26, m 4.08, dd $J_{6a,6b}$ 12.25
181[b]	7.39, d $J_{2,NH}$ 7.25	-	3.41, dd $J_{2,3}$ 10.40	5.39-5.33, m	5.39-5.33, m	5.14, m $J_{5,6a}$ 4.41 $J_{5,6b}$ 2.21	4.29, dd 4.14, dd $J_{12a,12b}$ 12.92
167[a]	-	5.29, d $J_{1,2}$ 8.64	4.17-4.08, m $J_{2,3}$ 9.15	5.61, dd $J_{3,4}$ 10.17	5.14, t $J_{4,5}$ 10.17	3.78, ddd $J_{5,6a}$ 4.57 $J_{5,6b}$ 2.54	4.30, dd 4.17-4.08, m $J_{6a,6b}$ 12.20
182[b]	4.99, d $J_{2,NH}$ 7.57	-	3.29, dd $J_{2,3}$ 11.03	5.28-5.21, m	5.28-5.21, m $J_{4,5}$ 9.78	4.33, ddd $J_{5,6a}$ 3.47 $J_{5,6b}$ 6.62	4.28, m_c
171[b]	-	5.21, d $J_{1,2}$ 8.51	4.43, dd $J_{2,3}$ 10.41	4.70, dd $J_{3,4}$ 8.20	3.88, t $J_{4,5}$ 9.14	3.20, ddd $J_{5,6a}$ 3.15 $J_{5,6b}$ 1.26	3.85, dd 3.71, dd $J_{6a,6b}$ 11.98
183[b]	5.83, d $J_{2,NH}$ 7.57	-	3.09, dd $J_{2,3}$ 10.09	3.93-3.80, m	3.93-3.80, m $J_{4,5}$ 10.09	3.63, dd $J_{5,6a}$ 6.62	3.93-3.80, m
184[b]	5.88, d $J_{2,NH}$ 5.67	4.42, d $J_{1,2}$ 5.36	3.46, t	-	4.32, d $J_{4,5}$ 5.05	4.13, dd $J_{5,6a}$ 9.77	3.93-3.86, m
172[a]	-	5.47, d $J_{1,2}$ 10.68	4.28-4.21, m $J_{2,3}$ 9.66	5.68, t $J_{3,4}$ 9.66	5.13, t $J_{4,5}$ 10.68	3.81, ddd $J_{5,6a}$ 5.08 $J_{5,6b}$ 2.55	4.28-4.21, m 3.13, dd $J_{6a,6b}$ 12.72
185[a]	6.83, d $J_{2,NH}$ 7.89	-	3.25, dd $J_{2,3}$ 11.35	5.27, dd $J_{3,4}$ 8.83	5.16, dd $J_{4,5}$ 10.09	4.02, ddd $J_{5,6a}$ 2.84 $J_{5,6b}$ 4.10	4.26, m_c

[a] Lösungsmittel: $CDCl_3$
[b] Lösungsmittel: C_6D_6

Tabelle 12 ^{13}C-NMR Daten der Imide **165β**, **167**, **171** und **172** sowie ihrer Cyclisierungsprodukte

	C=O	N-C=O	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
165β[a]	-	176.58	89.73	54.86	70.68	68.33	72.86	61.88
181[b]	200.81	176.02	99.09	58.128	70.38	68.45	74.26	62.35
167[a]	-	177.28	98.71	57.30	71.07	69.02	72.17	62.33
182[b]	202.64	175.21	100.61	59.00	70.85	69.08	72.48	62.39
171[b]	-	176.46	98.56	58.33	73.44	73.10	76.75	61.90
183[b]	201.66	171.81	99.54	60.53	75.59	71.16	74.45	60.85
184[b]	206.68	172.73	101.88	59.84	82.69	72.38	79.81	63.15
172[a]	-	177.58	80.67	54.83	71.66	68.95	76.25	62.66
185[a]	199.16	174.67	90.52	59.80	71.69	69.41	73.51	62.35

[a] Lösungsmittel: $CDCl_3$
[b] Lösungsmittel: C_6D_6

In ihren spektroskopischen Eigenschaften entsprechen alle diese Strukturen den Galactose-annellierten Azepandionen. Die über das anomere Zentrum cyclisierten Heterocyclen weisen, so weit bestimmbar, der Ausgangsstruktur gegenüber unveränderte Kopplungskonstanten auf, während für das über die 3-Position cyclisierte Azepandion eine deutliche Verkleinerung der axial-axial-Kopplungen auf eine Verbiegung des Pyranosesessels hindeutet. Diese und weitere charakteristische ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Daten der vom Glucosamin abgeleiteten Succinimide und Bicyclen sind in den Tabellen 11 und 12 gesammelt.

Zu den Ergebnissen der photochemischen Umsetzung von 2-Imido-thioglycosiden lässt sich folgendes bemerken: Wie bereits angedeutet, lassen erste Untersuchungen zur Art der angeregten Zustände vermuten, dass Imidozucker ausschließlich aus dem angeregten Singulett-Zustand heraus reagieren. Dies erklärt die Schwierigkeiten, die sich bei den Bestrahlungen der Thioglycoside ergaben. Die Wirkungsweise von Schwefelatomen bei der Norrish-Yang-Reaktion beruht auf dem bereits diskutierten Transfer eines Elektrons vom Schwefel auf das benachbarte radikalische Zentrum (PET), der nur aus dem angeregten Triplett-Zustand heraus erfolgt. Dieser Mechanismus steht im Fall der Imidozucker **172**, **176** und **180** offensichtlich nicht zur Verfügung, denn zum einen sollte die Reaktion weniger gehemmt verlaufen, zum anderen wäre das Ergebnis einer solchen PET-geförderten Reaktion wahrscheinlich das Cyclisierungsprodukt über die Methyl- bzw. Methylengruppe am Schwefel. Diese Umstände sind äußerst bedauerlich, denn auch wenn der langlebige Triplett-Zustand unter Umständen mit einer geringeren Stereoselektivität einherginge, so hielte er doch mehr Möglichkeiten zur Modifizierung der Norrish-Yang-Reaktion bereit. Möglicherweise besteht jedoch in Experimenten zur Triplett-Sensibilisierung doch noch ein Zugang zu diesem angeregten Zustand und damit zu einer größeren Auswahl an möglichen Reaktionen.

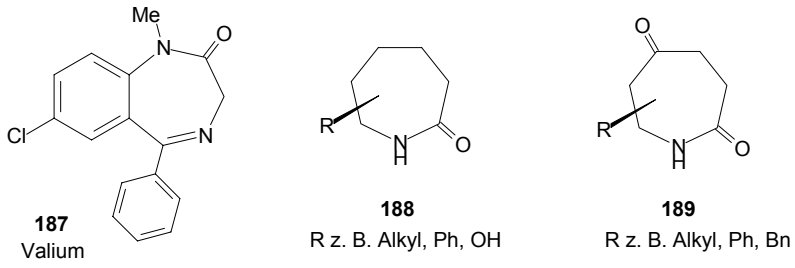
Doch auch ohne die Nutzung von Elektronendonoreffekten gelingt in der Reihe der 2-Imido-glucose-Derivate eine effektive Steuerung der Yang-Cyclisierung. Während eine selektive Reaktion an der 3-Position hier ebenso wie in der Galactose-Reihe durch den sterischen Einfluss der 1,6-Anhydrobrücke erreicht werden sollte, führt die Verwendung geeigneter Schutzgruppen zur erfolgreichen Dirigierung an das anomere Zentrum. Diesbezüglich haben sich Acetylgruppen in dem Sinne besonders hervorgetan, als dass keine Wasserstoffabstraktion an der 3-Position erfolgt, wenn diese acetylgeschützt ist, wohingegen Silylgruppen aufgrund besserer Stabilisierung des radikalischen Intermediats die Reaktion in diese Position dirigieren.

Abschließend kann angenommen werden, dass prinzipiell für jedes Zucker-Imid-System Möglichkeiten zur regiochemischen Steuerung der Norrish-Yang-Reaktion besteht, die jedoch oftmals nicht unbedingt offensichtlich sind, und daher eingehende Untersuchungen erforderlich machen. Dieses „Ausprobieren" ist zum Teil mit erheblichem synthetischem Aufwand im Vorwege verbunden. Möglicherweise können der Empirie vorhergehende Berechnungen der einzelnen Systeme im *Molecular Modelling* zur besseren Einschätzung der sterischen Verhältnisse und damit zu einer Selektion erfolgversprechender Ansätze verhelfen.

3. MODIFIZIERUNG UND RELEVANZ DER HETEROCYCLISCHEN STRUKTUREN

Die photochemische Transformation Imido-substituierter Saccharide fordert nach wie vor große Aufmerksamkeit, um über ein besseres Verständnis zum gezielteren Aufbau von Strukturen zu gelangen. Dabei sind die Untersuchung dieser Reaktionen und die vielfältigen Strukturen, die dabei erhalten werden, von einem akademischen Standpunkt aus gesehen unbestritten interessant, jedoch stellt es für jeden Forscher eine noch weitaus größere Befriedigung und Motivation dar, wenn den Ergebnissen seiner Arbeit eine Anwendung zukommt. In dieser Hinsicht sollen in diesem Abschnitt einige denkbare Einsatzgebiete der von Zuckern abgeleiteten bi- und tricyclischen Strukturen vorgestellt werden.

Der Schritt der Photocyclisierung kann als gleichbedeutend mit einem Verlassen der Zuckerchemie und dem Eintritt in die allgemeine Heterocyclenchemie betrachtet werden. Ein Punkt, der die hierbei erhaltenen Strukturen an sich von Interesse sein lässt, ist die Tatsache, dass Heterocyclen wie Benzazepine, Azepindione sowie Diazepinone weitverbreitete Pharmazeutika sind. Hierbei führen relativ geringe Strukturveränderungen häufig zu signifikant unterschiedlichen Wirkungen, von denen hier als Beispiel nur Anti-Tumor-Aktivität,[140] nicht-peptidische Inhibition der Blutgerinnung[141] und Hemmung der reversen Transkriptase des HIV-Virus[142] genannt seien.



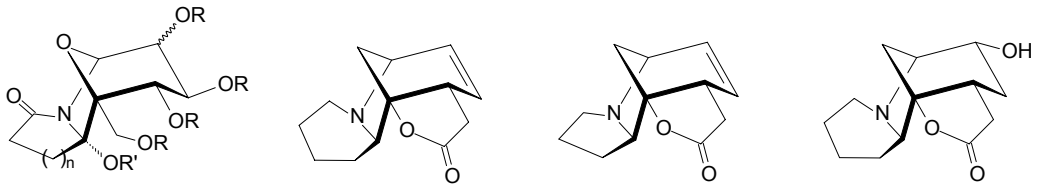
Schema 69 Physiologisch aktive Azepanon-Derivate

Am weitesten verbreitet sind diese Strukturen jedoch als Psychopharmaka, von denen der wohl prominenteste Vertreter der Tranquilizer Diazepam **187**, besser bekannt als Valium®, ist. Dessen Struktur weist zwar nur entfernte Verwandtschaft zu den hier synthetisierten Lactamen auf, jedoch sind die strukturellen Anforderungen an Substanzen, die eine ähnliche oder definierte Aktivität aufweisen, noch weitgehend ungeklärt, so dass die gezielte Synthese von bestimmten Wirkstoffen kaum möglich ist. Es wird vielmehr auf die Untersuchung einer Vielzahl von Substanzen im Screening-Verfahren gesetzt, wobei auch die kombinatorische Chemie als einfaches und schnelles Verfahren zur mehr oder weniger kontrollierten Synthese vieler Strukturen zu einem berechtigten Einsatz kommt.

So wenig Wissen man jedoch auch bezüglich des Zusammenhangs zwischen Struktur und Wirkung besitzt, so scheint der in vielen dieser physiologisch aktiven Substanzen vorhandene annellierte Phenylring ersetzbar zu sein. Dies steht ganz im Gegensatz zur Carboxamidfunktion, was zum Beispiel in der Wirkung von Barbituraten und Glutarimiden als Antidepressiva deutlich wird, die nur die Lactamfunktion aber keine aromatische Struktureinheit aufweisen. Auch einfache Caprolactame wie **188** und **189** wurden hinsichtlich ihrer Wirkung auf das Zentrale Nervensystem eingehend untersucht, wobei je nach Substitutionsmuster und Einbau von Heteroatomen unterschiedliche Wirksamkeiten, wie unter anderem als Konvulsiva, Sedativa, Depressiva sowie Hypnotika gefunden wurden.[53,143,144]

Diese Wirkungsweisen ganz unterschiedlicher Lactame lassen eine Untersuchung der Kohlenhydrat-annellierten Lactame hinsichtlich einer eventuellen physiologischen Aktivität attraktiv erscheinen, und einige der synthetisierten Verbindungen wurden der Bayer AG für Screening-Verfahren überlassen.

Nur am Rande sei erwähnt, dass auch die aus *N*-Glycosylimiden durch δ-Wasserstoffabstraktion und Yang-Cyclisierung an C-5 erhaltenen Heterotricyclen wie **190**[55,56,59] von durchaus interessanter Struktur sind, da ihr Grundgerüst eine enge Verwandtschaft zu den Securinega-Alkaloiden der Securinin- (**191**, **193**)[145-147] und Norsecurinin-Reihe (**192**)[148,149] aufweist. Von diesen zeichnet sich zum Bespiel das aus den Blättern einer südostasiatischen Buschpflanze isolierte (-)-Securinin durch eine Strychnin-ähnliche Wirkung aus, wobei eine wesentlich geringere Toxizität seine Verwendung als Psychopharmakon in der vietnamesischen Volksmedizin ermöglicht. Weitere Eigenschaften sind Antimalaria- und antibakterielle Wirkung und zudem, was auf der Suche nach Wegen und Mitteln im Kampf gegen Krebs von Bedeutung ist, bewirkt diese Substanz Apoptose in Leukämie-Zellen.

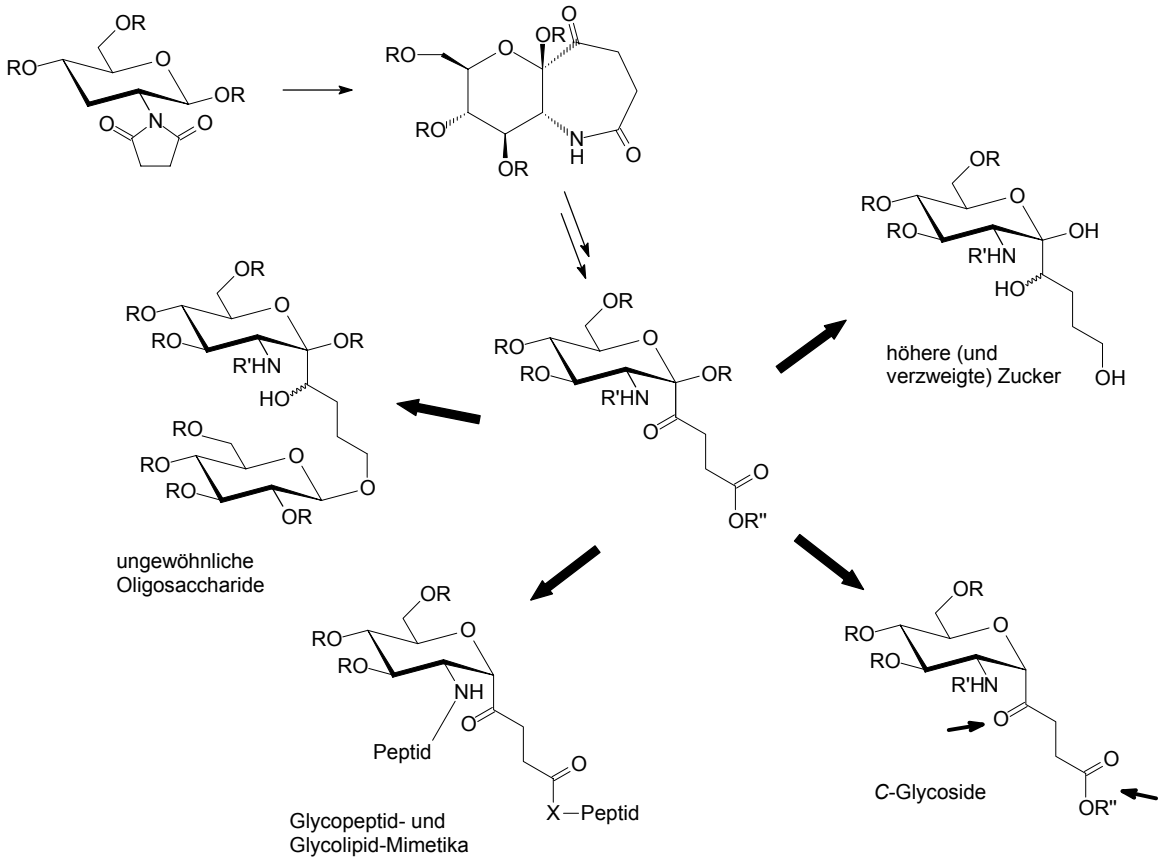


190 **191** (-)-Securinin **192** (-)-Nor-Securinin **193** (-)-Securinol

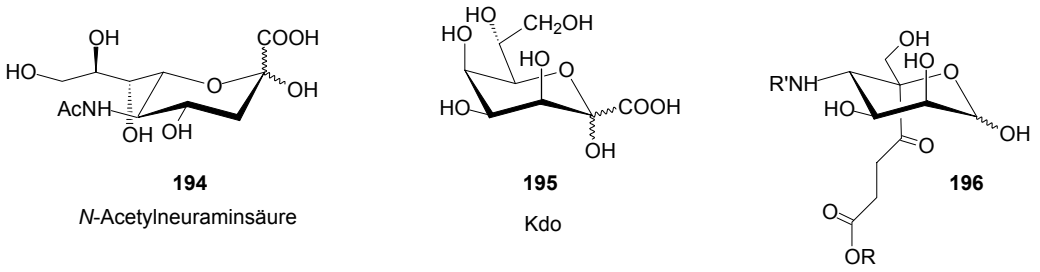
Schema 70 Strukturelle Verwandtschaft von Heterocyclen wie **190** mit Securinega-Alkaloiden

Wenn oben gesagt wurde, mit der Bestrahlung werde der Bereich der Kohlenhydratchemie verlassen, so ist dies nur bedingt richtig, da die photochemisch erhaltenen Azepandione und Azocandione durchaus Wege zurück zu interessanten Kohlenhydratstrukturen bieten. Dieses Potential wird deutlich bei der Betrachtung der durch Öffnung des Lactamrings erhaltenen Strukturen und Schema 71 zeigt diesbezüglich eine grobe Übersicht am Beispiel eines über das anomere Zentrum cyclisierten Azepandions.

So verstecken sich in diesen Strukturen die Derivate höherer Zucker, in linearer oder verzweigter Form, je nach Position des Cyclisierungspunkts. Zu den bekanntesten höheren unverzweigten Zuckern mit natürlichem Vorkommen zählen *N*-Acetylneuraminsäure **194** (5-Acetamido-3,5-didesoxy-D-*glycero*-D-*galacto*-2-nonulosonsäure)[150] als Bestandteil vieler bakterieller und tierischer Polysaccharide sowie Kdo **195** (3-Desoxy-D-*manno*-2-octulonsäure),[151] das in vielen bakteriellen Polysacchariden gefunden wird.



Schema 71 Zucker-annellierte Lactame als Zugang zu ungewöhnlichen Kohlenhydratstrukturen



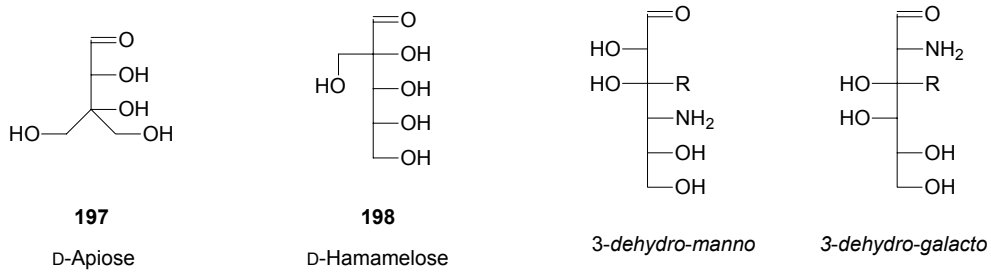
194
N-Acetylneuraminsäure

195
Kdo

196

Schema 72 Natürliche höhere Zucker und ein Nonose-Derivat durch Yang-Cyclisierung

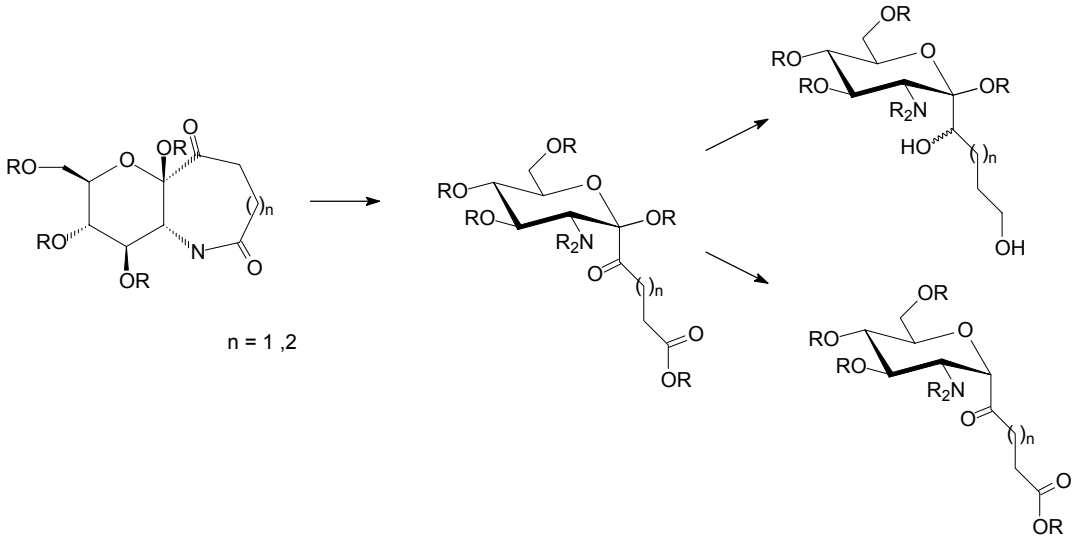
Die Yang-Cyclisierung von 4-Imido-hexopyranose-Derivaten an der 5-Position führt zwar prinzipiell zu ähnlichen Strukturen (**196**), lineare Zucker verwandterer Art könnten jedoch durch photochemische Transformation von 4-Imido-substituierten Pentopyranosen zugänglich werden.
Der Großteil der im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Strukturen zählt zu den sogenannten *branched-chain* Kohlenhydraten. Diese werden in zwei Gruppen unterteilt, wobei die Klassifizierung über das ersetzte Atom des zugrundeliegenden Zuckers erfolgt. Befindet sich der Kohlenstoffsubstituent an der Position eines Wasserstoffatoms, liegt ein *dehydro*-verzweigter Zucker vor, ist dagegen eine Hydroxyfunktion ersetzt, wird dies durch die Bezeichnung *desoxy* angezeigt. Natürlich vorkommende verzweigte Zucker sind D-Apiose **197** und D-Hamamelose **198**.[2]



Schema 73 Natürliche *branched-chain* Zucker und 3-*dehydro*-verzweigte Zucker durch Norrish-Yang-Reaktion

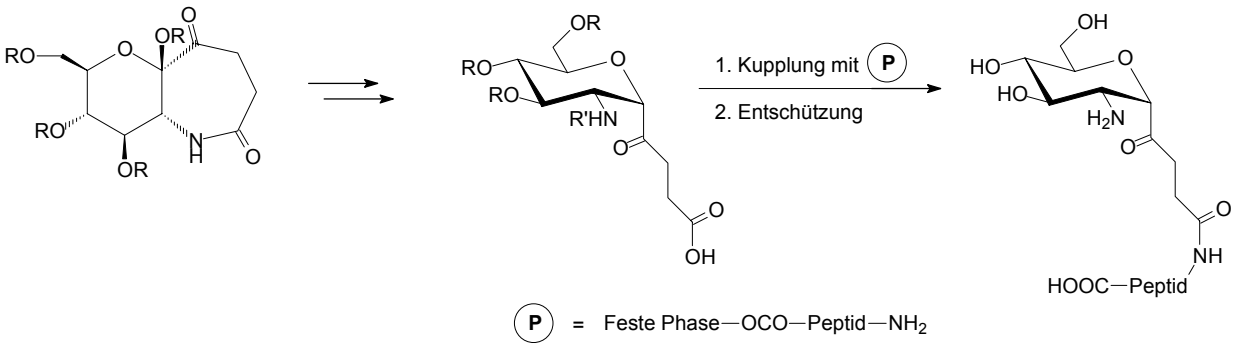
Da im Rahmen dieser Arbeit von vollständig substituierten Kohlenhydraten ausgegangen wurde, gehören die aus ihnen erhältlichen verzweigten Zucker alle zur Gruppe der *dehydro*-verzweigten Zucker. Entsprechende *desoxy*-Derivate werden durch die Bestrahlung analoger Desoxyzucker zugänglich. Schema 73 zeigt zwei verzweigte Strukturen, die von den Heterocyclen der Yang-Cyclisierung an der 3-Position abstammen.

Im Fall der Norrish-Yang-Reaktion am anomeren Zentrum führt die Öffnung der Lactam-Struktur nicht nur zu einem linearen Decose- bzw. Undecose-Derivat (Schema 74), sondern zugleich zu einer Struktur, die als Vorstufe zu *C*-Glycosiden[152] eingesetzt werden kann. Voraussetzung für eine solche Verwendung ist die Reduktion des anomeren Zentrums. Weiteres Modifizierungspotential wird hier, wie in allen anderen Fällen, durch die beiden Carbonylfunktionen der *C*-glycosidischen Kette geboten.



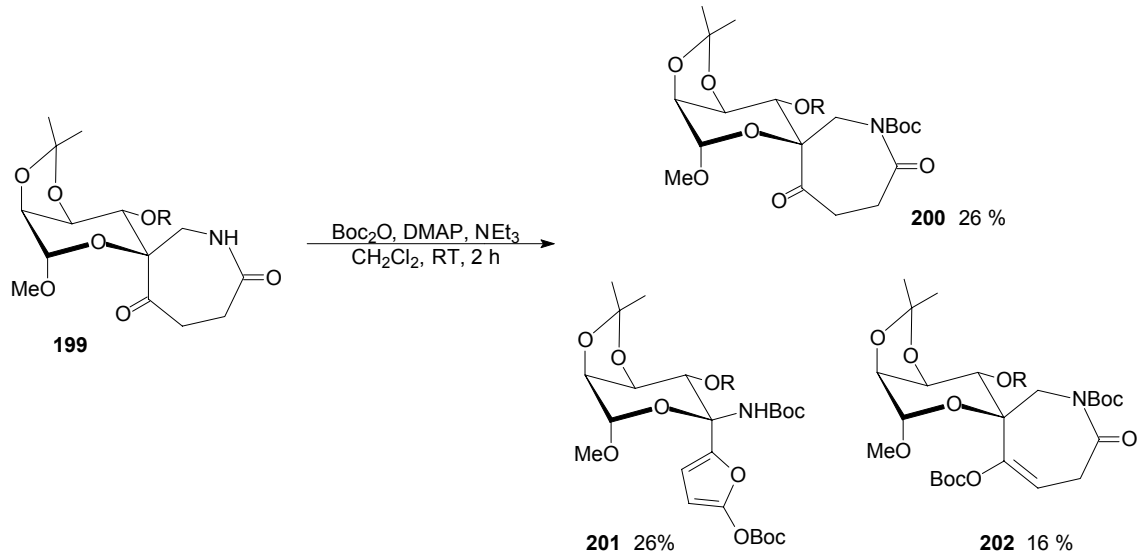
Schema 74 Zucker-annellierte Lactame als Vorstufen zu unverzweigten Decosen und Undecosen sowie *C*-Glycosiden

Bezüglich dieser Modifizierungsmöglichkeiten innerhalb der Verlängerung bzw. Seitenkette des Saccharids ist nicht zuletzt der Ausbau dieser Bausteine durch Peptidkupplungen zu unnatürlichen Glycopeptiden, Glycosylierungen zu ungewöhnlichen Oligosacchariden oder Acylierungen mit Fettsäuren zu Glycolipid-artigen Konstrukten attraktiv.[2,3] Diese neuartigen Strukturen könnten auf ihre Eigenschaften als Mimetika ihrer natürlichen Verwandten untersucht werden, wobei die Bandbreite potentieller Wirkungsweisen beispielsweise die komplexen Gebiete der Enzyminhibitionen oder der Manipulation von Zellmembran-gebundenen Rezeptoren einschließt. Schema 75 zeigt die Vorgehensweise, die ausgehend von einem Zucker-annellierten Azepandion zum Aufbau eines Glycopeptids führen kann.



Schema 75 Skizzierter Aufbau eine Glycopeptids aus einem Zucker-annellierten Azepandion

Bevor auf dem Weg zu derartigen Kohlenhydratstrukturen die Spaltung der Amidformation erfolgen kann, muss zunächst die NH-Funktion blockiert werden, da ein nucleophiler Angriff auf das freie Lactam nicht gelingt.[60] Unter der relativ geringen Anzahl von Schutzgruppen für die NH-Funktion von Amiden bietet sich die *tert*-Butyloxycarbonyl-Gruppe (Boc) an. Für deren Einführung wird das Lactam in trockenem Dichlormethan gelöst und mit Di-*tert*-butyldicarbonat (Boc-Anhydrid) sowie 4-Dimethylaminopyridin als Acylierungshilfsmittel und Triethylamin als Base geringer Nucleophilie umgesetzt.[153,154] Die Reaktion führt im Allgemeinen zu relativ guten Ergebnissen, gelegentliche Nebenreaktionen sind die zum ungesättigten Zucker führende Eliminierung der Aminogruppe sowie die Bildung des Enolethers der Ketogruppe. Auf letzterem beruhend werden bei einigen Systemen jedoch überraschende Reaktionsverläufe gefunden, für die exemplarisch in Schema 76 das Ergebnis der Boc-Schützung eines spirocyclischen Azepandions (**199**) dargestellt ist.[60] Bevor hierzu mechanistische Betrachtungen angeführt werden, sollen zunächst die Ergebnisse der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten „Boc-Schützungen" geschildert werden.

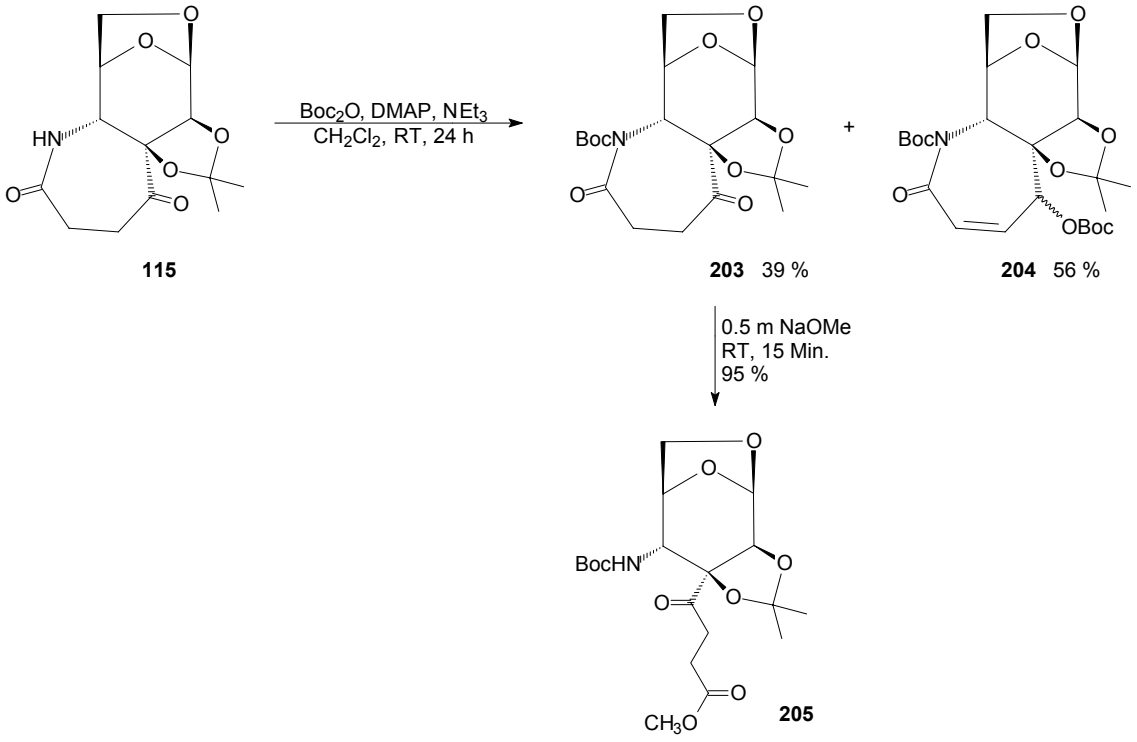


Schema 76 „Boc-Schützung" des spirocyclischen Azepandions **199**

Auch die Umsetzung des vom Mannosan abgeleiteten tricyclischen Azepandions **115** mit Boc-Anhydrid unter den beschriebenen Bedingungen führte nicht nur zu dem erwarteten *N*-blockierten Derivat **203**, das in einer Ausbeute von 39 % erhalten wurde. Es wurde zudem in einer Ausbeute

von 56 % ein Produkt gebildet, dessen Struktur mittels NMR-Experimenten als die des α,β-ungesättigten Lactams **204** gesichert wurde.

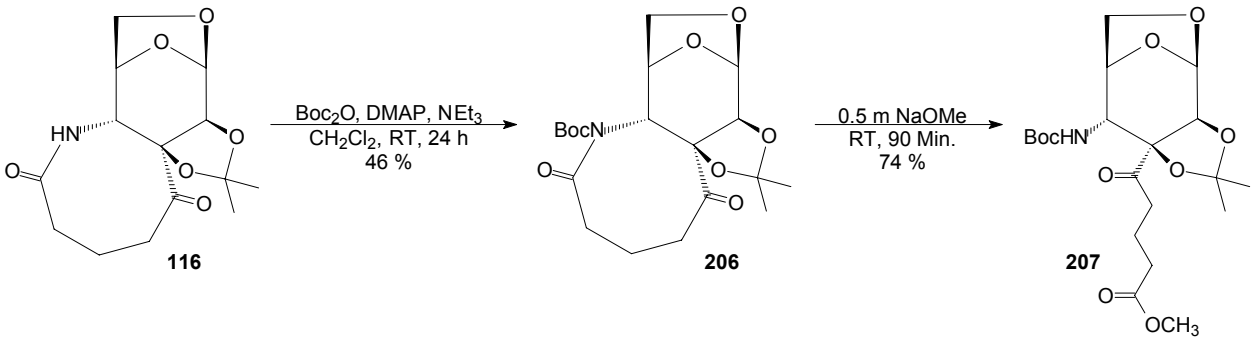
Bei der Betrachtung des ^{13}C-NMR-Spektrums dieser Verbindung fällt zunächst auf, dass sowohl das Signal der Ketogruppe als auch die Signale der beiden Methylengruppen des ursprünglichen Imidsystems fehlen. Stattdessen erscheint das neue tertiäre Signal der reduzierten Carbonylgruppe bei 76.26 ppm sowie zwei vinylische Signale bei 143.93 und 126.51 ppm. Die zugehörigen Protonensignale finden sich in charakteristisch tiefem Feld bei 6.30 und 6.04 ppm. Diese ersten Anhaltspunkte wurden durch vollständige Zuordnung der ^{1}H- und ^{13}C-Signale und deren Sicherung mit Hilfe eines HMBC-Experiments überprüft und bestätigt.
Die Konfiguration des diastereoselektiv entstehenden chiralen Zentrums konnte mit Hilfe der NMR-spektroskopischen Experimente nicht ermittelt werden und eine Röntgenstrukturanalyse war aufgrund des nicht-kristallinen Zustands von **204** nicht möglich. Es ist aber anzunehmen, dass sich die (*R*)-Konfiguration bildet, da diese eine geringere Wechselwirkung der Boc-Gruppe mit dem Isopropylidenacetal gewährleistet.



Schema 77 „Boc-Schützung“ und alkalische Spaltung des Azepandions **115**

Diese Umsetzung des Azepandions **115** wurde mehrfach durchgeführt, und es zeigte sich, dass die Anteile der beiden Produkte variieren. Es ließ sich jedoch keine reproduzierbare Abhängigkeit der Produktbildung von Faktoren wie Reaktionsdauer oder Menge der an der Reaktion beteiligten Reagenzien ableiten. Vielmehr scheint der Verlauf der Reaktion von der Reinheit des verwendeten Dichlormethans abhängig zu sein. So gelang es in sehr sauberem und trockenem Dichlormethan, die Bildung des ungesättigten Lactams fast vollständig zu unterdrücken und das einfache *N*-Boc-geschützte Derivat **203** in einer Ausbeute von 77 % zu erhalten. Eine vollständige Umsetzung zur ungesättigten Verbindung **204**, deren neue Funktionen eine selektive Darstellung erstrebenswert machen, konnte dagegen nicht erreicht werden.
Die alkalische Spaltung der Lactamfunktion[153,155] von **203** erfolgte schnell in 0.5 molarer Natriummethanolat-Lösung und lieferte in nahezu quantitativer Ausbeute den *dehydro*-verzweigten Zucker **205**.

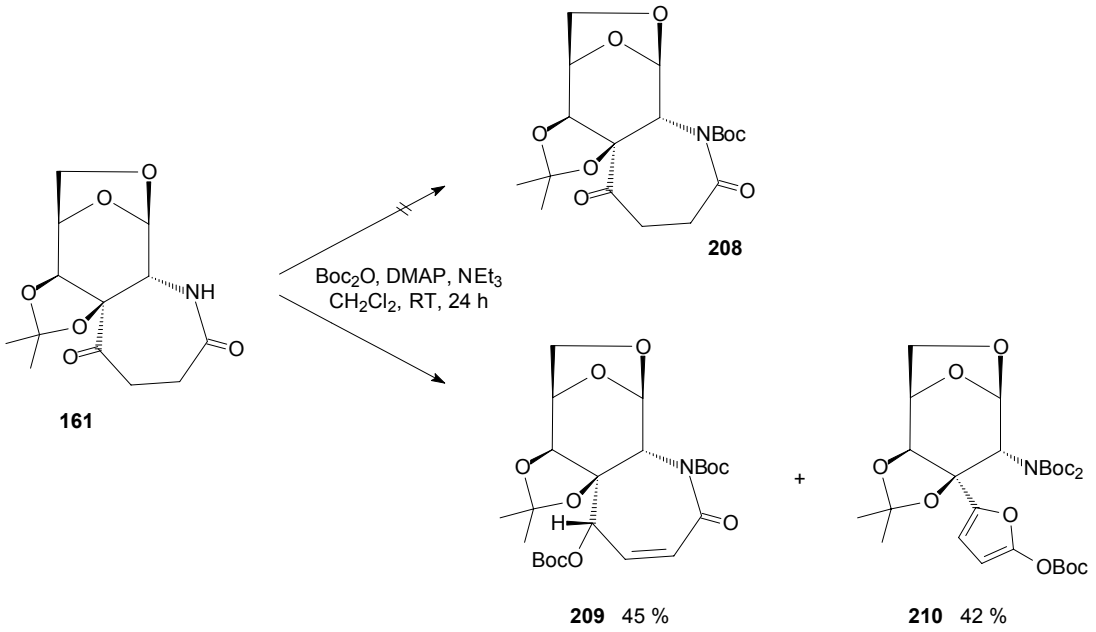
Die Umsetzung des entsprechenden Azocandions **116** mit Boc-Anhydrid unter entsprechenden Bedingungen lieferte in mäßiger Ausbeute (46 %) das Boc-geschützte Lactam **206**. Die dünnschichtchromatographische Verfolgung der Reaktion zeigte die Bildung eines weiteren Produkts an, jedoch konnte dieses aufgrund von Zersetzung unter den säulenchromatographischen Bedingungen nicht isoliert werden. Die Spaltung der Lactamfunktion von **206** in 0.5 molarer Natriummethanolat-Lösung verlief nicht ganz so reibungslos wie für **205**, es wurde ein langsamerer Umsatz beobachtet, wobei nach einiger Zeit zudem die Zersetzung des Produkts erfolgte. Eine Reaktionszeit von 90 Minuten wurde als Kompromiss zwischen Umsatz und Zersetzung gefunden und der *dehydro*-verzweigte Zucker **207** in einer Ausbeute von 74 % erhalten.



116 206 207

Schema 78 Boc-Schützung und alkalische Spaltung des Azocandions **116**

Die "Boc-Schützung" des vom Galactosan abgeleiteten Azepandions **161** verlief erneut überraschend. Es wurden auch hier zwei Produkte erhalten, von denen jedoch keines als das erwartete Boc-geschützte Lactam **208** identifiziert werden konnte. Vielmehr wurde auch hier, in einer Ausbeute von 45 %, das an der Ketofunktion reduzierte und α,β-ungesättigte Lactam **209** erhalten. Die mittels NMR-Experimenten aufgeklärte Struktur konnte mit einer Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden, die zudem die Bestimmung der Konfiguration des neuen, diastereoselektiv gebildeten stereogenen Zentrums ermöglichte (Abbildung 4). Die NMR-spektroskopische Untersuchung des zweiten Produkts, das in einer Ausbeute von 42 % erhalten wurde, zeigte, dass es sich hier um das Furan **210** handelte. Die Bildung dieser Furan-Struktur wurde bereits bei der Umsetzung des Spirocyclus **199** mit Boc-Anhydrid beoachtet (Schema 76).



Schema 79 „Boc-Schützung" des Azepandions **161**

Diese Ergebnisse wurden in einem Reaktionsansatz erzielt, der absichtlich in nicht gereinigtem Dichlormethan durchgeführt wurde. Jedoch konnte auch bei Verwendung von reinem und sehr trockenem Lösungsmittel die Bildung dieser Produkte nicht dahingehend beeinflusst werden, dass sich das einfach *N*-Boc-geschützte Azepandion **208** erhalten ließ. Es gelang jedoch, in einem Ansatz die vollständige Umsetzung zum α,β-ungesättigten Lactam **209** (69 %) zu erreichen, wobei jedoch auch hier keine Reproduzierbarkeit der Reaktionsbedingungen offensichtlich wurde.

