

**Untersuchungen zur Hydroxygruppen-Reaktivität partiell
geschützter Kohlenhydratderivate sowie der basischen
Glycosylierung als alternativer Zugang zu Di- und
Oligosacchariden**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
Fachbereich Chemie
Fakultät für Mathematik, Informatik
und Naturwissenschaften
Universität Hamburg

vorgelegt von

Martin Matwiejuk

aus Ostróda / Polen

Hamburg 2010

1. Gutachter: Prof. Dr. Joachim Thiem

2. Gutachter: Prof. Dr. Chris Meier

Tag der Disputation: 03.12.2010

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 2007 bis Oktober 2010 im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Joachim Thiem am Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. J. Thiem danke ich für die interessante Aufgabenstellung, die freundliche Betreuung während der Arbeit und sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeit.

Für meine Eltern
und
meinen Bruder

Abkürzungsverzeichnis

AAV	allgemeine Arbeitsvorschrift
Abb.	Abbildung
abs.	absolut
Ac	Acetyl
Ac ₂ O	Essigsäureanhydrid
ax	axial
äq.	Äquivalente
BADMA	Benzaldehyddimethylacetal
Bn	Benzyl
Bu	Butyl
c	Konzentration
COSY	<i>correlation spectroscopy</i>
CSA	Campher-10-sulfonsäure
d	Dublett
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
dd	Dublett vom Dublett
dest.	destilliert
DHB	2,5-Dihydroxybenzoesäure
DMAP	4- <i>N,N</i> -Dimethylaminopyridin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EE	Ethylacetat
ESI	Elektronenspray-Ionisation
Et ₂ O	Diethylether
EtOH	Ethanol
FAB	<i>fast atom bombardment</i>
Gal	Galactose
Glc	Glucose
HMQC	<i>heteronuclear multiple quantum coherence</i>
HRMS	<i>high resolution mass spectrometry</i>
HSQC	<i>heteronuclear single quantum coherence</i>

In	Indikator
Kat.	Kategorie
KMR	kanzerogen, mutagen, reproduktionstoxisch
Lit.	Literaturwert
m	Multiplett
MALDI-TOF	<i>matrix assisted laser desorption ionisation-time of flight</i>
Man	Mannose
Me	Methyl
MeOH	Methanol
MS	Massenspektrometrie
NaOAc	Natriumacetat
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
OD	optische Dichte (Extinktion)
PE	Petrolether
Ph	Phenyl
pK _a	negativer dekadischer Logarithmus der Säurekonstante K _a
ⁱ PrOH	2-Propanol, <i>iso</i> -Propanol
Py	Pyridin
q	Quartett
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
Smp.	Schmelzpunkt
S _N 1	Nucleophile Substitution nach Kinetik 1. Ordnung
S _N 2	Nucleophile Substitution nach Kinetik 2. Ordnung
Stabw.	Standardabweichung
t	Triplett
Tab.	Tabelle
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
Tol	Toluol
Trt	Triphenylmethyl (Trityl)
UV	Ultraviolett

1. Einleitung	1
1.1 Vorkommen und Bedeutung von Kohlenhydraten	1
1.2 Chemische Oligosaccharidsynthese	1
1.2.1 Donor-aktivierte <i>O</i> -Glycosylierung	1
1.2.2 Donor- und Akzeptor-aktivierte <i>O</i> -Glycosylierung	4
1.2.3 Akzeptor-aktivierte <i>O</i> -Glycosylierung	5
1.3 Kenntnisstand zum Aciditätsverhalten der Hydroxygruppen in Kohlenhydraten	7
2. Zielsetzung	9
3. Ergebnisse und Diskussion	10
3.1 Darstellung partiell methylierter Methyl- α -D-glycopyranoside	10
3.1.1 Schutzgruppen	10
3.1.2 Darstellung partiell methylierter Methyl- α -D-gluco- pyranoside	16
3.1.3 Darstellung partiell methylierter Methyl- α -D-galactopyranoside, Methyl-2,3-di- <i>O</i> -methyl- α -D-mannopyranosid und Methyl-3,4,6- tri- <i>O</i> -methyl- β -D-gluco- pyranosid	21
3.2 Darstellung der Donoren	25
3.2.1 Darstellung permethylierter Glycopyranosylchloride	25
3.2.2 Darstellung perbenzylierter Glycopyranosylchloride und Glycopyranosylbromide	26
3.3 Relative Aciditätsmessungen (K_e)	28
3.4 Basische Glycosylierung	43
3.4.1 Reaktionsoptimierungen	44
3.4.2 Basische Glycosylierungen partiell methylierter Methyl- α -D-gluco- pyranoside mit 2,3,4,6-Tetra- <i>O</i> -methyl- α -D-galactopyranosylchlorid	48
3.4.3 Basische Glycosylierung mit partiell benzylierten Donorbausteinen	62
3.4.4 Basische Glycosylierung mit partiell benzylierten Akzeptorbausteinen	67
3.4.5 Basische Glycosylierungen mit benzylierten Akzeptor- und Donor- bausteinen	68
4. Zusammenfassung	71
5. Summary	73
6. Experimenteller Teil	75
6.1 Allgemeine Arbeitsmethoden	75
6.2 Allgemeine Arbeitsvorschriften	77
6.3 Spezielle Arbeitsvorschriften (Monosaccharidderivate)	82
6.4 Basische Glycosylierungen partiell methylierter Methyl- α -D-gluco- pyranoside mit permethylierten Glycopyranosylchloriden	138
6.5 Basische Glycosylierungen mit (partiell) benzylierten Akzeptor- sowie Donorbausteinen	159
6.6 Relative Aciditätsmessungen (K_e)	169
7. Sicherheitshinweise	181
8. Literatur	183

1. Einleitung

1.1 Vorkommen und Bedeutung von Kohlenhydraten

Bei Kohlenhydraten handelt es sich um Polyhydroxycarbonylverbindungen und somit um polyfunktionelle Naturstoffe. Die monomeren Einheiten werden als Monosaccharide bezeichnet, bei denen die Carbonylgruppe als Halbacetal maskiert ist. Sie können zu Oligo- und Polysacchariden glycosidisch verknüpft werden.^{1,2}

Kohlenhydrate werden in der Natur als biologisches Baumaterial, Energie- und Informationsspeicher in Form von Glycokonjugaten genutzt.³ Letztere sind an Proteine oder Lipide gebundene Oligosaccharide, die an der Zelloberfläche präsentiert werden und eine wichtige Rolle bei der Zell-Zell-Erkennung und der Zellkommunikation spielen. Wechselwirkungen dieser Glycokonjugate mit Proteinen lösen bestimmte biologische Prozesse, wie z.B. Entzündungsvorgänge, aus.

Um die Mechanismen der Kohlenhydrat-Protein-Wechselwirkungen zu erforschen und geeignete Therapeutika gegen Erkrankungen, die mit der Funktion der Kohlenhydrate einhergehen, zu finden, werden spezifische Kohlenhydratstrukturen, z.T. auch in größeren Mengen benötigt. Die Nachfrage nach komplexen Oligosacchariden bzw. Oligosaccharidmimetika für biologische, medizinische und pharmakologische Untersuchungen ist dementsprechend groß und macht die Oligosaccharidsynthese zu einem wichtigen Forschungsgebiet in der Kohlenhydratchemie.⁴

1.2 Chemische Oligosaccharidsynthese

1.2.1 Donor-aktivierte *O*-Glycosylierung

Aufgrund der zahlreichen Möglichkeiten zur Kombination der Monomer-Einheiten erfolgt die chemische *O*-Glycosylierung als zentraler Schritt beim Aufbau komplexer Oligosaccharide im Allgemeinen mit einem Glycosyl-Donor und einem Glycosyl-Akzeptor.^{4,5,6} Der Glycosyl-Donor ist dabei vollständig geschützt und enthält eine Abgangsgruppe am anomeren Zentrum. Der Glycosyl-Akzeptor weist nur eine freie Hydroxygruppe auf, während alle anderen

temporär geschützt sind. Der Donor wird anschließend mit einer (Lewis)-Säure (Promotor) aktiviert, indem die Abgangsgruppe entfernt wird und ein Oxonium- bzw. Acyloxonium-Ion (bei nachbargruppenaktiven Schutzgruppen) als Zwischenprodukt resultiert. Schließlich greift die Hydroxygruppe des Akzeptors das anomere Zentrum des Donors nucleophil an.

Bei fast allen Abgangsgruppen muss eine stöchiometrische Menge oder sogar ein Überschuss an Promotor dazugegeben werden, so dass nicht von einer Lewis-Säure katalysierten, sondern einer Lewis-Säure vermittelten *O*-Glycosylierung gesprochen werden muss.⁴ In Abb. 1 wird beispielhaft die *O*-Glycosylierung des Galactose-Donors **3** an OH-4 des Glucose-Akzeptors **4** gezeigt.

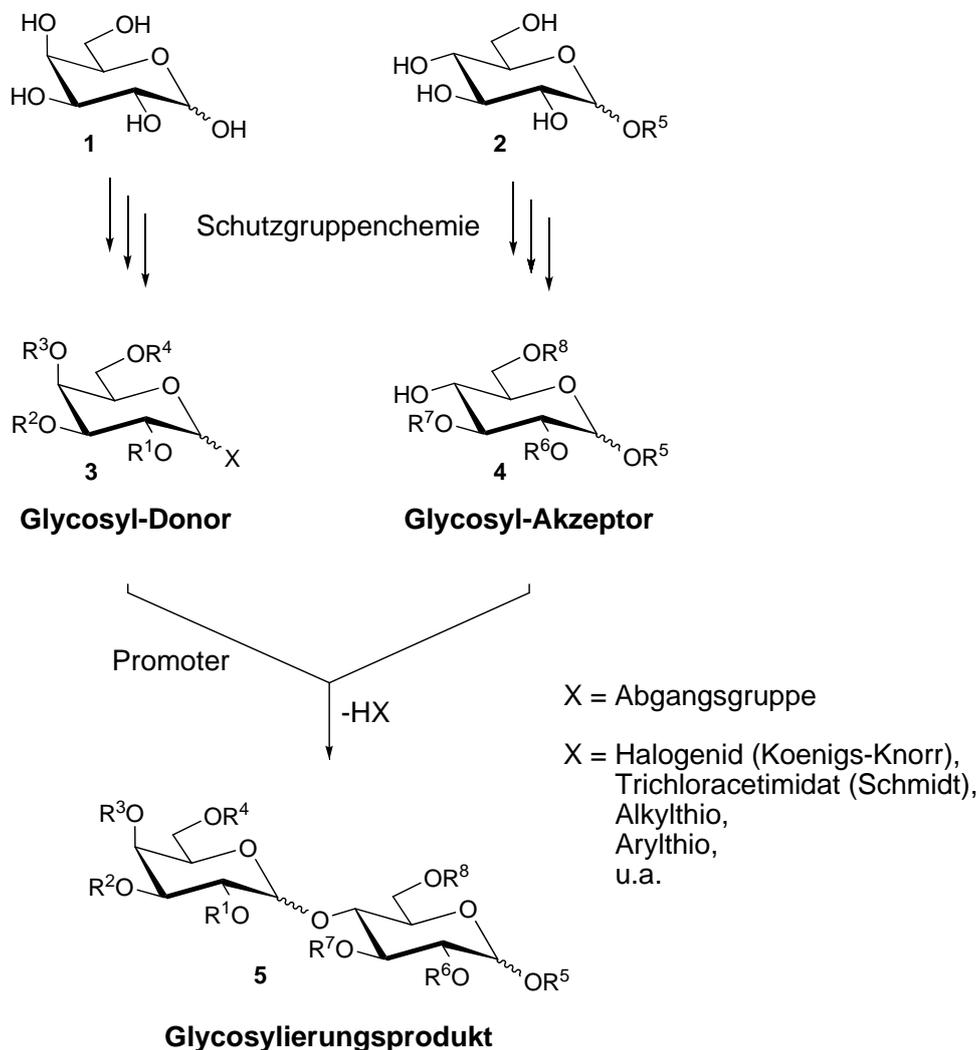


Abb. 1 Lewis-Säure vermittelte *O*-Glycosylierung.

Derivatisierungen der Verknüpfungsbausteine sind für erfolgreiche und vor allem regioselektive *O*-Glycosylierungen erforderlich, da die Hydroxygruppen von Kohlenhydraten

ähnliche Reaktivitäten aufweisen. Ein großer Nachteil ist aber die mühsame, zeitaufwendige und kostspielige Schutzgruppenchemie.

Darüber hinaus entsteht nach der Glycosylierung am anomeren C-Atom ein neues stereogenes Zentrum, so dass entsprechende Parameter für die Steuerung der Stereochemie gewählt werden müssen. Mit Nachbargruppenbeteiligung an C-2 des Donors werden bevorzugt *trans*-Glycoside erhalten (äquatorial stehend z.B. bei Glc, Gal → β -Selektivität; axial stehend z.B. bei Man → α -Selektivität).

Die Darstellung der *cis*-Glycoside ist ohne Nachbargruppenbeteiligung möglich, jedoch ist diese Methode nicht immer stereoselektiv, da Lewis-Säure vermittelte Glycosylierungsreaktionen in dem Fall nach einem S_N1-Mechanismus ablaufen. Als Alternativen sind „S_N2-artige“ Substitutionen an reaktiven Donoren bzw. Donor-Intermediaten oder intramolekulare Glycosylierungen bekannt.^{4,7,8}

Als Glycosyldonoren werden am häufigsten Halogenide,⁹ Trichloracetimidate¹⁰ und Thioglycoside^{11,12} eingesetzt. Thioglycoside zeichnen sich durch ihre Stabilität bei Schutzgruppenmanipulationen aus und können zugleich als Donor und Akzeptor fungieren, so dass sie z.B. für *one-pot* Glycosylierungen genutzt werden.^{4,13,14}

Mit dem Ziel der Schutzgruppenminimierung wurden Lewis-Säure vermittelte Glycosylierungen an Akzeptordiolen untersucht und führten in vielen Fällen zur Bildung eines der beiden möglichen Monoglycosylierungsprodukte. Die Regioselektivität hängt dabei erheblich vom eingesetzten Glycosyl-Donor und den Schutzgruppen am Akzeptor ab.^{15,16,17,18,19}

In diesem Zusammenhang stellten Fraser-Reid *et al.* das RDAS-Konzept (*reciprocal donor acceptor selectivities*) bei ihren Untersuchungen zu Glycosylierungen an Akzeptordiolen mit „armed“ (Ether-geschützten) und „disarmed“ (Ester-geschützten) Donoren auf.^{20,21,22}

Glycosylierungen mit Akzeptorbausteinen, die drei oder vier freie Hydroxygruppen aufweisen, führen in das Gebiet der kombinatorischen Chemie mit eher „unkontrollierten“ Verknüpfungen und der Darstellung höherer sowie verzweigter Oligosaccharide in Form von Substanzbibliotheken.^{23,24,25}

Die Synthese komplexer Kohlenhydrate ist bis heute eine Herausforderung für den Kohlenhydratchemiker. Aufgrund der Polyfunktionalität der Zuckerbausteine und einer fehlenden allgemeingültigen stereoselektiven Glycosylierungsmethode ist jede glycosidische Verknüpfung eine individuelle Fragestellung, die zunächst einer systematischen Suche nach optimalen Parametern, wie Wahl der Schutzgruppen, Abgangsgruppen, Lewis-Säuren, aber

auch Temperatur, Druck, Konzentration und sogar Abfolge der Reagenzienzugabe bedarf. Regioselektive Glycosylierungen an nicht aktivierten Hydroxygruppen des Akzeptors sind bislang nur an Diolen möglich.

Nichts desto trotz werden auf chemischem Wege mit der Lewis-Säure vermittelten *O*-Glycosylierung Saccharide bis zur Größe eines Dodecasaccharids synthetisiert.³

Um die Synthese komplexer Oligosaccharide in Zukunft einfacher und effizienter zu gestalten und vor allem die aufwendige Schutzgruppenchemie zu minimieren, ist die Erforschung neuartiger Konzepte unumgänglich.²⁶

1.2.2 Donor- und Akzeptor-aktivierte *O*-Glycosylierung

Die Hydroxygruppe eines Akzeptors wird bei Lewis-Säure vermittelten Glycosylierungsmethode i.d.R nicht aktiviert (vgl. Abschnitt 1.2.1). Sie ist hinreichend nucleophil, um an das Oxonium bzw. Acyloxonium-Ion zu addieren. Eine Aktivierung würde einen zusätzlichen Syntheseschritt bedeuten, was die Darstellung der Zielverbindung durch die ohnehin schon aufwendige Schutzgruppenchemie weiter verlängern würde. Nichts desto trotz ist die Aktivierung der Hydroxygruppe eines Akzeptors vorteilhaft, falls Glycosylierungen vorgenommen werden sollen, die ohne vorherige Reaktivitätserhöhung, z.B. der Silylierung, nicht stattfinden würden.^{27,28}

Darüber hinaus kann bei partiell geschützten oder ungeschützten Akzeptorbausteinen eine Differenzierung der OH-Reaktivitäten nach derer Aktivierung erfolgen, was in einer regioselektiven Glycosylierung („*open*“ glycosylation²⁹) und somit in der (partiellen) Reduktion der Schutzgruppenchemie am Akzeptor münden könnte.

Neben der Deprotonierung als eine Möglichkeit der Reaktivitätserhöhung (vgl. Abschnitt 1.2.3), mit der z.B. schon selektive Acylierungen an Sucrose durchgeführt wurden,³⁰ können Hydroxygruppen in Form von Metall-Komplexen aktiviert und selektiv funktionalisiert werden.

So reagieren Dialkylzinnoxide mit Zucker-Diolen zu Stannylidenacetalen, die sehr häufig für selektive Acylierungen oder Alkylierungen^{31,32,33} aber auch Glycosylierungen eingesetzt werden.^{34,35,36,37} Abb. 2 zeigt als Beispiel die regioselektive Glucosylierung am ungeschützten Methyl- β -D-galactopyranosid (**6**), bei der nur das O-6-verknüpfte Regioisomer gefunden wurde.

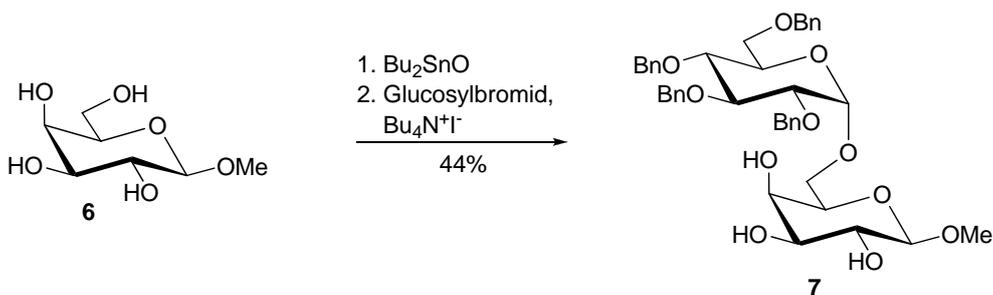


Abb. 2 Regioselektive Stannylen-aktivierte Glycosylierung an Methyl-β-D-galactopyranosid.²⁹

Aufgrund der bis heute unbekannt(en) Struktur(en) der Stannylen-Verbindung(en) in Lösung lassen sich die Selektivitäten nicht rational erklären und vorhersagen. Die Benzylisierung von **6** mit vorheriger Zinn-Aktivierung führt z.B. ausschließlich zum 3-*O*-benzylierten Methyl-β-D-galactopyranosid.³¹

Eine weitere interessante Arbeit für eine Akzeptor- und Donor-aktivierte regioselektive Glycosylierung ist die von Oshima und Aoyama.³⁸ Dabei reagieren Arylboronsäuren mit 1,2-*cis*-Diolen in Gegenwart von Tetraalkylammoniumsalzen zu cyclischen Estern, wie in Abb. 3 am Beispiel des Methyl-α-L-fucopyranosids (**8**) gezeigt. Bei diesem Akzeptor wird vor allem die Nucleophilie am äquatorial stehenden O-3 erhöht und nach Zugabe der Acetobromglucose, die durch Silbercarbonat aktiviert wird, das Disaccharid **10** mit einer Ausbeute von 74% regioselektiv gebildet.

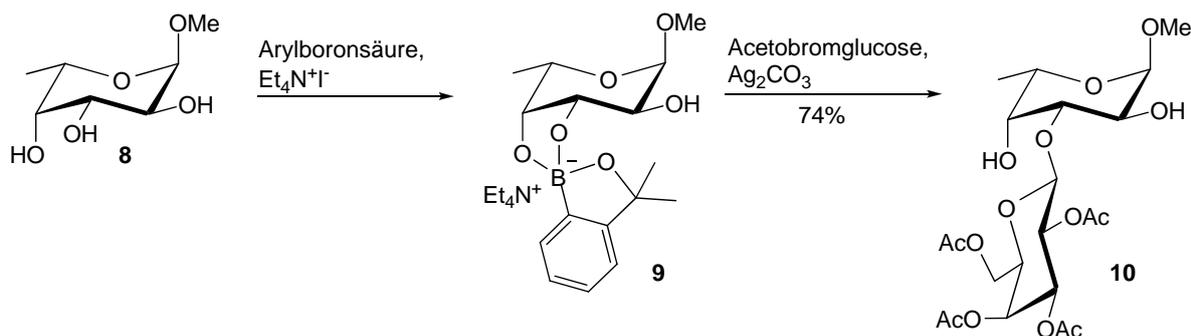


Abb. 3 Regioselektive Boronat-aktivierte Glycosylierung an Methyl-α-L-fucopyranosid (**8**).³⁸

1.2.3 Akzeptor-aktivierte *O*-Glycosylierung

Die direkte Akzeptor-aktivierte *O*-Glycosylierung an einem Kohlenhydrat-Baustein, der ein elektrophiles Zentrum aufweist, ist bislang kaum untersucht worden. Beiträge zu dieser relativ

einfachen Methode, bei der Lewis-Säuren nicht verwendet werden müssen, sind nur von Schmidt *et al.*^{4,39,40,43} und Steinmann *et al.*^{41,42} bekannt, die jedoch die Regioselektivität nicht in den Mittelpunkt gestellt haben.

Schmidt *et al.* haben die direkte anomere *O*-Alkylierung untersucht, bei der die Hydroxygruppe am anomeren Zentrum zunächst deprotoniert und anschließend mit Zucker-Triflaten umgesetzt wurde. Abb. 4 zeigt als ein Beispiel die Umsetzung von 2,3,4,6-Tetra-*O*-benzyl- α/β -D-glucopyranose (**11**) mit dem 5-*O*-Triflat des Ribofuranosids **12**. Die β -Selektivität, die bei **13** beobachtet wurde, wurde mit der höheren Nucleophilie der β -Oxyanionen begründet.³⁹

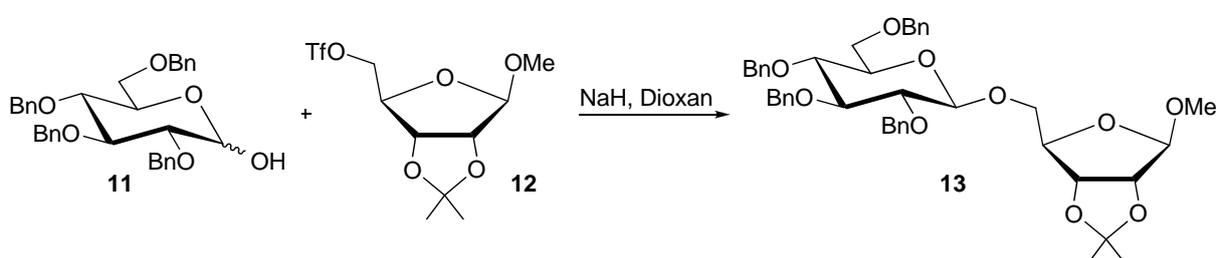


Abb. 4 Direkte anomere *O*-Alkylierung nach Schmidt *et al.*⁴³

In den Arbeiten von Steinmann *et al.* wurde der Fokus auf die Darstellung von Saccharidbibliotheken durch „Zufallsglycosylierung“ vollständig ungeschützter Akzeptor-Glycoside gelegt. Dabei wurden die primäre und die sekundären Hydroxygruppen partiell deprotoniert und mit peracetylierten Glycosylchloriden umgesetzt. Mit dieser Glycosylierungsmethode, bei der Akzeptoralkoholate als Aglycon-Komponenten eingesetzt wurden, konnte in einem Reaktionsschritt eine Vielzahl an Produkten dargestellt werden (Abb. 5).⁴²

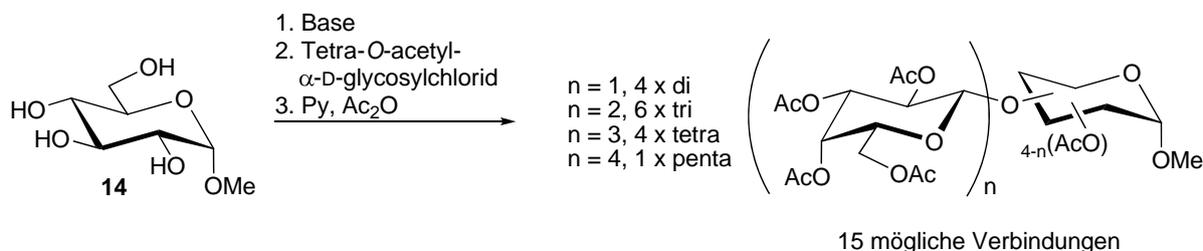


Abb. 5 Zufallsglycosylierung am ungeschützten Methyl- α -D-glucopyranosid (**14**) nach Steinmann *et al.*⁴¹

1.3 Kenntnisstand zum Aciditätsverhalten der Hydroxygruppen in Kohlenhydraten

Über die Säurestärken der Hydroxygruppen in Kohlenhydraten ist wenig bekannt. Erste Untersuchungen zu pK-Werten von Monosacchariden wurden Anfang des letzten Jahrhunderts von Michaelis durchgeführt.⁴⁴ In Tab. 1 und Tab. 2 sind die pK-Werte einiger Zucker und mehrwertiger Alkohole, die damals mit der Methode der „Wasserstoff-Konzentrationskette“ bestimmt wurden, zusammengefasst.

Tab. 1 Dissoziationskonstanten von Kohlenhydraten nach Michaelis.⁴⁴

Zucker	pK
D-Mannose	11.96
D-Glucose	12.18
D-Galactose	12.28
Methyl- β -D-glucoopyranosid (14)	13.58
Methyl- α -D-glucoopyranosid (83)	13.71

Tab. 2 Dissoziationskonstanten von mehrwertigen Alkoholen nach Michaelis.⁴⁴

Mehrwertige Alkohole	pK
Dulcit (Galactitol)	13.46
Mannit	13.47
Sorbit (Glucitol)	13.60
Glycerin	14.15
Glycol	14.24

Bei diesen Untersuchungen wurde festgestellt, dass die Aldohehexosen stärkere Säuren als die ihnen zugehörigen Alkohole sind. Da Aldohehexosen in Wasser fast vollständig in der cyclischen Halbacetalform vorliegen, muss folglich OH-1 die Stelle sein, an der die Deprotonierung bevorzugt stattfindet und die maßgeblich zur Säurestärke beiträgt. Wird nun OH-1 am Beispiel der Glucose als Methylglucosid geschützt, so steigt der pK-Wert etwa auf den Wert der zugehörigen Alkohole zurück. Dabei ist das α -Glucosid eine schwächere Säure als das β -Glucosid, das der Verfasser mit der räumlichen Entfernung der Methylgruppe von der benachbarten Hydroxygruppe begründet. Ferner nimmt die Säurestärke der Alkohole mit der Wertigkeit zu, was jedoch nicht weiter erläutert wurde.⁴⁴

Weitere in der Literatur gefundene Untersuchungen beziehen sich ebenfalls auf Pentosen und Hexosen. Dabei wurden die pK-Werte u.a. mittels thermometrischer Titration [$pK(\text{Glc}) = 12.46$]⁴⁵ oder potentiometrisch bestimmt [$pK(\text{Glc}) = 12.43$].⁴⁶

Die Säurestärken der primären und sekundären Hydroxygruppen sollen um $pK_a = 16$ liegen,⁴⁷ jedoch liegen darüber keine genauen Daten vor.

Semi-empirische Berechnungen von Brewster *et al.*⁴⁸ an α -D-Glucopyranose und von Houdier und Perez⁴⁹ an Sucrose führten zum Ergebnis, dass die sekundären Hydroxygruppen acider als die Primären sein müssten.

Dies steht im Widerspruch zu Rückschlüssen aus Aciditätsabfolgen in Kohlenhydraten durch Vergleich des Säureverhaltens aliphatischer Alkohole.^{50,51} So wird in diesem Fall angenommen, dass die primäre Hydroxygruppe in Glycosiden aufgrund besserer Solvation des Oxyanions eher deprotoniert werden sollte.^{52,53}

Eine systematische Aufklärung des Aciditätsverhaltens der Hydroxygruppen an Kohlenhydraten wurde bis heute nicht vorgenommen. Dabei könnte diese Untersuchung erheblich zum Verständnis der OH-Reaktivitäten beitragen.

Inwieweit Wasserstoffbrücken-Netzwerke, die bei vicinalen Hydroxygruppen möglich sind, das Säureverhalten beeinflussen, ist ebenfalls unbekannt. Fest steht, dass intramolekulare Wasserstoffbrücken in Kohlenhydraten mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit vorliegen und sowohl die Aciditäten, als auch die relativen Reaktivitäten verändern können.^{54,55,56,57,58}

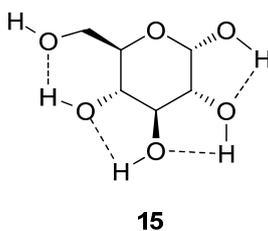


Abb. 6 Vorgeschlagenes intramolekulares Netzwerk in D-Glucose (Davies *et al.*).⁵⁴

2. Zielsetzung

Im Rahmen dieser Dissertation sollte untersucht werden, ob regioselektive Glycosylierungen zunächst an partiell geschützten und schließlich an ungeschützten Akzeptorbausteinen möglich sind. Damit sollte die Schutzgruppenchemie am Akzeptor als ein limitierender Faktor bei der *O*-Glycosidsynthese auf ein Minimum reduziert werden.

Um die relativen Reaktivitäten der Hydroxygruppen stärker voneinander zu differenzieren, wurden diese vorher aktiviert, indem daraus mit einer Base Alkalimetall-Alkoholate generiert wurden (vgl. 1.2.3). Dadurch sollte es nach der Umsetzung mit einem Glycosyl-Donor im Idealfall zur Anreicherung eines definierten Regioisomers kommen.

Diese im weiteren Verlauf als basische Glycosylierung bezeichnete Methode ist ein neuartiger und kaum erforschter Ansatz zur Ausbildung glycosidischer Verknüpfungen, deren (synthetisches) Potential bezüglich der Regioselektivität völlig unbekannt ist. Bei dieser Glycosylierungsmethode ist die Zugabe eines Promotors nicht erforderlich.

Die selektive Funktionalisierung eines ungeschützten oder partiell geschützten Akzeptors setzt die Kenntnis und Kontrolle der relativen Reaktivitäten der Hydroxygruppen voraus. Deshalb sollten zunächst Untersuchungen an partiell methylierten Methyl- α -D-glucopyranosiden als Modellsystem vorgenommen werden, um einen ersten Einblick in eine eventuell naturgegebene Systematik der basischen Glycosylierung zu gewinnen.

Anschließend sollte durch die schrittweise Einführung temporärer Schutzgruppen das Modellsystem verlassen und die basische Glycosylierung als alternativer Zugang zu Di- und Oligosacchariden an ausgewählten Beispielen etabliert werden.

Darüber hinaus sollte das Aciditätsverhalten der Hydroxygruppen partiell methylierter Methyl- α -D-glycopyranoside untersucht werden. Die gewonnenen Erkenntnisse sollten einen zusätzlichen Beitrag zum Verständnis der relativen Reaktivitäten der Zucker-Hydroxygruppen liefern und eine eventuelle Korrelation zur Basizität/Nucleophilie aufdecken.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Darstellung partiell methylierter Methyl- α -D-glycopyranoside

Die Wahl der Methylschutzgruppe zum grundlegenden Verständnis dieser Thematik ist mit vielen Vorteilen verbunden. Methylschutzgruppen sind chemisch inert und partiell methylierte Methyl- α -D-glycopyranoside sind in polaren Lösungsmitteln (H_2O , MeOH, EtOH, i PrOH) löslich. Ein weiterer Vorteil ist, dass die ^1H -NMR-Signale der Methylschutzgruppen als Singulets im Bereich von 3.3 – 3.7 ppm zu finden sind, d.h. sie überlagern nicht mit den anomeren Protonensignalen, die eine chemische Verschiebung zwischen 4 und 5 ppm aufweisen und zur Bestimmung der Produktverteilung herangezogen wurden.

Damit war es möglich, mit den dargestellten partiell methylierten Methyl- α -D-glycopyranosiden sowohl das Aciditätsverhalten in i PrOH (siehe Abschnitt 3.3), als auch die Regioselektivitäten nach der basischen Glycosylierung zu untersuchen (siehe Abschnitt 3.4).

3.1.1 Schutzgruppen

Partiell methylierte Methyl- α -D-glycopyranoside^{59,114} wurden nach klassischer Schutzgruppenchemie dargestellt, d.h. vor der Methylierung wurden die Hydroxygruppen, an denen die Veretherung nicht stattfinden sollte, temporär geschützt. Damit konnte strikte Regioselektivität gewährleistet werden, was vor allem für analytische Zwecke von entscheidender Bedeutung war. Als temporäre Schutzgruppen wurden Benzyl-, Benzyliden-, Isopropyliden- und Tritylschutzgruppen eingesetzt. Für die Darstellung der Zielverbindungen **20** – **33** und **66** – **71** (Abschnitt 3.1.2) war ein Syntheseweg von mindestens drei Stufen notwendig.

Methyl-Schutzgruppe

Die Methylschutzgruppe wurde nach den Bedingungen der Williamson-Ethersynthese eingeführt. Es handelt sich dabei um einen speziellen Fall der nucleophilen Substitution, bei der Alkoxide mit Alkylhalogeniden zu Ethern reagieren.⁶⁰

Zur Darstellung der Alkoxide wurde(n) die Zucker-Hydroxygruppe(n) zunächst in DMF mit einem Überschuss an NaH als 60%ige Suspension in Paraffin deprotoniert und eine Stunde gerührt, um anschließend mit Methyljodid als Alkylierungsmittel in einer S_N2-Reaktion zum Methylether zu reagieren.⁶¹ Nach Aufarbeitung und der Abtrennung des Paraffins durch Säulenfiltration resultierten sehr hohe Ausbeuten im Bereich von 80 – 99%.

Bei mehreren freien Hydroxygruppen findet offensichtlich keine vollständige Deprotonierung nach der Zugabe der Base statt. Diese Vermutung wird dadurch bestärkt, dass die Gasentwicklung nach der Zugabe des Alkylierungsmittels erneut beginnt. Gleiches wurde bei der basischen Glycosylierung mit partiell geschützten Akzeptoren mit benachbarten Hydroxygruppen beobachtet. Die partielle Deprotonierung wurde infolgedessen als die Hauptursache für die erhaltenen Regioselektivitäten bei Anwesenheit benachbarter Hydroxygruppen angesehen (siehe Abschnitt 3.4).

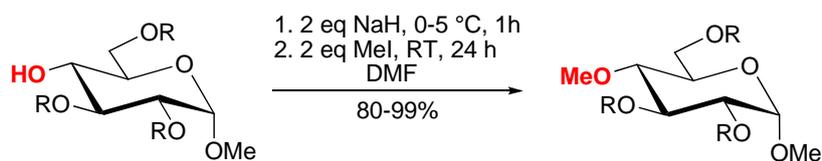


Abb. 7 Einführung der Methylschutzgruppe (exemplarisch an OH-4).

Benzyl-Schutzgruppe

Die *O*-Benzylierung der Hydroxygruppen erfolgte mittels Williamson-Ethersynthese mit einem Überschuss an Natriumhydrid (60%ige Suspension in Paraffin) als Base und Benzylbromid als Alkylierungsmittel.⁶²

Die Abspaltung der Benzylschutzgruppe erfolgte unter sehr milden Bedingungen durch katalytische Hydrierung mit Pd/C.⁶⁰

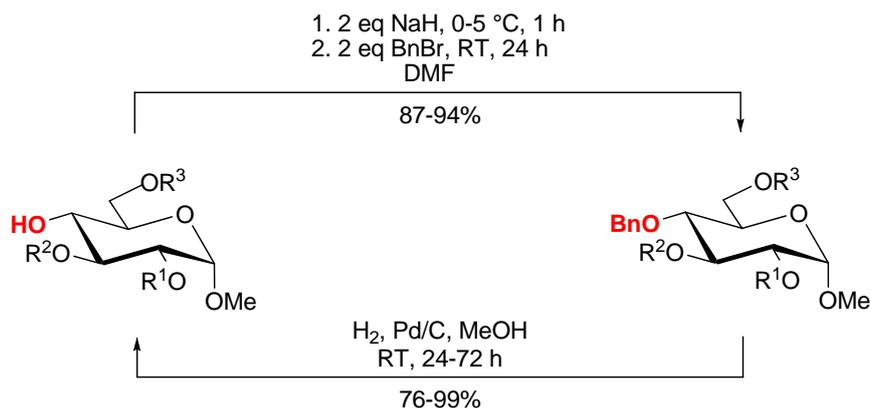


Abb. 8 Einführung und Abspaltung der Benzylschutzgruppe (exemplarisch an OH-4).

Triphenylmethyl-Schutzgruppe (Tritylschutzgruppe)

Mit Triphenylmethylchlorid in Pyridin und unter Zusatz des nucleophilen Katalysators 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) lassen sich primäre Hydroxygruppen an Kohlenhydraten selektiv als Tritylether schützen. Die Regioselektivität ergibt sich aufgrund der großen Raumbeanspruchung der Triphenylmethylstruktur und der damit verbundenen kinetisch kontrollierten Reaktionsführung. Pyridin dient nicht nur als Lösungsmittel, sondern fängt darüber hinaus die entstehende Salzsäure ab, so dass sich das Reaktionsgemisch stets im alkalischen Bereich befindet.^{63,64}

Die Tritylschutzgruppe ist säurelabil und wird in kürzester Zeit in 90% TFA abgespalten. Hauptursache für die Säurelabilität ist die Resonanzstabilisierung des entstehenden Trityl-Kations.^{65,66}

Alternativ wurde an einer Verbindung die säulenchromatographische Detritylierung nach Pathak *et al.* ausprobiert.⁶⁷

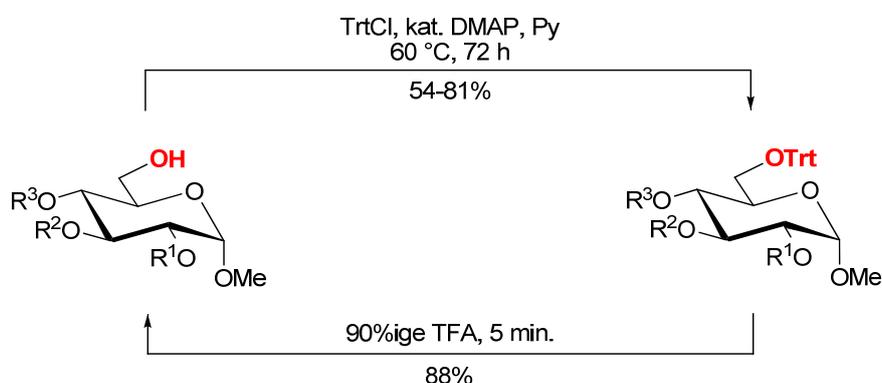


Abb. 9 Einführung und Abspaltung der Tritylschutzgruppe.

Benzyliden-Schutzgruppe

Die Benzyliden-Schutzgruppe ist eine der wichtigsten Schutzgruppen in der Kohlenhydratchemie und wird zur Schützung von 1,2- und 1,3-Diolen verwendet, wobei Hexopyranosen und Hexopyranoside bevorzugt 4,6-*O*-Benzyliden-Acetale ausbilden, da hier die Bildung eines stabilen Dioxanrings möglich ist. Bei 1,2-Diolen kommt es dagegen zur Bildung des gespannteren Dioxolanrings.

Mit Benzaldehyddimethylacetal und einem sauren Katalysator handelt es sich mechanistisch betrachtet um eine Transacetalisierungsreaktion.⁶⁸ Die Einführung der Benzyliden-Schutzgruppe erfolgte nach der Vorschrift von Demchenko *et al.*⁶⁹

Die vollständige Entfernung der Benzyliden-Gruppe ist u.a. mittels saurer Hydrolyse möglich (Abb. 10).

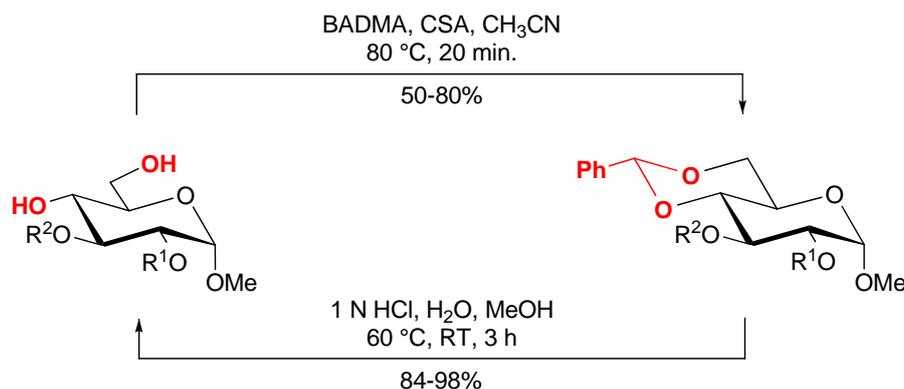


Abb. 10 Einführung und vollständige Entfernung der Benzylidenschutzgruppe.

Benzylidenacetale lassen sich aber auch reaktiv zum 6-*O*-benzylierten und 4-OH-freien Derivat mit NaCNBH₃ und einer Protonenquelle öffnen. Bei dieser erstmals von Garegg *et al.*^{70,71} beschriebenen Methode wurde HCl-Gas in den Reaktionskolben eingeleitet. Alternativ lässt sich die reductive Öffnung durch Zutropfen von Trifluormethansulfonsäure oder einer HCl/Dioxan-Lösung mit hohen Ausbeuten durchführen (Abb. 11).

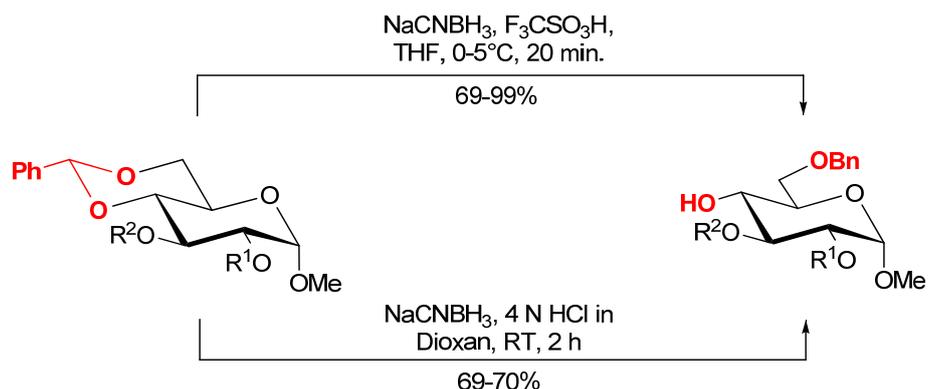


Abb. 11 Reduktive Öffnung der Benzylidenschutzgruppe nach Garegg *et al.*⁷¹

Die reduktive Öffnung von Benzylidenacetalen mit $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ führt zum 6-OH-freien und 4-O-benzyliertem Produkt.⁷² Dabei werden hohe Selektivitäten nur dann erreicht, wenn an der Position 3 (R^2) ein sperriger Substituent gebunden ist, wodurch die Lewis-Säure AlCl_3 bevorzugt an O-6 koordiniert.⁷¹ Ist z.B. OH-3 als Benzylether geschützt, so resultiert eine Regioselektivität von 30:1 (4-OBn/6-OH : 6-OBn/4-OH), dagegen führt die reduktive Öffnung mit $\text{R}^2 = \text{Me}$ zu einem chromatographisch nicht trennbaren Regioisomerengemisch mit einem Verhältnis von 2:1.⁷⁷

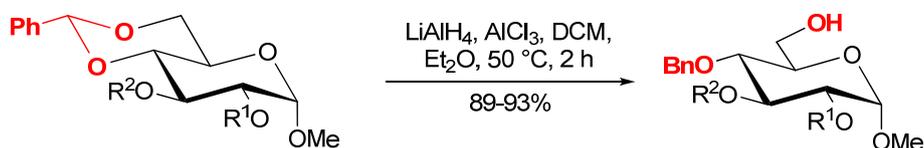


Abb. 12 Reduktive Öffnung der Benzylidenschutzgruppe nach Lipták *et al.*⁷²

Isopropyliden-Schutzgruppe

Die Einführung der Isopropyliden-Schutzgruppe erfolgte mit dem entsprechenden Dialkylacetal und einem sauren Katalysator in einer Transacetalisierungsreaktion analog der Benzylidenierung.^{69,73} Durch saure Hydrolyse konnte die Schutzgruppe in hohen Ausbeuten entfernt werden (Abb. 13).⁷⁴ Falls 1,2-*cis*-Dirole im Molekül vorliegen, so findet die Isopropylidenierung bevorzugt dort statt.⁷⁵

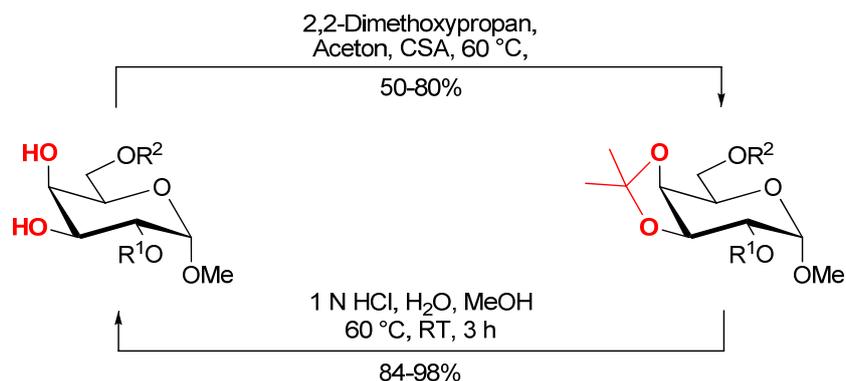


Abb. 13 Einführung und Entfernung der Isopropyliden-Schutzgruppe.

Monobenzilylierung benzylidengeschützter Glucopyranoside

Zu selektiven Benzilylierungen an OH-2 und OH-3 des Methyl-4,6-*O*-benzyliden- α -D-glucopyranosids (**16**) und Methyl-4,6-*O*-benzyliden- β -D-glucopyranosids (**83**) wurde die von P. J. Garegg *et al.*⁷⁶ entwickelte Phasentransfer-katalytische Methode angewandt. Die Reaktion wurde im Zweiphasensystem Dichlormethan und wässrige NaOH-Lösung mit Tetrabutylammoniumhydrogensulfat als Phasentransferkatalysator und Benzylbromid als Alkylierungsmittel durchgeführt. In Abb. 14 sind die Ergebnisse der Monobenzilylierung von **16** zu sehen. **17** und **18** wurden in sehr hohen Ausbeuten im Bereich von 80 – 89% erhalten, wobei von **17** mehr als doppelt so viel entstand. Demzufolge ist die 2-Position in einer 2,3-Diol-Struktur unter den o.g. Bedingungen reaktiver, was bei der basischen Glycosylierung ebenfalls beobachtet wird (vgl. Abschnitt 3.4.2). Die Bildung des di-*O*-benzilylierten Derivats **19** kann nicht vollständig verhindert werden. Alle drei Produkte lassen sich säulenchromatographisch leicht voneinander trennen.

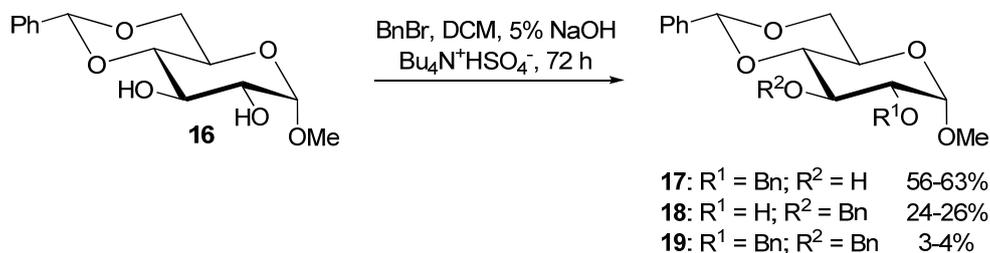


Abb. 14 Monobenzilylierung von Methyl-4,6-*O*-benzyliden- α -D-glucopyranosid (**16**) nach Garegg *et al.*⁷⁶

3.1.2 Darstellung partiell methylierter Methyl- α -D-glucopyranoside

Es wurden insgesamt alle vierzehn möglichen partiell methylierten Methyl- α -D-glucopyranoside **20** – **33** dargestellt, die in Abb. 15 zusammengefasst sind.

Darin enthalten sind:

Vier tri-*O*-methylierte Methyl- α -D-glucopyranoside (Monohydroxyverbindungen, **20** – **23**), sechs di-*O*-methylierte Methyl- α -D-glucopyranoside (Dihydroxyverbindungen, **24** – **29**) und vier mono-*O*-methylierte Methyl- α -D-glucopyranoside (Trihydroxyverbindungen, **30** – **33**).

Mit diesen Verbindungen wurden sowohl Aciditätsmessungen, als auch basische Glycosylierungen durchgeführt.

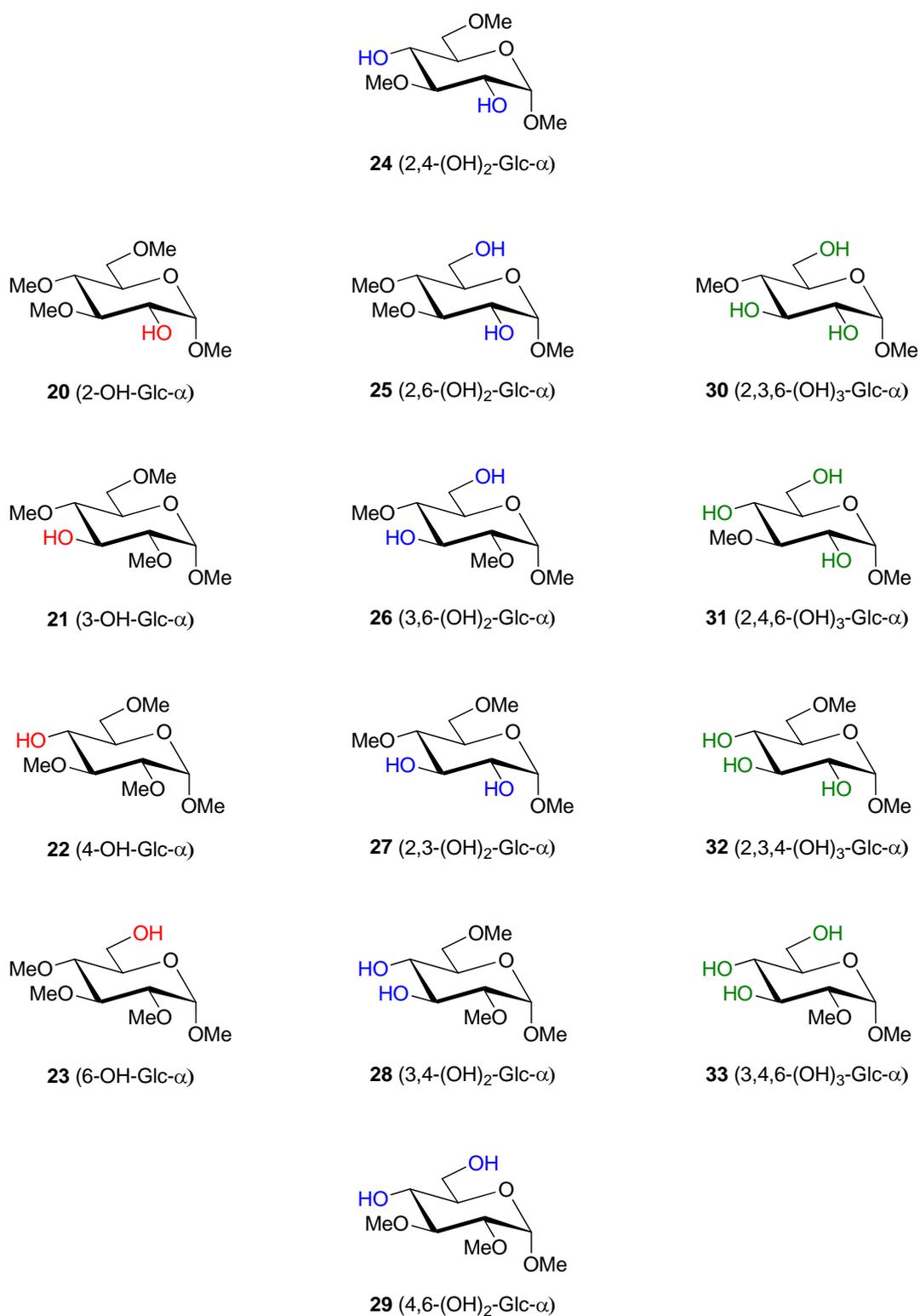
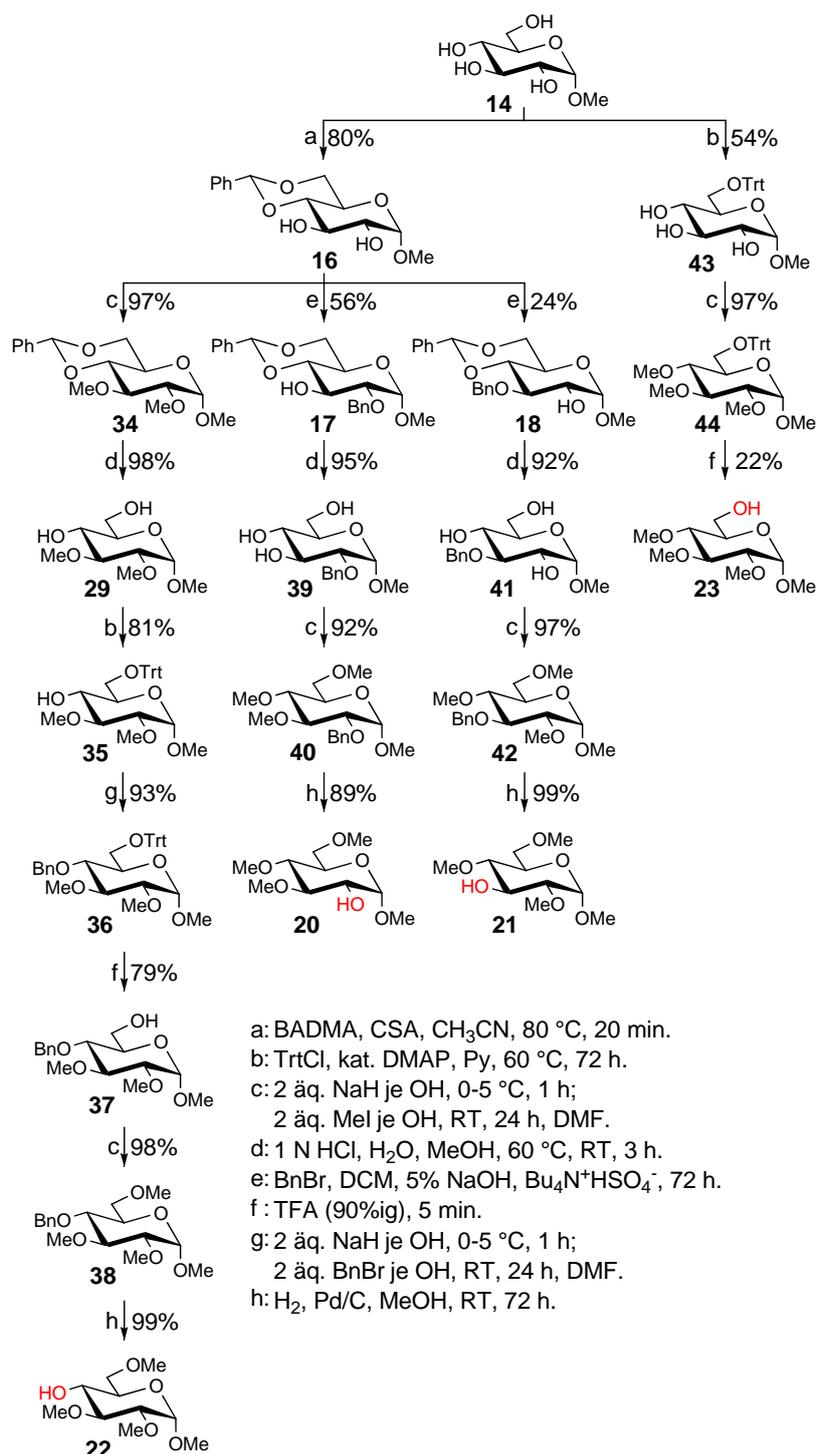


Abb. 15 Partiiell methylierte Methyl- α -D-glucopyranoside 20 – 33.