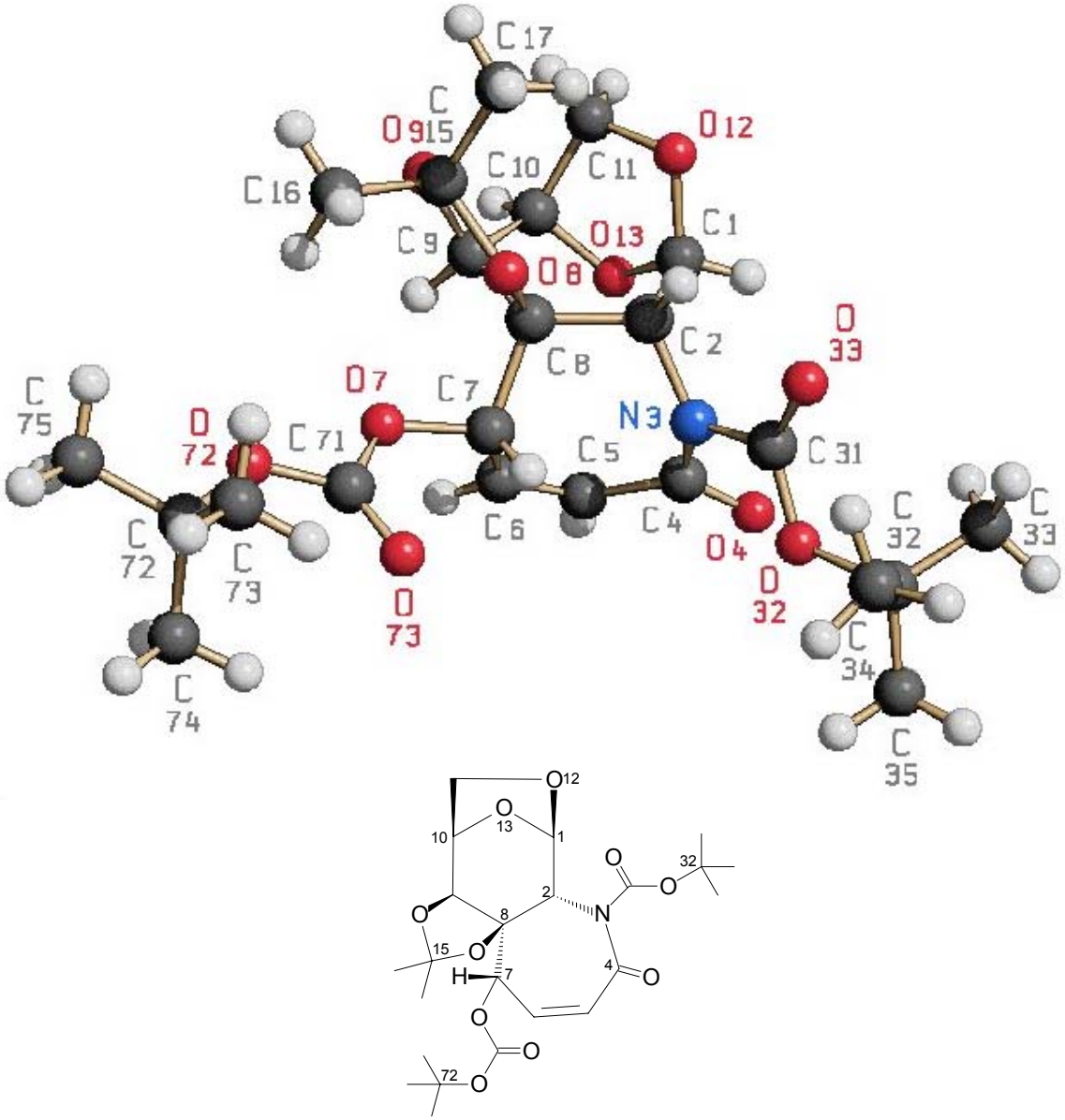


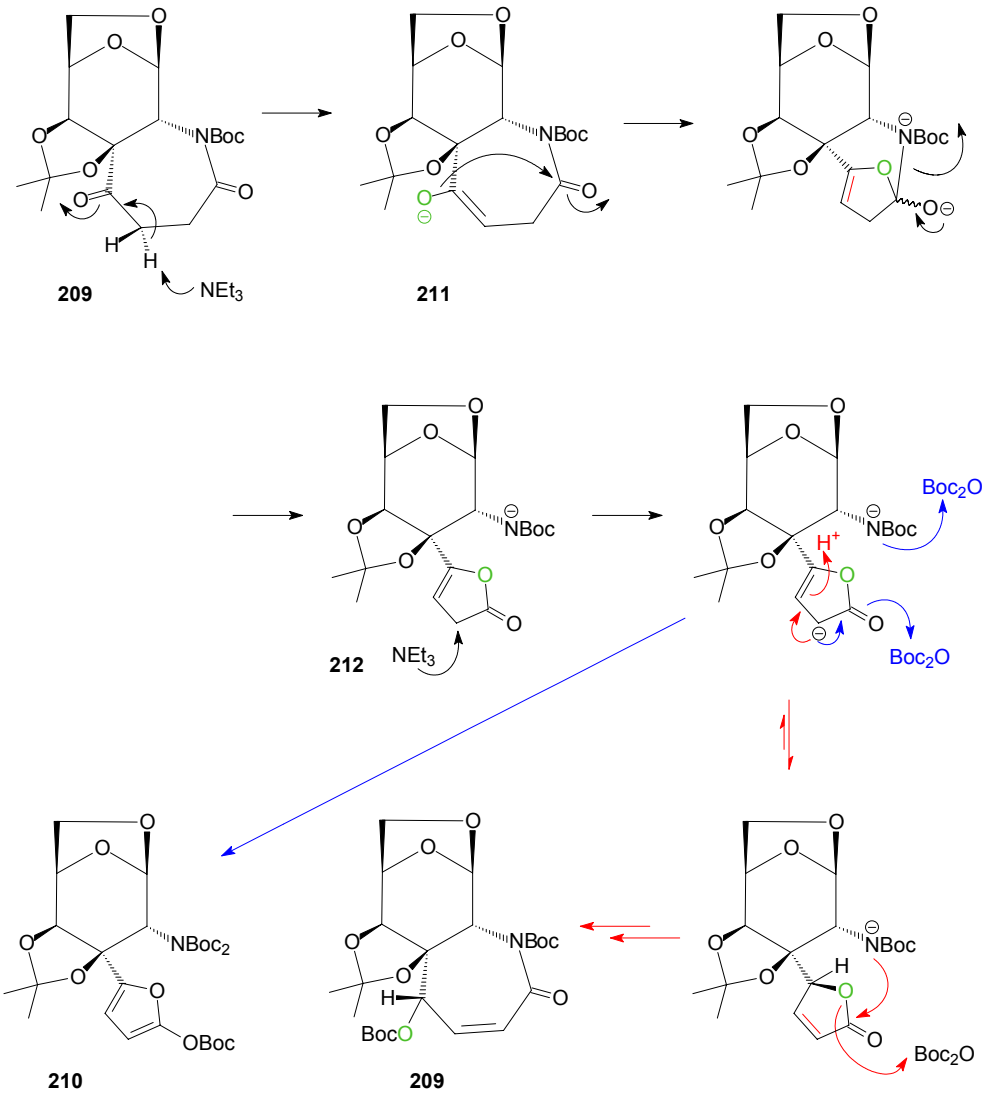
Abbildung 4 Röntgenstrukturanalyse des α,β-ungesättigten Lactams **209** (Schakal)

Mit Schwierigkeiten verbunden war die Umsetzung des entsprechenden Azocandions **162** unter den geschilderten Bedingungen. Auch bei vermehrter Zugabe von Boc-Anyhdrid wurde ein nur mäßiger Umsatz des freien Lactams beoachtet, wobei sich offensichtlich nur ein Produkt bildete. Dieses zersetzte sich jedoch im Laufe der säulenchromatographischen Isolierung und konnte daher nicht identifiziert werden.

Bei den Überlegungen zu einem Mechanismus, der die Bildung dieser unerwarteten Strukturen erklären kann, gibt zunächst die Lage der Doppelbindung in den α,β-ungesättigten Lactamen **204** und **209** Rätsel auf, denn formal hat hier neben der Boc-Schützung der Lactamfunktion eine Hydridverschiebung von einer Methylengruppe auf das Kohlenstoffatom der Ketofunktion stattgefunden.

Erster Ansatzpunkt ist die Bildung des Enols **211** infolge Deprotonierung der CH-aciden Position in α-Stellung zur Ketofunktion durch die Base Triethylamin (Schema 80). Dieses wird hier zwar nicht direkt beobachtet, jedoch konnte es im Fall anderer Systeme isoliert werden (siehe Schema 76). Von diesem ausgehend ist ein nucleophiler Angriff der Enol-Hydroxygruppe auf die verbleibende Amid-Carbonylfunktion denkbar, der durch anschließende Rückbildung der Carbonylgruppe unter Austritt der Aminofunktion aus der tetraedrischen Zwischenstufe zu dem Furan-2-on **212** führt. Der Austritt der Enol-Hydroxyfunktion an dieser Stelle ist ebenso denkbar und führt zurück zur Vorstufe. Das Furan-2-on 212 stellt die tautomere und stabilere Form des entsprechenden 2-Hydroxy-furans dar, das sich jedoch unter Mitwirkung der Base Triethylamin und Acylierung der OH-Gruppe mittels Boc-Anhydrid stabilisieren lässt, was die Bildung des Furans **210** erklären kann. Von eben diesem Furan-2-on **212** ist jedoch ebenso ein weiterer Reaktionsverlauf denkbar. Die Deprotonierung in α-Stellung zu der Carbonylgruppe im furanoiden System kann zu einer Umlagerung der Doppelbindung führen, wobei die aufgrund Konjugation energetisch günstigere und von daher im Furan-2-on-System bevorzugte α,β-ungesättigte Form entsteht. Auf dieser Stufe führt ein nucleophiler Angriff der Aminofunktion mit anschließendem Austritt der ursprünglich zur Ketofunktion gehörenden Sauerstoffgruppe unter Reaktion mit Boc-Anhydrid zu dem α,β-ungesättigten Lactam **209**. Auch hier muss wie oben ebenso ein Austritt der Aminofunktion aus der tetraedrischen Zwischenstufe bedacht werden, was jedoch auch hier zur Vorstufe zurückführt.

Dieser Mechanismus ist nicht belegt, er erscheint jedoch insofern plausibel, als dass er die Bildung aller bisher beobachteten Produkte der Umsetzung von Azepan- und Azocandionen mit Boc-Anhydrid auf einem gemeinsamem Weg erklärt. Unterstützt werden diese Überlegungen auch durch die Tatsache, dass die Reinheit des Lösungsmittels, das heißt das Maß an verfügbaren Protonen, ohne die der diskutierte Mechanismus nicht erfolgen kann, eine entscheidende Rolle spielt.



Schema 80 Möglicher Bildungsmechanismus von **204**, **209** und **210**

Die Bildung der α,β-ungesättigten Azepanone **204** und **209** ist als glücklicher Zufall zu bewerten, und für die Zukunft sollten ein besseres Verständnis des Bildungsmechanismus verbunden mit der Möglichkeit einer gezielten Synthese angestrebt werden. Die Vorteile dieser Struktur gegenüber dem einfachen *N*-Boc-geschützten Azepandion sind offensichtlich: Zum einen liefert diese Struktur bereits die stereoselektiv reduzierte Ketofunktion, und zum anderen bietet die Doppelbindung zahlreiche Möglichkeiten der Funktionalisierung. Attraktiv ist in diesem Zusammenhang insbesondere die Epoxidierung der Doppelbindung und anschließende Öffnung des Oxirans. Es könnten so nicht nur Hydroxygruppen, sondern auch weitere Amino-Funktionen, Schwefelgruppen, neue Verzweigungen oder einfach Halogen-Funktionen in das Zucker-Derivat eingeführt werden.

Berechtigt ist hier der Hinweis, dass derartige Modifizierungen ebenfalls möglich wären, wenn als Bestrahlungsmaterial entweder Maleimide oder Weinsäureimide eingesetzt würden. Die Synthese von Weinsäureimiden auf dem vorgestellten Weg ist zwar prinzipiell möglich, jedoch neigen diese Systeme aufgrund der zusätzlichen Funktionalitäten im Imid unter den Bestrahlungsbedingungen verstärkt zur Fragmentierung. Und der Einsatz von Maleimiden scheiterte bisher bereits bei der Synthese der Bestrahlungsobjekte, da die Cyclisierung der Maleamidsäuren unter den erprobten Bedingungen nicht erfolgt.
Abschließend lässt sich feststellen, dass der Verwendung der heterocyclischen Bestrahlungsprodukte als Bausteine für die Synthese ungewöhnlicher Kohlenhydratstrukturen kaum Grenzen gesetzt sind und erste Schritte zur Realisierung solcher Vorhaben bereits getan wurden.

4. ZUSAMMENFASSUNG

Die Norrish-Yang-Reaktion, als Kombination der Norrish-Typ-II-Wasserstoffabstraktion und der Yang-Cyclisierung, erfährt in der organischen Chemie vielfältige Nutzungen, wobei geschickte Modifikationen dieser Reaktion ihre Anpassung an bestimmte Syntheseprobleme erlauben. Auch in der Kohlenhydratchemie bietet diese Reaktion Zugang zu interessanten, hochfunktionalisierten Strukturen. Im Anschluss an umfangreiche Untersuchungen des photochemischen Verhaltens von *N*-Glycosylimiden und 6-Imidozuckern behandelt die vorliegende Arbeit die Synthese und Photochemie 2- und 4-Imido-substituierter Kohlenhydrate. Besondere Beachtung findet hierbei der Einfluss sterischer und polarer Faktoren auf die Regioselektivität der photochemischen Transformation.
Für die Synthese zur Bestrahlung vorgesehener Edukte wird eine Methode verwendet, die ausgehend von einem primären Amin durch dessen Kondensation mit einem Dicarbonsäure-anhydrid zum Imid führt. Damit ist der synthetische Aufwand bis hin zum bestrahlungsgeeigneten Imidozucker abhängig von der Verfügbarkeit geeignet positionierter und konfigurierter Aminofunktionen, die in den meisten Fällen über die Einführung einer Azidogruppe und deren Reduktion erhalten werden. Wenige Schritte erfordern die Synthesen, wenn das Startmaterial die Aminofunktion bereits enthält, jedoch gestattet von den handelsüblichen Aminozuckern lediglich das D-Glucosamin eine wirtschaftliche Synthese im größeren Maßstab. Ausgehend von

D-Glucosamin werden mit geringem synthetischem Aufwand einige 2-Succinimido- und 2-Glutarimido-glucose-Derivate hergestellt.

Die Synthese von 2-Imido-galactose- und 4-Imido-mannose-Derivaten erfolgt jeweils auf Synthesewegen ausgehend von den analogen Glycosan-Derivaten. Aus D-Galactose bzw. D-Mannose werden in doppelter Inversion über das 2,3- bzw. 3,4-Anhydro-talosan-Derivat selektiv 2-Azido-galactosan bzw. 4-Azido-mannosan erhalten. Diese bieten durch Spaltung des intramolekularen Acetals Zugang zu den offenen 2- bzw. 4-Azido-Derivaten. Ausgehend von diesen Azidozuckern werden durch Blockierung der OH-Funktionen mit unterschiedlichen Schutzgruppen, Reduktion der Azidofunktionen und Umsetzung mit Bernsteinsäureanhydrid bzw. Glutarsäureanhydrid verschiedene 2-Imido-galactose- und 2-Imido-galactosan-Derivate sowie 4-Imido-mannose- und 4-Imido-mannosan-Derivate synthetisiert.

Die Photoreaktionen der synthetisierten Imidosaccharide verlaufen mit sehr unterschiedlichen Ergebnissen. In der Reihe der *manno*-konfigurierten 4-Imidozucker werden durch Bestrahlung der offenen Zucker komplexe Produktmischungen erhalten. Diese resultieren aus unterschiedlichen Wasserstoffabstraktionen, von denen die γ-Wasserstoffabstraktionen an der 3- sowie an der 5-Position nicht nur zu den annellierten Azepandionen bzw. Azocandionen als Cyclisierungsprodukten führt, sondern durch Fragmentierung auch ungesättigte Zuckerderivate als Eliminierungsprodukte liefert. Zusätzlich wird ein erheblicher Anteil an δ-Wasserstoffabstraktion von der prochiralen 6-Position beobachtet, deren anschließende Cyclisierung nur bei sterischer Hinderung dieser Position durch eine TBDMS-Gruppe stereoselektiv erfolgt.

Diesem äußerst unspezifischen Verlauf kann im 4-Imido-mannose-System durch den Einbau der 1,6-Anhydrobrücke entgegengewirkt werden. Diese verändert offensichtlich durch Fixierung des Pyranosesystems in der $^{1}C_{4}$-Konformation und durch Ausschluss sterischer Flexibilität die stereoelektronischen Bedingungen und räumlichen Verhältnisse dahingehend, dass ausschließlich und in sehr guten Ausbeuten die Azepandione bzw. Azocandione der Yang-Cyclisierung an der 3-Position erhalten werden.

Dieses Prinzip zur Erhöhung der Regioselektivität kann ebenso erfolgreich in der Reihe der *galacto*-konfigurierten 2-Imidozucker eingesetzt werden. Die Photoreaktionen der offenen 2-Succinimido-galactose-Derivate liefern die Azepandion-Produkte der γ-Wasserstoffabstraktion und Cyclisierung sowohl am anomeren Zentrum als auch an der 3-Position, und im Fall einer 4,6-*O*-isopropylidenierten Ausgangsverbindung werden zudem höchst unerwartete ε-Wasserstoff-abstraktionen von im Schutzgruppenmuster enthaltenen Methylgruppen beobachtet. Die

Einführung der 1,6-Anhydrobrücke bewirkt jedoch auch hier eine effektive Steuerung der Reaktion an die 3-Position.

Für die photochemische Transformation von 2-Imidozuckern ist insbesondere die Cyclisierung über das anomere Zentrum von Interesse. Eine dahingehende Steuerung der Reaktion kann für das *gluco*-konfigurierte 2-Imido-System durch Polarisierungseffekte in Form von Schutzgruppen erreicht werden. Hierbei zeigt sich, dass Esterfunktionen wie Acetylgruppen nicht nur bestrahlungsgeeignet sind, sondern in diesem Fall eine selektive Cyclisierung über das anomere Zentrum bewirken, während Silylschutzgruppen an der 3-Position die Wasserstoffabstraktion an dieses Zentrum dirigieren.

Eine Steuerung der Yang-Cyclisierung durch den Einbau von Schwefelgruppen gelingt dagegen nicht. Die Bestrahlungen von 2-Imido-thioglucosiden sind durch äußerst geringen Umsatz gekennzeichnet, und es kann keine höhere Regioselektivität als für die entsprechenden *O*-Glycoside verzeichnet werden. Auch ein regiochemischer Verlauf, wie er für eine PET-geförderte Reaktion charakteristisch ist, wird nicht beobachtet.

Von Ausnahmen abgesehen sind die Produkte dieser Photoreaktionen Zucker-annellierte Azepandione und Azocandione. Diese können als cyclische Derivate höherer Zucker betrachtet werden und bieten durch Öffnung der Lactamstruktur Zugang zu ungewöhnlichen Kohlenhydrat-strukturen wie Glycopeptid-Mimetika oder neuartigen Oligosacchariden. Mit diesem Ziel werden bei der Umsetzung einiger Azepandione unter den Bedingungen einer Boc-Schützung überraschende Ergebnisse erzielt. Neben den erwarteten Verbindungen entstehen außerdem α,β-ungesättigte Lactame als Produkte einer formalen Hydridverschiebung und ein Furan als Ergebnis der Öffnung und Kontraktion des Siebenringes.

4. SUMMARY

As a combination of the photochemically induced Norrish Type II hydrogen abstraction and the Yang cyclisation, the Norrish-Yang reaction can be applied to organic chemistry in various ways. Adaption of this reaction to specific synthetic problems is enabled by elegant modifications. In general organic chemistry as well as in carbohydrate chemistry, this photoreaction allows access to

interesting and highly functionalised structures. In addition to substantial previous studies of the photochemical behaviour of *N*-glycosylimides and 6-imido saccharide derivatives, the subject of the present work is the synthesis and photochemistry of 2- as well as 4-imido-substituted carbohydrates. In particular, attention is focussed on the influence of steric and polaric effects on the regioselectivity of these photochemical transformations.

For the syntheses of the starting compounds for irradiation, a method is applied which starts with the primary amine, the condensation of which with a dicarboxylic anhydride affords the *N*-substituted imide. Thus, the synthetic effort involved to obtain imido saccharides depends on the availability of suitably positioned and configured amino sugars. In most instances the amino functions are obtained by introduction of the corresponding azide and its reduction. Only a few synthetic steps are required if the starting material already contains the amino function. However, only D-glucosamine is a cheap enough starting material for larger scale reactions. In this manner, several *gluco*-configured 2-succinimido and 2-glutarimido derivatives are synthesised directly starting from D-glucosamine.

The syntheses of 2-imido galactose and 4-imido mannose derivatives is conducted starting from the corresponding glycosan derivatives. From D-Galactose and D-mannose 2-azido galactosan and 4-azido mannosan are synthesised by double inversion via the 2,3- and 3,4-anhydro talosan derivatives, respectively. By cleavage of the intramolecular acetal, these azido derivatives allow access also to the corresponding open 2- and 4-azido sugars. After reprotection with different protecting groups, reduction of the azido function and imide formation, several 2-imido galactose and galactosan as well as 4-imido mannose and mannosan derivatives are obtained.

The courses of the photoreactions of these imido sugars quite different. In the case of the *manno*-configured 4-imido saccharide derivatives, irradiation of the open-formed sugars yields complex product mixtures resulting from different hydrogen abstractions. γ-Hydrogen abstraction at the 3- as well as the 5-position does not only give the annelated azepanediones and azocanediones, but also unsaturated sugar derivatives are formed as fragmentation products. Additionally, a significant amount of δ-hydrogen abstraction from the 6-position is observed, with the subsequent cyclisation occuring stereoselectively only when TBDMS is used as sterically demanding protecting group for the hydroxyl function at the prochiral 6-position.

With the 4-imido mannose system, this quite unspecific course can be successfully counteracted by introduction of the 1,6-anhydro bridge, which causes fixation of the pyranose system in the $^1C_4$ conformation and retardation of steric flexibility. The altered stereoelectronic and steric

conditions in turn result in selective Norrish-Yang reactions at the mannose 3-position to give the azepanediones and azocanediones in excellent yields.

Likewise, this method for increasing the regioselectivity can be applied with 2-imido sugars. In the case of the open-formed 2-succinimido galactose derivatives, the products of γ-hydrogen abstraction from the 1- as well as the 3-position are obtained as expected. But in addition, with the 4,6-*O*-isopropylidenated starting material highly unexpected ε-hydrogen abstractions from methyl protecting groups is observed. However, effective control resulting in selective reaction at the 3-position can also be achieved here by introduction of the 1,6-anhydro bridge.

In the case of the photochemical transformation of 2-imido saccharide derivatives, the cyclisation at the anomeric centre is of special interest. In the *gluco*-configured 2-imido system, control of the reaction to effect this regioselectivity is achieved by polarisation effects in the form of protecting groups. Ester functions such as acetyl groups turned out to be suitable for irradiation and furthermore to cause the desired selective cyclisation at the anomeric centre. With silyl protecting groups however, hydrogen abstraction at the 3-position is the major reaction.

Regiochemical control of the Yang cyclisation by introduction of sulfur functions does not succeed. Irradiation reactions of 2-imido thioglucosides are characterised by extremely low conversion, and no higher regioselectivity can be registered as for the corresponding *O*-glycosides. Likewise, a regiochemical course as typical for PET-promoted reactions is not observed.

With some exceptions, the products of these photoreactions are sugar-annelated azepanediones and azocanediones, which form cyclic derivatives of higher sugars. The opening of the lactam function allows access to unusual carbohydrate structures such as glycopeptide mimetics and unusual oligosaccharides. To this end, the Boc-protection of some sugar-annelated lactams is attempted and leads to quite surprising results. Not only the expected Boc-protected derivatives are obtained, but also α,β-unsaturated azepanones as the products of a formal hydride displacement as well as a furan derivative as the product of the opening and contraction of the seven-membered ring are formed.

5. EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Methoden

Alle Reaktionen der vorliegenden Arbeit wurden dünnschichtchromatographisch auf Kieselgelfolien (DC-Alufolien, Kieselgel 60 F_{254}, Merck) verfolgt. Die Detektion erfolgte durch Besprühen mit 10%-iger ethanolischer Schwefelsäure und anschließende Wärmebehandlung. Gegebenenfalls wurde vorhergehend unter UV-Licht detektiert.

Säulenchromatographische Trennungen wurden mit den jeweils angegebenen Laufmitteln nach der Flashtechnik an Kieselgel (Kieselgel 60, 230-400 mesh, Korngröße 40-63 μm, Merck oder ICS) durchgeführt.

Die Bestrahlungen wurden in handelsüblichem trockenem Acetonitril (Fluka) durchgeführt, das durch 30 minütiges Einleiten von Argon im Ultraschallbad entgast wurde. Als UV-Quelle diente eine 60 Watt Niederdruck-Quecksilberdampflampe der Firma Heraeus (λ = 254 nm). Der 35 cm lange Photoreaktor hat einen Durchmesser von 4.5 cm und besteht aus Quarzglas. Durch Wasserkühlung des Reaktors wird eine Reaktionstemperatur von 18 °C gehalten.

^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren wurden an den Bruker Spektrometern AMX-400 und DRX-500 bei 300 K aufgenommen. Chemische Verschiebungen sind auf das jeweilige Lösungsmittel bezogen. Die eindeutige Zuordnung der Signale erfolgte mit Hilfe von ^{1}H^{1}H-COSY- und ^{1}H^{13}C-COSY- bzw. HMQC-Experimenten, und sofern erforderlich, HMBC- sowie NOESY-Messungen.

Schmelzpunkte wurden an einem apotec-Schmelzpunktbestimmungsgerät gemessen und sind unkorrigiert.

Drehwerte wurden an einem Perkin-Elmer Polarimeter 341 (Natrium-D-Linie 589 nm, Küvettenlänge 10 cm) gemessen und sind in Einheiten von 10^{-1} deg cm^2 g^{-1} angegeben.

Die Elementaranalysen wurden in der mikroanalytischen Abteilung des Instituts für Organische Chemie der Universität Hamburg durchgeführt.

Allgemeine Arbeitsvorschriften

AAV 1: Isopropylidenierung

Das zu schützende Diol (50.0 mmol) wird in Aceton (200 mL) und 2,2-Dimethoxypropan (50 mL) gelöst und mit katalytischen Mengen *para*-Toluolsulfonsäure versetzt. Nach drei- bis siebenstündigem Rühren bei 60 °C wird die Reaktion durch Zugabe von Triethylamin abgebrochen und eingeengt. Der Rückstand wird in Dichlormethan oder Diethylether aufgenommen und mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser neutral gewaschen. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt.

AAV 2: Silylierung mit TBDMS-Triflat

Die zu schützende Verbindung (10.0 mmol) wird in trockenem Pyridin (50 mL) gelöst und bei 0 °C unter intensivem Rühren mit *tert*-Butyldimethylsilyltrifluormethansulfonat (4.6 mL, 20.0 mmol pro zu schützende OH-Gruppe) versetzt. Anschließend wird die Eiskühlung entfernt und ein bis zwei Tage bei RT gerührt. Nach Entfernen des Pyridins im Vakuum und dreimaliger Codestillation mit Toluol wird der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und gründlich mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen. Trocknung über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum liefern das Rohprodukt, das säulenchromatographisch gereinigt wird.

AAV 3: Katalytische Hydrierung von Aziden

Das Azid (20.0 mmol) wird in einem Gemisch aus trockenem Ethylacetat (100 mL) und trockenem Methanol (25 mL) gelöst und mit Pd/C (10 %-ig) 48 Stunden unter leichtem Wasserstoffüberdruck gerührt. Nach Filtration der Reaktionslösung über Celite und Entfernen der Lösungsmittel im Vakuum wird das Amin erhalten, das im Allgemeinen ohne weitere Reinigung für den weiteren Syntheseverlauf verwendet wird.

AAV 4: Imid-Synthese

Das Amin (10.0 mmol), Bernsteinsäureanhydrid (10.00 g, 100.0 mmol) bzw. Glutarsäureanhydrid (11.4 g, 100.0 mmol) und *N*-Ethyldiisopropylamin (1.7 mL, 10.0 mmol) werden in trockenem Dichlormethan (100 mL) suspendiert und 48 Stunden bei RT gerührt. Nach Zugabe von Methanol

(5 mL) wird bis zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wird in trockenem Pyridin (30 mL) und Essigsäureanhydrid (30 mL) gelöst und für die jeweils angegebene Dauer bei der jeweils angegebenen Temperatur gerührt. Anschließend wird im Vakuum eingeengt und dreimal mit Toluol codestilliert. Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen, mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert und mit Wasser gewaschen. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird das Rohprodukt erhalten, das wie jeweils angegeben gereinigt wird.

AAV 5: Bestrahlung

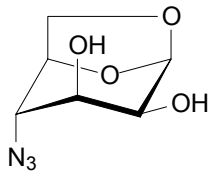
Der Imidozucker (0.3 - 1.0 g) wird in trockenem, entgastem Acetonitril (200 mL) gelöst und unter Argonatmosphäre bei 18 °C für die jeweils angegebene Dauer bestrahlt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum werden die Bestrahlungsprodukte säulenchromatographisch getrennt und gereinigt.

AAV 6: Boc-Schützung

Das ungeschützte Lactam (1.0 mmol) wird in absolutem Dichlormethan (50 mL) gelöst und mit 4-Dimethylaminopyridin (123.7 mg, 1.0 mmol), Triethylamin (0.14 mL, 1.0 mmol) sowie Di-*tert*-butyldicarbonat (877.1 mg, 4.0 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur gerührt, bis dünnschichtchromatographisch kein weiterer Umsatz mehr detektierbar ist. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck erfolgt direkt die säulenchromatographische Reinigung des Produkts bzw. Trennung der Produkte.

1,6-Anhydro-4-azido-4-desoxy-β-D-mannopyranose (72)

8.50 g (58.97 mmol) 1,6;3,4-Dianhydro-β-D-talopyranose (**71**) werden in 250 mL Ethanol und 50 mL Wasser gelöst und mit 40.00 g Natriumazid sowie 40.00 g Ammoniumchlorid vermengt. Nach achtstündigem Rühren bei 140 °C wird abgekühlt und unter vermindertem Druck bis zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wird fünfmal mit je 150 mL Ethylacetat extrahiert und die vereinigten organischen Phasen anschließend mit Wasser gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und Filtration über Kieselgel mit Toluol/Aceton 1:2 werden 9.82 g (52.47 mmol, 89 %) **72** als weißer Feststoff erhalten, der ohne weitere Reinigung für die folgenden Umsetzungen verwendet wird:



Berechnet für $C_6H_9N_3O_4$ (187.16 g/mol):
C: 38.51; H: 4.85; N: 22.45.
Gefunden: C: 38.71; H: 4.90; N: 22.37.

$[\alpha]_D^{20}$ = -197.3° (*c* 1.0, MeOH)

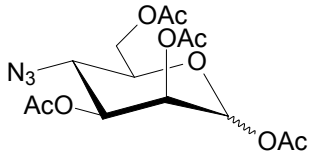
Smp. 59-60 °C

^{1}H-NMR (d_6-DMSO, 400.14 MHz): δ 4.41 (s, 1 H, H-1), 4.26 (d, 1 H, $J_{3,OH}$ 3.56 Hz, 3-OH), 4.03 (d, 1 H, $J_{2,OH}$ 7.89 Hz, 2-OH), 3.79 (dd, 1 H, $J_{4,5}$ 1.02 Hz, $J_{5,6b}$ 5.85 Hz, H-5), 3.31 (d, 1 H, $J_{6a,6b}$ 7.12 Hz, H-6a), 2.97 (s, 1 H, H-3), 2.84-2.77 (m, 2 H, H-4, H-6b), 2.60 (s, 1 H, H-2).

^{13}C-NMR (d_6-DMSO, 100.62 MHz): δ 101.95 (C-1), 73.89 (C-5), 68.83 (C-3), 66.65 (C-2), 65.36 (C-6), 63.26 (C-4).

1,2,3,6-Tetra-*O*-acetyl-4-azido-4-desoxy-α-D-mannopyranose (84)

12.30 g (45.68 mmol) 2,3-Di-*O*-acetyl-1,6-anhydro-4-azido-4-desoxy-β-D-mannopyranose (**83**) werden in 100 mL Essigsäureanhydrid gelöst und mit 10 mL Trifluoressigsäure versetzt. Nach zweitägigem Rühren bei RT wird die Lösung im Vakuum eingeengt und mit Toluol codestilliert bis kein essigsaurer Geruch mehr wahrzunehmen ist. Säulenchromatographische Reinigung mit Petrolether/Ethylacetat 10:1 liefert 13.98 g (37.45 mmol, 82 %) des Anomerengemisches (α/β ≈ 4:1) **84** als zähen farblosen Sirup:



Berechnet für $C_{14}H_{19}N_3O_9$ (373.32 g/mol):
C: 45.04; H: 5.13; N: 11.26.
Gefunden: C: 44.89; H: 5.00; N: 10.97.

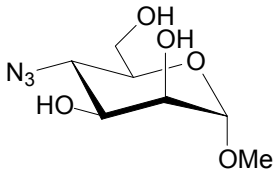
84α:

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400.14 MHz): δ 6.06 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 1.53 Hz, H-1), 5.27 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.56 Hz, $J_{3,4}$ 10.18 Hz, H-3), 5.23 (dd, 1 H, H-2), 4.35 – 4.31 (m, 2 H, H-6a, H-6b), 3.90 (t, 1 H, $J_{4,5}$ 10.09 Hz, H-4), 3.81 (ddd, 1 H, $J_{5,6a}$ 2.54 Hz, $J_{5,6b}$ 4.06 Hz, H-5), 2.18, 2.16, 2.13, 2.09 (je s, je 3 H, -CH_3, Acetyl).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ 170.93,170.04, 169.94, 168.45 (C=O, Acetyl), 91.01 (C-1), 71.27 (C-5), 70.58 (C-3), 67.98 (C-2), 63.33 (C-6), 56.98 (C-4), 21.27, 21.16, 21.13, 21.09 (-CH_3, Acetyl).

Methyl-4-azido-4-desoxy-α-D-mannopyranosid (85)

9.75 g (26.12 mmol) **84** werden in 100 mL 0.5 molarer Natriummethanolat-Lösung gelöst und fünf Stunden bei RT gerührt. Anschließend wird Amberlite IR 120 (H^+) im Überschuß zugegeben und über Nacht unter Rückfluß gerührt. Die abgekühlte Lösung wird vom Ionenaustauscher abfiltriert und im Vakuum eingeengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung mit Petrolether/Ethylacetat 1:1 fallen 4.98 g (22.72, 87 %) **85** als weißer Feststoff an:

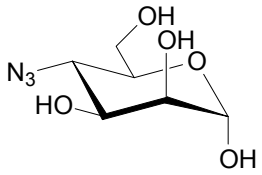


Berechnet für $C_7H_{13}N_3O_5$ (219.20 g/mol):
C: 38.36; H: 5.98; N: 19.17.
Gefunden: C: 38.56; H: 6.13; N: 19.03.
$[\alpha]_D^{20}$ = +128.8° (*c* 1.0, MeOH)
Smp. 140 °C

^{1}H-NMR (d_4-MeOH, 400.14 MHz): δ 4.56 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 1.02 Hz, H-1), 3.70-3.62 (m, 4 H, H-2, H-3, H-6a, H-6b), 3.54 (t, 1 H, $J_{3,4}$ 10.17 Hz, $J_{4,5}$ 10.17 Hz, H-4), 3.27 (s, 3 H, -OCH_3), 3.22 (m, 1 H, H-5).

^{13}C-NMR (d_4-MeOH, 100.62 MHz): δ 103.22 (C-1), 73.10 (C-5), 72.24, 71.90 (C-2, C-3), 63.27 (C-6), 61.14 (C-4), 55.72 (-OCH_3).

Die vollständig OH-freie 4-Azido-4-desoxy-D-mannopyranose (**73**), die hauptsächlich als α-Anomer vorliegt, wurde einmal zur NMR-spektroskopischen Charakterisierung isoliert:



$C_6H_{11}N_3O_5$ (205.17 g/mol)

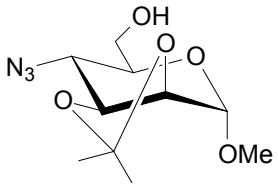
^{1}H-NMR (d_4-MeOH, 400.14 MHz): δ 2.99 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 1.53 Hz, H-1), 2.79 (dd, 1 H, $J_{4,5}$ 9.66 Hz, $J_{5,6a}$ 3.05 Hz, H-5), 3.67-3.63 (m, 3 H, H-2, H-6a, H-6b), 3.56-3.51 (m, 2 H, H-3, H-4).

^{13}C-NMR (d_4-MeOH, 100.62 MHz): δ 95.94 (C-1), 72.45, 72.23 (C-2, C-3), 71.51 (C-5), 63.00 (C-6), 60.96 (C-4).

Methyl-4-azido-4-desoxy-2,3-*O*-isopropyliden-α-D-mannopyranosid (86)

4.77 g (21.76 mmol) **85** werden nach AAV 1 umgesetzt, wobei das Verhältnis Aceton/DMP hier auf 10:1 (statt der üblichen 4:1) herabgesetzt und die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt wird.

Nach säulenchromatographischer Reinigung mit Petrolether/Ethylacetat 3:1 werden 4.23 g (16.32 mmol, 75 %) **86** als farbloser Sirup erhalten, der bei längerer kühler Lagerung kristallisiert:



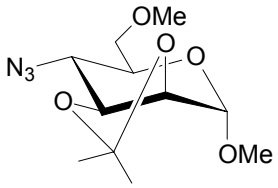
Berechnet für $C_{10}H_{17}N_3O_5$ (259.26 g/mol):
C: 46.33; H: 6.61; N: 16.21.
Gefunden: C: 46.54; H: 6.71; N: 16.05.
$[\alpha]_D^{20}$ = +25.5° (*c* 0.5, $CHCl_3$)
Smp. 46.7 – 46.9 °C

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400.14 MHz): δ 4.96 (s, 1 H, H-1), 4.23 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 5.60 Hz, $J_{3,4}$ 7.63 Hz, H-3), 4.10 (d, 1 H, H-2), 3.85 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 2.55 Hz, $J_{6a,6b}$ 12.21 Hz, H-6a), 3.76 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 4.07 Hz, H-6b), 3.58 (dd, 1 H, $J_{4,5}$ 10.68 Hz, H-4), 3.47 (ddd, 1 H, H-5), 3.38 (s, 3 H, -OCH_3), 1.56, 1.37 (je s, je 3 H, -CH_3, Isopropyliden).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ 109.00 (Isopropyliden), 97.16 (C-1), 75.72 (C-3), 73.77 (C-2), 67.05 (C-5), 60.98 (C-6), 59.41 (C-4), 54.05 (-OCH_3), 27.09, 25.15 (-CH_3, Isopropyliden).

Methyl-4-azido-4-desoxy-2,3-*O*-isopropyliden-6-*O*-methyl-α-D-mannopyranosid (88)

4.00 g (15.43 mmol) **86** werden in 100 mL DMF gelöst und bei 0 °C mit 1.1 g (ca. 1.5 Äq.) Natriumhydrid (55-60 %-ig) versetzt. Nach zweistündigem Rühren werden, ebenfalls bei 0 °C, 4.80 mL (77.15 mol, 5 Äq.) Methyliodid zugegeben. Nach Rühren über Nacht bei RT wird mit Diethylether verdünnt und mit Wasser gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels liefert säulenchromatographische Reinigung mit Petrolether/Ethylacetat 10:1 3.58 g (13.12 mmol, 85 %) **88** als farblose Flüssigkeit:



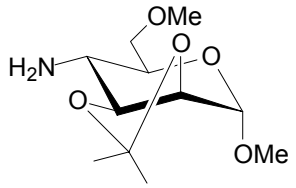
Berechnet für $C_{11}H_{19}N_3O_5$ (273.29 g/mol):
C: 48.34; H: 7.01; N: 15.38.
Gefunden: C: 48.62; H: 7.21; N: 14.84.
$[\alpha]_D^{20}$ = +26.7° (*c* 1.0, $CHCl_3$)

^{1}H-NMR (C_6D_6, 400.14 MHz): δ 4.87 (s, 1 H, H-1), 4.13 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 5.68 Hz, $J_{3,4}$ 8.20 Hz, H-3), 4.00 (d, 1 H, H-2), 3.75 (ddd, 1 H, $J_{4,5}$ 10.09 Hz, H-4), 3.45 (dt, 1 H, $J_{5,6a}$ 3.16 Hz, $J_{5,6b}$ 10.41 Hz, H-5), 3.41 (m_c, 2 H, H-6a, H-6b), 3.15, 3.04 (je s, je 3 H, -OCH_3), 1.39, 1.16 (je s, je 3 H, -CH_3, Isopropyliden).

^{13}C-NMR (C_6D_6, 100.62 MHz): δ 110.18 (Isopropyliden), 98.78 (C-1), 77.61 (C-3), 75.61 (C-2), 72.14 (C-6), 68.39 (C-5), 61.85 (C-4), 59.28, 54.77 (-O*C*H$_3$), 28.40, 26.44 (-*C*H$_3$, Isopropyliden).

Methyl-4-amino-4-desoxy-2,3-*O*-isopropyliden-6-*O*-methyl-α-D-mannopyranosid (89)

Entsprechend AAV 3 werden 3.30 g (12.07 mmol) **88** reduziert. Es werden 2.90 g (11.73 mmol, 97 %) **89** als farbloser Sirup erhalten, der ohne weitere Reinigung für den weiteren Syntheseverlauf verwendet wird:



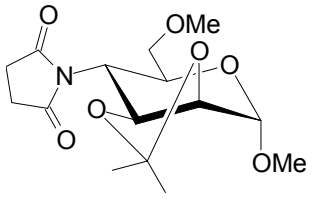
$C_{11}H_{21}NO_5$ (247.29 g/mol)

^{1}H-NMR (C_6D_6, 400.14 MHz): δ 5.00 (s, 1 H, H-1), 4.12 (d, 1 H, $J_{2,3}$ 5.67 Hz, H-2), 3.92 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 8.65 Hz, H-3), 3.60-3.52 (m, 3 H, H-5, H-6a, H-6b), 3.19, 3.16 (je s, je 3 H, -OC*H*$_3$), 3.05 (t, 1 H, $J_{4,5}$ 8.65 Hz, H-4), 1.46, 1.25 (je s, je 3 H, -C*H*$_3$, Isopropyliden).

^{13}C-NMR (C_6D_6, 100.62 MHz): δ 109.44 (Isopropyliden), 99.10 (C-1), 80.17 (C-3), 75.66 (C-2), 73.30 (C-6), 71.01 (C-5), 59.37, 54.71 (-O*C*H$_3$), 52.61 (C-4), 28.63, 26.71 (-*C*H$_3$, Isopropyliden).

Methyl-4-desoxy-2,3-*O*-isopropyliden-6-*O*-methyl-4-*N*-succinimido-α-D-mannopyranosid (90)

Gemäß AAV 4 werden 1.75 g (7.07 mmol) **89** mit Bernsteinsäureanhydrid umgesetzt, wobei die Cyclisierung nach zwanzigstündigem Rühren bei RT abgeschlossen ist. Säulenchromatographische Reinigung mit Petrolether/Ethylacetat 3:1 liefert 1.98 g (6.01 mmol, 85 %) **90** als zähen, farblosen Sirup:



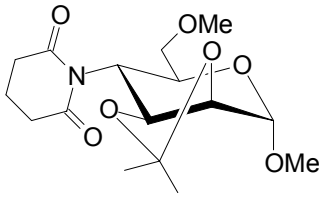
Berechnet für $C_{15}H_{23}NO_7$ (329.35 g/mol):
C: 54.70; H: 7.04; N: 4.25.
Gefunden: C: 54.32; H: 7.33; N: 4.36.
$[\alpha]_D^{20}$ = +4.1° (*c* 1.0, $CHCl_3$)

^{1}H-NMR (C_6D_6, 500.13 MHz): δ 5.27 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 5.35 Hz, $J_{3,4}$ 9.45 Hz, H-3), 5.01 (s, 1 H, H-1), 4.78 (dt, 1 H, $J_{4,5}$ 10.09 Hz, $J_{5,6a}$ 5.05 Hz, $J_{5,6b}$ 10.41 Hz, H-5), 4.63 (dd, 1 H, H-4), 4.22 (d, 1 H, H-2), 3.42 (m_c, 2 H, $J_{6a,6b}$ 14.18 Hz, H-6a, H-6b), 3.10 (s, 3 H, C-1-O-CH_3), 3.03 (s, 3 H, C-6-O-CH_3), 1.76 (s, 4 H, -CH_2-CH_2-, Succinimid), 1.71, 1.19 (je s, je 3 H, -CH_3, Isopropyliden).

^{13}C-NMR (C_6D_6, 100.62 MHz): δ 170.31 (C=O), 110.09 (Isopropyliden), 99.02 (C-1), 76.09 (C-2), 73.84 (C-6), 72.13 (C-3), 64.68 (C-5), 59.42 (C-6-O-*C*H$_3$), 54.92 (C-1-O-*C*H$_3$), 54.19 (C-4), 28.50 (-*C*H$_3$, Isopropyliden), 28.05 (-*C*H$_2$-*C*H$_2$-, Succinimid), 26.86 74 (-*C*H$_3$, Isopropyliden).

Methyl-4-desoxy-4-*N*-glutarimido-2,3-*O*-isopropyliden-6-*O*-methyl-α-D-mannopyranosid (91)

1.45 g (5.86 mmol) **89** werden entsprechend AAV 4 mit Glutarsäureanhydrid umgesetzt. Die Cyclisierungsreaktion erfordert zwanzigstündiges Rühren bei 80 °C. Nach säulenchromatographischer Reinigung mit Petrolether/Ethylacetat 5:1 nach 3:1 werden 1.67 g (4.86 mmol, 83 %) **91** als zäher, farbloser Sirup erhalten:



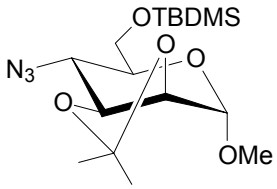
Berechnet für $C_{16}H_{25}NO_7$ (343.38 g/mol):
C: 55.97; H: 7.34; N: 4.08.
Gefunden: C: 55.37; H: 7.42; N: 3.81.
$[\alpha]_D^{20}$ = +3.3° (*c* 1.0, $CHCl_3$)

^{1}H-NMR (C_6D_6, 500.13 MHz): δ 5.30 (m_c, 2 H, $J_{3,4}$ 9.46 Hz, H-3, H-4), 5.05 (s, 1 H, H-1), 4.95 (dt, 1 H, $J_{4,5}$ 8.52 Hz, $J_{5,6a}$ 5.36 Hz, $J_{5,6b}$ 10.40 Hz, H-5), 4.29 (d, 1 H, $J_{2,3}$ 4.73 Hz, H-2), 3.47 (m_c, 2 H, $J_{6a,6b}$ 15.45 Hz, H-6a, H-6b), 3.15 (s, 3 H, (s, 3 H, C-1-O-CH_3), 3.07 (s, 3 H, C-6-O-CH_3), 2.07, 1.97 (je t, je 2 H, -CH_2-CH$_2$-CH_2-, Glutarimid), 1.72, 1.21 (je s, je 3 H, -CH_3, Isopropyliden), 1.02 (sextett, 2 H, -CH$_2$-CH_2-CH$_2$-, Glutarimid).

^{13}C-NMR (C_6D_6, 100.62 MHz): δ 173.29, 172.95 (C=O), 109.87 (Isopropyliden), 99.31 (C-1), 76.54 (C-2), 74.09 (C-6), 72.96 (C-3), 65.43 (C-5), 59.35 (C-6-O-*C*H$_3$), 54.86 (C-1-O-*C*H$_3$), 54.59 (C-4), 34.00, 33.18 (-*C*H$_2$-CH$_2$-*C*H$_2$-, Glutarimid), 28.26, 26.94 (-*C*H$_3$, Isopropyliden), 17.12 (-CH$_2$-*C*H$_2$-CH$_2$-, Glutarimid).

Methyl-4-azido-6-*O*-*tert*-butyldimethylsilyl-4-desoxy-2,3-*O*-isopropyliden-α-D-mannopyranosid (92)

3.50 g (13.50 mmol) **86** werden gemäß AAV 2 silyliert. Säulenchromatographische Reinigung mit Petrolether/Ethylacetat 10:1 liefert 4.39 g (11.75 mmol, 87 %) **92** als farblosen Sirup:



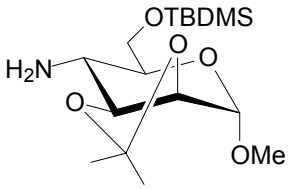
Berechnet für $C_{16}H_{31}N_3O_5Si$ (373.52 g/mol):
C: 51.45; H: 8.37; N: 11.25.
Gefunden: C: 51.37; H: 8.22; N: 11.15.
$[\alpha]_D^{20}$ = +32.6° (*c* 1.0, $CHCl_3$)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400.14 MHz): δ 4.93 (s, 1 H, H-1), 4.17 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 5.59 Hz, $J_{3,4}$ 8.65 Hz, H-3), 4.06 (d, 1 H, H-2), 3.87-3.78 (m, 2 H, H-6a,H-6b), 3.59 (dd, 1 H, $J_{4,5}$ 10.17 Hz, H-4), 3.42 (ddd, 1 H, $J_{5,6a}$ 2.04 Hz, $J_{5,6b}$ 3.56 Hz, H-5), 3.36 (s, 3 H, O-CH_3), 1.54, 1.36 (je s, je 3 H, -CH_3, Isopropyliden), 0.91 (s, 9 H, Si-C(CH_3)$_3$), 0.09, 0.08 (je s, je 3 H, Si-CH_3).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ 109.88 (Isopropyliden), 98.16 (C-1), 76.91 (C-3), 74.88 (C-2), 68.97 (C-5), 62.55 (C-6), 60.56 (C-4), 54.85 (O-*C*H_3), 28.09, 26.24 (-*C*H_3, Isopropyliden), 25.87 (Si-C(*C*H_3)$_3$), 18.28 (Si-*C*(CH$_3$)$_3$), -5.29, -5.50 (Si-*C*H_3).

Methyl-4-amino-6-*O*-*tert*-butyldimethylsilyl-4-desoxy-2,3-*O*-isopropyliden-α-D-mannopyranosid (93)

1.9 g (5.09 mmol) **92** werden gemäß AAV 3 hydriert. Es werden 1.73 g (4.99 mmol, 98 %) **93** als farbloser Sirup erhalten und ohne weitere Reinigung umgesetzt:



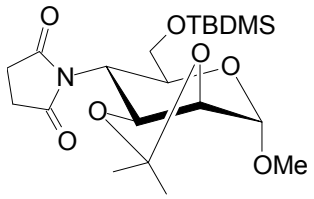
$C_{16}H_{33}NO_5Si$ (347.53 g/mol)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400.14 MHz): δ 4.91 (s, 1 H, H-1), 4.05 (d, 1 H, $J_{2,3}$ 5.60 Hz, H-2), 3.98 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 8.65 Hz, H-3), 3.89-3.80 (m, 2 H, H-6a, H-6b), 3.45-3.41 (m, 1 H, H-5), 3.38 (s, 3 H, O-CH_3), 2.96 (dd, 1 H, $J_{4,5}$ 10.17 Hz, H-4), 1.50, 1.35 (je s, je 3 H, -CH_3, Isopropyliden), 0.90 (s, 9 H, Si-C(CH_3)$_3$), 0.09, 0.08 (je s, je 3 H, Si-CH_3).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ 109.76 (Isopropyliden), 98.80 (C-1), 79.28 (C-3), 75.22 (C-2), 71.75 (C-5), 63.96 (C-6), 55.18 (O-*C*H_3), 51.15 (C-4), 28.49, 26.67 (-*C*H_3, Isopropyliden), 26.31 (Si-C(*C*H_3)$_3$), 18.70 (Si-*C*(CH$_3$)$_3$), -4.86, -4.99 (Si-*C*H_3).

Methyl-6-*O*-*tert*-butyldimethylsilyl-4-desoxy-2,3-*O*-isopropyliden-4-*N*-succinimido-α-D-mannopyranosid (94)

Entsprechend AAV 4 werden 1.3 g (3.74 mmol) **93** mit Bernsteinsäureanhydrid umgesetzt. Die Cyclisierungsreaktion wird nach vierundzwanzigstündigem Rühren bei 50 °C abgebrochen. Nach säulenchromatographischer Reinigung mit Petrolether/Ethylacetat 10:1 werden 0.82 g (1.91 mmol, 51 %) **94** als zäher, farbloser Sirup erhalten:



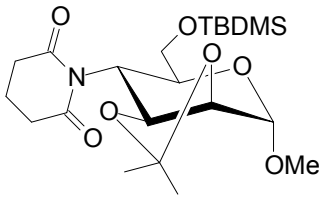
Berechnet für $C_{20}H_{35}NO_7Si$ (429.59 g/mol):
C: 55.92; H: 8.21; N: 3.26.
Gefunden: C: 56.28; H: 8.41; N: 3.63.
$[\alpha]_D^{20}$ = +4.7° (c 0.5, $CHCl_3$)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 500.13 MHz): 4.96 (s, 1 H, H-1), 4.83 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 5.35 Hz, $J_{3,4}$ 9.77 Hz, H-3), 4.33 (dt, 1 H, $J_{4,5}$ 10.09 Hz, $J_{5,6a}$ 4.09 Hz, $J_{5,6b}$ 10.09 Hz, H-5), 4.22 (t, 1 H, H-4), 4.15 (d, 1 H, H-2), 3.59 (m_c, 2 H, H-6a, H-6b), 3.40 (s, 3 H, O-C*H*$_3$), 2.67 (s_b, 4 H, -C*H*$_2$-C*H*$_2$-, Succinimid), 1.58, 1.32 (je s, je 3 H, -C*H*$_3$, Isopropyliden), 0.86 (s, 9 H, Si-C(C*H*$_3$)$_3$), 0.03, 0.01 (je s, je 3 H, Si-C*H*$_3$).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ 172.57 (C=O), 109.72 (Isopropyliden), 98.26 (C-1), 75.29 (C-2), 71.66 (C-3), 65.75 (C-5), 63.69 (C-6), 54.90 (O-*C*H_3), 52.73 (C-4), 28.04 (-*C*H_2-*C*H_2-, Succinimid), 27.72, 26.44 (-*C*H_3, Isopropyliden), 25.81 (Si-C(*C*H_3)$_3$), 18.35 (Si-*C*(CH$_3$)$_3$), -5.47, -5.50 (Si-*C*H_3).

Methyl-6-*O*-*tert*-butyldimethylsilyl-4-desoxy-4-*N*-glutarimido-2,3-*O*-isopropyliden-α-D-mannopyranosid (95)

2.93 g (8.43 mmol) **93** werden gemäß AAV 4 mit Glutarsäureanhydrid umgesetzt, wobei die Cyclisierung zweitägiges Rühren bei 80 °C erfordert. Säulenchromatographische Reinigung mit Petrolether/Ethylacetat 10:1 liefert 2.51 g (5.66 mmol, 67 %) **95** als farblosen Sirup:



Berechnet für $C_{21}H_{37}NO_7Si$ (443.61 g/mol):
C: 56.86; H: 8.41; N: 3.16.
Gefunden: C: 56.52; H: 8.42; N: 2.84.
$[\alpha]_D^{20}$ = +10.2° (*c* 1.0, $CHCl_3$)

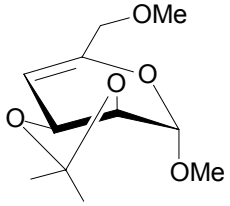
^{1}H-NMR (C_6D_6, 500.13 MHz): δ 5.33 (t, 1 H, $J_{3,4}$ 9.77 Hz, $J_{4,5}$ 9.77 Hz, H-4), 5.25 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 5.36 Hz, H-3), 5.08 (s, 1 H, H-1), 4.88 (dt, 1 H, $J_{5,6a}$ 4.1 Hz, $J_{5,6b}$ 9.77 Hz, H-5), 4.29 (d, 1 H, H-2), 3.78 (m_c, 2 H, H-6a, H-6b), 3.18 (s, 3 H, O-CH_3), 2.05, 1.94 (je t, je 2 H, -CH_2-CH_2-CH_2-, Glutarimid), 1.76, 1.22 (je s, je 3 H, -CH_3, Isopropyliden), 1.01-0.96 (m, 11 H, Si-C(CH_3)$_3$ und -CH_2-CH_2-CH_2-, Glutarimid), 0.14, 0.09 (je s, je 3 H, Si-CH_3).

^{13}C-NMR (C_6D_6, 100.62 MHz): δ 173.19, 172.43 (C=O), 109.92 (Isopropyliden), 99.42 (C-1), 76.69 (C-2), 73.19 (C-3), 68.07 (C-5), 64.24 (C-6), 54.82 (O-CH_3), 53.50 (C-4), 34.02, 33.22 (-CH_2-CH_2-CH_2-, Glutarimid), 28.19, 26.97 (-CH_3, Isopropyliden), 26.40 (Si-C(CH_3)$_3$), 18.87 (Si-C(CH_3)$_3$), 17.17 (-CH_2-CH_2-CH_2-, Glutarimid), -4.81, -4.94 (Si-CH_3).

Bestrahlung von Methyl-4-desoxy-2,3-*O*-isopropyliden-6-*O*-methyl-4-*N*-succinimido-α-D-mannopyranosid (90)

Entsprechend AAV 5 werden 1.81 g (5.49 mmol) **90** neun Stunden bestrahlt. Die Trennung und Reinigung der Produkte erfolgt durch wiederholte Säulenchromatographie (Anreicherung der Fraktionen) mit Toluol/Aceton 7:1. Neben 336.5 mg (1.02 mmol, 19 %) Edukt und 430.6 mg einer säulenchromatographisch nicht trennbaren Produktmischung, die aus **98** und wahrscheinlich dem Diastereomerengemisch **99** besteht, werden folgende Produkte isoliert:

Methyl-4-desoxy-2,3-*O*-isopropyliden-6-*O*-methyl-4-desoxy-β-L-erythro-hex-4-enopyranosid (96)

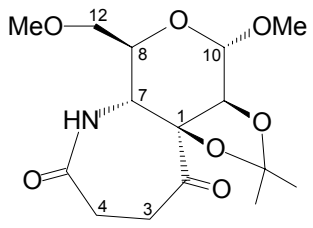


79.2 mg (0.34 mmol, 6 %), farblose Flüssigkeit
Berechnet für $C_{11}H_{18}O_5$ (230.26 g/mol):
C: 57.38; H: 7.88.
Gefunden: C: 57.27; H: 7.79.
$[\alpha]_D^{20}$ = +36.2° (*c* 0.5, $CHCl_3$)

^{1}H-NMR (C_6D_6, 500.13 MHz): δ 5.14 (d, 1 H, $J_{3,4}$ 3.56 Hz, H-4), 4.72 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 5.34 Hz, H-1), 4.47 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 6.10 Hz, H-3), 4.02 (dd, 1 H, H-2), 3.70 (dd, 2 H, $J_{6a,6b}$ 12.97 Hz, H-6a, H-6b), 3.26, 3.10 (je s, je 3 H, O-CH_3), 1.49, 1.27 (je s, je 3 H, -CH_3, Isopropyliden).

^{13}C-NMR (C_6D_6, 100.62 MHz): δ 150.79 (C-5), 109.41 (Isopropyliden), 101.14 (C-1), 99.80 (C-4), 74.21 (C-2), 71.83 (C-6), 69.57 (C-6), 58.26, 56.79 (O-CH_3), 28.75, 26.41 (-CH_3, Isopropyliden).

(1*S*,7*R*,8*R*,10*S*,11*S*)- 1,11-Isopropylidendioxy-10-methoxy-8-methoxymethyl-9-oxa-6-aza-bicyclo[5.4.0]-undecan-2,5-dion (97)



299.8 mg (0.91 mmol, 16 %), farbloser Sirup

Berechnet für $C_{15}H_{23}NO_7$ (329.35 g/mol):
C: 54.70; H: 7.04; N: 4.25.

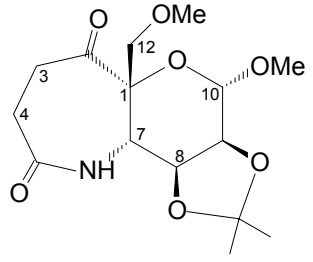
Gefunden: C: 54.75; H: 6.93; N: 4.13.

$[\alpha]_D^{20}$ = +35.7° (*c* 0.85, $CHCl_3$)

^{1}H-NMR (C_6D_6, 500.13 MHz): δ 6.40 (d, 1 H, $J_{7,NH}$ 8.39 Hz, NH), 4.95 (s, 1 H, H-11), 4.82 (s, 1 H, H-10), 3.92 (dd, 1 H, $J_{7,8}$ 4.58 Hz, H-7), 3.73 (dt, 1 H, $J_{8,12a}$ 9.62 Hz, $J_{8,12b}$ 4.58 Hz, H-8), 3.40 (m_c, 2 H, H-12a, H-12b), 3.03, 2.96 (je s, je 3 H, -O-CH_3), 2.91 (ddd, 1 H, *J* 13.99 Hz, *J* 10.94 Hz, *J* 7.89 Hz, H-4a), 2.67 (ddd, 1 H, *J* 3.56 Hz, *J* 7.89 Hz, *J* 14.50 Hz, H-3a), 2.44 (ddd, 1 H, *J* 6.62 Hz, *J* 10.94 Hz, *J* 14.50 Hz, H-3b), 2.25 (m_c, 1 H, H-4b), 1.37, 1.01 (je s, je 3 H, -CH_3, Isopropyliden).

^{13}C-NMR (C_6D_6, 100.62 MHz): δ 205.85 (C=O), 174.98 (NH-C=O), 110.62 (Isopropyliden), 101.26 (C-10), 86.04 (C-1), 74.92 (C-11), 74.13 (C-12), 67.64 (C-8), 55.62 (C-7), 59.30, 55.23 (O-*C*H_3), 36.90 (C-3), 30.79 (C-4), 27.63, 26.13 (-*C*H_3, Isopropyliden).

(1*R*,7*R*,8*S*,9*S*,10*S*)-8,9-Isopropylidendioxy-10-methoxy-1-methoxymethyl-11-oxa-6-aza-bicyclo[5.4.0]-undecan-2,5-dion (98)



429.4 mg (1.30 mmol, 24 %), farbloser Sirup

Berechnet für $C_{15}H_{23}NO_7$ (329.35 g/mol):
C: 54.70; H: 7.04; N: 4.25.

Gefunden: C: 54.57; H: 6.95; N: 4.17.

$[\alpha]_D^{20}$ = +7.0° (*c* 0.5, $CHCl_3$)

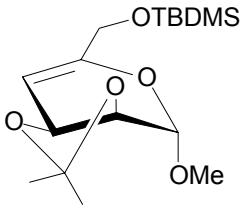
^{1}H-NMR (C_6D_6, 500.13 MHz): δ 7.44 (d, 1 H, $J_{7,NH}$ 6.61 Hz, NH), 4.95 (d, 1 H, $J_{9,10}$ 1.02 Hz, H-10), 4.55 (m_c, 2 H, H-7, H-8), 4.43 (d, 1 H, $J_{8,9}$ 7.12 Hz, H-9), 4.04 (d, 1 H, $J_{12a,12b}$ 9.41 Hz, H-12a), 3.64 (d, 1 H, H-12b), 3.55, 3.15 (je s, je 3 H, -OCH_3), 3.03 (dt, 1 H, *J* 7.88 Hz, *J* 12.21 Hz, H-4a), 2.88 (m_c, 1 H, H-3a), 2.75 (ddd, 1 H, *J* 2.29 Hz, *J* 7.63 Hz, *J* 16.28 Hz, H-3b), 2.33 (m_c, 1 H, H-4b), 1.63, 1.38 (s, 3 H, -CH_3, Isopropyliden).

^{13}C-NMR (C_6D_6, 100.62 MHz): δ 205.19 (C=O), 175.04 (NH-C=O), 109.40 (Isopropyliden), 100.84 (C-10), 82.27 (C-1), 77.58 (C-12), 73.63 (C-8), 73.19 (C-9), 59.32, 57.71 (-O*C*H$_3$), 48.55 (C-7), 39.12 (C-3), 30.01 (C-4), 26.48, 24.56 (-*C*H$_3$, Isopropyliden).

Bestrahlung von Methyl-4-desoxy-4-*N*-glutarimido-2,3-*O*-isopropyliden-6-*O*-methyl-α-D-mannopyranosid (91)

474.6 mg (1.10 mmol) **91** werden entsprechend AAV 5 sechs Stunden bestrahlt. Wiederholte Säulenchromatographie mit Toluol/Aceton 7:1 liefert neben 77.8 mg (0.18 mmol, 16 %) nicht umgesetztem Edukt folgende Produkte:

Methyl-4-desoxy-2,3-*O*-isopropyliden-6-*O*-*tert*-butyldimethylsilyl-4-desoxy-β-L-erythro-hex-4-enopyranosid (100)



23.3 mg (0.07 mmol, 6 %), farbloser Sirup

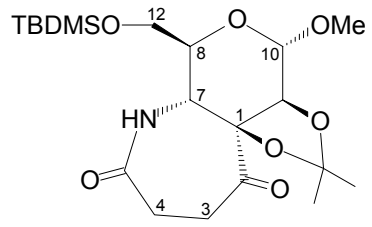
Berechnet für $C_{16}H_{30}O_5Si$ (330.50 g/mol):
C: 58.15; H: 9.15.
Gefunden: C: 58.33; H: 9.24.

$[\alpha]_D^{20}$ = +31.7° (*c* 0.5, $CHCl_3$)

^{1}H-NMR (C_6D_6, 500.13 MHz): δ 5.30 (d, 1 H, $J_{3,4}$ 3.79 Hz, H-4), 4.70 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 5.68 Hz, H-1), 4.50 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 5.99 Hz, H-3), 4.05-4.02 (m, 3 H, H-2, H-6a, H-6b), 3.29 (s, 3 H, O-CH_3), 1.50, 1.27 (je s, je 3 H, -CH_3, Isopropyliden), 0.95 (s, 9 H, Si-C(CH_3)$_3$), 0.04, 0.03 (je s, je 3 H, Si-CH_3).

^{13}C-NMR (C_6D_6, 100.62 MHz): δ 153.41 (C-5), 109.31 (Isopropyliden), 101.44 (C-1), 97.39 (C-4), 74.42 (C-2), 69.78 (C-3), 62.65 (C-6), 56.79 (O-*C*H$_3$), 28.79, 26.38 (-*C*H$_3$, Isopropyliden), 26.25 (Si-C(*C*H$_3$)$_3$), 18.73 (Si-*C*(CH$_3$)$_3$), -5.08 (Si-*C*H$_3$).

(1*S*,7*R*,8*R*,10*S*,11*S*)-8-*tert*-Butyldimethylsiloxymethyl-1,11-isopropylidendioxy-10-methoxy-9-oxa-6-aza-bicyclo[5.4.0]-undecan-2,5-dion (101)



94.5 mg (0.22 mmol, 20 %), farbloser Sirup

Berechnet für $C_{20}H_{35}NO_7Si$ (429.59 g/mol):
C: 55.92; H: 8.21; N: 3.26.

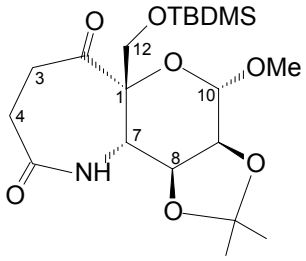
Gefunden: C: 56.07; H: 8.39; N: 3.11.

$[\alpha]_D^{20}$ = +21.2° (*c* 0.5, $CHCl_3$)

^{1}H-NMR (C_6D_6, 500.13 MHz): δ 6.28 (s_b, 1 H, NH), 4.96 (s, 1 H, H-11), 4.81 (s, 1 H, H-10), 4.00 (dd, 1 H, $J_{7,NH}$ 8.20 Hz, $J_{7,8}$ 4.41 Hz, H-7), 3.78 (dd, 1 H, $J_{8,12a}$ 4.10 Hz, $J_{12a,12b}$ 10.72 Hz, H-12a), 3.70 (dd, 1 H, $J_{8,12b}$ 5.36 Hz, H-12b), 3.60 (ddd, 1 H, H-8), 3.00 (m_c, 1 H, H-4a), 2.99 (s, 3 H, -O-CH_3), 2.66 (ddd, 1 H, *J* 3.47 Hz, *J* 7.88 Hz, *J* 14.82 Hz, H-3a), 2.45 (ddd, 1 H, *J* 6.62 Hz, *J* 11.04 Hz, *J* 14.50 Hz, H-3b), 2.27 (ddd, 1 H, *J* 6.62 Hz, *J* 10.94 Hz, *J* 14.50 Hz, H-4b), 1.38, 1.00 (je s, je 3 H, -CH_3, Isopropyliden), 0.97 (Si-C(CH_3)$_3$), 0.08, 0.05 (Si-CH_3).

^{13}C-NMR (C_6D_6, 100.62 MHz): δ 205.85 (C=O), 174.53 (NH-C=O), 110.53 (Isopropyliden), 101.37 (C-10), 86.12 (C-1), 74.89 (C-11), 68.93 (C-8), 65.25 (C-12), 55.53 (C-7), 55.14 (O-*C*H_3), 36.95 (C-3), 30.80 (C-4), 27.61 (-*C*H_3, Isopropyliden), 26.27 (Si-C(*C*H_3)$_3$), 26.09 (-*C*H_3, Isopropyliden),18.66 (Si-*C*(CH$_3$)$_3$), -5.05, -5.15 (Si-*C*H_3) .

(1*R*,7*R*,8*S*,9*S*,10*S*)-1-*tert*-Butyldimethylsiloxymethyl-8,9-isopropylidendioxy-10-methoxy-11-oxa-6-aza-bicyclo[5.4.0]-undecan-2,5-dion (102)



107.3 mg (0.25 mmol, 23 %), weißer Schaum

Berechnet für $C_{20}H_{35}NO_7Si$ (429.59 g/mol):
C: 55.92; H: 8.21; N: 3.26.

Gefunden: C: 55.99; H: 8.41; N: 3.11.

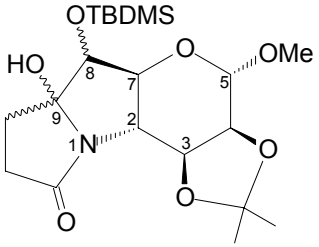
$[\alpha]_D^{20}$ = +35.6° (*c* 0.4, $CHCl_3$)

^{1}H-NMR (C_6D_6, 500.13 MHz): δ 6.07 (d, 1 H, $J_{7,NH}$ 7.88 Hz, NH), 4.69 (s, 1 H, H-10), 4.38 (dd, 1 H, $J_{7,8}$ 2.52 Hz, H-7), 4.10 (d, 1 H, $J_{12a,12b}$ 9.46 Hz, H-12a), 3.99 (dd, 1 H, $J_{8,9}$ 7.88 Hz, H-8), 3.84 (d, 1 H, H-9), 3.74 (d, 1 H, H-12b), 3.29 (s, 3 H, -O-CH_3), 2.92 (m_c, 1 H, H-4a), 2.76 (ddd, 1 H, *J* 6.94 Hz, *J* 12.30 Hz, *J* 16.40 Hz, H-3a), 2.62 (ddd, 1 H, *J* 1.89 Hz, *J* 7.88 Hz, *J* 16.39 Hz, H-3b), 1.68 (dd, 1 H, *J* 6.02 Hz, *J* 16.39 Hz, H-4b), 1.41, 1.07 (je s, je 3 H, -CH_3, Isopropyliden), 0.85 (Si-C(CH_3)$_3$), -0.01, -0.05 (Si-CH_3).

^{13}C-NMR (C_6D_6, 100.62 MHz): δ 205.34 (C=O), 173.48 (NH-C=O), 109.17 (Isopropyliden), 100.02 (C-10), 83.05 (C-1), 73.63 (C-8), 72.83 (C-9), 68.87 (C-12), 57.52 (O-*C*H_3), 47.89 (C-7), 39.45 (C-3), 30.07 (C-4), 26.19 (Si-C(*C*H_3)$_3$), 26.16, 23.99 (-*C*H_3, Isopropyliden),18.62 (Si-*C*(CH$_3$)$_3$), -5.31 (Si-*C*H_3).

(2*S*,3*S*,4*S*,5*S*,7*S*,8*S* oder *R*,9*S* oder *R*)-8-*tert*-Butyldimethylsiloxy-9-hydroxy-3,4-isopropylidendioxy-5-methoxy-6-oxa-1-aza-tricyclo[7.3.0.0^{2,7}]dodecan-12-on (103)

ein Diastereomer



92.7 mg (0.21 mmol, 19 %), farbloser Sirup

Berechnet für $C_{20}H_{35}NO_7Si$ (429.59 g/mol):
C: 55.92; H: 8.21; N: 3.26.
Gefunden: C: 55.81; H: 8.16; N: 3.04.

$[\alpha]_D^{20}$ = +9.7° (*c* 0.5, $CHCl_3$)

^{1}H-NMR (C_6D_6, 500.13 MHz): 5.36 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 9.14 Hz, $J_{3,4}$ 5.07 Hz, H-3), 5.01 (s, 1 H, H-5), 4.38 (d, 1 H, $J_{7,8}$ 7.56 Hz, H-8), 4.32 (s, 1 H, OH), 4.13 (d, 1 H, H-4), 3.53 (t, 1 H, $J_{2,7}$ 10.40 Hz, H-2), 3.37 (dd, 1 H, H-7), 3.12 (s, 3 H, O-CH_3), 2.67 (m_c, 1 H, H-11a), 2.12-1.99 (m, 2 H, H-11b, H-10a), 1.66 (m_c, 1 H, H-10b), 1.56, 1.28 (je s, je 3 H, -CH_3, Isopropyliden), 1.01 (s, 9 H, Si-C(CH_3)$_3$), 0.20, 0.19 (je s, je 3 H, Si-CH_3).

^{13}C-NMR (C_6D_6, 100.62 MHz): δ 175.29 (N-C=O), 109.64 (Isopropyliden), 101.34 (C-5), 97.57 (C-9), 82.40 (C-8), 76.91 (C-7), 75.44 (C-4), 72.35 (C-3), 58.43 (C-2), 54.83 (O-*C*H_3), 31.70, 31.27 (C-10, C-11), 28.88, 26.54 (-*C*H_3, Isopropyliden), 26.16 (Si-C(*C*H_3)$_3$), 18.56 (Si-*C*(CH$_3$)$_3$), -4.35, -4.51 (Si-*C*H_3).

Bestrahlung von Methyl-4-desoxy-4-*N*-glutarimido-2,3-*O*-isopropyliden-6-*O*-methyl-α-D-mannopyranosid (91)

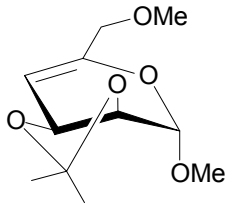
1.9 g (5.53 mmol) **91** werden acht Stunden gemäß AAV 5 bestrahlt. Wiederholte Säulenchromatographie mit Toluol/Aceton 6:1 liefert neben 365.4 mg (1.06 mmol, 19 %) wiedergewonnenem Edukt folgende Produkte:

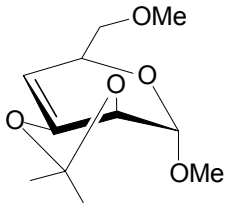
Methyl-4-desoxy-2,3-*O*-isopropyliden-6-*O*-methyl-4-desoxy-β-L-erythro-hex-4-enopyranosid (96) und

Methyl-3-desoxy-2,3-*O*-isopropyliden-6-*O*-methyl-4-desoxy-α-D-threo-hex-3-enopyranosid (104)

131.7 mg (0.57 mmol, 10 %), farbloser Sirup

Berechnet für $C_{11}H_{18}O_5$ (230.26 g/mol):
C: 57.38; H: 7.88.
Gefunden: C: 57.53; H: 8.02.





96 4 : 1 **104**

96:

^{1}H-NMR (C_6D_6, 500.13 MHz): δ 5.13 (d, 1 H, $J_{3,4}$ 3.47 Hz, H-4), 4.71 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 5.36 Hz, H-1), 4.47 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 5.67 Hz, H-3), 4.01 (t, 1 H, H-2), 3.70 (dd, 2 H, $J_{6a,6b}$ 12.93 Hz, H-6a, H-6b), 3.26, 3.10 (je s, je 3 H, O-CH_3), 1.48, 1.27 (je s, je 3 H, -CH_3, Isopropyliden).

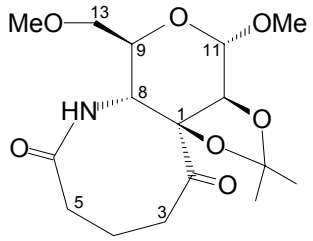
^{13}C-NMR (C_6D_6, 100.62 MHz): δ 150.78 (C-5), 109.40 (Isopropyliden), 101.12 (C-1), 99.80 (C-4), 74.20 (C-2), 71.82 (C-6), 69.56 (C-6), 58.26, 56.70 (O-*C*H_3), 28.74, 26.41 (-*C*H_3, Isopropyliden.

104:

^{1}H-NMR (C_6D_6, 500.13 MHz): δ 4.82 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 5.99 Hz, H-1), 4.07 (t, 1 H, $J_{4,5}$ 2.21 Hz, H-4), 4.57 (ddd, 1 H, $J_{5,6a}$ 4.73 Hz, $J_{5,6b}$ 6.94 Hz, H-5), 4.01 (d, 1 H, H-2), 3.25-3.17 (m, 2 H, H-6a, H-6b), 3.39, 3.08 (je s, je 3 H, O-CH_3), 1.37, 1.18 (je s, je 3 H, -CH_3, Isopropyliden).

^{13}C-NMR (C_6D_6, 100.62 MHz): δ 150.18 (C-3), 112.67 (Isopropyliden), 100.88 (C-1), 91.88 (C-4), 75.58 (C-6), 74.91 (C-2), 72.48 (C-5), 59.12, 55.94 (O-*C*H_3), 26.90, 24.83 (-*C*H_3, Isopropyliden).

(1*S*,8*R*,9*R*,11*S*,12*S*)-1,12-Isopropylidendioxy-11-methoxy-9-methoxymethyl-10-oxa-7-aza-bicyclo[6.4.0]-dodecan-2,6-dion (105)



354.8 mg (1.03 mmol, 19 %), farbloser Sirup

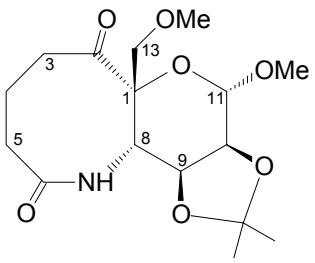
Berechnet für $C_{16}H_{25}NO_7$ (343.38 g/mol):
C: 55.97; H: 7.34; N: 4.08.
Gefunden: C: 56.13; H: 7.50; N: 4.01.

$[\alpha]_D^{20}$ = +27.6° (*c* 0.5, $CHCl_3$)

^{1}H-NMR (C_6D_6, 500.13 MHz): δ 6.36 (d, 1 H, $J_{8,NH}$ 11.03 Hz, NH), 5.07 (s, 1 H, H-12), 4.55 (s, 1 H, H-11), 4.30 (d, 1 H, H-8), 3.83 (dd, 1 H, $J_{9,13a}$ 9.15 Hz, $J_{9,13b}$ 5.68 Hz, H-9), 3.70 (dd, 1 H, $J_{13a,13b}$ 9.15 Hz, H-13a), 3.54 (dd, 1 H, H-13b), 3.17 (s, 3 H, -O-CH_3), 2.88 (dt, 1 H, *J* 3.46 Hz, *J* 13.46 Hz, H-3a), 2.80 (s, 3 H, O-CH_3), 2.34-2.24 (m, 2 H, H-5a, H-5b), 2.02 (m_c, 1 H, H-4a), 1.88 (ddd, 1 H, *J* 12.61 Hz, *J* 5.04 Hz, *J* 3.15 Hz, H-3b), 1.46 (m_c, 1 H, H-4b), 1.39, 1.03 (je s, je 3 H, -CH_3, Isopropyliden).

^{13}C-NMR (C_6D_6, 100.62 MHz): δ 208.05 (C=O), 173.81 (NH-C=O), 111.68 (Isopropyliden), 101.04 (C-11), 87.56 (C-1), 75.04 (C-13), 73.53 (C-9), 71.97 (C-12), 59.15, 55.90 (O-*C*H_3), 47.28 (C-8), 36.43 (C-3), 34.53 (C-5), 27.36, 27.34 (-*C*H_3, Isopropyliden), 25.45 (C-4).

(1*R*,8*R*,9*S*,10*S*,11*S*)-9,10-Isopropylidendioxy-11-methoxy-1-methoxymethyl-12-oxa-7-aza-bicyclo[6.4.0]-dodecan-2,6-dion (106)



344.4 mg (1.00 mmol, 18 %), weißer Feststoff

Berechnet für $C_{16}H_{25}NO_7$ (343.38 g/mol):
C: 55.97; H: 7.34; N: 4.08.
Gefunden: C: 55.89; H: 7.29; N: 3.99.

$[\alpha]_D^{20}$ = +39.2° (*c* 0.5, $CHCl_3$)

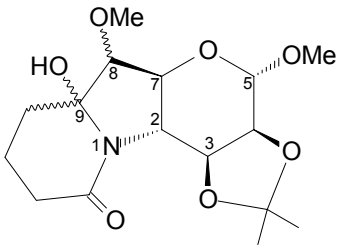
Smp. 170 - 171 °C

^{1}H-NMR (C_6D_6, 500.13 MHz): δ 6.82 (d, 1 H, $J_{8,NH}$ 11.35 Hz, NH), 4.84 (s, 1 H, H-11), 3.92-3.87 (m, 3 H, H-8, H-10, H-9), 3.82 (dd, 2 H, $J_{13a,13b}$ 11.03 Hz, H-13a, H-13b), 3.49, 3.10 (je s, je 3 H, -OCH_3), 2.28-2.00 (m, 4 H, H-3a, H-3b, H-4a, H-5a), 1.84 (dt, 1 H, *J* 2.21 Hz, *J* 12.61 Hz, H-5b), 1.38 (s, 3 H, -CH_3, Isopropyliden), 1.35 (m_c, 1 H, H-4b), 1.00 (s, 3 H, -CH_3, Isopropyliden).

^{13}C-NMR (C_6D_6, 100.62 MHz): δ 203.83 (C=O), 173.51 (NH-C=O), 109.05 (Isopropyliden), 97.47 (C-11), 88.32 (C-1), 79.02 (C-13), 73.08, 72.63 (C-10, C-9), 59.46, 55.85 (O-*C*H$_3$), 49.74 (C-8), 39.40 (C-3), 34.23 (C-5), 25.16 (-*C*H$_3$, Isopropyliden), 24.71 (C-4), 22.99 (-*C*H$_3$, Isopropyliden).

(2*R*,3*S*,4*S*, 5*S*,7*S*,8*S* oder/und *R*,9*S* oder/und *R*)-9-Hydroxy-3,4-isopropylidendioxy-5,8-dimethoxy-6-oxa-1-aza-tricyclo[7.4.0.0^{2,7}]-tridecan-13-on (107)

Zwei Diastereomere im Verhältnis ≈ 1:1



331.7 mg (0.97 mmol, 17 %), weißer Schaum

Berechnet für $C_{16}H_{25}NO_7$ (343.38 g/mol):
C: 55.97; H: 7.34; N: 4.08.
Gefunden: C: 55.83; H: 7.52; N: 4.03.