Die folgenden drei Abbildungen zeigen die Synthesewege, die zu den partiell methylierten Methyl- α -D-glucopyranosiden 20 – 33 führten unter Verwendung der im Abschnitt 3.1.1 vorgestellter temporärer Schutzgruppen.

Tri-*O*-methylierte Methyl- α -D-glucopyranoside **20** – **23** (Monohydroxyverbindungen)Abb. 16 Synthesewege zur Darstellung tri-*O*-methylierter Methyl- α -D-glucopyranoside **20** – **23**.

20 und **21** wurden jeweils in einer sechsstufigen Synthese erhalten (Benzylidenierung (a) → Monobenzylierung (e) → saure Hydrolyse (d) → Methylierung (c) → Hydrogenolyse (h)). Für **22** waren neun Stufen, für **23** drei Stufen erforderlich.

Di-O-methylierte Methyl- α -D-glucopyranoside 24 – 29 (Dihydroxyverbindungen)

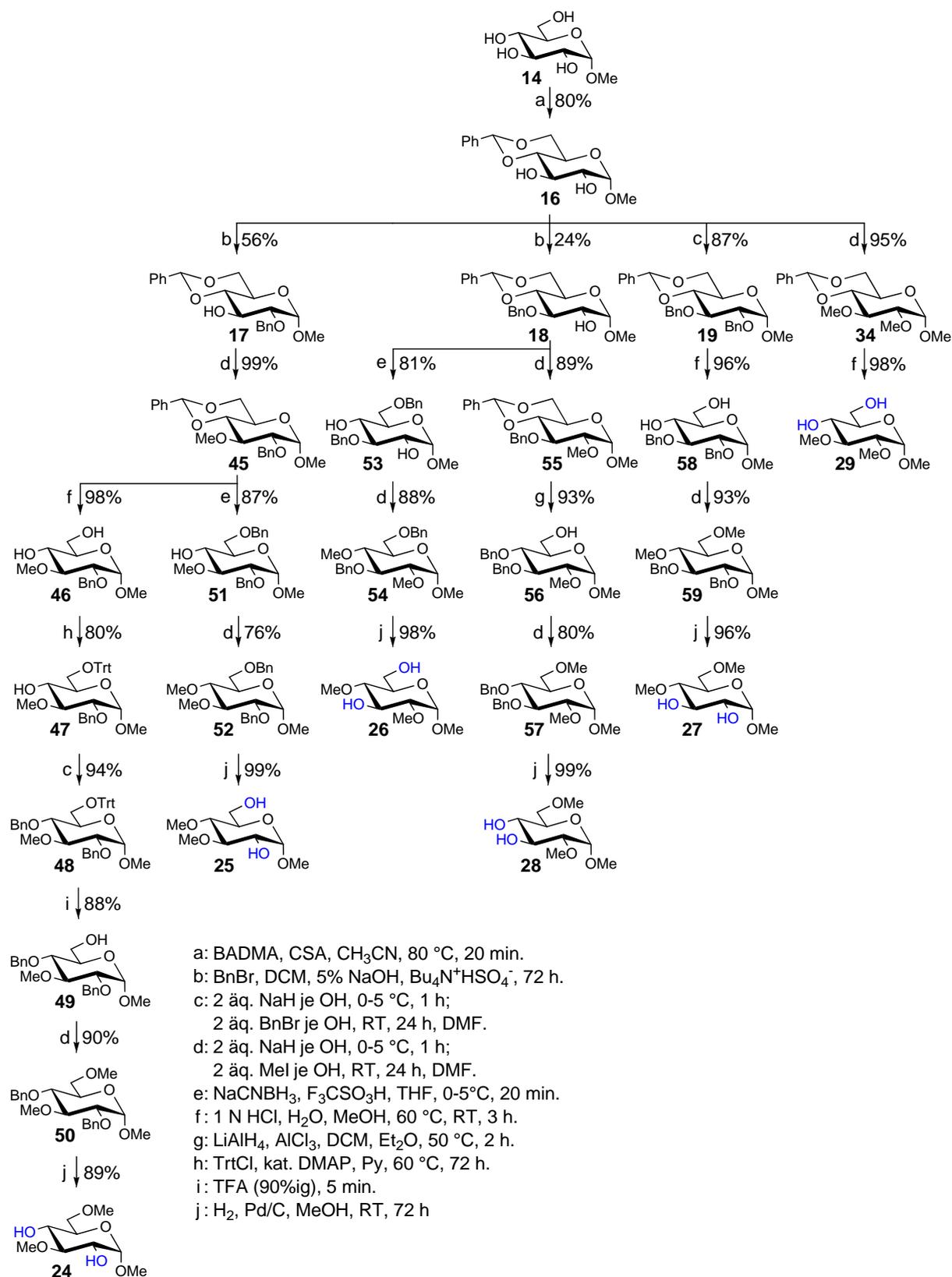


Abb. 17

Synthesewege zur Darstellung di-O-methylierter Methyl- α -D-glucopyranoside 24 – 29.

Ausgehend von **14** konnte **29** in einer dreistufigen Synthese erhalten werden. **29** war gleichzeitig eine Zwischenstufe zur Darstellung von **22** (vgl. Abb. 16). Für die Darstellung der Derivate **26** und **27** waren jeweils fünf Stufen notwendig. Bei der Synthese von **26** konnte die reduktive Öffnung nach Garegg (**18** → **53**) bei Anwesenheit einer freien OH-Gruppe an Position 2 erfolgreich durchgeführt werden. **28** wurde mit der reduktiven Öffnung nach Lipták als ein von insgesamt sechs Reaktionsschritten erhalten. Die Garegg-Öffnung an **45** mit einer Methylschutzgruppe an Position 3 führte mit hoher Regioselektivität zur Verbindung **51**, so dass **25** insgesamt in einer sechsstufigen Synthese erhalten wurde. Dagegen führte die Lipták-Öffnung an **45** aufgrund schlechter Regioselektivität (OMe an C-3) zu einem chromatographisch nicht trennbaren Gemisch aus **49** und **51** (vgl. Abschnitt 3.1.1). Ausgehend von **45** wurden deshalb die saure Hydrolyse (f), Tritylierung (h), Benzylierung (c) und Detritylierung (i) zur Darstellung von **49** durchgeführt.

Mono-O-methylierte Methyl- α -D-glucopyranoside **30** – **33** (Trihydroxyverbindungen)

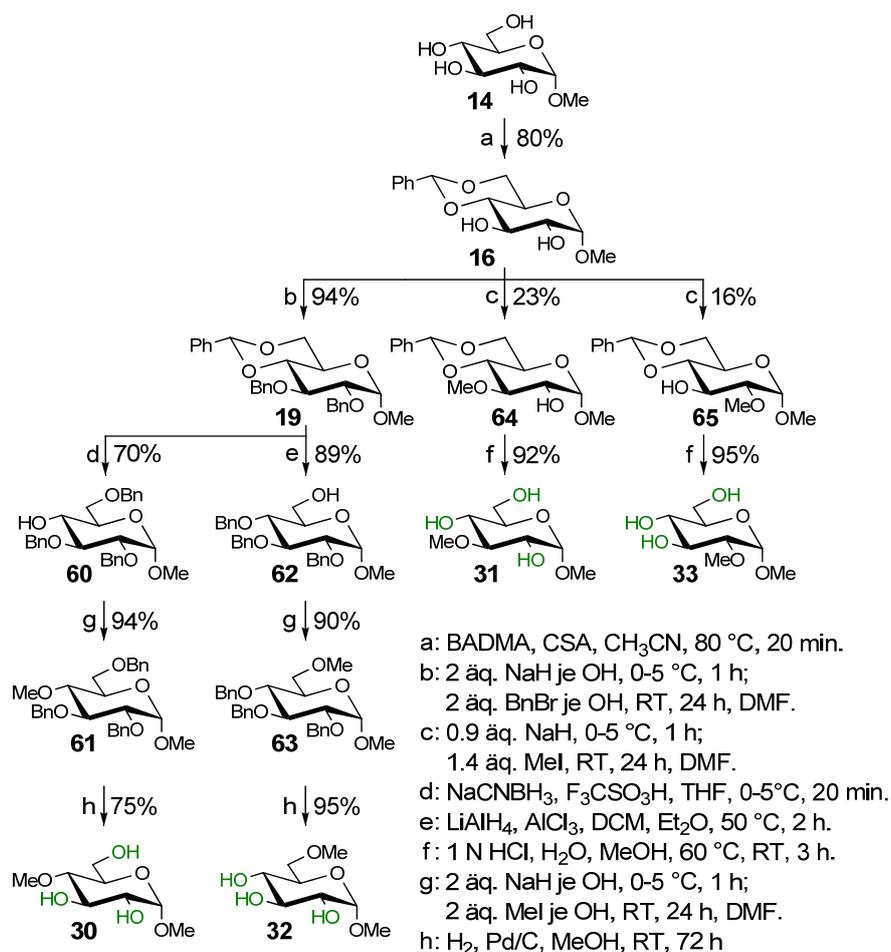


Abb. 18 Synthesewege zur Darstellung mono-O-methylierter Methyl- α -D-glucopyranoside **30** – **33**.

30 und **32** wurden jeweils in einer fünfstufigen Synthese erhalten (Benzylidenierung (a) → Benzylierung (b) → Garregg- bzw. Lipták-Öffnung (d bzw. e) → Methylierung (g) → Hydrogenolyse (h)). Zur Darstellung der monomethylierten Verbindungen **64** und **65** wurden die Base und das Alkylierungsmittel im Unterschuss eingesetzt. Da die Reaktion in homogener Phase durchgeführt wurde, konnte die Bildung des di-*O*-methylierten Derivates **29** mit einer Ausbeute von 21% nicht verhindert werden.⁷⁷

3.1.3 Darstellung partiell methylierter Methyl- α -D-galactopyranoside, Methyl-2,3-di-*O*-methyl- α -D-mannopyranosid und Methyl-3,4,6-tri-*O*-methyl- β -D-glucopyranosid

Um den Einfluss der Stereochemie auf das Aciditätsverhalten zu untersuchen, wurden zusätzlich zu den partiell methylierten Methyl- α -D-glucopyranosiden **20** – **33** die in Abb. 19 gezeigten Verbindungen **66** – **71** dargestellt.

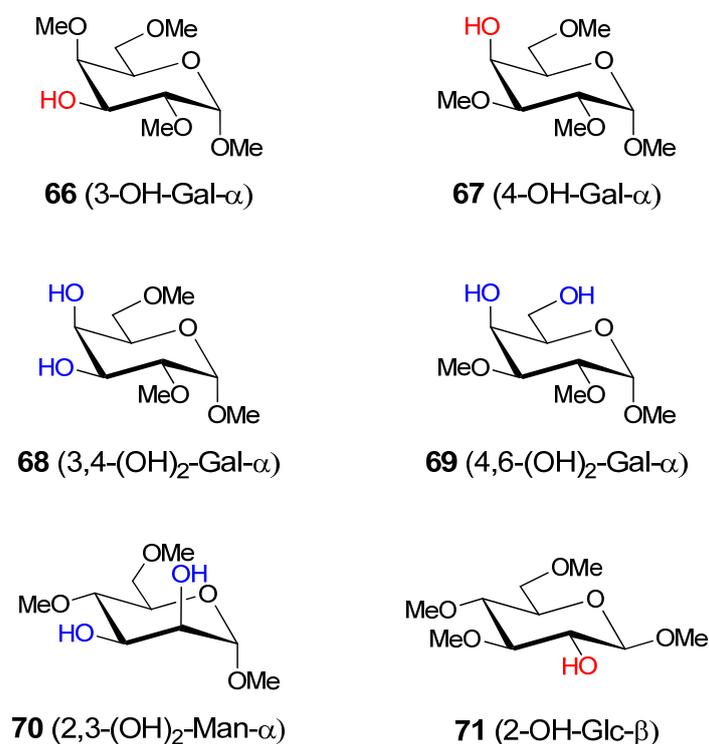


Abb. 19 Partiiell methylierte Glucose-Epimere **66** – **70** und das Glucose-Anomer **71**.

Die durchgeführten Synthesen, die zu diesen Verbindungen führten, zeigen Abb. 20, Abb. 21 und Abb. 22.

Partiell methylierte Methyl- α -D-galactopyranoside **66** – **69**

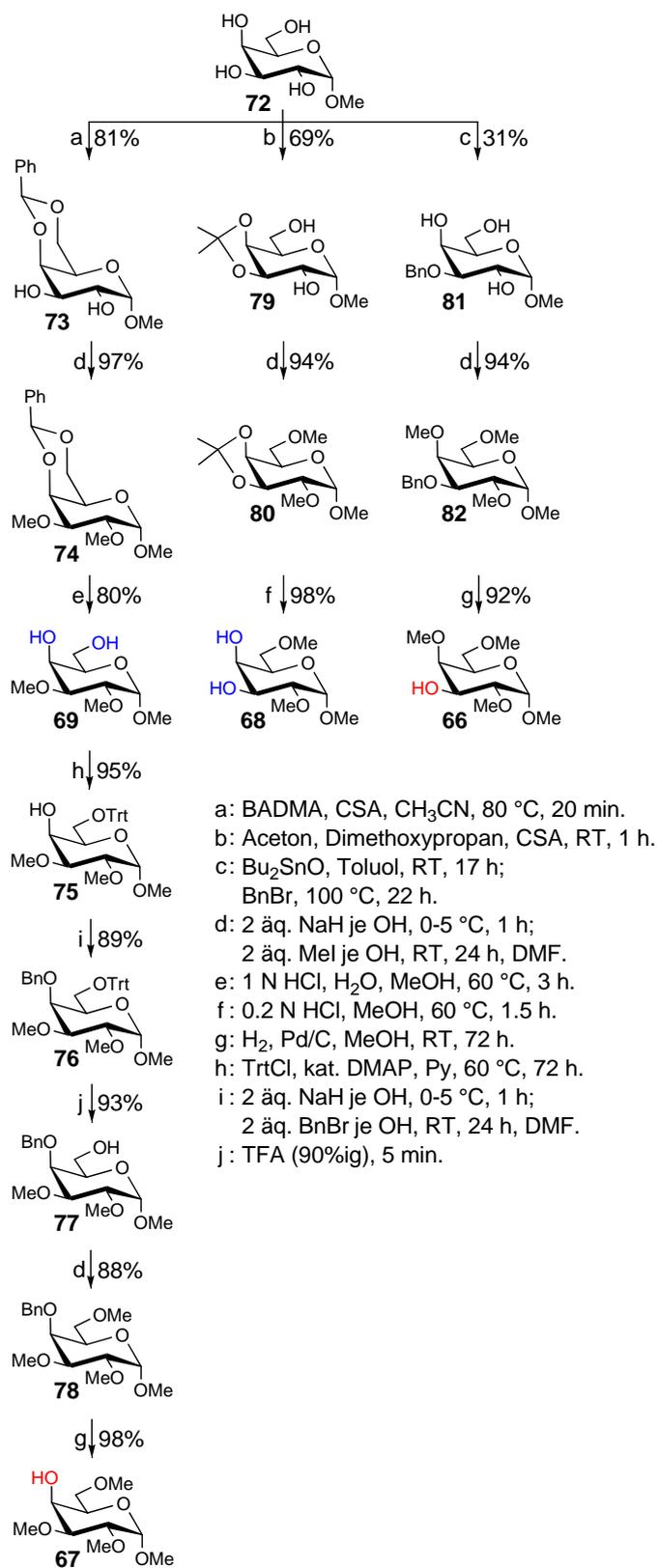


Abb. 20 Synthesewege zur Darstellung partiell methylierter Methyl- α -D-galactopyranoside **66** - **69**.

Verbindungen **67** und **69** wurden in Anlehnung an die Synthesewege von **29** und **22** dargestellt (Abb. 16). Bei der Synthese von **68** wurden OH-3 und OH-4 der Verbindung **72** temporär isopropylideniert (1,2-*cis*-Diol). Um **66** zu erhalten, wurde wiederum die *cis*-Diol-Struktur ausgenutzt. Mit Dibutylzinnnoxid entsteht das 3,4-Di-*O*-stannylidenacetal, das anschließend mit Benzylbromid selektiv zur 3-*O*-benzylierten Verbindung **81** umgesetzt wird (vgl. auch 1.2.2).³¹

Methyl-2,3-di-*O*-methyl- α -D-mannopyranosid (**70**)

Abb. 21 zeigt die Synthese zum Methyl-2,3-di-*O*-methyl- α -D-mannopyranosid (**70**).

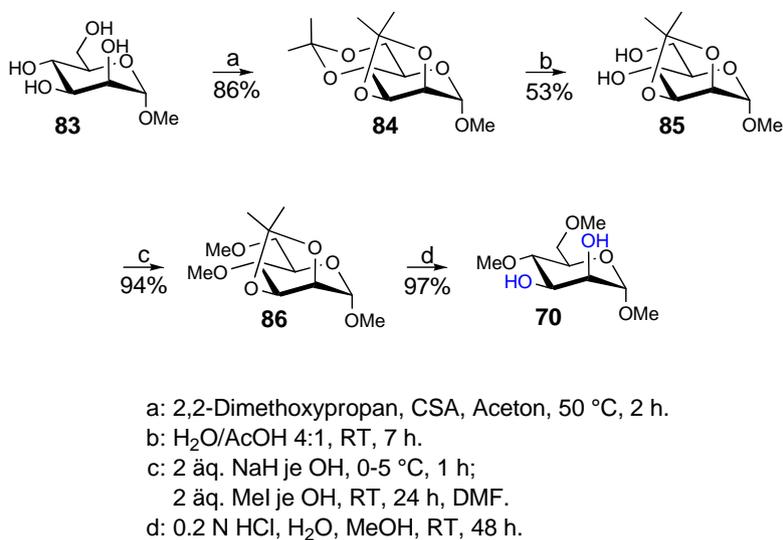
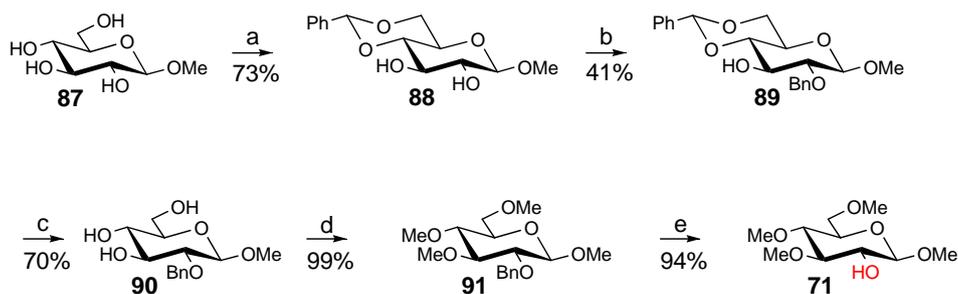


Abb. 21 Darstellung von Methyl-2,3-di-*O*-methyl- α -D-mannopyranosid (**70**).

Ausgehend von **83** wurde das di-*O*-isopropylidengeschützte Derivat **84** dargestellt. Unter kinetischer Kontrolle konnte dann die 4,6-*O*-Isopropylidengruppe entfernt werden.¹¹¹ Die Hydroxygruppen an den Positionen 4 und 6 wurden anschließend methyliert. Als letzter Schritt wurde die 2,3-*O*-Isopropylidenschutzgruppe am Derivat **86** entfernt.

Methyl-3,4,6-tri-*O*-methyl- β -D-glucopyranosid (71)

Der Syntheseweg, über den Verbindung **71** dargestellt wurde, ist der Abb. 22 zu entnehmen. Im Einzelnen wurden dabei die Benzylidenierung (a), Monobenzilylierung (b), saure Hydrolyse (c), Methylierung (d) und Hydrogenolyse (e) durchgeführt (vgl. auch die Darstellung von **20** und **21**, Abb. 16).



- a: BADMA, CSA, CH₃CN, 80 °C, 20 min.
b: BnBr, DCM, 5% NaOH, Bu₄N⁺HSO₄⁻, 72 h.
c: 1 N HCl, H₂O, MeOH, 60 °C, RT, 3 h.
d: 2 äq. NaH je OH, 0-5 °C, 1 h;
2 äq. MeI je OH, RT, 24 h, DMF.
e: H₂, Pd/C, MeOH, RT, 72 h.

Abb. 22 Darstellung von Methyl-3,4,6-tri-*O*-methyl- β -D-glucopyranosid (**71**).

3.2 Darstellung der Donoren

3.2.1 Darstellung permethylierter Glycopyranosylchloride

Die basische Glycosylierung an partiell methylierten Methyl- α -D-glycopyranosiden wurde zunächst mit den permethylierten Glycopyranosylchloriden **94**, **97** und **100** erprobt, deren Darstellung in Abb. 23 zu sehen ist. Die Ergebnisse der Umsetzungen werden im Abschnitt 3.4.2 präsentiert.

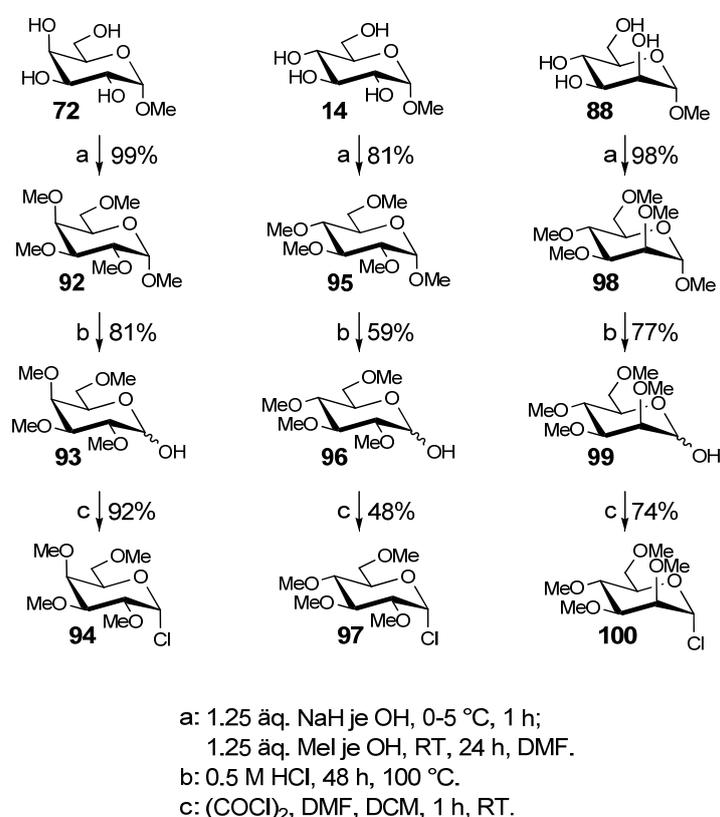


Abb. 23 Darstellung permethylierter Glycosylchloride **94**, **97** und **100**.

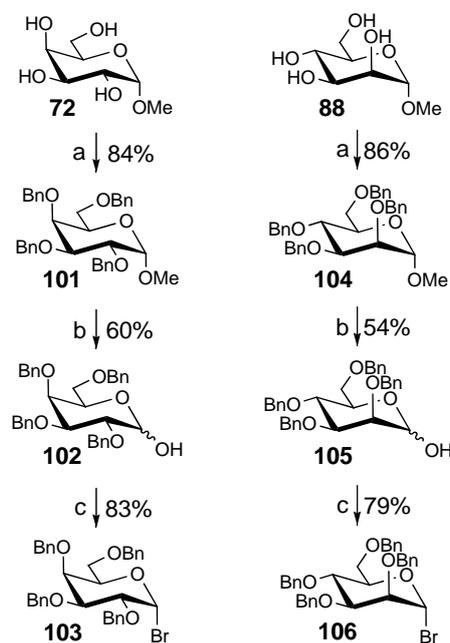
Die Methyl- α -D-glycopyranoside **14**, **72** und **88** wurden zunächst mit Natriumhydrid und Methyljodid permethyliert. Anschließend wurde die glycosidische Bindung durch saure Hydrolyse gespalten.¹²⁶ Die Hydroxygruppen der Verbindungen **93**, **96** und **99** wurden zuletzt mit Oxalylchlorid durch Chlor substituiert.⁷⁸ Die α -Selektivität bei der Bildung von **94**, **97** und **100** ist auf den anomeren Effekt zurückzuführen.

3.2.2 Darstellung perbenzylierter Glycopyranosylchloride und Glycopyranosylbromide

Abb. 24 und Abb. 25 zeigen die Synthesen perbenzylierter Glycopyranosylchloride und Glycopyranosylbromide. Aufgrund der Stabilität der Benzylschutzgruppe im alkalischen Medium wurde die basische Glycosylierung an benzylgeschützten Derivaten untersucht. Im Gegensatz zur Methylschutzgruppe kann die Benzylschutzgruppe unter sehr milden Bedingungen wieder abgespalten werden (vgl. 3.1.1). Basische Glycosylierungen mit Bausteinen, die temporäre Schutzgruppen tragen, könnten demnach alternativ zu gängigen Lewis-Säure vermittelten Glycosylierungen eingesetzt werden.

Für die Untersuchungen wurden Galactopyranosyl- und Mannopyranosylbromide, sowie Fucopyranosyl- und Arabinopyranosylchloride als Donoren dargestellt. Die Glycosylierungsergebnisse sind in den Abschnitten 3.4.3, 3.4.4 und 3.4.5 aufgeführt.

In Abb. 24 ist die Darstellung der Bromide **103** und **106** zu sehen, die jeweils in einer Dreistufensynthese erhalten wurden.

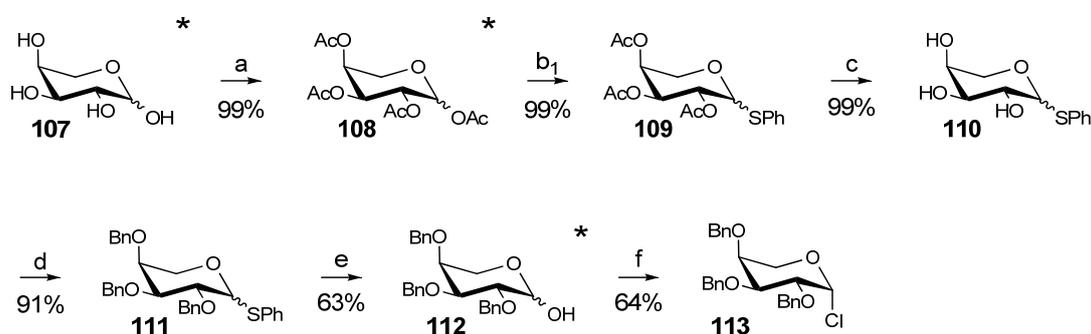


a: 1.25 äq. NaH je OH, 0-5 °C, 1 h;
 1.25 äq. BnBr je OH, RT, 24 h, DMF.
 b: AcOH, 2 N H₂SO₄, 24 h, 100 °C.
 c: (COBr)₂, DCM, 1 h, RT.

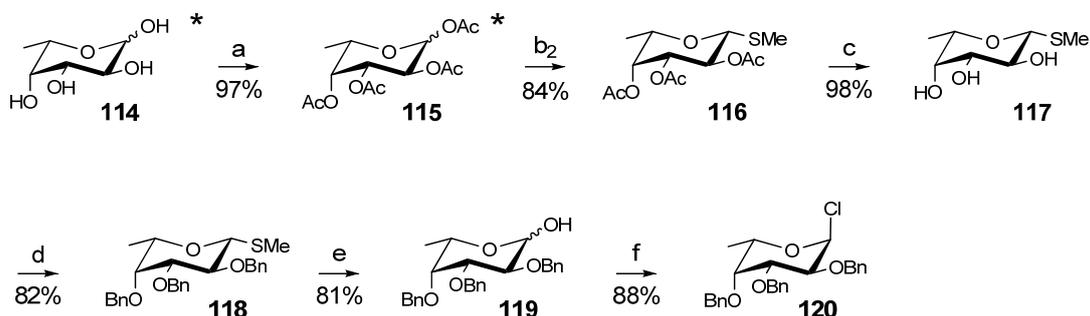
Abb. 24 Synthese von 2,3,4,6-Tetra-*O*-benzyl- α -D-galactopyranosylbromid (**103**) und 2,3,4,6-Tetra-*O*-benzyl- α -D-mannopyranosylbromid (**106**).

Der erste Syntheseschritt war die Perbenzylierung von **72** und **88** zu **101** und **104** (Abb. 24). Anschließend wurde die glycosidische Bindung hydrolytisch gespalten. Verbindungen **102** und **105** wurden zuletzt mit Oxalylbromid zu den entsprechenden α -Bromiden umgesetzt.⁷⁹

2,3,4-Tri-*O*-benzyl- β -L-arabinopyranosylchlorid (**113**) und 2,3,4-Tri-*O*-benzyl- α -L-fucopyranosylchlorid (**120**) wurden auf den in Abb. 25 gezeigten Synthesewegen dargestellt. Ausgehend von L-Arabinose (**107**) bzw. L-Fucose (**114**) wurden folgende Reaktionen durchgeführt: Peracetylierung,⁸⁰ *S*-Glycosylierung,^{81,82} Deacetylierung,⁸³ Benzylierung,⁶² Thioglycosidspaltung⁸⁴ und Chlorierung.⁷⁸



a: Ac_2O , NaOAc, 120 °C, 30 min.
 b₁: PhSH, $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, DCM, RT, 2 h.
 b₂: $\text{H}_3\text{CSSiMe}_3$, TMSOTf, DCM, RT, 15 h.
 c: NaOMe, MeOH, RT, 24 h.
 d: 2 äq. NaH je OH, 0-5 °C, 1 h;
 2 äq. BnBr je OH, RT, 24 h, DMF.
 e: NBS, Aceton/ H_2O 9:1, RT, 3 h.
 f: $(\text{COCl})_2$, DMF, DCM, RT, 1 h.



* Furanose-Formen liegen ebenfalls vor

Abb. 25 Darstellung von 2,3,4-Tri-*O*-benzyl- β -L-arabinopyranosylchlorid (**113**) und 2,3,4-Tri-*O*-benzyl- α -L-fucopyranosylchlorid (**120**).

3.3 Relative Aciditätsmessungen (K_e)

Für die systematische Untersuchung der Säurestärken an partiell methylierten Glycopyranosiden musste zunächst eine Bestimmungsmethode gefunden werden, mit der auf schnellem und einfachem Weg erste Aussagen zum Aciditätsverhalten der Zucker-Hydroxygruppe(n) erhalten werden konnten.

Neben der Potentiometrie und Konduktometrie, deren Anwendung im stark alkalischen Bereich problematisch ist,⁸⁵ können relative Bestimmungsmethoden herangezogen werden. In der Fachliteratur wurde schließlich ein präzises und verlässliches⁸⁶ Verfahren gefunden, das Mitte des letzten Jahrhunderts von Hine und Hine⁸⁷ beschrieben wurde und mit dem relative Aciditäten aliphatischer Alkohole in *iso*-Propanol bestimmt wurden.

Aufgrund der guten Löslichkeit partiell methylierter Glycopyranoside in *iso*-Propanol wurde dieses Verfahren an einigen Zucker-Derivaten erprobt. Nach ersten erfolgreichen Ergebnissen wurde die Bestimmung der K_e -Werte letztendlich zur Methode der Wahl.

Es werden die optischen Dichten zweier Lösungen verglichen, die gleiche Konzentrationen an Indikator und konjugierter Base des eingesetzten Lösungsmittels enthalten, aber nur in einer Lösung eine bestimmte Menge an der zu untersuchenden schwachen Säure (Zucker) vorhanden ist. Die optische Dichte wird bei der Wellenlänge gemessen, bei der die konjugierte Base des Indikators ihr Absorptionsmaximum hat. Der K_e -Wert wird anschließend berechnet.

Mit partiell methylierten Methyl- α -D-glycopyranosiden als Säure und *iso*-Propanolat als Base lässt sich folgende Gleichgewichtsreaktion am Beispiel von **22** aufstellen.

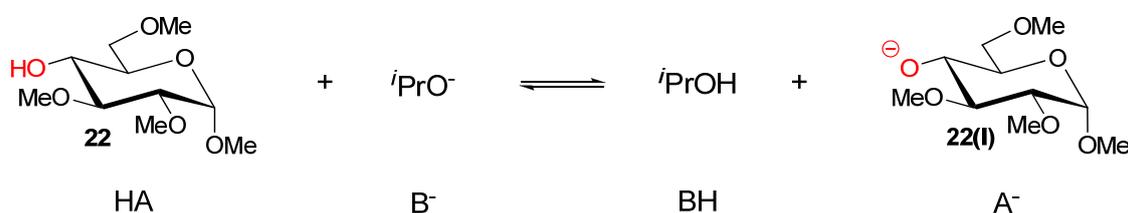


Abb. 26 Säure-Base Gleichgewicht mit **22** (4-OH-Glc- α) als Säure und Isopropanolat als Base.

Die Gleichgewichtskonstante K dieser Reaktion ist nach dem Massenwirkungsgesetz gegeben durch (Gleichung 1):

$$K = \frac{[BH] \cdot [A^-]}{[HA] \cdot [B^-]}$$

Gleichung 1 Gleichgewichtskonstante K.

Die Konzentration an ⁱPrOH kann als nahezu konstant angesehen werden, so dass diese mit in die Konstante K einbezogen wird. K_e ist letztendlich durch Gleichung 2 definiert und gibt an, in welchem Maße ein Stoff mit ⁱPrO⁻ in einer Gleichgewichtsreaktion reagiert. Da dies eine vergleichende Bestimmungsmethode ist, werden keine absoluten, sondern relative Werte erhalten.⁸⁷

$$K_e = \frac{[A^-]}{[HA] \cdot [{}^i\text{PrO}^-]}$$

Gleichung 2 Definition von K_e.

Eine detaillierte Beschreibung der Messungen und der Bestimmung von K_e ist im Abschnitt 6.6 zu finden. Insgesamt wurden K_e-Werte für zwanzig Verbindungen ermittelt. Dazu zählen alle partiell methylierten Methyl- α -D-glucopyranoside **20** – **33**, vier partiell methylierte Methyl- α -D-galactopyranoside **66** – **69**, Methyl-4,6-di-*O*-methyl- α -D-mannopyranosid (**70**) und Methyl-3,4,6-tri-*O*-methyl- β -D-glucopyranosid (**71**). Letztere sechs Derivate sind Glucose-Epimere bzw. Anomere, so dass der Einfluss der Stereochemie auf die Acidität untersucht werden konnte. In Abb. 27 sind alle Verbindungen mit den dazugehörigen K_e-Werten in aufsteigender Reihenfolge zusammengefasst.

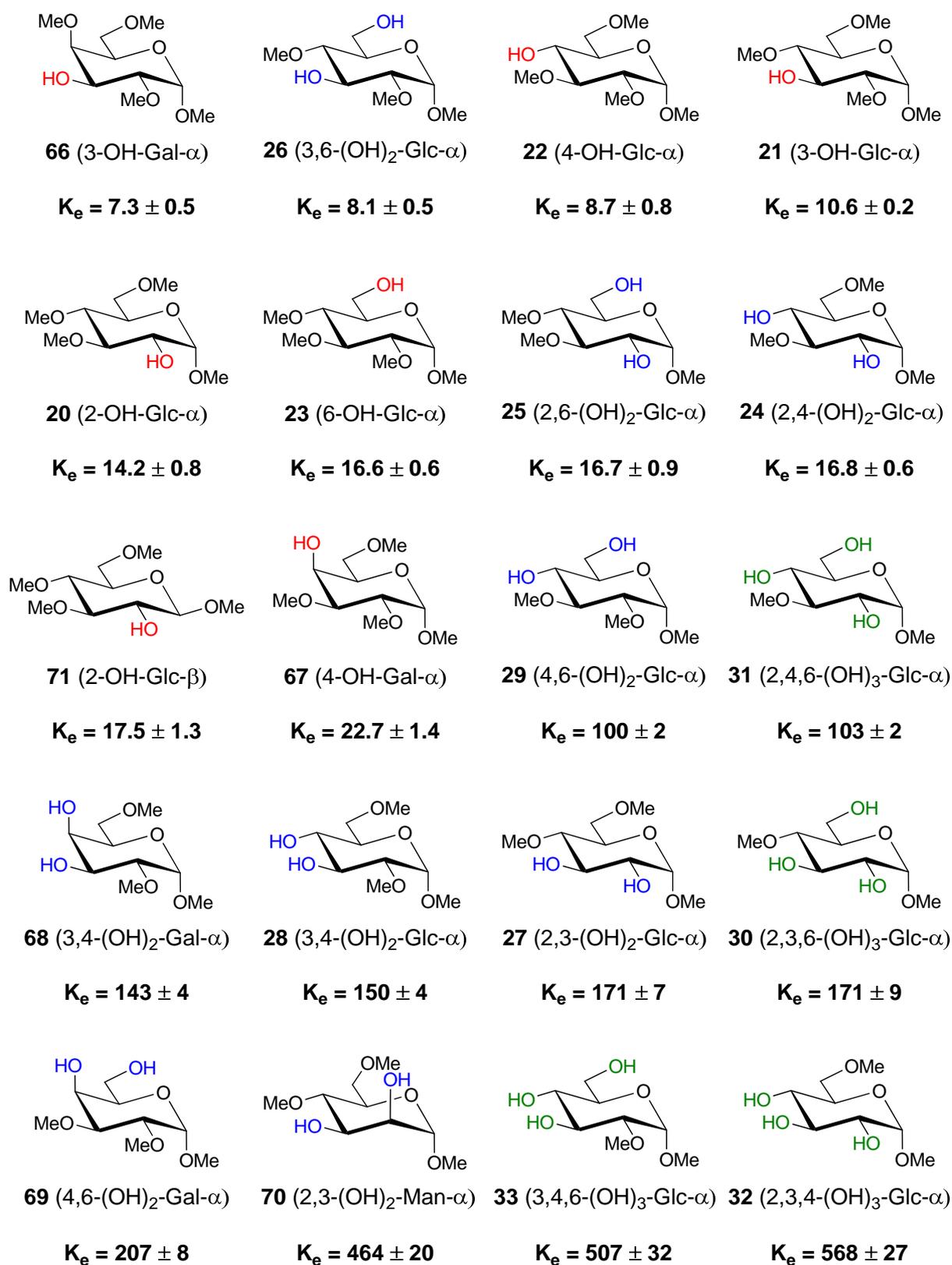


Abb. 27 Relative Aciditäten (K_e) partiell methylierter Methyl-glycopyranoside 20 – 33 und 66 – 71 in aufsteigender Reihenfolge.

Wird die optische Dichte relativ zum Blindwert (OD_{rel}) gegen niedrige Konzentrationen der „Säuren“ aufgetragen, so wird ein linearer Zusammenhang gefunden, der in Abb. 28 zu sehen ist.

Je steiler die Gerade fällt, desto leichter ist es, die entsprechende Verbindung (einfach) zu deprotonieren.

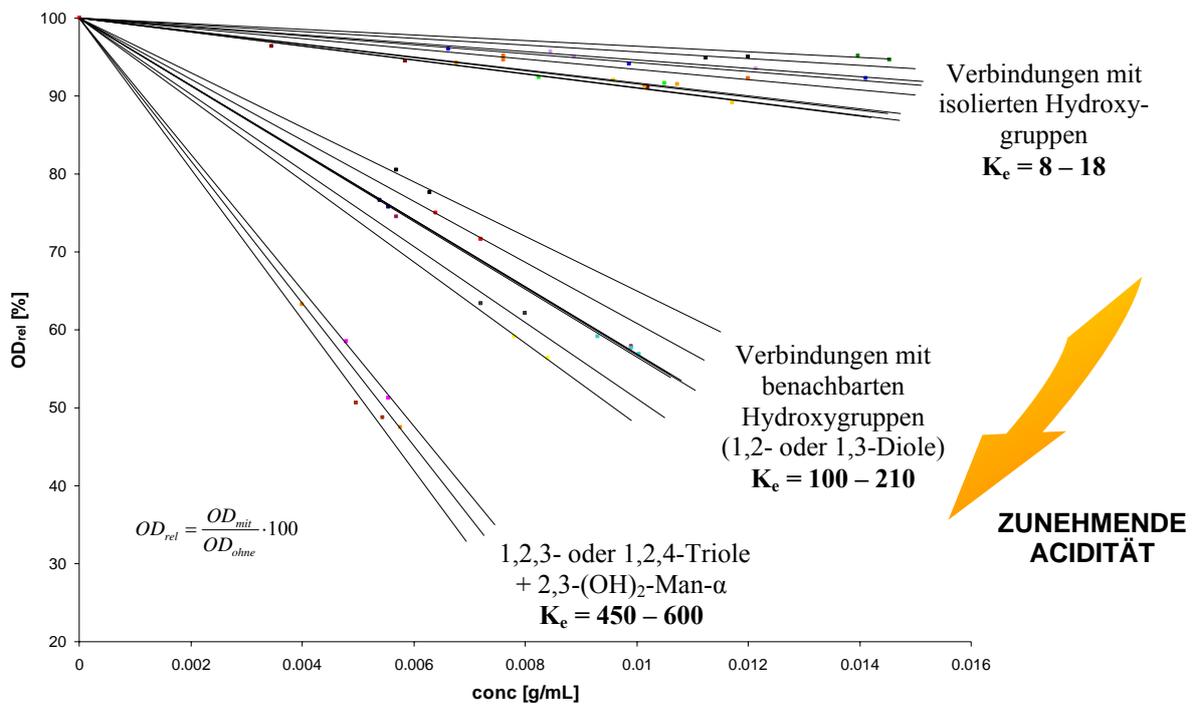


Abb. 28 Graphische Auftragung von OD_{rel} gegen die Konzentration. Zwei sprunghafte Anstiege der K_e -Werte resultierten in einer Einteilung der gemessenen Verbindungen in drei Gruppen.

Die Verbindungen ließen sich schließlich in drei Gruppen einteilen, da anhand Abb. 28 zwei sprunghafte Anstiege der K_e -Werte zu beobachten waren.

In Tab. 3 sind alle gemessenen K_e -Werte zusammengefasst und im Folgenden werden die Ergebnisse diskutiert.

Tab. 3 Relative Aciditäten (K_e) partiell methylierter Methyl-glycopyranoside 20 – 33 und 66 - 71.

**sprunghafter Anstieg
des K_e -Wertes**

Verbindung	K_e
20 (2-OH-Glc- α)	14.2 \pm 0.8
21 (3-OH-Glc- α)	10.6 \pm 0.2
22 (4-OH-Glc- α)	8.7 \pm 0.8
23 (6-OH-Glc- α)	16.6 \pm 0.6
71 (2-OH-Glc- β)	17.5 \pm 1.3
66 (3-OH-Gal- α)	7.3 \pm 0.5
67 (4-OH-Gal- α)	22.7 \pm 1.4
24 (2,4-(OH) ₂ -Glc- α)	16.8 \pm 0.6
25 (2,6-(OH) ₂ -Glc- α)	16.7 \pm 0.9
26 (3,6-(OH) ₂ -Glc- α)	8.1 \pm 0.5

Verbindung	K_e
27 (2,3-(OH) ₂ -Glc- α)	171 \pm 7
28 (3,4-(OH) ₂ -Glc- α)	150 \pm 4
29 (4,6-(OH) ₂ -Glc- α)	100 \pm 2
68 (3,4-(OH) ₂ -Gal- α)	143 \pm 4
69 (4,6-(OH) ₂ -Gal- α)	207 \pm 8
31 (2,4,6-(OH) ₃ -Glc- α)	103 \pm 2
30 (2,3,6-(OH) ₃ -Glc- α)	171 \pm 9

Verbindung	K_e
70 (2,3-(OH) ₂ -Man- α)	464 \pm 20
33 (3,4,6-(OH) ₃ -Glc- α)	507 \pm 32
32 (2,3,4-(OH) ₃ -Glc- α)	568 \pm 27

In der ersten Gruppe sind alle tri-*O*-methylierten Methyl-glycopyranoside **20 – 23**, **66**, **67**, **71** und drei der sechs möglichen di-*O*-methylierten Methyl-glycopyranoside **24 – 26** vertreten. Die Verbindungen weisen K_e -Werte zwischen 8 und 18 auf und haben gemeinsam, dass sie isolierte Hydroxygruppen enthalten. Sie sind dementsprechend sehr schwache Säuren, deren Säurestärke sich nur gering voneinander unterscheidet. Es ist zusätzlich anzumerken, dass die Protonenabspaltung leichter als bei den einwertigen aliphatischen Alkoholen, wie z.B. MeOH oder EtOH erfolgt (Tab. 4).⁸⁷

Tab. 4 Relative Säurestärken (K_e) ausgewählter Verbindungen, die von Hine und Hine untersucht wurden.

Verbindung	K_e
<i>iso</i> -Propanol	0.076*
Ethanol	0.95
Wasser	1.2
Methanol	4.0 / 4.0**
Propylenglycol	26
Ethylenglycol	43
Glycerol	175

*: gemäß Definition von K_e (siehe Abschnitt 6.6).

** : Um zu überprüfen, ob die Durchführung der Messungen und Auswertung der Messergebnisse korrekt vorgenommen wurden, wurde zusätzlich zu den partiell methylierten Zuckerderivaten der K_e -Wert von Methanol bestimmt und mit dem Literaturwert verglichen. Der erste Wert entspricht dem Literaturwert ($K_e = 4.0 \pm 0.1$), der Zweite dem in dieser Arbeit erhaltenen Wert ($K_e = 4.0 \pm 0.3$, siehe auch Abschnitt 6.6, Tab. 31).

Für tri-*O*-methylierte Methyl- α -D-gluco-pyranoside **20** – **23** lässt sich die in Abb. 29 gezeigte Aciditätsreihe aufstellen, die durch das unterschiedliche Substitutionsmuster begründet werden kann:

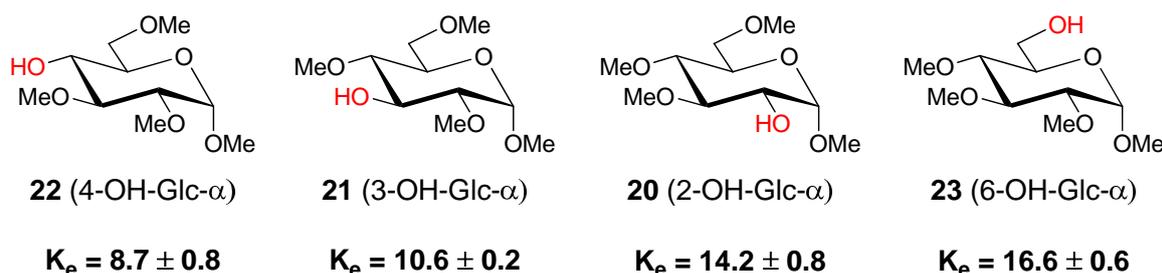


Abb. 29 Relative Säurestärken tri-*O*-methylierter Methyl- α -D-gluco-pyranoside **20** – **23**.

Bei **23** (6-OH-Glc- α) ist folglich der primäre Charakter der Hydroxygruppe dafür verantwortlich, dass diese die stärkste „Säure“ ist. Hydroxygruppen an den Positionen 2, 3, und 4 sind vom sekundären Typ und erwartungsgemäß schwächere „Säuren“, da mit zunehmender Größe bzw. Zahl der Substituenten die Solvation des Oxyanions stärker

behindert wird.^{88,89} Der K_e -Wert von **20** (2-OH-Glc- α) fällt dabei aufgrund der Nähe zum anomeren Zentrum und somit einem stärkeren Elektronenzug (-I-Effekt) höher als bei OH-3 und OH-4 aus.^{50,88}

Überraschenderweise wurde ein Zusammenhang zwischen den K_e -Werten der tri-*O*-methylierten Methyl- α -D-glucopyranoside **20** – **23** und der chemischen Verschiebung der OH-Signale im $^1\text{H-NMR}$ in DMSO beobachtet. Je weiter Hochfeld verschoben das OH-Signal zu finden war, desto acider war die entsprechende Hydroxygruppe in *iso*-Propanol (Abb. 30).

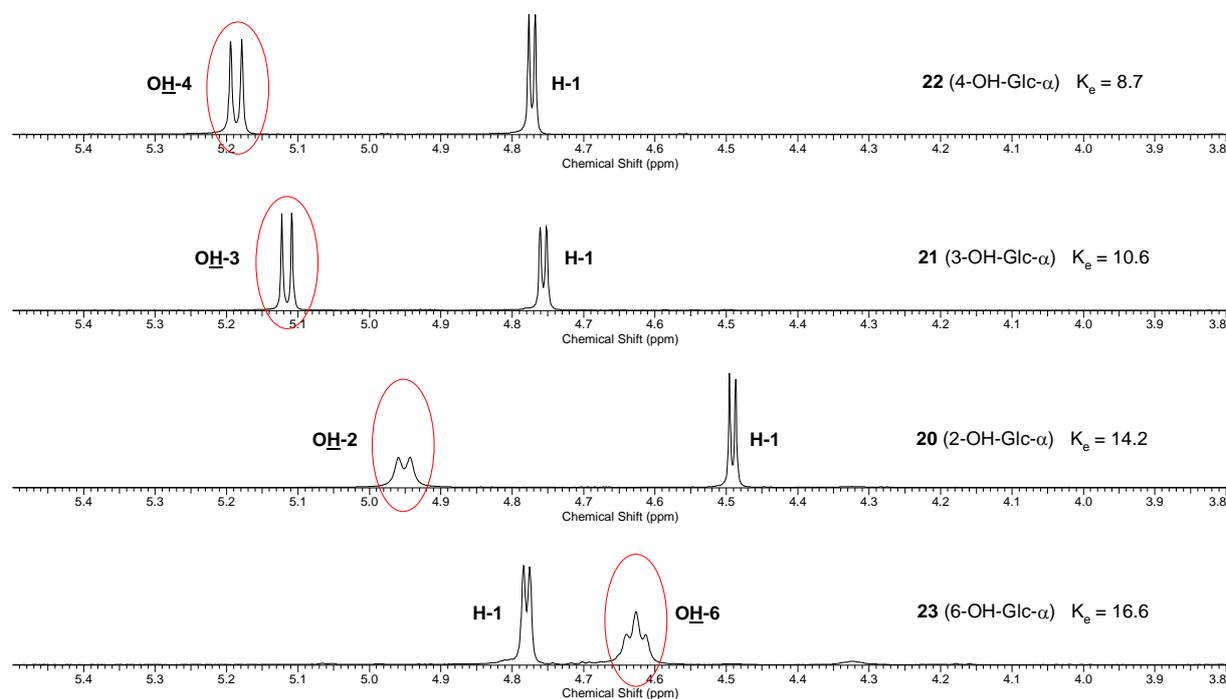


Abb. 30 Korrelation zwischen der chemischen Verschiebung der OH-Signale im $^1\text{H-NMR}$ und der relativen Säurestärke tri-*O*-methylierter Methyl- α -D-glucopyranoside **20** – **23**.

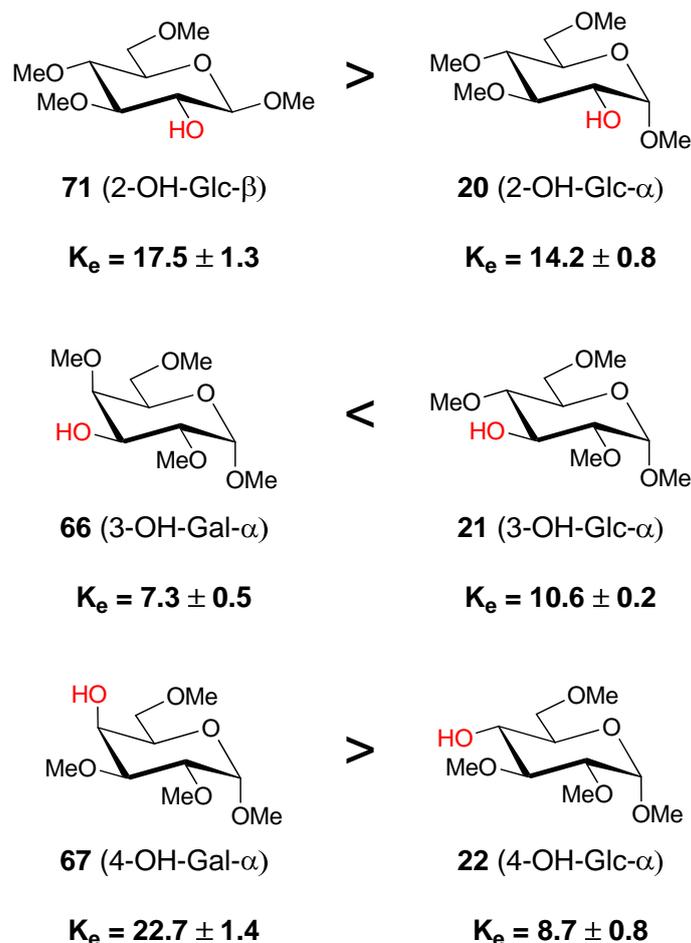


Abb. 31 Einfluss der Stereochemie auf die relative Säurestärken tri-*O*-methylierter Methyl- α -D-glycopyranoside.

Abb. 31 zeigt den Einfluss der Stereochemie tri-*O*-methylierter Methyl- α -D-glycopyranoside auf die relative Acidität an drei Beispielen. So ist festzustellen, dass **71** (2-OH-Glc-β) acider als **20** (2-OH-Glc-α) ist (vgl. auch Tab. 1, Dissoziationskonstanten von Kohlenhydraten nach Michaelis). Weiterhin wurde beobachtet, dass die axiale Stellung des Methylethers an Position 4 die Acidität der benachbarten Hydroxygruppe (OH-3) senkt (**66** und **21**), während eine axial-ständige Hydroxygruppe an Position 4 verglichen mit der äquatorial stehenden den K_e -Wert um mehr als das doppelte ansteigen lässt (**67** und **22**).