Das ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektrum des Substanzgemisches konnte trotz 2D-Experimenten nur unvollständig ausgewertet werden:

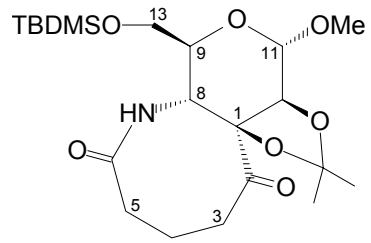
^{1}H-NMR (C_6D_6, 500.13 MHz): δ 5.16 (s, 1 H, H-5$_a$), 5.11 (s, 1 H, H-5$_b$), 4.65 (dd, 1 H, $J_{2,7}$ 10.14 Hz, $J_{7,8}$ 3.16 Hz, H-7$_a$), 4.57 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 8.83 Hz, $J_{3,4}$ 5.36 Hz, H-3$_a$), 4.46 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 8.83 Hz, $J_{3,4}$ 5.36 Hz, H-3$_b$), 4.31-4.28 (m, 2 H, H-4$_a$, H-2$_a$), 4.22 (m, 3 H, H-4$_b$, H-7$_b$, H-8$_b$), 3.85 (t, 1 H, H-2$_b$), 3.62 (d, 1 H, H-8$_a$), 3.41 (s, 3 H, $_a$OC*H*$_3$), 3.36 (s, 1 H, OH$_b$), 3.26, 3.15 (je s, je 3 H, $_b$OC*H*$_3$), 3.14 (s, 3 H, $_a$OC*H*$_3$), 3.13 (s, 1 H, OH$_a$).

^{13}C-NMR (C_6D_6, 100.62 MHz): δ 171.78 170.78 (C=O), 109.65, 108.84 (Isopropyliden), 102.96, 102.66 (C-5), 93.20, 91.55 (C-9), 80.44, 80.00 (C-3), 77.41, 77.38 (C-4), 75.23, 74.77 (C-8), 72.79, 71.66 (C-7), 60.33, 60.14 (C-2), 59.91, 58.59, 55.24, 55.10 (O-*C*H$_3$), 35.08, 32.47, 32.39, 30.24 (C-10, C-12), 28.76, 28.50, 26.71, 26.33 (-*C*H$_3$, Isopropyliden), 16.35, 16.08 (C-11).

Bestrahlung von Methyl-6-*O*-*tert*-butyldimethylsilyl-4-desoxy-4-*N*-glutarimido-2,3-*O*-isopropyliden-α-D-mannopyranosid (95)

0.70 g (1.58 mmol) **95** werden fünf Stunden nach AAV 5 bestrahlt. Die Trennung und Reinigung der Produkte erfolgt durch wiederholte Säulenchromatographie mit Toluol/Aceton 6:1. Neben 102.2 mg (0.23 mmol, 15 %) nicht umgesetztem Edukt sowie 67.6 mg (0.20 mmol, 13 %) **100** werden folgende Produkte erhalten:

(1*S*,8*R*,9*R*,11*S*,12*S*)-9-*tert*-Butyldimethylsiloxymethyl-1,12-isopropylidendioxy-11-methoxy-10-oxa-7-aza-bicyclo[6.4.0]-dodecan-2,6-dion (108)



109.3 mg (0.25 mmol, 16 %), farbloser Sirup

Berechnet für $C_{21}H_{37}NO_7Si$ (443.61 g/mol):
C: 56.86; H: 8.41; N: 3.16.

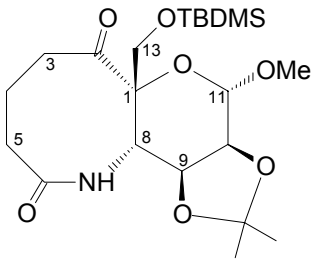
Gefunden: C: 56.95; H: 8.53; N: 3.09.

$[\alpha]_D^{20}$ = +21.4° (*c* 0.5, $CHCl_3$)

^{1}H-NMR (C_6D_6, 500.13 MHz): δ 6.36 (d, 1 H, $J_{8,NH}$ 11.35 Hz, NH), 5.12 (s, 1 H, H-12), 4.53 (d, 2 H, H-8, H-11), 3.89 (m_c, 2 H, H-13a, H-13b), 3.74 (t, 1 H, $J_{9,13a}$ 7.25 Hz, $J_{9,13b}$7.25 Hz, H-9), 2.98 (dt, 1 H, *J* 12.92 Hz, *J* 3.15 Hz, H-3a), 2.73 (s, 3 H, O-CH_3), 2.51 (dt, 1 H, *J* 12.93 Hz, *J* 2.92 Hz, H-5a), 2.43 (ddd, 1 H, *J* 12.61 Hz, *J* 5.67 Hz, *J* 3.46 Hz, H-5b), 2.08-1.99 (m, 1 H, H-4a), 1.92 (ddd, 1 H, *J* 12.61 Hz, *J* 5.36 Hz, *J* 3.47 Hz, H-3b), 1.53-1.46 (m, 1 H, H-4b), 1.39, 1.02 (je s, je 3 H, -CH_3, Isopropyliden), 0.97 (s, 9 H, Si-C(CH_3)$_3$), 0.09, 0.07 (je s, je 3 H, Si-CH_3).

^{13}C-NMR (C_6D_6, 100.62 MHz): δ 207.89 (C=O), 173.43 (NH-C=O), 111.60 (Isopropyliden), 101.07 (C-11), 87.63 (C-1), 75.83 (C-9), 72.05 (C-12), 65.78 (C-13), 55.78 (O-*C*H$_3$), 46.75 (C-8), 36.64 (C-3), 34.66 (C-5), 27.29, 27.26 (-*C*H$_3$, Isopropyliden), 26.22 (Si-C(*C*H$_3$)$_3$), 25.54 (C-4), 18.61 (Si-*C*(CH$_3$)$_3$), -4.96, -5.04 (Si-*C*H$_3$).

(1*R*,8*R*,9*S*,10*S*,11*S*)-1-*tert*-Butyldimethylsiloxymethyl-9,10-isopropylidendioxy-11-methoxy-12-oxa-7-aza-bicyclo[6.4.0]-dodecan-2,6-dion (109)



121.3 mg (0.27 mmol, 17 %), weißer Feststoff

Berechnet für $C_{21}H_{37}NO_7Si$ (443.61 g/mol):
C: 56.86; H: 8.41; N: 3.16.

Gefunden: C: 56.99; H: 8.49; N: 3.05.

$[\alpha]_D^{20}$ = +37.2° (*c* 0.5, $CHCl_3$)

Smp. 64 °C

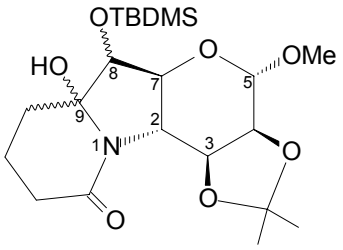
^{1}H-NMR (C_6D_6, 500.13 MHz): δ 6.79 (d, 1 H, $J_{8,NH}$ 11.67 Hz, NH), 4.81 (s, 1 H, H-11), 4.22 (d, 1 H, $J_{13a,13b}$ 11.35 Hz, H-13a), 4.01 (d, 1 H, H-13b), 3.92-3.85 (m, 3 H, H-8, H-10, H-9), 3.48 (s, 3 H, O-CH_3), 2.30 (dt, 1 H, *J* 10.41 Hz, *J* 2.84 Hz, H-3a), 2.22 (dd, 1 H, *J* 12.30 Hz, *J* 5.68 Hz, H-5a), 2.16 (m, 1 H, H-3b), 2.03 (m, 1 H, H-4a), 1.87 (m, 1 H, H-5b), 1.42-1.37 (m, 4 H, H-4b, -CH_3,

Isopropyliden), 1.00 (s, 3 H, -CH_3, Isopropyliden), 0.94 (s, 9 H, Si-C(CH_3)$_3$), 0.14, 0.10 (je s, je 3 H, Si-CH_3).

^{13}C-NMR (C_6D_6, 100.62 MHz): δ 203.97 (C=O), 173.50 (NH-C=O), 108.96 (Isopropyliden), 97.35 (C-11), 89.07 (C-1), 73.07. 72.62 (C-10, C-9), 70.63 (C-13), 55.79 (O-*C*H$_3$), 49.68 (C-8), 39.45 (C-3), 34.26 (C-5), 26.20 (Si-C(*C*H$_3$)$_3$), 25.10 (-*C*H$_3$, Isopropyliden), 24.75 (C-4), 22.95 (-*C*H$_3$, Isopropyliden),18.59 (Si-*C*(CH$_3$)$_3$), -4.64, -4.99 (Si-*C*H$_3$).

(2*S*,3*S*,4*S*, 5*S*,7*S*,8*S* oder/und *R*,9*S* oder/und *R*)-8-*tert*-Butyldimethylsiloxy-9-hydroxy-3,4-isopropylidendioxy-5-methoxy-6-oxa-1-aza-tricyclo[7.4.0.0^{2,7}]-tridecan-13-on (110)

ein Diastereomer



63.4 mg (0.14 mmol, 9 %), weißer Schaum

Berechnet für $C_{21}H_{37}NO_7Si$ (443.61 g/mol):
C: 56.86; H: 8.41; N: 3.16.
Gefunden: C: 57.01; H: 8.38; N: 2.99.

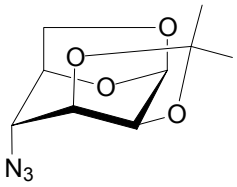
$[\alpha]_D^{20}$ = +21.8° (*c* 0.5, $CHCl_3$)

^{1}H-NMR (C_6D_6, 500.13 MHz): δ 5.09 (s, 1 H, H-5), 4.48 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 9.15 Hz, $J_{3,4}$ 5.68 Hz, H-3), 4.31 (s, 1 H, OH), 4.20 (d, 1 H, H-4), 4.11 (t, 1 H, $J_{2,7}$ 9.77 Hz, $J_{7,8}$ 9.77 Hz, H-7), 3.90 (t, 1 H, H-2), 3.49 (d, 1 H, H-8), 3.18 (s, 3 H, O-CH_3), 2.46 (dd, 1 H, *J* 6.94 Hz, *J* 17.97 Hz, H-12a), 2.18-2.08 (m, 2 H, H-12b, H-10a), 2.02 (m$_c$, 1 H, H-11a), 1.56, 1.31 (je s, je 3 H, -CH_3, Isopropyliden), 1.23 (m$_c$, 1 H, H-11b), 0.88 (s, 9 H, Si-C(CH_3)$_3$), 0.76 (dt, 1 H, *J* 4.09 Hz, *J* 13.24 Hz, H-10b), 0.15, -0.03 (je s, je 3 H, Si-CH_3).

^{13}C-NMR (C_6D_6, 100.62 MHz): δ 170.79 (N-C=O), 109.70 (Isopropyliden), 102.91 (C-5), 88.94 (C-9), 80.13 (C-3), 78.11 (C-8), 77.56 (C-4), 73.03 (C-7), 59.76 (C-2), 55.27 (O-*C*H$_3$), 35.02 (C-10), 32.50 (C-12), 28.52, 26.72 (-*C*H$_3$, Isopropyliden), 26.01 (Si-C(*C*H$_3$)$_3$), 18.21 (Si-*C*(CH$_3$)$_3$), 16.33 (C-11), -4.02, -4.46 (Si-*C*H$_3$).

1,6-Anhydro-4-azido-4-desoxy-2,3-*O*-isopropyliden-β-D-mannopyranose (111)

6.00 g (32.06 mmol) **72** werden gemäß AAV 1 geschützt. Säulenchromatographische Reinigung mit Petrolether/Ethylacetat 12:1 liefert 5.83 g (25.66 mmol, 80 %) **111** als weißen Feststoff:



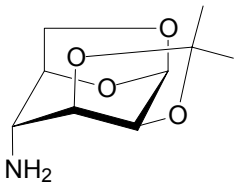
Berechnet für $C_9H_{13}N_3O_4$ (227.22 g/mol):
C: 47.57; H: 5.77; N: 18.49.
Gefunden: C: 47.97; H: 5.82; N: 18.16.
$[\alpha]_D^{20}$ = -111.7° (c 1.0, $CHCl_3$)
Smp. 49 °C

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400.14 MHz): δ 5.35 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3.1 Hz, H-1), 4.61 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 1.0 Hz, $J_{5,6b}$ 6.3 Hz, H-5), 4.23 (d, 1 H, $J_{2,3}$ 6.3 Hz, H-3), 4.05 (dd, 1 H, H-2), 4.00 (dd, 1 H, $J_{6a,6b}$ 7.2 Hz, H-6a), 3.78 (t, 1 H, H-6b), 3.62 (s, 1 H, H-4), 1.52, 1.32 (je s, je 3 H, -CH_3, Isopropyliden).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ 110.31 (Isopropyliden), 99.47 (C-1), 73.97 (C-5), 73.73 (C-3), 72.19 (C-2), 65.31 (C-6), 60.17 (C-4), 25.90, 25.81 (-CH$_3$, Isopropyliden).

4-Amino-1,6-anhydro-4-desoxy-2,3-*O*-isopropyliden-β-D-mannopyranose (112)

3.60 g (15.84 mmol) **111** werden entsprechend AAV 3 hydriert. Es werden 3.12 g (15.50 mmol, 98 %) **112** erhalten, das als hygroskopischer, farbloser Feststoff anfällt und ohne zusätzliche Reinigung für den weiteren Syntheseverlauf verwendet wird:



$C_9H_{15}NO_4$ (201.22 g/mol)

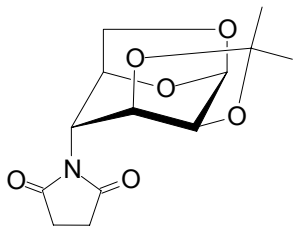
$[\alpha]_D^{20}$ = -40.3° (c 1.0, $CHCl_3$)
Smp. 77 - 79 °C

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400.14 MHz): δ 5.31 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 2.5 Hz, H-1), 4.41 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 1.0 Hz, $J_{5,6b}$ 6.6 Hz, H-5), 4.10 (d, 1 H, $J_{2,3}$ 6.1 Hz, H-3), 4.06-4.03 (m, 2 H, H-2, H-6a), 3.76 (t, 1 H, $J_{6a,6b}$ 6.6 Hz, H-6b), 3.21 (s, 1 H, H-4), 1.54, 1.31 (je s, je 3 H, -CH_3, Isopropyliden).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ 109.99 (Isopropyliden), 99.57 (C-1), 76.52 (C-5), 78.06 (C-3), 72.11 (C-2), 65.51 (C-6), 52.34 (C-4), 25.94, 25.87 (-CH$_3$, Isopropyliden).

1,6-Anhydro-4-desoxy-2,3-*O*-isopropyliden-4-*N*-succinimido-β-D-mannopyranose (113)

Entsprechend AAV 4 werden 2.51 g (12.47 mmol) **112** mit Bernsteinsäureanhydrid umgesetzt, wobei die Cyclisierungsreaktion nach zwanzigstündigem Rühren bei RT abgeschlossen ist. Nach säulenchromatographischer Reinigung mit Petrolether/Ethylacetat 3:1 werden 2.44 g (8.60 mmol, 69%) **113** als weißer Feststoff erhalten, der aus 2-Propanol kristallisiert werden kann:



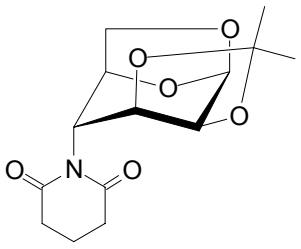
Berechnet für $C_{13}H_{17}NO_6$ (283.38 g/mol):
C: 55.12; H: 6.05; N: 4.94.
Gefunden: C: 55.20; H: 6.09; N: 4.79.
$[\alpha]_D^{20}$ = -93.5° (*c* 1.0, $CHCl_3$)
Smp. 187 - 189 °C

^{1}H-NMR (d_6-DMSO, 500.13 MHz) δ 5.40 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 2.8 Hz, H-1), 4.50 (d, 1 H, $J_{2,3}$ 6.0 Hz, H-3), 4.39 (d, 1 H, $J_{5,6b}$ 6.3 Hz, H-5), 4.35 (dd, 1 H, H-2), 4.17 (s, 1 H, H-4), 3.95 (d, 1 H, $J_{6a,6b}$ 7.1 Hz, H-6a), 3.67 (dd, 1 H, H-6b), 2.67 (s, 4 H, -CH_2-CH_2-, Succinimid), 1.48, 1.27 (je s, je 3 H, -CH_3, Isopropyliden).

^{13}C-NMR (d_6-DMSO, 100.62 MHz): δ 177.41 (C=O), 108.74 (Isopropyliden), 98.77 (C-1), 74.10 (C-5), 72.32 (C-2), 71.91 (C-3), 65.91 (C-6), 52.12 (C-4), 28.21 (-CH_2-CH_2-, Succinimid), 26.12, 26.03 (-CH_3, Isopropyliden).

1,6-Anhydro-4-desoxy-4-*N*-glutarimido-2,3-*O*-isopropyliden-β-D-mannopyranose (114)

2.00 g (9.94 mmol) **112** werden nach AAV 4 mit Glutarsäureanhydrid umgesetzt, wobei die Cyclisierungsreaktion zwanzigstündiges Rühren bei 90 °C erfordert. Säulenchromatographie mit Petrolether/Ethylacetat 3:1 liefert 1.71 g (5.75 mmol, 58 %) **114** als weißen Feststoff, der aus 2-Propanol zu weißen Nadeln kristallisiert werden kann:



Berechnet für $C_{14}H_{19}NO_6$ (297.31 g/mol):
C: 56.56; H: 6.44; N: 4.71.
Gefunden: C: 56.38; H: 6.45; N: 4.50.
$[\alpha]_D^{20}$ = -118.9° (*c* 1.5, $CHCl_3$)
Smp. 137 - 138 °C

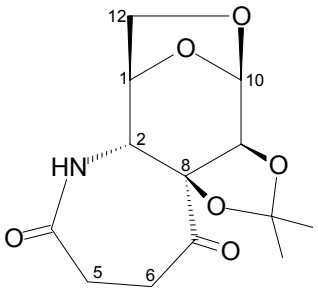
^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 500.13 MHz) δ 5.42 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3.1 Hz, H-1), 4.78 (s, 1 H, H-4), 4.51 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 6.3 Hz, H-2), 4.43 (d, 1 H, H-3), 4.26 (d, 1 H, $J_{5,6b}$ 6.3 Hz, H-5), 4.04 (d, 1 H, $J_{6a,6b}$ 6.3 Hz, H-6a), 3.72 (t, 1 H, H-6b), 2.68 (quint, 4 H, -C*H*$_2$-CH$_2$-C*H*$_2$-, Glutarimid), 1.95 (t, 2 H, -CH$_2$-C*H*$_2$-CH$_2$-, Glutarimid), 1.50, 1.27 (je s, je 3 H, -C*H*$_3$, Isopropyliden).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ 172.43 (C=O), 109.04 (Isopropyliden), 99.57 (C-1), 75.77 (C-5), 73.60 (C-3), 72.30 (C-2), 67.03 (C-6), 54.25 (C-4), 33.38 (-*C*H$_2$-CH$_2$-*C*H$_2$-, Glutarimid), 25.95, 25.85 (-*C*H$_3$, Isopropyliden), 16.86 (-CH$_2$-*C*H$_2$-CH$_2$-, Glutarimid).

Bestrahlung von 1,6-Anhydro-4-desoxy-2,3-*O*-isopropyliden-4-*N*-succinimido-β-D-mannopyranose (113)

730 mg (2.59 mmol) **113** werden entsprechend AAV 5 sieben Stunden bestrahlt. Nach säulenchromatographischer Reinigung mit Petrolether/Ethylacetat 1:1 nach 1:2 werden 623 mg (2.20 mmol, 85 %) **115** als weißer Feststoff erhalten, der aus 2-Propanol oder Methanol zu sehr feinen weißen Nadeln kristallisiert werden kann:

(1*R*,2*R*,8*S*,9*S*,10*R*)-8,9-Isopropylidendioxy-11,13-dioxa-3-aza-tricyclo[8.2.1.0^{2,8}]-tridecan-4,7-dion (115)



Berechnet für $C_{13}H_{17}NO_6$ (283.38 g/mol):
C: 55.12; H: 6.05; N: 4.94.
Gefunden: C: 55.35; H: 6.18; N: 4.70.

$[\alpha]_D^{20}$ = -47.6° (*c* 0.72, MeOH)

Smp. 265 - 269 °C

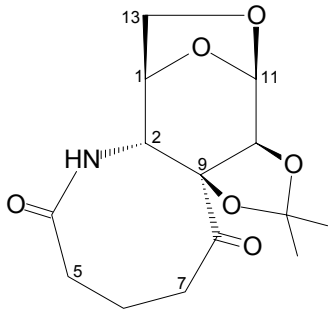
^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 500.13 MHz): δ 5.77 (d, 1 H, $J_{2,NH}$ 5.0 Hz, NH), 5.54 (d, 1 H, $J_{9,10}$ 3.8 Hz, H-10), 4.87 (d, 1 H, H-9), 4.55 (d, 1 H, $J_{1,12b}$ 6.3 Hz, H-1), 4.09-4.05 (m, 2 H, H-2, H-12a), 3.91 (dd, 1 H, $J_{12a,12b}$ 7.6 Hz, H-12b), 3.28 (m, 1 H, H-6a), 3.12 (m, 1 H, H-5a), 2.67 (m, 1 H, H-6b), 2.57 (m, 1 H, H-5b), 1.56, 1.19 (je s, je 3 H, -C*H*$_3$, Isopropyliden).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz) δ 204.77 (C=O), 173.36 (NH-C=O), 112.55 (Isopropyliden), 99.50 (C-10), 84.37 (C-8), 73.97 (C-1), 70.95 (C-9), 66.23 (C-12), 57.09 (C-2), 33.39 (C-6), 29.96 (C-5), 27.25, 26.79 (-*C*H$_3$, Isopropyliden).

Bestrahlung von 1,6-Anhydro-4-desoxy-4-*N*-glutarimido-2,3-*O*-isopropyliden-β-D-mannopyranose (114)

Gemäß AAV 5 werden 550 mg (1.86 mmol) **114** acht Stunden bestrahlt. Säulenchromatographie mit Petrolether/Ethylacetat 2:1 nach 1:2 liefert, neben 90 mg (0.30 mmol, 16 %) nicht umgesetztem Edukt, 405 mg (1.36 mmol, 73 %) **116** als weißen Feststoff, der aus 2-Propanol zu farblosen, prismatischen Kristallen kristallisiert werden kann:

(1*R*,2*R*,9*S*,10*S*,11*R*)-9,10-Isopropylidendioxy-12,14-dioxa-3-aza-tricyclo[9.2.1.0^{2,9}]-tetradecan-4,8-dion (116)



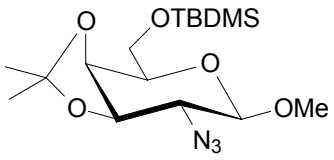
Berechnet für $C_{14}H_{19}NO_6$ (297.31 g/mol):
C: 56.56; H: 6.44; N: 4.71.
Gefunden: C: 56.56; H: 6.38; N: 4.71.
$[\alpha]_D^{20}$ = -143.6° (*c* 1.0, $CHCl_3$).
Smp. 205 - 207 °C

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 500.13 MHz): δ 5.80 (d, 1 H, $J_{2,NH}$ 5.1 Hz, NH), 5.47 (d, 1 H, $J_{10,11}$ 3.1 Hz,H-11), 4.72 (d, 1 H, H-10), 4.55 (d, 1 H, $J_{1,13b}$ 6.3 Hz, H-1), 4.21 (dd, 1 H, H-13a), 4.13 (d, H-2), 3.83 (dd, 1 H, $J_{13a,13b}$ 7.5 Hz, H-13b), 3.38 (m, 1 H, H-7a), 2.52-2.42 (m, 2 H, H-5a, H-5b), 2.26 (m, 1 H, H-7b), 2.10-1.99 (m, 2 H, H-6a, H-6b), 1.61, 1.16 (je s, je 3 H, -CH_3, Isopropyliden).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ 208.52 (C=O), 173.93 (NH-C=O), 112.41 (Isopropyliden), 99.28 (C-11), 87.75 (C-9), 75.47 (C-1), 70.96 (C-10), 64.85 (C-13), 53.01 (C-2), 36.46 (C-7), 34.39 (C-5), 27.97, 26.17 (-*C*H_3, Isopropyliden), 24.09 (C-6).

Methyl-2-azido-6-*O*-*tert*-butyldimethylsilyl-2-desoxy-3,4-*O*-isopropyliden-β-D-galactopyranosid (143)

1.7 g (6.56 mmol) Methyl-2-azido-2-desoxy-3,4-*O*-isopropyliden-β-D-galactopyranosid (**142**) werden gemäß AAV 2 silyliert. Nach säulenchromatographischer Reinigung mit Petrolether/Ethylacetat 10:1 werden 2.10 g (5.62 mmol, 86 %) **143** als weißer Feststoff erhalten:



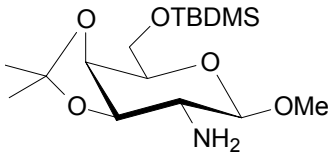
Berechnet für $C_{16}H_{31}N_3O_5Si$ (373.52 g/mol):
C: 51.45; H: 8.37; N: 11.25.
Gefunden: C: 51.85; H: 8.41; N: 10.91.
$[\alpha]_D^{20}$ = +11.6° (*c* 0.5, $CHCl_3$)
Smp. 64 °C

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400.14 MHz): δ 4.15 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 5.34 Hz, $J_{4,5}$ 2.29 Hz, H-4), 4.10 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 8.64 Hz, H-1), 3.94-3.84 (m, 3 H, H-3, H-6a, H-6b), 3.77 (ddd, 1 H, $J_{5,6a}$ 5.85 Hz, $J_{5,6b}$ 7.12 Hz, H-5), 3.55 (s, 3 H, -OCH_3), 3.37 (t, 1 H, $J_{2,3}$ 8.14 Hz, H-2), 1.54, 1.34 (je s, je 3 H, -CH_3, Isopropyliden), 0.90 (s, 9 H, Si-C(CH_3)$_3$), 0.08 (s, 6 H, Si-CH_3).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ 110.76 (Isopropyliden), 103.07 (C-1), 77.71 (C-3), 74.06 (C-5), 72.80 (C-4), 65.91 (C-2), 62.35 (C-6), 57.21 (O-CH$_3$), 28.66, 26.59 (-CH$_3$, Isopropyliden), 26.18 (Si-C(CH$_3$)$_3$), 18.64 (Si-C(CH$_3$)$_3$), -4.97, -5.10 (Si-CH$_3$).

Methyl-2-amino-6-*O*-*tert*-butyldimethylsilyl-2-desoxy-3,4-*O*-isopropyliden-β-D-galactopyranosid (144)

1.5 g (4.02 mmol) **143** werden nach AAV 3 reduziert. Von dem als farbloser Sirup anfallenden Produkt **144** werden 1.34 g (3.86 mmol, 96 %) erhalten und ohne weitere Reinigung umgesetzt:



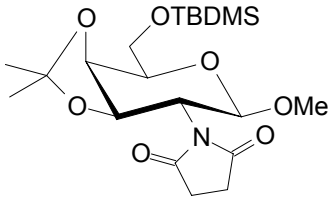
$C_{16}H_{33}NO_5Si$ (347.53 g/mol)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400.14 MHz): δ 4.13 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 5.09, $J_{4,5}$ 2.04, H-4), 4.07 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 8.65, H-1), 4.02 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 8.14, H-3), 3.93-3.79 (m, 3 H, H-5, H-6a, H-6b), 3.50 (s, 3 H, -OCH_3), 2.83 (t, 1 H, H-2), 1.48, 1.31 (je s, je 3 H, -CH_3, Isopropyliden), 0.88 (s, 9 H, Si-C(CH_3)$_3$), 0.07 (s, 6 H, Si-CH_3).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ 110.36 (Isopropyliden), 104.11 (C-1), 79.12 (C-3), 74.07 (C-5), 72.73 (C-4), 62.50 (C-6), 57.23 (-OCH3), 56.66 (C-2), 28.72, 26.75 (-CH$_3$, Isopropyliden), 26.20 (Si-C(CH$_3$)$_3$), 18.63 (Si-C(CH$_3$)$_3$), -4.96, -5.10 (Si-CH$_3$).

Methyl-6-*O*-*tert*-butyldimethylsilyl-2-desoxy-3,4-*O*-isopropyliden-2-*N*-succinimido-β-D-galactopyranosid (145)

Gemäß AAV 4 werden 0.64 g (1.84 mmol) **144** mit Bernsteinsäureanhydrid umgesetzt. Die Cyclisierungsreaktion wird nach zwanzigstündigem Rühren bei 50 °C abgebrochen. Säulenchromatographische Reinigung mit Petrolether/Ethylacetat 4:1 liefert 0.54 g (1.25 mmol, 68 %) **145** als zähen, farblosen Sirup:



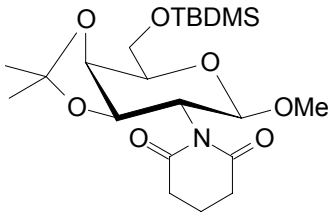
Berechnet für $C_{20}H_{35}NO_7Si$ (429.59 g/mol):
C: 55.92; H: 8.21; N: 3.26.
Gefunden: C: 55.73; H: 8.39; N: 3.24.
$[\alpha]_D^{20}$ = +2.4° (*c* 0.3, $CHCl_3$)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 500.13 MHz): δ 4.90 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 8.65 Hz, H-1), 4.69 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 9.16 Hz, $J_{3,4}$ 5.08 Hz, H-3), 4.23 (d, 1 H, H-4), 4.13 (t, 1 H, H-2), 3.95-3.85 (m, 3 H, H-5, H-6a, H-6b), 3.40 (s, 3 H, -OC*H*$_3$), 2.71 (s_b, 4 H, -*C*H$_2$-*C*H$_2$-, Succinimid), 1.58, 1.31 (je s, je 3 H, -C*H*$_3$, Isopropyliden), 0.90 (s, 9 H, Si-C(C*H*$_3$)$_3$), 0.09 (s, 6 H, Si-C*H*$_3$).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ 163.50, 162.64 (C=O), 110.63 (Isopropyliden), 98.88 (C-1), 74.10 (C-5), 73.56 (C-3), 73.36 (C-4), 62.38 (C-6), 56.77 (O-*C*H$_3$), 56.18 (C-2), 28.66 (-*C*H$_2$-*C*H$_2$-, Succinimid), 28.29, 26.81 (-*C*H$_3$, Isopropyliden), 26.17 (Si-C(*C*H$_3$)$_3$), 18.59 (Si-*C*(CH$_3$)$_3$), -4.97, -5.10 (Si-*C*H$_3$).

Methyl-6-*O*-*tert*-butyldimethylsilyl-2-desoxy-2-*N*-glutarimido-3,4-*O*-isopropyliden-β-D-galactopyranosid (146)

1.95 g (5.61 mmol) **144** werden gemäß AAV 4 mit Glutarsäureanhydrid umgesetzt. Die Cyclisierungsreaktion erfordert zweitägiges Rühren bei 80 °C. Nach zweimaliger Säulenchromatographie mit Petrolether/Ethylacetat 4:1 nach 1:2 werden 1.57 g (3.54 mmol, 63 %) **146** als farbloser Sirup erhalten:



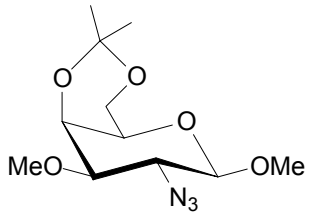
Berechnet für $C_{21}H_{37}NO_7Si$ (443.61 g/mol):
C: 56.86; H: 8.41; N: 3.16.
Gefunden: C: 56.93; H: 8.45; N: 3.09.
$[\alpha]_D^{20}$ = +9.5° (*c* 1.0, $CHCl_3$)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 500.13 MHz): δ 4.95 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 8.14 Hz, H-1), 4.78 (t, 1 H, $J_{2,3}$ 8.64 Hz, H-2), 4.22 (d, 1 H, H-3), 3.94-3.84 (m, 3 H, H-5, H-6a, H-6b), 3.66 (s, 3 H, -OCH_3), 3.38 (s, 1 H, H-4), 2.40 (m_c, 4 H, -CH_2-CH_2-CH_2-, Glutarimid), 1.94 (quint, 2 H, -CH_2-CH_2-CH_2-, Glutarimid), 1.55, 1.29 (je s, je 3 H, -CH_3, Isopropyliden), 0.88 (s, 9 H, Si-C(CH_3)$_3$), 0.08 (s, 6 H, Si-CH_3).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ 178.63 (C=O), 110.39 (Isopropyliden), 100.25 (C-1), 74.18 (C-5), 73.69 (C-3), 62.49 (C-6), 56.76, 56.43 (C-2, C-4), 52.01 (-O*C*H$_3$), 33.31 (-*C*H$_2$-CH$_2$-*C*H$_2$-, Glutarimid), 27.98, 26.82 (-*C*H$_3$, Isopropyliden), 26.16 (Si-C(*C*H$_3$)$_3$), 20.19 (-CH$_2$-*C*H$_2$-CH$_2$-, Glutarimid), 18.59 (Si-*C*(CH$_3$)$_3$), -4.99, -5.11 (Si-*C*H$_3$).

Methyl-2-azido-2-desoxy-4,6-*O*-isopropyliden-3-*O*-methyl-β-D-galactopyranosid (147)

2.00 g (7.71 mmol) Methyl-2-azido-2-desoxy-4,6-*O*-isopropyliden-β-D-galactopyranosid (**141**) werden in 75 mL trockenem DMF gelöst und bei 0 °C mit 0.55 g (ca. 1.5 Äq.) Natriumhydrid (55-60 %-ig) versetzt. Nach einer Stunde werden 2.4 mL (38.57 mmol, 5 Äq.) Methyliodid hinzugefügt. Nach Rühren über Nacht bei RT wird mit Diethylether verdünnt und mit Wasser gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Säulenchromatographie mit Petrolether/Ethylacetat 6:1 werden 1.62 g (5.93 mmol, 77 %) **147** als farbloser Sirup erhalten, der bei längerer kühler Lagerung kristallisiert:



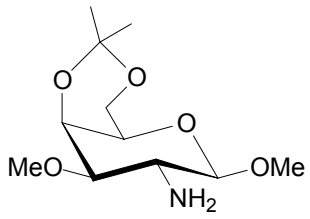
Berechnet für $C_{11}H_{19}N_3O_5$ (273.29 g/mol):
C: 48.34; H: 7.01; N: 15.38.
Gefunden: C: 48.29; H: 7.14; N: 14.47.
$[\alpha]_D^{20} = +18.3°$ (*c* 0.5, $CHCl_3$)
Smp. 47 °C

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400.14 MHz): δ 4.25 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 3.56 Hz, $J_{4,5}$ 1.02 Hz, H-4), 4.10 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 7.89 Hz, H-1), 4.07 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 2.29 Hz, $J_{6a,6b}$ 12.71 Hz, H-6a), 3.96 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 2.09 Hz, H-6b), 3.71 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10.17 Hz, H-2), 3.57, 3.47 (je s, je 3 H, O-CH_3), 3.27 (m, 1 H, H-5), 3.14 (dd, 1 H, H-3), 1.50, 1.49 (je s, je 3 H, -CH_3, Isopropyliden).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ 103.24 (C-1), 99.46 (Isopropyliden), 80.75 (C-3), 66.93 (C-5), 64.63 (C-4), 63.18 (C-6), 62.14 (C-2), 57.50, 57.35 (O-*C*H$_3$), 29.52, 19.00 (-*C*H$_3$, Isopropyliden).

Methyl-2-amino-2-desoxy-4,6-*O*-isopropyliden-3-*O*-methyl-β-D-galactopyranosid (148)

1.55 g (5.67 mmol) **147** werden gemäß AAV 3 hydriert. Es werden 1.37 g (5.54 mmol, 98 %) **148** als farbloser Sirup erhalten, der ohne Reinigung für den weiteren Syntheseverlauf verwendet wird:



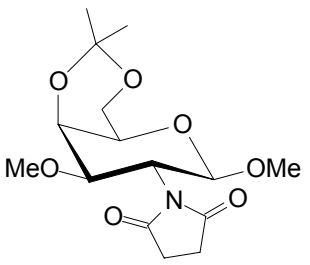
$C_{11}H_{21}NO_5$ (247.29 g/mol)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400.14 MHz): δ 4.24 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 3.56 Hz, $J_{4,5}$ 1.28 Hz, H-4), 4.10 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 2.55 Hz, $J_{6a,6b}$ 12.72 Hz, H-6a), 4.04 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 7.63 Hz, H-1), 3.97 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 1.53 Hz, H-6b), 3.53, 3.40 (je s, je 3 H, O-CH_3), 3.28 (m, 1 H, H-5), 3.18 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10.18 Hz, H-2), 3.09 (dd, 1 H, H-3), 1.47 (s, 6 H, -CH_3, Isopropyliden).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ 105.57 (C-1), 99.22 (Isopropyliden), 82.34 (C-3), 67.05 (C-5), 63.50 (C-6), 63.47 (C-4), 57.54, 56.57 (O-*C*H_3), 52.14 (C-2), 29.62, 18.98 (-*C*H_3, Isopropyliden).

Methyl-2-desoxy-4,6-*O*-isopropyliden-3-*O*-methyl-2-*N*-succinimido-β-D-galactopyranosid (149)

0.83 g (3.23 mmol) **148** werden gemäß AAV 4 mit Bernsteinsäureanhydrid umgesetzt. Die Cyclisierungsreaktion ist nach zweitägigem Rühren bei RT abgeschlossen. Nach Säulenchromatographie mit Petrolether/Ethylacetat 2:1 nach 1:2 und Kristallisation aus 2-Propanol werden 0.74 g (2.25 mmol, 70 %) **149** als farblose, sehr feine Plättchenkristalle erhalten:



Berechnet für $C_{15}H_{23}NO_7$ (329.35 g/mol):
C: 54.70; H: 7.04; N: 4.25.
Gefunden: C: 54.83; H: 6.97; N: 4.27.

$[\alpha]_D^{20} = +20.5°$ (*c* 0.5, $CHCl_3$)

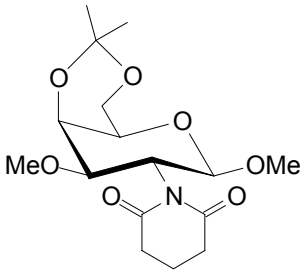
Smp. 191 – 192 °C

^{1}H-NMR (C_6D_6, 500.13 MHz): δ 5.23 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 8.65 Hz, H-1), 5.07 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10.94 Hz, H-2), 4.25 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 3.30 Hz, H-3), 3.86 - 3.82 (m, 2 H, H-4, H-6a), 3.59 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 2.29 Hz, $J_{6a,6b}$ 12.46 Hz, H-6b), 3.40, 3.15 (je s, je 3 H, O-CH_3), 2.84 (m_c, 1 H, H-5), 1.80 (s_b, 4 H, -CH_2-CH_2-, Succinimid), 1.41, 1.17 (je s, je 3 H, -CH_3, Isopropyliden).

^{13}C-NMR (C_6D_6, 100.62 MHz): δ 178.21, 176.28 (C=O), 99.01 (C-1), 98.93 (Isopropyliden), 75.09 (C-3), 67.16 (C-5), 64.33 (C-4), 63.22 (C-6), 55.40, 55.30 (O-CH$_3$), 52.87 (C-2), 29.46 (-CH$_3$, Isopropyliden), 28.24, 28.04 (-CH$_2$-CH$_2$-, Succinimid), 19.07 (-CH$_3$, Isopropyliden).

Methyl-2-desoxy-4,6-*O*-isopropyliden-2-*N*-glutarimido-3-*O*-methyl-β-D-galactopyranosid (150)

0.79 g (3.19 mmol) **148** werden entsprechend AAV 4 mit Glutarsäureanhydrid umgesetzt. Der Kondensationsschritt erfordert zwanzigstündiges Rühren bei 80 °C. Nach zweifacher Säulenchromatographie mit Petrolether/Ethylacetat 3:1 nach 1:1 werden 0.72 g (2.10 mmol, 66 %) **150** als farbloser Sirup erhalten:



Berechnet für $C_{16}H_{25}NO_7$ (343.38 g/mol):
C: 55.97; H: 7.34; N: 4.08.
Gefunden: C: 56.13; H: 7.49; N: 3.99.
$[\alpha]_D^{20}$ = +25.7° (*c* 0.5, $CHCl_3$)

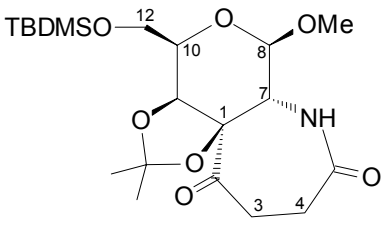
^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 500.13 MHz): δ 5.20 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 8.19 Hz, $J_{2,3}$ 11.03 Hz, H-2), 5.08 (d, 1 H, H-1), 4.33 (d, 1 H, $J_{3,4}$ 3.16 Hz, H-4), 4.13 (dd, 1 H, H-3), 4.11 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 2.21 Hz, $J_{6a,6b}$ 11.35 Hz, H-6a), 3.99 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 1.57 Hz, H-6b), 3.42 (s, 3 H, O-CH_3), 3.39 (m, 1 H, H-5), 3.29 (s, 3 H, O-CH_3), 2.70-2.62 (m, 4 H, -CH_2-CH$_2$-CH_2-, Glutarimid), 1.98-1.88 (m, 2 H, -CH$_2$-CH_2-CH$_2$-, Glutarimid), 1.53, 1.48 (je s, je 3 H, -CH_3, Isopropyliden).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ 174.31 (C=O), 100.17 (C-1), 99.28 (Isopropyliden), 75.95 (C-3), 67.14 (C-5), 64.99 (C-4), 63.48 (C-6), 56.70, 56.69 (O-CH$_3$), 52.77 (C-2), 34.41, 33.30 (-CH$_2$-CH$_2$-CH$_2$-, Glutarimid), 29.55, 19.07 (-CH$_3$, Isopropyliden), 17.67 (-CH$_2$-CH$_2$-CH$_2$-, Glutarimid).

Bestrahlung von Methyl-6-*O*-*tert*-butyldimethylsilyl-2-desoxy-3,4-*O*-isopropyliden-2-*N*-succinimido-β-D-galactopyranosid (145)

Gemäß AAV 5 werden 458.6 mg (1.07 mmol) **145** sieben Stunden bestrahlt. Säulenchromatographie mit Toluol/Aceton 10:1 liefert neben 66 mg (0.15 mmol, 14 %) nicht umgesetztem Edukt folgende Produkte:

(1*R*,7*S*,8*R*,10*R*,11*R*)-1,11-Isopropylidendioxy-10-*tert*-butyldimethylsiloxymethyl-8-methoxy-9-oxa-6-aza-bicyclo[5.4.0]-undecan-2,5-dion (151)



70.5 mg (0.16 mmol, 15 %), weißer Schaum

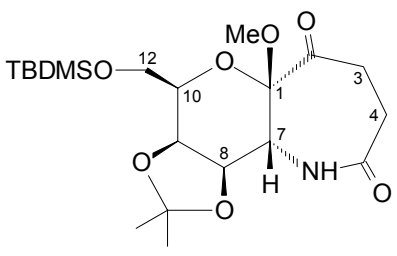
Berechnet für $C_{20}H_{35}NO_7Si$ (429.59 g/mol):
C: 55.92; H: 8.21; N: 3.26.
Gefunden: C: 56.03; H: 8.19; N: 3.20.

$[\alpha]_D^{20}$ = -3.1° (*c* 0.56, $CHCl_3$)

^{1}H-NMR (C_6D_6, 500.13 MHz): δ 5.77 (s_b, 1 H, NH), 4.30 (d, 1 H, $J_{10,11}$ 2.21 Hz, H-11), 4.14 (dt, 1 H, $J_{10,12a}$ 6.31 Hz, $J_{10,12b}$ 6.31 Hz, H-10), 3.96 (m_c, 3 H, H-8, H-12a, H-12b), 3.49 (d, 1 H, $J_{7,8}$ 8.20 Hz, H-7), 3.38 (ddd, 1 H, *J* 7.26 Hz, *J* 12.62 Hz, *J* 14.19, H-4a), 3.07 (s, 3 H, -OCH_3), 2.48-2.37 (m, 2 H, H-3a, H-3b), 2.33 (ddd, 1 H, *J* 2.21 Hz, *J* 4.73 Hz, *J* 14.19 Hz, H-4b), 1.22 (s, 3 H, -CH_3, Isopropyliden), 0.97 (s, 12 H, -CH_3, Isopropyliden; Si-C(CH_3)$_3$), 0.06, 0.05 (je s, je 3 H, Si-CH_3).

^{13}C-NMR (C_6D_6, 100.62 MHz): δ 207.94 (C=O), 173.97 (NH-C=O), 110.25 (Isopropyliden), 102.94 (C-8), 85.94 (C-1), 75.79 (C-10), 74.04 (C-11), 62.89 (C-12), 61.80 (C-7), 56.61 (O-*C*H_3), 39.20 (C-3), 30.96 (C-4), 27.93 (-*C*H_3, Isopropyliden), 26.22 (Si-C(*C*H_3)$_3$), 25.53 (-*C*H_3, Isopropyliden), 18.68 (Si-*C*(CH$_3$)$_3$), -5.00, -5.14 (Si-*C*H_3).

(1*R*,7*R*,8*R*,9*R*,10*R*)-8,9-Isopropylidendioxy-10-*tert*-butyldimethylsiloxymethyl-1-methoxy-11-oxa-6-aza-bicyclo[5.4.0]-undecan-2,5-dion (152)



147.0 mg (0.34 mmol, 32 %), weißer Feststoff

Berechnet für $C_{20}H_{35}NO_7Si$ (429.59 g/mol):
C: 55.92; H: 8.21; N: 3.26.
Gefunden: C: 55.99; H: 8.25; N: 3.30.

$[\alpha]_D^{20}$ = -6.9° (*c* 1.0, $CHCl_3$)

Smp. 64 °C

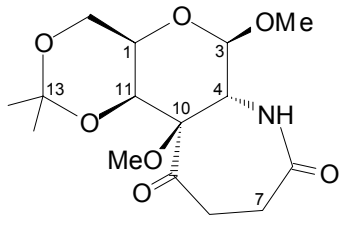
^{1}H-NMR (C_6D_6, 500.13 MHz): δ 7.50 (d, 1 H, $J_{7,NH}$ 3.78 Hz, NH), 4.51 (dd, 1 H, $J_{8,9}$ 7.25 Hz, $J_{9,10}$ 1.89 Hz, H-9), 4.26 (dd, 1 H, $J_{7,8}$ 3.15 Hz, H-8), 4.21 (dd, 1 H, $J_{10,12a}$ 5.67 Hz, $J_{12a,12b}$ 8.51 Hz, H-12a), 4.12 (t, 1 H, $J_{10,12b}$ 8.51 Hz, H-12b), 3.92 (ddd, 1 H, H-10), 3.83 (dd, 1 H, H-7), 3.11 (s, 3 H, -OCH_3), 2.54 (ddd, 1 H, *J* 7.88 Hz, *J* 11.66 Hz, *J* 19.54, H-4a), 3.07 (s, 3 H, -OCH_3), 2.39-2.27 (m, 2 H, H-3a, H-3b), 1.98 (m_c, 1 H, H-4b), 1.50, 1.26 (je s, je 3 H, -CH_3, Isopropyliden), 1.02 (s, 9 H, Si-C(CH_3)$_3$), 0.15 (s, 6 H, Si-CH_3).

^{13}C-NMR (C_6D_6, 100.62 MHz): δ 202.25 (C=O), 176.31 (NH-C=O), 109.87 (Isopropyliden), 101.43 (C-1), 75.08 (C-8), 72.09 (C-10), 71.19 (C-9), 62.03 (C-12), 56.18 (C-7), 51.38 (O-*C*H$_3$), 35.97 (C-3), 29.85 (C-4), 26.89 (-*C*H$_3$, Isopropyliden), 26.40 (Si-C(*C*H$_3$)$_3$), 25.65 (-*C*H$_3$, Isopropyliden), 18.87 (Si-*C*(CH$_3$)$_3$), -4.86, -5.11 (Si-*C*H$_3$).

Bestrahlung von Methyl-2-desoxy-4,6-*O*-isopropyliden-3-*O*-methyl-2-*N*-succinimido-β-D-galactopyranosid (149)

509 mg (1.54 mmol) **149** werden entsprechend AAV 5 sieben Stunden bestrahlt. Nach säulenchromatographischer Trennung mit Toluol/Aceton 7:1 nach 4:1 werden 39.6 mg (0.12 mmol, 8 %) nicht umgesetztes Edukt sowie die folgenden Produkte erhalten:

(1*R*,3*R*,4*S*,10*R*,11*R*)-3,10-Dimethoxy-13,13-dimethyl-2,12,14-trioxa-5-aza-tricyclo[9.4.0.0^{4,10}]-pentadecan-6,9-dion (153)



99.3 mg (0.30 mmol, 19 %), farbloser Sirup

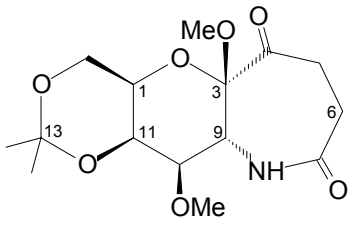
Berechnet für $C_{15}H_{23}NO_7$ (329.35 g/mol):
C: 54.70; H: 7.04; N: 4.25.
Gefunden: C: 54.77; H: 6.98; N: 4.16.

$[\alpha]_D^{20}$ = +18.0° (*c* 0.5, $CHCl_3$)

^{1}H-NMR (C_6D_6, 500.13 MHz): δ 6.03 (d, 1 H, $J_{4,NH}$ 7.56 Hz, NH), 4.37 (s, 1 H, H-11), 4.12 (d, 1 H, $J_{3,4}$ 8.83 Hz, H-3), 3.78-3.74 (m, 2 H, H-5a, H-4), 3.67 (dd, 1 H, $J_{1,15b}$ 2.21 Hz, $J_{15a,15b}$ 12.62 Hz, H-15b), 4.44 (d, 1 H, H-1), 3.15, 2.86 (je s, je 3 H, -OCH_3), 2.76 (dt, 1 H, *J* 1.58 Hz, *J* 12.93 Hz, H-8a), 2.51 (dd, 1 H, *J* 6.93 Hz, *J* 15.13 Hz, H-7a), 2.02-1.95 (m, 2 H, H-7b, H-8b), 1.44, 1.12 (je s, je 3 H, -CH_3).

^{13}C-NMR (C_6D_6, 100.62 MHz): δ 209.53 (C=O), 173.08 (NH-C=O), 99.78 (C-3), 99.20 (C-13), 82.36 (C-10), 67.36 (C-1), 65.09 (C-11), 62.80 (C-15), 56.67 (C-4), 56.21, 50.90 (-O*C*H$_3$), 35.92 (C-8), 31.30 (C-7), 29.65, 18.79 (-*C*H$_3$).

(1*R*,3*R*,9*R*,10*R*,11*R*)-3,10-Dimethoxy-13,13-dimethyl-2,12,14-trioxa-8-aza-tricyclo[9.4.0.0^{3,9}]-pentadecan-4,7-dion (154)



90.1 mg (0.27 mmol, 18 %), farbloser Sirup

Berechnet für $C_{15}H_{23}NO_7$ (329.35 g/mol):
C: 54.70; H: 7.04; N: 4.25.
Gefunden: C: 54.77; H: 7.10; N: 4.17.

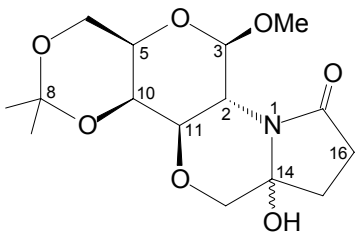
$[\alpha]_D^{20}$ = +39.8° (*c* 0.5, $CHCl_3$)

^{1}H-NMR (C_6D_6, 500.13 MHz): δ 6.14 (d, 1 H, $J_{9,NH}$ 6.93 Hz, NH), 4.01 (dd, 1 H, $J_{9,10}$ 11.97 Hz, H-9), 3.93 (dd, 1 H, $J_{1,15a}$ 1.57 Hz, $J_{15a,15b}$ 12.92 Hz, H-15a), 3.74-3.71 (m, 2 H, H-1, H-11), 3.56 (dd, 1 H, $J_{1,15b}$ 2.21 Hz, H-15b), 3.12, 3.01 (je s, je 3 H, -OC*H*$_3$), 2.90 (dd, 1 H, $J_{10,11}$ 2.83 Hz, H-10), 2.67-2.57 (m, 2 H, H-6a, H-5a), 2.14 (ddd, 1 H, *J* 1.58 Hz, *J* 8.20 Hz, *J* 13.56 Hz, H-5b), 2.03 (dt, 1 H, *J* 2.84 Hz, *J* 12.93 Hz, H-6b), 1.46, 1.12 (je s, je 3 H, -C*H*$_3$).

^{13}C-NMR (C_6D_6, 100.62 MHz): δ 204.84 (C=O), 173.82 (NH-C=O), 101.59 (C-3), 98.71 (C-13), 77.21 (C-10), 66.86, 64.60 (C-1, C-11), 63.06 (C-15), 56.31 (-O*C*H$_3$), 54.35 (C-9), 50.55 (-O*C*H$_3$), 36.97 (C-5), 31.66 (C-6), 29.60, 18.85 (-*C*H$_3$).

(2*R*,3*R*,5*R*,10*R*,11*R*,14*R* oder *S*)-14-Hydroxy-3-methoxy-8,8-dimethyl-4,7,9-trioxa-1-aza-tetracyclo[12.3.0.0^{2,11}.0^{5,10}]-heptadecan-17-on (155) und

(2*R*,3*R*,4*R*,9*R*,11*R*,14*R* oder *S*)-14-Hydroxy-3-methoxy-6,6-dimethyl-5,7,12-trioxa-1-aza-tetracyclo[12.3.0.0^{2,11}.0^{4,9}]-heptadecan-17-on (156)

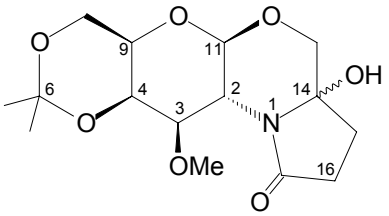


138.1 mg (0.42 mmol, 27 %)

$C_{15}H_{23}NO_7$ (329.35 g/mol)

^{1}H-NMR (C_6D_6, 500.13 MHz): δ 5.51 (d, 1 H, $J_{2,3}$ 8.51 Hz, H-3), 3.93 (dd, 1 H, $J_{2,11}$ 10.40 Hz, H-2), 3.80 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 1.58 Hz, $J_{6a,6b}$ 12.93 Hz, H-6a), 3.68 oder 3.33 (s, 1 H, OH), 3.67 (d, 1 H, $J_{10,11}$ 3.78 Hz, H-10), 3.65 (s, 3 H, -OCH_3), 3.61-3.55 (m, 2 H, H-6b, H-13a), 3.09-2.97 (H-11, H-13b), 2.74 (m_c, 1 H, H-5), 2.18 (m_c, 1 H, H-16a), 1.88 (m_c, 1 H, H-16b), 1.53 (m_c, 1 H, H-15a), 1.44 (s, 3 H, -CH_3), 1.33 (m_c, 1 H, H-15b), 1.22 (s, 3 H, -CH_3).

^{13}C-NMR (C_6D_6, 100.62 MHz): δ 171.65 (N-C=O), 100.06 (C-3), 99.24 (C-8), 87.49 oder 87.72 (C-14), 77.22 (C-11), 74.25 oder 72.87 (C-13), 68.18 oder 66.76 (C-5), 66.61 (C-10), 63.14 (C-6), 58.90 (-O*C*H$_3$), 55.16 oder 54.33 (C-2), 30.77 oder 30.30 (C-16), 29.61 oder 29.55 (-*C*H$_3$), 28.99 oder 28.71 (C-15), 19.13 oder 18.91 (-*C*H$_3$).



118.8 mg (0.36 mmol, 23 %)

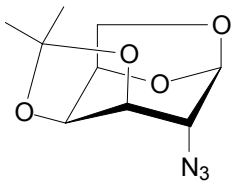
$C_{15}H_{23}NO_7$ (329.35 g/mol)

^{1}H-NMR (C_6D_6, 500.13 MHz): δ 4.56 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 11.35 Hz, $J_{3,4}$ 3.78 Hz, H-3), 4.13 (d, 1 H, $J_{2,11}$ 8.20 Hz, H-11), 3.88-3.84 (m, 2 H, H-2, H-4), 3.77 (dd, 1 H, $J_{8a,9}$ 1.58 Hz, $J_{8a,8b}$ 12.61 Hz, H-8a), 3.68 oder 3.33 (s, 1 H, OH), 3.61-3.55 (m, 2 H, H-8b, H-13a), 3.40 (s, 3 H, -OCH_3), 3.09-2.97 (m, H-13b), 2.74 (m_c, 1 H, H-9), 2.18 (m_c, 1 H, H-16a), 1.88 (m_c, 1 H, H-16b), 1.53 (m_c, 1 H, H-15a), 1.46 (s, 3 H, -CH_3), 1.33 (m_c, 1 H, H-15b), 1.20 (s, 3 H, -CH_3).

^{13}C-NMR (C_6D_6, 100.62 MHz): δ 172.39 (N-C=O), 98.98 (C-11), 99.22 (C-6), 87.49 oder 87.72 (C-14), 74.16 (C-3), 74.25 oder 72.87 (C-13), 68.18 oder 66.76 (C-9), 63.75 (C-4), 63.11 (C-8), 55.44 (-O*C*H$_3$), 55.16 oder 54.33 (C-2), 30.77 oder 30.30 (C-16), 29.61 oder 29.55 (-*C*H$_3$), 28.99 oder 28.71 (C-15), 19.13 oder 18.91 (-*C*H$_3$).

1,6-Anhydro-2-azido-2-desoxy-3,4-*O*-isopropyliden-β-D-galactopyranose (**157**)

5.70 g (30.39 mmol) 1,6-Anhydro-2-azido-2-desoxy-β-D-galactopyranose (**122**) werden nach AAV 1 isopropylideniert. Nach säulenchromatographischer Reinigung mit Petrolether/Ethylacetat 12:1 werden 5.01 g (22.05 mmol, 73 %) **157** als weißer, kristalliner Feststoff erhalten:



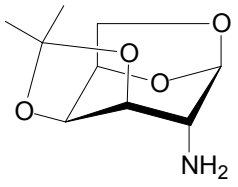
Berechnet für $C_9H_{13}N_3O_4$ (227.22 g/mol):
C: 47.57; H: 5.77; N: 18.49.
Gefunden: C: 48.00; H: 5.84; N: 17.96.
$[\alpha]_D^{20}$ = -25.8° (*c* 1.0, $CHCl_3$)
Smp. 38 °C

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400.14 MHz): δ 5.45 (s, 1 H, H-1), 4.53 (t, 1 H, $J_{4,5}$ 5.6 Hz, $J_{5,6b}$ 5.6 Hz, H-5), 4.42 (t, 1 H, $J_{3,4}$ 6.6 Hz, H-4), 4.26 (d, 1 H, H-3), 4.11 (d, 1 H, $J_{6a,6b}$ 7.6 Hz, H-6a), 3.62 (dd, 1 H, H-6b), 3.55 (s, 1 H, H-2), 1.54, 1.37 (je s, je 3 H, -C*H*$_3$, Isopropyliden).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ 109.07 (Isopropyliden), 99.86 (C-1), 73.62 (C-3), 72.28 (C-5), 69.40 (C-4), 63.59 (C-6), 61.40 (C-2), 25.71, 24.38 (-*C*H$_3$, Isopropyliden).

2-Amino-1,6-anhydro-2-desoxy-3,4-*O*-isopropyliden-β-D-galactopyranose (158)

4.00 g (17.60 mmol) **157** werden gemäß AAV 3 reduziert. Es werden 3.43 g (17.05 mmol, 97 %) **158** erhalten, das als hygroskopischer, farbloser Feststoff anfällt und ohne weitere Reinigung umgesetzt wird:



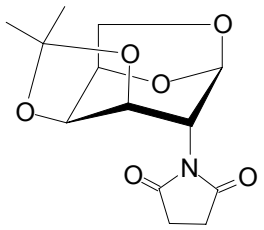
$C_9H_{15}NO_4$ (201.22 g/mol):

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400.14 MHz): δ 5.29 (s, 1 H, H-1), 4.43 (t, 1 H, $J_{4,5}$ 5.6 Hz, $J_{5,6b}$ 5.6 Hz, H-5), 4.38 (t, 1 H, $J_{3,4}$ 6.6 Hz, H-4), 4.14 (d, 1 H, $J_{6a,6b}$ 7.6 Hz, H-6a), 4.10 (d, 1 H, H-3), 3.59 (dd, 1 H, H-6b), 3.14 (s, 1 H, H-2), 1.53, 1.33 (je s, je 3 H, -C*H*$_3$, Isopropyliden).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ 108.55 (Isopropyliden), 102.74 (C-1), 77.68 (C-3), 72.52 (C-5), 69.30 (C-4), 63.55 (C-6), 53.81 (C-2), 25.80, 24.40 (-*C*H$_3$, Isopropyliden).

1,6-Anhydro-2-desoxy-3,4-*O*-isopropyliden-2-*N*-succinimido-β-D-galactopyranose (159)

Entsprechend AAV 4 werden 2.00 g (9.94 mmol) **158** mit Bernsteinsäureanhydrid umgesetzt. Die Cyclisierung ist nach zwanzigstündigem Rühren bei RT abgeschlossen. Säulenchromatographie mit Petrolether/Ethylacetat 3:1 liefert 1.80 g (6.35 mmol, 64 %) **159** als weißen Feststoff, der aus 2-Propanol zu weißen, nadelförmigen Kristallen kristallisiert werden kann:



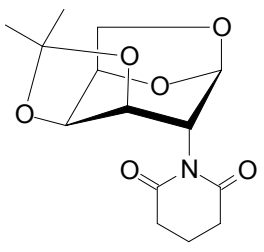
Berechnet für $C_{13}H_{17}NO_6$ (283.28 g/mol):
C: 55.12; H: 6.05; N: 4.94.
Gefunden: C: 54.74; H: 5.99; N: 4.69.
$[\alpha]_D^{20}$ = +21.5° (*c* 1.0, $CHCl_3$)
Smp. 209 -211 °C

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 500.13 MHz): δ 5.14 (s, 1 H, H-1), 4.80 (t, 1 H, $J_{3,4}$ 6.6 Hz, $J_{4,5}$ 5.6 Hz, H-4), 4.61 (t, 1 H, $J_{5,6b}$ 5.6 Hz, H-5), 4.55 (d, 1 H, H-3), 4.37 (s, 1 H, H-2), 4.22 (d, 1 H, $J_{6a,6b}$ 7.6 Hz, H-6a), 3.60 (dd, 1 H, H-6b), 2.75 (s, 4 H, -C*H*$_2$-C*H*$_2$-, Succinimid), 1.55, 1.34 (je s, je 3 H, -C*H*$_3$, Isopropyliden).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ 176.26 (C=O), 100.12 (C-1), 72.54 (C-3), 71.38 (C-5), 69.44 (C-4), 63.54 (C-6), 54.00 (C-2), 28.09 (-*C*H$_2$-*C*H$_2$-, Succinimid), 25.84, 24.42 (-*C*H$_3$, Isopropyliden).

1,6-Anhydro-2-desoxy-2-*N*-glutarimido-3,4-*O*-isopropyliden-β-D-galactopyranose (160)

2.00 g (9.94 mmol) **158** werden gemäß AAV 4 mit Glutarsäureanhydrid umgesetzt. Der Kondensationsschritt erfordert zwanzigstündiges Rühren bei 100 °C. Nach säulenchromatographischer Reinigung mit Petrolether/Ethylacetat 3:1 werden 2.21 g (7.43 mmol, 75 %) **160** als weißer Feststoff erhalten, der aus 2-Propanol zu farblosen, prismatischen Kristallen kristallisiert werden kann:



Berechnet für $C_{14}H_{19}NO_6$ (297.31 g/mol):
C: 56.56; H: 6.44; N: 4.71.
Gefunden: C: 56.38; H: 6.45; N: 4.50.
$[\alpha]_D^{20}$ = +3.7° (*c* 0.8, $CHCl_3$)
Smp. 213 °C

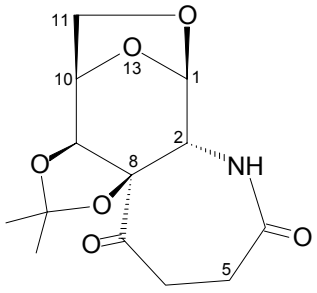
^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 500.13 MHz): δ 5.29 (s, 1 H, H-1), 5.15 (s, 1 H, H-2), 4.78 (t, 1 H, $J_{3,4}$ 6.6 Hz, $J_{4,5}$ 5.6 Hz, H-4), 4.62 (t, 1 H, $J_{5,6b}$ 5.6 Hz, H-5), 4.45 (d, 1 H, H-3), 4.16 (d, 1 H, $J_{6a,6b}$ 7.6 Hz, H-6a), 4.58 (dd, 1 H, H-6b), 2.70 (t, 4 H, -CH_2-CH_2-CH_2-, Glutarimid), 1.96 (quint, 2 H, -CH_2-CH_2-CH_2-, Glutarimid), 1.55, 1.34 (je s, je 3 H, -CH_3, Isopropyliden).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ 172.19 (C=O), 108.15 (Isopropyliden), 101.15 (C-1), 72.83 (C-3), 72.21 (C-5), 69.34 (C-4), 62.74 (C-6), 54.98 (C-2), 33.30 (-*C*H_2-CH_2-*C*H_2-, Glutarimid), 25.80, 24.40 (-*C*H_3, Isopropyliden), 16.87 (-CH_2-*C*H_2-CH_2-, Glutarimid).

Bestrahlung von 1,6-Anhydro-2-desoxy-3,4-*O*-isopropyliden-2-*N*-succinimido-β-D-galactopyranose (159)

990 mg (3.49 mmol) **159** werden gemäß AAV 5 neun Stunden bestrahlt. Nach säulenchromatographischer Trennung mit Petrolether/Ethylacetat 3:1 nach 1:1 werden, neben 137 mg (0.46 mmol, 14 %) nicht umgesetztem Edukt, 741 mg (2.61 mmol, 75 %) **161** als einziges Produkt erhalten, das aus 2-Propanol zu farblosen Nadeln kristallisiert werden kann:

(1*R*,2*R*,8*R*,9*S*,10*R*)-8,9-Isopropylidendioxy-12,13-dioxa-3-aza-tricyclo[8.2.1.0^{2,8}]-tridecan-4,7-dion (161)



Berechnet für $C_{13}H_{17}NO_6$ (283.38 g/mol):
C: 55.12; H: 6.05; N: 4.94.
Gefunden: C: 54.88; H: 6.08; N: 4.89.
$[\alpha]_D^{20}$ = +1.7° (*c* 1.0, $CHCl_3$)
Smp. 272 - 275 °C

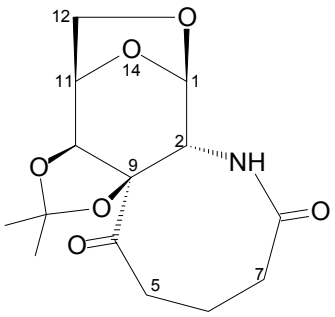
^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 500.13 MHz): δ 6.19 (s_b, 1 H, NH), 5.38 (s, 1 H, H-1), 5.26 (d, 1 H, $J_{9,10}$ 7.1 Hz, H-9), 4.78 (dd, 1 H, $J_{10,11b}$ 4.6 Hz, H-10), 4.29 (d, 1 H, , $J_{11a,11b}$ 7.6 Hz, H-11a), 3.90 (d, 1 H, $J_{2,NH}$ 5.1 Hz, H-2), 3.57 (dd, 1 H, H-11b), 3.22-3.11 (m, 2 H, H-6a, H-5a), 2.67 (m, 1 H, H-6b), 2.45 (m, 1 H, H-5b), 1.53, 1.19 (je s, je 3 H, -CH_3, Isopropyliden).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ 207.14 (C=O), 174.81 (NH-C=O), 110.56 (Isopropyliden), 99.78 (C-1), 83.46 (C-8), 72.48 (C-10), 67.85 (C-9), 63.34 (-*C*H_2-, C-11), 60.98 (C-2), 36.48 (C-6), 29.97 (C-5), 26.81, 25.81 (-*C*H_3, Isopropyliden).

Bestrahlung von 1,6-Anhydro-2-desoxy-2-*N*-glutarimido-3,4-*O*-isopropyliden-β-D-galactopyranose (160)

Die siebeneinhalbstündige Bestrahlung von 990 mg (3.33 mmol) **160** gemäß AAV 5 und anschließende Säulenchromatographie mit Petrolether/Ethylacetat 3:1 nach 1:2 liefert neben 120 mg (0.41 mmol, 12 %) nicht umgesetztem Edukt folgende Produkte:

(1*R*,2*R*,9*R*,10*S*,11*R*)-9,10-Isopropylidendioxy-13,14-dioxa-3-aza-tricyclo[9.2.1.0^{2,9}]-tetradecan-4,8-dion (162)



573 mg (1.93 mmol, 58 %),
farblose, prismatische Kristalle

Berechnet für $C_{14}H_{19}NO_6$ (297.31 g/mol):
C: 56.56; H: 6.44; N: 4.71.
Gefunden: C: 56.17; H: 6.45; N: 4.51.

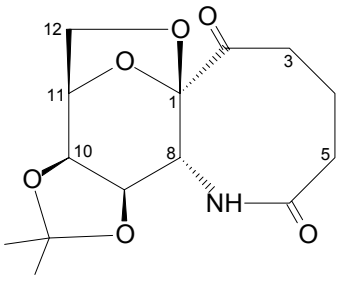
$[\alpha]_D^{20}$ = +44.9° (*c* 0.65, $CHCl_3$)

Smp. 218 °C

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 500.13 MHz): δ 5.41 (d, 1 H, $J_{2,NH}$ 10.7 Hz, NH), 5.38 (s, 1 H, H-1), 5.09 (d, 1 H, $J_{10,11}$ 6.6 Hz, H-10), 4.62 (dd, 1 H, $J_{11,12b}$ 4.5 Hz, H-11), 4.37 (d, 1 H, $J_{12a,12b}$ 7.6 Hz, H-12a), 4.08 (d, 1 H, H-2), 3.64 (dd, 1 H, H-12b), 3.42 (m, 1 H, H-7a), 2.54-2.40 (m, 2 H, H-5a, H-5b), 2.26 (m, 1 H, H-7b), 2.15 (m, 1 H, H-6a), 2.03 (m, 1 H, H-6b), 1.60, 1.17 (je s, je 3 H, -C*H*$_3$, Isopropyliden).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ 210.07 (C=O), 174.22 (NH-C=O), 110.74 (Isopropyliden), 100.40 (C-1), 87.61 (C-9), 72.45 (C-11), 68.15 (C-10), 65.02 (C-12), 54.75 (C-2), 37.25 (C-7), 34.08 (C-5), 27.19, 26.74 (-*C*H$_3$, Isopropyliden), 23.27 (C-6).

(1*S*,8*R*,9*R*,10*S*,11*R*)-9,10-Isopropylidendioxy-13,14-dioxa-7-aza-tricyclo[6.5.1.0^{1,8}]-tetradecan-2,6-dion (163)



140 mg (0.47 mmol, 14 %)

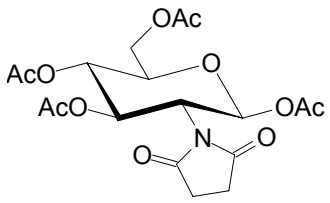
$C_{14}H_{19}NO_6$ (297.31 g/mol)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 500.13 MHz): δ 6.43 (s, 1 H, $J_{8,NH}$ 11.35 Hz, NH), 4.73 (t, 1 H, $J_{10,11}$ 5.36 Hz, $J_{11,12b}$ 5.36 Hz, H-11), 4.47 (t, 1 H, $J_{9,10}$ 6.62 Hz, H-10), 4.38-4.29 (m, 2 H, H-8, H-9), 4.25 (d, 1 H, $J_{12a,12b}$ 7.88 Hz, H-12a), 3.71 (dd, 1 H, H-12b), 3.06 (dt, 1 H, *J* 3.47 Hz, *J* 12.93 Hz, H-3a), 2.69 (dt, 1 H, *J* 2.53 Hz, *J* 13.25 Hz, H-5a), 2.52-2.41 (m, 2 H, H-3b, H-5b), 2.17-2.06 (m, 2 H, H-4a, H-4b), 1.58, 1.34 (je s, je 3 H, -C*H*$_3$, Isopropyliden).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ 202.53 (C=O), 175.06 (NH-C=O), 109.81 (Isopropyliden), 106.66 (C-1), 76.48 (C-9), 74.84 (C-11), 69.16 (C-10), 64.95 (C-12), 55.23 (C-8), 38.44 (C-3), 34.38 (C-5), 26.16 (-*C*H$_3$, Isopropyliden), 25.72 (C-4), 24.72 16 (-*C*H$_3$, Isopropyliden).

1,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl-2-desoxy-2-*N*-succinimido-D-glucopyranose (165)

40.00 g (185.50 mmol) D-Glucosaminhydrochlorid (**164**) werden mit 24.00 g Natriumhydrogencarbonat in 600 mL Wasser gelöst und mit 22.27 g (222.60 mmol) Bernsteinsäureanhydrid, gelöst in 450 mL 1,4-Dioxan, versetzt. Nach dreitägigem Rühren bei RT wird mit verdünnter Salzsäure leicht angesäuert und bis zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wird mit 100 g wasserfreiem Natriumacetat und 500 mL Acetanhydrid drei Stunden bei 140 °C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und mehrfacher Codestillation mit Toluol wird der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutral gewaschen. Säulenchromatographische Reinigung mit Toluol/Aceton 6:1 liefert 49.00 g (114.2 mmol, 62 %) des Anomerengemisches **165** (α/β ≈ 1:1) als weißen Schaum. Aus Ethanol kann das reine β-Anomer kristallisiert werden:



Berechnet für $C_{18}H_{23}NO_{11}$ (429.38 g/mol):
C: 50.35; H: 5.40; N: 3.26.
Gefunden: C: 50.29; H:5.41; N:3.27.

165β:

$[\alpha]_D^{20}$ = +22.8° (*c* 1.0, $CHCl_3$)

Smp. 129.8 - 130.5 °C

165β:

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400.14 MHz): δ 6.44 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 8.65 Hz, H-1), 5.72 (t, 1 H, $J_{2,3}$ 9.73 Hz, $J_{3,4}$ 9.73 Hz,H-3), 5.15 (t, 1 H, $J_{4,5}$ 10.17 Hz, H-4), 4.32-4.26 (m, 2 H, H-2, H-6a), 4.08 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 2.03 Hz, $J_{6a,6b}$ 12.25 Hz, H-6b), 3.93 (ddd, 1 H, $J_{5,6a}$ 4.58 Hz, H-5), 2.69-2.58 (m, 4 H, -C*H*$_2$-C*H*$_2$-, Succinimid), 2.07, 2.03, 2.01, 1.94 (je s, je 3 H, -C*H*$_3$, Acetyl).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ 176.58 (C=O, Succinimid), 170.98, 170.91, 169.70, 169.04 (C=O, Acetyl), 89.73 (C-1), 72.86 (C-5), 70.68 (C-3), 68.33 (C-4), 61.88 (C-6), 54.86 (C-2), 28.18 (-*C*H_2-*C*H_2-, Succinimid), 21.17, 21.06, 20.94, 20.87 (-*C*H_3, Acetyl).

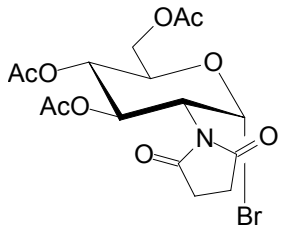
165α:

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ 6.46 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 11.70 Hz, $J_{3,4}$ 9.15 Hz, H-3), 6.14 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3.06 Hz, H-1), 5.05 (t, 1 H, $J_{4,5}$ 9.15 Hz, H-4), 4.51 (dd, 1 H, H-2), 4.30-4.22 (m, 2 H, H-5, H-6a), 4.08 (m, 1 H, H-6b), 2.68-2.57 (m, 4 H, -CH_2-CH_2-, Succinimid), 2.06, 2.05, 2.00, 1.91 (je s, je 3 H, -CH_3, Acetyl).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ 176.91 (C=O, Succinimid), 170.28, 170.14, 169.78, 169.06 (C=O, Acetyl), 90.88 (C-1), 70.79 (C-5), 69.70 (C-4), 66.96 (C-3), 61.85 (C-6), 54.14 (C-2), 28.16 (-*C*H_2-*C*H_2-, Suucinimid), 21.45, 21.21, 21.09, 21.01 (-*C*H_3, Acetyl).

1,3,4,6-Tri-*O*-acetyl-2-desoxy-2-*N*-succinimido-α-D-glucopyranosylbromid (166)

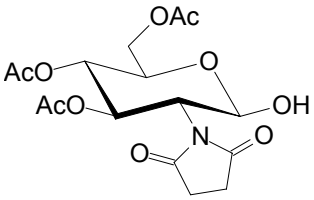
8.6 g (20.03 mmol) **165** werden 90 Minuten in 50 mL HBr/Eisessig (33 %-ig) gerührt. Anschließend wird mit kaltem Dichlormethan versetzt, mit kalter Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutral gewaschen und eingeengt. Das Rohprodukt (8.4 g) wird ohne weitere Reinigung schnell umgesetzt.



$C_{16}H_{20}BrNO_9$ (450.24 g/mol)

3,4,6-Tri-*O*-acetyl-2-desoxy-2-*N*-succinimido-β-D-glucopyranose (168)

25.00 g (58.22 mmol) **165** werden in 300 mL Acetonitril gelöst und bei 0 °C mit 30 mL Hydrazinhydrat-Lösung (24 %-ig) versetzt. Nach einer Stunde wird mit Ethylacetat und Wasser verdünnt, die wässrige Phase extrahiert und die vereinigten organischen Extrakte gewaschen. Nach Säulenchromatographie mit Petrolether/Ethylacetat 2:1 werden 15.56 g (40.17 mmol, 69 %) **168** als weißer Feststoff und reines β-Anomer erhalten:



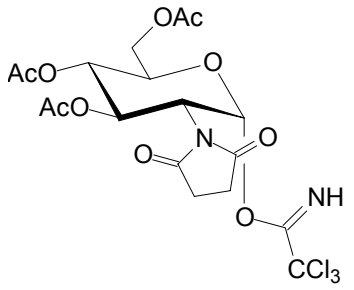
Berechnet für $C_{16}H_{21}NO_{10}$ (387.34 g/mol):
C: 49.61; H: 5.46; N: 3.62.
Gefunden: C: 49.69; H: 5.51; N: 3.55.
$[\alpha]_D^{20}$ = +33.5° (*c* 1.0, $CHCl_3$)
Smp. 174 - 176 °C

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400.14 MHz): δ 5.68 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 9.16 Hz, $J_{3,4}$ 10.17 Hz, H-3), 5.61 (d, 1 H $J_{1,2}$ 8.13 Hz, H-1), 5.14 (t, 1 H, $J_{4,5}$ 10.17 Hz, H-4), 4.25 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 5.08 Hz, $J_{6a,6b}$ 12.751 Hz, H-6a), 4.18-4.09 (m, 2 H, H-2, H-6b), 3.85 (ddd, 1 H, $J_{5,6b}$ 2.55 Hz, H-5), 3.69 (s_b, OH), 2.75-2.62 (m, 4 H, -CH_2-CH_2-, Succinimid), 2.10, 2.03, 1.96 (je s, je 3 H, -CH_3, Acetyl).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ 177.45 (C=O, Succinimid), 171.20, 171.01, 169.86 (C=O, Acetyl), 92.34 (C-1), 72.41 (C-5), 70.77 (C-3), 68.98 (C-4), 62.43 (C-6), 57.35 (C-2), 28.30 (-*C*H_2-*C*H_2-, Succinimid), 21.17, 21.03, 20.97 (-*C*H_3, Acetyl).

1,3,4,6-Tri-*O*-acetyl-2-desoxy-2-*N*-succinimido-α-D-glucopyranosyl-trichloracetimidat (169)

14.70 g (37.95 mmol) **168** und 18 mL Trichloracetonitril werden in 200 mL abs. Dichlormethan gelöst und bei RT mit einigen Tropfen DBU versetzt, bis eine leichte Braunfärbung der Lösung einsetzt. Nach dreistündigem Rühren wird im Vakuum eingeengt und der Rückstand säulenchromatographisch mit Toluol/Ethylacetat 5:1 gereinigt. Es werden 14.50 g (27.27 mmol, 72 %) **169** erhalten, das als weißer Schaum anfällt:



$C_{18}H_{21}Cl_3N_2O_{10}$ (531.73 g/mol)

^{1}H-NMR (C_6D_6, 400.14 MHz): δ 8.63 (s, 1 H, NH), 7.00 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 8.65 Hz, H-1), 6.04 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10.18 Hz, $J_{3,4}$ 9.16 Hz, H-3), 5.39 (dd, 1 H, $J_{4,5}$ 10.17 Hz, H-4), 4.75 (dd, 1 H, H-2), 4.28 (dd, 1 H,

$J_{5,6a}$ 4.07 Hz, $J_{6a,6b}$ 12.72 Hz, H-6a), 3.97 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 2.03 Hz, H-6b), 3.48 (ddd, 1 H, H-5), 1.87 (s_b, 4 H, -CH_2-CH_2-, Succinimid), 1.70, 1.63, 1.61 (je s, je 3 H, -CH_3, Acetyl).

^{13}C-NMR (C_6D_6, 100.62 MHz): δ 176.56 (C=O, Succinimid), 170.67, 170.30, 169.26 (C=O, Acetyl), 161.10 (C=NH), 93.79 (C-1), 91.17 (-*C*Cl_3), 73.34 (C-5), 71.12 (C-3), 68.45 (C-4), 61.51 (C-6), 55.36 (C-2), 27.96 (-*C*H_2-*C*H_2-, Succinimid), 20.49, 20.37, 20.35 (-*C*H_3, Acetyl).

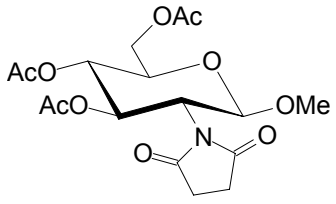
Methyl-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy-2-*N*-succinimido-β-D-glucopyranosid (167)

Methode A: Aus **166**: Das Rohprodukt **166** (8.4 g) wird in 50 mL abs. Dichlormethan gelöst und mit 6.70 g (24.30 mmol) Silbercarbonat und 20 mL abs. Methanol versetzt. Nach zwanzigstündigem Rühren bei RT wird über Celite filtriert, mit Wasser gewaschen und eingeengt.

Methode B: Aus **169**: 14.12 g (26.55 mmol) **169** und 5 mL abs. Methanol werden in 100 mL abs. Dichlormethan gelöst und 30 Minuten mit gemahlenem Molsieb (4 Å) gerührt. Nach Zugabe von 15 Tropfen Bortrifluorid-Etherat wird zwei Stunden bei RT gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von Natriumhydrogencarbonat abgebrochen und die organische Phase mit Wasser gewaschen und eingeengt.

Methode A und B:

Säulenchromatographische Reinigung mit Petrolether/Ethylacetat 3:1 liefert **167** als weißen Schaum, der bei längerer, kühler Lagerung kristallisiert. Die Ausbeuten betragen 3.69 g (9.19 mmol, 46 % über zwei Stufen) für Methode A und 9.55 g (23.79 mmol, 90 %) für Methode B.