Solvatationseffekte als Ursache für diese Unterschiede sind in allen drei Fällen grundsätzlich auszuschließen, da alle Hydroxygruppen vom sekundären Typ sind. Die Ergebnisse könnten jedoch durch stereoelektronische Effekte zufriedenstellend erklärt werden. Untersuchungen zu solchen Effekten wurden von Bols und Jensen an Fagominen ausgiebig untersucht (vgl. Abschnitt 3.4.4).¹⁰² Dabei wurde festgestellt, dass Substituenten, wie z.B. OH oder OMe, stärker elektronenziehend wirken wenn diese äquatorial stehen, da ungünstigere

Ladung-Dipol bzw. Dipol-Dipol Wechselwirkungen präsent sind. Zwar beziehen sich ihre Resultate nur auf die Positionen 3 und 4, jedoch zeigt das erste Beispiel in Abb. 31, dass der β -ständige Substituent am anomeren Zentrum ebenfalls einen stärkeren Elektronenzug auf 2-OH ausüben muss, was zu einer stärker polarisierten OH-Bindung und folglich zu einem höheren K_e -Wert von **71** führt.

Gleiche Schlussfolgerung kann für die Epimere **66** und **21** herangezogen werden, bei der die Stereochemie des Methoxysubstituenten an C-4 Einfluss auf die benachbarte OH-3 ausübt.

Im Fall der Epimere **67** und **22** ändert sich die Stereochemie der Hydroxygruppe an C-4. Wenn OH-4 äquatorial steht, ist sie stärker elektronenziehend und kann so mehr Elektronendichte vom Substituenten (Zucker-Rest, grau hervorgehoben) aufnehmen. Damit ist die OH-Bindung schwächer polarisiert, was in einer Abnahme der Acidität mündet. Für die axiale Hydroxygruppe ist der Effekt dementsprechend entgegengesetzt (Abb. 32).

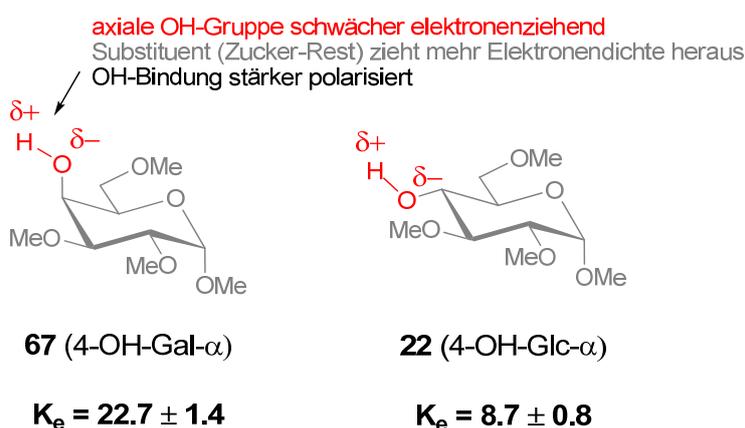


Abb. 32 Stereoelektronischer Effekt bei den Epimeren **67** und **22**.

Schließlich können drei di-*O*-methylierte Methyl- α -D-glucopyranoside **24** – **26** der ersten Gruppe zugeordnet werden (Abb. 33).

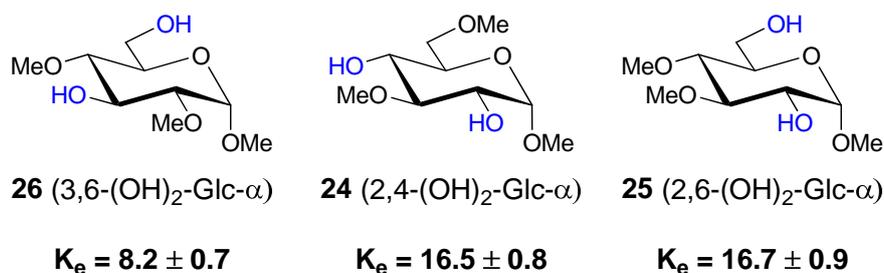


Abb. 33 Relative Säurestärken di-*O*-methylierter Methyl- α -D-glucopyranoside **24** – **26** mit isolierten Hydroxygruppen.

Diese Verbindungen weisen isolierte Hydroxygruppen auf, d.h. sie sind ebenfalls wie die tri-*O*-methylierten Methyl- α -D-glycopyranoside **20** – **23** (Monohydroxyderivate) sehr schwache Säuren. Der niedrige K_e -Wert von **26** (3,6-(OH)₂-Glc- α) lässt vermuten, dass OH-3 Einfluss auf die Acidität von OH-6 oder umgekehrt haben könnte.

In der zweiten Gruppe sind die verbleibenden drei di-*O*-methylierten Methyl- α -D-glucopyranoside **27** – **29** (Dihydroxy), zwei der vier möglichen mono-*O*-methylierten Methyl- α -D-glucopyranoside **30**, **31** (Trihydroxy) und zwei di-*O*-methylierte Methyl- α -D-galactopyranoside **68**, **69** (Dihydroxy) vertreten. Diese Verbindungen weisen K_e -Werte im Bereich zwischen 100 und 210 auf, d.h. die K_e -Werte sind sprunghaft gestiegen. Folglich ist deren Aciditätsverhalten nicht mehr mit dem der ersten Gruppe vergleichbar. Der einzig logische Grund dafür ist, dass Derivate mit benachbarten Hydroxygruppen (1,2-Diole bzw. 1,3-Diole), in der Lage sind Wasserstoffbrücken auszubilden.^{58,87} Einfache Deprotonierung erfolgt leichter als bei nicht benachbarten OH-Gruppen, da die negative Ladung dann mit der nicht deprotonierten OH-Gruppe durch Ladungsverschiebung bzw. Protonenwanderung auf zwei Sauerstoffatome verteilt werden kann. Abb. 34 verdeutlicht das Säure-Base-Gleichgewicht am Beispiel von **29** (4,6-(OH)₂-Glc- α).

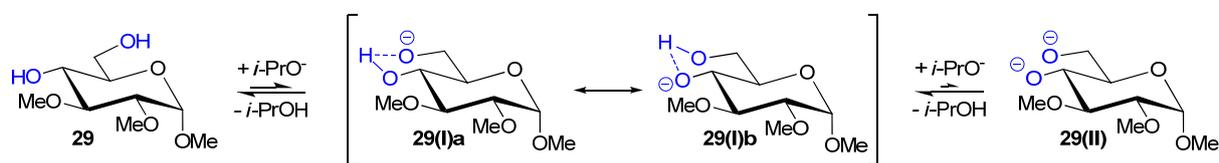


Abb. 34 Säure-Base Gleichgewicht von **29**.

Die Abstraktion des zweiten Protons ist aufgrund der resultierenden Ladungsabstoßung und der schlechteren Löslichkeit weniger wahrscheinlich (**29(II)**). Darüber hinaus ist anzunehmen, dass eine Wasserstoffbrücke zum Oxyanion die Abspaltungstendenz des zweiten Protons erheblich erschwert.

Infolgedessen sind Aussagen über die Säurestärke einzelner Hydroxygruppen bei 1,2- bzw. 1,3-Diolen nicht mehr möglich. Es ist festzuhalten, dass das Diolsystem hinsichtlich einfacher Deprotonierung acider als zwei isolierte Hydroxygruppen ist. An welchem Sauerstoffatom die negative Ladung vorwiegend zu finden ist, müsste am Vergleich der relativen Säurestärken der entsprechenden Verbindungen mit isolierten Hydroxygruppen ersichtlich werden. Bei **29** (4,6-(OH)₂-Glc- α) müssten demnach die K_e -Werte von **22** (4-OH-Glc- α) und **23**

(6-OH-Glc- α) gegenübergestellt werden. Mit einem K_e -Wert von 16.6 für **23** (6-OH-Glc- α) und 8.7 für **22** (4-OH-Glc- α) sollte dann die negative Ladung hauptsächlich an O-6 lokalisiert sein. Dies bedeutet wiederum, dass OH-6 zum erheblichen Teil als Wasserstoffbrücken-Akzeptor und OH-4 als Wasserstoffbrücken-Donor fungieren. Da bekannt ist, dass Wasserstoffbrücken-Akzeptoren eine höhere Reaktivität aufweisen,⁵⁷ müsste Position 6 bevorzugt mit einem Elektrophil reagieren. Die Ergebnisse der basischen Glycosylierung (Abschnitt 3.4.2) bestätigen diese Annahme.

Die gemessenen K_e -Werte der di-*O*-methylierten Methyl- α -D-glucopyranoside **27** – **29** zeigt Abb. 35.

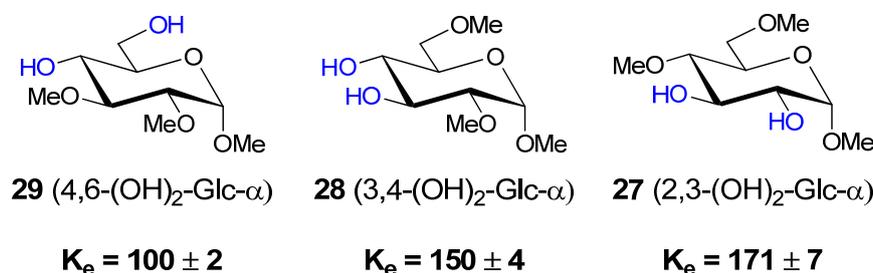


Abb. 35 Relative Säurestärken di-*O*-methylierter Methyl- α -D-glucopyranoside **27** – **29** mit benachbarten Hydroxygruppen.

Verbindung **29** (4,6-(OH)₂-Glc- α), die eine 1,3-Diol-Struktur aufweist, ist die schwächste Säure ($K_e = 100$) der Verbindungen **27** – **29**. Berechnungen von Lichtenthaler *et al.*⁹⁰ zeigten, dass der Abstand zwischen O-4 und OH-6 bzw. OH-4 und O-6 kürzer als bei vicinalen Diolen sein müsste (O \cdots H: 2.0 – 2.6 Å) und Alkoholate damit besser durch intramolekulare Wasserstoffbrücken stabilisiert wären. Die Flexibilität der exocyclischen Hydroxygruppe in Verbindung mit der elektrostatischen Abstoßung der (partiell) negativ geladenen Sauerstoffatome führt jedoch dazu, dass sich die Sauerstoffatome räumlich weiter voneinander entfernen können als die sterisch fixierten Hydroxygruppen an **28** und **27** (\rightarrow 1,3-diaxial-ähnliche Wechselwirkungen), wodurch der K_e -Wert niedriger ausfällt. In den Berechnungen von Lichtenthaler wurde weiterhin festgestellt, dass bei vicinalen Diolen intramolekulare Wasserstoffbrücken aufgrund des größeren Abstands (O \cdots H: 2.6 – 2.8 Å) und kleinen O \cdots HO-Winkeln von 90 – 100° keinen Beitrag zur Stabilisierung von Anionen leisten können. Dies wird durch die K_e -Werte von **28** (3,4-(OH)₂-Glc- α) und **27** (2,3-(OH)₂-Glc- α) widerlegt. Sie enthalten beide 1,2-Diol-Strukturen und ihre K_e -Werte liegen bei 150 bzw. 171,

d.h. deutlich höher als die der entsprechenden Verbindungen mit isolierten Hydroxygruppen. Letzterer Wert fällt aufgrund des Substitutionsmusters höher aus (Nähe zum anomeren Zentrum).

Weiterhin sind **68** (3,4-(OH)₂-Gal- α) und **69** (4,6-(OH)₂-Gal- α) der zweiten Gruppe zuzuordnen, deren relative Säurestärken mit dem entsprechenden K_e -Werten der Glucose-Epimere gegenübergestellt werden (Abb. 36). Während die K_e -Werte von **68** (3,4-(OH)₂-Gal- α) und **28** (3,4-(OH)₂-Glc- α) keinen nennenswerten Unterschied aufweisen, ist **69** (4,6-(OH)₂-Gal- α) deutlich acider als **29** (4,6-(OH)₂-Glc- α) (vgl. auch **67** (4-OH-Gal- α) / **22** (4-OH-Glc- α); Abb. 31).

Da sowohl bei der *cis*- als auch der *trans*-Anordnung die Abstände zwischen den Hydroxygruppen nahezu gleich sind^{90,91}, sind wiederum stereoelektronische Effekte als Grund für diese Ergebnisse anzunehmen (vgl. Abb. 31).

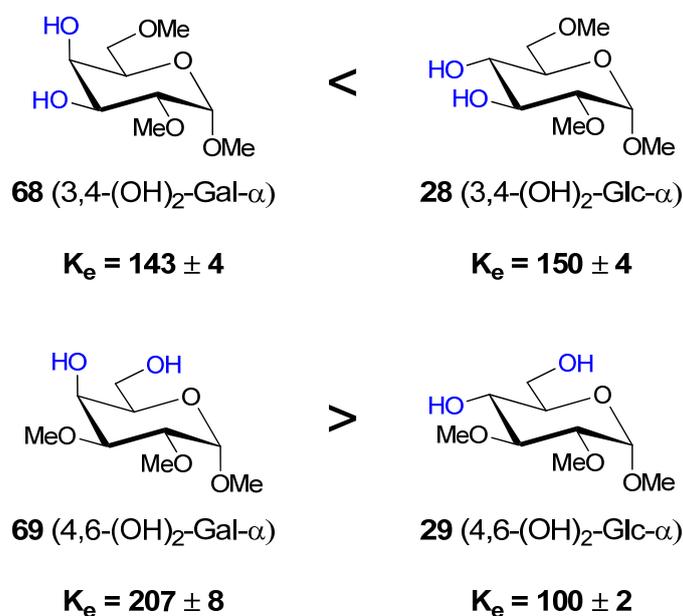


Abb. 36 Einfluss der Stereochemie auf die relative Acidität di-*O*-methylierter Methyl- α -D-glycopyranoside.

Schließlich sind noch zwei der vier monomethylierten Methyl- α -D-glycopyranoside **31** (2,4,6-(OH)₃-Glc- α) und **30** (2,3,6-(OH)₃-Glc- α) der zweiten Gruppe zuzuordnen.

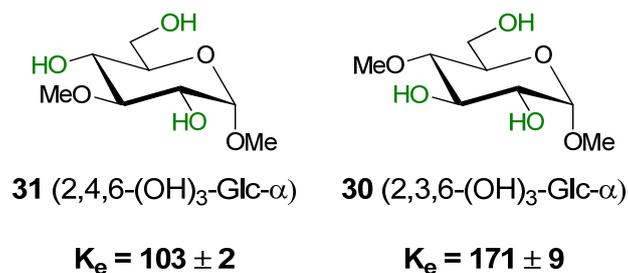


Abb. 37 Relative Säurestärken mono-*O*-methylierter Methyl- α -D-glucopyranoside **30**, **31**.

Diese Derivate weisen sowohl zwei benachbarte, als auch eine durch die Methoxygruppe separierte Hydroxygruppe auf. Deren K_e -Werte von 103 bzw. 171 liegen im Bereich der K_e der entsprechenden Diole ohne isolierte Hydroxygruppen (**27**, **29**), d.h. die Säurestärke wird in diesem Fall maßgeblich von der 1,3-Diol- bzw. 1,2-Diolstruktur bestimmt.

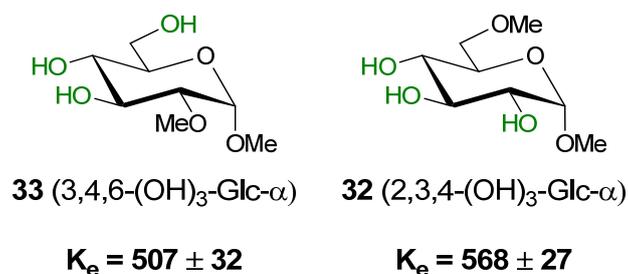


Abb. 38 Relative Säurestärken mono-*O*-methylierter Methyl- α -D-glucopyranoside.

Abb. 38 zeigt die relativen Säurestärken der zwei übrigen mono-*O*-methylierten Methyl- α -D-glucopyranoside **33** (3,4,6-(OH)₃-Glc- α) und **32** (2,3,4-(OH)₃-Glc- α). Es sind Verbindungen, die als 1,2,4- bzw. 1,2,3-Triole bezeichnet werden können. Das Säure-Base-Gleichgewicht am Beispiel von **33** (3,4,6-(OH)₃-Glc- α) ist in Abb. 39 zu sehen.

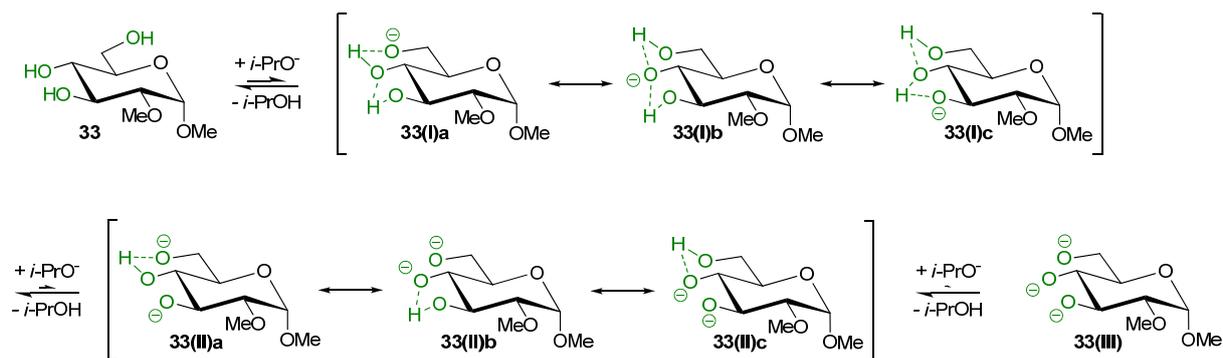


Abb. 39 Säure-Base Gleichgewicht von **33** (3,4,6-(OH)₃-Glc-α).

Durch Abstraktion eines Protons entsteht eine monoanionische Verbindung, bei der die negative Ladung durch das Wasserstoffbrücken-Netzwerk auf drei Sauerstoffatome verteilt werden kann (**33(I)a**, **b** und **c**). Dementsprechend weisen diese beiden Triole die höchsten K_e -Werte von allen gemessenen Verbindungen auf. Eine zweite und dritte Deprotonierung ist möglich, aber unwahrscheinlicher.

Bei **33** (3,4,6-(OH)₃-Glc-α) sind die Hydroxygruppen an C-4 und C-6 nicht vicinal gebunden, so dass der K_e -Wert niedriger als bei **32** (2,3,4-(OH)₃-Glc-α) ausfällt. (vgl. auch Abb. 35).

Ein sehr hoher K_e -Wert wurde ebenfalls bei **70** (2,3-(OH)₂-Man-α) ermittelt, obwohl diese Verbindung eine 1,2-Diol-Struktur aufweist. Folglich hat eine axial-stehende Hydroxygruppe an C-2 einen viel stärkeren stereoelektronischen Einfluss auf die Acidität als eine äquatorial-stehende (Abb. 40).

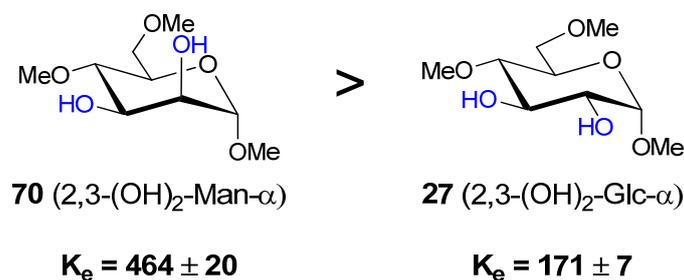


Abb. 40 Relative Säurestärke von **70** (2,3-(OH)₂-Man-α) und deren Vergleich mit dem C-2-Epimer **27** (2,3-(OH)₂-Glc-α).

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass mit der Bestimmung der relativen Säurestärken ein erster interessanter Einblick in das Verhalten partiell geschützter Glycoside als „Säuren“ gewonnen wurde. Die wichtigste Erkenntnis der K_e -Wert-Messungen ist, dass die relative Acidität mit zunehmender Anzahl benachbarter Hydroxygruppen steigt. Es liegt nahe als Grund hierfür die Ausbildung von Wasserstoffbrücken-Netzwerken anzunehmen, womit die negative Ladung bei zunehmender Anzahl benachbarter Hydroxygruppen immer besser stabilisiert wird. Angaben zur Säurestärke einzelner Hydroxygruppen an solchen Zucker-Derivaten sind damit ausgeschlossen, weil die Diol- bzw. Triol-Struktur als Gesamtsystem für die leichtere Protonenabstraktion verantwortlich ist.

Messungen der K_e -Werte der tri-*O*-methylierten Methyl- α -D-glucopyranoside (Abb. 29) lassen schlussfolgern, dass die negative Ladung vorwiegend an O-6 und O-2 lokalisiert sein müsste. Außerdem konnten mit diesen Messungen Einflüsse der Stereochemie auf die Acidität nachgewiesen werden.

Die aufgestellte Aciditätsreihenfolge der Verbindungen **20** – **33** und **66** – **71** (Abb. 27) sollte in anderen Lösungsmitteln qualitativ ihre Gültigkeit behalten, wie es bei den aliphatischen Alkoholen in Wasser,⁵⁰ *i*PrOH,⁸⁷ und DMSO⁹² der Fall ist.

3.4 Basische Glycosylierung

Abb. 41 zeigt das allgemeine Reaktionsschema der Akzeptor-aktivierten (basischen) Glycosylierung von mono- und di-*O*-methylierten Methyl- α -D-glycopyranosiden **24** – **33** mit permethylierten Glycopyranosylchloriden (Glycosylierungs-Modellsystem).

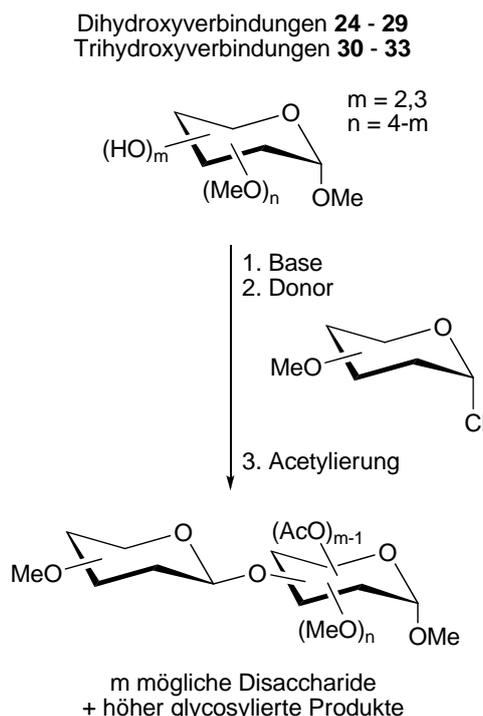


Abb. 41 Allgemeines Reaktionsschema zur basischen Glycosylierung von mono- und di-*O*-methylierten Methyl- α -D-glycopyranosiden **24** – **33** mit permethylierten Glycopyranosylhalogeniden als Donoren.

Die Hydroxygruppen des partiell methylierten Akzeptors wurden zunächst mit einer Base (partiell) deprotoniert, gefolgt von der Zugabe eines permethylierten Glycopyranosylhalogenids als Donor, wobei Glycopyranosylchloride aufgrund der besseren Stabilität gegenüber den -bromiden oder -iodiden, aber immer noch sehr guter Abspaltungstendenz, eingesetzt wurden. Die anschließende Acetylierung⁹³ verbleibender Hydroxygruppen erleichterte nicht nur die säulenchromatographische Reinigung und Isolierung der Disaccharid-Regioisomere als Hauptprodukte, sondern auch die Bestimmung der relativen Ausbeuten im ¹H-NMR-Spektrum, die zusätzlich durch die festgestellte β -Selektivität erleichtert wurde (vgl. Abschnitt 3.4.2, Abb. 46).

Tri-*O*-methylierte Methyl- α -D-glycopyranoside **20** – **23** enthalten jeweils nur eine freie Hydroxygruppe, so dass es zur Erstellung von Reaktivitätsprofilen vorteilhafter war, diese nicht einzeln, sondern als äquimolares Gemisch reagieren zu lassen (Abb. 42). Die Acetylierung diente der besseren säulenchromatographischen Trennung nicht umgesetzter Edukte. Die Ergebnisse werden in Abb. 48 präsentiert.

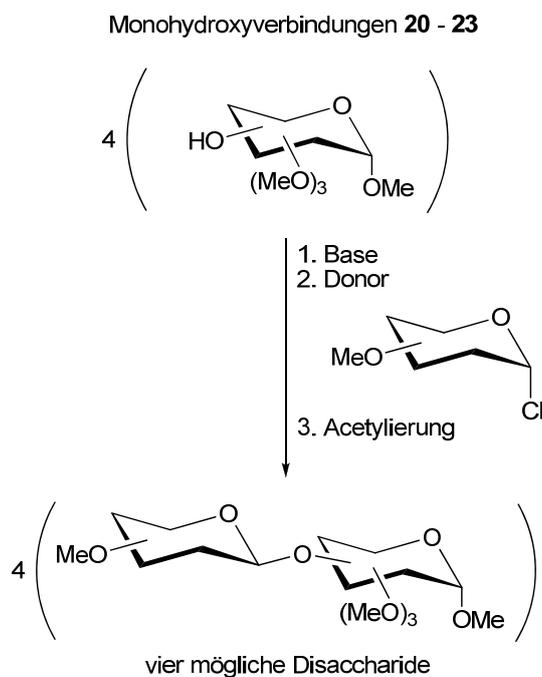


Abb. 42 Basische Glycosylierung tri-*O*-methylierter Methyl- α -D-glycopyranoside **20** – **23** als äquimolares Gemisch mit permethyliertem Glycopyranosylhalogenid als Donor (Glycosylierungsergebnisse: siehe Abb. 48).

3.4.1 Reaktionsoptimierungen

Die Reaktionszeit sowie die Wahl des Lösungsmittels und des Glycopyranosyl-Donors sind nach den Ergebnissen in Tab. 5, Tab. 6 und Tab. 7 optimiert worden. Alle Reaktionsoptimierungsversuche wurden am Akzeptor **29** (4,6-(OH)₂-Glc- α) durchgeführt, da dieser in einer Dreistufensynthese schnell und in großer Menge synthetisiert werden kann. Weiterhin wurde festgestellt, dass mit diesem Akzeptor die besten Glycosylierungsergebnisse erhalten werden und mit zwei möglichen Disacchariden und einem Trisaccharid die Produktvielfalt überschaubar ist.

Zunächst wurde die basische Glycosylierung mit unterschiedlichen Glycopyranosyldonoren durchgeführt. Dazu wurde **29** mit **94** (Gal-Cl), **97** (Glc-Cl) und **100** (Man-Cl) umgesetzt, wobei als Disaccharide die Verbindungen **122**, **123** und **125 – 128** möglich sind (Abb. 43). Als Basen wurden NaH und ^tBuOK gewählt (vgl. 3.4.2).

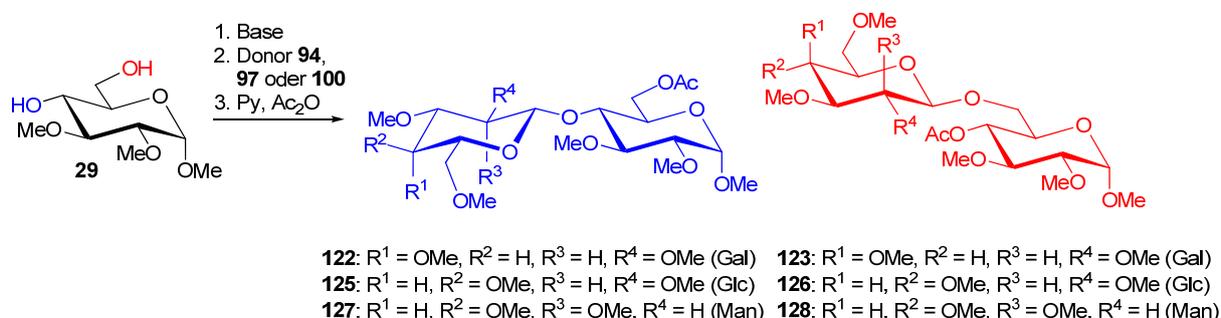


Abb. 43 Basische Glycosylierung von **29** mit **94**, **97** und **100**.

Aus Tab. 5 geht hervor, dass die basische Glycosylierung mit dem permethylierten Galactopyranosylchlorid **94** am besten verläuft. Mit ^tBuOK als Base wurde in kurzer Reaktionszeit das Disaccharid-Regioisomerengemisch **122** und **123** in hoher Ausbeute erhalten. Das Trisaccharid **124** konnte ebenfalls isoliert werden (vgl. Tab. 7). Mit 2,3,4,6-Tetra-*O*-methyl- α -D-glucopyranosylchlorid (**97**) als Donor verläuft die Glycosylierung deutlich schlechter, während mit **100** auch nach zwei Wochen Reaktionszeit kein Umsatz festzustellen war.

Tab. 5 Glycosylierungsergebnisse an **29** (4,6-(OH)₂-Glc- α) mit verschiedenen Glycopyranosyl-Donoren.

Base (äq.)	Donor (äq.)	LM	Reaktions- dauer	abs. Ausbeuten [%]	rel. Ausbeuten [%]	
				Disaccharide	β , 1-4	β , 1-6
				122 und 123	122	123
^t BuOK (2.0)	94 (2.0)	DMF	2 h	75	17	83
NaH (2.9)	94 (1.9)	DMF	48 h	51	19	81
				125 und 126	125	126
^t BuOK (2.0)	97 (2.0)	DMF	3 h	11	45	55
NaH (2.0)	97 (2.0)	DMF	90 h	4	50	50
				127 und 128	127	128
NaH (3.3)	100 (2.5)	DMF	2 h	–	–	–
NaH (2.0)	100 (2.0)	DMF	2 Wochen	–	–	–

Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtungen könnten stereoelektronische Effekte sein, die Einfluss auf die Elektrophilie am anomeren Zentrum des Donors ausüben (vgl. 3.4.3).⁹⁴ In Verbindung damit findet dann die Eliminierung von HCl am Donor, die aufgrund der Basizität der Alkoholate als Konkurrenzreaktion zur nucleophilen Substitution möglich ist, besonders bei der Glycosylierung mit Glc-Cl **97** und Man-Cl **100** statt.⁹⁵ Abb. 44 zeigt 1-Desoxy-2,3,4,6-tetra-*O*-methyl-D-arabino-hex-1-enopyranose (**121**)⁹⁶ als Eliminierungsprodukt von **97**. Dabei wird das Proton an C-2 bei gleichzeitigem Austritt des Chlorid-Ions an **97** entfernt. Das Eliminierungsprodukt ist ein endocyclischer En-diol-diether und zeigt sich im DC als UV-aktiver Spot, der nach Besprühen mit ethanolischer Schwefelsäure und Wärmebehandlung erst gelb und dann schwarz wird.

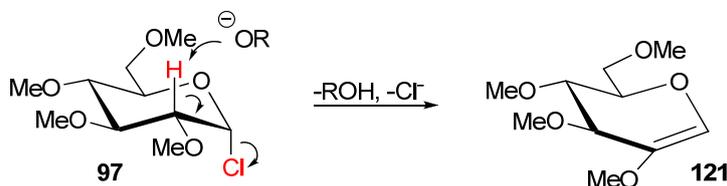


Abb. 44 Eliminierung am Donor **97** (Glc-Cl) als Konkurrenzreaktion zur nucleophilen Substitution.

Weiterhin wurde die basische Glycosylierung in unterschiedlichen Lösungsmitteln erprobt. Die Ergebnisse sind in Tab. 6 zusammengefasst.

Tab. 6 Glycosylierungsergebnisse an **29** (4,6-(OH)₂-Glc- α) mit Donor **94** (Gal-Cl) in verschiedenen Lösungsmitteln.

Base (äq.)	Donor (äq.)	LM	Reaktionsdauer	abs. Ausbeute [%]	rel. Ausbeuten [%]	
				122 und 123	122 β, 1-4	123 β, 1-6
NaH (2.6)	94 (2.6)	DMF	2 h	62	20	80
NaH (2.9)	94 (1.9)	DMF	48 h	51	19	81
NaH (3.1)	94 (2.1)	DMF	140 h	46	17	83
NaH (3.1)	94 (2.1)	DMF/THF 1:1	140 h	34	14	86
NaH (3.1)	94 (2.9)	Acetonitril	140 h	50	30	70
NaH (3.2)	94 (1.5)	NMP	80 h	–	–	–

Da die Glycosylierungsreaktionen im stark alkalischen Medium ablaufen, ist die Wahl des Lösungsmittels auf einige wenige beschränkt.⁸⁹ Die basische Glycosylierung wurde in Acetonitril, THF, einem THF/DMF 1:1-Gemisch, in DMF und NMP getestet. Die beiden letzteren sind offenkundig prädestiniert, da sie polar aprotische Eigenschaften besitzen. Damit liegen die Anionen aufgrund schwacher Solvataion nahezu „nackt“ vor, sind damit besonders reaktiv, und „S_N2-artige“ nucleophile Substitutionen finden bevorzugt statt.⁹⁷ Darüber hinaus sind polar-protische Lösungsmittel gute EPD-Lösungsmittel (*electron pair donor*), d.h. sie solvatisieren Kationen sehr gut und vergrößern damit den interionischen Abstand (→ Ladungstrennung), was ebenfalls zur Reaktivitätszunahme führt.⁸⁹

Letztendlich wurde DMF zum Lösungsmittel der Wahl für die Glycosylierungsstudien, da schon nach 2 Stunden Reaktionszeit die höchsten Ausbeuten erhalten wurden. In Acetonitril muss die Reaktionslösung deutlich länger gerührt werden und in dem DMF/THF Gemisch wurden schlechtere Ausbeuten erzielt. Mit NMP färbte sich die Lösung nach der Zugabe der Base dunkelrot, so dass in diesem Fall Zersetzungsreaktionen des Lösungsmittels durch das stark alkalische Milieu anzunehmen sind.

Tab. 7 Glycosylierungsergebnisse von 29 (4,6-(OH)₂-Glc- α) mit variierenden Moläquivalenten an Base und Donor 94 (Gal-Cl).

Base (Äq.)	Donor (Äq.)	abs. Ausbeuten [%]		rel. Ausbeuten [%]		Ausbeute [%]
		122 und 123	122 β , 1-4	123 β , 1-6	124	
^t BuOK (1.0)	94 (1.0)	34	17	83	–	
^t BuOK (2.0)	94 (2.0)	75	17	83	11	
^t BuOK (3.0)	94 (3.0)	68	22	78	24	
NaH (2.6)	94 (2.6)	62	20	80	4	
NaH (3.7)	94 (3.7)	74	20	80	8	

Schließlich wurde der Einfluss der zugesetzten Menge an Base und Donor auf die absoluten und relativen Ausbeuten hin untersucht. Die Ergebnisse in Tab. 7 zeigen, dass mit zunehmender Menge an Base und Donor die Gesamtausbeute der drei möglichen Produkte steigt. Mit drei Äquivalenten an ^tBuOK und dem Donor 94 (Gal-Cl) wurde eine sehr hohe Gesamtausbeute (122, 123 und 124) von 92% erzielt.

Interessanterweise übte die Variation an Base und Donor keinen nennenswerten Einfluss auf die relative Disaccharid-Verteilung aus. In allen Fällen wird an Position 6 bevorzugt glycosyliert und das Regioisomeren-Verhältnis beträgt 4:1 (β , 1-6 / β , 1-4). Diese

Beobachtungen ließen auf einen von den eingesetzten Mengen der Basen unabhängigen Mechanismus schlussfolgern, der im Abschnitt 3.4.2 vorgeschlagen wird.

3.4.2 Basische Glycosylierungen partiell methylierter Methyl- α -D-glucopyranoside **20 - 33** mit **2,3,4,6-Tetra-*O*-methyl- α -D-galactopyranosylchlorid (94)**

Alle partiell methylierten Methyl- α -D-glucopyranoside wurden nach dem in der Abb. 41 bzw. Abb. 42 gezeigten Schema zunächst mit 2 – 4 Äquivalenten Natriumhydrid bzw. Kalium-*tert*-butanolat als Base in DMF bei Raumtemperatur deprotoniert. Während Natriumhydrid die stärkere Base ist ($\text{pK}_a(\text{H}_2) = 35$, $\text{pK}_a(\text{tBuOH}) = 18$)^{98,99} und das abstrahierte Proton mit dem Hydrid-Ion als Wasserstoff irreversibel entweicht, ist die Deprotonierung mit Kalium-*tert*-butanolat ein reversibler Prozess. Dadurch ist ein unterschiedlicher Deprotonierungsgrad anzunehmen, der Einfluss auf die relativen Reaktivitäten der Hydroxygruppen haben könnte. Nach einer Stunde wurden 2 – 4 Äquivalente Donor Tetra-*O*-methyl- α -D-galactopyranosylchlorid (**94**) in DMF gelöst dazugegeben und 2 – 4 Stunden gerührt.

Anschließend wurden die verbleibenden Hydroxygruppen der entstandenen Disaccharide, der evtl. verzweigt glycosylierten Produkte und nicht umgesetzte Monosaccharidbausteine acetyliert. Nach säulenchromatographischer Reinigung wurden die relativen Ausbeuten der Disaccharid-Regioisomere mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt.

Ausgenommen bei Glycosylierungen mit **29** (4,6-(OH)₂-Glc- α) als Akzeptor betragen die Ausbeuten höher verzweigter Glycosylierungsprodukte nicht mehr als 5%.

Als Beispiel sei hier die basische Glycosylierung von **29** (4,6-(OH)₂-Glc- α) mit **94** gezeigt. Die Reaktionsbedingungen zeigt Abb. 45.

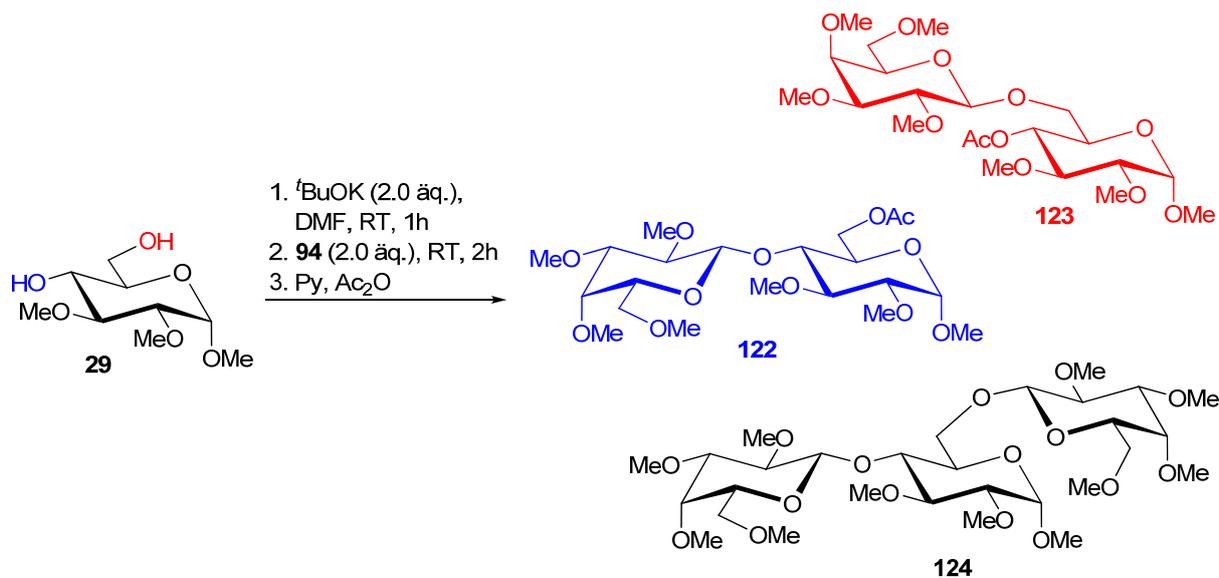


Abb. 45 Basische Glycosylierung von **29** (4,6-(OH)₂-Glc- α) mit **94** (Gal-Cl).

Die absoluten und relativen Ausbeuten für dieses Beispiel sind der Tab. 8 zu entnehmen.

Tab. 8 Absolute und relative Ausbeuten der Glycosylierung von **29** (4,6-(OH)₂-Glc- α) mit **94** (Gal-Cl).

Base	abs. Ausbeuten [%]	rel. Ausbeuten [%]		Ausbeute [%]
	122 und 123	122 β , 1-4	123 β , 1-6	124
tBuOK	75	17	83	11

Abb. 46 zeigt das ¹H-NMR-Spektrum der Disaccharide **122** und **123**, die nach der basischen Glycosylierung von **29** (4,6-(OH)₂-Glc- α) mit **94** erhalten wurden. Im Bereich von 4 bis 5 ppm sind die Protonen zu finden, die an den anomeren und den Kohlenstoffatomen gebunden sind, an denen die Hydroxygruppe acetyliert vorliegt. Damit ist erstens eine Zuordnung der Regioisomere und zweitens die Bestimmung der relativen Ausbeuten durch Integration isolierter Signale möglich.

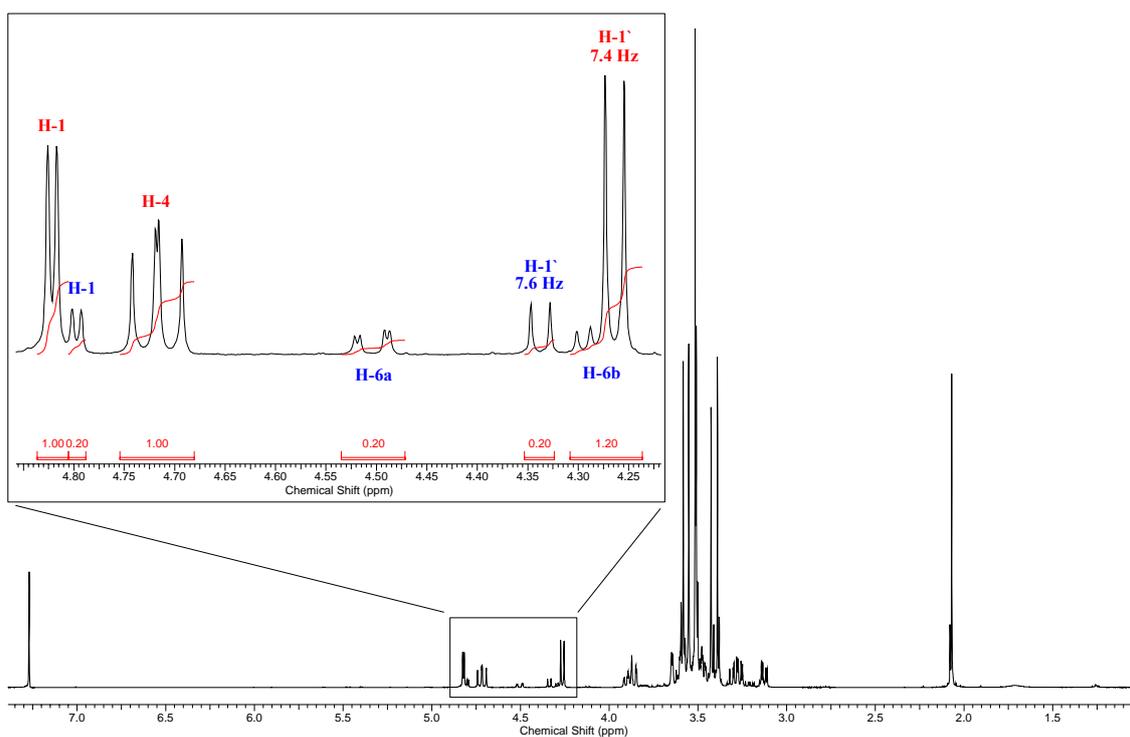


Abb. 46 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Disaccharide 122 und 123.

In Abb. 46 konnte an den $\text{H-1}'$ -Kopplungskonstanten der Galactose-Einheiten, die 7.6 bzw. 7.8 Hz betragen, eindeutig festgestellt werden, dass ausschließlich β -Galactoside entstanden sind und die basische Glycosylierung demzufolge stereoselektiv abläuft.

Nucleophile Substitutionen können grundsätzlich nach einem unimolekularem ($\text{S}_{\text{N}}1$) oder bimolekularem Mechanismus ($\text{S}_{\text{N}}2$) ablaufen.

Beim unimolekularen Mechanismus ($\text{S}_{\text{N}}1$) handelt es sich um einen zweistufigen Mechanismus, der über ein kurzlebiges Intermediat verläuft. Bei Glycosylierungen entstehen i.d.R α - und β -Glycoside, da das Nucleophil am Oxocarbenium-Ion sowohl „von oben“, als auch „von unten“ angreifen kann.

Die $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion verläuft konzertiert, wobei das Nucleophil das elektrophile Kohlenstoffatom unter gleichzeitigem Austritt der Abgangsgruppe angreift. Dabei wird unter Inversion der Konfiguration am Reaktionszentrum die stereospezifische Produktbildung erreicht.

Bei der basischen Glycosylierung sprechen folgende Aspekte gegen einen „S_N1-artigen“ und für einen „S_N2-artigen“ Mechanismus:

- Die festgestellte Konfigurationsumkehr am anomeren C-Atom ohne Nachbareffekt (Ether-geschützter Donor).
- Der Reaktionsablauf in DMF als polar aprotisches Lösungsmittel (→ S_N2 ist begünstigt).
- Die Detektion des Donors während der dünnschichtchromatographischen Reaktionsverfolgung (→ Solvolyse oder Zersetzung unwahrscheinlich).

Zwar ist noch vorstellbar, dass das abgespaltene Chlorid-Ion in der Nähe des Oxonium-Ions verbleibt und die α -Seite weiterhin abschirmt (→ „S_N1-artig“, **129** in Abb. 47), naheliegender ist jedoch die Annahme, dass der nucleophile Angriff gleichzeitig mit einer Verlängerung der C-Cl-Bindung stattfindet (**130** in Abb. 47). Das Chlorid-Ion bleibt in diesem Übergangszustand in der α -Position und schirmt so eine nucleophile Substitution unter Konfigurationserhalt ab. Es resultiert eine Inversion der Konfiguration mit der beobachteten β -Selektivität (→ „S_N2-artig“).^{97, 100}

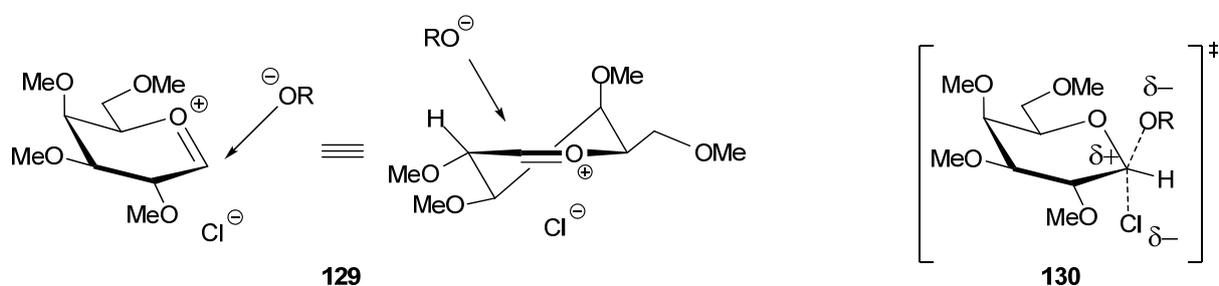
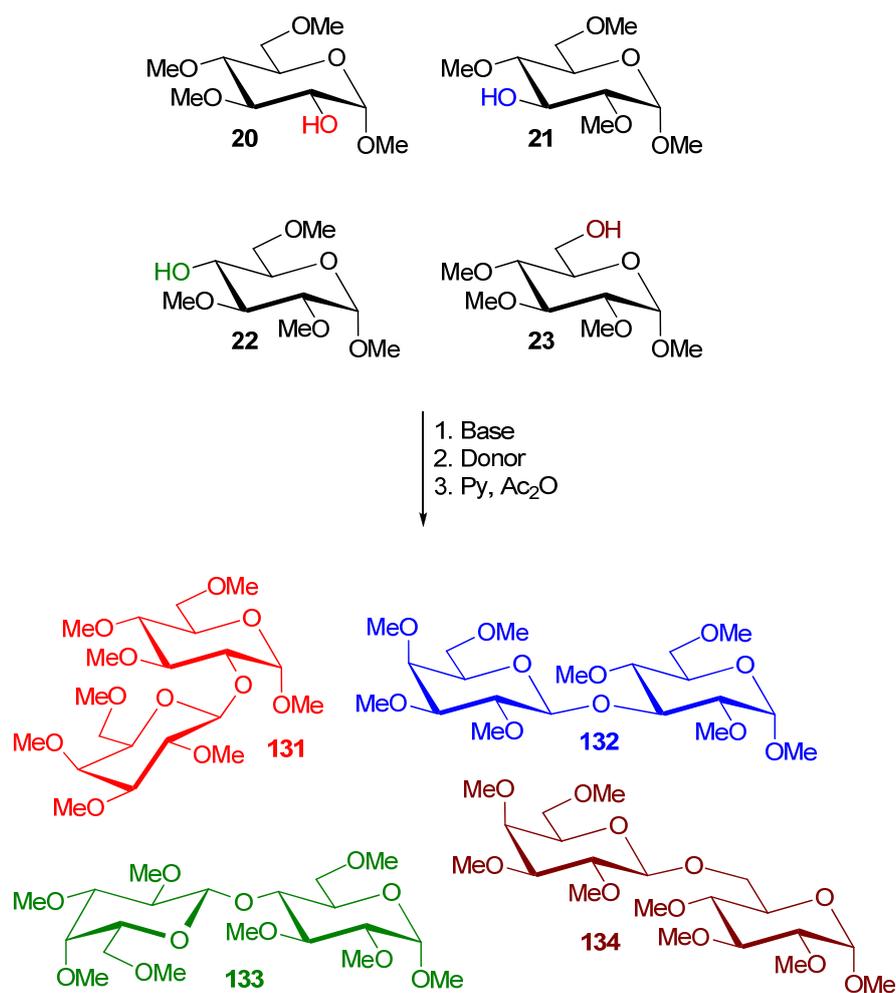


Abb. 47 Mögliche Mechanismen der basischen Glycosylierung.

In den folgenden Abbildungen werden die Glycosylierungsergebnisse an partiell methylierten Methyl- α -D-glucopyranosiden vorgestellt, die nur isolierte Hydroxygruppen aufweisen. Dazu zählen alle tri-*O*-methylierten Methyl- α -D-glucopyranoside **20** – **23**, die als äquimolares Gemisch eingesetzt wurden (Abb. 48) und drei der insgesamt sechs möglichen di-*O*-methylierten Methyl- α -D-glucopyranoside **24** – **26** (Abb. 49, Abb. 51 und Abb. 52).



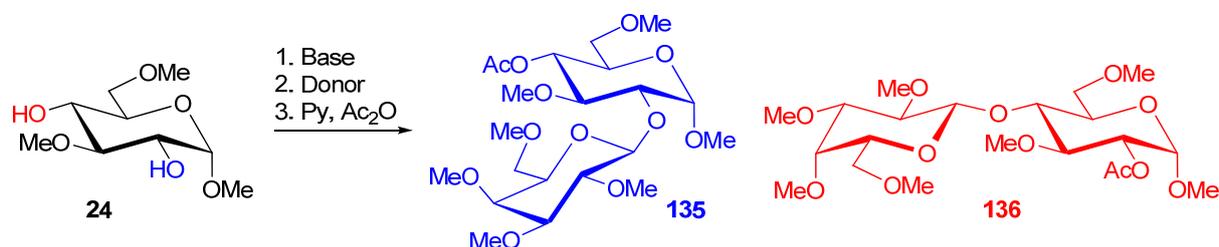
Base (äq.)	Donor (äq.)	abs. Ausbeuten [%]		rel. Ausbeuten [%]		
		131 – 134		131 β, 1–2	132 β, 1–3	133 β, 1–4
NaH (2.0)	94 (2.0)	20	40	11	26	23
^t BuOK (2.0)	94 (2.0)	35	39	16	28	17

Abb. 48 **Basische Glycosylierung tri-*O*-methylierter Methyl- α -D-glucopyranoside 20 – 23 als äquimolares Gemisch.**

Bei der basischen Glycosylierung von **20** – **23** mit **94** konnten alle vier möglichen Verknüpfungsprodukte **131** – **134** als Gemisch isoliert werden. Vom β , 1–2-verknüpften Disaccharid **131** ist dabei mit relativen Ausbeuten von 40% (NaH) bzw. 39% (^tBuOK) am meisten entstanden.

In Abb. 49 sind die Glycosylierungsergebnisse des Akzeptors **24** mit **94** zusammengefasst. Abb. 50 zeigt das ¹H-NMR-Spektrum der Disaccharide **135** und **136**, mit dessen Hilfe die Zuordnung und Bestimmung der relativen Ausbeuten von **135** und **136** schnell und

unkompliziert vorgenommen werden konnte. Von den beiden möglichen Regioisomeren **135** und **136** entsteht besonders mit NaH als eingesetzter Base **135** mit überraschend hoher Regioselektivität.



Base (äq.)	Donor (äq.)	abs. Ausbeuten [%]		rel. Ausbeuten [%]	
		135 und 136		135 β, 1–2	136 β, 1–4
NaH (3.8)	94 (2.3)	24	85	15	
NaH (3.0)	94 (3.0)	31	86	14	
^t BuOK (2.0)	94 (2.0)	11	61	39	

Abb. 49 Glycosylierungsergebnisse von **24** (2,4-(OH)₂-Glc-α) mit **94** (Gal-Cl).

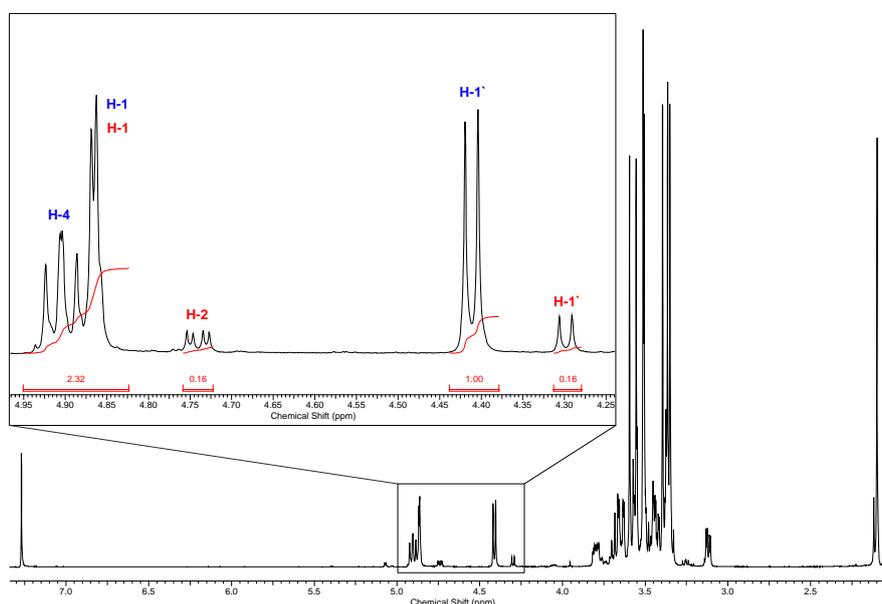
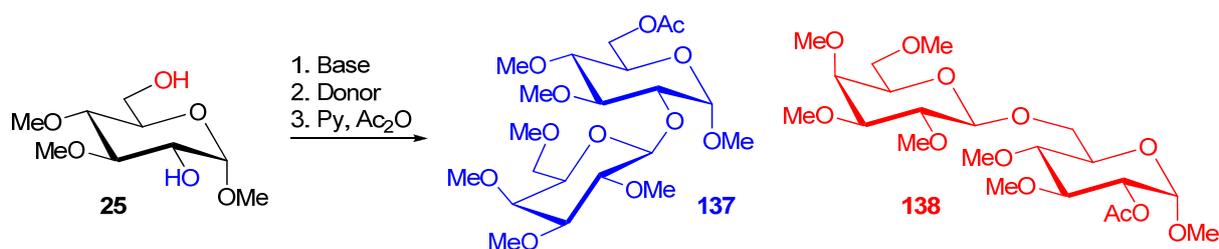


Abb. 50 ¹H-NMR-Spektrum der Disaccharide **135** und **136**, die nach der basischen Glycosylierung von **24** mit NaH und Gal-Cl **94** als Gemisch isoliert wurden.

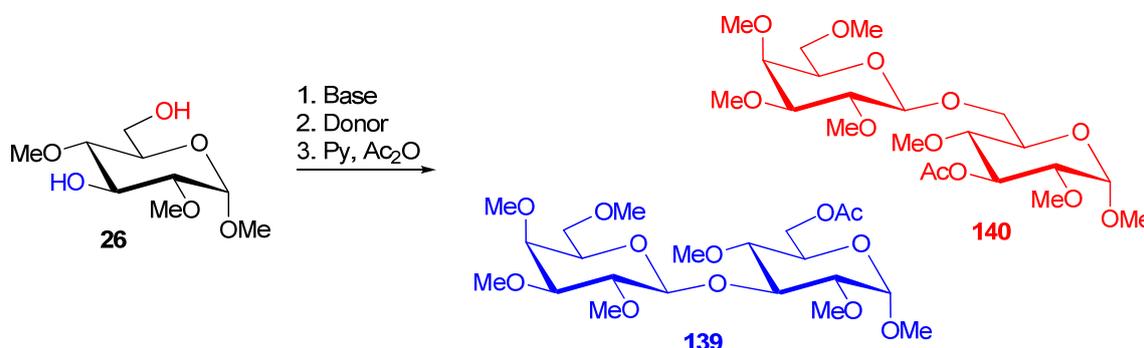
Wird Akzeptor **25** deprotoniert und mit Donor **94** umgesetzt, so entsteht das β, 1–2-Produkt **137** ebenfalls mit sehr hohen Regioselektivitäten (Abb. 51).



Base (äq.)	Donor (äq.)	abs. Ausbeuten [%]		relative Ausbeuten [%]	
		137 und 138		137 β , 1–2	138 β , 1–6
NaH (3.4)	94 (2.4)	29	91	9	
NaH (3.0)	94 (3.0)	27	92	8	
^t BuOK (3.0)	94 (3.0)	20	72	28	

Abb. 51 Glycosylierungsergebnisse von **25** (2,6-(OH)₂-Glc- α) mit Gal-Cl **94**.

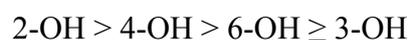
Die Regioisomerverteilung nach der basischen Glycosylierung von **26** mit **94** ist leicht zu Gunsten des β , 1–3-Produktes **139** verschoben (Abb. 52).



Base (äq.)	Donor (äq.)	abs. Ausbeuten [%]		rel. Ausbeuten [%]	
		139 und 140		139 β , 1–3	140 β , 1–6
NaH (3.0)	94 (3.0)	23	55	45	
^t BuOK (2.0)	94 (2.0)	15	57	43	

Abb. 52 Glycosylierungsergebnisse von **26** (3,6-(OH)₂-Glc- α).

Die Auswertung der Regioisomerverteilung bei den Akzeptoren **20** – **26** führt zur folgender Reaktivitätsabfolge aktivierter (deprotonierter) Hydroxygruppen:

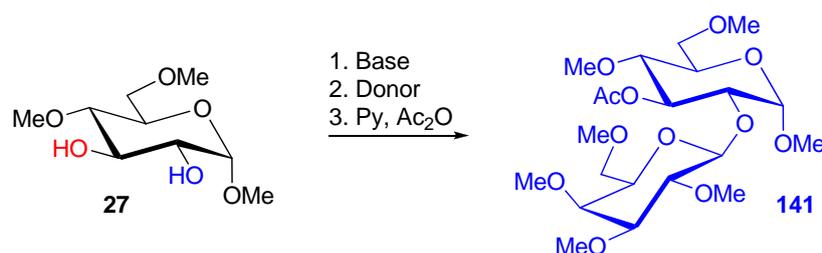


Die 2-Position ist somit sowohl mit Natriumhydrid als auch mit Kalium-*tert*-butanolat die reaktivste, d.h. β , 1–2-verknüpfte Disaccharide werden mit z.T. sehr hohen Regioselektivitäten bevorzugt gebildet. Die zweitreaktivste Position ist die aktivierte Hydroxygruppe an C-4. Die Reaktivitäten von 6-OH und 3-OH sind sich ähnlich. Eine Ausnahme ist das erste Beispiel in Abb. 48, bei dem mehr vom β , 1–6-Regioisomer entstanden ist. Wie bei **29** (4,6-(OH)₂-Glc- α) (Tab. 7) haben die Äquivalentmengen an Base und/oder Donor keinen Einfluss auf die relativen Ausbeuten der Disaccharide.

Die eher moderaten Ausbeuten sind vor allem auf die Basizität der Alkoholate zurückzuführen, die zur Eliminierung von HCl am Donor **94** als Nebenreaktion führt. Nichts desto trotz konnten an diesem Modellsystem ausreichende Mengen an einfach glycosylierten Produkten isoliert und somit Rückschlüsse auf die Reaktivitäten der Hydroxygruppen gezogen werden.

Die Glycosylierungsergebnisse der restlichen partiell methylierten Methyl- α -D-glucopyranoside **27** – **33** sind in den folgenden Abbildungen zusammengefasst. Es wurde festgestellt, dass sich die Regioselektivitäten teilweise von denen der Akzeptoren mit isolierten Hydroxygruppen unterscheiden. Infolgedessen wurden bei diesen Verbindungen partielle Deprotonierungen mit sich ausbildenden Wasserstoffbrücken angenommen, die Einfluss auf die relativen Reaktivitäten der Hydroxygruppen haben.

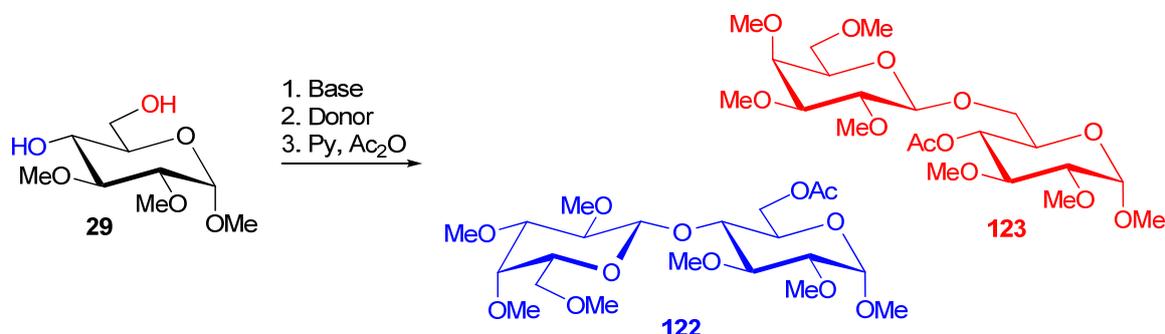
In Abb. 53 sind die Glycosylierungsergebnisse für **27** zusammengefasst. Unabhängig von der eingesetzten Base wurde nur das β , 1–2-Produkt **141** erhalten.



Base (äq.)	Donor (äq.)	abs. Ausbeuten [%]		rel. Ausbeuten [%]	
		141		141 β , 1–2	β , 1–3
NaH (3.0)	94 (2.9)	17		100	–
<i>t</i> BuOK (7.5)	94 (3.3)	22		100	–

Abb. 53 Glycosylierungsergebnisse von **27** (2,3-(OH)₂-Glc- α).

Am Akzeptor **29** finden glycosidische Verknüpfungen in hohen Ausbeuten vorwiegend an O-6 statt (Abb. 54). In diesem Fall unterscheidet sich die Regioselektivität zu der mit isolierten und aktivierten O-4 und O-6 (vgl. Abb. 48).



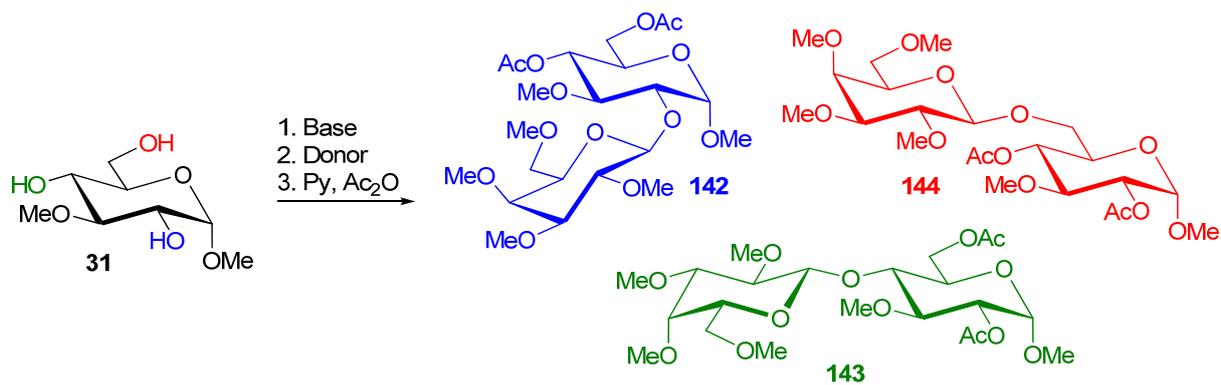
Base (äq.)	Donor (äq.)	abs. Ausbeuten [%]	rel. Ausbeuten [%]	
			122 und 123	122 β , 1-4
NaH (3.0)	94 (2.2)	55	21	79
NaH (3.1)	94 (2.5)	37	18	82
NaH (3.1)	94 (2.9)	50*	30	70
^t BuOK (3.0)	94 (3.0)	68	22	78
^t BuOK (2.0)	94 (2.0)	75	17	83
^t BuOK (1.0)	94 (1.0)	34	17	83
NaH (3.0)	94 (3.6)	45	15	85
NaH (3.1)	94 (2.1)	34**	14	86
NaH (2.6)	94 (2.7)	62	20	80
NaH (3.7)	94 (3.7)	74	20	80

* in Acetonitril

** in DMF/THF 1:1

Abb. 54 Glycosylierungsergebnisse mit **29** (4,6-(OH)₂-Glc- α).

Die Glycosylierungsergebnisse des Akzeptors **31** mit **94** zeigt Abb. 55. Nach basischer Glycosylierung wurden die drei Disaccharid-Regioisomere **142** – **144** in mittleren Ausbeuten als Gemisch isoliert. Die Bestimmung der relativen Ausbeuten mittels ¹H-NMR-Spektroskopie ist auch noch mit drei Verbindungen möglich (Abb. 56).



Base (äq.)	Donor (äq.)	abs. Ausbeuten [%]		rel. Ausbeuten [%]		
		142 – 144		142 β, 1–2	143 β, 1–4	144 β, 1–6
NaH (4.1)	94 (4.1)	40	32	10	58	
^t BuOK (3.0)	94 (3.0)	52	3	15	82	
^t BuOK (4.0)	94 (4.0)	52	3	15	82	

Abb. 55 Glycosylierungsergebnisse von 31 (2,4,6-(OH)₃-Glc-α).

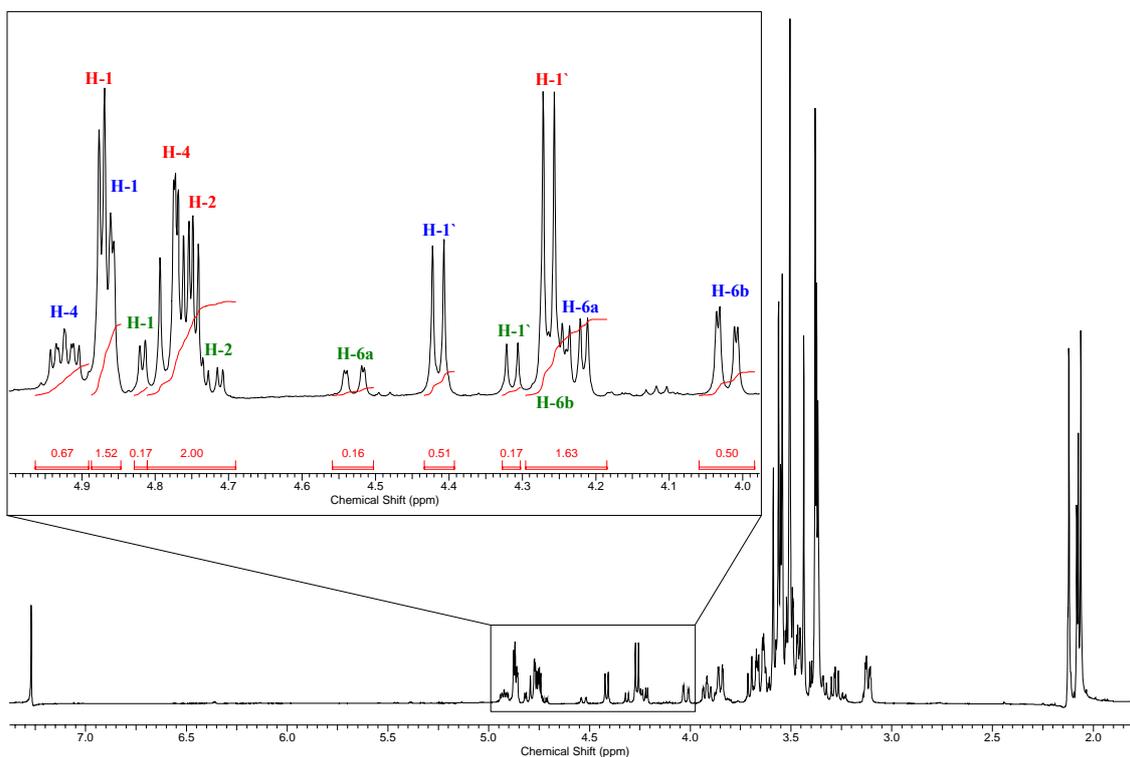
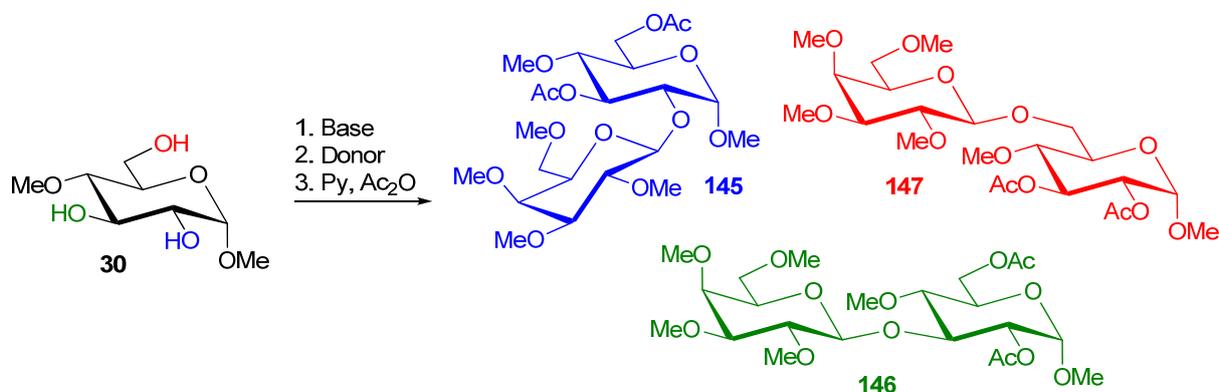


Abb. 56 ¹H-NMR-Spektrum der Disaccharide 142 – 144, die nach der basischen Glycosylierung von 31 mit NaH und 94 (Gal-Cl) als Gemisch isoliert wurden.

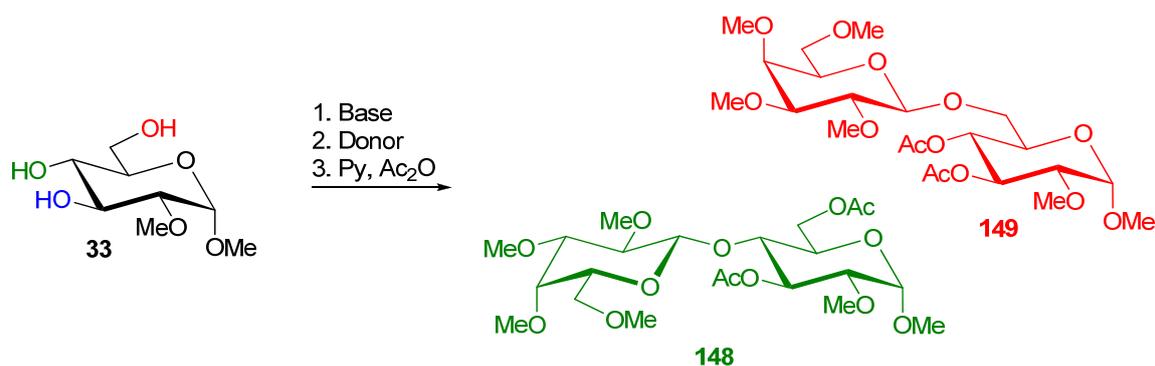
An Abb. 55 wird der Einfluss der Base auf die Regioisomerverteilung deutlich. Natriumhydrid als stärkere Base deprotoniert sowohl die acidere Diolstruktur als auch die isolierte OH-2 und alle drei möglichen Disaccharide werden gefunden, wobei an Position 6 bevorzugt glycosyliert wird (4,6-Diol-Struktur, vgl. Abb. 54). Mit Kalium-*tert*-butanolat dagegen findet sich die Bildung des β , 1–2-Regioisomers stark reduziert, weil offenbar mit dieser Base hauptsächlich die acidere Diol-Struktur partiell deprotoniert und aktiviert wird. Weiterhin ist anzunehmen, dass durch partielle Deprotonierung der Diol-Struktur und der daraus resultierenden Ladungsverteilung die Basizität herabgesetzt wird, so dass letztendlich vorwiegend die β , 1–4- und β , 1–6-verknüpften Disaccharide zusammen mit einer relativen Ausbeute von 68% mit NaH bzw. 97% mit *t*BuOK entstehen.



Base (äq.)	Donor (äq.)	abs. Ausbeuten [%]	rel. Ausbeuten [%]		
			145 – 147	145 β , 1–2	146 β , 1–3
NaH (4.2)	94 (3.8)	26	63	9	28
<i>t</i> BuOK (3.0)	94 (3.0)	26	64	17	19

Abb. 57 Glycosylierungsergebnisse von **30** (2,3,6-(OH)₃-Glc- α).

Bei der Disaccharid-Regioisomerverteilung nach der basischen Glycosylierung von **30** (2,3,6-(OH)₃-Glc- α) mit **94** finden sich Parallelen zu den Ergebnissen von **31** (2,4,6-(OH)₃-Glc- α). An der acideren Diol-Struktur finden glycosidische Verknüpfungen bevorzugt statt mit einer Präferenz für das β , 1–2-Regioisomer mit NaH und *t*BuOK als eingesetzte Basen (vgl. auch Abb. 53). Die unterschiedlichen relativen Ausbeuten der β , 1–3- und β , 1–6-Regioisomere sind ebenfalls in Abb. 48 beobachtet worden.



Base (äq.)	Donor (äq.)	abs. Ausbeuten [%]		rel. Ausbeuten [%]	
		148 und 149	β , 1-3	148 β , 1-4	149 β , 1-6
NaH (3.0)	94 (3.1)	30	–	39	61
^t BuOK (3.0)	94 (3.0)	44	–	79	21

Abb. 58 Glycosylierungsergebnisse von **33** (2,3,6-(OH)₃-Glc- α).

Basische Glycosylierungen an Verbindung **33** mit drei benachbarten Hydroxygruppen zeigen, dass sich die Regioselektivitäten durch Zugabe unterschiedlicher Basen umkehren lassen. Mit NaH entsteht hauptsächlich das β , 1-6-verknüpfte Regioisomer, während mit ^tBuOK das β , 1-4-verknüpfte Regioisomer mit einer relativen Ausbeute von 79% gebildet wird. In beiden Reaktionsansätzen wurde das β , 1-3-Regioisomer nicht gefunden. Als wesentliche Ursache für diese Resultate ist der unterschiedliche Deprotonierungsgrad anzunehmen.

Schließlich verbleiben noch die partiell methylierten Methyl- α -D-glucopyranoside **28** (3,4-(OH)₂-Glc- α) und **32** (2,3,4-(OH)₃-Glc- α). Bei beiden Verbindungen konnten nach der basischen Glycosylierung mit **94** (Gal-Cl) keine Verknüpfungsprodukte isoliert werden. Stattdessen wurde während der dünnschichtchromatographischen Verfolgung das Eliminierungsprodukt von **94** in großer Menge detektiert. Auffällig ist, dass beide Verbindungen **28** und **32** freie Hydroxygruppen an Position 3 und 4 haben. Mit diesem Struktur-Merkmal könnte die Annäherung an das elektrophile Zentrum des Donors **94** erschwert sein, so dass vorher das leichter zugängliche Proton an C-2 abstrahiert wird.

Erste Untersuchungen zur basischen Glycosylierung an partiell methylierten Methyl- α -D-glucopyranosiden **20** – **33** als Modellsystem führen zusammenfassend zu folgenden Ergebnissen:

- Die basische Glycosylierung verläuft stereoselektiv ohne Nachbargruppenbeteiligung an C-2 des Donors (\rightarrow „S_N2-artig“).
- Die absoluten Ausbeuten sind von dem jeweils eingesetzten Akzeptor abhängig. Es finden sich entweder kein Umsatz (Akzeptoren **28** und **32**) oder sehr hohe Ausbeuten an Verknüpfungsprodukten (Akzeptor **29**). Ersteres liegt an der Eliminierung der Glycopyranosylhalogenide als Konkurrenzreaktion zur nucleophilen Substitution.
- Die relativen Disaccharid-Ausbeuten sind unabhängig von den Äquivalentmengen an Base und Donor; sie können aber durch verschiedene Basen beeinflusst werden.
- Benachbarte Hydroxygruppen sollten auch in DMF hinsichtlich einfacher Deprotonierung acider und reaktiver als isolierte Hydroxygruppen sein und werden nur bis zu einem gewissen Grad deprotoniert. Eine vollständige Deprotonierung wäre aufgrund Ladungsabstoßung energetisch ungünstig. Darüber hinaus sollte die Abstraktion eines zweiten oder dritten Protons durch die sich bildenden Wasserstoffbrücken, die in polar aprotischen Lösungsmitteln möglich sind, deutlich schwieriger sein.
- Die negativen Ladungen an benachbarten Hydroxygruppen werden durch ein intramolekulares Wasserstoffbrücken-Netzwerk verteilt und sind vorwiegend an O-2 und O-6 lokalisiert, da **20** und **23** die höchsten Aciditäten der Verbindungen **20** – **23** aufweisen. Damit sind O-2 und O-6 Wasserstoffbrücken-Akzeptoren und folglich reaktiver als O-3 und O-4. Gleichzeitig nimmt die Basizität durch Ladungsverteilung ab.
- Die 4,6-Diol-Struktur ist die reaktivste von allen möglichen Strukturen mit benachbarten Hydroxygruppen.

Mit den gewonnenen Erkenntnissen wird ein möglicher mechanistischer Ablauf der basischen Glycosylierung mit **94** (Gal-Cl) an Derivaten mit benachbarten Hydroxygruppen am Beispiel von **29** (4,6-(OH)₂-Glc- α) postuliert.

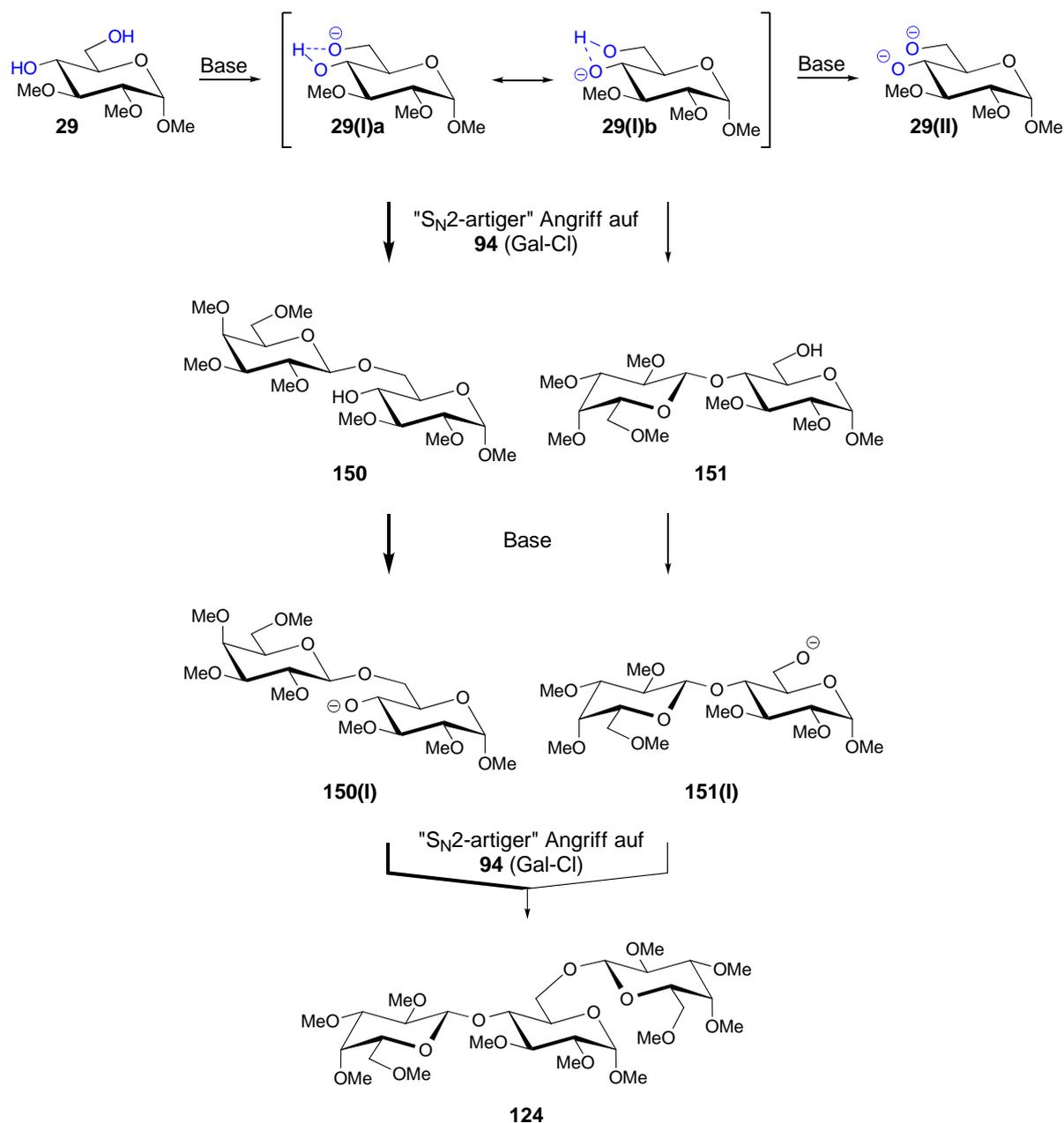


Abb. 59 Vorgeschlagener Mechanismus der basischen Glycosylierung an **29** mit **94**.

Verbindung **29** wird einfach deprotoniert, wobei zwei monoanionische Derivate **29(I)a** und **29(I)b** im Mesomeriegleichgewicht entstehen und die negative Ladung durch Wasserstoffbrücken zur benachbarten Hydroxygruppe stabilisiert wird. Die zweite Deprotonierung zum Derivat **29(II)** ist unwahrscheinlich. **29(I)a** und **29(I)b** greifen nun nucleophil den Donor **94** “ S_N2 -artig” an. **29(I)a** liegt dabei in höherer Konzentration vor, da die Ladung an O-6 besser stabilisiert wird. O-6 ist demzufolge hauptsächlich der Wasserstoffbrücken-Akzeptor und weist eine erhöhte Reaktivität auf,⁵⁷ so dass das β ,1-6-Regioisomer **150** bevorzugt gebildet wird. Das Disaccharid-Regioisomerverhältnis

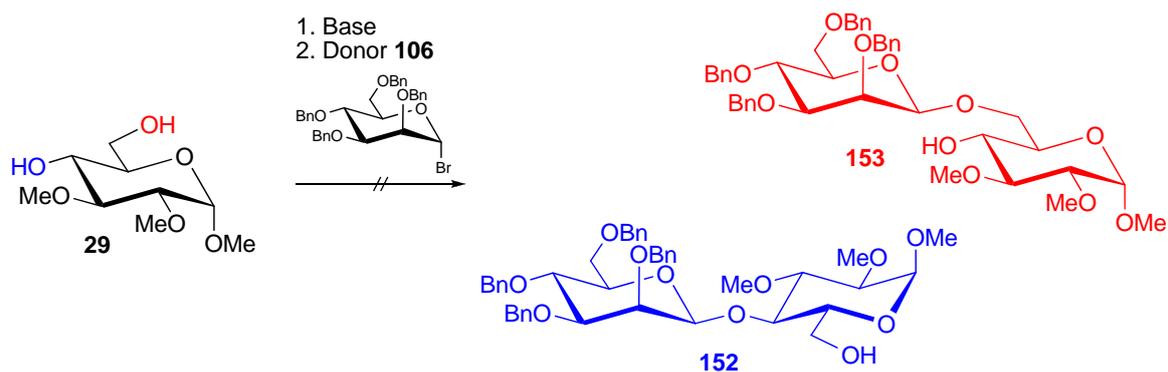
zwischen **150** und **151** beträgt letztendlich 4:1. Ist ein Überschuss an Base vorhanden, so werden die verbleibenden Hydroxygruppen der Disaccharide **150** und **151** deprotoniert, und die gebildeten Alkoholate **150(I)** und **151(I)** greifen erneut **94** nucleophil an. In beiden Fällen ist das Produkt das Trisaccharid **124**. Dabei müsste gemäß Abb. 48 die Reaktivität von O-4 und O-6, die jetzt isoliert vorliegen, genau umgekehrt sein. Mit dem zusätzlich vorhandenen Überschuss an **150** erfolgt die Bildung von **124** hauptsächlich über den linken Reaktionsweg.

3.4.3 Basische Glycosylierung mit partiell benzylierten Donorbausteinen

In den folgenden Abbildungen werden Beispiele basischer Glycosylierungen an **29** in DMF vorgestellt, in denen der Donor Benzylschutzgruppen trägt. So wird das Glycosylierungs-Modellsystem mit methylierten Zuckerbausteinen schrittweise verlassen.

Die überraschende β -Selektivität, die bei der basischen Glycosylierung aufgedeckt wurde, resultierte in der Darstellung des Donors **106** mit dem Ziel, β -Mannopyranoside zu erhalten, da 1,2-*cis*-Glycopyranoside generell schwierig herzustellen sind. Sowohl der anomere, als auch der Nachbargruppeneffekt begünstigen die Ausbildung der α -Mannopyranoside.¹⁰¹

Da mit dem permethylierten Mannopyranosylchlorid **100** kein Umsatz beobachtet wurde (Tab. 5), wurde 2,3,4,6-Tetra-*O*-benzyl- α -D-mannopyranosylbromid (**106**) mit Bromid als besserer Abgangsgruppe dargestellt. Mit Akzeptor **29** konnte jedoch wiederum kein Umsatz festgestellt werden.

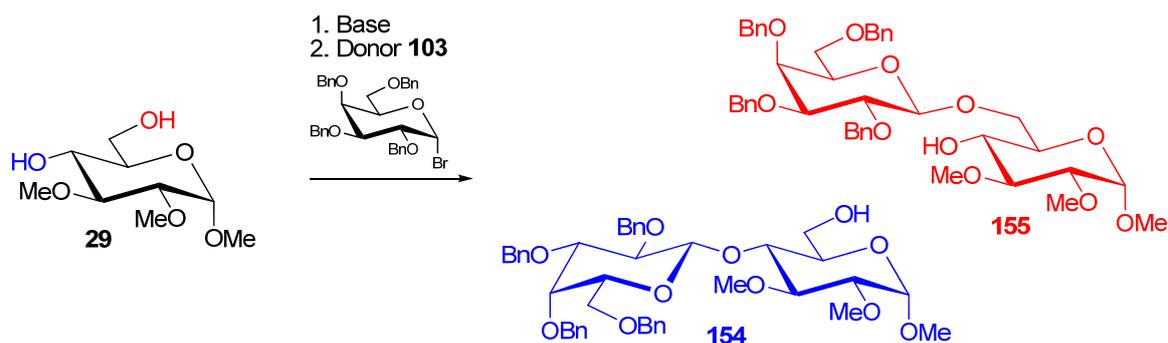


Base (äq.)	Donor (äq.)	abs. Ausbeuten [%]		rel. Ausbeuten [%]	
		152 und 153		152 β, 1-4	153 β, 1-6
NaH (2.3)	106 (2.6)	–	–	–	–

Abb. 60 Basische Glycosylierung von Methyl-2,3-di-*O*-methyl- α -D-glucopyranosid (**29**) mit dem Mannopyranosylbromid **106**.

Dagegen konnten nach basischer Glycosylierung von **29** (4,6-(OH)₂-Glc- α) mit 2,3,4,6-Tetra-*O*-benzyl- α -D-galactopyranosylbromid (**103**) die Disaccharide **154** und **155** mit einer Gesamtausbeute von 20% isoliert werden.

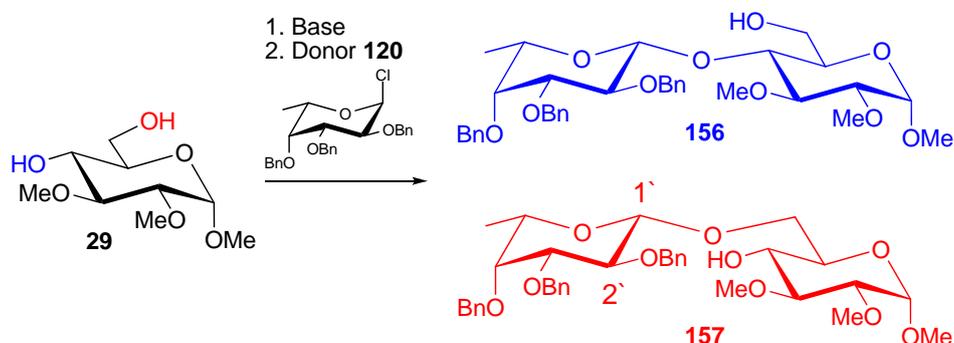
Das β , 1–6-verknüpfte Regioisomer **155** entstand dabei mit einer relative Ausbeute von 75% (Abb. 61).



Base (äq.)	Donor (äq.)	abs. Ausbeuten [%]		rel. Ausbeuten [%]	
		154 und 155		154 β, 1-4	155 β, 1-6
NaH (2.2)	103 (1.2)	20	25	75	

Abb. 61 Basische Glycosylierung von Methyl-2,3-di-*O*-methyl- α -D-glucopyranosid (**29**) und 2,3,4,6-Tetra-*O*-benzyl- α -D-galactopyranosylbromid (**103**).

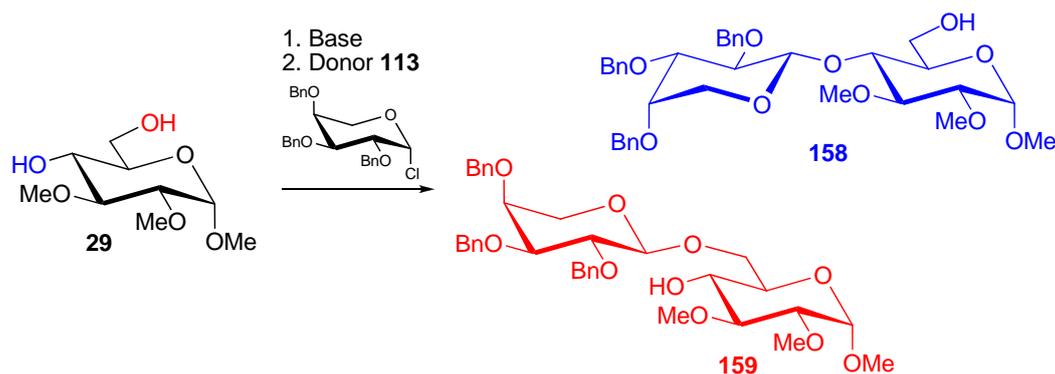
Die Fucosylierung an **29** (4,6-(OH)₂-Glc- α) führte zur stereoselektiven (β -selektiven) Bildung der Disaccharide **156** und **157** mit relativen Ausbeuten von 3:1 zugunsten des β , 1-6-Regioisomers. Die β -Selektivität konnte im ¹H-NMR-Spektrum mit $J_{1',2'} = 7.5$ Hz verifiziert werden.



Base (äq.)	Donor (äq.)	abs. Ausbeuten [%]		rel. Ausbeuten [%]	
		156 und 157		156 β, 1-4	157 β, 1-6
NaH (2.0)	120 (2.1)	54	25	75	

Abb. 62 Basische Glycosylierung von Methyl-2,3-di-O-methyl- α -D-glucopyranosid (**29**) und 2,3,4-Tri-O-benzyl- α -L-fucopyranosylchlorid (**120**).

Schließlich wurde **29** mit 2,3,4-Tri-O-benzyl- β -L-arabinopyranosylchlorid (**113**) umgesetzt. Die Ergebnisse sind der Abb. 63 zu entnehmen.



Base (äq.)	Donor (äq.)	abs. Ausbeuten [%]		rel. Ausbeuten [%]	
		158 und 159		158 β, 1-4	159 β, 1-6
NaH (2.0)	113 (1.5)	47		23	77

Abb. 63 Basische Glycosylierung von Methyl-2,3-di-O-methyl- α -D-glucopyranosid (**29**) und 2,3,4-Tri-O-benzyl- β -L-arabinopyranosylchlorid (**113**).

Erste Glycosylierungsergebnisse mit den perbenzylierten Glycosyldonoren **103**, **106**, **113** und **120** am Akzeptor **29** zeigen, dass Verknüpfungsprodukte nur dann entstehen, wenn die als Benzylether geschützte Hydroxygruppe an C-4 des Donors axial steht. Dies ist beim Galactopyranosyl-, Fucopyranosyl- und Arabinopyranosyldonor der Fall, während beim Mannopyranosylbromid der Substituent an C-4 die äquatoriale Position einnimmt. Im Abschnitt 3.4.1 wurde gleiches bei den Donoren **94**, **97** und **100** beobachtet. Da sonst alle anderen Reaktionsparameter nahezu gleich sind, folgt daraus, dass die Stereochemie an C-4 des Donors erheblichen Einfluss auf die Elektrophilie am anomeren Zentrum haben müsste.

Bols und Jensen¹⁰² haben im Zusammenhang mit der Untersuchung von Glycosid-Hydrolase-Inhibitoren vom Typ der Azafagomine stereoelektronische Effekte beobachtet. Nach der Synthese einiger Stereoisomere wurden Abweichungen in den Basizitäten sichtbar. Die gleichen Unregelmäßigkeiten wurden bei den besser untersuchten Isofagominen beobachtet (Piperidin/Azacyclohexan-Derivate).¹⁰³ In Abb. 64 ist zu sehen, dass bei dem Isofagomin **160** und den Stereoisomeren **161** bis **163** der pK_a -Wert der konjugierten Säure mit zunehmender Anzahl an axialen OH-Gruppen steigt. Dies ist auch bei OR (z.B. OMe) als Substituenten festgestellt worden, so dass äquatoriale Hydroxygruppen als stärker elektronenziehend eingeordnet wurden.

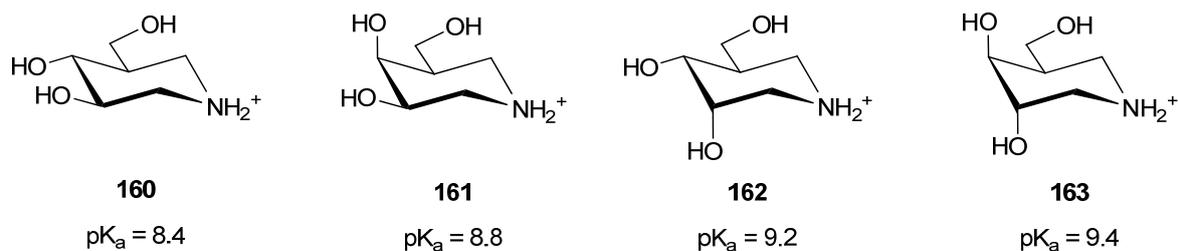


Abb. 64 pK_a -Werte der Isofagomine 160 – 163.

Ein weiteres Beispiel für stereoelektronische Effekte sind die unterschiedlichen Hydrolysegeschwindigkeiten stereoisomerer Glycoside. So verläuft die säurekatalysierte Hydrolyse von Methyl- α -D-gulopyranosid (**164**) schneller als bei Methyl- α -D-galactopyranosid (**72**) und die wiederum schneller als bei Methyl- α -D-glucopyranosid (**14**). Da axiale OH-Gruppen schwächer elektronenziehend als äquatoriale sind, führt die zunehmende Anzahl axialer OH-Gruppen zu einer besseren Stabilisierung der positiven Ladung am Oxocarbenium-Ion. Die langjährige Annahme, dass sterische Effekte für die unterschiedlichen Hydrolysegeschwindigkeiten verantwortlich sind, konnte ausgeschlossen werden.^{104, 105}

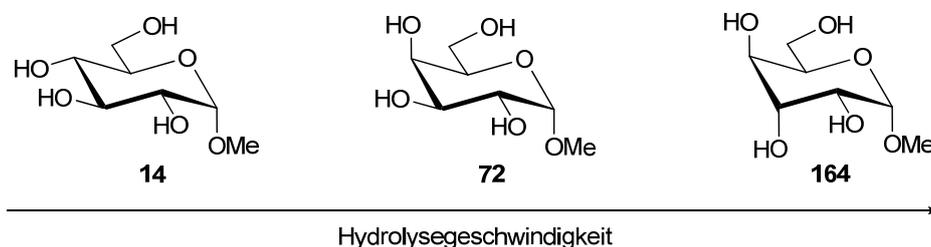


Abb. 65 Stereoisomere Methyl- α -D-glycoside nach steigender relativer Hydrolysegeschwindigkeit geordnet.

Auf die basische Glycosylierung übertragen wird folglich bei einem „ S_N2 -artigen“ Übergangszustand die positive Partialladung mit axial-ständigen Substituenten an C-4 besser stabilisiert, das letztendlich in der Ausbildung glycosidischer Bindungen an den entsprechenden Donoren (Gal, Fuc, Ara) resultierte. Bei den Glucopyranosyl- und Mannopyranosyl-Donoren **97**, **100**, und **106** führt dagegen die äquatorial-stehende Gruppe an C-4 zur Reaktivitätsabnahme.

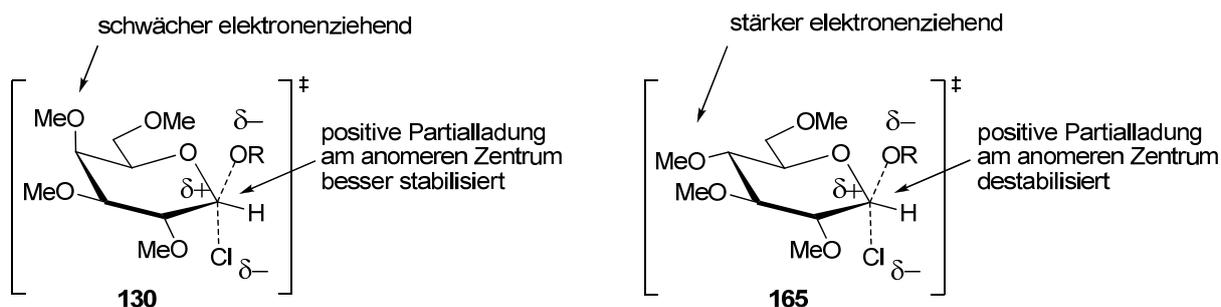
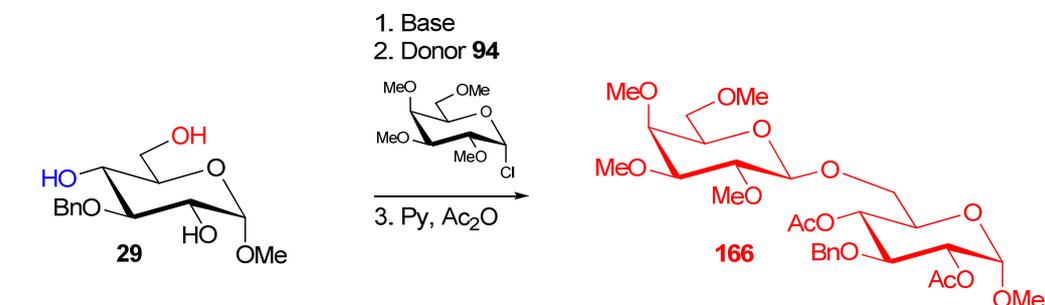


Abb. 66 „S_N2-artige“ Übergangszustände am Galactopyranosyl- und Glucopyranosylchlorid.

3.4.4 Basische Glycosylierung mit partiell benzylierten Akzeptorbausteinen

Abb. 67 zeigt ein Beispiel für die basische Glycosylierung eines partiell benzylierten Akzeptors mit einem permethylierten Glycosyldonor. Nach Deprotonierung von **29** und anschließender Zugabe des Donors **94** wurde nur das β , 1–6-verknüpfte Disaccharid **166** erhalten. In Abb. 68 ist das dazugehörige ¹H-NMR-Spektrum zu sehen.



Base (äq.)	Donor (äq.)	abs. Ausbeuten [%]		rel. Ausbeuten [%]	
		166	β , 1-2	β , 1-4	166 β , 1-6
NaH (3.0)	94 (3.0)	39	–	–	> 95

Abb. 67 Basische Glycosylierung mit Methyl-3-*O*-benzyl- α -D-glucopyranosid und 2,3,4,6-Tetra-*O*-methyl- α -D-galactopyranosylchlorid (**94**).

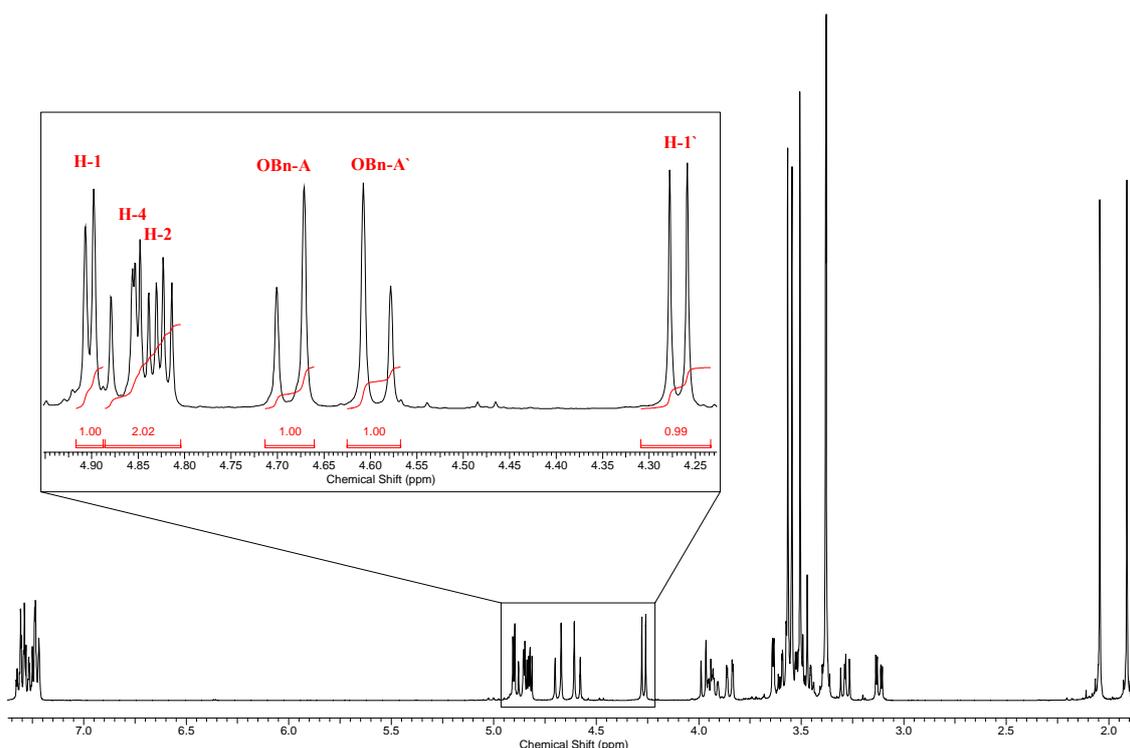


Abb. 68 ^1H -NMR-Spektrum von **166**.

Die Galactosylierung mit **94** als Donor und **41** als Akzeptor verlief folglich regio- und stereoselektiv. Es entstand nur das β , 1–6-verknüpfte Regioisomer in für eine Glycosylierung zufriedenstellender Ausbeute. Dieses ist das erste Beispiel für eine regioselektive Glycosylierung an einem Akzeptor mit drei freien Hydroxygruppen unter Verwendung der basischen Glycosylierungsmethode.

3.4.5 Basische Glycosylierungen mit benzylierten Akzeptor- und Donorbausteinen

In den folgenden Abbildungen werden erste Ergebnisse zur basischen Glycosylierung an benzylgeschützten Monosaccharidbausteinen gezeigt. Abb. 69 zeigt z.B. die Fucosylierung des Galactose-Akzeptors **81**, welcher drei freie Hydroxygruppen aufweist. Theoretisch können bei dieser Reaktion sieben mögliche Glycosylierungsprodukte entstehen. Isoliert wurde nur das β , 1–6-verknüpfte Disaccharid **167** mit einer Ausbeute von 33%. Folglich ist es unter Verwendung der basischen Glycosylierungsmethode wiederum gelungen, eine regio- und stereoselektive Glycosylierung an einem Akzeptor mit drei freien Hydroxygruppen vorzunehmen.

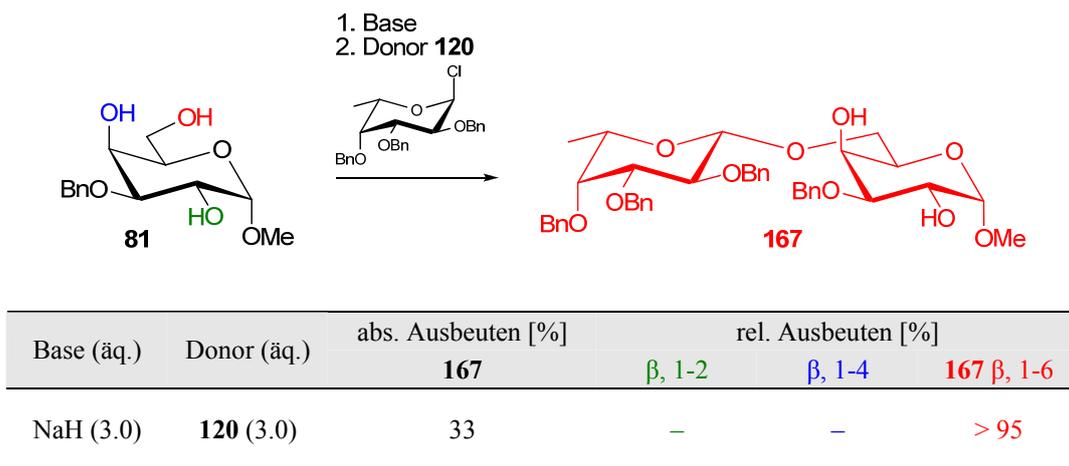


Abb. 69 Basische Glycosylierung von Methyl-3-*O*-benzyl- α -D-galactopyranosid (**81**) und 2,3,4-Tri-*O*-benzyl- α -L-fucopyranosylchlorid (**120**).

Die Fucosylierung mit Methyl-3-*O*-benzyl- α -D-glucopyranosid führt zur stereoselektiven Bildung zweier Disaccharid-Regioisomere **168** und **169**, wobei das β , 1–6-Regioisomer mit einer relativen Ausbeute von 87% erneut fast ausschließlich entstanden ist.

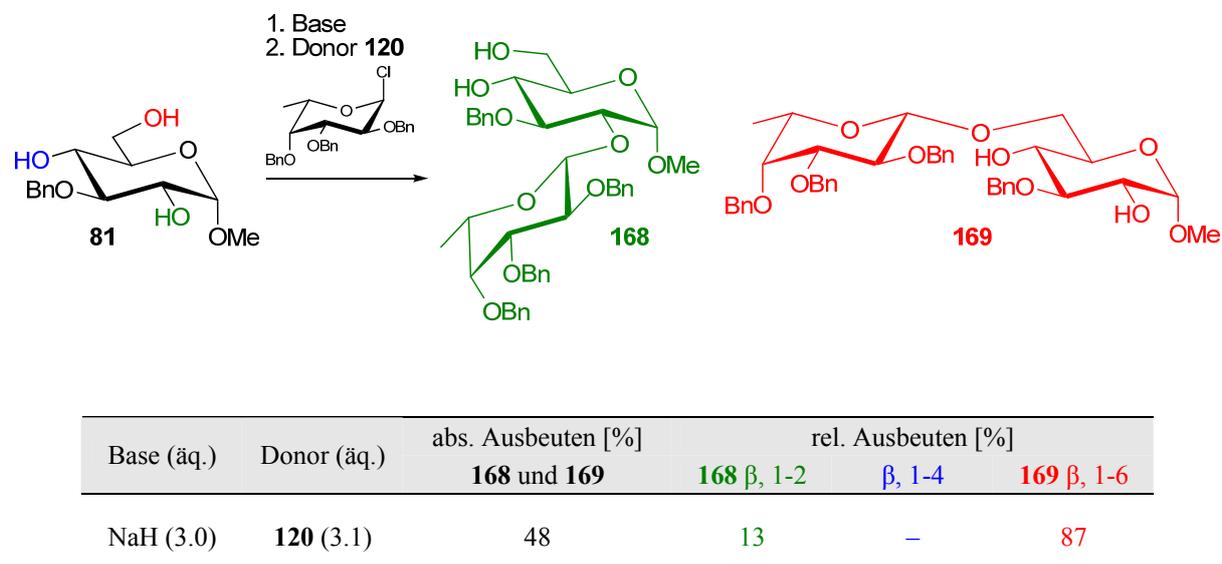


Abb. 70 Basische Glycosylierung von Methyl-3-*O*-benzyl- α -D-glucopyranosid (**18**) und 2,3,4-Tri-*O*-benzyl- α -L-fucopyranosylchlorid (**120**).

Die Regioselektivitäten am Akzeptor **81** und **41** lassen sich durch die acidere und reaktivere Diol-Struktur erklären.