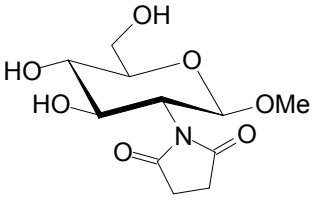
Berechnet für $C_{17}H_{23}NO_{10}$ (401.37 g/mol):
C: 50.87; H: 5.78; N: 3.49.
Gefunden: C: 50.27; H: 5.72; N: 3.29.
$[\alpha]_D^{20}$ = +0.7° (*c* 1.0, $CHCl_3$)
Smp. 90.6 – 90.8 °C

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400.14 MHz): δ 5.61 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 9.15 Hz, $J_{3,4}$ 10.17 Hz, H-3), 5.29 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 8.64 Hz, H-1), 5.14 (t, 1 H, $J_{4,5}$ 10.17 Hz, H-4), 4.30 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 4.57 Hz, $J_{6a,6b}$ 12.20 Hz, H-6a), 4.17-4.08 (m, 2 H, H-2, H-6b), 3.78 (ddd, 1 H, $J_{5,6b}$ 2.54 Hz, H-5), 3.45 (s, 3 H, -OCH_3), 2.65 (s_b, 4 H, -CH_2-CH_2-, Succinimid), 2.09, 2.02, 1.95 (je s, je 3 H, -CH_3, Acetyl).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ 177.28 (C=O, Succinimid), 171.09, 171.04, 169.71 (C=O, Acetyl), 98.71 (C-1), 72.17 (C-5), 71.07 (C-3), 69.02 (C-4), 62.33 (C-6), 57.30 (C-2), 55.76 (-O*C*H$_3$), 28.34 (-*C*H$_2$-*C*H$_2$-, Succinimid), 21.12, 20.99, 20.92 (-*C*H$_3$, Acetyl).

Methyl-2-desoxy-2-*N*-succinimido-β-D-glucopyranosid (170)

3.50 g (8.72 mmol) **167** werden in 100 mL abs. Methanol gelöst und mit wenigen Tropfen einer 0.02 molaren Natriummethanolat-Lösung versetzt. Nach zwölfstündigem Rühren wird mit Dowex 50W×8 (H^+) neutralisiert, filtriert und eingeengt. Säulenchromatographische Reinigung mit Dichlormethan/Methanol 15:1 liefert 1.56 g (5.67 mmol, 65 %) **170** als weißen Feststoff:



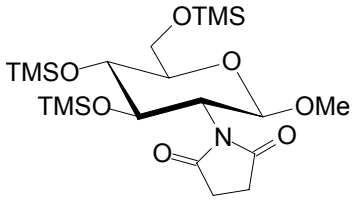
Berechnet für $C_{11}H_{17}NO_7$ (275.26 g/mol):
C: 48.00; H: 6.23; N: 5.09.
Gefunden: C: 47.50; H: 6.33; N: 4.75.
$[\alpha]_D^{20}$ = -13.5° (*c* 0.5, MeOH)
Smp. 158-159.2 °C

^{1}H-NMR (d_6-DMSO, 400.14 MHz): δ 5.25 (d, 1 H, $J_{3,OH}$ 5.09 Hz, 3-O*H*), 5.13 (d, 1 H, $J_{4,OH}$ 5.08 Hz, 4-O*H*), 4.89 (d, 1 H, (d, 1 H, $J_{1,2}$ 8.65 Hz, H-1), 4.62 (d, 1 H, $J_{6a,OH} = J_{6b,OH}$ 6.11 Hz, 6-O*H*), 3.97 (ddd, 1 H, $J_{2,3}$ 10.68 Hz, $J_{3,4}$ 8.14 Hz, H-3), 3.73 (ddd, 1 H, $J_{5,6a}$ 1.53 Hz, $J_{6a,6b}$ 11.70 Hz, H-6a), 3.62 (dd, 1 H, H-2), 3.52 (dt, 1 H, $J_{5,6b}$ 6.11 Hz, H-6b), 3.32 (s, 3 H, -OC*H*$_3$), 3.22-3.11 (m, 2 H, H-4, H-5), 2.68 (d_b, 4 H, -C*H*$_2$-C*H*$_2$-, Succinimid).

^{13}C-NMR (d_6-DMSO, 100.62 MHz): δ 178.41, 177.76 (C=O), 98.47 (C-1), 77.69 (C-5), 70.94 (C-4), 70.20 (C-3), 61.21 (C-6), 57.78 (C-2), 56.22 (-O*C*H$_3$), 28.29, 27.86 (-*C*H$_2$-*C*H$_2$-, Succinimid).

Methyl-2-desoxy-2-*N*-succinimido-3,4,6-tri-*O*-trimethylsilyl-β-D-glucopyranosid (171)

1.50 g (5.45 mmol) **170** werden in 50 mL Pyridin und 10 mL THF gelöst und bei 0 °C mit 8.00 mL (32.67 mmol) *N*,*O*-Bistrimethylsilylacetamid versetzt. Nach Rühren über Nacht bei RT werden die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Ethylacetat aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Nach säulenchromatographischer Reinigung mit Petrolether/Ethylacetat 6:1 werden 1.70 g (3.46 mmol, 63 %) **171** als weißer Feststoff erhalten:



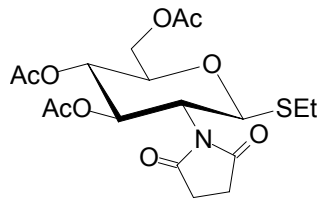
Berechnet für $C_{20}H_{41}NO_7Si_3$ (491.80 g/mol):
C: 48.84; H: 8.40; N: 2.85.
Gefunden: C: 48.84; H: 8.36; N: 2.87.
$[\alpha]_D^{20}$ = +19.3° (*c* 1.0, $CHCl_3$)
Smp. 143.1 – 144.2 °C

^{1}H-NMR (C_6D_6, 400.14 MHz): δ 5.21 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 8.51, H-1), 4.70 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10.41, $J_{3,4}$ 8.2, H-3), 4.43 (dd, 1 H, H-2), 3.88 (t, 1 H, $J_{4,5}$ 9.14, H-4), 3.85 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 3.15, $J_{6a,6b}$ 11.98, H-6a), 3.71 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 1.26, H-6b), 3.29 (s, 3 H, -OCH_3), 3.20 (ddd, 1 H, H-5), 1.96 (s, 4 H, -CH_2-CH_2-, Succinimid), 0.30, 0.17, 0.12 (je 9 H, Si-(CH_3)$_3$).

^{13}C-NMR (C_6D_6, 100.62 MHz): δ 176.46 (C=O), 98.56 (C-1), 76.75 (C-5), 73.44 (C-3), 73.10 (C-4), 61.90 (C-6), 58.33 (C-2), 55.63 (-O*C*H$_3$), 27.93 (-*C*H$_2$-*C*H$_2$-, Succinimid), 1.03, 0.92, 0.00 (Si(*C*H$_3$)$_3$).

Ethyl-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy-2-*N*-succinimido-1-thio-β-D-glucopyranosid (172)

6.53 g (15.21 mmol) **165** werden in 150 mL abs. Dichlormethan gelöst, bei 0 °C mit 1.69 mL (22.81 mmol, 1.5 Äq.) Ethanthiol und 2.04 mL (16.73 mmol 1.1 Äq) Bortrifluorid-Etherat versetzt und über Nacht bei RT gerührt. Anschließend wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen, unter vermindertem Druck eingeengt und säulenchromatographisch mit Petrolether/Ethylacetat 3:1 gereinigt. Es werden 5.05 g (11.71 mmol, 77 %) **172** als weißer Feststoff erhalten:



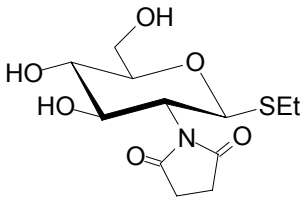
Berechnet für $C_{18}H_{25}NO_9S$ (431.46 g/mol):
C: 50.11; H: 5.84; N: 3.25; S: 7.43.
Gefunden: C: 49.85; H: 6.09; N: 3.20; S: 7.44.
$[\alpha]_D^{20}$ = -13.1° (*c* 1.0, $CHCl_3$)
Smp. 101 – 102 °C

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400.14 MHz): δ 5.68 (t, 1 H, $J_{2,3}$ 9.66 Hz, $J_{3,4}$ 9.66 Hz, H-3), 5.47 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 10.68 Hz, H-1), 5.13 (t, 1 H, $J_{4,5}$ 10.68 Hz, H-4), 4.28-4.21 (m, 2 H, H-2, H-6a), 4.13 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 2.55 Hz, $J_{6a,6b}$ 12.72 Hz, H-6b), 3.81 (ddd, 1 H, $J_{5,6a}$ 5.08 Hz, H-5), 2.77-2.59 (m, 6 H, -CH_2-CH_2-, Succinimid, -S-CH_2-CH$_3$), 2.08, 2.02, 1.95 (je s, je 3 H, -CH_3, Acetyl), 1.24 (t, 3 H, *J* 7.63 Hz, -S-CH$_2$-CH_3).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ 177.58 (C=O, Succinimid), 171.12, 171.12, 169.78 (C=O, Acetyl), 80.67 (C-1), 76.25 (C-5), 71.66 (C-3), 68.95 (C-4), 62.66 (C-6), 54.83 (C-2), 28.41, 28.14 (-*C*H_2-*C*H_2-, Succinimid), 24.73 (-S-*C*H_2-CH_3), 21.18, 20.04, 21.00 (-*C*H_3, Acetyl), 15.36 (-S-CH_2-*C*H_3).

Ethyl-2-desoxy-2-*N*-succinimido-1-thio-β-D-glucopyranosid (173)

2. 30 g (5.33 mmol) **165** werden in 100 mL abs. Methanol gelöst und mit wenigen Tropfen einer 0.02 molaren Natriummethanolat-Lösung versetzt. Nach achtstündigem Rühren bei RT wird mit Dowex 50W×8 (H^+) neutralisiert, abfiltriert und eingeengt. Säulenchromatographische Reinigung mit Dichlormethan 20:1 liefert 1.14 g (3.73 mmol, 70 %) als klebrigen Feststoff.



Berechnet für $C_{12}H_{19}NO_6S$ (305.35 g/mol):
C: 47.20; H: 6.27; N: 4.59; S: 10.50.
Gefunden: C: 47.23; H: 6.30; N: 4.49; S: 10.47.

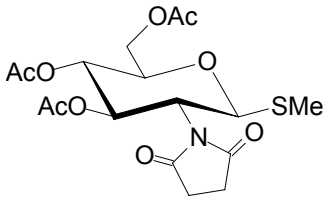
^{1}H-NMR (d_4-MeOH, 400.14 MHz): δ 5.28 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 10.40 Hz, H-1), 4.23 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10.09 Hz, $J_{3,4}$ 8.20 Hz, H-1), 3.94 (t, 1 H, H-2), 3.90 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 1.89 Hz, $J_{6a,6b}$ 11.66 Hz, H-6a), 3.68 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 5.67 Hz, H-6b), 3.38-3.27 (m, 2 H, H-4, H-5), 2.80-2.62 (m, 6 H, -CH_2-CH_2-, Succinimid, -S-CH_2-CH_3), 1.24 (t, 3 H, *J* 7.56 Hz, -S-CH_2-CH_3).

^{13}C-NMR (d_4-MeOH, 100.62 MHz): δ 175.34, 174.83 (C=O, Succinimid), 82.91 (C-5), 82.05 (C-1), 73.24 (C-3), 72.40 (C-4), 63.31 (C-6), 58.57 (C-2), 29.33, 29.11 (-*C*H_2-*C*H_2-, Succinimid), 25.22 (-S-*C*H_2-CH_3), 15.70 (-S-CH_2-*C*H_3).

Methyl-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy-2-*N*-succinimido-1-thio-β-D-glucopyranosid (174)

6.00 g (13.97 mmol) **165** werden unter Argon in 100 mL abs. Dichlormethan gelöst und bei 0 °C mit 3.97 mL (27.94 mmol) (Methylthio)trimethylsilan und 3.80 mL (20.95 mmol) Trimethylsilyltriflat versetzt. Nach zwanzigstündigem Rühren bei RT wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen. Nach säulenchromatographischer Reinigung mit

Petrolether/Ethylacetat 3:1 werden 4.25 g (10.18 mmol, 73 %) **174** als weißer, flockiger Feststoff erhalten:



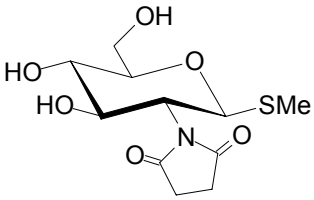
Berechnet für $C_{17}H_{23}NO_9S$ (417.43 g/mol):
C: 48.92; H: 5.55; N: 3.36; S: 7.68.
Gefunden: C: 48.32; H: 5.65; N: 3.23; S: 7.53.
$[\alpha]_D^{20}$ = -1.4° (*c* 1.0, $CHCl_3$)
Smp. 124-126 °C

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400.14 MHz): δ 5.69 (t, 1 H, $J_{2,3}$ 9.16 Hz, $J_{3,4}$ 9.16 Hz, H-3), 5.35 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 10.68 Hz, H-1), 5.12 (dd, 1 H, $J_{4,5}$ 10.17 Hz, H-4), 4.29-4.23 (m, 2 H, H-2, H-6a), 4.13 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 2.03 Hz, $J_{6a,6b}$ 12.21 Hz, H-6b), 3.82 (ddd, 1 H, $J_{5,6a}$ 4.58 Hz, H-5), 2.77-2.58 (m, 2 H, -C*H*$_2$-C*H*$_2$-, Succinimid), 2.13 (s, 3 H, -S-C*H*$_3$), 2.07, 2.01, 1.94 (je s, je 3 H, -C*H*$_3$, Acetyl).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ 177.54, 176.66 (C=O, Succinimid), 171.10, 170.94, 169.79 (C=O, Acetyl), 79.96 (C-1), 76.31 (C-5), 71.57 (C-3), 68.88 (C-4), 62.57 (C-6), 54.15 (C-2), 28.40, 28.15 (-*C*H$_2$-*C*H$_2$-, Succinimid), 21.17, 21.03, 20.98 (-*C*H$_3$, Acetyl), 11.72 (-S-*C*H$_3$).

Methyl-2-desoxy-2-*N*-succinimido-1-thio-β-D-glucopyranosid (175)

2.70 g (6.47 mmol) **174** werden in 75 mL abs. Methanol gelöst und mit einigen Tropfen einer 0.02 molaren Natriummethanolat-Lösung versetzt. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur wird mit Dowex 50W×8 (H^+) neutralisiert, filtriert und eingeengt. Säulenchromatographische Reinigung mit Dichlormethan/Methanol 15:1 liefert 1.60 g (5.49 mmol, 85 %) **175** als weißen Feststoff:



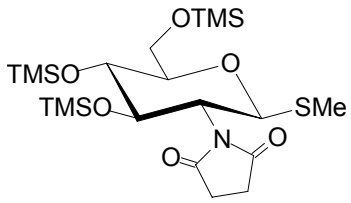
Berechnet für $C_{11}H_{17}NO_6S$ (291.32 g/mol):
C: 45.35; H: 5.88; N: 4.81; S: 11.01.
Gefunden: C: 45.42; H: 5.97; N: 4.75; S: 10.93.
$[\alpha]_D^{20}$ = -3.0° (*c* 0.4, MeOH)
Smp. 143.4 – 144.6 °C

^{1}H-NMR (d_4-MeOH, 400.14 MHz): δ 3.66 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 10.17 Hz, H-1), 2.76 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 9.92 Hz, $J_{3,4}$ 8.39 Hz, H-3), 2.47 (t, 1 H, H-2), 2.41 (m_c, 1 H, H-6a), 2.23 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 5.09 Hz, $J_{6a,6b}$ 11.45 Hz, H-6b), 1.99-1.81 (m, 6 H, H-4, H-5, -CH_2-CH_2-, Succinimid), 0.65 (s, 3 H, -S-CH_3).

^{13}C-NMR (d_4-MeOH, 100.62 MHz): δ 173.86 (C=O), 81.45 (C-5), 80.35 (C-1), 71.64 (C-3), 71.26 (C-4), 61.79 (C-6), 56.49 (C-2), 29.27 (-*C*H_2-*C*H_2-, Succinimid), 10.40 (-S-*C*H_3).

Methyl-2-desoxy-2-*N*-succinimido-1-thio-3,4,6-tri-*O*-trimethylsilyl-β-D-glucopyranosid (176)

1.33 g (4.56 mmol) **175** werden in 50 mL Pyridin und 10 mL THF gelöst und bei 0 °C mit 6.70 mL (27.36 mmol) *N*,*O*-Bistrimethylsilylacetamid versetzt. Nach zweitägigem Rühren bei RT wird unter vermindertem Druck eingeengt, in Ethylacetat aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Nach säulenchromatographischer Reinigung mit Petrolether/Ethylacetat 6:1 fallen 1.88 g (3.70 mmol, 81 %) **176** als weißer Feststoff an:



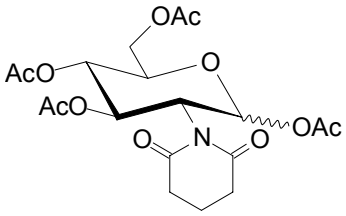
Berechnet für $C_{20}H_{41}NO_6Si_3S$ (507.87 g/mol):
C: 47.30; H: 8.14; N: 2.76; S: 6.31.
Gefunden: C: 46.98; H: 8.53; N: 2.70; S: 6.19.
$[\alpha]_D^{20}$ = +26.3° (*c* 1.0, $CHCl_3$)
Smp. 121 °C

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400.14 MHz): δ 5.03 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 10.68 Hz, H-1), 4.43 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 9.66 Hz, $J_{3,4}$ 8.14 Hz, H-3), 4.08 (t, 1 H, H-2), 3.79 (m_c, 2 H, H-6a, H-6b), 3.65 (t, 1 H, $J_{4,5}$ 9.67 Hz, H-4), 3.34 (ddd, 1 H, $J_{5,6a}$ 2.03 Hz, $J_{5,6b}$ 3.05 Hz, H-5), 2.83-2.58 (m, 4 H, -CH_2-CH_2-, Succinimid), 2.08 (S-CH_3), 0.17, 0.12, 0.05 (je s, je 9 H, -Si-CH_3).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ 176.96, 176.18 (C=O, Succinimid), 79.91 (C-5), 77.83 (C-1), 72.79 (C-3), 71.66 (C-4), 60.92 (C-6), 55.54 (C-2), 27.26, 27.20 (-*C*H_2-*C*H_2-, Succinimid), 9.70 (-S-*C*H_3), 0.02, 0.00, -0.94 (-Si-*C*H_3).

1,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl-2-desoxy-2-*N*-glutarimido-D-glucopyranose (177)

45.00 g (208.68 mmol) D-Glucosaminhydrochlorid (**164**) werden mit 25.00 g Natriumhydrogencarbonat in 600 mL Wasser gelöst und mit 25.05 g (250.42 mmol) Glutarsäureanhydrid, gelöst in 450 mL 1,4-Dioxan, versetzt. Nach dreitägigem Rühren bei RT wird mit verdünnter Salzsäure leicht angesäuert und bis zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wird mit 100 g wasserfreiem Natriumacetat und 500 mL Acetanhydrid fünf Stunden bei 150 °C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und mehrfacher Codestillation mit Toluol wird der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutral gewaschen. Säulenchromatographische Reinigung mit Petrolether/Ethylacetat 2:1 liefert 45.34 g (102.25 mmol, 49 %) des Anomerengemisches **177** ($\alpha/\beta \approx 1:2$) als weißen Feststoff:



Berechnet für $C_{19}H_{25}NO_{11}$ (443.41 g/mol):
C: 51.47; H: 5.68; N: 3.16.
Gefunden: C: 51.61; H: 5.66; N: 3.16.

176α:

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400.14 MHz): δ 6.52 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 9.12 Hz, $J_{3,4}$ 10.68 Hz, H-3), 6.18 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3.31 Hz, H-1), 5.09-5.03 (m, 2 H, H-2, H-4), 4.32-4.27 (m, 2 H, H-5, H-6a), 4.10 (m, 1 H, H-6b), 2.68-2.53 (m, 4 H, -C*H*$_2$-CH$_2$-C*H*$_2$-, Glutarimid), 2.09, 2.05, 2.02, 1.93 (je s, je 3 H, -C*H*$_3$, Acetyl), 1.83 (quint, 2 H, -CH$_2$-C*H*$_2$-CH$_2$-, Glutarimid).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ 173.50, 173.05 (C=O, Glutarimid), 171.13, 171.06, 169.82, 169.31 (C=O, Acetyl), 91.67 (C-1), 71.04 (C-5), 70.17 (C-4), 69.03 (C-3), 62.09 (C-6), 54.59 (C-2), 33.25, 33.14 (-*C*H$_2$-CH$_2$-*C*H$_2$-, Glutarimid), 21.24, 21.14, 21.03, 20.96 (-*C*H$_3$, Acetyl), 17.29 (-CH$_2$-*C*H$_2$-CH$_2$-, Glutarimid).

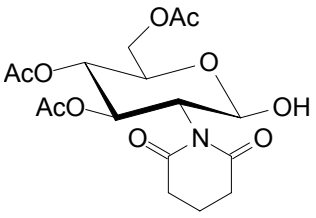
176β:

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400.14 MHz): δ 6.53 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 8.65 Hz, H-1), 5.83 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 8.90 Hz, $J_{3,4}$ 10.42 Hz, H-3), 5.17 (dd, 1 H, $J_{4,5}$ 9.16 Hz, H-4), 4.97 (dd, 1 H, H-2), 4.30 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 3.31 Hz, $J_{6a,6b}$ 12.72 Hz, H-6a), 4.10 (m, 1 H, H-6b), 3.93 (ddd, 1 H, $J_{5,6b}$ 2.03 Hz, H-5), 2.68-2.53 (m, 4 H, -C*H*$_2$-CH$_2$-C*H*$_2$-, Glutarimid), 2.08, 2.04, 2.02, 1.94 (je s, je 3 H, -C*H*$_3$, Acetyl), 1.83 (quint, 2 H, -CH$_2$-C*H*$_2$-CH$_2$-, Glutarimid).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ 173.50, 173.05 (C=O, Glutarimid), 171.13, 171.06, 169.82, 169.31 (C=O, Acetyl), 91.22 (C-1), 72.79 (C-5), 71.43 (C-3), 68.81 (C-4), 62.09 (C-6), 54.98 (C-2), 33.89, 33.14 (-*C*H_2-CH_2-*C*H_2-, Glutarimid), 21.24, 21.14, 21.03, 20.96 (-*C*H_3, Acetyl), 17.29 (-CH_2-*C*H_2-CH_2-, Glutarimid).

3,4,6-Tri-*O*-acetyl-2-desoxy-2-*N*-glutarimido-β-D-glucopyranose (178)

9.53 g (21.49 mmol) **177** werden in 300 mL Acetonitril gelöst und bei 0 °C mit 30 mL Hydrazinhydrat-Lösung (24 %-ig) versetzt. Nach dreistündigem Rühren bei RT wird mit Ethylacetat und Wasser verdünnt, die wässrige Phase extrahiert und die vereinigten organischen Extrakte gewaschen. Nach Säulenchromatographie mit Petrolether/Ethylacetat 2:1 werden 4.74 g (11.81 mmol, 55 %) **178** als weißer Feststoff und reines β-Anomer erhalten:



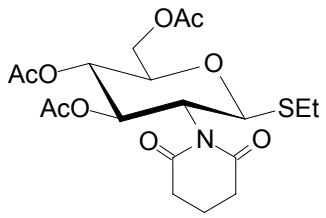
Berechnet für $C_{17}H_{23}NO_{10}$ (401.37 g/mol):
C: 50.87; H: 5.78; N: 3.49.
Gefunden: C: 50.79; H: 5.85; N: 3.41.
$[\alpha]_D^{20} = +17.8°$ (*c* 1.0, $CHCl_3$)
Smp. 175 - 176°C

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400.14 MHz): δ 5.77 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10.68 Hz, $J_{3,4}$ 8.65 Hz, H-3), 5.61 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 8.14 Hz, H-1), 5.13 (dd, 1 H, $J_{4,5}$ 10.68 Hz, H-4), 4.76 (dd, 1 H, H-2), 4.25 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 5.09 Hz, $J_{6a,6b}$ 12.21 Hz, H-6a), 4.14 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 2.04 Hz, H-6b), 3.84 (ddd, 1 H, H-5), 2.72-2.57 (m, 4 H, -CH_2-CH_2-CH_2-, Glutarimid), 2.09, 2.02, 1.94 (je s, je 3 H, -CH_3, Acetyl), 1.87-1.78 (m, 2 H, -CH_2-CH_2-CH_2-, Glutarimid).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ 173.70, 173.68 (C=O, Glutarimid), 171.26, 171.02, 169.91 (C=O, Acetyl), 93.63 (C-1), 72.25 (C-5), 71.34 (C-3), 69.46 (C-4), 62.58 (C-6), 57.47 (C-2), 33.99, 33.13 (-*C*H_2-CH_2-*C*H_2-, Glutarimid), 21.20, 21.08, 21.00 (-*C*H_3, Acetyl), 17.34 (-CH_2-*C*H_2-CH_2-, Glutarimid).

Ethyl-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy-2-*N*-glutarimido-1-thio-β-D-glucopyranosid (180)

4.32 g (9.74 mmol) **177** werden in 150 mL abs. Dichlormethan gelöst und bei 0 °C mit 1.08 mL (14.61 mmol, 1.5 Äq.) Ethanthiol und 1.31 mL (10.71 mmol, 1.1 Äq.) Bortrifluorid-Etherat versetzt. Nach Rühren über Nacht bei RT wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen und unter vermindertem Druck eingeengt. Säulenchromatographische Reinigung mit Petrolether/Ethylacetat 3:1 liefert 3.08 g (6.92 mmol, 71 %) **180** als weißen Feststoff, der aus Ethylacetat mit Petrolether auskristallisiert werden kann:



Berechnet für $C_{19}H_{27}NO_9S$ (445.48 g/mol):
C: 51.23; H: 6.11; N: 3.14; S: 7.20.
Gefunden: C: 50.81; H: 6.30; N: 3.08; S: 7.07.
$[\alpha]_D^{20}$ = -21.2° (*c* 1.0, $CHCl_3$)
Smp. 90 – 93 °C

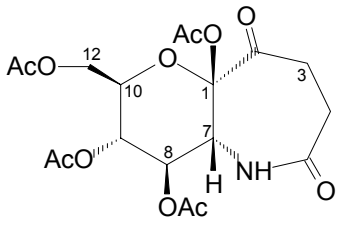
^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400.14 MHz): δ 5.77 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10.18 Hz, $J_{3,4}$ 9.16 Hz, H-3), 5.53 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 10.18 Hz, H-1), 5.13 (dd, 1 H, $J_{4,5}$ 10.17 Hz, H-4), 4.89 (t, 1 H, H-2), 4.24 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 5.08 Hz, $J_{6a,6b}$ 12.72 Hz, H-6a), 4.11 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 2.54 Hz, H-6b), 3.78 (ddd, 1 H, H-5), 2.71-2.54 (m, 6 H, -C*H*$_2$-CH$_2$-C*H*$_2$-, Glutarimid, -S-C*H*$_2$-CH$_3$), 2.07, 2.01, 1.93 (je s, je 3 H, -C*H*$_3$, Acetyl), 1.91-1.76 (m, 2 H, -CH$_2$-C*H*$_2$-CH$_2$-, Glutarimid), 1.22 (t, 3 H, *J* 7.63 Hz, -S-CH$_2$-C*H*$_3$).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ 173.55, 172,97 (C=O, Glutarimid), 171.17, 171.03, 169.82 (C=O, Acetyl), 82.25 (C-1), 76.18 (C-5), 72.03 (C-3), 69.50 (C-4), 62.82 (C-6), 54.77 (C-2), 34.12, 33.18 (-*C*H$_2$-CH$_2$-*C*H$_2$-, Glutarimid), 24.93 (-S-*C*H$_2$-CH$_3$), 21.20, 21.08, 21.02 (-*C*H$_3$, Acetyl), 17.30 (-CH$_2$-*C*H$_2$-CH$_2$-, Glutarimid), 15.46 (-S-CH$_2$-*C*H$_3$).

Bestrahlung von 1,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl-2-desoxy-2-*N*-succinimido-D-glucopyranose (165)

1.0 g (mmol) **165β** werden entsprechend AAV 5 für die Dauer von sechs Stunden bestrahlt. Säulenchromatographie mit Petrolether/Ethylacetat 3:2 nach 1:1 liefert 290 mg (0.67 mmol, 29 %) nicht umgesetztes Edukt sowie das folgende, instabile Produkt:

(1*R*,7*R*,8*R*,9*R*,10*R*)-1,8,9-Tri-acetoxy-10-acetoxymethyl-11-oxa-6-aza-bicyclo[5.4.0]-undecan-2,5-dion (181)



504.6 mg (1.17 mmol, 50 %)
weißer Schaum, enthält Zersetzungsproukte
$C_{18}H_{23}NO_{11}$ (429.38 g/mol)

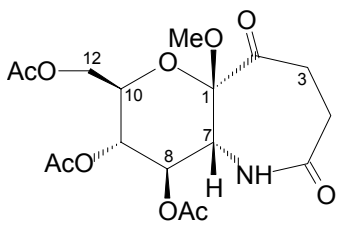
^{1}H-NMR (C_6D_6, 500.13 MHz): 7.39 (d, 1 H, $J_{7,NH}$ 7.25, N-H), 5.39 – 5.33 (m, 2 H, H-9, H-8), 5.14 (m, 1 H, H-10), 4.29 (dd, 1 H, $J_{10,12a}$ 4.41, $J_{12a,12b}$ 12.92, H-12a), 4.14 (dd, 1 H, $J_{10,12b}$ 2.21, H-12b), 3.41 (dd, 1 H, $J_{7,8}$ 10.40, H-7), 2.47 – 2.36 (m, 3 H, H-4a, H-4b, H-3a), 2.30-2.26 (m, 1 H, H-3b), 1.79, 1.71, 1.66, 1.60 (je s, je 3 H, -C*H*$_3$).

^{13}C-NMR (C_6D_6, 100.62 MHz): δ 200.81 (C=O), 176.02 (NH-C=O), 170.23, 169.41, 169.20 (C=O, Acetyl), 99.09 (C-1), 74.26 (C-10), 70.38, 68.45 (C-8, C-9), 62.35 (C-12), 58.12 (C-7), 36.50 (C-3), 32.04 (C-4), 20.50, 20.29 (-*C*H$_3$, Acetyl).

Bestrahlung von Methyl-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy-2-*N*-succinimido-β-D-glucopyranosid (167)

Gemäß AAV 5 werden 1.15 g (2.86 mmol) **167** neun Stunden bestrahlt. Nach Säulenchromatographie mit Petrolether/Ethylacetat 3:2 nach 1:1 werden 386.0 mg (0.96 mmol, 34 %) nicht umgesetztes Edukt und folgendes Produkt erhalten:

(1*R*,7*R*,8*R*,9*R*,10*R*)-8,9-Di-acetoxy-10-acetoxymethyl-1-methoxy-11-oxa-6-aza-bicyclo[5.4.0]-undecan-2,5-dion (182)



563.3 mg (1.40 mmol, 49 %), weißer Feststoff
Berechnet für $C_{17}H_{23}NO_{10}$ (401.37 g/mol):
C: 50.87; H: 5.78; N: 3.49.
Gefunden: C: 50.95; H: 5.83; N: 3.40.
$[\alpha]_D^{20}$ = +62.1° (*c* 1.0, $CHCl_3$)
Smp. 121 °C

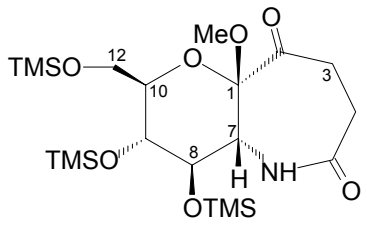
^{1}H-NMR (C_6D_6, 500.13 MHz): δ 4.99 (d, 1 H, $J_{7,NH}$ 7.57, N-H), 5.28-5.21 (m, 2 H, H-8, H-9), 4.33 (ddd, 1 H, $J_{9,10}$ 9.78, $J_{10,12a}$ 3.47, $J_{10,12b}$ 6.62, H-10), 4.28 (m, 2 H, H-12a, H-12b), 3.29 (dd, 1 H, $J_{7,8}$ 11.03, H-7), 2.97 (s, 3 H, -OCH_3), 2.48-2.36 (m, 3 H, H-4a, H-4b, H-3a), 2.06 (m, 1 H, H-3b), 1.85, 1.77, 1.63 (je s, je 3 H, -CH_3).

^{13}C-NMR (C_6D_6, 100.62 MHz): δ 202.64 (C=O), 175.21 (NH-C=O), 170.48, 170.35, 169.36 (C=O, Acetyl), 100.61 (C-1), 72.48, 70.85, 69.08 (C-8, C-9, C-10), 62.39 (C-12), 59.00 (C-7), 51.09 (-OCH_3), 36.43 (C-3), 30.79 (C-4), 20.60, 20.41, 20.33 (-CH_3, Acetyl).

Bestrahlung von Methyl-2-desoxy-2-*N*-succinimido-3,4,6-tri-*O*-trimethylsilyl-β-D-glucopyranosid (171)

568.7 mg (1.16 mmol) **171** werden 7 Stunden nach AAV 5 bestrahlt. Säulenchromatographie mit Petrolether/Ethylacetat 6:1 liefert folgende Produkte:

(1*R*,7*R*,8*R*,9*R*,10*R*)-1-Methoxy-8,9-di-trimethylsiloxy-10-trimethylsiloxymethyl-11-oxa-6-aza-bicyclo[5.4.0]-undecan-2,5-dion (183)



73.8 mg (0.15 mmol, 13 %), weißer Feststoff

Berechnet für $C_{20}H_{41}NO_7Si_3$ (491.80 g/mol):
C: 48.84; H: 8.40; N: 2.85.

Gefunden: C: 49.03; H: 8.51; N: 2.79.

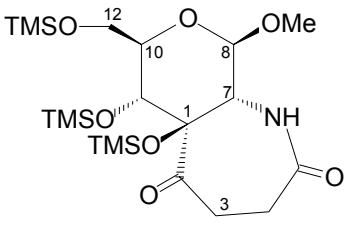
$[\alpha]_D^{20}$ = +41.2° (*c* 1.0, $CHCl_3$)

Smp. 159 - 160 °C

^{1}H-NMR (C_6D_6, 500.13 MHz): δ 5.83 (d, 1 H, $J_{7,NH}$ 7.57, N-H), 3.93-3.80 (m, 4 H, H-8, H-9, H-12a, H-12b), 3.63 (dd, 1 H, $J_{9,10}$ 10.09, $J_{10,12a}$ 6.62, H-10), 3.09 (dd, 1 H, $J_{7,8}$ 10.09, H-7), 3.04 (s, 3 H, -OCH_3), 2.50-2.40 (m, 2 H, H-4a, H-3a), 2.16 (m_c, 1 H, H-3b), 2.06 (m_c, 1 H, H-4b), 0.25, 0.19, 0.17 (je s, je 9 H, -Si-CH_3).

^{13}C-NMR (C_6D_6, 100.62 MHz): δ 201.66 (C=O), 171.81 (NH-C=O), 99.54 (C-1), 75.59, 71.16 (C-8, C-9), 74.45 (C-10), 60.85 (C-12), 60.53 (C-7), 49.83 (-OCH_3), 35.54 (C-3), 29.78 (C-4), 0.22, 0.00, -0.87 (-Si-CH_3).

(1*R*,7*S*,8*R*,10*R*,11*R*)- 8-Methoxy-1,11-di-trimethylsiloxy-10-trimethylsiloxymethyl-9-oxa-6-aza-bicyclo[5.4.0]-undecan-2,5-dion (184)



59.0 mg, (0.12 mmol, 10 %), farbloser Sirup

Berechnet für $C_{20}H_{41}NO_7Si_3$ (491.80 g/mol):
C: 48.84; H: 8.40; N: 2.85.
Gefunden: C: 48.99; H: 8.49; N: 2.77.

$[\alpha]_D^{20}$ = +39.6° (*c* 1.0, $CHCl_3$)

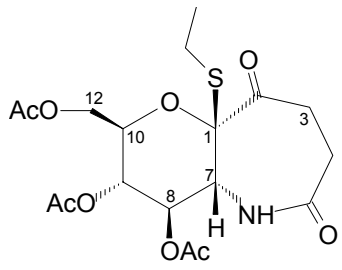
^{1}H-NMR (C_6D_6, 500.13 MHz): δ 5.88 (d, 1 H, $J_{7,NH}$ 5.67, N-H), 4.42 (d, 1 H, $J_{7,8}$ 5.36, H-8), 4.32 (d, 1 H, $J_{10,11}$ 5.05, H-11), 4.13 (dd, 1 H, $J_{10,12a}$ 9.77, H-10), 3.93-3.86 (m, 2 H, H-12a, H-12b), 3.46 (t, 1 H, H-7), 3.14 (s, 3 H, -OCH_3), 2.66-2.58 (m, 2 H, H-3a, H-4a), 2.36 (m_c, 1 H, H-3b), 2.24 (m_c, 1 H, H-4b), 0.20, 0.17, 0.15 (je s, je 9 H, -Si-CH_3).

^{13}C-NMR (C_6D_6, 100.62 MHz): δ 206.68 (C=O), 172.73 (NH-C=O), 101.88 (C-8), 82.69 (C-1), 79.81 (C-10), 72.38 (C-11), 63.15 (C-12), 59.84 (C-7), 56.54 (-OCH_3), 37.50 (C-3), 30.99 (C-4), 0.84, 0.00 (-Si-CH_3).

Bestrahlung von Ethyl-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy-2-*N*-succinimido-1-thio-β-D-glucopyranosid (172)

1.04 g (2.41 mmol) **172** werden gemäß AAV 5 sechs Stunden bestrahlt. Nach Säulenchromatographie mit Petrolether/Ethylacetat 3:2 nach 1:1 werden 753.9 mg (1.75 mmol, 72 %) Edukt sowie 106 mg (0.24 mmol, 10 %) des folgenden Produkts als weißer Feststoff erhalten:

(1*R*,7*R*,8*R*,9*R*,10*R*)-8,9-Di-acetoxy-10-acetoxymethyl-1-ethylsulfanyl-11-oxa-6-aza-bicyclo[5.4.0]-undecan-2,5-dion (185)



Berechnet für $C_{18}H_{25}NO_9S$ (431.46 g/mol):
C: 50.11; H: 5.84; N: 3.25; S: 7.43.
Gefunden: C: 50.30; H: 6.00; N: 3.17; S: 7.33.

$[\alpha]_D^{20}$ = -21.5° (*c* 0.3, $CHCl_3$)

Smp. 94 °C

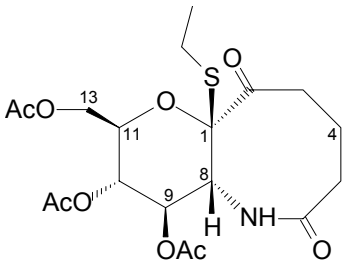
^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 500.13 MHz): δ 6.83 (d, 1 H, $J_{7,NH}$ 7.89 Hz, NH), 5.27 (dd, 1 H, $J_{7,8}$ 11.35 Hz, $J_{8,9}$ 8.83 Hz, H-8), 5.16 (dd, 1 H, $J_{9,10}$ 10.09 Hz, H-9), 4.26 (m_c, 2 H, H-12a, H-12b), 4.02 (ddd, 1 H, $J_{10,12a}$ 2.84 Hz, $J_{10,12b}$ 4.10 Hz, H-10), 3.25 (dd, 1 H, H-7), 3.05 (dt, 1 H, *J* 2.83 Hz, *J* 14.50 Hz, H-3a), 2.55-2.45 (m, 2 H, H-4a, -SC*H*$_2$-CH$_3$), 2.35 (m_c, 1 H, H-4b), 2.18 (m_c, 1 H, -SC*H*$_2$-CH$_3$), 2.09 (ddd, 1 H, *J* 2.21 Hz, *J* 6.94 Hz, *J* 14.82 Hz, H-3b), 1.79, 1.78, 1.63 (-C*H*$_3$, Acetyl), 0.93 (t, 3 H, *J* 7.56 Hz, -S-CH$_2$-C*H*$_3$).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ 199.16 (C=O), 174.67 (NH-C=O), 170.35, 169.25, 169.24 (C=O, Acetyl), 90.52 (C-1), 73.51 (C-10), 71.69 (C-8), 69.41 (C-9), 62.35 (C-12), 59.80 (C-7), 35.92 (C-3), 30.98 (C-4), 23.01 (-S-*C*H$_2$-CH$_3$), 20.59, 20.32, 20.31 (-*C*H$_3$, Acetyl), 14.38 (-S-CH$_2$-*C*H$_3$).

Bestrahlung von Ethyl-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy-2-*N*-glutarimido-1-thio-β-D-glucopyranosid (180)

552 mg (1.24 mmol) **180** werden gemäß AAV 5 sieben Stunden bestrahlt. Säulenchromatographie mit Toluol/Aceton 8:1 liefert 425 mg (0.95 mmol, 77 %) nicht umgesetztes Edukt sowie 55.6 mg (0.12 mmol, 10 %) des folgenden Produkts als weißen Feststoff:

(1*R*,8*R*,9*R*,10*R*,11*R*)-9,10-Di-acetoxy-11-acetoxymethyl-1-ethylsulfanyl-12-oxa-7-aza-bicyclo[5.4.0]-undecan-2,5-dion (186)



Berechnet für $C_{19}H_{27}NO_9S$ (445.48 g/mol):
C: 51.23; H: 6.11; N: 3.14; S: 7.20.
Gefunden: C: 51.39; H: 6.27; N: 2.98; S: 7.01.
$[\alpha]_D^{20}$ = -37.1° (*c* 0.5, $CHCl_3$)
Smp. 219 – 220 °C

^{1}H-NMR (d_6-DMSO, 500.13 MHz): δ 8.05 (d, 1 H, $J_{8,NH}$ 9.91 Hz, NH), 6.27 (t, 1 H, $J_{8,9}$ 8.13 Hz, $J_{9,10}$ 8.13 Hz, H-9), 4.49 (m_c, 1 H, H-11), 4.60-4.49 (m, 2 H, H-8, H-10), 4.27 (dd, 1 H, $J_{11,13a}$ 3.81 Hz, $J_{13a,13b}$ 12.21 Hz, H-13a), 4.06 (dd, 1 H, $J_{11,13b}$ 2.03 Hz, H-13b), 3.33 (m_c, 1 H, H-3a), 2.63 (m_c, 1 H, H-5a), 2.44 (m_c, 1 H, H-4a), 2.22 (m_c, 1 H, H-4b), 2.11 (m_c, 1 H, H-3b), 1.93 (m_c, 1 H, H-5b), 1.91, 1.86, 1.85 (-C*H*$_3$, Acetyl), 1.77 (m_c, 1 H, -S-C*H*$_2$-CH$_3$), 1.37 (m_c, 1 H, -S-C*H*$_2$-CH$_3$), 0.98 (t, 1 H, *J* 7.63 Hz, -S-CH$_2$-C*H*$_3$).

^{13}C-NMR (d_6-DMSO, 100.62 MHz): δ 197.06 (C=O), 174.26 (NH-C=O), 170.35, 170.24, 169.66 (C=O, Acetyl), 91.78 (C-1), 76.03 (C-11), 70.83 (C-10), 66.45 (C-9), 62.57 (C-13), 57.04 (C-8), 37.45 (C-3), 34.10 (C-5), 24.43 (-S-*C*H_2-CH_3), 22.57 (C-4), 21.26, 20.87 (-*C*H_3, Acetyl), 14.33 (-S-CH_2-*C*H_3).

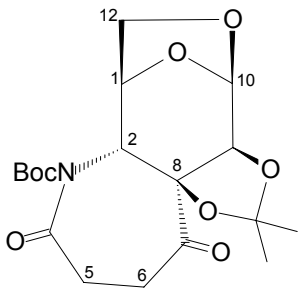
(1*R*,2*R*,8*S*,9*S*,10*R*)-*N*-*tert*-Butyloxycarbonyl-8,9-isopropylidendioxy-11,13-dioxa-3-aza-tricyclo[8.2.1.0^{2,8}]-tridecan-4,7-dion (203)

und

(1*R*,2*R*,7*S* oder *R*,8*R*,9*S*,10*R*)-*N*-*tert*-Butyloxycarbonyl-7-*tert*-butyloxycarbonyloxy-8,9-isopropylidendioxy-11,13-dioxa-3-aza-tricyclo[8.2.1.0^{2,8}]-tridec-5-en-4-on (204)

250.0 mg (0.88 mmol) **115** werden gemäß AAV 6 umgesetzt und die Produkte säulenchromatographisch mit Petrolether/Ethylacetat 6:1 getrennt. Es werden **203** als weißer Feststoff und **204** als weißer Schaum erhalten:

203:



129.4 mg (0.34 mmol, 39 %), weißer Feststoff

Berechnet für $C_{18}H_{25}NO_8$ (383.40 g/mol):
C: 56.39; H: 6.57; N: 3.65.
Gefunden: C: 56.70; H: 6.74; N: 3.49.

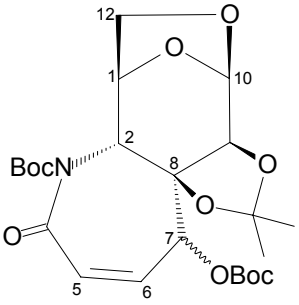
$[\alpha]_D^{20}$ = -113.6° (*c* 1.0, $CHCl_3$)

Smp. 148.5-150.5 °C

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 500.13 MHz): δ 5.59 (d, 1 H, $J_{9,10}$ 3.56 Hz, H-10), 4.82 (d, 1 H, $J_{1,12b}$ 5.60 Hz, H-1), 4.63 (d, 1 H, H-9), 4.44 (s, 1 H, H-2), 4.03 (dd, 1 H, $J_{12a,12b}$ 7.63 Hz, $J_{1,12a}$ 1.02 Hz, H-12a), 3.88 (dd, 1 H, H-12b), 3.47 (m, 1 H, H-5a), 2.96 (m, 1 H, H-6a), 2.85-2.73 (m, 2 H, H-5b, H-6b), 1.61 (s, 3 H, -C*H*$_3$, Isopropyliden), 1.46 (s, 9 H, -C(C*H*$_3$)$_3$, Boc), 1.29 (s, 3 H, -C*H*$_3$, Isopropyliden).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ 204.53 (C=O), 173.79 (NH-C=O), 154.29 (C=O, Boc), 113.18 (Isopropyliden), 98.98 (C-10), 85.88 (C-8), 84.94 (-*C*(CH$_3$)$_3$, Boc), 75.70 (C-1), 73.82 (C-9), 67.63 (C-12), 62.04 (C-2), 36.73 (C-6), 31.65 (C-5), 28.55 (-*C*H$_3$, Isopropyliden), 28.04 (-C(*C*H$_3$)$_3$, Boc), 27.30 (-*C*H$_3$, Isopropyliden).

204:



238.1 mg (0.49 mmol, 56 %), weißer Schaum

Berechnet für $C_{23}H_{33}NO_{10}$ (483.51 g/mol):
C: 57.13; H: 6.88; N: 2.90.
Gefunden: C: 56.58; H: 6.90; N: 2.82.

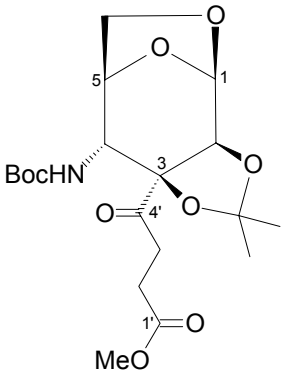
$[\alpha]_D^{20}$ = -115.7° (*c* 1.0, $CHCl_3$)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 500.13 MHz): δ 6.30 (dd, 1 H, $J_{5,6}$ 11.70 Hz, $J_{6,7}$ 4.07 Hz, H-6), 6.04 (dd, 1 H, $J_{5,7}$ 2.54 Hz, H-5), 5.84 (dd, 1 H, H-7), 5.50 (d, 1 H, $J_{9,10}$ 4.57 Hz, H-10), 4.77 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 1.02 Hz, H-2), 4.38 (d, 1 H, H-9), 4.23 (dd, 1 H, $J_{1,12b}$ 4.58 Hz, H-1), 3.91 (d, 1 H, $J_{12a,12b}$ 7.63 Hz, H-12a), 3.72 (dd, 1 H, H-12b), 1.53 (s, 9 H, -C(CH_3)$_3$, Boc), 1.51 (s, 3 H, -CH_3, Isopropyliden), 1.49 (s, 9 H, -C(CH_3)$_3$, Boc), 1.44 (s, 3 H, -CH_3, Isopropyliden).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ 168.14 (N-C=O), 154.52, 153.00 (C=O, Boc), 143.93 (C-6), 126.51 (C-5), 113.51 (Isopropyliden), 97.27 (C-10), 90.21 (C-8), 84.61, 83.80 (-*C*(CH$_3$)$_3$, Boc), 77.00 (C-1), 76.33, 76.26 (C-7, C-9), 70.93 (C-12), 65.11 (C-2), 28.51 (-*C*H$_3$, Isopropyliden), 28.32, 28.13 (-C(*C*H$_3$)$_3$, Boc), 28.02 (-*C*H$_3$, Isopropyliden).

1,6-Anhydro-4-(*N*-*tert*-butyloxycarbonyl)amino-2,3-*O*-isopropyliden-3-*C*-(4'-oxo-methylbutanoat-4'-yl)-β-D-mannopyranose (205)

90.0 mg (0.23 mmol) **203** werden 15 Minuten in 5 mL einer 0.5 molaren Natriummethanolat-Lösung gerührt, die anschließend mit Dowex 50W×8 (H^+) neutralisiert wird. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck liefert säulenchromatographische Reinigung mit Petrolether/Ethylacetat 6:1 92.4 mg (0.22 mmol, 95 %) **205** als weißen Feststoff:



Berechnet für $C_{19}H_{29}NO_9$ (415.44 g/mol):
C: 54.93; H: 7.04; N: 3.37.
Gefunden: C: 54.53; H: 7.12; N: 3.22.

$[\alpha]_D^{20}$ = -49.9° (*c* 1.0, $CHCl_3$)

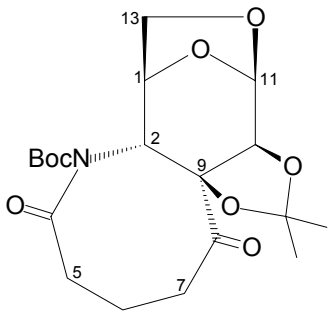
Smp. 152 – 154 °C

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 500.13 MHz): δ 5.43 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 3.56 Hz, H-1'), 4.78 (d, 1 H, $J_{4',NH}$ 11.19 Hz, NH), 4.68 (d, 1 H, H-2'), 4.37 (m_c, 2 H, H-4', H-5'), 4.12 (dd, 1 H, $J_{5',6a'}$ 1.02 Hz, $J_{6a',6b'}$ 7.63 Hz, H-6a'), 3.75 (t, 1 H, $J_{5',6b'}$ 7.12 Hz, H-6b'), 3.18 (m_c, 1 H, H-3a), 2.87 (dt, 1 H, *J* 6.10 Hz, *J* 12.20 Hz, H-3b), 2.53 (m_c, 1 H, H-2a), 2.36 (dt, 1 H, *J* 6.11 Hz, *J* 12.21 Hz, H-2b), 1.59 (s, 3 H, -CH_3, Isopropyliden), 1.40 (s, 9 H, -C(CH_3)$_3$, Boc), 1.24 (s, 3 H, -CH_3, Isopropyliden).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ 208.28 (C=O), 173.26 (MeO-C=O), 155.22 (C=O, Boc), 112.92 (Isopropyliden), 99.44 (C-1'), 86.90 (C-3'), 81.34 (-*C*(CH$_3$)$_3$, Boc), 76.85 (C-5'), 72.05 (C-2'), 65.25 (C-6'), 52.63 (C-4'), 52.18 (-O*C*H$_3$), 31.99 (C-3), 28.56 (-C(*C*H$_3$)$_3$, Boc), 28.53 (-*C*H$_3$, Isopropyliden), 28.03 (C-2), 26.87 (-*C*H$_3$, Isopropyliden).

(1*R*,2*R*,9*S*,10*S*,11*R*)-*N*-*tert*-Butyloxycarbonyl-9,10-isopropylidendioxy-12,14-dioxa-3-aza-tricyclo[9.2.1.0^{2,9}]-tetradecan-4,8-dione (206)

140 mg (0.47 mmol) **116** werden gemäß AAV 6 umgesetzt. Nach Säulenchromatographie mit Petrolether/Ethylacetat 8:1 werden 86.1 mg (0.22 mmol, 46 %) **206** als weißer Feststoff erhalten:



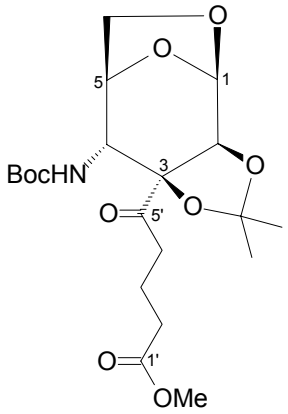
Berechnet für $C_{19}H_{27}NO_8$ (397.42 g/mol):
C: 57.42; H: 6.85; N: 3.52.
Gefunden: C: 57.45; H: 7.06; N: 3.35.
$[\alpha]_D^{20}$ = -51.1° (*c* 0.5, $CHCl_3$)
Smp. 161.5 – 164 °C

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 500.13 MHz): δ 5.47 (d, 1 H, $J_{10,11}$ 3.05 Hz, H-11), 4.92 (d, 1 H, $J_{1,13b}$ 6.1 Hz, H-1), 4.81 (d, 1 H, H-10), 4.50 (s, 1 H, H-2), 4.12 (d, 1 H, $J_{13a,13b}$ 7.63 Hz, H-13a), 3.83 (dd, 1 H, H-13b), 3.19 (dt, 1 H, *J* 2.03 Hz, *J* 13.73 Hz, H-7a), 3.27 (m, 1 H, H-5a), 2.56 (m, 1 H, H-5b), 2.20 (ddd, 1 H, *J* 2.54 Hz, *J* 7.12 Hz, *J* 13.22 Hz, H-7b), 2.10 (m, 1 H, H-6a), 2.02 (m, 1 H, H-6b), 1.60 (s, 3 H, -CH_3, Isopropyliden), 1.56 (s, 9 H, -C(CH_3)$_3$, Boc), 1.17 (s, 3 H, -CH_3, Isopropyliden).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ 207.23 (C=O), 174.59 (NH-C=O), 152.92 (C=O, Boc), 112.14 (Isopropyliden), 99.72 (C-11), 88.17 (C-9), 85.16 (-*C*(CH$_3$)$_3$, Boc), 75.88 (C-1), 72.09 (C-10), 66.83 (C-13), 59.34 (C-2), 36.85 (C-7), 36.32 (C-5), 28.28 (-*C*H$_3$, Isopropyliden), 27.85 (-C(*C*H$_3$)$_3$, Boc), 26.79 (-*C*H$_3$, Isopropyliden), 23.70 (C-6).

1,6-Anhydro-4-(*N*-*tert*-butyloxycarbonyl)amino-2,3-*O*-isopropyliden-3-*C*-(5'-oxo-methylpentanoat-5'-yl)-β-D-mannopyranose (207)

55 mg (0.14 mmol) **206** werden 90 Minuten in 5 mL einer 0.5 molaren Natriummethanolat-Lösung gerührt. Nach Neutralisation mit Dowex 50W×8 (H^+), Filtration und Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck liefert säulenchromatographische Reinigung mit Petrolether/Ethylacetat 6:1 44.6 mg (0.10 mmol, 74 %) **207** als weißen Schaum.



Berechnet für $C_{20}H_{31}NO_9$ (429.47 g/mol):
C: 55.93; H: 7.28; N: 3.26.
Gefunden: C: 56.02; H: 7.39; N: 3.17.
$[\alpha]_D^{20}$ = -27.9° (*c* 0.5, $CHCl_3$)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 500.13 MHz): δ 5.43 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 3.56 Hz, H-1'), 4.77 (d, 1 H, $J_{4',NH}$ 11.19 Hz, NH), 4.70 (d, 1 H, H-2'), 4.35 (m_c, 2 H, H-4', H-5'), 4.11 (dd, 1 H, $J_{5',6a'}$ 1.02 Hz, $J_{6a',6b'}$ 7.63 Hz, H-6a'), 3.74 (t, 1 H, $J_{5',6b'}$ 7.12 Hz, H-6b'), 2.85 (ddd, 1 H, *J* 6.11 Hz, *J* 8.65 Hz, *J* 19.33 Hz, H-4a), 2.58 (ddd, 1 H, *J* 6.10 Hz, *J* 8.64 Hz, *J* 19.32 Hz, H-4b), 2.40-2.24 (m, 2 H, H-2a, H-2b), 1.96-1.71 (m, 2 H, H-3a, H-3b), 1.58 (s, 3 H, -CH_3, Isopropyliden), 1.40 (s, 9 H, -C(CH_3)$_3$, Boc), 1.17 (s, 3 H, -CH_3, Isopropyliden).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ 209.16 (C=O), 173.81 (MeO-C=O), 155.21 (C=O, Boc), 112.62 (Isopropyliden), 99.47 (C-1'), 86.95 (C-3'), 81.29 (-*C*(CH$_3$)$_3$, Boc), 76.86 (C-5'), 71.96 (C-2'), 65.22 (C-6'), 52.57 (C-4'), 51.92 (-O*C*H$_3$), 35.55 (C-4), 33.54 (C-2), 28.55 (-*C*H$_3$, Isopropyliden, -C(*C*H$_3$)$_3$, Boc), 26.83 (-*C*H$_3$, Isopropyliden), 18.77 (C-3).

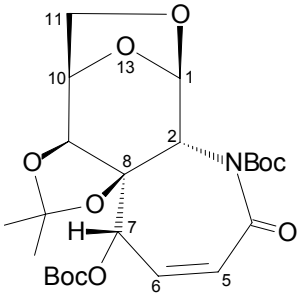
(1*R*,2*R*,7*S*,8*R*,9*S*,10*R*)-*N*-*tert*-Butyloxycarbonyl-7-*tert*-butyloxycarbonyloxy-8,9-isopropylidendioxy-12,13-dioxa-3-aza-tricyclo[8.2.1.0^{2,8}]-tridecan-4,7-dion (209)

und

1,6-Anhydro-3-*C*-(2'-*tert*-butyloxycarbonyloxy-furan-5'-yl)-2-*N*,*N*-bis-(*tert*-butyloxycarbonyl)amino-2-desoxy-3,4-*O*-isopropyliden-β-D-galactopyranose (210)

270 mg (0.95 mmol) **161** werden gemäß AAV 6 geschützt und die Produkte säulenchromatographisch mit Petrolether/Ethylacetat 8:1 getrennt. Es werden **210** als weißer Schaum und **209** als weißer Feststoff , der aus dem Säulenlaufmittel kristallisiert, erhalten:

209:



206.7 mg (0.43 mmol, 45 %), farblose Kristalle

Berechnet für $C_{23}H_{33}NO_{10}$ (483.51 g/mol):
C: 57.13; H: 6.88; N: 2.90.

Gefunden: C: 56.98; H: 7.01; N: 2.85.

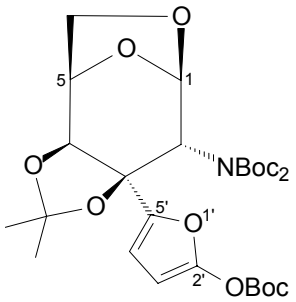
$[\alpha]_D^{20}$ = +18.4° (*c* 0.3, $CHCl_3$)

Smp. 161.5 – 162.5 °C

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 500.13 MHz): δ 6.26 (dd, 1 H, $J_{5,6}$ 11.60 Hz, $J_{6,7}$ 4.10 Hz, H-6), 6.00 (dd, 1 H, $J_{5,7}$ 2.52 Hz, H-5), 5.83 (dd, 1 H, H-7), 5.13 (s, 1 H, H-1), 4.81 (d, 1 H, $J_{9,10}$ 7.88 Hz, H-9), 4.72 (s, 1 H, H-2), 4.67 (m_c, 1 H, H-10), 4.34 (d, 1 H, $J_{11a,11b}$ 7.88 Hz, H-11a), 3.57 (dd, 1 H, $J_{10,11b}$ 5.36 Hz, H-11b), 1.55 (-CH_3, Isopropyliden), 1.53, 1.52 (je s, je 9 H, -C(CH_3)$_3$, Boc), 1.41 (-CH_3, Isopropyliden).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ 167.43 (N-C=O), 153.36 (C=O, N-Boc), 143.25 (C-6), 143.23 (C=O, O-Boc), 126.56 (C-5), 112.04 (Isopropyliden), 102.80 (C-1), 90.59 (C-8), 84.42, 83.77 (-*C*(CH$_3$)$_3$, Boc), 75.58 (C-7), 71.79 (C-9), 70.95 (C-10), 65.74 (C-2), 62.42 (C-11), 28.31 (-C(*C*H$_3$)$_3$, Boc), 28.17 (-*C*H$_3$, Isopropyliden), 28.13 (-C(*C*H$_3$)$_3$, Boc), 27.52 (-*C*H$_3$, Isopropyliden).

210:



236.9 mg (0.40 mmol, 42 %), weißer Schaum

Berechnet für $C_{28}H_{41}NO_{12}$ (583.63 g/mol):
C: 57.62; H: 7.08; N: 2.40.

Gefunden: C: 57.25; H: 7.25; N: 2.12.

$[\alpha]_D^{20}$ = -7.3° (*c* 1.0, $CHCl_3$)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 500.13 MHz): δ 5.80 (d, 1 H, $J_{3',4'}$ 8.19 Hz, H-3', Furan), 5.68 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 1.00 Hz, H-1), 5.43 (d, 1 H, H-4', Furan), 4.85 (dt, 1 H, $J_{4,5}$ 1.58 Hz, $J_{5,6a}$ 1.58 Hz, $J_{5,6b}$ 5.99 Hz, H-5), 4.79 (m_c, 2 H, H-2, H-4), 4.31 (d, 1 H, $J_{6a,6b}$ 7.56 Hz, H-6a), 3.64 (dd, 1 H, H-6b), 1.55 (s, 3 H, -CH_3, Isopropyliden), 1.52, 1.49, 1.47 (je s, je 9 H, -C(CH_3)$_3$, Boc), 1.42 (s, 3 H, -CH_3, Isopropyliden).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): δ 152.08 (C-2', Furan), 151.82, 150.30, 148.12 (C=O, Boc), 142.60 (C-3', Furan), 116.37 (C-3', Furan), 112.27 (Isopropyliden), 101.69 (C-4', Furan), 100.80 (C-1), 84.32, 83.74, 83.47, 82.89 (C-3, -*C*(CH$_3$)$_3$, Boc), 74.88 (C-5), 72.01 (C-4), 68.65 (C-2), 61.20 (C-6), 28.42, 28.11, 28.07 (-*C*H$_3$, Isopropyliden, -C(*C*H$_3$)$_3$, Boc), 26.92 (-*C*H$_3$, Isopropyliden).

6. RÖNTGENOGRAPHISCHE DATEN

Die vollständigen Datensätze für die Verbindungen **116**, **161** und **162** sind im Cambridge Crystallographic Data Centre, Cambridge, UK hinterlegt (CCDC Nr. 163492 (**116**), 163493 (**161**), 163494 (**162**)) und können kostenfrei angefordert werden (The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax: +44-1223-336033, E-Mail: Deposit@ccdc.cam.ac.uk oder www: http://www.ccdc.cam.ac.uk).

	116 [a]	**161** [b]	**162** [a]	209[a]
Summenformel	$C_{14}H_{19}NO_6$	$C_{13}H_{17}NO_6$	$C_{14}H_{19}NO_6$	$C_{23}H_{33}NO_{10}$
M (g/mol)	297.30	283.28	297.30	483.51
Kristall-Maße (mm^3)	0.7 × 0.3 × 0.3	-	0.7 × 0.5 × 0.2	0.7 × 0.6 × 0.2
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$ (No. 19)	$P2_1$ (No.4)	$P2_1$ (No.4)	$P2_12_12_1$ (No. 19)
a (Å)	8.5471(7)	8.6124(18)	8.4493(13)	9.1292(16)
b (Å)	10.7122(13)	7.6762(16)	9.6356 (14)	11.722(3)
c (Å)	15.187(3)	10.883(2)	9.2656(11)	23.929(3)
α (°)	90	90	90	90
β (°)	90	111.456(3)	114.704(12)	90
γ (°)	90	90	90	90
V ($Å^3$)	1390.5(3)	669.6(2)	685.31(17)	2560.8(8)
Zellgewicht	1189.21	566.55	594.60	1934.02
Z	4	2	2	4
ρ_{calcd} (g cm^{-3})	1.4202	1.4050	1.441	1.2542
F(000)	632	300	316	1032
Strahlung	Cu Kα	Mo Kα	Cu Kα	Cu Kα
λ (pm)	154.178	71.073	154.178	154.178
μ (mm^{-1})	0.940	0.112	0.954	0.828
T (°C)	20	-120	-100	20
$2\theta_{max}$ (°)	152.85	54.90	152.80	153.01
Unabh. Reflexionen	2155	2949	1527	3060
Beob. Reflexionen	2126	2869	1525	2854
R	0.0389	0.0467	0.0385	0.0569
wR^2	0.1008	0.1185	0.1025	0.1682
Flackparameter	0.0371	-0.2(8)	0.0492	-0.6410
S = GooF	1.087	1.053	1.057	1.008

[a] Enraf-Nonius CAD-4 Diffraktometer
[b] Bruker Apex-Diffraktometer

Zu Abbildung 1, Verbindung 116

Ausgewählte Bindungslängen

C(1)	C(2)	1.5235	C(8)	C(9)	1.5368
C(1)	C(13)	1.5141	C(9)	O(9)	1.4274
C(1)	O(14)	1.4532	C(9)	C(10)	1.5327
C(2)	N(3)	1.4588	C(10)	O(10)	1.4271
C(2)	C(9)	1.5537	C(10)	C(11)	1.5319
N(3)	C(4)	1.3574	C(11)	O(12)	1.4111
C(4)	O(4)	1.2205	C(11)	O(14)	1.4158
C(4)	C(5)	1.5123	O(12)	C(13)	1.4490
C(5)	C(6)	1.5337	O(9)	C(15)	1.4411
C(6)	C(7)	1.5258	O(10)	C(15)	1.4368
C(7)	C(8)	1.5158	C(15)	C(16)	1.5170
C(8)	O(8)	1.2044	C(15)	C(17)	1.5048

Ausgewählte Bindungwinkel

C(13)	C(1)	O(14)	102.42	C(2)	C(9)	O(9)	109.94
C(13)	C(1)	C(2)	117.18	C(8)	C(9)	C(10)	113.96
O(14)	C(1)	C(2)	105.56	C(9)	O(9)	C(15)	107.76
C(1)	C(2)	C(9)	110.95	C(9)	C(10)	(10)	103.92
C(1)	C(2)	N(3)	106.19	C(9)	C(10)	C(11)	112.82
C(9)	C(2)	N(3)	109.75	C(11)	C(10)	O(10)	110.26
C(2)	N(3)	C(4)	131.61	C(10)	O(10)	C(15)	110.13
N(3)	C(4)	O(4)	119.35	C(10)	C(11)	O(12)	112.65
C(5)	C(4)	O(4)	121.19	C(10)	C(11)	O(14)	109.04
N(3)	C(4)	C(5)	119.44	O(12)	C(11)	O(14)	105.69
C(4)	C(5)	C(6)	112.47	C(11)	O(12)	C(13)	106.67
C(5)	C(6)	C(7)	113.24	C(1)	C(13)	O(12)	103.88
O(6)	C(7)	C(8)	112.08	C(1)	O(14)	C(11)	101.42
C(7)	C(8)	O(8)	122.13	O(9)	C(15)	O(10)	105.35
C(7)	C(8)	C(9)	114.67	O(9)	C(15)	C(16)	111.77
C(9)	C(8)	O(8)	123.20	O(9)	C(15)	C(17)	108.11
C(2)	C(9)	C(8)	106.68	O(10)	C(15)	C(16)	108.52
O(9)	C(9)	C(10)	102.81	O(10)	C(15)	C(17)	110.91
C(2)	C(9)	C(10)	114.38	C(16)	C(15)	C(17)	112.00
C(8)	C(9)	O(9)	108.94				

Ausgewählte Torsionswinkel

C(2)	C(1)	O(14)	C(11)	-81.96	C(7)	C(8)	C(9)	C(2)	-66.00
C(13)	C(1)	O(14)	C(11)	41.18	C(7)	C(8)	C(9)	C(10)	166.78
O(14)	C(1)	C(2)	N(3)	-60.38	C(2)	C(9)	O(9)	C(15)	-154.30
O(14)	C(1)	C(2)	C(9)	58.82	C(8)	C(9)	O(9)	C(15)	89.12
C(13)	C(1)	C(2)	N(3)	-173.57	C(10)	C(9)	O(9)	C(15)	-32.10
C(13)	C(1)	C(1)	C(9)	-54.37	O(9)	C(9)	C(10)	O(10)	27.32
O(14)	C(1)	C(13)	O(12)	-24.15	O(9)	C(9)	C(10)	C(11)	-92.11
C(2)	C(1)	C(13)	O(12)	90.80	C(2)	C(9)	C(10)	O(10)	146.47
C(1)	C(2)	N(3)	C(4)	-145.65	C(2)	C(9)	C(10)	C(11)	27.04
C(9)	C(2)	N(3)	C(4)	94.36	C(8)	C(9)	C(10)	O(10)	-90.41
N(3)	C(2)	C(9)	O(9)	-160.02	C(8)	C(9)	C(10)	C(11)	150.16
N(3)	C(2)	C(9)	C(8)	-42.03	C(9)	C(10)	O(10)	C(15)	-13.11
N (3)	C(2)	C(9)	C(10)	84.93	C(11)	C(10)	O(10)	C(15)	108.05
C(1)	C(2)	C(9)	O(9)	82.94	O(10)	C(10)	C(11)	O(12)	-48.74
C(1)	C(2)	C(9)	C(8)	-159.07	O(10)	C(10)	C(11)	O(14)	-165.75
C(1)	C(2)	C(9)	C(10)	-32.11	C(9)	C(10)	C(11)	O(12)	66.95
O(4)	C(4)	N(3)	C(2)	179.11	C(9)	C(10)	C(11)	O(14)	-50.05
C(5)	C(4)	N(3)	C(2)	-2.51	O(14)	C(11)	O(12)	C(13)	28.78
O(4)	C(4)	C(5)	C(6)	97.06	C(10)	C(11)	O(12)	C(13)	-90.20
N(3)	C(4)	C(5)	C(6)	-81.28	O(12)	C(11)	O(14)	C(1)	-44.12
C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	74.13	C(10)	C(11)	O(14)	C(1)	77.22
C(5)	C(6)	C(7)	C(8)	-72.42	C(1)	C(13)	O(12)	C(11)	-2.08
C(6)	C(7)	C(8)	O(8)	-63.34	O(10)	C(15)	O(9)	C(9)	24.68
C(6)	C(7)	C(8)	C(9)	116.83	C(16)	C(15)	O(9)	C(9)	-92.99
O(8)	C(8)	C(9)	O(9)	-127.19	C(17)	C(15)	O(9)	C(9)	143.30
O(8)	C(8)	C(9)	C(2)	114.17	O(9)	C(15)	O(10)	C(10)	-6.10
O(8)	C(8)	C(9)	C(10)	-13.05	C(16)	C(15)	O(10)	C(10)	113.75
C(7)	C(8)	C(9)	O(9)	52.64	C(17)	C(15)	O(10)	C(10)	-122.83

Zu Abbildung 2, Verbindung 161

Ausgewählte Bindungslängen

C(1)	C(2)	1.5245	C(8)	O(8)	1.4312
C(1)	O(12)	1.4241	C(8)	C(9)	1.5544
C(1)	O(13)	1.4113	C(9)	O(9)	1.4220
C(2)	N(3)	1.4604	C(9)	C(10)	1.5303
C(2)	C(8)	1.5655	C(10)	C(11)	1.5045
N(3)	C(4)	1.3538	C(10)	O(13)	1.4350
C(4)	O(4)	1.2315	C(11)	O(12)	1.4289
C(4)	C(5)	1.5109	O(8)	C(14)	1.4351
C(5)	C(6)	1.5359	O(9)	C(14)	1.4284
C(6)	C(7)	1.5112	C(14)	C(15)	1.5090
C(7)	O(7)	1.2074	C(14)	C(16)	1.5135
C(7)	C(8)	1.5454			

Ausgewählte Bindungswinkel

C(2)	C(1)	O(12)	108.74	C(7)	C(8)	O(8)	109.00
C(2)	C(1)	O(13)	111.07	O(8)	C(8)	C(9)	103.58
O(12)	C(1)	O(13)	106.88	C(8)	O(8)	C(14)	108.38
C(1)	C(2)	N(3)	107.82	C(8)	C(9)	O(9)	105.11
C(1)	C(2)	C(8)	111.24	C(8)	C(9)	C(10)	115.67
N(3)	C(2)	C(8)	114.48	O(9)	C(9)	C(10)	108.97
C(2)	N(3)	C(4)	124.10	C(9)	O(9)	C(14)	108.33
N(3)	C(4)	C(5)	115.68	C(9)	C(10)	C(11)	114.81
O(4)	C(4)	N(3)	121.36	C(9)	C(10)	O(13)	107.96
O(4)	C(4)	C(5)	122.75	C(11)	C(10)	O(13)	101.21
C(4)	C(5)	C(6)	108.91	C(10)	C(11)	O(12)	102.80
C(5)	C(6)	C(7)	113.84	C(1)	O(12)	C(11)	106.93
C(6)	C(7)	C(8)	116.96	C(1)	O(13)	C(10)	101.82
O(7)	C(7)	C(6)	121.65	O(8)	C(14)	O(9)	104.33
O(7)	C(7)	C(8)	121.38	O(8)	C(14)	C(15)	107.81
C(2)	C(8)	C(7)	108.87	O(8)	C(14)	C(16)	112.02
C(2)	C(8)	O(8)	107.45	O(9)	C(14)	C(15)	108.82
C(2)	C(8)	C(9)	116.40	O(9)	C(14)	C(16)	110.29
C(7)	C(8)	C(9)	111.18	C(15)	C(14)	C(16)	113.15

Ausgewählte Torsionswinkel

O(13)	C(1)	O(12)	C(11)	13.25	C(6)	C(7)	C(8)	C(9)	-159.29
C(2)	C(1)	O(12)	C(11)	-106.73	C(2)	C(8)	O(8)	C(14)	144.26
O(12)	C(1)	O(13)	C(10)	-36.89	C(7)	C(8)	O(8)	C(14)	-97.92
C(2)	C(1)	O(13)	C(10)	81.58	C(9)	C(8)	O(8)	C(14)	20.53
O(12)	C(1)	C(2)	N(3)	-157.73	O(8)	C(8)	C(9)	O(9)	-1.55
O(12)	C(1)	C(2)	C(8)	75.98	O(8)	C(8)	C(9)	C(10)	118.68
O(13)	C(1)	C(2)	N(3)	84.93	C(2)	C(8)	C(9)	O(9)	-119.21
O(13)	C(1)	C(2)	C(8)	-41.36	C(2)	C(8)	C(9)	C(10)	1.01
C(1)	C(2)	N(3)	C(4)	165.72	C(7)	C(8)	C(9)	O(9)	115.37
C(8)	C(2)	N(3)	C(4)	- 69.92	C(7)	C(8)	C(9)	C(10)	-124.40
N(3)	C(2)	C(8)	O(8)	122.69	C(8)	C(9)	O(9)	C(14)	-18.03
N(3)	C(2)	C(8)	C(7)	4.78	C(10)	C(9)	O(9)	C(14)	-142.60
N(3)	C(2)	C(8)	C(9)	-121.79	O(9)	C(9)	C(10)	O(13)	154.08
C(1)	C(2)	C(8)	O(8)	-114.79	O(9)	C(9)	C(10)	C(11)	42.06
C(1)	C(2)	C(8)	C(7)	127.30	C(8)	C(9)	C(10)	O(13)	35.97
C(1)	C(2)	C(8)	C(9)	0.73	C(8)	C(9)	C(10)	C(11)	-76.05
O(4)	C(4)	N(3)	C(2)	-166.07	C(9)	C(10)	O(13)	C(1)	-76.20
C(5)	C(4)	N(3)	C(2)	19.08	C(11)	C(10)	O(13)	C(1)	44.72
O(4)	C(4)	C(5)	C(6)	-108.03	O(13)	C(10)	C(11)	O(12)	-36.70
N(3)	C(4)	C(5)	C(6)	66.74	C(9)	C(10)	C(11)	O(12)	79.27
C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	- 49.35	C(10)	C(11)	O(12)	C(1)	14.68
C(5)	C(6)	C(7)	O(7)	136.81	O(9)	C(14)	O(8)	C(8)	-32.05
C(5)	C(6)	C(7)	C(8)	-43.73	C(15)	C(14)	O(8)	C(8)	-147.63
O(7)	C(7)	C(8)	O(8)	133.73	C(16)	C(14)	O(8)	C(8)	87.25
O(7)	C(7)	C(8)	C(2)	-109.34	O(8)	C(14)	O(9)	C(9)	30.85
O(7)	C(7)	C(8)	C(9)	20.17	C(15)	C(14)	O(9)	C(9)	145.72
C(6)	C(7)	C(8)	O(8)	-45.73	C(16)	C(14)	O(9)	C(9)	-89.61
C(6)	C(7)	C(8)	C(2)	71.20					

Zu Abbildung 3, Verbindung 162

Ausgewählte Bindunglängen

C(1)	C(2)	1.5339	C(8)	C(9)	1.5488
C(1)	O(13)	1.4101	C(9)	O(9)	1.4316
C(1)	O(14)	1.4194	C(9)	C(10)	1.5379
C(2)	N(3)	1.4638	O(9)	C(15)	1.4388
C(2)	C(9)	1.5580	C(10)	O(10)	1.4273
N(3)	C(4)	1.3610	C(10)	C(11)	1.5364
C(4)	O(4)	1.2218	O(10)	C(15)	1.4357
C(4)	C(5)	1.5096	C(11)	C(12)	1.5145
C(5)	C(6)	1.5453	C(11)	O(14)	1.4461
C(6)	C(7)	1.5255	C(12)	O(13)	1.4453
C(7)	C(8)	1.5115	C(15)	C(16)	1.5222
C(8)	O(8)	1.2151	C(15)	C(17)	1.5099

Ausgewählte Bindungwinkel

C(2)	C(1)	O(13)	110.39	C(8)	C(9)	O(9)	109.65
C(2)	C(1)	O(14)	108.64	O(9)	C(9)	C(10)	102.33
O(13)	C(1)	O(14)	107.47	C(9)	O(9)	C(15)	106.62
C(1)	C(2)	N(3)	105.91	C(9)	C(10)	O(10)	104.85
C(1)	C(2)	C(9)	110.51	C(9)	C(10)	C(11)	114.54
N(3)	C(2)	C(9)	113.20	O(10)	C(10)	C(11)	109.30
C(2)	N(3)	C(4)	128.65	C(10)	O(10)	C(15)	109.32
N(3)	C(4)	C(5)	119.02	C(10)	C(11)	C(12)	115.25
O(4)	C(4)	N(3)	120.02	C(10)	C(11)	O(14)	107.79
O(4)	C(4)	C(5)	120.82	C(12)	C(11)	O(14)	100.42
C(4)	C(5)	C(6)	110.38	C(11)	C(12)	O(13)	102.98
C(5)	C(6)	C(7)	113.29	C(1)	O(13)	C(12)	106.70
C(6)	C(7)	C(8)	112.45	C(1)	O(14)	C(11)	101.75
C(7)	C(8)	C(9)	116.88	O(9)	C(15)	O(10)	104.78
O(8)	C(8)	C(7)	122.19	O(9)	C(15)	C(16)	112.94
O(8)	C(8)	C(9)	120.90	O(9)	C(15)	C(17)	107.85
C(2)	C(9)	C(8)	106.81	O(10)	C(15)	C(16)	108.51
C(2)	C(9)	O(9)	109.19	O(10)	C(15)	C(17)	110.72
C(2)	C(9)	C(10)	115.58	C(16)	C(15)	C(17)	111.84
C(8)	C(9)	C(10)	113.13				

Ausgewählte Torsionswinkel

O(14)	C(1)	O(13)	C(12)	13.74
C(2)	C(1)	O(13)	C(12)	-104.59
C(2)	C(1)	O(14)	C(11)	81.82
O(13)	C(1)	C(2)	N(3)	-173.84
O(13)	C(1)	C(2)	C(9)	63.21
O(14)	C(1)	C(2)	N(3)	68.55
O(14)	C(1)	C(2)	C(9)	-54.40
C(1)	C(2)	N(3)	C(4)	142.37
C(9)	C(2)	N(3)	C(4)	-96.40
N(3)	C(2)	C(9)	O(9)	150.76
N(3)	C(2)	C(9)	C(8)	32.26
N(3)	C(2)	C(9)	C(10)	-94.58
C(1)	C(2)	C(9)	O(9)	-90.64
C(1)	C(2)	C(9)	C(8)	150.86
C(1)	C(2)	C(9)	C(10)	24.02
O(4)	C(4)	N(3)	C(2)	-170.11
C(5)	C(4)	N(3)	C(2)	14.03
C(5)	C(4)	N(3)	C(2)	14.03
O(4)	C(4)	C(5)	C(6)	-94.44
N(3)	C(4)	C(5)	C(6)	81.39
C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	-83.11
C(5)	C(6)	C(7)	C(8)	70.44
C(6)	C(7)	C(8)	O(8)	67.90
C(6)	C(7)	C(8)	C(9)	-110.21
O(8)	C(8)	C(9)	O(9)	138.50
O(8)	C(8)	C(9)	C(2)	-103.30
O(8)	C(8)	C(9)	C(10)	24.97
C(7)	C(8)	C(9)	O(9)	-43.37
C(7)	C(8)	C(9)	C(2)	74.83
C(7)	C(8)	C(9)	C(10)	-156.89
C(2)	C(9)	O(9)	C(15)	157.33
C(8)	C(9)	O(9)	C(15)	-85.95
O(9)	C(9)	C(10)	O(10)	-22.87
O(9)	C(9)	C(10)	C(11)	96.93
C(2)	C(9)	C(10)	O(10)	-141.40
C(2)	C(9)	C(10)	C(11)	-21.60
C(8)	C(9)	C(10)	O(10)	95.02
C(8)	C(9)	C(10)	C(11)	-145.18
C(9)	C(10)	O(10)	C(15)	3.25
C(11)	C(10)	O(10)	C(15)	-119.98
O(10)	C(10)	C(11)	O(14)	164.24
O(10)	C(10)	C(11)	C(12)	53.06
C(9)	C(10)	C(11)	O(14)	46.96
C(9)	C(10)	C(11)	C(12)	-64.22
C(10)	C(11)	O(14)	C(1)	-76.20
C(12)	C(11)	O(14)	C(1)	44.77
O(14)	C(11)	C(12)	O(13)	-36.64
C(10)	C(11)	C(12)	O(13)	78.84
C(11)	C(12)	O(13)	C(1)	14.57
O(10)	C(15)	O(9)	C(9)	-33.25
C(16)	C(15)	O(9)	C(9)	84.66
C(17)	C(15)	O(9)	C(9)	-151.24
O(9)	C(15)	O(10)	C(10)	17.70
C(16)	C(15)	O(10)	C(10)	-103.19
C(17)	C(15)	O(10)	C(10)	133.71

Zu Abbildung 4, Verbindung 209

Ausgewählte Bindungslängen

C(1)	C(2)	1.512(5)	C(8)	O(8)	1.413(3)
C(1)	O(12)	1.423(5)	C(8)	C(9)	1.559(4)
C(1)	O(13)	1.419(6)	C(9)	O(9)	1.411(5)
C(2)	N(3)	1.475(4)	C(9)	C(10)	1.534(5)
C(2)	C(8)	1.561(4)	C(10)	C(11)	1.510(8)
N(3)	C4)	1.420(4)	C(10)	O(13)	1.428(5)
C(4)	O(4)	1.207(4)	C(11)	O(12)	1.440(6)
C(4)	C(5)	1.458(5)	O(8)	C(15)	1.436(4)
C(5)	C(6)	1.323(4)	O(9)	C(15)	1.443(5)
C(6)	C(7)	1.493(4)	C(15)	C(16)	1.486(5)
C(7)	O(7)	1.434(3)	C(15)	C(17)	1.482(6)
C(7)	C(8)	1.547(4)	O(7)	C(71)	1.332(3)