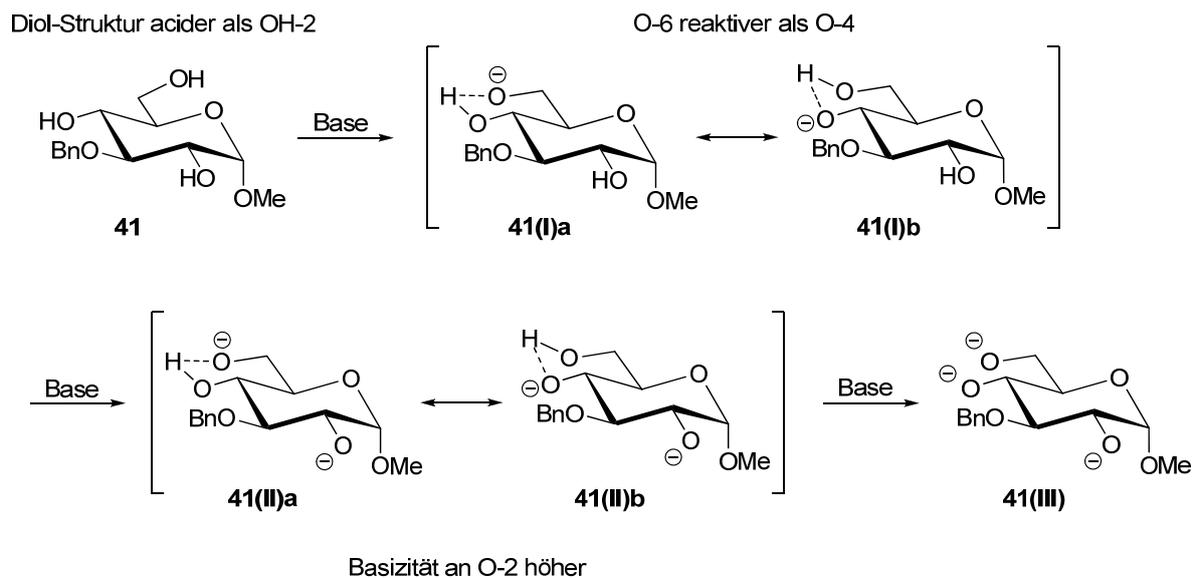


Abb. 71 **Deprotonierung am Akzeptor 41.**

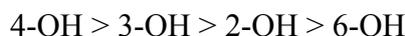
Anhand der in Abb. 71 gezeigten Deprotonierungsmöglichkeiten an der Verbindung **41** und den gewonnenen Erkenntnissen müssten hauptsächlich Derivate **41(I)a** und/oder **41(II)a** mit dem Glycosyl-Donor reagieren.

4. Zusammenfassung

Die chemische Synthese von Di- und Oligosacchariden ist aufgrund der Polyfunktionalität der Kohlenhydrate und der damit erforderlichen Schutzgruppenchemie ein aufwendiger Prozess. Ein alternativer Zugang ist die regioselektive Glycosylierung an ungeschützten oder partiell geschützten Akzeptorbausteinen, bei der Syntheseschritte entfallen würden. Die Hydroxygruppen am Akzeptor müssten hierfür in irgendeiner Form aktiviert und damit in ihren relativen Reaktivitäten stärker differenziert werden, um im Idealfall selektiv nur ein bestimmtes Regioisomer erhalten zu können.

Ausgehend von diesen Überlegungen wurde im Rahmen dieser Arbeit untersucht, ob mittels basischer Glycosylierung regioselektive Verknüpfungen an partiell geschützten Akzeptoren möglich sind.

Begonnen wurde mit grundlegenden Untersuchungen zum Aciditätsverhalten an partiell methylierten Methyl- α -D-glycopyranosiden als Modellsystem. Für tri-*O*-methylierte Methyl- α -D-glycopyranoside konnte folgende Aciditätsreihe aufgestellt werden:



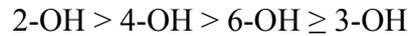
Außerdem wurde festgestellt, dass mit zunehmender Anzahl benachbarter Hydroxygruppen die relative Acidität steigt. Ursache hierfür können nur intramolekulare Wasserstoffbrücken sein, womit eine zunehmend bessere Ladungsstabilisierung resultiert. Sowohl die Stereochemie der Hydroxygruppen, als auch die der benachbarten Methoxygruppen können das Aciditätsverhalten beeinflussen.

Mit diesen ersten Messungen konnte gezeigt werden, dass die Acidität von zahlreichen Faktoren wie z.B. Solvation, Wasserstoffbrücken, Stereochemie abhängig ist. Weitere Untersuchungen unter Verwendung anderer Lösungsmittel und geeigneter Methoden könnten die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse und das Verständnis der komplexen Zusammenhänge untermauern.

Weiterhin wurden mit partiell methylierten Methyl- α -D-glycopyranosiden als Modellsystem Versuche zur basischen Glycosylierung durchgeführt. Bei dieser Glycosylierungsmethode werden die Hydroxygruppen am Akzeptor deprotoniert und somit in ihren relativen Reaktivitäten stärker differenziert. Ohne Zugabe eines Promotors findet dann ein nucleophiler Angriff auf Glycopyranosylhalogenide statt. Dabei entstehen stereoselektiv verknüpfte Glycosylierungsprodukte mit teilweise hohen Selektivitäten. Der Erfolg der basischen

Glycosylierung ist dabei vom eingesetzten Akzeptor und dem damit verbundenen Eliminierungsgrad am Donor als Konkurrenzreaktion abhängig.

Bei der basischen Glycosylierung ist eine gewisse Systematik erkennbar, so dass sich Selektivitäten in vielen Fällen vorhersagen lassen. Für Akzeptoren, die nur isolierte Hydroxygruppen aufweisen, konnte folgende Reaktivitätsabfolge ermittelt werden:



Folglich ist eine Korrelation zur Acidität nicht gegeben. Ergebnisse der basischen Glycosylierungen mit Akzeptoren, die benachbarte Hydroxygruppen enthalten, zeigen z.T. unterschiedliche, sich aber wiederholende Reaktivitätsmuster. Bei einer 4,6-Diol-Struktur findet die Glycosylierung bevorzugt an Position 6 statt, bei einer 2,3-Diol-Struktur an Position 2. Sind sowohl benachbarte, als auch isolierte Hydroxygruppen vorhanden, so wird hauptsächlich an der acideren Diolstruktur glycosyliert, die nicht vollständig deprotoniert vorliegt.

Es resultiert folglich ein Wechselspiel von intramolekularem Protonen- bzw. Ladungsverschiebungen, das zu einer Differenzierung der OH-Reaktivitäten und zu einem hohen Grad an Regioselektivität führt. Weiterhin konnte ein mechanistischer Ablauf der basischen Glycosylierung postuliert werden.

Erste Versuche zu basischen Glycosylierungen an benzylierten Akzeptor- sowie Donorbausteinen führten zu erfolgreichen regioselektiven glycosischen Verknüpfungen. An einigen Beispielen konnte gezeigt werden, dass von vielen möglichen Verknüpfungsprodukten nur eines entsteht. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass die Stereochemie an C-4 des Donors Einfluss auf dessen Elektrophilie am anomeren Zentrum ausübt.

Der Anwendungsbereich der basischen Glycosylierung könnte durch weiterführende Untersuchungen ausgedehnt werden. Hierzu zählen z.B. der Einfluss der Stereochemie am Akzeptor und der Einsatz anderer Basen und Schutzgruppen. Vielversprechend wären ebenfalls Untersuchungen der Regioselektivitäten an ungeschützten Glycosiden, womit sich die Entwicklung schutzgruppenfreier Glycosylierung an Akzeptoren abzeichnet.

5. Summary

Chemical oligosaccharide synthesis is commonly achieved by the protecting group chemistry which is a daunting and time-consuming procedure. Obviating protecting group chemistry as rate-limiting step a decisive approach is obviously the use of unprotected or partially protected acceptor units. However, in order to avoid product mixtures the acceptor hydroxyl groups must be activated in some way prior to glycosylation which might lead to more distinct reactivity differences and enhancements of defined regioisomers. One possibility for activation is the deprotonation of the acceptor to give anionic species.

Thus, in this work the potential of regioselective glycosylation on partially protected acceptors was studied implying a novel base-promoted glycosylation methodology.

In order to gain insight into this completely unknown research area and for an immersed understanding and evaluation of regiospecific preferences a systematic survey of sugar hydroxyl group reactivities is essential. Therefore initial studies were performed on partially methylated methyl α -D-glucopyranosides as model system.

Initially, the acidic behaviour of sugar hydroxyl groups was studied systematically. The obtained results might help to understand why in some cases selective synthesis is possible. Relative acidities were determined using a comparative method in isopropanol as solvent by the indicator method using *p*-nitrodiphenylamine. Intriguing results for relative acidities were obtained which gave insight into the complex sugar OH acidic properties. For tri-*O*-methylated methyl α -D-glucopyranosides an acidity order could be elucidated:



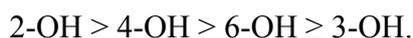
Furthermore it could be noticed that the more adjacent hydroxyl groups a sugar exhibits, the more acidic is the corresponding hydroxyl system. Apparently, diol and triol structures show extended hydrogen bonding. After first deprotonation the negative charge is dispersed and stabilized by mesomeric effects, hence first proton abstraction is more facile.

Thus, hydrogen bonding in diol structures affects the acidity of the hydroxyl groups and selective deprotonation is correspondingly excluded. The results for partially methylated glucopyranose anomers and epimers revealed the influence of the stereochemistry on relative acidity.

Initial experiments with base-activated partially methylated methyl α -D-glycopyranosides and permethylated glycosyl donor show that deprotonation leads to more distinct reactivity differences of the competing hydroxyl groups and unique enrichments of regioisomers.

Surprisingly, the applied glycosylation methodology gives rise to only β -glycopyranosides even in absence of a participating group at C-2. Elimination of HCl on the donor as side reaction based on basicity of the alcoholate ions affects the absolute and relative yield and suppresses substitution.

Furthermore some regularities concerning regioisomer distribution after base-promoted glycosylation were found. For activated and isolated hydroxyl groups the reactivity arrangement is:



The glycosylation results for acceptors with diol and triol structures strongly suggest intramolecular hydrogen bonding which is assumed to play a significant role in differentiation of hydroxyl group reactivities. The results of disaccharide distributions in base-activated glycosylation of partially protected acceptors suggest that in such compounds deprotonation does not occur completely. After deprotonation of one OH-group the negative charge can be delocalized via hydrogen-bond networks. Consequently diol and triol structures are preferentially deprotonated and more reactive than isolated hydroxyl groups. If a 4,6-diol-structure is present, glycosylation occurs mainly at position 6. In a 2,3-diol-structure the β , 1-2-linked disaccharides are preferentially formed.

Finally the methyl protecting groups were systematically replaced by benzyl groups which may be removed under mild conditions by hydrogenolysis. Thus, the base-promoted glycosylation methodology used on partially protected acceptors might be an alternative access to di- and oligosaccharides.

Striking examples for stereo- and regioselective glycosylation on sugar acceptors exhibiting three unprotected hydroxyl groups were presented. Moreover the influence of the stereochemistry on the reactivity of glycopyranosyl donors could be revealed.

Further elaborations of the base-promoted glycosylation methodology for a synthetic scope implying stereochemistry of the OH-groups, influence of protective groups, base promotor and the use of unprotected glycosides as acceptors will be a promising task.

6. Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Arbeitsmethoden

Absolute Lösungsmittel wurden unter der entsprechenden Qualitätsbezeichnung von den Firmen Fluka oder Sigma-Aldrich bezogen. Falls erforderlich, wurden Reaktionen mittels Schlenck-Technik mit Argon als Schutzgas durchgeführt.

Alle Reaktionen wurden dünnschichtchromatographisch auf Kieselgelfolie verfolgt (DC-Alufolien, Kieselgel 60 F₂₅₄, Merck). Die Detektion erfolgte zunächst durch UV-Absorption, falls die Verbindung absorbierende Gruppen im UV-Bereich enthielt, und anschließend durch Besprühen mit 10%iger ethanolischer Schwefelsäure und Wärmebehandlung.

Die Reaktionen wurden beendet, sobald das Edukt dünnschichtchromatographisch nicht bzw. nur schwach detektierbar war oder wenn sich das Verhältnis von Edukt und Produkt nach mehrmals durchgeführten dünnschichtchromatographischen Kontrollen nicht mehr veränderte.

Reaktionsprodukte bzw. Produktgemische wurden säulenchromatographisch nach dem Flash-Verfahren an Kieselgel 60 (Korngröße 0.040 – 0.063 mm, 230 – 400 mesh, Merck/Fluka) gereinigt bzw. getrennt.

¹H- und ¹³C-NMR – Spektren wurden mit den Bruker Spektrometern AMX-400, AV-400, AV-2400 (400 MHz für ¹H, 101 MHz für ¹³C) und DRX-500 (500 MHz für ¹H, 125 MHz für ¹³C) aufgenommen. Die genaue Zuordnung der Signale erfolgte mit Hilfe von H,H-COSY-, HSQC- und – falls erforderlich – HMQC-Spektren. Die Spektren wurden auf das Lösungsmittelsignal, in der die zu vermessende Substanz gelöst und vermessen wurde, kalibriert (CDCl₃: ¹H bei 7.27 ppm, ¹³C bei 77.00 ppm; DMSO-d₆: ¹H bei 2.50 ppm, ¹³C bei 39.51 ppm; MeOD-d₄: ¹H bei 3.31 ppm, ¹³C bei 49.15 ppm)¹⁰⁶. Die Spektren wurden nach 1. Ordnung ausgewertet.

Optische Drehwerte wurden am Krüss Optronic P8000 Polarimeter bei 20 – 25 °C und bei einer Wellenlänge von 589 nm (Na-D-Linie) vermessen. Die Küvettenlänge betrug 1 dm.

Schmelzpunkte wurden mit einem Apotec[®] Schmelzpunktbestimmer ermittelt.

MALDI-TOF-Massenspektren wurden mit einem Bruker Biflex III (positive reflector mode, N₂-Laser, 337 nm) gemessen. Als Matrix wurden 2,5-Dihydroxybenzoesäure (DHB) oder 1,8,9-Anthracenriol verwendet.

FAB-MS wurden am VG/70-250 F Spektrometer der Firma VG Analytical (Xenon FAB-Kanone, Matrix: *m*-Nitrobenzylalkohol) aufgenommen.

ESI-MS wurden an einem Thermo Finnigan MAT 95XL Massenpektrometer der Firma Finnigan aufgenommen.

Optische Dichten wurden an einem Varian Cary[®] 50 Bio UV-Vis Spektrophotometer gemessen.

6.2 Allgemeine Arbeitsvorschriften

AAV 1a: Methylierung bzw. Benzylierung von Hydroxygruppen

1 mmol des Eduktes wurde in 10 mL abs. DMF gelöst und auf 0 °C gekühlt. Zu der Lösung wurde NaH (2 – 2.5 Äquivalente pro Hydroxygruppe) als 60%ige Suspension in Paraffin portionsweise dazugegeben und eine Stunde bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde mit Methyljodid bzw. Benzylbromid (2 – 2.5 Äquivalente pro Hydroxygruppe) versetzt, das Reaktionsgemisch wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 12 – 18 h gerührt. Nach DC-Kontrolle wurde durch Zugabe von 5 mL Methanol die Reaktion beendet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Wasser und DCM aufgenommen und die wässrige Phase noch zweimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, eingengt und das Produkt säulenchromatographisch an Kieselgel mit einem PE/EE Gradienten gereinigt, wobei zunächst nur PE als Elutionsmittel zur Abtrennung der Paraffins eingesetzt wurde.

AAV 1b: Permethylierung bzw. Perbenzylierung von Methylglycosiden

Das Methylglycosid (1 mmol) wurde in 5 mL abs. DMF gelöst und bei 0 °C portionsweise mit NaH (1.25 – 1.5 Äquivalente pro Hydroxygruppe) als 60%ige Suspension in Paraffin versetzt. Es wurde ca. 1 h gerührt. Anschließend wurde Methyljodid bzw. Benzylbromid (1.25 – 1.5 Äquivalente pro Hydroxygruppe) tropfenweise dazugegeben, das Reaktionsgemisch wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 12 – 18 h gerührt. Danach wurde die Reaktion mit 5 mL Methanol beendet und die Lösung eingengt. Der Rückstand wurde in Wasser und DCM aufgenommen, die wässrige Phase noch zweimal mit DCM extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingengt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel wie in AAV 1a beschrieben gereinigt.

AAV 2: Tritylierung

Das Edukt (1 mmol) und Chlortriphenylmethan (1.1 Äquivalente) wurden in 3 mL abs. Pyridin gelöst und mit einer Spatelspitze (ca. 20 mg) DMAP versetzt. Die Reaktionslösung wurde 72 h bei 60 °C gerührt. Die Reaktion wurde dünnschichtchromatographisch auf Vollständigkeit überprüft. Pyridin wurde anschließend destillativ (Codestillation mit Toluol) entfernt und das Produkt säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, PE/EE Gradient).

AAV 3a: Saure Acetalspaltung der Benzylidenschutzgruppen

Die Verbindung (1 mmol) wurde in 10 mL dest. Methanol und 0.5 mL H₂O gelöst bzw. suspendiert und mit 1 mL 1N HCl versetzt. Es wurde 3 Stunden unter Rückfluss oder bei Raumtemperatur 24 – 48 h gerührt. Nach beendeter Reaktion (DC – Kontrolle) wurde mit gesättigter NaHCO₃ – Lösung neutralisiert, das Reaktionsgemisch eingengt, zweimal mit Toluol codestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, PE/EE Gradient).

AAV 3b: Saure Acetalspaltung der permethylierten Methylglycoside

1 mmol des permethylierten Methylglycosids wurde in 6 mL 0.5 molarer HCl gelöst und 48 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit gesättigter NaHCO₃ – Lösung neutralisiert und eingengt. Der Rückstand wurde in Chloroform aufgenommen und mit Aktivkohle versetzt, über Celite[®] filtriert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Es folgte die säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (PE/EE Gradient).

AAV 3c: Saure Acetalspaltung der perbenzylierten Methylglycoside

1 mmol des perbenzylierten Methylglycosids wurde in 10 mL Eisessig gelöst, mit 5 mL 1 N Schwefelsäure versetzt und 48 h bei 100 °C gerührt. Danach wurde die Reaktionslösung auf Eiswasser gegeben und 15 Minuten gerührt. Es wurde dreimal mit DCM extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter NaHCO₃ – Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (PE/EE Gradient).

AAV 4: Chlorierung

Die 1-OH freie Verbindung (1 mmol) wurde in 3 mL abs. DCM gelöst und mit 0.3 Äquivalenten abs. DMF versetzt. Dazu wurden 2.6 Äquivalente Oxalylechlorid, in 3 mL abs. DCM gelöst, tropfenweise dazugegeben. Es wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde eingeeengt und in einem Gemisch aus Petrolether und Ethylacetat 1:1 aufgenommen. Es folgte eine Säulenfiltration an Kieselgel mit PE/EE 1:1 als Laufmittel.

AAV 5: Bromierung

Unter Argonatmosphäre wurde 1 mmol der 1-OH freien Verbindung in 10 mL abs. Dichlormethan gelöst und mit 1.25 Äquivalenten Oxalylbromid versetzt. Es wurde 2.5 Stunden bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit 40 mL DCM verdünnt und über Celite[®] und Aktivkohle zügig filtriert und anschließend eingeeengt.

AAV 6: De-O-benzilylierung

1 mmol der Verbindung wurde in 20 mL dest. Methanol gelöst, mit 30 mg Pd(10%)/C - Katalysator versetzt und unter einer Wasserstoffatmosphäre bei Normaldruck und Raumtemperatur 1 – 4 Tage gerührt. Dabei wurde die Luft im Kolben durch Anlegen eines Vakuums so weit wie möglich entfernt und mit Wasserstoff aus einem Ballon geflutet. Der Vorgang wurde noch einmal wiederholt. Nach beendeter Reaktion wurde der Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Gegebenenfalls erfolgte eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (PE/EE Gradient).

AAV 7a: Reduktive Öffnung nach Garegg⁷¹ mit F₃CSO₃H

Die benzylidengeschützte Verbindung (1 mmol) wurde mit 7 Äquivalenten NaCNBH₃ in 15 mL abs. THF gelöst und auf 0 °C gekühlt. Dazu wurden tropfenweise 7 Äquivalente Trifluormethansulfonsäure gegeben und 15 Minuten bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf Eiswasser gegeben und mit DCM versetzt. Die wässrige Phase wurde einmal mit DCM extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter

NaHCO₃ – Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, über Celite filtriert und eingengt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, PE/EE Gradient).

AAV 7b: Reduktive Öffnung nach Garegg⁷¹ mit 4 N HCl in Dioxan

Die benzylidengeschützte Verbindung wurde mit 7 Äquivalenten NaCNBH₃ und ca. 5 - 10 mg Methylorange in abs. THF gelöst und auf 0 °C gekühlt. Dazu wurde tropfenweise 4 N HCl in Dioxan gegeben, bis ein Farbumschlag von orange nach rosa zu beobachten war. Anschließend wurde zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung und Reinigung des Produktes erfolgte analog zur AAV 7a.

AAV 8: Reduktive Öffnung nach Lipták⁷² mit LiAlH₄/AlCl₃

Das Edukt (1 mmol) wurde in je 7 mL abs. Diethylether und abs. Dichlormethan (1:1 v/v) gelöst. Dazu wurden 7 Äquivalente Lithiumaluminiumhydrid suspendiert und das Gemisch auf 50 °C erhitzt. Unter Rückfluss wurden dann 4.5 Äquivalente Aluminiumchlorid, gelöst in 20 mL Diethylether, langsam zutropft. Nach zweistündigem Rühren unter Rückfluss (50 °C) wurde die Reaktion mit 200 mL Et₂O, 20 mL Ethylacetat und 30 mL Wasser abgebrochen. Die wässrige Phase wurde noch zweimal mit Et₂O extrahiert und die vereinigten organischen Phasen zweimal mit Wasser und anschließend mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknung über Na₂SO₄ wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, PE/EE Gradient).

AAV 9: Detritylierung

1 mmol der tritylgeschützten Verbindung wurde in 2 mL 90%iger Trifluoressigsäure gelöst. Nach fünf Minuten wurde der Reaktionsverlauf dünnschichtchromatographisch auf Vollständigkeit geprüft und durch Zugabe von DCM beendet. Die organische Phase wurde zweimal mit je 20 mL gesättigter NaHCO₃ – Lösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, eingengt und säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, PE/EE Gradient).

AAV 10a: Basische Glycosylierung

Unter Argonatmosphäre wurden 0.1 mmol des Akzeptors in 4 mL abs. DMF gelöst und mit ^tBuOK oder NaH als 60%ige Suspension in Paraffin versetzt (1.0 – 1.5 Äquivalente pro Hydroxygruppe). Es wurde 50 – 60 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde der Donor (1.0 – 1.5 Äquivalente pro Hydroxygruppe), in 4 mL abs. DMF gelöst, tropfenweise dazugegeben und 4 – 90 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde mit 2 mL Methanol versetzt, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel zunächst mit PE/EE, dann mit EE und ggf. mit EE/MeOH als Laufmittel gereinigt.

AAV 10b: Basische Glycosylierung mit anschließender Acetylierung

Unter Argonatmosphäre wurden 0.1 mmol des Akzeptors in 2 – 4 mL abs. DMF gelöst und mit ^tBuOK oder NaH als 60%ige Suspension in Paraffin versetzt (1.0 – 1.5 Äquivalente pro Hydroxygruppe). Es wurde 50 – 60 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde der Donor (1.0 – 1.5 Äquivalente pro Hydroxygruppe), in 2 – 4 mL abs. DMF gelöst, tropfenweise dazugegeben und 2 – 140 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde mit Methanol versetzt, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in 10 – 20 mL Pyridin/Essigsäureanhydrid (2:1 v/v) aufgenommen und 18 – 24 h gerührt. Nach DC-Kontrolle wurde eingeeengt und zweimal mit Toluol codestilliert. Danach erfolgte die säulenchromatographische Reinigung wie in AAV 10a beschrieben.

6.3 Spezielle Arbeitsvorschriften (Monosaccharidderivate)

Verbindungen **16**^{69,77}, **17**^{76,77}, **18**^{76,77}, **19**^{76,77}, **64**^{77,107}, **65**⁷⁷, **73**^{69,108}, **81**^{31,109}, **82**¹¹⁰, **84**¹¹¹, **85**⁷⁶, **88**⁶⁹, **89**^{76,77}, **108**¹¹², **109**⁸¹, **110**⁸³, **111**⁶², **112**⁸⁴ und **115**¹¹² wurden nach den in der zitierten Literatur enthaltenen Vorschriften dargestellt.

Methyl-3,4,6-tri-*O*-methyl- α -D-glucopyranosid (**20**)

AAV 6:

1.12 g (3.44 mmol) **40**, 110 mg Pd(10%)/C, 50 mL dest. MeOH.

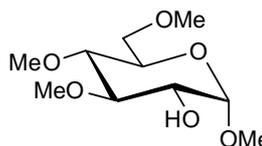
Ausbeute: 720 mg (3.05 mmol, 89%)

farbloser Sirup

C₁₀H₂₀O₆ (236.26 g/mol)

R_f = 0.10 (PE/EE 2:1, v/v)

$[\alpha]_D^{23} = +179.0^\circ$ (c = 0.92, CHCl₃)



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 4.75 (d, 1H, H-1), 3.61-3.57 (m, 4H, H-5, H-6, H-2), 3.35 (dd, 1H, H-3), 3.19 (dd, 1H, H-4), 3.65, 3.52, 3.41, 3.40 (s, je 3H, OCH₃) ppm; $J_{1,2} = 4.0$, $J_{3,4} = 9.1$, $J_{4,5} = 9.1$ Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 99.3 (C-1), 84.4 (C-3), 79.3 (C-4), 72.3 (C-2), 70.9 (C-6), 70.2 (C-5), 60.8, 60.2, 59.1, 55.2 (OCH₃) ppm.

Methyl-2,4,6-tri-*O*-methyl- α -D-glucopyranosid (**21**)

AAV 6:

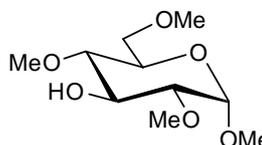
1.44 g (4.41 mmol) **42**, 117 mg Pd(10%)/C, 50 mL dest. MeOH.

Ausbeute: 1.04 g (4.40 mmol, 99%)

farbloser Sirup

C₁₀H₂₀O₆ (236.26 g/mol)

R_f = 0.17 (EE)



$$[\alpha]_D^{23} = + 165.3^\circ \text{ (c = 0.19, CHCl}_3\text{)}$$

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 4.89 (d, 1H, H-1), 3.91 (dd, 1H, H-3), 3.64 – 3.58 (m, 3H, H-5, H-6), 3.26 (dd, 1H, H-4), 3.21 (dd, 1H, H-2), 3.57, 3.49, 3.43, 3.41 (s, je 3H, OCH₃) ppm; $J_{1,2} = 3.5$, $J_{2,3} = 9.4$, $J_{3,4} = 9.2$ Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 96.8 (C-1), 81.3 (C-2), 79.1 (C-4), 73.1 (C-3), 71.1 (C-6), 69.6 (C-5), 60.5, 59.2, 58.4, 55.2 (OCH₃) ppm.

Methyl-2,3,6-tri-*O*-methyl- α -D-glucopyranosid (22)

AAV 6:

937 mg (2.87 mmol) **38**, 220 mg Pd(10%)/C, 50 mL dest. MeOH.

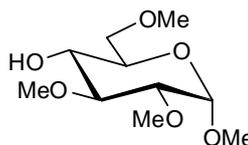
Ausbeute: 672 mg (2.84 mmol, 99%)

farbloser Sirup

C₁₀H₂₀O₆ (236.26 g/mol)

R_f = 0.05 (PE/EE 2:1, v/v)

$$[\alpha]_D^{23} = + 129.0^\circ \text{ (c = 0.2, MeOH), Lit.}^{113}: [\alpha]_D = + 149.0^\circ \text{ (MeOH)}$$



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 4.86 (d, 1H, H-1), 3.71 (ddd, 1H, H-5), 3.67 – 3.60 (m, 2H, H-6), 3.52 (dd, 1H, H-4), 3.46 (dd, 1H, H-3), 3.26 (dd, 1H, H-2), 3.64, 3.50, 3.44, 3.42 (s, je 3H, OCH₃) ppm; $J_{1,2} = 3.6$, $J_{2,3} = 9.4$, $J_{3,4} = 9.4$, $J_{4,5} = 9.2$, $J_{5,6a} = 4.1$, $J_{5,6b} = 3.6$, $J_{6a,6b} = 10.2$ Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 97.6 (C-1), 82.8 (C-3), 81.7 (C-2), 72.0 (C-6), 70.6 (C-4), 69.6 (C-5), 61.2, 59.4, 58.5, 55.2 (OCH₃) ppm.

Methyl-2,3,4-tri-*O*-methyl- α -D-glucopyranosid (23)

3.66 g (7.64 mmol) **44** wurden mit einer 5%igen Trifluoressigsäurelösung in Chloroform chromatographisch entschützt und gereinigt.⁶⁷

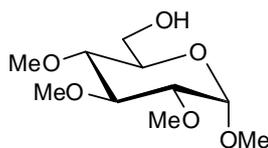
Ausbeute: 390 mg (1.65 mmol, 22%)

farbloses Öl

C₁₀H₂₀O₆ (236.26 g/mol)

R_f = 0.16 (EE)

$[\alpha]_D^{23} = +158.0^\circ$ (c = 0.26, CHCl₃)



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 4.80 (d, 1H, H-1), 3.83 (dd, 1H, H-6a), 3.74 (dd, 1H, H-6b), 3.56 – 3.50 (m, 2H, H-3, H-5), 3.21 – 3.12 (m, 2H, H-2, H-4), 3.63, 3.56, 3.52, 3.40 (s, je 3H, OCH₃) ppm; $J_{1,2} = 3.5$, $J_{5,6a} = 2.1$, $J_{5,6b} = 4.2$, $J_{6a,6b} = 11.7$ Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 97.5 (C-1), 83.4 (C-3), 81.8 (C-2), 79.7 (C-4), 70.5 (C-5), 62.0 (C-6), 60.9, 60.6, 59.0, 55.2 (OCH₃) ppm.

Methyl-3,6-di-O-methyl-α-D-glucopyranosid (24)

AAV 6:

2.26 g (5.63 mmol) **50**, 204 mg Pd(10%)/C, 40 mL dest. MeOH.

Ausbeute: 1.12 g (5.02 mmol, 89%)

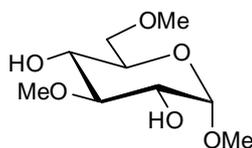
farbloser Feststoff

C₉H₁₈O₆ (222.24 g/mol)

R_f = 0.15 (EE)

$[\alpha]_D^{23} = +127.9^\circ$ (c = 0.2, CHCl₃)

Smp.: 68 – 70 °C



¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ = 4.76 (d, 1H, H-1), 3.74 – 3.70 (m, 1H, H-5), 3.68 (s, 3H, OCH₃), 3.67 – 3.58 (m, 3H, H-6, H-2), 3.54 (dd, 1H, H-4), 3.45, 3.42 (s, je 3H, OCH₃), 3.35 (dd, 1H, H-3) ppm; $J_{1,2} = 3.8$, $J_{2,3} = 9.3$, $J_{3,4} = 9.2$, $J_{4,5} = 9.2$ Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz) δ = 99.6 (C-1), 84.2 (C-3), 72.4 (C-2), 72.2 (C-6), 70.7 (C-4), 69.8 (C-5), 60.8, 59.5, 55.4 (OCH₃) ppm.

Methyl-3,4-di-O-methyl- α -D-glucopyranosid (25)

AAV 6:

1.33 g (3.30 mmol) **52**, 149 mg Pd(10%)/C, 30 mL dest. MeOH.

Ausbeute: 720 mg (3.25 mmol, 99%)

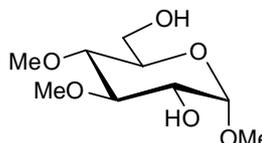
farbloser Feststoff

C₉H₁₈O₆ (222.24 g/mol)

R_f = 0.19 (EE)

$[\alpha]_D^{23} = +166.0^\circ$ (c = 0.2, CHCl₃), Lit.¹¹⁸: $[\alpha]_D^{25} = +176.6^\circ$ (0.48, CHCl₃)

Smp.: 53 °C



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 4.74 (d, 1H, H-1), 3.87 – 3.81 (m, 1H, H-6a), 3.73 – 3.71 (m, 1H, H-6b), 3.61 – 3.50 (m, 2H, H-2, H-5), 3.38 (dd, 1H, H-3), 3.17 (dd, 1H, H-4), 3.66, 3.56, 3.42 (s, je 3H, OCH₃) ppm; $J_{1,2} = 3.8$, $J_{2,3} = 9.3$, $J_{3,4} = 8.8$, $J_{4,5} = 9.0$ Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 99.3 (C-1), 84.3 (C-3) 79.5 (C-4), 72.5 (C-2) 71.0 (C-5) 61.8 (C-6), 60.9, 60.4, 55.3 (OCH₃) ppm.

Methyl-2,4-di-O-methyl- α -D-glucopyranosid (26)

AAV 6:

2.08 g (5.17 mmol) **54**, 250 mg Pd(10%)/C, 50 mL dest. MeOH.

Ausbeute: 1.13 g (5.06 mmol, 98%)

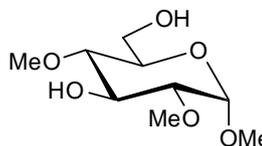
farbloser Feststoff

C₉H₁₈O₆ (222.24 g/mol)

R_f = 0.16 (EE)

$[\alpha]_D^{23} = +156.2^\circ$ (c = 0.83, CHCl₃)

Smp.: 78 °C



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 4.87 (d, 1H, H-1), 3.94 (dd, 1H, H-3), 3.85 (dd, 1H, H-6a), 3.76 (dd, 1H, H-6b), 3.61 – 3.55 (m, 1H, H-5), 3.22 (dd, 1H, H-4), 3.16 (dd, 1H, H-2), 3.60, 3.51, 3.41 (s, je 3H, OCH₃) ppm; $J_{1,2} = 3.4$, $J_{2,3} = 9.2$, $J_{3,4} = 9.2$, $J_{4,5} = 9.6$, $J_{5,6a} = 2.9$, $J_{5,6b} = 4.0$, $J_{6a,6b} = 11.8$ Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 96.7 (C-1), 81.4 (C-2), 79.3 (C-4), 73.1 (C-3), 70.4 (C-5), 62.0 (C-6), 60.6, 58.5, 55.3 (OCH₃) ppm.

Methyl-4,6-di-O-methyl-α-D-glucopyranosid (27)

AAV 6:

1.33 g (3.30 mmol) **59**, 111 mg Pd(10%)/C, 50 mL dest. MeOH.

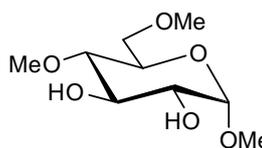
Ausbeute: 704 mg (3.17 mmol, 96%)

farbloser Sirup

C₉H₁₈O₆ (222.24 g/mol)

R_f = 0.04 (PE/EE 1:1, v/v)

$[\alpha]_D^{23} = +152.0^\circ$ (c = 1.0, CHCl₃), Lit.¹¹³: $[\alpha]_D = +157^\circ$ (CHCl₃)



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 4.79 (d, 1H, H-1), 3.75 (dd, 1H, H-3), 3.64 – 3.58 (m, 3H, H-5, H-6), 3.55 (dd, 1H, H-2), 3.26 – 3.19 (dd, 1H, H-4), 3.57, 3.43, 3.42 (s, je 3H, OCH₃) ppm; $J_{1,2} = 3.8$, $J_{2,3} = 9.4$, $J_{3,4} = 9.2$, $J_{4,5} = 9.2$ Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 99.1 (C-1), 79.0 (C-4), 75.0 (C-3), 72.5 (C-2), 71.0 (C-6), 70.0 (C-5), 60.6, 59.2, 55.4 (OCH₃) ppm.

Methyl-2,6-di-O-methyl-α-D-glucopyranosid (28)

AAV 6:

820 mg (2.04 mmol) **57**, 200 mg Pd(10%)/C, 40 mL dest. MeOH.

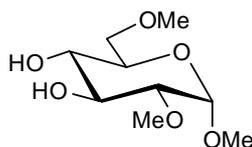
Ausbeute: 453 mg (2.04 mmol, quant.)

farbloses Öl

C₉H₁₈O₆ (222.24 g/mol)

R_f = 0.18 (PE/EE 1:1, v/v)

$[\alpha]_D^{23} = +149.7^\circ$ (c = 1.0, CHCl₃)



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 4.91 (d, 1H, H-1), 3.86 (dd, 1H, H-3), 3.73 – 3.61 (m, 3H, H-5, H-6a, H-6b), 3.61 – 3.56 (m, 1H, H-4), 3.21 (dd, 1H, H-2), 3.50, 3.44, 3.44 (s, je 3H, OCH₃) ppm; J_{1,2} = 3.3, J_{2,3} = 9.7, J_{3,4} = 9.2 Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 96.9 (C-1), 80.9 (C-2), 73.0 (C-3), 72.0 (C-6), 70.9 (C-4), 69.5 (C-5), 59.5, 58.3, 55.3 (OCH₃).

Methyl-2,3-di-O-methyl-α-D-glucopyranosid (29)

AAV 3a:

2.00 g (6.44 mmol) **34**, 40 mL dest. MeOH, 4 mL H₂O, 1 mL 1 N HCl.

Ausbeute: 1.40 g (6.32 mmol, 98%)

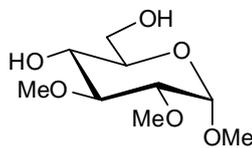
farbloser Feststoff

C₉H₁₈O₆ (222.24 g/mol)

R_f = 0.12 (EE)

$[\alpha]_D^{23} = +146.4^\circ$ (c = 1.0, H₂O), Lit.¹¹³: $[\alpha]_D = +143^\circ$ (H₂O)

Smp.: 83 – 85 °C, Lit.¹¹³: Smp.: 83 – 85 °C



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 4.85 (d, 1H, H-1), 3.86 (dd, 1H, H-6a), 3.81 (dd, 1H, H-6b), 3.70 – 3.61 (m, 1H, H-5), 3.55-3.44 (m, 2H, H-3, H-4), 3.23 (dd, 1H, H-2), 3.64, 3.50, 3.44 (s, je 3H, OCH₃) ppm; J_{1,2} = 3.6, J_{2,3} = 9.4, J_{5,6a} = 3.6, J_{5,6b} = 4.2, J_{6a,6b} = 12.0 Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 97.6 (C-1), 82.7 (C-3), 82.0 (C-2), 70.7 (C-5), 70.6 (C-4), 62.6 (C-6), 61.2, 58.5, 55.3 (OCH₃) ppm.

Methyl-4-O-methyl- α -D-glucopyranosid (30)

AAV 6:

631 mg (1.32 mmol) **61**, 202 mg Pd(10%)/C, 50 mL dest. MeOH.

Ausbeute: 209 mg (0.989 mmol, 75%)

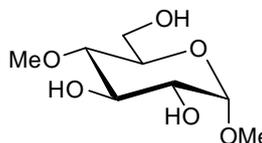
farbloser Feststoff

C₈H₁₆O₆ (208.21 g/mol)

R_f = 0.06 (EE)

$[\alpha]_D^{23} = +197.3^\circ$ (c = 0.48, EtOH), Lit.¹¹⁴: $[\alpha]_D^{23} = +191^\circ$ (EtOH)

Smp.: 97 °C, Lit.¹¹⁴: Smp.: 98 °C



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 4.75 (d, 1H, H-1), 3.86 (dd, 1H, H-6a), 3.85 (dd, 1H, H-6b), 3.78 (dd, 1H, H-3), 3.76 (dd, 1H, H-6b), 3.59, 3.42 (s, je 3H, OCH₃), 3.58 – 3.54 (m, 1H, H-5), 3.50 (dd, 1H, H-2), 3.18 (dd, 1H, H-4) ppm; $J_{1,2} = 4.1$, $J_{2,3} = 9.5$, $J_{3,4} = 9.1$, $J_{4,5} = 9.5$, $J_{5,6a} = 2.8$, $J_{5,6b} = 4.6$, $J_{6a,6b} = 12.1$ Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 99.0 (C-1), 79.2 (C-4), 74.8 (C-3), 72.7 (C-2), 70.8 (C-5), 61.9 (C-6), 60.7, 55.4 (OCH₃) ppm.

Methyl-3-O-methyl- α -D-glucopyranosid (31)

AAV 3a:

1.35 g (4.56 mmol) **64**, 30 mL dest. MeOH, 2 mL H₂O, 1 mL 1 N HCl.

Ausbeute: 876 mg (4.21 mmol, 92%)

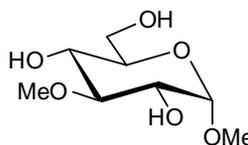
farbloser Feststoff

C₈H₁₆O₆ (208.21 g/mol)

R_f = 0.18 (DCM/MeOH 9:1, v/v)

$[\alpha]_D^{23} = +146.0^\circ$ (c = 0.5, CHCl₃)

Smp.: 79 °C



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 4.74 (d, 1H, H-1), 3.87 (dd, 1H, H-6a), 3.81 (dd, 1H, H-6b), 3.69 – 3.62 (m, 1H, H-5), 3.62 – 3.55 (m, 1H, H-2), 3.52 (dd, 1H, H-4), 3.34 (dd, 1H, H-3), 3.68, 3.44 (s, je 3H, OCH₃) ppm; $J_{1,2} = 3.8$, $J_{2,3} = 9.2$, $J_{3,4} = 9.2$, $J_{4,5} = 9.5$, $J_{5,6a} = 3.8$, $J_{5,6b} = 4.6$, $J_{6a,6b} = 11.7$ Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 99.6 (C-1), 84.2 (C-3), 72.8 (C-2), 70.9 (C-5), 70.2 (C-4), 62.5 (C-6), 60.9, 55.4 (OCH₃) ppm.

Methyl-6-O-methyl-α-D-glucopyranosid (32)

AAV 6:

1.14 mg (2.38 mmol) **63**, 110 mg Pd(10%)/C, 50 mL dest. MeOH.

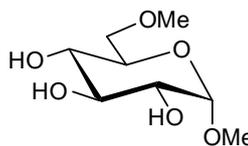
Ausbeute: 470 mg (2.26 mmol, 95%)

farbloser Sirup

C₈H₁₆O₆ (208.21 g/mol)

R_f = 0.07 (EE)

$[\alpha]_D^{23} = +145.5^\circ$ (c = 0.2, H₂O), Lit.¹¹³: $[\alpha]_D = +128^\circ$ (H₂O)



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 4.78 (d, 1H, H-1), 3.75 (dd, 1H, H-3), 3.70 – 3.60 (m, 3H, H-5, H-6), 3.57 – 3.49 (m, 2H, H-2, H-4), 3.43, 3.42 (s, je 3H, OCH₃) ppm; $J_{1,2} = 3.6$, $J_{2,3} = 9.2$, $J_{3,4} = 9.2$ Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 99.5 (C-1), 75.1 (C-3), 72.5 (C-2), 72.4 (C-6), 71.3 (C-4), 69.9 (C-5), 59.7, 55.6 (OCH₃) ppm.

Methyl-2-O-methyl-α-D-glucopyranosid (33)

AAV 3a:

1.07 g (3.61 mmol) **65**, 30 mL dest. MeOH, 2 mL H₂O, 1 mL 1 N HCl.

Ausbeute: 712 mg (3.42 mmol, 95%)

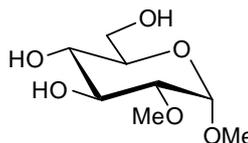
farbloser Feststoff

$C_8H_{16}O_6$ (208.21 g/mol)

$R_f = 0.15$ (DCM/MeOH 9:1, v/v)

$[\alpha]_D^{23} = +139.0^\circ$ (c = 0.2, H_2O). Lit.¹¹³: $[\alpha]_D = +155^\circ$ (H_2O)

Smp.: 144 – 145 °C, Lit.¹¹³: 147 – 148 °C



1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 4.91$ (d, 1H, H-1), 3.91 – 3.80 (m, 3H, H-3, H-6), 3.69 - 3.56 (m, 2H, H-5, H-4), 3.17 (dd, 1H, H-2), 3.50, 3.44 (s, je 3H, OCH_3) ppm; $J_{1,2} = 3.5$, $J_{2,3} = 9.7$ Hz.

^{13}C -NMR (101 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 96.9$ (C-1), 81.1 (C-2), 73.0 (C-3), 70.8 (C-4), 70.7 (C-5), 62.5 (C-6), 58.3, 55.3 (OCH_3) ppm.

In Tab. 9 und Tab. 10 sind die 1H - und ^{13}C -NMR-Daten aller partiell methylierten Methyl- α -D-glucopyranoside **20** – **33** in $CDCl_3$ zusammengefasst. Rot hervorgehoben sind die Positionen im Zucker, an denen die Hydroxygruppe(n) nicht methyliert vorliegt(en). Folglich bewirkt die Methylierung der Hydroxygruppe in allen Fällen eine Hochfeldverschiebung der entsprechenden Protonen H-1 bis H-6 und eine Tieffeldverschiebung der C-Signale.

Tab. 9 $^1\text{H-NMR}$ -Daten aller partiell methylierter Methyl- α -D-glucopyranoside 20 – 33 (Bei Multipletts ist die Mitte des Signalbereichs angegeben).

Verbindung	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6a	H-6b	Me-1	Me-2	Me-3	Me-4	Me-6
20	2-OH	4.75	3.59	3.35	3.19	3.59	3.59	3.40		3.65	3.52	3.41
21	3-OH	4.89	3.21	3.91	3.26	3.61	3.61	3.41	3.50		3.57	3.42
22	4-OH	4.86	3.26	3.46	3.52	3.71	3.64	3.42	3.50	3.64		3.44
23	6-OH	4.80	3.18	3.53	3.15	3.53	3.83	3.74	3.40	3.52	3.63	3.56
24	2,4-(OH) ₂	4.76	3.61	3.35	3.54	3.72	3.64	3.42		3.68		3.45
25	2,6-(OH) ₂	4.74	3.58	3.38	3.17	3.54	3.84	3.72	3.42		3.66	3.56
26	3,6-(OH) ₂	4.87	3.16	3.94	3.22	3.58	3.85	3.76	3.41	3.51		3.60
27	2,3-(OH) ₂	4.79	3.55	3.75	3.22	3.61	3.61	3.42			3.57	3.43
28	3,4-(OH) ₂	4.91	3.21	3.86	3.59	3.65	3.65	3.44	3.50			3.44
29	4,6-(OH) ₂	4.85	3.23	3.50	3.47	3.65	3.86	3.81	3.44	3.50	3.64	
30	2,3,6-(OH) ₃	4.75	3.50	3.78	3.18	3.56	3.86	3.76	3.42			3.59
31	2,4,6-(OH) ₃	4.74	3.59	3.34	3.52	3.65	3.87	3.81	3.44		3.68	
32	2,3,4-(OH) ₃	4.78	3.55	3.75	3.52	3.65	3.65	3.42				3.43
33	3,4,6-(OH) ₃	4.91	3.17	3.85	3.62	3.62	3.85	3.85	3.44	3.50		

Tab. 10 $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten aller partiell methylierter Methyl- α -D-glucopyranoside 20 – 33.

Verbindung	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	Me-1	Me-2	Me-3	Me-4	Me-6	
20	2-OH	99.3	72.3	84.4	79.3	70.2	70.9	55.2		60.8	60.2	59.1
21	3-OH	96.8	81.3	73.1	79.1	69.6	71.1	55.2	58.4		60.4	59.2
22	4-OH	97.6	81.7	82.8	70.6	69.6	72.0	55.2	58.5	61.2		59.4
23	6-OH	97.5	81.8	83.4	79.7	70.5	62.0	55.2	59.0	60.9	60.6	
24	2,4-(OH) ₂	99.6	72.4	84.2	70.7	69.8	72.2	55.4		60.8		59.5
25	2,6-(OH) ₂	99.3	72.5	84.3	79.5	71.0	61.8	55.3		60.9	60.4	
26	3,6-(OH) ₂	96.7	81.4	73.1	79.3	70.4	62.0	55.3	58.5		60.6	
27	2,3-(OH) ₂	99.1	72.5	75.0	79.0	70.0	71.0	55.4			60.6	59.2
28	3,4-(OH) ₂	96.9	80.9	73.0	70.9	69.5	72.0	55.3	58.3			59.5
29	4,6-(OH) ₂	97.6	82.0	82.7	70.6	70.7	62.6	55.3	58.5	61.2		
30	2,3,6-(OH) ₃	99.0	72.7	74.8	79.2	70.8	61.9	55.4			60.7	
31	2,4,6-(OH) ₃	99.6	72.8	84.2	70.2	70.9	62.5	55.4		60.9		
32	2,3,4-(OH) ₃	99.5	72.5	75.1	71.3	69.9	72.4	55.6				59.7
33	3,4,6-(OH) ₃	96.9	81.1	73.0	70.8	70.7	62.5	55.3	58.3			

Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-di-*O*-methyl- α -D-glucopyranosid (34)

AAV 1a:

6.0 g (21 mmol) **16**, 3.8 g (96 mmol) NaH (60% in Paraffin), 6.0 mL (96 mmol) MeI, 50 mL abs. DMF.

Ausbeute: 6.29 g (20.3 mmol, 97%)

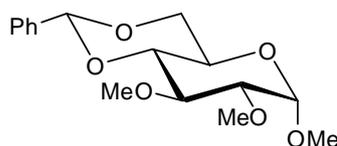
farbloser Feststoff

C₁₆H₂₂O₆ (310.34 g/mol)

R_f = 0.30 (PE/EE 1:1, v/v)

$[\alpha]_D^{23} = +95.1^\circ$ (c = 1.0, CHCl₃), Lit.¹¹⁵: $[\alpha]_D = +97.9^\circ$ (c = 1.5, Aceton)

Smp.: 123 – 124 °C, Lit.¹¹⁵: Smp.: 121 – 122 °C



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.53 - 7.49$ (m, 2H, H_{arom.}), 7.41-7.33 (m, 3H, H_{arom.}), 5.55 (s, 1H, PhCH=O), 4.87 (d, 1H, H-1), 4.30 (dd, 1H, H-6_{äq}), 3.83 (ddd, 1H, H-5), 3.74 (dd, 1H, H-6_{ax}), 3.70 (dd, 1H, H-3), 3.54 (dd, 1H, H-4), 3.31 (dd, 1H, H-2), 3.64, 3.56, 3.46 (s, je 3H, OCH₃) ppm; $J_{1,2} = 3.7$, $J_{2,3} = 9.2$, $J_{3,4} = 9.4$, $J_{4,5} = 9.4$, $J_{5,6\text{äq}} = 4.6$, $J_{5,6\text{ax}} = 10.2$, $J_{6\text{äq},6\text{ax}} = 9.9$ Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) $\delta = 137.3$ (C_{arom.}, quartär), 128.9, 128.2, 126.1 (CH_{arom.}), 101.4 (PhCH=O), 98.4 (C-1), 82.1 (C-4), 81.4 (C-2), 79.8 (C-3), 69.1 (C-6), 62.2 (C-5), 61.0, 59.3, 55.3 (OCH₃) ppm.

Methyl-2,3-di-*O*-methyl-6-*O*-triphenylmethyl- α -D-glucopyranosid (35)

AAV 2:

2.08 g (9.36 mmol) **29**, 2.65 g (9.51 mmol) Triphenylmethylchlorid, ca. 20 mg DMAP, 25 mL Pyridin.

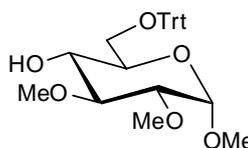
Ausbeute: 3.52 g (7.58 mmol, 81%)

farbloser Feststoff

C₂₈H₃₂O₆ (464.55 g/mol)

R_f = 0.14 (PE/EE 2:1, v/v)

$[\alpha]_D^{23} = +66.2^\circ$ (c = 1.0, CHCl₃), Lit.¹¹³: $[\alpha]_D = +66.4^\circ$ (CHCl₃)



Smp.: 174 °C, Lit.¹¹³: Smp.: 169 – 170 °C

MALDI-TOF-MS (DHB, positive mode): $m/z = 487.1 [M+Na]^+$

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.49 - 7.44$ (m, 6H, H_{arom.}), $7.34 - 7.21$ (m, 9H, H_{arom.}), 4.87 (d, 1H, H-1), 3.70 (ddd, 1H, H-5), 3.52 (ddd, 1H, H-4), 3.44 (dd, 1H, H-3), 3.39 (dd, 1H, H-6a), 3.35 (dd, 1H, H-6b), 3.25 (dd, 1H, H-2), 3.63, 3.51, 3.45 (s, je 3H, OCH₃), 2.52 (d, 1H, OH) ppm; $J_{1,2} = 3.6$, $J_{2,3} = 9.4$, $J_{3,4} = 8.9$, $J_{4,5} = 9.4$, $J_{5,6a} = 4.1$, $J_{5,6b} = 5.1$, $J_{6a,6b} = 9.9$, $J_{4,OH} = 2.3$ Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) $\delta = 143.8$ (C_{arom.}, quartär), 128.7, 127.9, 127.1 (CH_{arom.}), 97.3 (C-1), 87.0 (Ph₃C=O), 82.8 (C-3), 81.7 (C-2), 71.9 (C-4), 69.8 (C-5), 64.1 (C-6), 61.2, 58.6, 55.1 (OCH₃) ppm.

Methyl-4-O-benzyl-2,3-di-O-methyl-6-O-triphenylmethyl- α -D-glucopyranosid (36)

AAV 1a:

3.46 g (7.45 mmol) **35**, 653 mg (15.2 mmol) NaH (60% in Paraffin), 2.0 mL (17 mmol) BnBr, 40 mL abs. DMF.

Ausbeute: 3.84 g (6.93 mmol, 93%)

farbloser Feststoff

C₃₅H₃₈O₆ (554.67 g/mol)

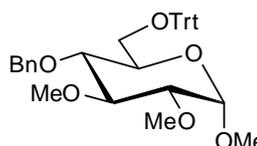
R_f = 0.13 (PE/EE 5:1, v/v)

$[\alpha]_D^{23} = +117.6^\circ$ (c = 0.5, CHCl₃)

Smp.: 57 °C

MALDI-TOF-MS (DHB, positive mode): $m/z = 577.4 [M+Na]^+$

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.52 - 7.47$ (m, 6H, H_{arom.}), $7.32 - 7.18$ (m, 12H, H_{arom.}), $6.97 - 6.92$ (m, 2H, H_{arom.}), 4.95 (d, 1H, H-1), 4.67 (d, 1H, OCH₂Ph-A), 4.30 (d, 1H, OCH₂Ph-A'), 3.77 (ddd, 1H, H-5), 3.60 (dd, 1H, H-3), 3.56 (dd, 1H, H-4), 3.50 (dd, 1H, H-6a), 3.34 (dd, 1H, H-2), 3.20 (dd, 1H, H-6b), 3.65, 3.59, 3.47 (s, je 3H, OCH₃) ppm; $J_{1,2} = 3.6$, $J_{2,3} = 9.2$, $J_{3,4} = 8.9$, $J_{4,5} = 9.4$, $J_{5,6a} = 1.8$, $J_{5,6b} = 4.8$, $J_{6a,6b} = 10.2$, $J_{OCH_2Ph-A,A'} = 10.4$ Hz.



$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ = 144.0, 138.1 ($\text{C}_{\text{arom.}}$, quartär), 128.8, 128.2, 128.1, 127.9, 127.8, 127.6, 126.9 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 97.3 (C-1), 86.3 (Ph_3CO), 83.9 (C-3), 82.2 (C-2), 78.2 (C-4), 74.9 ($\text{OCH}_2\text{Ph-A}$), 70.2 (C-5), 62.6 (C-6), 61.1, 59.0, 54.9 (OCH_3) ppm.

Methyl-4-*O*-benzyl-2,3-di-*O*-methyl- α -D-glucopyranosid (**37**)

AAV 9:

2.86 g (5.17 mmol) **36**, 15 mL Trifluoressigsäure (90%ig).

Ausbeute: 1.27 g (4.08 mmol, 79%)

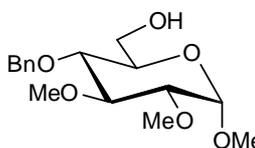
farbloser Feststoff

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6$ (312.36 g/mol)

R_f = 0.12 (PE/EE 1:1, v/v)

$[\alpha]_D^{23} = +151.8^\circ$ ($c = 0.5$, CHCl_3)

Smp.: 98 °C



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ = 7.40 – 7.28 (m, 5H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 4.89 (d, 1H, $\text{OCH}_2\text{Ph-A}$), 4.83 (d, 1H, H-1), 4.66 (d, 1H, $\text{OCH}_2\text{Ph-A}'$), 3.80 (dd, 1H, H-6a), 3.71 (dd, 1H, H-6b), 3.64 (dd, 1H, H-3), 3.63 (ddd, 1H, H-5), 3.44 (dd, 1H, H-4), 3.22 (dd, 1H, H-2), 3.66, 3.55, 3.41 (s, je 3H, OCH_3) ppm; $J_{1,2} = 3.6$, $J_{2,3} = 9.4$, $J_{3,4} = 9.1$, $J_{4,5} = 9.9$, $J_{5,6a} = 2.8$, $J_{5,6b} = 4.1$, $J_{6a,6b} = 11.8$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-A,A}'} = 11.1$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ = 138.2 ($\text{C}_{\text{arom.}}$, quartär), 128.5, 128.1, 127.9, ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 97.5 (C-1), 83.7 (C-3), 82.1 (C-2), 77.4 (C-4), 74.9 ($\text{OCH}_2\text{Ph-A}$), 70.6 (C-5), 61.9 (C-6), 61.1, 59.0, 55.1 (OCH_3) ppm.

Methyl-4-*O*-benzyl-2,3,6-tri-*O*-methyl- α -D-glucopyranosid (**38**)

AAV 1a:

1.27 g (4.08 mmol) **37**, 326 mg (8.16 mmol) NaH (60% in Paraffin), 0.51 mL (8.2 mmol) MeI
50 mL abs. DMF.

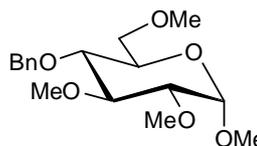
Ausbeute: 1.31 g (4.03 mmol, 98%)

farbloses Öl

C₁₇H₂₆O₆ (326.38 g/mol)

R_f = 0.34 (PE/EE 1:1, v/v)

$[\alpha]_D^{23} = +158.4^\circ$ (c = 0.5, CHCl₃)



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.40 – 7.28 (m, 5H, H_{arom.}), 4.87 (d, 1H, OCH₂Ph-A), 4.85 (d, 1H, H-1), 4.62 (d, 1H, OCH₂Ph-A'), 3.68 (ddd, 1H, H-5), 3.65 (s, 3H, OCH₃), 3.62 (dd, 1H, H-3), 3.62 (dd, 1H, H-6a), 3.56 (dd, 1H, H-6b), 3.51 (dd, 1H, H-4), 3.26 (dd, 1H, H-2), 3.53, 3.42, 3.37 (s, je 3H, OCH₃) ppm; $J_{1,2} = 3.6$, $J_{2,3} = 9.4$, $J_{3,4} = 8.9$, $J_{4,5} = 9.9$, $J_{5,6a} = 3.6$, $J_{5,6b} = 2.0$, $J_{6a,6b} = 10.4$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-A,A}'} = 11.1$ Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 138.4 (C_{arom.}, quartär), 128.4, 128.0, 127.7 (CH_{arom.}), 97.6 (C-1), 83.7 (C-3), 81.9 (C-2), 77.5 (C-4), 75.0 (OCH₂Ph-A), 70.9 (C-6), 69.8 (C-5), 61.1, 59.2, 59.0, 55.1 (OCH₃) ppm.

Methyl-2-O-benzyl-α-D-glucopyranosid (39)

AAV 3a:

1.49 g (4.03 mmol) **17**, 50 mL dest. MeOH, 4 mL H₂O, 1 mL 1 N HCl.

Ausbeute: 1.09 g (3.83 mmol, 95%)

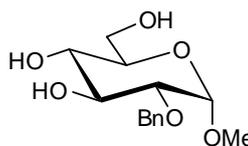
farbloser Feststoff

C₁₄H₂₀O₆ (284.31 g/mol)

R_f = 0.17 (EE)

$[\alpha]_D^{23} = +85.2^\circ$ (c = 1.0, CHCl₃), Lit.¹¹⁶: $[\alpha]_D^{23} = +86.8^\circ$ (c = 1.1, CHCl₃)

Smp.: 120 °C, Lit.¹¹⁶: 120 °C



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.38 – 7.29 (m, 5H, H_{arom.}), 4.70 (d, 1H, OCH₂Ph-A), 4.66 (d, 1H, OCH₂Ph-A'), 4.61 (d, 1H, H-1), 3.91 (dd, 1H, H-3), 3.84 (dd, 1H, H-6a), 3.79 (dd, 1H, H-6b), 3.62 (ddd, 1H, H-5), 3.55 (dd, 1H, H-4), 3.35 (s, 3H, OCH₃), 3.34 (dd, 1H, H-2) ppm; $J_{1,2} = 3.6$, $J_{2,3} = 9.7$, $J_{3,4} = 8.8$, $J_{4,5} = 9.7$, $J_{5,6a} = 3.6$, $J_{5,6b} = 4.1$, $J_{6a,6b} = 11.7$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-A,A}'} = 12.2$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 137.8$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$, quartär), 128.6, 128.2, 128.1 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 97.7 (C-1), 79.3 (C-2), 73.0 ($\text{OCH}_2\text{Ph-A}$), 72.9 (C-3), 70.6 (C-4), 70.6 (C-5), 62.3 (C-6), 55.3 (OCH_3) ppm.

Methyl-2-O-benzyl-3,4,6-tri-O-methyl- α -D-glucopyranosid (40)

AAV 1a:

1.06 g (3.73 mmol) **39**, 896 mg (22.4 mmol) NaH (60% in Paraffin), 1.4 mL (22 mmol) MeI, 40 mL abs. DMF.

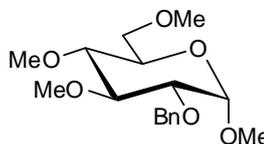
Ausbeute: 1.12 g (3.44 mmol, 92%)

hellgelbes Öl

$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_6$ (326.38 g/mol)

$R_f = 0.27$ (PE/EE 2:1, v/v)

$[\alpha]_D^{23} = +129.0^\circ$ (c = 0.84, CHCl_3)



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.39 - 7.25$ (m, 5H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 4.79 (d, 1H, $\text{OCH}_2\text{Ph-A}$), 4.63 (d, 1H, $\text{OCH}_2\text{Ph-A}'$), 4.55 (d, 1H, H-1), 3.60 – 3.52 (m, 4H, H-3, H-5, H-6), 3.39 (dd, 1H, H-2), 3.18 (dd, 1H, H-4), 3.67, 3.54, 3.40, 3.36 (s, je 3H, OCH_3) ppm; $J_{1,2} = 3.6$, $J_{2,3} = 9.7$, $J_{3,4} = 9.0$, $J_{4,5} = 8.8$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-A,A}'} = 12.2$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 138.3$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$, quartär), 128.4, 128.2, 127.8 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 98.3 (C-1), 83.6 (C-3), 79.4 (C-4), 79.4 (C-2), 73.3 ($\text{OCH}_2\text{Ph-A}$), 71.1 (C-6), 69.8 (C-5), 61.0, 60.4, 59.2, 55.2 (OCH_3) ppm.

Methyl-3-O-benzyl- α -D-glucopyranosid (41)

AAV 3a:

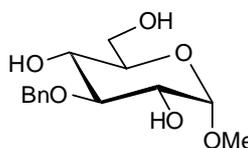
2.00 g (5.37 mmol) **18**, 50 mL dest. MeOH, 4 mL H_2O , 1 mL 1 N HCl.

Ausbeute: 1.40 g (4.92 mmol, 92%)

farbloser Feststoff

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_6$ (284.31 g/mol)

$R_f = 0.23$ (EE)



$[\alpha]_D^{23} = + 102.5^\circ$ (c = 0.2, CHCl₃), Lit.¹¹⁶: $[\alpha]_D^{23} = + 90.3^\circ$ (c = 0.66, CHCl₃)

Smp.: 94 °C, Lit.¹¹⁶: 89 – 91 °C

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.41 - 7.29$ (m, 5H, H_{arom.}), 5.03 (d, 1H, OCH₂Ph-A), 4.76 (d, 1H, H-1), 4.73 (d, 1H, OCH₂Ph-A'), 3.85 (dd, 1H, H-6a), 3.78 (dd, 1H, H-6b), 3.71 – 3.61 (m, 2H, H-2, H-5), 3.60 – 3.54 (m, 2H, H-3, H-4), 3.44 (s, 3H, OCH₃) ppm; $J_{1,2} = 3.8$, $J_{5,6a} = 3.6$, $J_{5,6b} = 4.6$, $J_{6a,6b} = 11.7$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-A,A}'} = 11.5$ Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) $\delta = 138.5$ (C_{arom.}, quartär), 128.7, 128.0, 128.0 (CH_{arom.}), 99.6 (C-1), 82.8 (C-3), 75.0 (OCH₂Ph-A), 72.9 (C-2), 70.9 (C-5), 70.3 (C-4), 62.6 (C-6), 55.4 (OCH₃) ppm.

Methyl 3-O-benzyl-2,4,6-tri-O-methyl- α -D-glucopyranosid (42)

AAV 1a:

1.32 g (4.64 mmol) **41**, 1.16 g (29.0 mmol) NaH (60% in Paraffin), 1.70 mL (27.4 mmol) MeI, 50 mL abs. DMF.

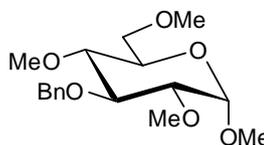
Ausbeute: 1.47 g (4.50 mmol, 97%)

hellgelbes Öl

C₁₇H₂₆O₆ (326.38 g/mol)

R_f = 0.37 (PE/EE 1:1, v/v)

$[\alpha]_D^{23} = + 102.0^\circ$ (c = 0.2, CHCl₃), Lit.¹¹⁷: $[\alpha]_{578} = + 133.0^\circ$ (c = 0.47, CHCl₃)



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.43 - 7.26$ (m, 5H, H_{arom.}), 4.89 (d, 1H, OCH₂Ph-A), 4.86 (d, 1H, H-1), 4.79 (d, 1H, OCH₂Ph-A'), 3.80 (dd, 1H, H-3), 3.66 – 3.58 (m, 3H, H-5, H-6), 3.31 (dd, 1H, H-2), 3.29 (dd, 1H, H-4), 3.54, 3.53, 3.43, 3.42 (s, je 3H, OCH₃) ppm; $J_{1,2} = 3.6$, $J_{2,3} = 9.7$, $J_{3,4} = 9.3$, $J_{4,5} = 9.3$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-A,A}'} = 11.0$ Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) $\delta = 139.0$ (C_{arom.}, quartär), 128.3, 127.9, 127.4 (CH_{arom.}), 97.6 (C-1), 82.0 (C-2), 81.9 (C-3), 79.3 (C-4), 75.4 (OCH₂Ph-A), 71.1 (C-6), 70.0 (C-5), 60.7, 59.2, 59.2, 55.2 (OCH₃) ppm.

Methyl-6-*O*-triphenylmethyl- α -D-glucopyranosid (43)

AAV 2:

3.00 g (15.4 mmol) **14**, 4.33 g (15.5 mmol) Triphenylmethylchlorid, ca. 20 mg DMAP, 40 mL Pyridin.

Ausbeute: 3.66 g (8.38 mmol, 54%)

farbloser Feststoff

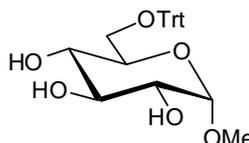
C₂₆H₂₈O₆ (436.50 g/mol)

R_f = 0.16 (EE)

$[\alpha]_D^{23} = +53.6^\circ$ (c = 0.56, CHCl₃)

Smp.: 134 °C, Lit.⁶³: Smp.: 151 – 152 °C

MALDI-TOF-MS (DHB, positive mode): m/z = 459.0 [M+Na]⁺



¹H-NMR (400 MHz, MeOD) δ = 4.71 (d, 1H, H-1), 3.75 (ddd, 1H, H-5), 3.59 (dd, 1H, H-3), 3.51 (s, 3H, OCH₃), 3.45-3.36 (m, 2H, H-2, H-6a), 3.25 (dd, 1H, H-4), 3.22 (dd, 1H, H-H-6b) ppm; $J_{1,2} = 3.8$, $J_{2,3} = 9.3$, $J_{3,4} = 9.0$, $J_{4,5} = 9.8$, $J_{5,6a} = 1.7$, $J_{5,6b} = 6.8$, $J_{6a,6b} = 9.8$ Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, MeOD) δ = 145.8 (C_{arom.}, quartär), 130.1, 128.9, 128.2 (CH_{arom.}), 101.3 (C-1), 75.6 (C-3), 73.8 (C-2), 72.7 (C-5), 72.5 (C-4), 65.1 (C-6), 55.6 (OCH₃).

Methyl-2,3,4-tri-*O*-methyl-6-*O*-triphenylmethyl- α -D-glucopyranosid (44)

AAV 1a:

3.54 g (8.11 mmol) **43**, 1.85 g (46.3 mmol) NaH (60% in Paraffin), 2.9 mL (47 mmol) MeI, 80 mL abs. DMF.

Ausbeute: 3.74 g (7.82 mmol, 97%)

farbloser Feststoff

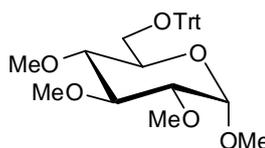
C₂₉H₃₄O₆ (478.58 g/mol)

R_f = 0.16 (PE/EE 3:1, v/v)

$[\alpha]_D^{23} = +90.4^\circ$ (c = 0.88, CHCl₃), Lit.¹¹³: $[\alpha]_{546} = +88.9^\circ$ (Aceton)

Smp.: 105 °C, Lit.¹¹³: Smp.: 151 – 152 °C

MALDI-TOF-MS (DHB, positive mode): m/z = 501.0 [M+Na]⁺, 517.0 [M+K]⁺



¹H-NMR (400 MHz, MeOD) δ = 7.51 – 7.45 (m, 6H, H_{arom.}), 7.33 – 7.26 (m, 6H, H_{arom.}), 7.26 – 7.20 (m, 3H, H_{arom.}), 4.95 (d, 1H, H-1), 3.60 – 3.55 (m, 1H, H-5), 3.41 – 3.34 (m, 2H, H-3, H-6a), 3.30 – 3.22 (m, 2H, H-2, H-4), 3.11 (dd, 1H, H-6b), 3.56, 3.50, 3.44, 3.26 (s, je 3H, OCH₃) ppm; $J_{1,2} = 3.6$, $J_{5,6b} = 4.8$, $J_{6a,6b} = 10.0$ Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, MeOD) δ = 145.6 (C_{arom.}, quartär), 130.7, 128.9, 128.3 (CH_{arom.}), 98.7 (C-1), 85.0 (C-3), 83.2 (C-2), 81.4 (C-4), 71.6 (C-5), 63.9 (C-6), 61.2, 60.9, 59.0, 55.5 (OCH₃).

Methyl-2-O-benzyl-4,6-O-benzyliden-3-O-methyl- α -D-glucopyranosid (45)

AAV 1a:

6.1 g (16 mmol) **17**, 1.3 g (33 mmol) NaH (60% in Paraffin), 2.1 mL (34 mmol) MeI, 70 mL abs. DMF.

Ausbeute: 6.18 g (16.0 mmol, 99%)

farbloser Feststoff

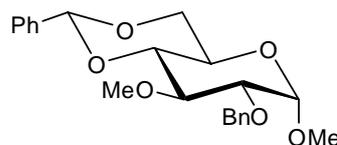
C₂₂H₂₆O₆ (386.44 g/mol)

R_f = 0.57 (PE/EE 2:1, v/v)

$[\alpha]_D^{23} = +29.8^\circ$ (c = 0.5, CHCl₃), Lit.¹¹⁹: $[\alpha]_D^{24} = +21.0^\circ$ (c = 0.98, CHCl₃)

Smp.: 97 °C, Lit.: Smp.¹¹⁹: 97 – 98 °C

MALDI-TOF-MS (DHB, positive mode): m/z = 409.3 [M+Na]⁺, 425.3 [M+K]⁺



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.52 – 7.48 (m, 2H, H_{arom.}), 7.42 – 7.28 (m, 8H, H_{arom.}), 5.53 (s, 1H, PhCHOO), 4.86 (d, 1H, OCH₂Ph-A), 4.69 (d, 1H, OCH₂Ph-A'), 4.56 (d, 1H, H-1), 4.26 (dd, 1H, H-6_{äq}), 3.82 (ddd, 1H, H-5), 3.77 (dd, 1H, H-3), 3.71 (dd, 1H, H-6_{ax}), 3.51 (dd, 1H, H-4), 3.47 (dd, 1H, H-2), 3.65, 3.40 (s, je 3H, OCH₃) ppm; $J_{1,2} = 3.8$, $J_{2,3} = 9.2$, $J_{3,4} = 9.4$, $J_{4,5} = 9.9$, $J_{5,6\text{äq}} = 4.8$, $J_{5,6\text{ax}} = 10.2$, $J_{6\text{äq},6\text{ax}} = 10.2$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-A,A}'} = 12.2$ Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 138.2, 137.4 (C_{arom.}, quartär), 128.9, 128.4, 128.2, 128.1, 127.9, 126.1 (CH_{arom.}), 101.4 (PhCHOO), 99.2 (C-1), 82.1 (C-4), 80.0 (C-3), 79.0 (C-2), 73.7 (OCH₂Ph-A), 69.0 (C-6), 62.2 (C-5), 61.2, 55.3 (OCH₃).

Methyl-2-*O*-benzyl-3-*O*-methyl- α -D-glucopyranosid (46)

AAV 3a:

4.00 g (10.4 mmol) **45**, 80 mL dest. MeOH, 8 mL H₂O, 1 mL 1 N HCl.

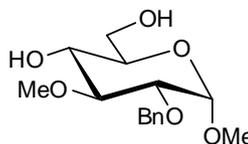
Ausbeute: 3.05 g (10.2 mmol, 98%)

farbloser Sirup

C₁₅H₂₂O₆ (298.33 g/mol)

R_f = 0.09 (PE/EE 2:1, v/v)

$[\alpha]_D^{23} = + 63.3^\circ$ (c = 0.53, CHCl₃), Lit.¹¹⁹: $[\alpha]_D^{24} = + 59.0^\circ$ (c = 0.98, CHCl₃)



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.40 - 7.28$ (m, 5H, H_{arom.}), 4.76 (d, 1H, OCH₂Ph-A), 4.63 (d, 1H, OCH₂Ph-A'), 4.58 (d, 1H, H-1), 3.85 – 3.76 (m, 2H, H-6), 3.66 – 3.60 (m, 1H, H-5), 3.55 (dd, 1H, H-3), 3.49 (dd, 1H, H-4), 3.41 (dd, 1H, H-2), 3.69, 3.38 (s, je 3H, OCH₃) ppm; $J_{1,2} = 3.6$, $J_{2,3} = 9.4$, $J_{3,4} = 8.9$, $J_{4,5} = 9.2$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-A,A}'} = 12.2$ Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) $\delta = 138.0$ (C_{arom.}, quartär), 128.5, 128.0, 127.9 (CH_{arom.}), 98.2 (C-1), 82.9 (C-3), 79.7 (C-2), 73.0 (OCH₂Ph-A), 70.7 (C-5), 70.4 (C-4), 62.3 (C-6), 61.4, 55.2 (OCH₃) ppm.

Methyl-2-*O*-benzyl-3-*O*-methyl-6-*O*-triphenylmethyl- α -D-glucopyranosid (47)

AAV 2:

3.05 g (10.2 mmol) **46**, 3.0 g (11 mmol) Triphenylmethylchlorid, ca. 20 mg DMAP, 30 mL Pyridin.

Ausbeute: 4.48 g (8.28 mmol, 80%)

farbloser Feststoff

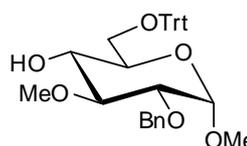
C₃₄H₃₆O₆ (540.65 g/mol)

R_f = 0.53 (PE/EE 1:1, v/v)

$[\alpha]_D^{23} = + 30.3^\circ$ (c = 0.21, CHCl₃), Lit.¹¹⁹: $[\alpha]_D^{24} = + 37.0^\circ$ (c = 1.0, CHCl₃)

Smp.: 144 – 145 °C, Lit.¹¹⁹: Smp.: 146 – 147 °C

MALDI-TOF-MS (DHB, positive mode): m/z = 564.0 [M+Na]⁺



¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ = 7.48 – 7.20 (m, 20 H, H_{arom.}), 4.78 (d, 1H, OCH₂Ph-A), 4.66 (d, OCH₂Ph-A'), 4.65 (d, 1H, H-1), 3.73 – 3.67 (m, 1H, H-5), 3.56 – 3.46 (m, 2H, H-3, H-4), 3.43 (dd, 1H, H-2), 3.37 (dd, 1H, H-6a), 3.33 (dd, 1H, H-6b), 3.68, 3.40 (s, je 3H, OCH₃) ppm; $J_{1,2} = 3.6$, $J_{2,3} = 9.4$, $J_{5,6a} = 4.1$, $J_{5,6b} = 5.1$, $J_{6a,6b} = 9.9$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-A,A}'} = 12.2$ Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz) δ = 146.8, 143.7, 138.2 (C_{arom.}, quartär), 128.6, 128.4, 128.4, 128.0, 127.9, 127.9, 127.8, 127.2, 127.0 (CH_{arom.}), 98.2 (C-1), 86.9 (Ph₃CO), 82.9 (C-3), 79.7 (C-2), 73.0 (OCH₂Ph-A), 71.9 (C-4), 69.6 (C-5), 64.1 (C-6), 61.4, 55.1 (OCH₃) ppm.

Methyl-2,4-di-O-benzyl-3-O-methyl-6-O-triphenylmethyl- α -D-glucopyranosid (48)

AAV 1a:

4.42 g (8.17 mmol) **47**, 653 mg (16.3 mmol) NaH (60% in Paraffin), 2.0 mL (17 mmol) BnBr, 40 mL abs. DMF.

Ausbeute: 4.84 g (7.67 mmol, 94%)

farbloser Feststoff

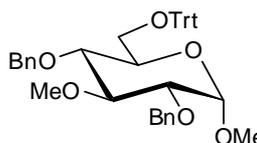
C₄₁H₄₂O₆ (630.77 g/mol)

R_f = 0.46 (PE/EE 4:1, v/v)

$[\alpha]_D^{23} = +45.2^\circ$ (c = 0.2, CHCl₃), Lit.¹¹⁹: $[\alpha]_D^{24} = +43.0^\circ$ (c = 1.2, CHCl₃)

Smp.: 63 – 65 °C

MALDI-TOF-MS (DHB, positive mode): m/z = 653.4 [M + Na]⁺



¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ = 7.48 – 7.15 (m, 23H, H_{arom.}), 6.98 – 6.92 (m, 2H, H_{arom.}), 4.86-4.81 (m, 1H, H-1), 4.75 (d, 1H, OCH₂Ph-A), 4.70 (d, 1H, OCH₂Ph-A'), 4.67 (d, 1H, OCH₂Ph-B), 4.28 (d, 1H, OCH₂Ph-B'), 3.70 (ddd, 1H, H-5), 3.57 – 3.52 (m, 2H, H-3, H-2), 3.50 – 3.42 (m, 2H, H-4, H-6a), 3.13 (dd, 1H, H-6b), 3.61, 3.43 (s, je 3H, OCH₃) ppm; $J_{4,5} = 9.8$, $J_{5,6a} = 1.5$, $J_{5,6b} = 5.3$, $J_{6a,6b} = 10.0$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-A,A}'} = 11.8$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-B,B}'} = 10.8$ Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz) δ = 145.5, 139.9, 139.6 (C_{arom.}, quartär.), 130.1, 129.6, 129.3, 129.2, 129.0, 128.9, 128.7, 128.2 (CH_{arom.}), 99.2 (C-1), 87.9 (Ph₃CO), 85.2 (C-3), 81.7 (C-2), 79.5 (C-4), 75.9 (OCH₂Ph-B), 74.2 (OCH₂Ph-A), 71.7 (C-5), 64.2 (C-6), 61.6, 55.5 (OCH₃) ppm.

Methyl-2,4-di-O-benzyl-3-O-methyl- α -D-glucoopyranosid (49)

AAV 9:

4.77 g (7.57 mmol) **48**, 16 mL Trifluoressigsäure (90%ig).

Ausbeute: 2.56 g (6.58 mmol, 88%)

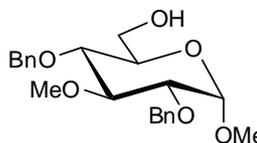
gelbes Öl

C₂₂H₂₈O₆ (388.45 g/mol)

R_f = 0.29 (PE/EE 1:1, v/v)

$[\alpha]_D^{23} = +73.9^\circ$ (c = 0.2, CHCl₃), Lit.¹¹⁹: $[\alpha]_D^{24} = +62.0^\circ$ (c = 1.2, CHCl₃)

MALDI-TOF-MS (DHB, positive mode): m/z = 411.1 [M+Na]⁺



¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ = 7.42-7.28 (m, 10H, H_{arom.}), 4.90 (d, 1H, OCH₂Ph-A), 4.82 (d, 1H, OCH₂Ph-B), 4.67 (d, 1H, OCH₂Ph-B'), 4.66 (d, 1H, OCH₂Ph-A'), 4.56 (d, 1H, H-1), 3.77 (dd, 1H, H-6a), 3.74-3.69 (m, 1H, H-3), 3.69 (dd, 1H, H-6b), 3.62 (ddd, 1H, H-5), 3.43 (dd, 1H, H-4), 3.40 (dd, 1H, H-2), 3.71, 3.35 (s, je 3H, OCH₃) ppm; $J_{1,2} = 3.5$, $J_{2,3} = 9.5$, $J_{3,4} = 8.8$, $J_{4,5} = 9.6$, $J_{5,6a} = 2.9$, $J_{5,6b} = 3.9$, $J_{6a,6b} = 11.8$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-A,A}'} = 11.0$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-B,B}'} = 12.1$ Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz) δ = 138.2 (C_{arom.}, quartär), 128.4, 128.4, 128.0, 127.9, 127.8, 127.8 (CH_{arom.}), 98.2 (C-1), 83.7 (C-3), 79.8 (C-2), 77.4 (C-4), 74.8 (OCH₂Ph-A), 73.3 (OCH₂Ph-B), 70.5 (C-5), 61.9 (C-6), 61.1, 55.1 (OCH₃) ppm.

Methyl-2,4-di-O-benzyl-3,6-di-O-methyl- α -D-glucoopyranosid (50)

AAV 1a:

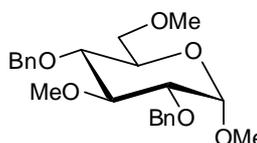
2.47 g (6.36 mmol) **49**, 508 mg (12.7 mmol) NaH (60% in Paraffin), 0.79 mL (12.7 mmol) MeI, 25 mL abs. DMF.

Ausbeute: 2.32 g (5.76 mmol, 90%)

gelbes Öl

C₂₃H₃₀O₆ (402.48 g/mol)

R_f = 0.25 (PE/EE 4:1, v/v)



$$[\alpha]_D^{23} = + 69.3^\circ (c = 0.2, \text{CHCl}_3)$$

MALDI-TOF-MS (DHB, positive mode): $m/z = 425.1 [M + \text{Na}]^+$

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) $\delta = 7.40 - 7.27$ (m, 10H, H_{arom.}), 4.88 (d, 1H, OCH₂Ph-A), 4.81 (d, 1H, OCH₂Ph-B), 4.65 (d, 1H, OCH₂Ph-B'), 4.61 (d, 1H, OCH₂Ph-A'), 4.57 (d, 1H, H-1), 3.72-3.64 (m, 2H, H-3, H-5), 3.59 (dd, 1H, H-6a), 3.53 (dd, 1H, H-6b), 3.50 (dd, 1H, H-4), 3.44 (dd, 1H, H-2), 3.70, 3.36, 3.34 (s, je 3H, OCH₃) ppm; $J_{1,2} = 3.6$, $J_{2,3} = 9.7$, $J_{3,4} = 9.6$, $J_{4,5} = 9.6$, $J_{5,6a} = 3.6$, $J_{5,6b} = 2.3$, $J_{6a,6b} = 10.4$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-A,A}'} = 11.0$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-B,B}'} = 12.2$ Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz) $\delta = 138.5, 138.3$ (C_{arom.}, quartär), 128.4, 128.0, 127.9, 127.8, 127.7 (CH_{arom.}), 98.3 (C-1), 83.8 (C-3), 79.6 (C-2), 77.5 (C-4), 74.9 (OCH₂Ph-A), 73.3 (OCH₂Ph-B), 70.9 (C-6), 69.7 (C-5), 61.2, 59.1, 55.1 (OCH₃) ppm.

Methyl-2,6-di-*O*-benzyl-3-*O*-methyl- α -D-glucopyranosid (51)

AAV 7a:

1.50 g (3.88 mmol) **45**, 1.71 g (27.2 mmol) NaCNBH₃, 2.36 mL (27.2 mmol) F₃CSO₃H, 50 mL abs. THF.

Ausbeute: 1.32 g (3.40 mmol, 87%)

gelbes Öl

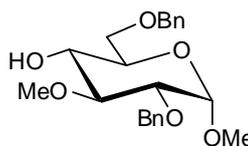
C₂₂H₂₈O₆ (388.45 g/mol)

R_f = 0.29 (PE/EE 1:1, v/v)

$$[\alpha]_D^{23} = + 64.2^\circ (c = 1.0, \text{CHCl}_3)$$

MALDI-TOF-MS (DHB, positive mode): $m/z = 411.2 [M + \text{Na}]^+$

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.40 - 7.25$ (m, 10 H, H_{arom.}), 4.76 (d, 1H, OCH₂Ph-A), 4.63 (d, 1H, OCH₂Ph-A'), 4.61 (d, 1H, OCH₂Ph-B), 4.61 (d, 1H, H-1), 4.55 (d, 1H, OCH₂Ph-B'), 3.75 - 3.65 (m, 3H, H-4, H-6), 3.59 - 3.49 (m, 2H, H-5, H-3), 3.48 - 3.40 (m, 1H, H-2), 3.67, 3.36 (s, je 3H, OCH₃) ppm; $J_{1,2} = 3.6$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-A,A}'} = 12.2$ Hz, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-B,B}'} = 12.2$ Hz.



$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 138.1, 137.9$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$, quartär), 128.4, 128.3, 128.0, 127.8, 127.6, 127.6 ($\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{arom.}}$), 98.2 (C-1), 82.9 (C-3), 79.5 (C-2), 73.5 ($\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Ph-B}$), 73.0 ($\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Ph-A}$), 70.9 (C-5), 69.7 (C-4), 69.5 (C-6), 61.3, 55.2 ($\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_3$)

Methyl-2,6-di-*O*-benzyl-3,4-di-*O*-methyl- α -D-glucofuranosid (52)

AAV 1a:

1.73 g (4.45 mmol) **51**, 400 mg (10.0 mmol) NaH (60% in Paraffin), 5.0 mL (10 mmol) MeI (2 M Lösung in *tert*-Butylmethylether), 40 mL abs. DMF.

Ausbeute: 1.36 g (3.31 mmol, 76%)

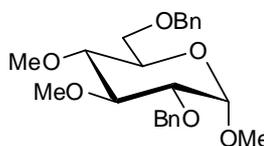
gelbes Öl

$\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_6$ (402.48 g/mol)

$R_f = 0.56$ (PE/EE 1:1, v/v)

$[\alpha]_D^{23} = +65.0^\circ$ (c = 0.3, CHCl_3), Lit.¹¹⁸: $[\alpha]_D^{25} = +52.0^\circ$ (c = 0.54, CHCl_3)

MALDI-TOF-MS (DHB, positive mode): m/z = 425.2 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 441.2 $[\text{M}+\text{K}]^+$



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.39 - 7.27$ (m, 10 H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 4.79 (d, 1H, $\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Ph-A}$), 4.67 – 4.61 (m, 2H, $\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Ph-A}'$, $\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Ph-B}$), 4.58 (d, 1H, H-1), 4.52 (d, 1H, $\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Ph-B}'$), 3.70 – 3.55 (m, 4H, H-3, H-5, H-6), 3.41 (dd, 1H, H-2), 3.24 (dd, 1H, H-4), 3.67, 3.48, 3.36 (s, je 3H, $\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_3$) ppm; $J_{1,2} = 3.6$, $J_{2,3} = 9.7$, $J_{3,4} = 8.9$, $J_{4,5} = 9.9$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-A,A}'} = 12.3$ Hz, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-B,B}'} = 12.0$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 138.3, 138.1$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$, quartär), 128.4, 128.3, 128.0, 127.8, 127.8, 127.6 ($\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{arom.}}$), 98.2 (C-1), 83.8 (C-3), 79.4 (C-4), 79.4 (C-2), 73.4 ($\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Ph-B}$), 73.3 ($\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Ph-A}$) 69.9 (C-5), 68.5 (C-6), 61.0, 60.4, 55.1 ($\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_3$) ppm.

Methyl-3,6-di-*O*-benzyl- α -D-glucofuranosid (53)

AAV 7a:

3.07 g (8.25 mmol) **18**, 3.62 g (57.6 mmol) NaCNBH_3 , 5.1 mL (58.5 mmol) $\text{F}_3\text{CSO}_3\text{H}$, 75 mL abs. THF.

Ausbeute: 2.49 g (6.65 mmol, 81%)

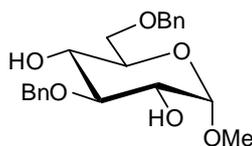
farbloses Öl

$C_{21}H_{26}O_6$ (374.43 g/mol)

$R_f = 0.25$ (PE/EE 1:1, v/v)

$[\alpha]_D^{23} = +65.2^\circ$ (c = 0.71, $CHCl_3$), Lit.¹¹⁸: $[\alpha]_D^{25} = +79.2^\circ$ (c = 3.5, $CHCl_3$)

MALDI-TOF-MS (DHB, positive mode): m/z = 397.6 $[M+Na]^+$, 413.2 $[M+K]^+$



1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 7.41 - 7.26$ (m, 10H, $H_{arom.}$), 4.97 (d, 1H, OCH_2Ph-A), 4.79 (d, 1H, OCH_2Ph-A'), 4.78 (d, 1H, H-1), 4.62 (d, 1H, OCH_2Ph-B), 4.56 (d, 1H, OCH_2Ph-B'), 3.76 – 3.72 (m, 1H, H-5), 3.72 – 3.70 (m, 2H, H-6), 3.70 – 3.66 (m, 1H, H-2), 3.65 – 3.61 (m, 1H, H-4), 3.59 (dd, 1H, H-3), 3.44 (s, 3H, OCH_3) ppm; $J_{1,2} = 3.8$, $J_{2,3} = 8.7$, $J_{3,4} = 8.9$, $J_{OCH_2Ph-A,A'} = 11.5$, $J_{OCH_2Ph-B,B'} = 12.0$ Hz.

^{13}C -NMR (101 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 138.7$, 137.9 ($C_{arom.}$, quartär), 128.3, 127.9, 127.7, 127.6, 127.5 ($CH_{arom.}$), 99.5 (C-1), 82.7 (C-3), 74.9 (OCH_2Ph-A), 73.7 (OCH_2Ph-B), 72.6 (C-2), 71.0 (C-4), 70.0 (C-5), 69.8 (C-6), 55.3 (OCH_3).

Methyl-3,6-di-O-benzyl-2,4-di-O-methyl- α -D-glucopyranosid (54)

AAV 1a:

2.22 g (5.93 mmol) **53**, 1.24 g (31.0 mmol) NaH (60% in Paraffin), 1.8 mL (29 mmol) MeI, 50 mL abs. DMF.

Ausbeute: 2.11 g (5.23 mmol, 88%)

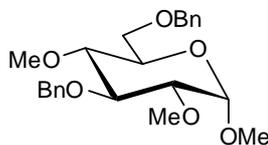
gelbes Öl

$C_{23}H_{30}O_6$ (402.48 g/mol)

$R_f = 0.49$ (PE/EE 1:1, v/v)

$[\alpha]_D^{23} = +81.6^\circ$ (c = 0.63, $CHCl_3$)

MALDI-TOF-MS (DHB, positive mode): m/z = 426.2 $[M+Na]^+$, 440.0 $[M+K]^+$



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.43 – 7.25 (m, 10H, H_{arom.}), 4.89 (d, 1H, OCH₂Ph-A), 4.87 (d, 1H, H-1), 4.77 (d, 1H, OCH₂Ph-A'), 4.67 (d, 1H, OCH₂Ph-B), 4.55 (d, 1H, OCH₂Ph-B'), 3.81 (dd, 1H, H-3), 3.75 – 3.71 (m, 1H, H-6a), 3.70 – 3.62 (m, 2H, H-6b, H-5), 3.35 (dd, 1H, H-4), 3.33 (dd, 1H, H-2), 3.54, 3.47, 3.44 (s, je 3H, OCH₃) ppm; $J_{1,2} = 3.8$, $J_{2,3} = 9.3$, $J_{3,4} = 9.4$, $J_{4,5} = 9.6$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-A,A}'} = 11.4$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-B,B}'} = 12.1$ Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 139.0, 138.1 (C_{arom.}, quartär), 128.3, 127.9, 127.7, 127.6, 127.5 (CH_{arom.}), 97.6 (C-1), 82.1 (C-2), 82.1 (C-3), 79.4 (C-4), 75.5 (OCH₂Ph-A), 73.5 (OCH₂Ph-B), 70.3 (C-5), 68.7 (C-6), 60.7, 59.2, 55.2 (OCH₃).

Methyl-3-O-benzyl-4,6-O-benzyliden-2-O-methyl- α -D-glucopyranosid (55)

AAV 1a:

2.19 g (5.85 mmol) **18**, 470 mg (11.8 mmol) NaH (60% in Paraffin), 6.0 mL (12 mmol) MeI, (2 M Lösung in *tert*-Butylmethylether), 30 mL abs. DMF.

Ausbeute: 2.03 g (5.26 mmol, 89%)

farbloser Feststoff

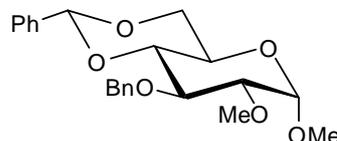
C₂₂H₂₆O₆ (386.44 g/mol)

R_f = 0.38 (PE/EE 2:1, v/v)

$[\alpha]_D^{23} = +61.0^\circ$ (c = 0.2, CHCl₃)

Smp.: 110 °C

MALDI-TOF-MS (DHB, positive mode): m/z = 410.2 [M+Na]⁺, 426.1 [M+K]⁺



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.52 – 7.48 (m, 2H, H_{arom.}), 7.42 – 7.34 (m, 3H, H_{arom.}), 7.33 – 7.24 (m, 5H, H_{arom.}), 5.57 (s, 1H, PhCHO), 4.89 (d, 1H, OCH₂Ph-A), 4.88 (d, 1H, H-1), 4.81 (d, 1H, OCH₂Ph-A'), 4.30 (dd, 1H, H-6_{äq}), 3.99 (dd, 1H, H-3), 3.84 (ddd, 1H, H-5), 3.75 (dd, 1H, H-6_{ax}), 3.63 (dd, 1H, H-4), 3.59, 3.46 (s, je 3H, OCH₃), 3.39 (dd, 1H, H-2) ppm; $J_{1,2} = 3.8$, $J_{2,3} = 9.2$, $J_{3,4} = 9.2$, $J_{4,5} = 9.4$, $J_{5,6\text{äq}} = 4.7$, $J_{5,6\text{ax}} = 10.1$, $J_{6\text{äq},6\text{ax}} = 10.1$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-A,A}'} = 11.5$ Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 138.7, 137.4 (C_{arom.}, quartär), 128.9, 128.3, 128.2, 127.9, 127.5, 126.0 (CH_{arom.}), 101.3 (PhCHO), 98.6 (C-1), 82.0 (C-4), 81.8 (C-2), 78.5 (C-3), 75.1 (OCH₂Ph-A), 69.1 (C-6), 62.3 (C-5), 59.8, 55.3 (OCH₃) ppm.

Methyl-3,4-di-O-benzyl-2-O-methyl- α -D-glucoopyranosid (56)

AAV 8:

1.31 g (3.39 mmol) **55**, 914 mg (24.1 mmol) LiAlH₄, 1.81 (13.6 mmol) AlCl₃, 30 mL abs. DCM, 30 mL abs. Et₂O.

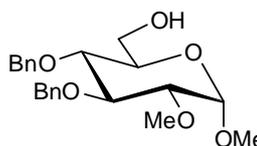
Ausbeute: 1.23 g (3.17 mmol, 93%)

farbloser Sirup

C₂₂H₂₈O₆ (388.45 g/mol)

R_f = 0.37 (PE/EE 1:2, v/v)

$[\alpha]_D^{23} = +95.0^\circ$ (c = 0.2, CHCl₃), Lit.¹¹⁹: $[\alpha]_D^{25} = +77.0^\circ$ (c = 1.0, CHCl₃)



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.40 – 7.27 (m, 10H, H_{arom}), 4.94 (d, 1H, OCH₂Ph-A), 4.90 (d, 1H, OCH₂Ph-B), 4.86 (d, 1H, H-1), 4.81 (d, 1H, OCH₂Ph-A'), 4.66 (d, 1H, OCH₂Ph-B'), 3.95 (dd, 1H, H-3), 3.82 (dd, 1H, H-6a), 3.73 (dd, 1H, H-6b), 3.67 (ddd, 1H, H-5), 3.55 (dd, 1H, H-4), 3.33 (d, 1H, H-2), 3.56, 3.43 (s, je 3H, OCH₃) ppm; $J_{1,2} = 3.6$, $J_{2,3} = 9.7$, $J_{3,4} = 9.2$, $J_{4,5} = 9.7$, $J_{5,6a} = 2.8$, $J_{5,6b} = 4.0$, $J_{6a,6b} = 11.7$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-A,A}'} = 10.9$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-B,B}'} = 11.2$ Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 138.7, 138.1 (C_{arom.}, quartär), 128.5, 128.4, 128.0, 127.9, 127.9, 127.6 (C_{Harom.}), 97.5 (C-1), 82.4 (C-2), 81.9 (C-3), 77.2 (C-4), 75.6 (OCH₂Ph-A), 75.0 (OCH₂Ph-B), 70.7 (C-5), 61.9 (C-6), 59.2, 55.1 (OCH₃) ppm.

Methyl-3,4-di-O-benzyl-2,6-di-O-methyl- α -D-glucoopyranosid (57)

AAV 1a:

1.11 g (2.86 mmol) **56**, 170 mg (7.08 mmol) NaH (60% in Paraffin), 3.5 mL (7.0 mmol) MeI, (2 M Lösung in *tert*-Butylmethylether), 50 mL abs. DMF.

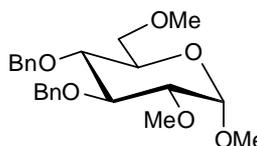
Ausbeute: 920 mg (2.29 mmol, 80%)

gelbes Öl

C₂₃H₃₀O₆ (402.48 g/mol)

R_f = 0.36 (PE/EE 1:1, v/v)

$[\alpha]_D^{23} = +74.9^\circ$ (c = 1.0, CHCl₃)



MALDI-TOF-MS (DHB, positive mode): m/z = 426.2 [M+Na]⁺, 440.0 [M+K]⁺

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.42 – 7.24 (m, 10H, H_{arom.}), 4.93 (d, 1 H, OCH₂Ph-A), 4.88 (d, 1H, OCH₂Ph-B), 4.88 (d, 1H, H-1), 4.80 (d, 1H, OCH₂Ph-A'), 4.61 (d, 1H, OCH₂Ph-B'), 3.93 (dd, 1H, H-3), 3.73 (ddd, 1H, H-5), 3.65 – 3.60 (m, 2H, H-6a, H-6b), 3.60 – 3.55 (m, 1H, H-4), 3.40 – 3.34 (m, 1H, H-2), 3.54, 3.44, 3.37 (s, 3H, OCH₃) ppm; $J_{1,2} = 3.8$, $J_{2,3} = 9.0$, $J_{3,4} = 9.2$, $J_{4,5} = 10.0$, $J_{5,6a} = 1.3$, $J_{5,6b} = 6.0$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-A,A}'} = 11.0$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-B,B}'} = 11.0$ Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 138.9, 138.3 (C_{arom.}, quartär), 128.4, 128.3, 127.9, 127.7, 127.5 (CH_{arom.}), 97.6 (C-1), 82.3 (C-2), 82.0 (C-3), 77.4 (C-4), 75.5 (OCH₂Ph-A), 75.1 (OCH₂Ph-B), 71.0 (C-6), 69.9 (C-5), 59.2, 59.2, 55.1 (OCH₃) ppm.

Methyl-2,3-di-*O*-benzyl- α -D-glucopyranosid (58)

AAV 3a:

2.07 g (4.48 mmol) **19**, 50 mL dest. MeOH, 5 mL H₂O, 1 mL 1 N HCl.

Ausbeute: 1.62 g (4.32 mmol, 96%)

farbloser Feststoff

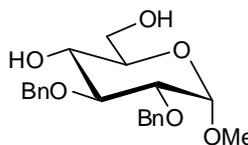
C₂₁H₂₆O₆ (374.43 g/mol)

R_f = 0.05 (PE/EE 2:1, v/v)

$[\alpha]_D^{23} = +14.9^\circ$ (c = 1.0, CHCl₃), Lit.¹²⁰: $[\alpha]_D = +18.8^\circ$ (c = 1.01, CHCl₃)

Smp.: 72 – 75 °C, Lit.¹²⁰: 75 – 76 °C

MALDI-TOF-MS (DHB, positive mode): m/z = 398.6 [M+Na]⁺, 414.3 [M+K]⁺



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.41 – 7.28 (m, 10H, H_{arom.}), 5.04 (d, 1H, OCH₂Ph-A), 4.78 (d, 1H, OCH₂Ph-B), 4.71 (d, 1H, OCH₂Ph-A'), 4.67 (d, 1H, OCH₂Ph-B'), 4.61 (d, 1H, H-1), 3.81 (dd, 1H, H-6a), 3.80 (dd, 1H, H-3), 3.75 (dd, 1H, H-6b), 3.63 (ddd, 1H, H-5), 3.52 (dd, 1H, H-4), 3.51 (dd, 1H, H-2), 3.39 (s, 3H, OCH₃) ppm; $J_{1,2} = 3.6$, $J_{2,3} = 9.4$, $J_{3,4} = 8.9$, $J_{4,5} = 9.7$, $J_{5,6a} = 3.8$, $J_{5,6b} = 4.6$, $J_{6a,6b} = 11.7$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-A,A}'} = 11.6$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-B,B}'} = 12.1$ Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 138.7, 137.9 (C_{arom.}, quartär), 128.6, 128.5, 128.1, 128.0, 128.0, 127.9 (CH_{arom.}), 98.2 (C-1), 81.3 (C-3), 79.8 (C-2), 75.4 (OCH₂Ph-A), 73.1 (OCH₂Ph-B), 70.6 (C-5), 70.4 (C-4), 62.4 (C-6), 55.2 (OCH₃) ppm.

Methyl-2,3-di-*O*-benzyl-4,6-di-*O*-methyl- α -D-glucopyranosid (59)

AAV 1a:

1.35 g (3.61 mmol) **58**, 594 mg (14.9 mmol) NaH (60% in Paraffin), 0.9 mL (14.5 mmol) MeI, 40 mL abs. DMF.

Ausbeute: 1.36 g (3.37 mmol, 93%)

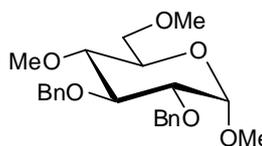
farbloser Sirup

C₂₃H₃₀O₆ (402.48 g/mol)

R_f = 0.35 (PE/EE 2:1, v/v)

$[\alpha]_D^{23} = + 30.6^\circ$ (c = 0.5, CHCl₃), Lit.¹¹³: $[\alpha]_D = + 32.9^\circ$ (CHCl₃)

MALDI-TOF-MS (DHB, positive mode): m/z = 426.2 [M+Na]⁺, 440.1 [M+K]⁺



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.42 – 7.25 (m, 10H, H_{arom.}), 4.94 (d, 1H, OCH₂Ph-A), 4.82 (d, 1H, OCH₂Ph-A'), 4.79 (d, 1H, OCH₂Ph-B), 4.64 (d, 1H, OCH₂Ph-B'), 4.58 (d, 1H, H-1), 3.86 (dd, 1H, H-3), 3.64 – 3.55 (m, 3H, H-5, H-6), 3.50 (dd, 1H, H-2), 3.28 (dd, 1H, H-4), 3.54, 3.40, 3.38 (s, je 3H, OCH₃) ppm; $J_{1,2} = 3.6$, $J_{2,3} = 9.7$, $J_{3,4} = 9.4$, $J_{4,5} = 9.4$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-A,A}'} = 11.1$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-B,B}'} = 12.4$ Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 139.0, 138.2 (C_{arom.}, quartär), 128.4, 128.3, 128.1, 127.9, 127.8, 127.5 (CH_{arom.}), 98.3 (C-1), 81.9 (C-3), 79.6 (C-2), 79.5 (C-4), 75.6 (OCH₂Ph-A), 73.4 (OCH₂Ph-B), 71.1 (C-6), 69.9 (C-5), 60.6, 59.2, 55.2 (OCH₃) ppm.

Methyl-2,3,6-tri-*O*-benzyl- α -D-glucopyranosid (60)

AAV 7a:

1.01 g (2.18 mmol) **19**, 0.96 g (15 mmol) NaCNBH₃, 1.3 mL (15 mmol) F₃CSO₃H, 50 mL abs. THF.

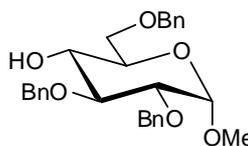
Ausbeute: 717 mg (1.54 mmol, 70%)

farbloser Sirup

C₂₈H₃₂O₆ (464.55 g/mol)

R_f = 0.59 (PE/EE 1:1, v/v)

$[\alpha]_D^{23} = + 12.5^\circ$ (c = 1.0, CHCl₃), Lit.¹¹⁶: $[\alpha]_D^{23} = + 11.9^\circ$ (c = 2.67, CHCl₃)



MALDI-TOF-MS (1,8,9-Anthracentriol, positive mode): $m/z = 488.0 [M+Na]^+$, $503.7 [M+K]^+$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.40 - 7.28$ (m, 15H, H_{arom}), 5.01 (d, 1H, $\text{OCH}_2\text{Ph-A}$), 4.78 (d, 1H, $\text{OCH}_2\text{Ph-B}$), 4.75 (d, 1H, $\text{OCH}_2\text{Ph-A}'$), 4.67 (d, 1H, $\text{OCH}_2\text{Ph-B}'$), 4.64 (d, 1H, H-1), 4.60 (d, 1H, $\text{OCH}_2\text{Ph-C}$), 4.55 (d, 1H, $\text{OCH}_2\text{Ph-C}'$), 3.80 (dd, 1H, H-3), 3.75 – 3.66 (m, 3H, H-5, H-6), 3.61 (dd, 1H, H-4), 3.55 (dd, 1H, H-2), 3.40 (s, 3H, OCH_3) ppm; $J_{1,2} = 3.6$, $J_{2,3} = 9.7$, $J_{3,4} = 9.2$, $J_{4,5} = 9.1$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-A,A}'} = 11.4$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-B,B}'} = 12.0$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-C,C}'} = 12.2$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 138.8, 138.0, 138.0$ (C_{arom} , quartär), 128.6, 128.5, 128.3, 128.1, 128.0, 127.9, 127.8, 127.6, 127.6 ($\underline{\text{C}}_{\text{arom}}$), 98.2 (C-1), 81.4 (C-3), 79.6 (C-2), 75.4 ($\text{OCH}_2\text{Ph-A}$), 73.6 ($\text{OCH}_2\text{Ph-C}$), 73.2 ($\text{OCH}_2\text{Ph-B}$), 70.7 (C-4), 69.9 (C-5), 69.5 (C-6), 55.2 (OCH_3) ppm.

Methyl-2,3,6-tri-*O*-benzyl-4-*O*-methyl- α -D-glucopyranosid (61)

AAV 1a:

681 mg (1.47 mmol) **60**, 128 mg (3.23 mmol) NaH (60% in Paraffin), 1.6 mL (3.2 mmol) MeI (2 M Lösung in *tert*-Butylmethylether), 40 mL abs. DMF.

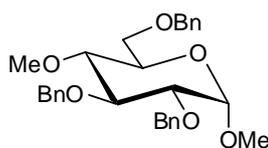
Ausbeute: 661 mg (1.38 mmol, 94%)

farbloser Sirup

$\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{O}_6$ (478.58 g/mol)

$R_f = 0.21$ (PE/EE 4:1, v/v)

$[\alpha]_D^{23} = +39.0^\circ$ (c = 1.06, CHCl_3)



MALDI-TOF-MS (1,8,9-Anthracentriol, positive mode): $m/z = 501.6 [M+Na]^+$, $517.5 [M+K]^+$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.41 - 7.27$ (m, 15H, H_{arom}), 4.95 (d, 1H, $\text{OCH}_2\text{Ph-A}$), 4.81 (d, 1H, $\text{OCH}_2\text{Ph-A}'$), 4.79 (d, 1H, $\text{OCH}_2\text{Ph-B}$), 4.66 (d, 1H, $\text{OCH}_2\text{Ph-B}'$), 4.64 (d, 1H, $\text{OCH}_2\text{Ph-C}$), 4.61 (d, 1H, H-1), 4.53 (d, 1H, $\text{OCH}_2\text{Ph-C}'$), 3.87 (dd, 1H, H-3), 3.70 (dd, 1H, H-6a), 3.67 – 3.63 (m, 2H, H-5, H-6b), 3.52 (dd, 1H, H-2), 3.47, 3.38 (s, je 3H, OCH_3) 3.34 (dd, 1H, H-4) ppm; $J_{1,2} = 3.6$, $J_{2,3} = 9.7$, $J_{3,4} = 9.4$, $J_{4,5} = 9.4$, $J_{5,6a} = 3.8$, $J_{6a,6b} = 10.6$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-A,A}'} = 11.0$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-B,B}'} = 12.3$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-C,C}'} = 12.0$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ = 138.9, 138.2, 138.0 ($\text{C}_{\text{arom.}}$, quartär), 128.4, 128.3, 128.3, 128.1, 128.0, 127.8, 127.8, 127.6, 127.6 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 98.2 (C-1), 82.1 (C-3), 79.6 (C-2), 79.4 (C-4), 75.6 ($\text{OCH}_2\text{Ph-A}$), 73.4 ($\text{OCH}_2\text{Ph-B}$), 73.4 ($\text{OCH}_2\text{Ph-C}$), 70.1 (C-5), 68.6 (C-6), 60.7, 55.4 (OCH_3) ppm.

Methyl-2,3,4-tri-*O*-benzyl- α -D-glucopyranosid (62)

AAV 8:

4.02 g (8.69 mmol) **19**, 2.31 g (60.8 mmol) LiAlH_4 , 5.2 g (39 mmol) AlCl_3 , 40 mL abs. DCM, 40 mL abs. Et_2O .