Ausgewählte Bindungwinkel

O(12)	C(1)	O(13)	106.8(3)	O(8)	C(8)	C(7)	106.6(2)
O(12)	C(1)	C(2)	109.7(3)	O(8)	C(8)	C(9)	104.5(2)
O(13)	C(1)	C(2)	109.8(3)	C(2)	C(8)	C(7)	109.7(2)
N(3)	C(2)	C(1)	110.1(2)	C(2)	C(8)	C(9)	115.3(2)
N(3)	C(2)	C(8)	113.9(2)	C(7)	C(8)	C(9)	111.8(2)
C(1)	C(2)	C(8)	112.7(2)	C(8)	O(8)	C(15)	112.8(2)
C(2)	N(3)	C(4)	121.0(2)	O(9)	C(9)	C(8)	105.3(2)
C(2)	N(3)	C(31)	115.5(2)	O(9)	C(9)	C(10)	111.1(3)
C(4)	N(3)	C(31)	120.8(2)	C(8)	C(9)	C(10)	115.5(3)
O(4)	C(4)	N(3)	121.8(3)	C(9)	O(9)	C(15)	112.2(3)
O(4)	C(4)	C(5)	121.4(3)	O(13)	C(10)	C(9)	109.5(3)
N(3)	C(4)	C(5)	116.7(3)	O(13)	C(10)	C(11)	100.7(3)
C(4)	C(5)	C(6)	125.1(3)	C(9)	C(10)	C(11)	113.8(4)
C(4)	C(5)	H(5)	117.45	O(12)	C(11)	C(10)	102.3(3)
C(6)	C(5)	H(5)	117.41	C(1)	O(12)	C(11)	106.6(4)
C(5)	C(6)	C(7)	125.8(3)	C(1)	O(13)	C(10)	101.9(3)
C(5)	C(6)	H(6)	117.18	O(8)	C(15)	O(9)	105.1(3)
C(7)	C(6)	H(6)	117.07	O(8)	C(15)	C(16)	111.2(3)
O(7)	C(7)	C(6)	109.1(2)	O(8)	C(15)	C(17)	108.4(3)
O(7)	C(7)	C(8)	106.4(2)	O(9)	C(15)	C(16)	108.1(3)
C(6)	C(7)	C(8)	112.7(2)	O(9)	C(15)	C(17)	111.7(4)
C(7)	O(7)	C(71)	116.2(2)	C(16)	C(15)	C(17)	112.1(4)
O(8)	C(8)	C(2)	108.4(19)				

Ausgewählte Torsionswinkel

C(71)	O(7)	C(7)	C(6)	110.3(3)	O(12)	C(1)	C(2)	N(3)	-156.1(3)
C(71)	O(7)	C(7)	C(8)	-127.8(3)	O(12)	C(1)	C(2)	C(8)	75.5(3)
C(7)	O(7)	C(71)	O(72)	173.1(2)	O(13)	C(1)	C(2)	N(3)	86.8(3)
C(7)	O(7)	C(71)	O(73)	-7.9(5)	O(13)	C(1)	C(2)	C(8)	-41.5(4)
C(15)	O(8)	C(8)	C(2)	120.2(2)	N(3)	C(2)	C(8)	O(8)	114.8(2)
C(15)	O(8)	C(8)	C(7)	-121.7(2)	N(3)	C(2)	C(8)	C(7)	-1.3(3)
C(15)	O(8)	C(8)	C(9)	-3.3(3)	N(3)	C(2)	C(8)	C(9)	-128.6(3)
C(8)	O(8)	C(15)	O(9)	1.9(3)	C(1)	C(2)	C(8)	O(8)	-118.9(3)
C(8)	O(8)	C(15)	C(16)	118.6(3)	C(1)	C(2)	C(8)	C(7)	125.0(3)
C(8)	O(8)	C(15)	C(17)	-117.7(4)	C(1)	C(2)	C(8)	C(9)	-2.3(3)
C(15)	O(9)	C(9)	C(8)	-2.4(3)	O(4)	C(4)	C(5)	C(6)	165.8(4)
C(15)	O(9)	C(9)	C(10)	-128.1(3)	N(3)	C(4)	C(5)	C(6)	-10.9(5)
C(9)	O(9)	C(15)	O(8)	0.5(4)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	4.4(6)
C(9)	O(9)	C(15)	C(16)	-118.4(3)	C(5)	C(6)	C(7)	O(7)	-179.2(3)
C(9)	O(9)	C(15)	C(17)	117.8(3)	C(5)	C(6)	C(7)	C(8)	62.9(4)
C(11)	O(12)	C(1)	O(13)	11.8(4)	O(7)	C(7)	C(8)	O(8)	53.9(3)
C(11)	O(12)	C(1)	C(2)	-107.2(3)	O(7)	C(7)	C(8)	C(2)	171.1(2)
C(1)	O(12)	C(11)	C(10)	16.7(4)	O(7)	C(7)	C(8)	C(9)	-59.7(3)
C(10)	O(13)	C(1)	O(12)	-37.1(3)	C(6)	C(7)	C(8)	O(8)	173.4(2)
C(10)	O(13)	C(1)	C(2)	81.9(3)	C(6)	C(7)	C(8)	C(2)	-69.4(3)
C(1)	O(13)	C(10)	C(9)	-74.1(4)	C(6)	C(7)	C(8)	C(9)	59.9(3)
C(1)	O(13)	C(10)	C(11)	46.1(3)	O(8)	C(8)	C(9)	O(9)	3.4(3)
C(4)	N(3)	C(2)	C(1)	-50.6(3)	O(8)	C(8)	C(9)	C(10)	126.3(3)
C(4)	N(3)	C(2)	C(8)	77.0(3)	C(2)	C(8)	C(9)	O(9)	-115.5(2)
C(31)	N(3)	C(2)	C(1)	110.6(3)	C(2)	C(8)	C(9)	C(10)	7.4(4)
C(31)	N(3)	C(2)	C(8)	-121.7(2)	C(7)	C(8)	C(9)	O(9)	118.3(3)
C(2)	N(3)	C(4)	O(4)	126.8(4)	C(7)	C(8)	C(9)	C(10)	-118.8(3)
C(2)	N(3)	C(4)	C(5)	- 56.5(4)	O(9)	C(9)	C(10)	O(13)	150.1(3)
C(31)	N(3)	C(4)	O(4)	-33.5(5)	O(9)	C(9)	C(10)	C(11)	38.3(4)
C(31)	N(3)	C(4)	C(5)	143.2(3)	C(8)	C(9)	C(10)	O(13)	30.2(5)
C(2)	N(3)	C(31)	O(32)	170.9(2)	C(8)	C(9)	C(10)	C(11)	-81.6(4)
C(2)	N(3)	C(31)	O(33)	-3.0(5)	O(13)	C(10)	C(11)	O(12)	-38.8(4)
C(4)	N(3)	C(31)	O(32)	-27.8(4)	C(9)	C(10)	C(11)	O(12)	78.2(4)
C(4)	N(3)	C(31)	O(33)	158.3(4)					

7. GEFAHRENHINWEISE

	GefStSym	R-Sätze	S-Sätze
Aceton	F, Xi	11-36-66-67	9-16-26
Acetonitril	F, T	11-23/24/25	16-27-45
Ammoniumchlorid	Xn	22-36	22
Bernsteinsäureanhydrid	Xi	36/37	25
N,*O*-Bistrimethylsilylacetamid	C	10-14-22-34	26-36/37/39-45
Bortrifluorid-Etherat	F, T	15-34-48/23	26-36/37/39-45
Bromwasserstoff (33% in HOAc)	C	34-37	7/9-23.2-26-36/37/39-45
tert-Butyldimethylsilyltriflat	Xi	10-36/37/38	7
Di-*tert*-butyl-dicarbonat	T+	10-26-36/38-43	28.1-36/37-45
Cer(IV)ammoniumnitrat	F, Xi	8-36/37/38	17-26-36
Chloroform	Xn	22-38-40-48/20/22	36/37
DBU	C	22-34-52/53	26-36/37/39-45-61
Dichlormethan	Xn	40	23.2-24/25-36/37
Diethylether	F+, Xn	12-19-22-66-67	9-16-29-33
2,2-Dimethoxypropan	F, Xi	11-36-66	9-16-26
4-Dimethylaminopyridin	T	25-36/38	37-45
N,*N*-Dimethylformamid	T	61-E20/21-36	53-45
1,4-Dioxan	F, Xn	11-19-36/37-40	16-36/37
Essigsäureanhydrid	C	10-34	26-45
Ethanol	F	11	7-16
Ethanthiol	F, Xn, N	11-20-50/53	16-25-60-61
Ethylacetat	F, Xi	11-36-66-67	16-26-33
N-Ethyldiisopropylamin	F, C	11-22-34-52/53	16-26-36/37/39-45-61
Glutarsäureanhydrid	Xn	21-38-41	26-39
Hydrazinhydrat (ca. 80%)	T, N	45-E23/24/25-34-43-50/53	53-26-36/37/39-45-60-61
Isopropanol	F, Xi	11-41-67	7-16-24-26-39
Kaliumhydroxid	C	22-35	26-36/37/39-45

	GefStSym	R-Sätze	S-Sätze
Methanol	F, T	11-23/24/25-39/23/24/25	7-16-36/37-45
Methyliodid	T	21-23/25-37/38-40	36/37-38-45
(Methylthio)trimethylsilan	Xi	10-36/37/38	26-36
Natriumazid	T+, N	28-32-50/53	28.1-45-60-61
Natriumhydrid	F, C	15-34	7/8-26-36/37/38-43.6-45
Natriumhydroxid	C	45	26-37/39-45
Natriummethanolat	F, C	11-14-34	8-16-26-43.6-45
Natriumnitrit	O, T, N	8-25-50	45-61
Palladium auf Aktivkohle	F, Xi	7-36/37/38	17-26-36
Petrolether	F+, Xn	12-65	9-16-23.2-24-33-62
Phenol	T	24/25-34	28.6-45
2-Propanol	F, Xi	11-36-67	7-16-24/25-26
Pyridin	F, Xn	11-20/21/22	26-28.1
Silbercarbonat	Xi	41	22-26-39
Tetrahydrofuran	F, Xi	11-19-36/37	16-25-29-33
Toluol	F, Xn	11-20	16-25-29-33
para-Toluolsulfonsäure	Xi	36/37/38	26-37
para-Toluolsulfonylchlorid	C	34	26-36/37/39-45
Trichloracetonitril	T, N	23/24/25-51/53	45-61
Triethylamin	F, C	11-20/22-34	3-16-26-29-36/37/39-45
Trifluoressigsäure	C	20-35-53/53	9-26-27-28.1-45-61
Trimethylsilyltriflat		10	

8. LITERATUR

[1] Lemieux, R. U., *Exploration with Sugars : How sweet it was*, American Chemical Society, Washington, DC **1990**.

[2] Collins, P., Ferrier, R., *Monosaccharides: Their Chemistry and Their Roles in Natural Products*, John Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore **1995**.

[3] *Glycoscience - Chemistry and Chemical Biology*, Fraser-Reid, B., Tatsuta, K., Thiem, J., Eds., Springer Verlag, Berlin Heidelberg **2001**.

[4] Sharon, N., Lis, H., *Spektrum der Wissenschaft* **1993**, *3*, 66-74.

[5] Edelmann, G. M., *Spektrum der Wissenschaft* **1984**, *6*, 62-74.

[6] Edelmann, G. M., *Spektrum der Wissenschaft* **1989**, *7*, 52-60.

[7] Varki, A., *Glycobiology* **1993**, *3*, 97-130.

[8] Paulson, J. C., *The Receptors*, Academic Press, New York **1985**, *5*, 131-145.

[9] Sharon, N., *The Proteins*, Academic Press, New York **1982**, *5*, 1-24.

[10] Feizi, T., *Nature*, **1985**, *314*, 53-57.

[11] Wong, C.-H., Halcomb, R. L., Ichkawa, Y., Kajimoto, T., *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 453-474 und 569-593; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 412-433 und 521-545.

[12] Thiem, J., *FEMS Microbiol. Rev.* **1995**, *16*, 193-211.

[13] Toone, E. J., Simon, E. S., Bednarski, M. D., Whitesides, G. M., *Tetrahedron* **1989**, *45*, 5365-5421.

[14] Hanessian, S., *Total Synthesis of Natural Products. The Chiron Approach*, Pergamon Press, Oxford **1983**.

[15] Scott, J. W., *Readily Available Chiral Carbon Fragments and Their Use in Synthesis*, Morrison, J. D., Ed., *Asymmetric Synthesis 4*, Academic Press, New York **1984**.

[16] Thiem, J., Klaffke, W., *Topics Curr. Chem.* **1990**, *154*, 285-332.

[17] Remers, W. A., *The Chemistry of Antitumor Antibiotics*, Vol. 1, Wiley, New York **1979**.

[18] Thiem, J., Karl, H., Schwentner, J., *Synthesis* **1978**, 696-698.

[19] Thiem, J., Köpper, S., Schwentner, J., *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 2135-2150.

[20] Niggemann, J., Lindhorst, T. K., Walfort, M., Laupichler, L., Sajus, H., Thiem, J., *Carbohydr. Res.* **1993**, *246*, 173-183.

[21] Köpper, S., Springer, D., Thiem, J., *J.Carbohydr. Chem.* **1994**, *13*, 1065-1070.

[22] Laupichler, L., *Dissertation* **1992**, Universität Hamburg.

[23] Sowa, C. E., Laupichler, L., Thiem, J., *Bioorg. Med. Chem.* **1994**, *2*, 1281-1294.

[24] Sinott, M. L., *J. Immunol.* **1990**, *102*, 593-598.

[25] Makino, M., Kojima, T., Ohgushi, T., Yamashima, I., *J. Biochem.* **1968**, *63*, 186-189.

[26] Makino, M., Kojima, T., Ohgushi, T., Yamashima, I., *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1966**, *24*, 961-965.

[27] Yamashima, I., in *Glycoproteins: Their Composition, Structure and Function*, Gottschalk, A., Ed., Elsevier, New York **1972**, Vol. 5a, 1187.

[28] Olden, K., Parent, J. B., White, S. L., *Biochim. Biophys. Acta* **1982**, *650*, 209-213.

[29] Becker, H. G. O., *Einführung in die Photochemie*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaft, Berlin **1976**.

[30] Wagner, P., Park, B. S., *Organ. Photochem.* **1991**, *11*, 227-366.

[31] Wilson, R. M., *Organ. Photochem.* **1987**, *7*, 339-466.

[32] Horspool, W., *Organic Photochemistry: A Comprehensive Treatment*, Prentice Hall, London **1992**.

[33] Klessinger, M., Michl, J., *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*, VCH, Weinheim **1995**.

[34] Fleming, I., *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, VCH, Weinheim **1990**.

[35] Gilbert, A., Baggot, J., *Essentials of Molecular Photochemistry*, Blackwell Scientific Publications, Oxford **1991**.

[36] Yang, N. C., Yang, D.-D. H., *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2913-2914.

[37] Yang, N. C.; Elliot, S. P.; Bongsub, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7551-7553.

[38] Horspool, W., Scaiano, *J. C., J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1494-1498.

[39] Hasegawa, T., Arata, Y., Mizuno, K., Masuda, K., Yishihara, N., *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* I **1986**, 541-543.

[40] Lindemann, U., Wulff-Molder, D., Wessig, P., *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 4459-4473.

[41] Lindemann, U. Reck, G., Wulff-Molder, D., Wessig, P., *Tetrahedron* **1998**, *54*, 2529-2544.

[42] Wagner, P. J., *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 83-91.

[43] Kanaoka, Y., *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 407-413.

[44] Kanaoka, Y., Hatanaka, Y., *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 400-401.

[45] Kanaoka, Y., *Heterocycles* **1978**, *11*, 455-460.

[46] Kanaoka, Y., Koyama, K., *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 4719-4721.

[47] Kanaoka, Y., Migita, Y., Koyama, K., *Tetrahedron Lett.* **1973**, *14*, 1193-1196.

[48] Kanaoka, Y., Okajiama, H., Terashima, M., Ohkura, K., *Heterocycles* **1978**, *10*, 265-268.

[49] Takechi, H., Tateuchi, S., Machida, M., Nishibata, Y., Aoe, K., Sato, Y., Kanaoka, Y., *Chem. Pharm. Bull.* **1986**, *34*, 3142-3152.

[50] Coyle, J. D., Bryant, L. R. B., *J. Chem. Soc.*, *Perkin Trans. I* **1983**, 2857-2865.

[51] Machida, M., Oyadomari, S., Takechi, H., Ohno, K., *Heterocycles* **1982**, *19*, 2057-2060.

[52] Maruyama, K., Kubo, Y., *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 3215-3216.

[53] Mooney, B. A., Prager, R. H., Ward, A. D., *Aust. J. Chem.* **1981**, *34*, 2695-2700.

[54] Sowa, C. E., *Dissertation*, Universität Hamburg **1994**.

[55] Sowa, C. E.; Thiem, J. *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2041-2043; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1979-1981.

[56] Sowa, C. E.; Kopf, J.; Thiem, J. *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1995**, 211-212.

[57] Kirby, A. J., *The Anomeric Effect and Stereoelectronic Effects at Oxygen*, Springer Verlag, Berlin **1983**.

[58] Thiering, S., *Diplomarbeit*, Universität Hamburg **1998**.

[59] Thiering, S.; Sowa, C. E.; Thiem, J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2001**, 801-806.

[60] Stark, M., *Dissertation*, Universität Hamburg **1998**.

[61] Sowa, C. E., Stark, M., Heidelberg, T., Thiem, J., *Synlett* **1996**, 227-228.

[62] Bach, T., Aechtner, T., Neumüller, B., *Chem. Commun.* **2001**, 607-608.

[63] Wessig, P., Schwarz, J., *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 1803-1814.

[64] Wessig, P., *Synlett* **1999**, 1465-1467.

[65] Wessig, P., *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5986-5988.

[66] Wessig, P., Wettstein, P., Giese, B., Neuburger, M., Zehnder, M., *Helv. Chim. Acta* **1994**, *77*, 829-837.

[67] Steiner, A., Wessig, P., Polborn, K., *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 1843-1862.

[68] Griesbeck, A., Oelgemüller, M., Lex, J., *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 9028-9032.

[69] Griesbeck, A., Hirt, J., Kramer, W., Dallakian, P., *Tetrahedron* **1998**, *54*, 3169-3180

[70] Griesbeck, A. G., Hirt, J., Peters, K., Peters, E.-M., von Schnering, H. G., *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1388-1894.

[71] Kavarnos, G. J., *Fundamentals of Photoinduced Electron Transfer*, VCH, Weinheim **1993**.

[72] Griesbeck, A. G., Henz, A., Peters, K., Peters, E.-M., von Schnering, H. G., *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 498-500; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 474-476.

[73] Griesbeck, A., Nerowski, F., Lex, J., *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5213-5217.

[74] Griesbeck, A., Kramer, W., Bartoschek, A., Schmickler, H., *Org. Lett.* **2001**, *3*, 537-539.

[75] Wessig, P., Mühling, O., *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1099-1101; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 1064-1066.

[76] Ali, Y., Richardson, A. C., Gibbs, C. F., Hough, L., *Carbohydr. Res.* **1968**, *7*, 255-271.

[77] Konradsson, P., Udodong, U. E., Fraser-Reid, B., *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 4313-4316.

[78] Lahmann, M., Oscarson, S., *Org. Lett.* **2000**, 3881-3882.

[79] Krog-Jensen, C., Oscarson, S., *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1234-1238.

[80] Streitwieser, A., Heathcock, C. H., Kosower, E. M., *Organische Chemie*, 2. Aufl., VCH, Weinheim **1994**.

[81] Baluja, G., Chase, B. H., Kenner, G. W., Todd, A., *J. Chem. Soc.* **1960**, 4678-4681.

[82] Arnarp, J., Lönngren, J., *J. Chem Soc., Perkin Trans. I* **1981**, 2070-1074.

[83] Birkhofer, L., Ritter, A., *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 414-426; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 417-429.

[84] Paulsen, H., Györgydeák, Z., Friedmann, M., *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 1568-1578.

[85] Lemieux, R. U., Abbas, S. Z., Burzynska, M. H., Ratcliffe, R. M., *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 63-67.

[86] Schmidt, R. R., Grundler, G., *Carbohydr. Res.* **1985**, *135*, 203-218.

[87] Khan, S. H., Abbas, S. A., Matta, K. L., *Carbohydr. Res.* **1990**, *205*, 385-397.

[88] Evans, M. E., *Carbohydr. Res.* **1977**, *54*, 105-114.

[89] Davis, B. D., Nash, R. J., Watson, A. A., Smith, C., Fleet, G. W. J., *Tetrahedron* **1999**, *55*, 4501-4520

[90] Yasuda, N., Tsutsumi, H., Takaya, T., *Chem. Lett.* **1984**, 1201-1204.

[91] Davis, B. D., Nash, R. J., Brandstetter, T. W., Smith, C., Hackett, L., Winchester, B. G., Fleet, G. W. J., *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, *41*, 7507-7510.

[92] Černý, M., Staněk, J. jr., *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1977**, *34*, 23-177.

[93] Peat, S., *Adv. Carbohydr. Chem.* **1946**, *2*, 37-77.

[94] Černý, M., *Fortschr. Chem. Forsch.* **1970**, *14*, 526-555.

[95] Williams, N. R., *Adv. Carbohydr. Chem.* **1970**, *25*, 109-179.

[96] Fürst, A., Plattner, P. A., *Abstr. Papers Int. Congr. Pure Appl. Chem.*, New York **1951**, *12th*, 409.

[97] Newth, F. H., Homer, R. F., *J. Chem. Soc.* **1953**, 989-992.

[98] Zottola, M. A., Alonso, R., Vite, G. D., Fraser-Reid, B., *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 6123-6125.

[99] Georges, M., Fraser-Reid, B., *Carbohydr. Res.* **1984**, *127*, 162-164.

[100] Höök, J. E., Lindberg, B., *Acta. Chem. Scand.* **1966**, *20*, 2363-2369.

[101] Ogawa, S., Nakamura, Y., *Carbohydr. Res.* **1992**, *226*, 79-89.

[102] Pak-Tsun Ho, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 1623-1626.

[103] Černý, M., Trnka, T., Beran, P., Pacák, J., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1969**, *34*, 3377-3382.

[104] Staněk, J. jr., C, M., *Synthetic Commun.* **1972**, 698-699.

[105] Černý, M., Gut, V., Pacák, J., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1961**, *26*, 2542-2550.

[106] Paulsen, H., Koebernick, H., *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 104-111.

[107] Jung, M. E., Kiankarimi, M., *J. Org. Chem.* **1998**, *63/23*, 8133-8144.

[108] Ogawa, S., Nakamura, Y., *Carbohydr. Res.* **1992**, *226*, 79-89

[109] Paulsen, H., Lebuhn, R., *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, 1047-1072.

[110] Bollenback, G. N., *Methods Carbohydr. Chem.*, **1963**, *2*, 326-328.

[111] Mowery, D. F. Jr., *Methods Carbohydr. Chem.*, **1963**, *2*, 328-331.

[112] Evans, M. E., Parrish, F. W., Long, L. jr., *Carbohydr. Res.* **1967**, *3*, 453-462.

[113] Lipshutz, B. H., Barton, J. C., *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 4495-4499.

[114] Jung, M. E., Kaas, S. M., *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 641-644.

[115] Corey, E. J., Cho, H., Rücker, C., Hua, D. H., *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 3455-3458.

[116] Thiering, S., Sund, C., Thiem, J., Giesler, A., Kopf, J., *Carbohydr. Res.* **2001**, *336*, 271-282.

[117] Lemieux, R. U., Ratcliffe, R. M., *Can. J. Chem.* **1979**, *57*, 1244-1251.

[118] Lemieux, R. U., Ratcliffe, R. M., D.O.S. 2816340 (19. Okt. 1978); *Chem. Abstr.* **1979**, *90*, 87846k.

[119] Grundler, G., Schmidt, R. R., *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 1826-1847.

[120] Honeyman, J., Morgan, J. W. W., *J. Chem. Soc.* **1955**, 3660-3681.

[121] Paulsen, H., Koebernick, H., Stenzel, W., Köll, P., *Tetrahedron Lett.* **1975**, 1493-1494.

[122] Paulsen, H., Kolář, C., Stenzel, W., *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 2358-2369.

[123] Gent, P., Penglis, A., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1976**, 1395-1405.

[124] Hann, R. M., Hudson, C. S., *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 2435-2438.

[125] Haeckel, R., Lauer, G., Oberdorfer, F., *Synlett* **1996**, 21-23.

[126] Ferrier, R. J., Prasad, N., *J. Chem. Soc. C.* **1969**, 570-586.

[127] Ferrier, R. J., *Methods Carbohydr. Chem.* **1972**, *6*, 307-311.

[128] Khan, R., Konowicz, P. A., Gardossi, L., Matulovà, M., de Gennaro, S., *Aust. J. Chem.* **1996**, *49*, 293-298.

[129] Schmidt, R. R., Kinzy, W., *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1994**, *50*, 21-123.

[130] Schmidt, R. R., *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 213-236; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 212-235.

[131] Paulsen, H., Paal, M., *Carbohydr. Res.* **1984**, *135*, 53-69.

[132] Jaquinet, J.-C., Sinaÿ, P., *Carbohydr. Res.*, **1987**, *159*, 229-253

[133] Kloostermann, M., Hey, H. T., de Wit, D., van Boom, J. H., *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1986**, *105*, 229-231.

[134] Igarashi, K., *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1977**, *34*, 243-283.

[135] Lindberg, B., *Acta Chem. Scand.* **1949**, *3*, 151-156.

[136] Neilson, T., Werstiuk, E. S., *Can. J. Chem.* **1971**, *49*, 493-499.

[137] Schäfer, A., Stark, M., Thiem, J., unveröffentlichtes Ergebnis.

[138] Ferrier, R. J., Furneaux, R. H., *Carbohydr. Res.* **1976**, *52*, 63-68.

[139] Ludewig, L., *Dissertation*, Universität Hamburg **1997**.

[140] James, D. M., Rees, A. M., *J. Med. Pharm. Chem.* **1962**, *5*, 1234.

[141] McDowell, R. S., Blackburn, K. B., Gadek, T. R., McGee, L. R., Rawson, T., Reynolds, M. E., Robarge, K. D., Somers, T. C., Thorsett, E. D., Tischler, M., Webb II, R. R., Venuti, M. C., *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 5077-5083.

[142] Merluzzi, V. J., Hargrave, K. D., Labadia, M., Grozinger, K., Skoog, M., Wu, J. C., Shih, K.-C., Eckner, K., Hattox, S., Adams, J., Rosenthal, A. S., Faanes, R., Eckner, R. J., Koup, K. R., Sullivan, J. L., *Science* **1990**, *250*, 1411-1413.

[143] Duong, T., Prager, R. H., Ward, A. D., Kerr, D. I. B., *Aust. J. Chem.* **1976**, *29*, 2651-2665.

[144] Duong, T., Prager, R. H., Tippett, J. M., Ward, A. D., Kerr, D. I. B., *Aust. J. Chem.* **1976**, *29*, 2667-2682.

[145] Parry, R. J., *Tetrahedron Lett.* **1974**, 307-309.

[146] Tamura, Y., Minamikawa, J., Kita, Y., Kim, J. H., Ikeda, M., *Tetrahedron* **1973**, *29*, 1063-1068.

[147] Horii, Z., *Chem. Pharm. Bull.* **1970**, *18*, 2009-2012.

[148] Han, G., LaPorte, M. G., Folmer, J. J., Werner, K. M., Weinreb, S., *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, *20*, 6293-6306.

[149] Saito, M., *Chem. Pharm. Bull.* **1964**, *12*, 1521.

[150] Schauer, R., *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1982**, *40*, 131-234.

[151] Unger, F. M., *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1981**, *38*, 323-388.

[152] Levy, D. E., Tang, C., *The Chemistry of C-Glycosides*, Pergamon Press, Exeter **1995**.

[153] Flynn, D. L., Zelle, R. E., Grieco, P. A., *J. Org. Chem.*, **1983**, *48*, 2425-2426.

[154] Ohfune, Y., Tomita, M., *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3511-3513.

[155] Schoenfelder, A., Mann, A., *Synthetic Commun.* **1990**, *10*, 1585-1588.

Von ganzem Herzen danke ich allen, die mir mit ihrer Freundschaft, *manpower* oder finanziellen Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit zur Seite standen.

SWANTJE THIERING

geboren am 6. November 1972 in Hamburg

SCHULBILDUNG

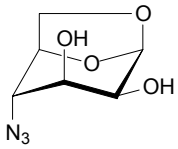
08/79 – 06/92	Rudolf-Steiner-Schule Hamburg Bergstedt Abschluss: Abitur

STUDIUM

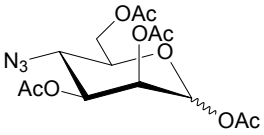
04/93 – 03/95	Grundstudium Chemie, Universität Hamburg
03/95	Vordiplom
04/95 – 01/98	Hauptstudium Chemie, Universität Hamburg Diplomarbeit bei Prof. Joachim Thiem, Universität Hamburg, Thema: „*Synthese von N-Glycosylimiden und deren intramolekulare Alkylierungen durch Norrish-Typ-II-Reaktionen*“
01/98	Diplom
03/98 – 06/02	Promotion im Arbeitskreis von Prof. Joachim Thiem, Universität Hamburg

BERUFLICHER WERDEGANG

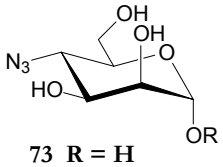
03/98 – 09/98	Wissenschaftliche Mitarbeiterin, Assistentin im organisch-chemischen Fortgeschrittenenpraktikum für Chemiker
10/98 – 03/01	Wissenschaftliche Mitarbeiterin, Assistentin im organisch-chemischen Grundpraktikum für Chemiker
04/01 – 03/02	Wissenschaftliche Mitarbeiterin im Rahmen eines vom SFB 470 geförderten Projektes
04/02 – 06/02	Wissenschaftliche Mitarbeiterin im Rahmen eines AIF-geförderten Projektes



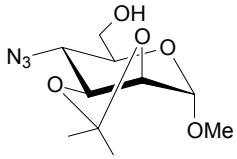
72



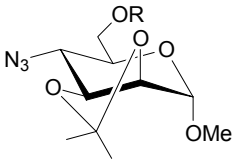
84



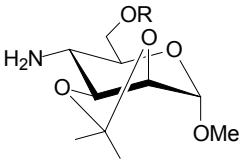
73 R = H
85 R = Me



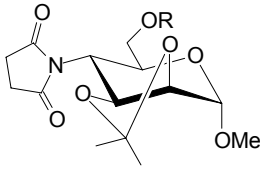
86



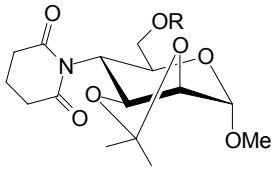
88 R = Me
92 R = TBDMS



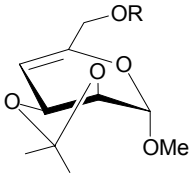
89 R = Me
93 R = TBDMS



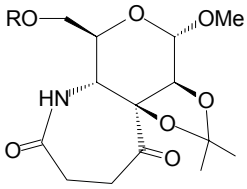
90 R = Me
94 R = TBDMS



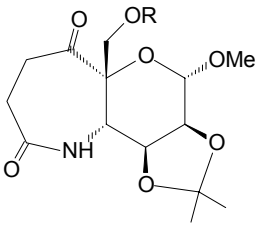
91 R = Me
95 R = TBDMS



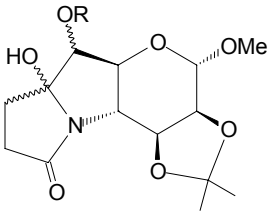
96 R = Me
97 R = TBDMS



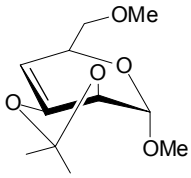
98 R = Me
99 R = TBDMS



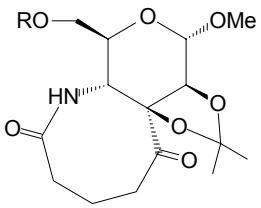
100 R = Me
101 R = TBDMS



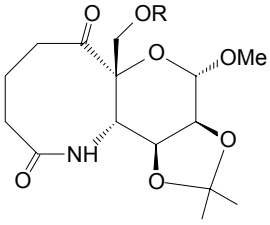
102 R = Me
103 R = TBDMS



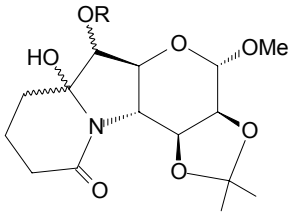
104



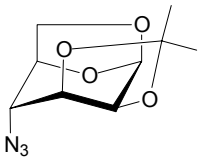
105 R = Me
108 R = TBDMS



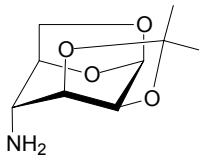
106 R = Me
109 R = TBDMS



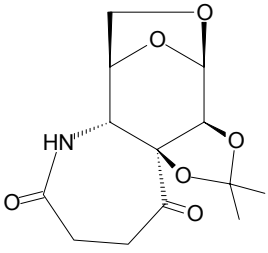
107 R = Me
110 R = TBDMS



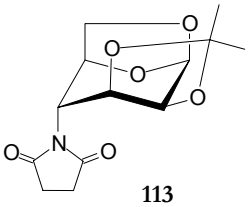
111



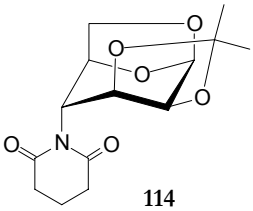
112



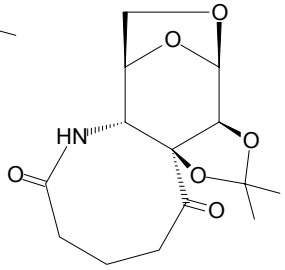
115



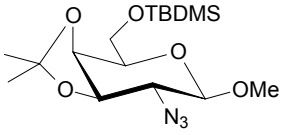
113



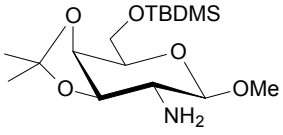
114



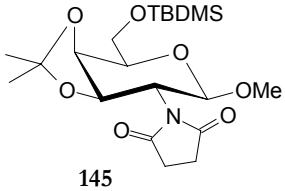
116



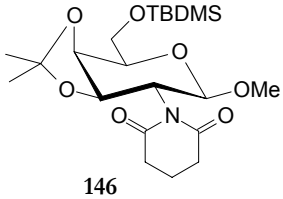
143



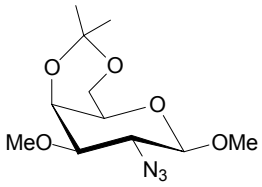
144



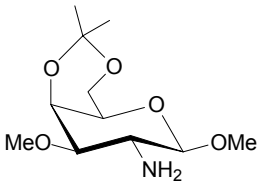
145



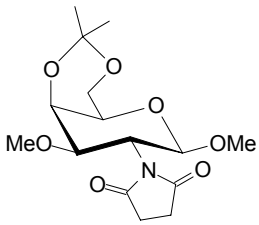
146



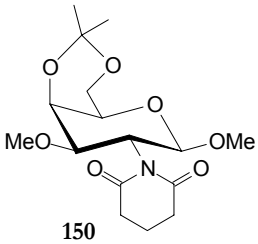
147



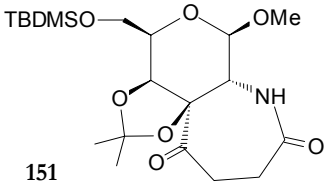
148



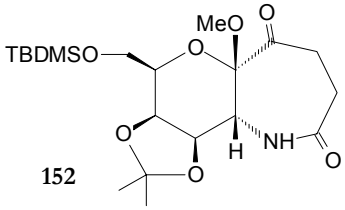
149



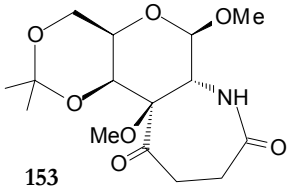
150



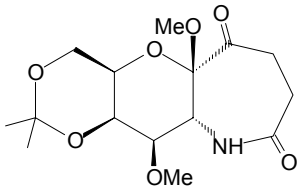
151



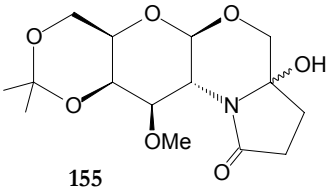
152



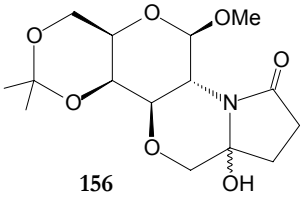
153



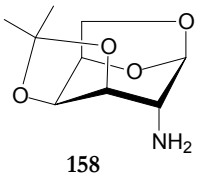
154



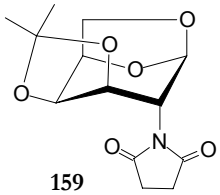
155



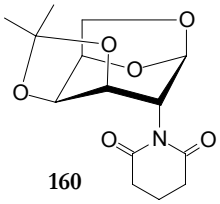
156



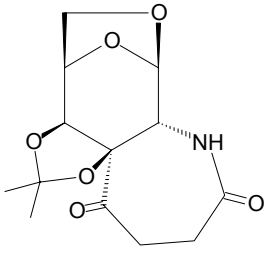
158



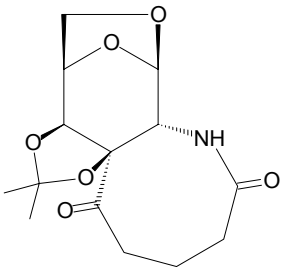
159



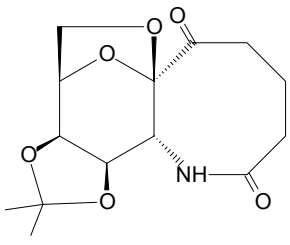
160



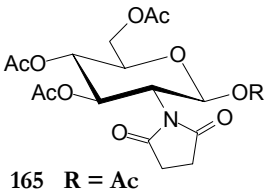
161



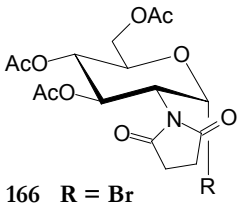
162



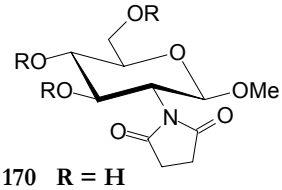
163



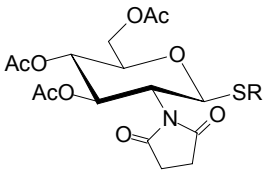
165 R = Ac
167 R = Me
168 R = H



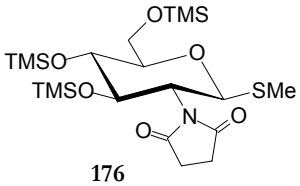
166 R = Br
169 R = OC(NH)CCl$_3$



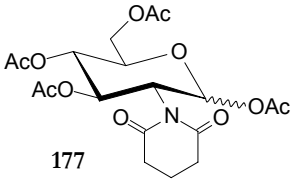
170 R = H
171 R = TMS



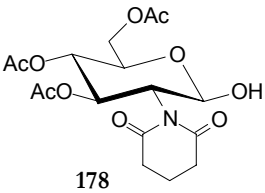
172 R = Et
174 R = Me



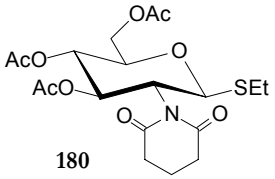
176



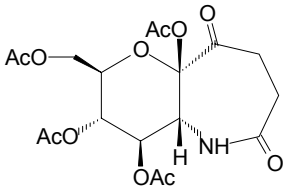
177



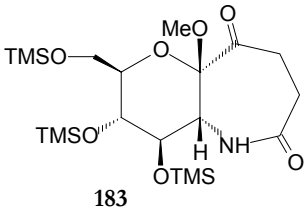
178



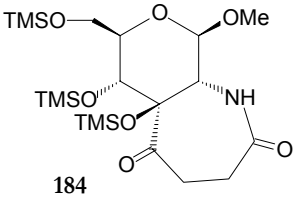
180



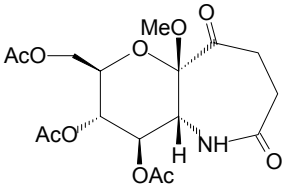
181



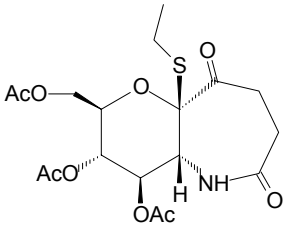
183



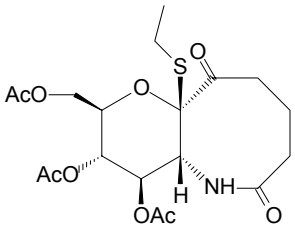
184



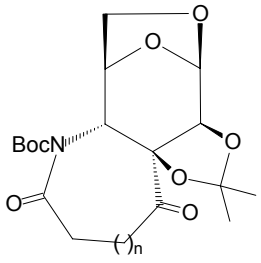
182



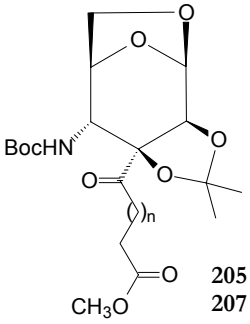
185



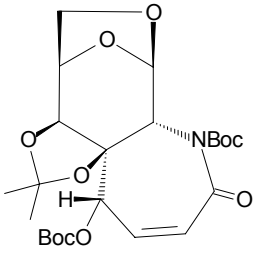
186



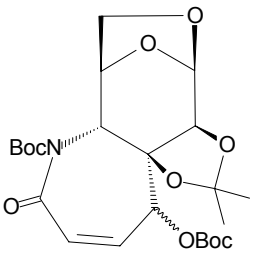
203 n = 1
206 n = 2



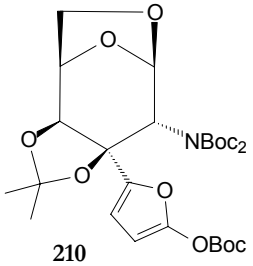
205 n = 1
207 n = 2



209



204



210