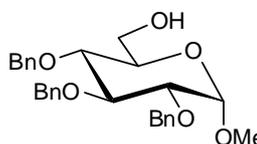
Ausbeute: 3.60 g (7.75 mmol, 89%)

farbloser Sirup

$\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_6$ (464.55 g/mol)

R_f = 0.12 (PE/EE 2:1, v/v)

$[\alpha]_D^{23} = +29.0^\circ$ (c = 1.0, CHCl_3), Lit.¹¹⁶: $[\alpha]_D^{23} = +24^\circ$ (c = 1.01, CHCl_3)



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ = 7.40 – 7.28 (m, 15H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 5.01 (d, 1H, $\text{OCH}_2\text{Ph-A}$), 4.90 (d, 1H, $\text{OCH}_2\text{Ph-B}$), 4.85 (d, 1H, $\text{OCH}_2\text{Ph-A}'$), 4.82 (d, 1H, $\text{OCH}_2\text{Ph-C}$), 4.68 (d, 1H, $\text{OCH}_2\text{Ph-C}'$), 4.66 (d, 1H, $\text{OCH}_2\text{Ph-B}'$), 4.59 (d, 1H, H-1), 4.03 (dd, 1H, H-3), 3.79 (dd, 1H, H-6a), 3.71 (dd, 1H, H-6b), 3.71 – 3.64 (m, 1H, H-5), 3.54 (dd, 1H, H-4), 3.52 (dd, 1H, H-2), 3.38 (s, 3H, OCH_3) ppm; $J_{1,2} = 3.6$, $J_{2,3} = 9.7$, $J_{3,4} = 9.3$, $J_{4,5} = 9.3$, $J_{5,6a} = 2.5$, $J_{5,6b} = 3.8$, $J_{6a,6b} = 11.7$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-A,A}'} = 10.9$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-B,B}'} = 11.0$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-C,C}'} = 12.2$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ = 138.8, 138.2 ($\text{C}_{\text{arom.}}$, quartär), 128.5, 128.4, 128.1, 128.0, 127.9, 127.9, 127.6 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 98.2 (C-1), 82.0 (C-3), 80.0 (C-2), 77.5 (C-4), 75.7 ($\text{OCH}_2\text{Ph-A}$), 75.0 ($\text{OCH}_2\text{Ph-B}$), 73.4 ($\text{OCH}_2\text{Ph-C}$), 70.7 (C-5), 61.9 (C-6), 55.2 (OCH_3) ppm.

Methyl-2,3,4-tri-*O*-benzyl-6-*O*-methyl- α -D-glucopyranosid (63)

AAV 1a:

1.32 g (2.84 mmol) **62**, 266 mg (6.65 mmol) NaH (60% in Paraffin), 400 μL (6.43 mmol) MeI, 25 mL abs. DMF.

Ausbeute: 1.22 g (2.56 mmol, 90%)

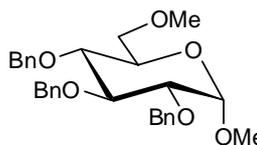
gelbes Öl

C₂₉H₃₄O₆ (478.58 g/mol)

R_f = 0.27 (PE/EE 3:1)

$[\alpha]_D^{20} = +15.2^\circ$ (c = 0.5, CHCl₃), Lit.⁷²: $[\alpha]_D = +8^\circ$ (c = 0.71, CHCl₃)

MALDI-TOF-MS (1,8,9-Anthracen-triol, positive mode): m/z = 501.8 [M+Na]⁺, 517.6 [M+K]⁺



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.39 – 7.24 (m, 15H, H_{arom}), 4.99 (d, 1H, OCH₂Ph-A), 4.88 (d, 1H, OCH₂Ph-B), 4.84 (d, 1H, OCH₂Ph-A'), 4.80 (d, 1H, OCH₂Ph-C), 4.66 (d, 1H, OCH₂Ph-C'), 4.61 (d, 1H, H-1), 4.60 (d, 1H, OCH₂Ph-B'), 3.99 (dd, 1H, H-3), 3.72 (ddd, 1H, H-5), 3.61 (dd, 1H, H-6a), 3.60 (dd, 1H, H-4), 3.55 (dd, 1H, H-2), 3.54 (dd, 1H, H-6b), 3.38, 3.35 (s, je 3H, OCH₃) ppm; J_{1,2} = 3.8, J_{2,3} = 9.7, J_{3,4} = 9.0, J_{4,5} = 10.1, J_{5,6a} = 3.9, J_{5,6b} = 2.3, J_{6a,6b} = 10.5, J_{OCH₂Ph-A,A'} = 11.0, J_{OCH₂Ph-B,B'} = 11.1, J_{OCH₂Ph-C,C'} = 12.0 Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 138.9, 138.4, 138.2 (C_{arom.}, quartär), 128.4, 128.4, 128.3, 128.2, 127.9, 127.9, 127.7, 127.5 (CH_{arom.}), 98.3 (C-1), 82.1 (C-3), 79.8 (C-2), 77.6 (C-4), 75.7 (OCH₂Ph-A), 75.0 (OCH₂Ph-B), 73.4 (OCH₂Ph-C), 71.0 (C-6), 69.9 (C-5), 59.1, 55.2 (OCH₃) ppm.

Methyl-2,4,6-tri-O-methyl-α-D-galactopyranosid (66)

AAV 6:

1.51 g (4.63 mmol) **82**, 100 mg Pd(10%)/C, 50 mL dest. MeOH.

Ausbeute: 1.00 g (4.25 mmol, 92%)

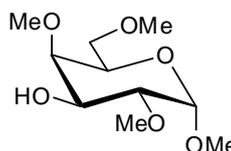
farbloser Feststoff

C₁₀H₂₀O₆ (236.26 g/mol)

R_f = 0.20 (EE)

$[\alpha]_D^{23} = +131.0^\circ$ (c = 0.5, CHCl₃)

Smp.: 69 °C



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 4.93 (d, 1H, H-1), 4.00 – 3.94 (m, 1H, H-3), 3.92 (ddd, 1H, H-5), 3.62 (dd, 1H, H-4), 3.58 – 3.53 (m, 2H, H-6) 3.51 (dd, 1H, H-2), 2.39 – 2.31 (bs, 1H, OH-3), 3.59, 3.50, 3.43, 3.41 (s, je 3H, OCH₃) ppm; $J_{1,2} = 3.5$, $J_{2,3} = 9.9$, $J_{3,4} = 3.6$, $J_{4,5} = 0.9$, $J_{5,6a} = 6.3$, $J_{5,6b} = 6.3$ Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 97.2 (C-1), 79.0 (C-4), 78.9 (C-2), 71.3 (C-6), 70.2 (C-3), 68.9 (C-5), 61.7, 59.2, 58.2, 55.4 (OCH₃) ppm.

Methyl-2,3,6-tri-*O*-methyl- α -D-galactopyranosid (67)

AAV 6:

2.11 g (6.46 mmol) **78**, 77 mg Pd(10%)/C, 50 mL dest. MeOH.

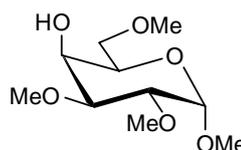
Ausbeute: 1.49 g (6.31 mmol, 98%)

farbloser Sirup

C₁₀H₂₀O₆ (236.26 g/mol)

R_f = 0.19 (EE)

$[\alpha]_D^{23} = +154.5^\circ$ (c = 0.2, H₂O)



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 4.91 (d, 1H, H-1), 4.12 (dd, 1H, H-4), 3.90 – 3.85 (m, 1H, H-5), 3.69 – 3.65 (m, 2H, H-6), 3.60 (dd, 1H, H-2), 3.56 – 3.51 (m, 1H, H-3), 3.51, 3.50, 3.44, 3.43 (s, je 3H, OCH₃) ppm; $J_{1,2} = 3.5$, $J_{2,3} = 9.8$, $J_{3,4} = 3.3$, $J_{4,5} = 1.3$ Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 97.9 (C-1), 79.2 (C-3), 77.3 (C-2), 72.3 (C-6), 68.2 (C-5), 67.1 (C-4), 59.4, 59.0, 57.7, 55.3 (OCH₃) ppm.

Methyl-2,6-di-*O*-methyl- α -D-galactopyranosid (68)

1.64 g (6.25 mmol) **80** wurden in 50 mL dest. MeOH gelöst, mit 1 mL 0.2 N HCl versetzt und 1.5 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Danach wurde mit ges. NaHCO₃-Lösung neutralisiert und eingengt. Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (PE/EE-Gradient).

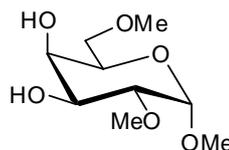
Ausbeute: 1.37 g (6.16 mmol, 98%)

farbloses Öl

C₉H₁₈O₆ (222.24 g/mol)

R_f = 0.17 (EE)

$[\alpha]_D^{23} = +150.8^\circ$ (c = 0.64, CHCl₃)



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 4.96 (d, 1H, H-1), 4.08 – 4.04 (m, 1H, H-4), 3.94 – 3.89 (m, 1H, H-3), 3.89 – 3.86 (m, 1H, H-5), 3.70 – 3.67 (m, 2H, H-6), 3.56 (dd, 1H, H-2), 3.49, 3.43, 3.42 (s, je 3H, OCH₃) ppm; $J_{1,2} = 3.4$, $J_{2,3} = 9.7$ Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 97.3 (C-1), 78.3 (C-2), 72.8 (C-6), 70.1 (C-4), 69.4 (C-3), 68.2 (C-5), 59.5, 58.2, 55.4 (OCH₃) ppm.

Methyl-2,3-di-O-methyl- α -D-galactopyranosid (69)

AAV 3a:

4.00 g (12.9 mmol) **74**, 80 mL dest. MeOH, 8 mL H₂O, 1 mL 1 N HCl.

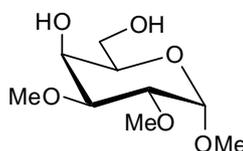
Ausbeute: 2.28 g (10.3 mmol, 80%)

farbloses Öl

C₉H₁₈O₆ (222.24 g/mol)

R_f = 0.10 (EE)

$[\alpha]_D^{23} = +145.5^\circ$ (c = 0.2, CHCl₃), Lit.¹⁰⁸: $[\alpha]_D = +167^\circ$ (CHCl₃)



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 4.92 (d, 1H, H-1), 4.17 – 4.15 (m, 1H, H-4), 3.96 (dd, 1H, H-6a), 3.84 (dd, 1H, H-6b), 3.81 – 3.76 (m, 1H, H-5), 3.59 (dd, 1H, H-2), 3.54 (dd, 1H, H-3), 3.51, 3.50, 3.43 (s, je 3H, OCH₃) ppm; $J_{1,2} = 3.3$, $J_{2,3} = 9.6$, $J_{3,4} = 3.0$, $J_{5,6a} = 5.6$, $J_{5,6b} = 4.3$, $J_{6a,6b} = 11.4$ Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 97.8 (C-1), 79.0 (C-3), 77.3 (C-2), 69.0 (C-5), 67.9 (C-4), 63.0 (C-6), 58.9, 57.8, 55.3 (OCH₃) ppm.

Methyl-4,6-di-*O*-methyl- α -D-mannopyranosid (70)

1.94 g (7.40 mmol) **86** wurden in 30 mL Methanol gelöst, mit 0.2 mL 2 N Salzsäure versetzt und 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Reaktionsende wurde mit gesättigter NaHCO₃-Lösung neutralisiert. Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel mit einem PE/EE-Gradienten als Laufmittel.

Ausbeute: 1.59 g (7.15 mmol, 97%)

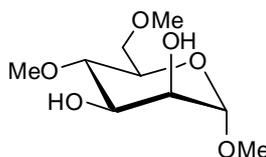
farbloses Öl

C₉H₁₈O₆ (222.24 g/mol)

R_f = 0.12 (EE)

$[\alpha]_D^{23} = + 84.4^\circ$ (c = 1.0, CHCl₃)

HRMS-FAB: m/z = 223.1182 [M+H]⁺, ber. 223.1176



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 4.72 (d, 1H, H-1), 3.93 – 3.88 (m, 1H, H-2), 3.88 – 3.81 (m, 1H, H-3), 3.67 – 3.57 (m, 2H, H-6a, H-6b), 3.60 – 3.56 (m, 1H, H-5), 3.44 (dd, 1H, H-4), 3.55, 3.43, 3.37 (s, je 3H, OCH₃), 2.75 – 2.70 (m, 2H, OH-2, OH-3) ppm; $J_{1,2} = 1.4$, $J_{3,4} = 9.3$, $J_{4,5} = 9.5$ Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 100.7 (C-1), 77.4 (C-4), 71.7 (C-3), 71.4 (C-6), 71.0 (C-2), 70.4 (C-5), 60.6, 59.2, 55.0 (OCH₃) ppm.

Methyl-3,4,6-tri-*O*-methyl- β -D-glucopyranosid (71)

AAV 6:

877 mg (2.69 mmol) **91**, 107 mg Pd(10%)/C, 50 mL dest. MeOH.

Ausbeute: 598 mg (2.53 mmol, 94%)

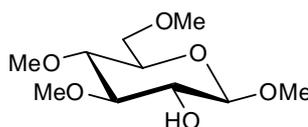
farbloser Feststoff

C₁₀H₂₀O₆ (236.26 g/mol)

R_f = 0.29 (EE)

$[\alpha]_D^{23} = - 19.5^\circ$ (c = 0.2, CHCl₃), Lit.¹¹³: $[\alpha]_D = - 20^\circ$ (CHCl₃)

Smp.: 50 – 51 °C, Lit.¹¹³: Smp.: 51 – 52 °C



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ = 4.14 (d, 1H, H-1), 3.66 (dd, 1H, H-6a), 3.58 (dd, 1H, H-6b), 3.42 – 3.36 (m, 1H, H-2), 3.36 – 3.30 (m, 1H, H-5), 3.25 – 3.16 (m, 2H, H-4, H-3) 3.66, 3.54, 3.54, 3.41 (s, je 3H, OCH_3) ppm; $J_{1,2} = 7.8$, $J_{5,6a} = 2.0$, $J_{5,6b} = 4.4$, $J_{6a,6b} = 10.5$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ = 103.6 (C-1), 86.0 (C-3), 79.4 (C-4), 75.0 (C-5), 74.0 (C-2), 71.2 (C-6), 60.7, 60.3, 59.3, 57.1 (OCH_3) ppm.

Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-di-*O*-methyl- α -D-galactopyranosid (74)

AAV 1a:

4.00 g (14.2 mmol) **73**, 2.56 g (64.0 mmol) NaH (60% in Paraffin), 4.0 mL (64 mmol) MeI, 60 mL abs. DMF.

Ausbeute: 4.28 g (13.8 mmol, 97%)

farbloser Feststoff

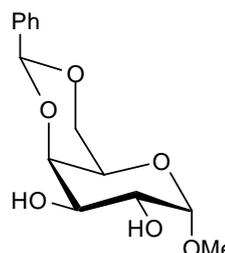
$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_6$ (310.34 g/mol)

$R_f = 0.42$ (EE)

$[\alpha]_D^{23} = +162.3^\circ$ ($c = 0.21$, CHCl_3)

Lit.¹⁰⁸: $[\alpha]_D = +170^\circ$ (CHCl_3)

Smp.: 114 – 115 °C, Lit.¹⁰⁸: Smp.: 123 – 124 °C



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.57 – 7.51 (m, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.40 – 7.31 (m, 3H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 5.56 (s, 1H, PhCH=O), 5.01 (d, 1H, H-1), 4.38 – 4.34 (m, 1H, H-4), 4.28 (dd, 1H, H-6a), 4.09 (dd, 1H, H-6b), 3.81 (dd, 1H, H-2), 3.70 (dd, 1H, H-3), 3.67 – 3.64 (m, 1H, H-5), 3.54, 3.53, 3.46 (s, je 3H, OCH_3) ppm; $J_{1,2} = 3.5$, $J_{2,3} = 10.1$, $J_{3,4} = 3.5$, $J_{5,6a} = 1.2$, $J_{5,6b} = 1.3$, $J_{6a,6b} = 12.6$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ = 137.6 ($\text{C}_{\text{arom.}}$, quartär), 128.9, 128.1, 126.4 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 101.3 (PhCH=O), 98.6 (C-1), 77.5 (C-3), 77.3 (C-2), 73.8 (C-4), 69.4 (C-6), 62.6 (C-5), 59.1, 57.8, 55.5 (OCH_3) ppm.

Methyl-2,3-di-O-methyl-6-O-triphenylmethyl- α -D-galactopyranosid (75)

AAV 2:

2.2 g (10 mmol) **69**, 3.1 g (11 mmol) Triphenylmethylchlorid, ca. 20 mg DMAP, 30 mL Pyridin;

Ausbeute: 4.5 g (9.6 mmol, 95%)

farbloser Feststoff

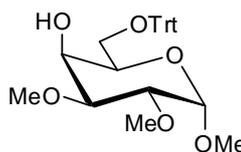
$C_{28}H_{32}O_6$ (464.55 g/mol)

$R_f = 0.53$ (EE)

$[\alpha]_D^{23} = +70.5^\circ$ (c = 0.2, $CHCl_3$), Lit.¹²¹: $[\alpha]_D^{25} = +68.0^\circ$ ($CHCl_3$)

Smp.: 70 – 71 °C, Lit.: Smp.: 77 – 80 °C

MALDI-TOF-MS (DHB, positive mode): m/z = 488.3 $[M+Na]^+$



1H -NMR (400 MHz, MeOD) $\delta = 7.50 - 7.42$ (m, 6H, $H_{arom.}$), $7.33 - 7.19$ (m, 9H, $H_{arom.}$), 4.91 (d, 1H, H-1), 4.02 – 3.98 (m, 1H, H-4), 3.82 – 3.76 (m, 1H, H-5), 3.54 (dd, 1H, H-2), 3.44 - 3.38 (m, 2H, H-3, H-6a), 3.23 (dd, 1H, H-6b), 3.46, 3.45, 3.40 (s, je 3H, OCH_3) ppm ; $J_{1,2} = 3.8$, $J_{2,3} = 10.1$, $J_{5,6a} = 3.8$, $J_{5,6b} = 4.6$, $J_{6a,6b} = 10.0$ Hz.

^{13}C -NMR (101 MHz, MeOD) $\delta = 145.7$ ($C_{arom.}$ quartär), 130.0, 128.9, 128.3 ($\underline{C}H_{arom.}$), 99.0 (C-1), 88.2 ($Ph_3C\underline{O}$), 80.8 (C-3), 78.9 (C-2), 71.1 (C-5), 67.7 (C-4), 65.2 (C-6), 59.0, 57.4, 55.5 ($O\underline{C}H_3$) ppm.

Methyl-4-O-benzyl-2,3-di-O-methyl-6-O-triphenylmethyl- α -D-galactopyranosid (76)

AAV 1a:

4.4 g (9.4 mmol) **75**, 940 mg (23.6 mmol) NaH (60% in Paraffin), 2.80 mL (23.6 mmol) BnBr, 45 mL abs. DMF.

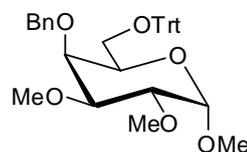
Ausbeute: 4.7 g (8.4 mmol, 89%)

farbloser Feststoff

$C_{35}H_{38}O_6$ (554.67 g/mol)

$R_f = 0.14$ (PE/EE 3:1, v/v)

$[\alpha]_D^{23} = +0.59^\circ$ (c = 0.21, MeOH)



Smp.: 51 – 52 °C

MALDI-TOF-MS (DHB, positive mode): $m/z = 578.2 [M+Na]^+$

¹H-NMR (400 MHz, MeOD) $\delta = 7.43 - 7.37$ (m, 6H, H_{arom.}), $7.32 - 7.18$ (m, 12H, H_{arom.}), $7.13 - 7.08$ (m, 2H, H_{arom.}), 4.85 (d, 1H, H-1), 4.72 (d, 1H, OCH₂Ph-A), 4.41 (d, 1H, OCH₂Ph-A'), 3.95 (dd, 1H, H-4), 3.78 – 3.72 (m, 1H, H-5), 3.59 (dd, 1H, H-2), 3.50 (dd, 1H, H-3), 3.43 – 3.36 (m, 1H, H-6a), 3.13 (dd, 1H, H-6b), 3.46, 3.45, 3.41 (s, je 3H, OCH₃)ppm; $J_{1,2} = 3.5$, $J_{2,3} = 10.4$, $J_{3,4} = 3.0$, $J_{4,5} = 0.8$, $J_{5,6b} = 5.8$, $J_{6a,6b} = 9.9$, $J_{OCH_2Ph-A,A'} = 11.1$ Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, MeOD) $\delta = 145.5$, 139.9 (C_{arom.}, quartär), 130.0, 129.4, 129.3, 129.0, 128.8, 128.3 (CH_{arom.}), 99.1 (C-1), 88.4 (Ph₃CO), 81.9 (C-3), 79.5 (C-2), 75.9 (OCH₂Ph-A), 75.8 (C-4), 71.1 (C-5), 64.9 (C-6), 59.1, 58.6, 55.5 (OCH₃) ppm.

Methyl-4-O-benzyl-2,3-di-O-methyl- α -D-galactopyranosid (77)

AAV 9:

4.6 g (8.3 mmol) **76**, 17 mL Trifluoressigsäure (90%ig).

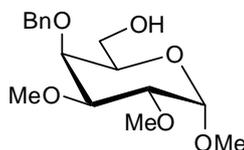
Ausbeute: 2.4 g (7.7 mmol, 93%)

hellgelbes Öl

C₁₆H₂₄O₆ (312.36 g/mol)

R_f = 0.31 (EE)

$[\alpha]_D^{23} = +0.81^\circ$ (c = 0.29, CHCl₃)



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.45 - 7.30$ (m, 5H, H_{arom.}), 4.96 (d, 1H, OCH₂Ph-A), 4.93 (d, 1H, H-1), 4.63 (d, 1H, OCH₂Ph-A'), 3.95 – 3.91 (m, 1H, H-4), 3.81 – 3.71 (m, 3H, H-2, H-5, H-6a), 3.60 (dd, 1H, H-3), 3.57 – 3.52 (m, 1H, H-6b), 3.55, 3.54, 3.42 (s, je 3H, OCH₃) ppm; $J_{1,2} = 3.5$, $J_{2,3} = 10.0$, $J_{3,4} = 2.8$, $J_{OCH_2Ph-A,A'} = 11.8$ Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) $\delta = 138.2$ (C_{arom.}, quartär), 128.5, 127.9 (CH_{arom.}), 98.0 (C-1), 80.9 (C-3), 78.1 (C-2), 74.5 (OCH₂Ph-A), 73.8 (C-4), 70.3 (C-5), 62.5 (C-6), 58.9, 58.6, 55.3 (OCH₃) ppm.

Methyl-4-*O*-benzyl-2,3,6-tri-*O*-methyl- α -D-galactopyranosid (78)

AAV 1a:

2.3 g (7.4 mmol) **77**, 750 mg (18.8 mmol) NaH (60% in Paraffin), 1.2 mL (19 mmol) MeI 40 mL abs. DMF.

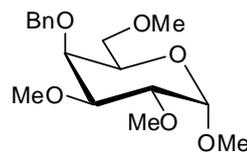
Ausbeute: 2.2 g (6.6 mmol, 88%)

hellgelbes Öl

C₁₇H₂₆O₆ (326.38 g/mol)

R_f = 0.36 (PE/EE 1:1, v/v)

$[\alpha]_D^{23} = +110.5^\circ$ (c = 0.32, CHCl₃)



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.42 – 7.25 (m, 5H, H_{arom.}), 4.93 (d, 1H, OCH₂Ph-A), 4.91 (d, 1H, H-1), 4.61 (d, 1H, OCH₂Ph-A'), 3.94 (dd, 1H, H-4), 3.88 – 3.82 (m, 1H, H-5), 3.76 (dd, 1H, H-2), 3.58 (dd, 1H, H-3), 3.49 – 3.41 (m, 2H, H-6), 3.53, 3.51, 3.42, 3.31 (s, je 3H, OCH₃) ppm; $J_{1,2} = 3.8$, $J_{2,3} = 10.0$, $J_{3,4} = 2.3$, $J_{4,5} = 1.0$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-A,A}'} = 11.6$ Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 138.6 (C_{arom.}, quartär), 128.2, 127.6 (CH_{arom.}), 97.8 (C-1), 80.7 (C-3), 77.9 (C-2), 74.7 (OCH₂Ph-A), 73.8 (C-4), 71.5 (C-6), 69.1 (C-5), 59.1, 58.8, 58.3, 55.3 (OCH₃) ppm.

Methyl-3,4-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranosid (79)

3.05 g (15.7 mmol) **72** wurden in 80 mL abs. Aceton suspendiert und mit 4.0 mL (39 mmol) 2,2-Dimethoxypropan und 0.2 g (0.8 mmol) CSA versetzt. Nach 1.5 Stunden Reaktionszeit wurde mit Triethylamin neutralisiert, eingengt und das Produkt säulenchromatographisch mit PE/EE als Laufmittel gereinigt.

Ausbeute: 2.52 g (10.8 mmol, 69%)

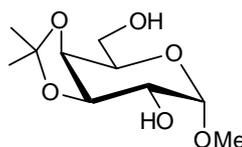
farbloser Feststoff

C₁₀H₁₈O₆ (234.25 g/mol)

R_f = 0.24 (EE)

$[\alpha]_D^{23} = +132.4^\circ$ (c = 0.5, CHCl₃), Lit.¹²²: $[\alpha]_D^{20} = +135^\circ$ (c = 1.61, CHCl₃)

Smp.: 105 °C, Lit.¹²²: Smp.: 97 – 98 °C



¹H-NMR (400 MHz, MeOD) δ = 4.64 (d, 1H, H-1), 4.24 (dd, 1H, H-4), 4.12 (dd, 1H, H-3), 4.03 – 3.98 (m, 1H, H-5), 3.76 – 3.73 (m, 2H, H-6), 3.62 (dd, 1, H-2), 3.41 (s, 3H, OCH₃), 1.46 (s, 3H, CH₃), 1.32 (s, 3H, CH₃) ppm; $J_{1,2} = 3.6$, $J_{2,3} = 7.7$, $J_{3,4} = 5.5$, $J_{4,5} = 2.5$ Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, MeOD) δ = 110.4 ((CH₃)₂C=O), 101.2 (C-1), 77.9 (C-3), 74.9 (C-4), 71.6 (C-2), 69.7 (C-5), 62.7 (C-6), 55.9 (OCH₃), 28.5 (CH₃), 26.5 (CH₃) ppm.

Methyl-3,4-*O*-isopropyliden-2,6-di-*O*-methyl- α -D-galactopyranosid (80)

AAV 1a:

1.56 g (6.66 mmol) **79**, 640 mg (16.0 mmol) NaH (60% in Paraffin), 1.6 mL (25.7 mmol) MeI
50 mL abs. DMF.

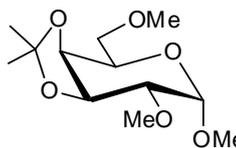
Ausbeute: 1.64 g (6.25 mmol, 94%)

farbloses Öl

C₁₂H₂₂O₆ (262.30 g/mol)

R_f = 0.27 (PE/EE 1:1, v/v)

$[\alpha]_D^{23} = +157.8^\circ$ (c = 0.5, CHCl₃), Lit.¹²³: $[\alpha]_D = +142.0^\circ$ (c = 1.7, CHCl₃)



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 4.84 (d, 1H, H-1), 4.24 (dd, 1H, H-3), 4.14 (dd, 1H, H-4), 4.13 – 4.08 (m, 1H, H-5), 3.67 – 3.63 (m, 2H, H-6), 3.51, 3.42, 3.41 (s, je 3H, OCH₃) 3.34 (dd, 1H, H-2), 1.52, 1.32 (s, je 3H, CH₃) ppm; $J_{1,2} = 3.5$, $J_{2,3} = 7.8$, $J_{3,4} = 5.5$, $J_{4,5} = 2.6$ Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 109.2 ((CH₃)₂C=O), 97.7 (C-1), 79.3 (C-2), 75.9 (C-3), 73.8 (C-4), 72.1 (C-6), 66.4 (C-5), 59.3, 58.7, 55.5 (OCH₃), 28.3, 26.3 (CH₃) ppm.

Methyl-2,3-*O*-isopropyliden-4,6-di-*O*-methyl- α -D-mannopyranosid (86)

AAV 1a:

1.88 g (8.04 mmol) **85**, 1.30 g (32.1 mmol) NaH (60% in Paraffin), 2.0 mL (32 mmol) MeI,
40 mL abs. DMF.

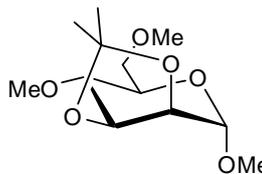
Ausbeute: 1.98 g (7.54 mmol, 94%)

farbloses Öl

$C_{12}H_{22}O_6$ (262.30 g/mol)

$R_f = 0.50$ (PE/EE 1:1, v/v)

$[\alpha]_D^{23} = +42.7^\circ$ (c = 0.21, $CHCl_3$)



1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 4.91$ (s, 1H, H-1), 4.17 (dd, 1H, H-3), 4.09 (d, 1H, H-2), 3.66 – 3.56 (m, 3H, H-6, H-5), 3.50, 3.41, 3.38 (s, je 3H, OCH_3), 3.32 – 3.25 (m, 1H, H-4), 1.53, 1.34 (s, je 3H, CH_3) ppm; $J_{2,3} = 5.8$, $J_{3,4} = 6.8$ Hz

^{13}C -NMR (101 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 109.2$ ($(CH_3)_2COO$), 98.4 (C-1), 78.5 (C-3), 77.8 (C-4), 75.8 (C-2), 71.6 (C-6), 68.1 (C-5), 59.3, 59.2, 54.9 (OCH_3), 28.0, 26.2 (CH_3).

Methyl-2-O-benzyl-β-D-glucopyranosid (90)

AAV 3a:

1.63 g (4.38 mmol) **89**, 40 mL dest. MeOH, 3 mL H_2O , 1 mL 1 N HCl.

Ausbeute: 870 mg (3.06 mmol, 70%)

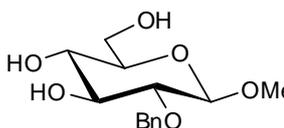
farbloser Feststoff

$C_{14}H_{20}O_6$ (284.31 g/mol)

$R_f = 0.11$ (EE)

$[\alpha]_D = +20.5^\circ$ (c = 0.2, $CHCl_3$)

Smp.: 130 °C



1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 7.42 - 7.29$ (m, 5H, $H_{arom.}$), 4.95 (d, 1H, OCH_2Ph-A), 4.64 (d, 1H, OCH_2Ph-A'), 4.37 (d, 1H, H-1), 3.93 (dd, 1H, H-6a), 3.82 (dd, 1H, H-6b), 3.61 – 3.53 (m, 2H, H-3, H-4), 3.42 – 3.35 (m, 1H, H-5), 3.23 – 3.17 (m, 1H, H-2), 3.35 (s, 3H, OCH_3) ppm; $J_{1,2} = 7.8$, $J_{5,6a} = 3.5$, $J_{5,6b} = 4.8$, $J_{6a,6b} = 11.8$, $J_{OCH_2Ph-A,A'} = 11.4$ Hz.

^{13}C -NMR (101 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 138.3$ ($C_{arom.}$, quartär), 128.6, 128.1, 128.0 ($CH_{arom.}$), 104.6 (C-1), 80.9 (C-2), 76.0 (C-3), 75.0 (C-5), 74.4 (OCH_2Ph), 70.5 (C-4), 62.6 (C-6), 57.2 (OCH_3) ppm.

Methyl-2-*O*-benzyl-3,4,6-tri-*O*-methyl-β-D-glucopyranosid (91)

AAV 1a:

807 mg (2.84 mmol) **90**, 720 mg (18.0 mmol) NaH (60% in Paraffin), 8.5 mL (17 mmol) MeI (2 M Lösung in *tert*-Butylmethylether), 40 mL abs. DMF.

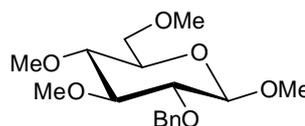
Ausbeute: 924 mg (2.83 mmol, 99%)

farbloses Öl

C₁₇H₂₆O₆ (326.38 g/mol)

R_f = 0.68 (EE)

$[\alpha]_D^{23} = +13.0^\circ$ (c = 0.27, CHCl₃), Lit.¹¹³: $[\alpha]_D = +9.9^\circ$ (CHCl₃)



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.44 – 7.24 (m, 5H, H_{arom.}), 4.88 (d, 1H, OCH₂Ph-A), 4.69 (d, 1H, OCH₂Ph-A'), 4.25 (d, 1H, H-1), 3.69 – 3.63 (m, 1H, H-6a), 3.61 – 3.54 (m, 1H, H-6b), 3.33 – 3.22 (m, 3H, H-5, H-3, H-2), 3.21 – 3.14 (m, 1H, H-4) 3.63, 3.55, 3.54, 3.42 (s, je 3H, OCH₃) ppm; $J_{1,2} = 7.3$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-A,A}'} = 11.1$ Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 138.7 (C_{arom.}, quartär), 128.3, 128.0, 127.6 (CH_{arom.}), 104.6 (C-1), 86.4 (C-2), 82.0 (C-3), 79.6 (C-4), 74.7 (C-5), 74.6 (OCH₂Ph), 71.4 (C-6), 61.0, 60.4, 59.4, 57.0 (OCH₃) ppm.

Methyl-2,3,4,6-tetra-*O*-methyl-α-D-galactopyranosid (92)

AAV 1b:

8.02 g (41.3 mmol) **72**, 8.26 g (207 mmol) NaH (60% in Paraffin), 12.9 mL (207 mmol) MeI, 200 mL abs. DMF.

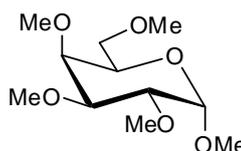
Ausbeute: 10.2 g (40.8 mmol, 99%)

farbloses Öl

C₁₁H₂₂O₆ (250.29 g/mol)

R_f = 0.33 (EE)

$[\alpha]_D^{23} = +142.8^\circ$ (c = 1.00, CHCl₃), Lit.¹²⁴: $[\alpha]_D = +143.3^\circ$ (H₂O)



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 4.87 (d, 1H, H-1), 3.88 – 3.82 (m, 1H, H-5), 3.69 (dd, 1H, H-4), 3.63 (dd, 1H, H-2), 3.59 – 3.49 (m, 3H, H-6a, H-3, H-6b), 3.57, 3.51, 3.51, 3.41, 3.40 (s, je 3H, OCH₃) ppm; $J_{1,2} = 3.5$, $J_{2,3} = 10.2$, $J_{3,4} = 2.8$, $J_{4,5} = 1.0$ Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 98.0 (C-1), 80.4 (C-3), 77.9 (C-2), 76.3 (C-4), 71.2 (C-6), 68.9 (C-5), 61.3, 59.1, 58.9, 58.2, 55.3 (OCH₃) ppm.

2,3,4,6-Tetra-*O*-methyl- α/β -D-galactopyranose (**93**)

AAV 3b:

7.49 g (29.9 mmol) **92**, 200 mL 0.5 N HCl.

Ausbeute: 5.72 g (24.2 mmol, 81%)

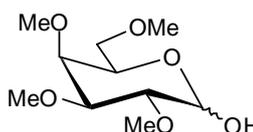
farbloses Öl

Anomerenverhältnis $\alpha/\beta = 3.2:1$ (¹H-NMR)

C₁₀H₂₀O₆ (236.26 g/mol)

R_f = 0.16 (EE)

$[\alpha]_D^{23} = +113.0^\circ$ (c = 0.26, H₂O), Lit.¹²⁵: $[\alpha]_D^{15} = +118.0^\circ$ (c = 1.9, H₂O)



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 5.40 (d, 1H, H-1 α), 4.55 (d, 1H, H-1 β), 4.16- 4.10 (m, 1H, H-5 α), 3.71-3.69 (m, 1H, H-4 α), 3.66-3.59 (m, 2H, H-2 α , H-4 β), 3.58-3.50 (m, 6H, H-5 β , H-3 α , H-6 α , H-6 β), 3.29 (dd, 1H, H-2 β), 3.17 (dd, 1H, H-3 β), 3.57, 3.53, 3.52, 3.39 (s, je 3H, OCH₃- α), 3.63, 3.55, 3.50, 3.39 (s, 3H, OCH₃- β) ppm; $J_{1\alpha,2\alpha} = 3.8$, $J_{1\beta,2\beta} = 7.6$, $J_{2\beta,3\beta} = 9.9$, $J_{3\beta,4\beta} = 3.1$ Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 97.6 (C-1 β), 91.1 (C-1 α), 84.0 (C-3 β), 82.0 (C-2 β), 80.0 (C-3 α), 78.1 (C-2 α), 76.0 (C-4 α), 75.1 (C-4 β), 73.3 (C-5 β), 71.4 (C-6 α), 71.1 (C-6 β), 69.1 (C-5 α), 61.2, 60.8, 59.1, 58.2 (OCH₃- β), 61.2, 59.1, 58.9, 58.0 (OCH₃- α) ppm.

2,3,4,6-Tetra-*O*-methyl- α -D-galactopyranosylchlorid (**94**)

AAV 4:

516 mg (2.18 mmol) **93**, 50 μ L (0.64 mmol) abs. DMF, 500 μ L (5.71 mmol) Oxalylchlorid, 10 mL abs. DCM.

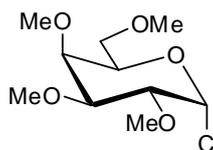
Ausbeute: 511 mg (2.01 mmol, 92%)

hellgelbes Öl

C₁₀H₁₉ClO₅ (254.71 g/mol)

R_f = 0.55 (EE)

$[\alpha]_D^{23} = +203.3^\circ$ (c = 0.66, CHCl₃)



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 6.28 (d, 1H, H-1), 4.22 – 4.16 (m, 1H, H-5), 3.83 (dd, 1H, H-2), 3.77 (dd, 1H, H-4), 3.62 – 3.56 (m, 2H, H-3, H-6a), 3.56 – 3.50 (m, 1H, H-6b), 3.59, 3.55, 3.52, 3.41, (s, je 3H, OCH₃) ppm; $J_{1,2} = 3.8$, $J_{2,3} = 9.9$, $J_{3,4} = 2.5$, $J_{4,5} = 0.8$ Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 94.1 (C-1), 79.8 (C-3), 77.8 (C-2), 75.4 (C-4), 72.1 (C-5), 70.3 (C-6), 61.5, 59.2, 58.5, 58.4 (OCH₃) ppm.

Methyl-2,3,4,6-tetra-O-methyl-α-D-glucopyranosid (95)

AAV 1b:

10.0 g (51.5 mmol) **14**, 10.3 g (256 mmol) NaH (60% in Paraffin), 16.0 mL (257 mmol) MeI, 250 mL abs. DMF.

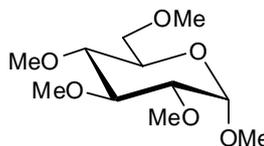
Ausbeute: 10.5 g (42.0 mmol, 81%)

hellgelbes Öl

C₁₁H₂₂O₆ (250.29 g/mol)

R_f = 0.33 (EE)

$[\alpha]_D^{23} = +130.6^\circ$ (c = 1.45, H₂O), Lit.¹⁰⁰: $[\alpha]_D^{25} = +158.0^\circ$ (c = 1.45, H₂O)



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 4.87 (d, 1H, H-1), 3.88 – 3.82 (m, 1H, H-5), 3.69 (dd, 1H, H-4), 3.63 (dd, 1H, H-2), 3.59 – 3.49 (m, 3H, H-6a, H-3, H-6b), 3.57, 3.51, 3.51, 3.41, 3.40 (s, je 3H, OCH₃) ppm; $J_{1,2} = 3.5$, $J_{2,3} = 10.2$, $J_{3,4} = 2.8$, $J_{4,5} = 1.0$ Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 98.0 (C-1), 80.4 (C-3), 77.9 (C-2), 76.3 (C-4), 71.2 (C-6), 68.9 (C-5), 61.3, 59.1, 58.9, 58.2, 55.3 (OCH₃) ppm.

2,3,4,6-Tetra-*O*-methyl- α/β -D-glucopyranose (96)

AAV 3b:

10.5 g (42.0 mmol) **95**, 150 mL 0.5 N HCl.

Ausbeute: 5.8 g (25 mmol, 59%)

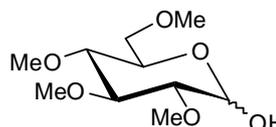
farbloser Feststoff

Anomerenverhältnis $\alpha/\beta = 2.9:1$ ($^1\text{H-NMR}$)

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_6$ (236.26 g/mol)

$R_f = 0.16$ (EE)

$[\alpha]_D^{23} = +76.8^\circ$ ($c = 1.01$, H_2O), Lit.¹²⁶: $[\alpha]_D^{25} = +78.5^\circ$ ($c = 2.8$, H_2O)



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 5.34 - 5.30$ (m, 1H, H-1 α), 4.61 – 4.55 (m, 1H, H-1 β), 3.89 (ddd, 1H, H-5 α), 3.65 – 3.55 (m, 4H, H-6 α , H-6 β), 3.53 – 3.47 (m, 1H, H-3 α), 3.36 (ddd, 1H, H-5 β), 3.20 (dd, 1H, H-2 α), 3.21 – 3.15 (m, 1H, H-3 β), 3.16 (dd, 1H, H-4 α), 3.10 (dd, 1H, H-4 β), 2.96 (dd, 1H, H-2 β), 3.63, 3.54, 3.52, 3.40 (s, je 3H, OCH_3 - α), 3.63, 3.61, 3.52, 3.40 (s, je 3H, OCH_3 - β) ppm; $J_{1\alpha,2\alpha} = 3.6$, $J_{2\alpha,3\alpha} = 9.3$, $J_{3\alpha,4\alpha} = 9.3$, $J_{4\alpha,5\alpha} = 10.3$, $J_{5\alpha,6\alpha} = 3.3$, $J_{5\alpha,6\alpha} = 6.5$, $J_{1\beta,2\beta} = 7.6$, $J_{2\beta,3\beta} = 8.9$, $J_{3\beta,4\beta} = 8.8$, $J_{4\beta,5\beta} = 9.8$, $J_{5\beta,6\beta} = 2.1$, $J_{5\beta,6\beta} = 5.6$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 97.1$ (C-1 β), 90.7 (C-1 α), 86.4 (C-3 β), 84.8 (C-2 β), 83.1 (C-3 α), 82.0 (C-2 α), 79.6 (C-4 β), 79.5 (C-4 α), 74.4 (C-5 β), 71.6 (C-6 β), 71.3 (C-6 α), 70.0 (C-5 α), 60.8, 60.4, 59.1, 58.8 (OCH_3 - α), 60.7, 60.4, 60.3, 59.2 (OCH_3 - β) ppm.

2,3,4,6-Tetra-*O*-methyl- α -D-glucopyranosylchlorid (97)

AAV 4:

500 mg (2.12 mmol) **96**, 50 μL (0.64 mmol) abs. DMF, 500 μL (5.71 mmol) Oxalylchlorid, 10 mL abs. DCM.

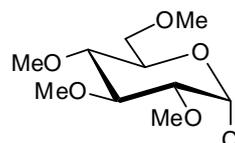
Ausbeute: 259 mg (1.02 mmol, 48%)

hellgelbes Öl

$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{ClO}_5$ (254.71 g/mol)

$R_f = 0.55$ (EE)

$[\alpha]_D^{23} = +182.7^\circ$ ($c = 0.99$, CHCl_3), Lit.¹⁰⁰: $[\alpha]_D^{25} = +205.3^\circ$ ($c = 1.0$, CHCl_3)



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 6.20 (d, 1H, H-1), 3.94 (ddd, 1H, H-5), 3.65 (dd, 1H, H-6a), 3.59 (dd, 1H, H-6b), 3.55 (dd, 1H, H-3), 3.38 (dd, 1H, H-2), 3.30 (dd, 1H, H-4), 3.65, 3.56, 3.51, 3.42, (s, je 3H, OCH₃) ppm; $J_{1,2} = 3.8$, $J_{2,3} = 9.3$, $J_{3,4} = 9.0$, $J_{4,5} = 10.0$, $J_{5,6a} = 3.8$, $J_{5,6b} = 2.0$, $J_{6a,6b} = 10.8$ Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 92.9 (C-1), 82.8 (C-3), 81.9 (C-2), 78.2 (C-4), 73.2 (C-5), 70.4 (C-6), 61.0, 60.6, 59.2, 58.5 (OCH₃) ppm.

Methyl-2,3,4,6-tetra-*O*-methyl- α -D-mannopyranosid (**98**)

AAV 1b:

2.00 g (10.3 mmol) **88**, 2.07 g (51.8 mmol) NaH (60% in Paraffin), 3.20 mL (51.4 mmol) MeI, 70 mL abs. DMF.

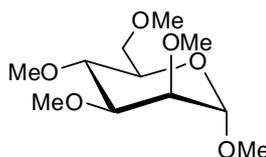
Ausbeute: 2.53 g (10.1 mmol, 98%)

gelbes Öl

C₁₁H₂₂O₆ (250.29 g/mol)

R_f = 0.40 (PE/EE 4:1, v/v)

$[\alpha]_D^{23} = +57.8^\circ$ (c = 0.4, CHCl₃), Lit.¹⁰⁰: $[\alpha]_D^{25} = +71.0^\circ$ (c = 1.26, CHCl₃)



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 4.76 (d, 1H, H-1), 3.58 – 3.55 (m, 2H, H-6), 3.55 – 3.50 (m, 2H, H-5, H-2), 3.48 – 3.44 (m, 1H, H-3), 3.38 (dd, 1H, H-4), 3.48, 3.45, 3.44, 3.39, 3.37 (s, je 3H, OCH₃) ppm; $J_{1,2} = 1.8$, $J_{3,4} = 9.3$, $J_{4,5} = 9.3$ Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 98.0 (C-1), 81.2 (C-3), 77.1 (C-2), 76.4 (C-4), 71.7 (C-6), 71.2 (C-5), 60.5, 59.1, 58.9, 57.6, 54.8 (OCH₃) ppm.

2,3,4,6-Tetra-*O*-methyl- α/β -D-mannopyranose (**99**)

AAV 3b:

2.25 g (9.00 mmol) **98**, 50 mL 0.5 N HCl.

Ausbeute: 1.65 g (6.97 mmol, 77%)

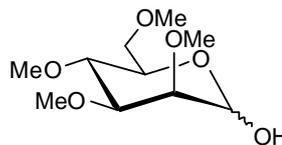
farbloses Öl

Anomerenverhältnis $\alpha/\beta = 5:1$ ($^1\text{H-NMR}$)

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_6$ (236.26 g/mol)

$R_f = 0.11$ (PE/EE 2:1, v/v)

$[\alpha]_D^{23} = +12.0^\circ$ ($c = 0.2$, H_2O)



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 5.31$ (d, 1H, H-1 α), 4.67 (d, 1H, H-1 β), 3.91 (ddd, 1H, H-5 α), 3.64 – 3.59 (m, 6H, H-2 α , H-3 α , H-6 $\alpha\alpha$, H-6 β , H-2 β), 3.57 (dd, 1H, H-6 $\beta\alpha$), 3.44 (dd, 1H, H-4 β), 3.36 – 3.29 (m, 1H, H-4 α), 3.28 (ddd, 1H, H-5 β), 3.23 (dd, 1H, H-3 β) 3.65, 3.53, 3.52, 3.39 (s, je 3H, OCH_3 - β), 3.51, 3.50, 3.49, 3.38 (s, je 3H, OCH_3 - α) ppm; $J_{1\alpha,2\alpha} = 1.3$, $J_{4\alpha,5\alpha} = 9.5$, $J_{5\alpha,6\alpha\alpha} = 2.3$, $J_{5\alpha,6\beta\alpha} = 6.9$, $J_{6\alpha\alpha,6\beta\alpha} = 10.0$, $J_{1\beta,2\beta} = 1.3$, $J_{2\beta,3\beta} = 3.0$, $J_{3\beta,4\beta} = 9.4$, $J_{4\beta,5\beta} = 9.5$, $J_{5\beta,6\alpha\beta} = 5.0$, $J_{5\beta,6\beta\beta} = 2.3$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 93.9$ (C-1 β), 91.2 (C-1 α), 85.0 (C-3 β), 80.8 (C-3 α), 78.0 (C-2 β), 77.4 (C-2 α), 77.0 (C-4 α), 76.0 (C-4 β), 74.8 (C-5 β), 72.2 (C-6 α), 71.4 (C-6 β), 70.8 (C-5 α), 60.6, 59.1, 59.0, 57.7 (OCH_3 - α), 61.6, 60.5, 59.2, 58.1 (OCH_3 - β) ppm.

2,3,4,6-Tetra-*O*-methyl- α -D-mannopyranosylchlorid (100)

AAV 4:

214 mg (0.907 mmol) **99**, 20 μL (0.26 mmol) abs. DMF, 200 μL (2.33 mmol) Oxalylchlorid, 8 mL abs. DCM.

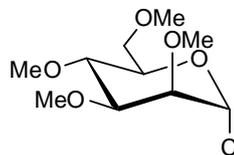
Ausbeute: 171 mg (0.671 mmol, 74%)

hellgelbes Öl

$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{ClO}_5$ (254.71 g/mol)

$R_f = 0.40$ (PE/EE 1:1, v/v)

$[\alpha]_D^{23} = +124.0^\circ$ ($c = 0.2$, CHCl_3), Lit.¹⁰⁰: $[\alpha]_D^{25} = +99.2^\circ$ ($c = 1.0$, CHCl_3)



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 6.19 (d, 1H, H-1), 3.88 (ddd, 1H, H-5), 3.81 (dd, 1H, H-3), 3.74 (dd, 1H, H-2), 3.65 (dd, 1H, H-6a), 3.60 (dd, 1H, H-6b), 3.55 (dd, 1H, H-4), 3.55, 3.53, 3.51, 3.40 (s, je 3H, OCH₃); $J_{1,2} = 1.7$, $J_{2,3} = 3.3$, $J_{3,4} = 9.4$, $J_{4,5} = 9.9$, $J_{5,6a} = 4.3$, $J_{5,6b} = 2.1$, $J_{6a,6b} = 10.8$ Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 90.7 (C-1), 80.2 (C-2), 79.8 (C-3), 75.7 (C-4), 74.1 (C-5), 70.8 (C-6), 60.7, 59.2, 59.1, 58.0 (OCH₃).

Methyl-2,3,4,6-tetra-*O*-benzyl- α -D-galactopyranosid (101)

AAV 1b:

4.02 g (20.7 mmol) **72**, 4.60 g (115 mmol) NaH (60% in Paraffin), 14.0 mL (115 mmol) BnBr, 80 mL abs. DMF.

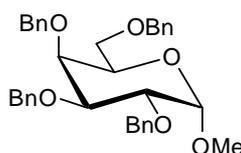
Ausbeute: 9.66 g (17.4 mmol, 84%)

gelbes Öl

C₃₅H₃₈O₆ (554.67 g/mol)

R_f = 0.23 (PE/EE 4:1)

$[\alpha]_D^{23} = +29.2^\circ$ (c = 0.50, CHCl₃)



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.41 – 7.21 (m, 20H, H_{arom.}), 4.94 (d, 1H, OCH₂Ph-A), 4.84 (d, 1H, OCH₂Ph-B), 4.83 (d, 1H, OCH₂Ph-C), 4.72 (d, 1H, OCH₂Ph-B'), 4.68 (d, 1H, OCH₂Ph-C'), 4.68 (d, 1H, H-1), 4.56 (d, 1H, OCH₂Ph-A'), 4.47 (d, 1H, OCH₂Ph-D), 4.38 (d, 1H, OCH₂Ph-D'), 4.03 (dd, 1H, H-2), 3.95 – 3.86 (m, 3H, H-3, H-4, H-5), 3.54 – 3.47 (m, 2H, H-6), 3.36 (s, 3H, OCH₃) ppm; $J_{1,2} = 3.6$, $J_{2,3} = 10.9$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-A,A}'} = 11.5$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-B,B}'} = 11.9$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-C,C}'} = 12.2$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-D,D}'} = 11.7$ Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 138.8, 138.6, 138.5, 138.0 (C_{arom.}, quartär), 128.4, 128.3, 128.2, 128.2, 128.1, 127.7, 127.7, 127.7, 127.6, 127.5 (CH_{arom.}), 98.8 (C-1), 79.1 (C-3), 76.4 (C-2), 75.1 (C-4), 74.7 (OCH₂Ph-A), 73.6 (OCH₂Ph-B), 73.5 (OCH₂Ph-D), 73.3 (OCH₂Ph-C), 69.2 (C-5), 69.1 (C-6) ppm.

2,3,4,6-Tetra-*O*-benzyl- α/β -D-galactopyranose (102)

AAV 3c:

6.02 g (10.8 mmol) **101**, 105 mL Eisessig, 52 mL 1 N H₂SO₄.

Ausbeute: 3.51 g (6.50 mmol, 60%)

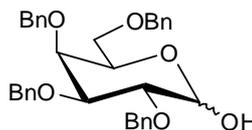
farbloser Feststoff

Anomerenverhältnis α/β = 2.5:1 (¹H-NMR)

C₃₄H₃₆O₆ (540.65 g/mol)

R_f = 0.54 (DCM/MeOH 6:1)

MALDI-TOF-MS (DHB, positive mode): m/z = 563.8 [M+Na]⁺, 579.8 [M+K]⁺



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.43 – 7.25 (m, 40H, H_{arom.}), 5.29 (d, 1H, H-1 α), 4.98 – 4.91 (m, 2H, OCH₂Ph-A β , B β), 4.95 (d, 1H, OCH₂Ph-A α), 4.86 – 4.70 (m, 7H, H-1 α , OCH₂Ph-B α , B' α , C α , C' α , A' β , B' β , C β), 4.67 (d, 1H, H-1 β), 4.62 (d, 1H, OCH₂Ph-C' β), 4.60 (d, 1H, OCH₂Ph-A' α), 4.51 – 4.40 (m, 2H, OCH₂Ph-D β , D' β), 4.49 (d, 1H, OCH₂Ph-D α), 4.42 (d, 1H, OCH₂Ph-D' α), 4.20 – 4.13 (m, 1H, H-5 α), 4.05 (dd, 1H, H-2 α), 3.99 – 3.96 (m, 1H, H-4 α), 3.93 (dd, 1H, H-3 α), 3.91 – 3.89 (m, 1H, H-4 β), 3.78 (dd, 1H, H-2 β), 3.65 – 3.57 (m, 2H, H-5 β , H-6a β), 3.58 – 3.46 (m, 4H, H-6 α , H-6b β , H-3 β) ppm; $J_{1\alpha,2\alpha}$ = 3.6, $J_{2\alpha,3\alpha}$ = 9.7, $J_{3\alpha,4\alpha}$ = 2.8, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-A}\alpha, \text{A}'\alpha}$ = 11.5, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-D}\alpha, \text{D}'\alpha}$ = 12.0, $J_{1\beta,2\beta}$ = 7.4, $J_{2\beta,3\beta}$ = 9.7, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-C}\beta, \text{C}'\beta}$ = 11.7 Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 138.6, 138.5, 138.2, 137.8 (C_{arom.}, quartär α), 138.5, 138.4, 138.3, 137.7 (C_{arom.}, quartär β), 128.4, 128.4, 128.3, 128.2, 128.2, 128.2, 128.0, 127.9, 127.8, 127.8, 127.7, 127.6, 127.6, 127.5, 127.5 (C_H_{arom.} α u. β), 97.8 (C-1 β), 91.9 (C-1 α), 82.2 (C-3 β), 80.7 (C-2 β), 78.7 (C-3 α), 76.6 (C-2 α), 75.1, 74.5, 72.9 (OCH₂Ph- β), 74.6, 73.5, 73.4, 72.9 (OCH₂Ph- α), 74.6 (C-4 α), 73.6 (C-4 β), 73.6 (C-5 β), 69.5 (C-5 α), 69.0 (C-6 α), 68.9 (C-6 β) ppm.

2,3,4,6-Tetra-*O*-benzyl- α -D-galactopyranosylbromid (103)

AAV 5:

835 mg (1.54 mmol) **102**, 185 μ L (1.98 mmol) Oxalylbromid, 15 mL abs. DCM.

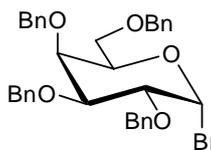
Ausbeute: 771 mg (1.28 mmol, 83%)

gelbes Öl

$C_{34}H_{35}BrO_5$ (603.54 g/mol)

$R_f = 0.70$ (PE/EE 1:2, v/v)

zu labil für $[\alpha]_D$



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.42 - 7.23$ (m, 20H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 6.53 (d, 1H, H-1), 4.96 (d, 1H, $\text{OCH}_2\text{Ph-A}$), 4.87 (d, 1H, $\text{OCH}_2\text{Ph-B}$), 4.79 (d, 1H, $\text{OCH}_2\text{Ph-C}$), 4.76 (d, 1H, $\text{OCH}_2\text{Ph-B}'$), 4.73 (d, 1H, $\text{OCH}_2\text{Ph-C}'$), 4.57 (d, 1H, $\text{OCH}_2\text{Ph-A}'$), 4.50 (d, 1H, $\text{OCH}_2\text{Ph-D}$), 4.42 (d, 1H, $\text{OCH}_2\text{Ph-D}'$), 4.27 – 4.22 (m, 1H, H-5), 4.22 (dd, 1H, H-2), 4.01 (dd, 1H, H-4), 3.98 (dd, 1H, H-3), 3.57 (dd, 1H, H-6a), 3.54 (dd, 1H, H-6b) ppm; $J_{1,2} = 3.8$, $J_{2,3} = 9.7$, $J_{3,4} = 2.8$, $J_{4,5} = 1.0$, $J_{5,6a} = 6.9$, $J_{5,6b} = 6.1$, $J_{6a,6b} = 9.4$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-A,A}'} = 11.5$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-B,B}'} = 11.7$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-C,C}'} = 11.9$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-D,D}'} = 12.0$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 138.5$, 138.3, 137.8, 137.7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$, quartär), 128.4, 128.4, 128.3, 128.2, 127.9, 127.9, 127.8, 127.7, 127.6, 127.5 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 94.9 (C-1), 78.4 (C-3), 76.2 (C-2), 75.0 ($\text{OCH}_2\text{Ph-A}$), 74.4 (C-4), 73.5 ($\text{OCH}_2\text{Ph-D}$), 73.4 ($\text{OCH}_2\text{Ph-B}$), 73.1 ($\text{OCH}_2\text{Ph-C}$), 72.4 (C-5), 68.0 (C-6) ppm.

Methyl-2,3,4,6-tetra-*O*-benzyl- α -D-mannopyranosid (104)

AAV 1b:

5.00 g (25.7 mmol) **88**, 5.63 g (141 mmol) NaH (60% in Paraffin), 17.2 mL (141 mmol) BnBr, 90 mL abs. DMF.

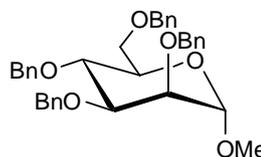
Ausbeute: 12.3 g (22.2 mmol, 86%)

farbloses Öl

$C_{35}H_{38}O_6$ (554.67 g/mol)

$R_f = 0.43$ (PE/EE 2:1, v/v)

$[\alpha]_D^{23} = +43.2^\circ$ (c = 0.50, CHCl_3) Lit.⁶²: $[\alpha]_D = +23.4^\circ$ (c = 1.0, CH_2Cl_2)



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.44 - 7.15$ (m, 20H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 4.91 (d, 1H, $\text{OCH}_2\text{Ph-A}$), 4.80 (d, 1H, H-1), 4.78 – 4.72 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{Ph-B}$, D), 4.72 – 4.61 (m, 3H, $\text{OCH}_2\text{Ph-C}$, B', D'), 4.58 (d, 1H, $\text{OCH}_2\text{Ph-C}'$), 4.53 (d, 1H, $\text{OCH}_2\text{Ph-A}'$), 4.03 – 3.97 (m, 1H, H-4), 3.92 (dd, 1H,

H-3), 3.84 – 3.74 (m, 4H, H-2, H-5, H-6), 3.35 (s, 3H, OCH₃) ppm; $J_{1,2} = 1.8$, $J_{2,3} = 3.3$, $J_{3,4} = 9.3$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-A},\text{A}'} = 10.8$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-C},\text{C}'} = 12.0$ Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) $\delta = 138.5, 138.5, 138.4, 138.3$ (C_{arom.}, quartär), 128.3, 128.3, 128.3, 127.9, 127.8, 127.7, 127.6, 127.4 (CH_{arom.}), 98.9 (C-1), 80.2 (C-3), 75.0 (OCH₂Ph-A), 74.9 (C-4), 74.5 (C-5), 73.3 (OCH₂Ph-C), 72.5 (OCH₂Ph-B), 72.1 (OCH₂Ph-D), 71.7 (C-2), 69.3 (C-6), 54.7 (OCH₃) ppm.

2,3,4,6-Tetra-O-benzyl- α/β -D-mannopyranose (105)

AAV 3c:

5.31 g (9.57 mmol) **104**, 85 mL Eisessig, 42 mL 1 N H₂SO₄.

Ausbeute: 2.79 g (5.16 mmol, 54%)

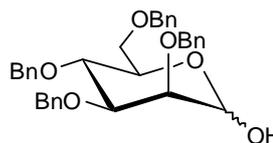
gelbes Öl

Anomerenverhältnis $\alpha/\beta = 3:1$ (¹H-NMR)

C₃₄H₃₆O₆ (540.65 g/mol)

R_f = 0.52 (DCM/MeOH 6:1)

MALDI-TOF-MS (DHB, positive mode): m/z = 563.9 [M+Na]⁺, 579.8 [M+K]⁺



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.43 - 7.25$ (m, 36H, H_{arom.}), 7.25 – 7.13 (m, 4H, H_{arom.}), 5.29 (d, 1H, H-1 α), 5.13 (d, 1H, OCH₂Ph-A α), 4.95 – 4.46 (m, 16H, H-1 β , OCH₂Ph-A' α , B α , B' α , C α , C' α , D α , D' α , A β , A' β , B β , B' β , C β , C' β , D β , D' β), 4.09 – 4.02 (m, 1H, H-5 α), 4.02 - 3.94 (m, 2H, H-3 α , H-4 β), 3.94 – 3.85 (m, 2H, H-4 α , H-2 β), 3.84 (dd, 1H, H-2 α), 3.80 - 3.75 (m, 2H, H-6a β , H-6b β), 3.75 – 3.68 (m, 3H, H-6a α , H-6b α , H-2 β), 3.64 (dd, 1H, H-3 β), 3.51 – 3.45 (m, 1H, H-5 β) ppm; $J_{1\alpha,2\alpha} = 0.5$, $J_{2\alpha,3\alpha} = 3.1$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-A}\alpha,\text{A}'\alpha} = 11.7$, $J_{2\beta,3\beta} = 2.8$, $J_{3\beta,4\beta} = 9.4$ Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) $\delta = 138.5, 138.4, 138.3, 138.2, 138.1$ (C_{arom.}, quartär, α und β), 128.5, 128.3, 127.9, 127.8, 127.6, 127.6 (CH_{arom.}, α und β), 93.7 (C-1 β), 92.8 (C-1 α), 83.1 (C-3 β), 79.7 (C-4 α), 76.0 (C-2 β), 75.2 (C-5 β), 75.2 (C-2 α), 75.0 (OCH₂Ph- α), 74.7 (C-5 α), 74.6 (OCH₂Ph- β), 74.3 (C-4 β), 73.5 (OCH₂Ph- β), 73.4 (OCH₂Ph- α), 72.9 (OCH₂Ph- β), 72.7 (OCH₂Ph- α), 72.2 (OCH₂Ph- α), 71.7 (C-3 α), 69.6 (C-6 α), 69.0 (C-6 β) ppm.

2,3,4,6-Tetra-*O*-benzyl- α -D-mannopyranosylbromid (106)

AAV 5:

932 mg (1.72 mmol) **105**, 200 μ L (2.16 mmol) Oxalylbromid, 15 mL abs. DCM.

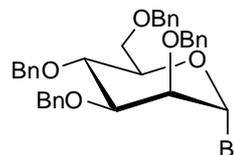
Ausbeute: 820 mg (1.36 mmol, 79%)

gelbes Öl

$C_{34}H_{35}BrO_5$ (603.54 g/mol)

$R_f = 0.81$ (DCM/EE 9:1, v/v)

zu labil für $[\alpha]_D$



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.45 - 7.17$ (m, 20H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 6.48 (d, 1H, H-1), 4.92 (d, 1H, $\text{OCH}_2\text{Ph-A}$), 4.73 – 4.63 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{Ph-B, C, D, D'}$), 4.61 (d, 1H, $\text{OCH}_2\text{Ph-B'}$), 4.56 (d, 1H, $\text{OCH}_2\text{Ph-A'}$), 4.52 (d, 1H, $\text{OCH}_2\text{Ph-C'}$), 4.32 (dd, 1H, H-3), 4.13 (dd, 1H, H-4), 3.99 - 3.94 (m, 2H, H-2, H-5), 3.84 (dd, 1H, H-6a), 3.71 (dd, 1H, H-6b) ppm; $J_{1,2} = 1.0$, $J_{2,3} = 3.3$, $J_{3,4} = 9.5$, $J_{4,5} = 9.8$, $J_{5,6a} = 4.3$, $J_{5,6b} = 1.8$, $J_{6a,6b} = 11.3$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-A,A'}} = 10.8$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-B,B'}} = 11.8$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-C,C'}} = 12.3$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 138.2$ 138.0, 137.6 ($\text{C}_{\text{arom.}}$, quartär), 128.9, 128.8, 128.5, 128.4, 128.3, 128.1, 128.0, 127.9, 127.8, 127.7, 127.6, 127.5 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 88.2 (C-1), 78.6 (C-5), 78.4 (C-3), 76.1 (C-2), 75.3 ($\text{OCH}_2\text{Ph-A}$), 74.0 (C-4), 73.4 ($\text{OCH}_2\text{Ph-D}$), 72.9 ($\text{OCH}_2\text{Ph-B}$), 72.5 ($\text{OCH}_2\text{Ph-C}$), 69.0 (C-6) ppm.

2,3,4-Tri-*O*-benzyl- β -L-arabinopyranosylchlorid (113)

AAV 4:

500 mg (1.19 mmol) **112**, 18 μ L (0.35 mmol) abs. DMF, 270 μ L (3.09 mmol) Oxalylchlorid, 20 mL abs. DCM.

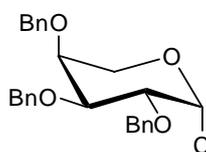
Ausbeute: 336 mg (0.765 mmol, 64%)

farbloses Öl

$C_{26}H_{27}ClO_4$ (438.94 g/mol)

$R_f = 0.75$ (PE/EE 1:1, v/v)

$[\alpha]_D^{23} = +126.0^\circ$ (c = 0.2, CHCl_3)



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.43 – 7.28 (m, 15H, H_{arom.}), 6.17 (d, 1H, H-1), 4.84 (d, 1H, OCH₂Ph-A), 4.80 (d, 1H, OCH₂Ph-B), 4.80 – 4.70 (m, 3H, OCH₂Ph-C, C', A'), 4.67 (d, 1H, 1H, OCH₂Ph-B'), 4.23 (dd, 1H, H-2), 3.98 – 3.91 (m, 2H, H-3, H-5a), 3.87 (dd, 1H, H-5b), 3.83 – 3.79 (m, 1H, H-4) ppm; $J_{1,2} = 3.8$, $J_{2,3} = 9.8$, $J_{4,5b} = 1.9$, $J_{5a,5b} = 12.8$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-A,A}'} = 12.0$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-B,B}'} = 11.8$ Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 138.4, 138.0, 138.0 (C_{arom.}, quartär), 128.4, 128.4, 128.4, 127.9, 127.9, 127.9, 127.8, 127.6 (CH_{arom.}), 95.7 (C-1), 76.8 (C-3), 76.2 (C-2), 73.4 (C-4), 73.2 (OCH₂Ph-A), 73.0 (OCH₂Ph-B), 72.1 (OCH₂Ph-C), 63.3 (C-5) ppm.

Methyl-2,3,4-tri-*O*-acetyl-1-thio-β-L-fucopyranosid (**116**)

9.58 g (28.8 mmol) 1,2,3,4-Tetra-*O*-acetyl-L-fucopyranose (**115**) wurden in 160 mL abs. DCM gelöst und zur Lösung wurden 4.40 mL (31.1 mmol) Methylthio-trimethylsilan und 5.18 mL (26.8 mmol) TMSOTf dazugegeben. Nach 15 h wurde mit DCM verdünnt, die organische Phase zweimal mit ges. NaHCO₃-Lsg. gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingengt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (PE/EE).

Ausbeute: 7.77 g (24.3 mmol, 84%)

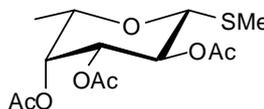
farbloser Feststoff

C₁₃H₂₀O₇S (320.36 g/mol)

R_f = 0.34 (PE/EE 2:1, v/v)

$[\alpha]_D^{23} = +3.4^\circ$ (c = 1.0, CHCl₃), Lit.¹²⁷: $[\alpha]_D = -0.7^\circ$ (c = 1.0, CHCl₃)

Smp.: 145 °C, Lit.: Smp.¹²⁷: 139 – 141 °C



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 5.27 (dd, 1H, H-4), 5.24 (dd, 1H, H-2), 5.05 (dd, 1H, H-3), 4.35 (d, 1H, H-1), 3.85 (dq, 1H, H-5), 2.19 (s, 3H, SCH₃), 2.17, 2.07, 1.98 (s, je 3H, CH₃-OAc), 1.22 (d, 3H, H-6) ppm; $J_{1,2} = 9.8$, $J_{2,3} = 10.0$, $J_{3,4} = 3.3$, $J_{4,5} = 1.0$, $J_{5,6} = 6.3$ Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 170.6, 170.1, 169.7 (C=O), 83.1 (C-1), 73.2 (C-5), 72.3 (C-3), 70.5 (C-4), 66.6 (C-2), 20.8, 20.6, 20.6 (CH₃-OAc), 16.3 (C-6), 11.5 (SCH₃) ppm.

Methyl-1-thio- β -L-fucopyranosid (117)

5.39 g (16.8 mmol) **116** wurden in abs. MeOH gelöst und mit 0.1 M methanolischen Natriummethanolat-Lösung bis pH = 8 – 9 versetzt. Anschließend wurde mit Amberlite IR-120 (H⁺) neutralisiert, filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (PE/EE).

Ausbeute: 3.21 g (16.5 mmol, 98%)

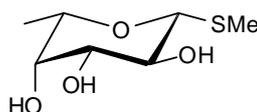
farbloser Feststoff

C₇H₁₄O₄S (194.25 g/mol)

R_f = 0.60 (DCM/MeOH 5:1, v/v)

$[\alpha]_D^{23} = +20.4^\circ$ (c = 1.0, CHCl₃)

Smp.: 102 °C



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 4.43 (d, 1H, OH-3), 4.25 (d, 1H, H-1), 4.00 (s, 1H, OH-4), 3.84 – 3.79 (m, 1H, H-4), 3.75 – 3.60 (m, 3H, H-2, H-3, H-5), 3.52 (d, 1H, OH-2), 2.23 (s, 3H, SCH₃), 1.32 (d, 3H, H-6) ppm; $J_{1,2} = 9.4$, $J_{5,6} = 6.3$, $J_{3,OH} = 4.6$, $J_{2,OH} = 5.3$ Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 86.1 (C-1), 75.2 (C-5), 74.8 (C-3), 71.9 (C-4), 69.8 (C-2), 16.6 (C-6), 12.2 (SCH₃) ppm.

Methyl-2,3,4-tri-*O*-benzyl-1-thio- β -L-fucopyranosid (118)

AAV 1a:

2.51 g (12.9 mmol) **117**, 3.15 g (78.8 mmol) NaH (60% in Paraffin), 9.3 mL (78.3 mmol) BnBr, 50 mL abs. DMF.

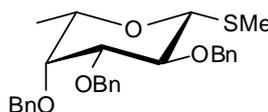
Ausbeute: 4.84 g (10.4 mmol, 81%)

farbloser Sirup

C₂₈H₃₂O₄S (464.62 g/mol)

R_f = 0.27 (PE/EE 2:1, v/v)

$[\alpha]_D^{23} = -44.0^\circ$ (c = 0.2, CHCl₃), Lit.¹²⁷: $[\alpha]_D^{20} = -0.2^\circ$ (c = 1.5, CHCl₃)



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.43 – 7.28 (m, 15H, H_{arom.}), 5.02 (d, 1H, OCH₂Ph-A), 4.90 (d, 1H, OCH₂Ph-B), 4.84 (d, 1H, OCH₂Ph-B'), 4.79 (d, 1H, OCH₂Ph-C), 4.75 (d, 1H, OCH₂Ph-C'), 4.71 (d, 1H, OCH₂Ph-A'), 4.32 (d, 1H, H-1), 3.86 (dd, 1H, H-2), 3.64 (d, 1H, H-4), 3.59 (dd, 1H, H-3), 3.52 (q, 1H, H-5), 2.23 (s, 3H, SCH₃), 1.23 (d, 3H, H-6) ppm; $J_{1,2} = 9.5$, $J_{2,3} = 9.2$, $J_{3,4} = 2.8$, $J_{5,6} = 6.3$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-A,A}'} = 11.7$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-B,B}'} = 10.1$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-C,C}'} = 12.0$ Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 138.7, 138.4, 138.3 (C_{arom.}, quartär), 128.4, 128.3, 128.1, 128.1, 127.7, 127.6, 127.5, 127.5 (CH_{arom.}), 85.3 (C-1), 84.4 (C-3), 77.8 (C-2), 76.5 (C-4), 75.6 (OCH₂Ph-B), 74.5 (C-5), 74.5 (OCH₂Ph-A), 72.8 (OCH₂Ph-C), 17.2 (C-6), 12.7 (SCH₃) ppm.

2,3,4-Tri-*O*-benzyl- α/β -L-fucopyranose (119)

3.99 g (8.59 mmol) Methyl-2,3,4-tri-*O*-benzyl-1-thio- β -L-fucopyranosid (**118**) wurden mit 4.61 g (25.8 mmol) NBS in einem Aceton/Wasser Gemisch (9:1) 3 Stunden bei RT gerührt. Anschließend wurde mit EE und Wasser versetzt, die organische Phase mit gesättigter NaHCO₃-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingengt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch gereinigt.

Ausbeute: 3.03 g (6.97 mmol, 81%)

farbloser Feststoff

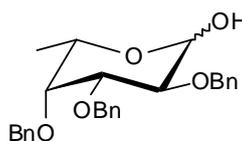
Anomerenverhältnis $\alpha/\beta = 1.4:1$ (¹H-NMR)

C₂₇H₃₀O₅ (434.52 g/mol)

R_f = 0.43 (PE/EE 1:1, v/v)

Smp.: 78 °C

MALDI-TOF-MS (DHB, positive mode): $m/z = 458.0$ [M+Na]⁺, 474.0 [M+K]⁺



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.44 – 7.27 (m, 30H, H_{arom.}), 5.28 (s, 1H, H-1 α), 5.05 – 4.60 (m, 13 H, OCH₂Ph- α und β , H-1 β), 4.15 – 4.08 (m, 1H, H-5 α), 4.05 (dd, 1H, H-2 α), 3.94 - 3.88 (m, 1H, H-3 α), 3.78 – 3.72 (m, 1H, H-2 β), 3.70 – 3.66 (m, 1H, H-4 α), 3.62 – 3.51 (m, 3H, H-3 β , H-4 β , H-5 β), 3.09 (d, 1H, OH-1 β), 2.91 (s, 1H, OH-1 α), 1.21 (d, 3H, H-6 β), 1.16 (d, 3H, H-6 α) ppm; $J_{1\alpha,2\alpha} = 3.3$, $J_{2\alpha,3\alpha} = 9.9$, $J_{5\alpha,6\alpha} = 6.6$, $J_{1\beta,\text{OH}} = 6.6$, $J_{5\beta,6\beta} = 6.3$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ = 138.6, 138.5, 138.2 ($\text{C}_{\text{arom.}}$, quartär α), 138.6, 138.4, 138.4 ($\text{C}_{\text{arom.}}$, quartär β), 128.4, 128.3, 128.2, 128.2, 128.0, 127.8, 127.6, 127.6, 127.6, 127.5, ($\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{arom.}}$ α u. β), 97.7 (C-1 β), 91.9 (C-1 α), 82.5 (C-3 β), 80.7 (C-2 β), 79.1 (C-3 α), 77.3 (C-4 α), 76.5 (C-2 α), 76.3 (C-4 β), 75.0, 74.7, 73.1 (OCH_2Ph - β), 74.7, 73.5, 73.0 (OCH_2Ph - α), 70.8 (C-5 β), 66.7 (C-5 α), 16.9 (C-6 β), 16.7 (C-6 α) ppm.

2,3,4-Tri-*O*-benzyl- α -L-fucopyranosylchlorid (120)

AAV 4:

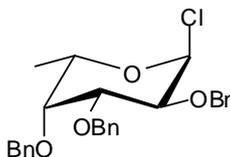
1.00 g (2.30 mmol) **119**, 53 μL (0.69 mmol) abs. DMF, 550 μL (6.44 mmol) Oxalylchlorid, 8 mL abs. DCM.

Ausbeute: 917 mg (2.02 mmol, 88%)

farbloses Öl

$\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{ClO}_4$ (452.97 g/mol)

R_f = 0.29 (PE/EE 4:1, v/v)



$[\alpha]_D^{23} = -108.0^\circ$ ($c = 0.2$, CHCl_3), Lit.¹²⁸: $[\alpha]_D^{20} = -169.0^\circ$ ($c = 1.0$, CH_2Cl_2)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ = 7.44 – 7.28 (m, 15H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 6.17 (d, 1H, H-1), 5.01 (d, 1H, $\text{OCH}_2\text{Ph-A}$), 4.91 (d, 1H, $\text{OCH}_2\text{Ph-B}$), 4.82 – 4.72 (m, 3H, $\text{OCH}_2\text{Ph-B}'$, C, C'), 4.67 (d, 1H, $\text{OCH}_2\text{Ph-A}'$), 4.23 (dd, 1H, H-2), 4.21 – 4.16 (m, 1H H-5), 4.00 (dd, 1H, H-3), 3.74 – 3.68 (m, 1H, H-4), 1.07 (d, 3H, H-6) ppm; $J_{1,2} = 3.8$ Hz, $J_{2,3} = 9.8$ Hz, $J_{3,4} = 2.6$ Hz, $J_{5,6} = 6.5$ Hz, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-A,A}'} = 11.4$ Hz, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-B,B}'} = 11.9$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ = 138.5, 138.2, 137.8 ($\text{C}_{\text{arom.}}$, quartär), 128.4, 128.4, 128.2, 127.9, 127.8, 127.7, 127.6, 127.5 ($\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{arom.}}$), 95.4 (C-1), 78.6 (C-3), 77.1 (C-4), 76.1 (C-2), 75.0 ($\text{OCH}_2\text{Ph-A}$), 73.5 ($\text{OCH}_2\text{Ph-B}$), 72.9 ($\text{OCH}_2\text{Ph-C}$), 69.9 (C-5), 16.3 (C-6) ppm.

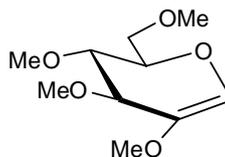
1-Desoxy-2,3,4,6-tetra-*O*-methyl-D-arabino-hex-1-enopyranose (121)

Eliminierungsprodukt des 2,3,4,6-Tetra-*O*-methyl- α -D-glucopyranosylchlorids (**97**).

$C_{10}H_{18}O_5$ (218.25 g/mol)

$R_f = 0.54$ (EE)

$[\alpha]_D^{23} = +28.0^\circ$ (c = 0.1, $CHCl_3$)



1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 6.13$ (s, 1H, H-1), 4.00 (ddd, 1H, H-5), 3.86 (d, 1H, H-3), 3.65 (dd, 1H, H-6a), 3.57 – 3.52 (m, 2H, H-6b, H-4), 3.50, 3.49, 3.47, 3.38 (s, je 3H, OCH_3) ppm; $J_{3,4} = 4.5$ Hz, $J_{4,5} = 6.3$ Hz, $J_{5,6a} = 6.5$ Hz, $J_{5,6b} = 3.8$, $J_{6a,6b} = 10.5$ Hz.

^{13}C -NMR (101 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 139.5$ (C-2), 125.0 (C-1), 76.4 (C-3), 75.5 (C-4), 75.3 (C-5), 70.4 (C-6), 59.1, 58.4, 57.3, 55.6 (OCH_3) ppm.

6.4 Basische Glycosylierungen partiell methylierter Methyl- α -D-gluco- pyranoside 20 – 33 mit permethylierten Glycosylchloriden.

Methyl-6-*O*-acetyl-2,3-di-*O*-methyl-4-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-methyl- β -D-galactopyranosyl)- α -D-gluco-
pyranosid (122), Methyl-4-*O*-acetyl-2,3-di-*O*-methyl-6-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-
methyl- β -D-galactopyranosyl)- α -D-gluco-
pyranosid (123) und Methyl-2,3-di-*O*-methyl-
4,6-di-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-methyl- β -D-galactopyranosyl)- α -D-gluco-
pyranosid (124)

Basische Glycosylierung von Methyl-2,3-di-*O*-methyl- α -D-gluco-
pyranosid (29) und 2,3,4,6-
Tetra-*O*-methyl- α -D-galactopyranosylchlorid (94).

AAV 10b:

- Ansatz 1) 54.0 mg (0.243 mmol) **29**,
30.0 mg (0.750 mmol, 3.0 äq.) NaH,
137 mg (0.538 mmol, 2.2 äq.) **94**,
8 mL abs. DMF, 2 h bei RT
- Ansatz 2) 52.0 mg (0.234 mmol) **29**,
29.2 mg (0.730 mmol, 3.1 äq.) NaH,
150 mg (0.589 mmol, 2.5 äq.) **94**,
10 mL abs. DMF, 58 h bei RT
- Ansatz 3) 38.8 mg (0.175 mmol) **29**,
22.0 mg (0.550 mmol, 3.1 äq.) NaH,
131 mg (0.514 mmol, 2.9 äq.) **94**,
4 mL abs. Acetonitril, 2 h bei RT
- Ansatz 4) 41.8 mg (0.188 mmol) **29**,
63.3 mg (0.564 mmol, 3.0 äq.) ^tBuOK,
146 mg (0.573 mmol, 3.0 äq.) **94**,
4 mL abs. DMF, 3 h bei RT
- Ansatz 5) 55.8 mg (0.251 mmol) **29**,
56.3 mg (0.502 mmol, 2.0 äq.) ^tBuOK,
131 mg (0.514 mmol, 2.0 äq.) **94**,
4 mL abs. DMF, 2 h bei RT

- Ansatz 6) 53.6 mg (0.241 mmol) **29**,
 27.0 mg (0.241 mmol, 1.0 äq.) ^tBuOK,
 62.8 mg (0.246 mmol, 1.0 äq.) **94**,
 4 mL abs. DMF, 2 h bei RT
- Ansatz 7) 41.0 mg (0.184 mmol) **29**,
 22.0 mg (0.550 mmol, 3.0 äq.) NaH,
 170 mg (0.667 mmol, 3.6 äq.) **94**,
 10 mL abs. DMF, 2 h bei RT
- Ansatz 8) 40.9 mg (0.184 mmol) **29**,
 23.0 mg (0.575 mmol, 3.1 äq.) NaH,
 100 mg (0.393 mmol, 2.1 äq.) **94**,
 10 mL abs. DMF/10 mL abs. THF 1:1, 140 h bei RT
- Ansatz 9) 51.6 mg (0.232 mmol) **29**,
 24.0 mg (0.600 mmol, 2.6 äq.) NaH,
 159 mg (0.624 mmol, 2.7 äq.) **94**,
 2 mL abs. DMF, 2 h bei RT
- Ansatz 10) 50.1 mg (0.225 mmol) **29**,
 34.0 mg (0.830 mmol, 3.7 äq.) NaH,
 212 mg (0.832 mmol, 3.7 äq.) **94**,
 2 mL abs. DMF, 2 h bei RT

Disaccharid-Ausbeuten **122**, **123**:

Ansatz 1) absolut:	65.0 mg (0.135 mmol, 55%)	relativ (122/123):	21:79
Ansatz 2)	42.0 mg (0.0870 mmol, 37%)		18:82
Ansatz 3)	42.3 mg (0.0877 mmol, 50%)		30:70
Ansatz 4)	62.1 mg (0.129 mmol, 68%)		22:78
Ansatz 5)	90.7 mg (0.188 mmol, 75%)		17:83
Ansatz 6)	38.9 mg (0.0806 mmol, 34%)		17:83
Ansatz 7)	40.0 mg (0.0829 mmol, 45%)		15:85
Ansatz 8)	30.6 mg (0.0634 mmol, 34%)		14:86
Ansatz 9)	69.4 mg (0.144 mmol, 62%)		20:80
Ansatz 10)	80.3 mg (0.166 mmol, 74%)		20:80

Trisaccharid-Ausbeuten **124**:

Ansatz 1)	10.0 mg (15.2 μmol , 6%)
Ansatz 2)	–
Ansatz 3)	11.0 mg (16.7 μmol , 10%)
Ansatz 4)	30.2 mg (45.8 μmol , 24%)
Ansatz 5)	19.0 mg (28.8 μmol , 11%)
Ansatz 6)	–
Ansatz 7)	–
Ansatz 8)	–
Ansatz 9)	6.1 mg (9.26 μmol , 4%)
Ansatz 10)	11.9 mg (18.1 μmol , 8%)

Disaccharidgemisch **122, 123**:

farbloser Feststoff

$\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{O}_{12}$ (482.52 g/mol)

$R_f = 0.23$ (EE)

Trisaccharid **124**:

farbloser Feststoff

$\text{C}_{29}\text{H}_{54}\text{O}_{16}$ (658.73 g/mol)

$R_f = 0.05$ (EE).

$[\alpha]_D^{26} = +41.7^\circ$ (c=0.23, CHCl_3)

Smp.: 144 – 146°C

Disaccharidgemisch **122, 123**:

MALDI-TOF-MS (DHB, positive mode): $m/z = 505.4$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 521.4 $[\text{M}+\text{K}]^+$

ESI-MS: $m/z = 505.2240$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 521.1973 $[\text{M}+\text{K}]^+$

HRMS-FAB: $m/z = 483.24415$ $[\text{M}+\text{H}]^+$, ber. 483.24360

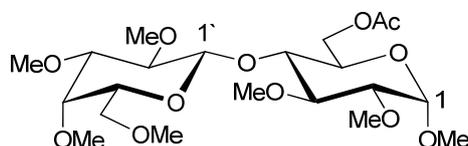
Elementaranalyse: ber.: C 52.27 H 7.94

gef.: C 51.60 H 7.79

Trisaccharid **124**:

MALDI-TOF-MS (DHB, positive mode): $m/z = 681.6$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 697.6 $[\text{M}+\text{K}]^+$

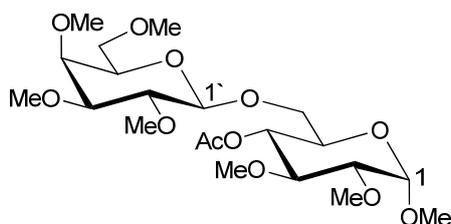
Methyl-6-*O*-acetyl-2,3-di-*O*-methyl-4-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-methyl- β -D-galactopyranosyl)- α -D-glucopyranosid (**122**)



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 4.81 (d, 1H, H-1), 4.51 (dd, 1H, H-6a), 4.34 (d, 1H, H-1'), 4.29 (dd, 1H, H-6b), 3.81 (ddd, 1H, H-5), 3.67 – 3.64 (m, 1H, H-4'), 3.64 – 3.46 (m, 5H, H-6a', H-3, H-4, H-6b', H-5'), 3.26 (dd, 1H, H-2'), 3.21 (dd, 1H, H-2), 3.14 (dd, 1H, H-3'), 3.60, 3.56, 3.56, 3.52, 3.51, 3.42, 3.39 (s, je 3H, OCH₃), 2.09 (s, 3H, CH₃-OAc) ppm; $J_{1,2} = 3.8$, $J_{2,3} = 9.5$, $J_{4,5} = 9.8$, $J_{5,6a} = 1.9$, $J_{5,6b} = 5.4$, $J_{6a,6b} = 12.0$ Hz, $J_{1',2'} = 7.9$, $J_{2',3'} = 9.7$, $J_{3',4'} = 3.0$ Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 170.8 (C=O), 104.0 (C-1'), 97.2 (C-1), 84.9 (C-3'), 81.9 (C-3), 81.8 (C-2), 81.0 (C-2'), 79.3 (C-4), 74.3 (C-4'), 72.8 (C-5'), 70.4 (C-6'), 68.4 (C-5), 63.2 (C-6), 61.2, 61.2, 61.1, 59.1, 59.0, 57.9, 55.2 (OCH₃), 20.9 (CH₃-OAc) ppm.

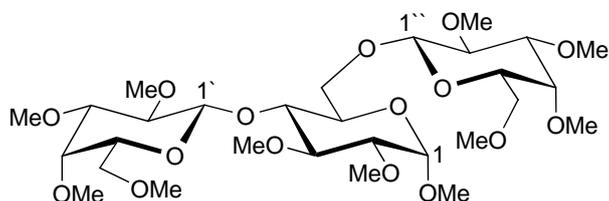
Methyl-4-*O*-acetyl-2,3-di-*O*-methyl-6-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-methyl-β-D-galactopyranosyl)-α-D-glucopyranosid (**123**)



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 4.83 (d, 1H, H-1), 4.72 (dd, 1H, H-4), 4.27 (d, 1H, H-1'), 3.93 – 3.84 (m, 2H, H-5, H-6a), 3.67 – 3.63 (m, 1H, H-4'), 3.63 – 3.44 (m, 5H, H-6a', H-3, H-6b', H-6b, H-5'), 3.30 (dd, 1H, H-2'), 3.27 (dd, 1H, H-2), 3.13 (dd, 1H, H-3'), 3.59, 3.56, 3.52, 3.52, 3.51, 3.43, 3.40 (s, je 3H, OCH₃), 2.08 (s, 3H, CH₃-OAc) ppm; $J_{1,2} = 3.6$, $J_{2,3} = 9.7$, $J_{3,4} = 9.4$, $J_{4,5} = 10.1$, $J_{1',2'} = 7.6$, $J_{2',3'} = 9.8$, $J_{3',4'} = 3.0$ Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 170.0 (C=O), 103.9 (C-1'), 97.1 (C-1), 83.6 (C-3'), 81.5 (C-2), 80.8 (C-3), 80.6 (C-2'), 74.6 (C-4'), 72.9 (C-5'), 70.9 (C-4), 70.5 (C-6'), 68.9 (C-5), 68.6 (C-6), 61.2, 60.8, 60.7, 59.2, 59.1, 58.3, 55.1 (OCH₃), 20.9 (CH₃-OAc) ppm.

Methyl-2,3-di-*O*-methyl-4,6-di-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-methyl-β-D-galactopyranosyl)-α-D-glucopyranosid (**124**)



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 4.79 (d, 1H, H-1), 4.35 (d, 1H, H-1'), 4.29 (d, 1H, H-1''), 4.27 – 4.22 (m, 1H, H-6a), 3.79 – 3.72 (m, 2H, H-5, H-6b), 3.67 – 3.46 (m, 10H, H-4', H-4'', H-6a', H-6a'', H-3, H-4, H-6b', H-6b'', H-5', H-5''), 3.34 (dd, 1H, H-2''), 3.24 (dd, 1H, H-2'), 3.19 (dd, 1H, H-2), 3.13 (dd, 1H, H-3'), 3.11 (dd, 1H, H-3''), 3.59, 3.58, 3.57, 3.55, 3.54, 3.52, 3.52, 3.51, 3.40, 3.39, 3.38 (s, je 3H, OCH₃) ppm; $J_{1,2} = 3.8$, $J_{2,3} = 9.5$, $J_{1',2'} = 7.6$, $J_{2',3'} = 9.8$, $J_{3',4'} = 3.2$, $J_{1'',2''} = 7.6$, $J_{2'',3''} = 9.8$, $J_{3'',4''} = 3.2$ Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 103.9 (C-1'), 103.9 (C-1''), 97.1 (C-1), 84.5 (C-3'), 83.8 (C-3''), 81.8 (C-3), 81.5 (C-2), 81.1 (C-2'), 80.6 (C-2''), 79.3 (C-4), 74.6 (C-4'), 74.5 (C-4''), 72.8 (C-5'), 72.6 (C-5''), 70.7 (C-6'), 70.4 (C-6''), 69.6 (C-5), 68.1 (C-6), 61.2, 61.1, 61.1, 61.0, 60.9, 59.1, 59.1, 59.0, 58.1, 57.9, 55.1 (OCH₃) ppm.

Methyl-6-*O*-acetyl-2,3-di-*O*-methyl-4-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-methyl-β-D-glucopyranosyl)-α-D-glucopyranosid (125) und Methyl-4-*O*-acetyl-2,3-di-*O*-methyl-6-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-methyl-β-D-glucopyranosyl)-α-D-glucopyranosid (126)

Basische Glycosylierung von Methyl-2,3-di-*O*-methyl-α-D-glucopyranosid (**29**) und 2,3,4,6-Tetra-*O*-methyl-α-D-glucopyranosylchlorid (**97**).

AAV 10b:

Ansatz 1) 49.3 mg (0.222 mmol) **29**,
49.8 mg (0.444 mmol, 2.0 äq.) ^tBuOK,
112 mg (0.440 mmol, 2.0 äq.) **97**,
4 mL abs. DMF, 3 h bei RT

Ansatz 2) 102.0 mg (0.459 mmol) **29**,
36.7 mg (0.918 mmol, 2.0 äq.) NaH,
234 mg (0.919 mmol, 2.0 äq.) **97**,
10 mL abs. DMF, 90 h bei RT

Disaccharid-Ausbeuten 125, 126:

Ansatz 1) absolut:	12.1 mg (0.0251 mmol, 11%)	relativ (125/126):	45:55
Ansatz 2)	8.9 mg (0.018 mmol, 4%)		50:50

Hellgelber Sirup

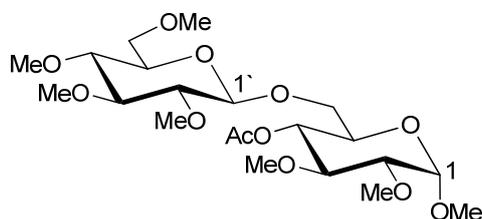
$C_{21}H_{38}O_{12}$ (482.52 g/mol)

$R_f = 0.34/0.27$ (**126/125**, EE)

MALDI-TOF-MS (DHB, positive mode): $m/z = 505.7 [M+Na]^+$, $521.6 [M+K]^+$

Die Disaccharid-Regioisomere wurden als Gemisch eluiert. Das β , 1–6-Regioisomer **126** konnte NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.

Methyl-4-*O*-acetyl-2,3-di-*O*-methyl-6-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-methyl- β -D-glucopyranosyl)- α -D-glucopyranosid (**126**)



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 4.85$ (d, 1H, H-1), 4.79 (dd, 1H, H-4), 4.26 (d, 1H, H-1'), 3.93 – 3.84 (m, 2H, H-5, H-6a), 3.65 – 3.48 (m, 4H, H-3, H-6b, H-6'), 3.28 (dd, 1H, H-2), 3.27 – 3.22 (m, 1H, H-5'), 3.19 – 3.11 (m, 2H, H-3', H-4'), 3.03 – 2.96 (m, 1H, H-2'), 3.62, 3.58, 3.53, 3.53, 3.45, 3.39 (s, je 3H, OCH_3), 2.10 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-OAc}$) ppm; $J_{1,2} = 3.5$, $J_{2,3} = 9.5$, $J_{3,4} = 9.5$, $J_{4,5} = 10.0$, $J_{1',2'} = 7.9$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 103.7$ (C-1'), 97.2 (C-1), 86.3 (C-3'), 83.7 (C-2'), 81.4 (C-2), 80.9 (C-3), 79.2 (C-4'), 74.5 (C-5'), 71.2 (C-6'), 70.7 (C-4), 68.9 (C-5), 68.7 (C-6), 60.8, 60.8, 60.5, 60.4, 59.3, 59.2, 55.2 (OCH_3), 20.7 ($\text{CH}_3\text{-OAc}$) ppm.

Methyl-3,4,6-tri-*O*-methyl-2-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-methyl- β -D-galactopyranosyl)- α -D-glucopyranosid (131), Methyl-2,4,6-tri-*O*-methyl-3-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-methyl- β -D-galactopyranosyl)- α -D-glucopyranosid (132), Methyl-2,3,6-tri-*O*-methyl-4-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-methyl- β -D-galactopyranosyl)- α -D-glucopyranosid (133) und Methyl-2,3,4-tri-*O*-methyl-6-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-methyl- β -D-galactopyranosyl)- α -D-glucopyranosid (134)

Basische Glycosylierung eines äquimolaren Gemisches von Methyl-3,4,6-tri-*O*-methyl- α -D-glucopyranosid (**20**), Methyl-2,4,6-tri-*O*-methyl- α -D-glucopyranosid (**21**), Methyl-2,3,6-tri-*O*-methyl- α -D-glucopyranosid (**22**) und Methyl-2,3,4-tri-*O*-methyl- α -D-glucopyranosid (**23**) mit 2,3,4,6-Tetra-*O*-methyl- α -D-galactopyranosylchlorid (**94**)

Ansatz 1) 25.3 mg (0.107 mmol) **20** (2-OH-Glc- α),
 25.3 mg (0.107 mmol) **21** (3-OH-Glc- α),
 25.2 mg (0.107 mmol) **22** (4-OH-Glc- α),
 25.2 mg (0.107 mmol) **23** (6-OH-Glc- α),
 34.2 mg (0.856 mmol, 2.0 äq.) NaH,
 218 mg (0.857 mmol, 2.0 äq.) **94**,
 4 mL abs. DMF, 4 h bei RT

Ansatz 2) 25.2 mg (0.107 mmol) **20** (2-OH-Glc- α),
 25.4 mg (0.108 mmol) **21** (3-OH-Glc- α),
 25.4 mg (0.108 mmol) **22** (4-OH-Glc- α),
 25.2 mg (0.107 mmol) **23** (6-OH-Glc- α),
 96.1 mg (0.856 mmol, 2.0 äq.) t BuOK,
 218 mg (0.857 mmol, 2.0 äq.) **94**,
 4 mL abs. DMF, 2 h bei RT

Disaccharid-Ausbeuten **131, 132, 133, 134**:

Ansatz 1) abs.:	38.4 mg (0.0845 mmol, 20%)	rel. (131/132/133/134):	40:11:26:23
Ansatz 2)	67.4 mg (0.148 mmol, 35%)		39:16:28:17

hellgelber Sirup

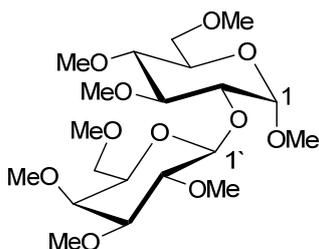
$C_{20}H_{38}O_{11}$ (454.51 g/mol)

$R_f = 0.17 / 0.08$ (EE)

MALDI-TOF-MS (DHB, positive mode): $m/z = 476.9 [M+Na]^+$, $492.9 [M+K]^+$

Die Disaccharid-Regioisomere wurden als Gemisch eluiert. Die β , 1–2 und β , 1–4-Regioisomere **131** und **133** konnten NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.

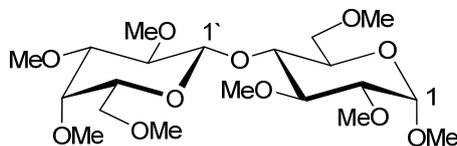
Methyl-3,4,6-tri-*O*-methyl-2-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-methyl- β -D-galactopyranosyl)- α -D-glucopyranosid (**131**)



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 4.82$ (d, 1H, H-1), 4.39 (d, 1H, H-1'), $3.64 - 3.60$ (m, 1H, H-4'), $3.60 - 3.50$ (m, 6H, H-5, H-6a, H-6b, H-6a', H-3, H-2), $3.48 - 3.42$ (m, 2H, H-6b', H-5'), $3.38 - 3.33$ (m, 1H, H-2'), $3.23 - 3.16$ (m, 1H, H-4), 3.13 (dd, 1H, H-3'), $3.63, 3.62, 3.55, 3.54, 3.52, 3.41, 3.36, 3.36$ (s, je 3H, OCH_3) ppm; $J_{1,2} = 2.8$, $J_{1',2'} = 7.8$, $J_{2',3'} = 9.7$, $J_{3',4'} = 3.2$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 105.1$ (C-1'), 99.7 (C-1), 84.2 (C-3'), 83.3 (C-3), 80.6 (C-2'), 80.0 (C-4), 79.6 (C-2), 74.9 (C-4'), 72.9 (C-5'), 71.1 (C-6), 70.7 (C-6'), 69.7 (C-5), $61.2, 60.8, 60.7, 60.4, 59.2, 59.1, 58.3, 55.1$ (OCH_3) ppm.

Methyl-2,3,6-tri-*O*-methyl-4-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-methyl- β -D-galactopyranosyl)- α -D-glucopyranosid (**133**)



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 4.82$ (d, 1H, H-1), 4.32 (d, 1H, H-1'), 3.77 (dd, 1H, H-6a), 3.69 (ddd, 1H, H-5), $3.68 - 3.65$ (m, 1H, H-4'), $3.65 - 3.60$ (m, 3H, H-6b, H-4, H-6a'), $3.57 - 3.52$ (m, 2H, H-3, H-6b'), $3.50 - 3.46$ (m, 1H, H-5'), 3.27 (dd, 1H, H-2'), 3.21 (dd, 1H, H-2), 3.14 (dd, 1H, H-3'), $3.59, 3.58, 3.56, 3.52, 3.51, 3.42, 3.40, 3.39$ (s, je 3H, OCH_3) ppm; $J_{1,2} = 3.5$, $J_{2,3} = 9.5$, $J_{4,5} = 9.8$, $J_{5,6a} = 4.1$, $J_{5,6b} = 1.6$, $J_{6a,6b} = 10.4$, $J_{1',2'} = 7.6$, $J_{2',3'} = 9.8$, $J_{3',4'} = 3.2$ Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 103.8 (C-1'), 97.4 (C-1), 84.5 (C-3'), 81.7 (C-3), 81.5 (C-2), 81.0 (C-2'), 78.5 (C-4), 74.4 (C-4'), 72.7 (C-5'), 70.5 (C-6), 70.3 (C-6'), 69.7 (C-5), 61.2, 61.0, 60.9, 59.1, 59.0, 59.0, 58.0, 55.2 (OCH₃) ppm.

Methyl-4-O-acetyl-3,6-di-O-methyl-2-O-(2,3,4,6-tetra-O-methyl-β-D-galactopyranosyl)-α-D-glucopyranosid (135) und Methyl-2-O-acetyl-3,6-di-O-methyl-4-O-(2,3,4,6-tetra-O-methyl-β-D-galactopyranosyl)-α-D-glucopyranosid (136)

Basische Glycosylierung von Methyl-3,6-di-O-methyl-α-D-glucopyranosid (**24**) und 2,3,4,6-Tetra-O-methyl-α-D-galactopyranosylchlorid (**94**)

AAV 10b:

- Ansatz 1) 51.0 mg (0.229 mmol) **24**,
 26.0 mg (0.876 mmol, 3.8 äq.) NaH,
 118 mg (0.459 mmol, 2.3 äq.) **94**,
 10 mL abs. DMF, 72 h bei 60 °C
- Ansatz 2) 50.5 mg (0.227 mmol) **24**,
 27.5 mg (0.688 mmol, 3.0 äq.) NaH,
 173 mg (0.680 mmol, 3.0 äq.) **94**,
 4 mL abs. DMF, 4.5 h bei RT
- Ansatz 3) 50.0 mg (0.225 mmol) **24**,
 50.6 mg (0.451 mmol, 2.0 äq.) ^tBuOK,
 117 mg (0.459 mmol, 2.0 äq.) **94**,
 4 mL abs. DMF, 2 h bei RT

Disaccharid-Ausbeuten 135, 136:

Ansatz 1) absolut:	26.5 mg (0.0549 mmol, 24%)	relativ (135/136):	85:15
Ansatz 2)	34.5 mg (0.0715 mmol, 31%)		84:16
Ansatz 3)	12.0 mg (0.0249 mmol, 11%)		61:39

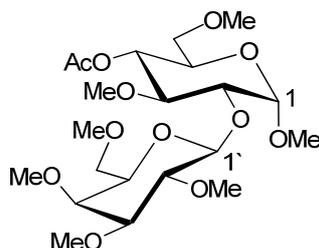
farbloser Feststoff

C₂₁H₃₈O₁₂ (482.52 g/mol)

R_f = 0.23 (EE)

MALDI-TOF-MS (DHB, positive mode): m/z = 505.4 [M+Na]⁺, 521.4 [M+K]⁺

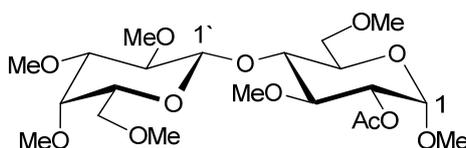
Methyl-4-*O*-acetyl-3,6-di-*O*-methyl-2-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-methyl- β -D-galactopyranosyl)- α -D-glucopyranosid (**135**)



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ = 4.90 (dd, 1H, H-4), 4.86 (d, 1H, H-1), 4.41 (d, 1H, H-1'), 3.80 (ddd, 1H, H-5), 3.71 – 3.54 (m, 4H, H-3, H-2, H-4', H-6a', H-6b'), 3.49 – 3.31 (m, 5H, H-5', H-6b', H-6, H-2'), 3.12 (dd, 1H, H-3'), 3.59, 3.55, 3.51, 3.51, 3.39, 3.36, 3.35 (s, je 3H, OCH_3), 2.10 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-OAc}$) ppm; $J_{1,2} = 3.0$, $J_{3,4} = 8.9$, $J_{4,5} = 10.3$, $J_{5,6a} = 3.0$, $J_{5,6b} = 5.5$, $J_{1',2'} = 7.8$, $J_{2',3'} = 9.7$, $J_{3',4'} = 3.2$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ = 169.8 (C=O), 104.8 (C-1'), 99.5 (C-1), 84.1 (C-3'), 80.3 (C-2'), 80.2 (C-3), 78.7 (C-2), 74.9 (C-4'), 72.9 (C-5'), 71.6 (C-6), 71.1 (C-4), 70.6 (C-6'), 68.3 (C-5), 61.3, 60.7, 60.3, 59.4, 59.1, 58.3, 55.3 (OCH_3), 20.9 ($\text{CH}_3\text{-OAc}$) ppm.

Methyl-2-*O*-acetyl-3,6-di-*O*-methyl-4-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-methyl- β -D-galactopyranosyl)- α -D-glucopyranosid (**136**)



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ = 4.88 – 4.84 (m, 1H, H-1), 4.74 (dd, 1H, H-2), 4.30 (d, 1H, H-1'), 3.80 – 3.31 (m, 30H, H-6a, H-5, H-4, H-3, H-6b, H-4', H-5', H-6', 7 \times OCH_3), 3.26 (dd, 1H, H-2'), 3.15 – 3.09 (m, 1H, H-3'), 2.12 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-OAc}$) ppm; $J_{1,2} = 3.8$, $J_{2,3} = 9.5$, $J_{1',2'} = 7.8$, $J_{2',3'} = 9.5$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ = 103.9 (C-1'), 96.9 (C-1), 84.5 (C-3'), 80.9 (C-2'), 79.6 (C-3), 78.3 (C-4), 74.5 (C-4'), 73.0 (C-5'), 72.8 (C-2), 70.4 (C-6), 70.3 (C-6'), 69.9 (C-5), 61.2, 60.9, 59.1, 59.0, 58.1, 55.1 (OCH_3), 21.0 ($\text{CH}_3\text{-OAc}$) ppm.

Methyl-6-*O*-acetyl-3,4-di-*O*-methyl-2-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-methyl- β -D-galactopyranosyl)- α -D-glucopyranosid (137) und Methyl-2-*O*-acetyl-3,4-di-*O*-methyl-6-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-methyl- β -D-galactopyranosyl)- α -D-glucopyranosid (138)

Basische Glycosylierung von Methyl-3,4-di-*O*-methyl- α -D-glucopyranosid (**25**) und 2,3,4,6-Tetra-*O*-methyl- α -D-galactopyranosylchlorid (**94**)

AAV 10b:

- Ansatz 1) 42.0 mg (0.189 mmol) **25**,
 26.0 mg (0.650 mmol, 3.4 äq.) NaH,
 117 mg (0.459 mmol, 2.4 äq.) **94**,
 8 mL abs. DMF, 90 h bei 60 °C
- Ansatz 2) 52.0 mg (0.234 mmol) **25**,
 27.7 mg (0.693 mmol, 3.0 äq.) NaH,
 176 mg (0.691 mmol, 3.0 äq.) **94**,
 4 mL abs. DMF, 4.5 h bei RT
- Ansatz 3) 51.6 mg (0.232 mmol) **25**,
 78.5 mg (0.700 mmol, 3.0 äq.) ^tBuOK,
 178 mg (0.699 mmol, 3.0 äq.) **94**,
 4 mL abs. DMF, 2 h bei RT

Disaccharid-Ausbeuten 137, 138:

Ansatz 1) absolut:	26.0 mg (0.0539 mmol, 29%)	relativ (137/138):	91:9
Ansatz 2)	30.2 mg (0.0626 mmol, 27%)		92:8
Ansatz 3)	22.6 mg (0.0468 mmol, 20%)		72:28

farbloser Feststoff

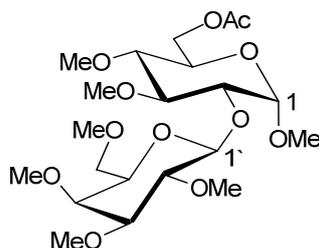
C₂₁H₃₈O₁₂ (482.52 g/mol)

R_f = 0.23 (EE)

MALDI-TOF-MS (DHB, positive mode): m/z = 505.4 [M+Na]⁺, 521.4 [M+K]⁺

Elementaranalyse:	ber.:	C 52.27	H 7.94
	gef.:	C 51.00	H 7.72

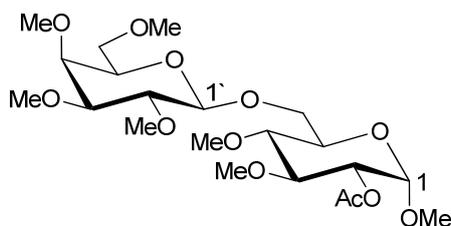
Methyl-6-*O*-acetyl-3,4-di-*O*-methyl-2-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-methyl- β -D-galactopyranosyl)- α -D-glucopyranosid (**137**)



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ = 4.81 (d, 1H, H-1), 4.38 (d, 1H, H-1'), 4.30 – 4.23 (m, 2H, H-6a, H-6b), 3.71 (ddd, 1H, H-5), 3.67 – 3.42 (m, 6H, H-4', H-3, H-6a', H-2, H-6b', H-5'), 3.40 – 3.13 (m, 1H, H-2'), 3.13 (dd, 1H, H-3'), 3.07 (dd, 1H, H-4), 3.63, 3.61, 3.55, 3.52, 3.51, 3.36, 3.35 (s, je 3H, OCH_3), 2.10 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-OAc}$) ppm; $J_{1,2} = 3.2$, $J_{3,4} = 8.8$, $J_{4,5} = 10.1$, $J_{5,6a} = 3.5$, $J_{5,6b} = 3.5$, $J_{1',2'} = 7.9$, $J_{2',3'} = 9.8$, $J_{3',4'} = 3.2$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ = 170.8 (C=O), 105.0 (C-1'), 99.5 (C-1), 84.2 (C-3'), 82.9 (C-3), 80.2 (C-4), 80.1 (C-2'), 79.6 (C-2), 74.8 (C-4'), 72.9 (C-5'), 70.7 (C-6'), 68.3 (C-5), 63.2 (C-6), 61.3, 60.8, 60.8, 60.5, 59.1, 58.3, 55.1 (OCH_3), 20.8 ($\text{CH}_3\text{-OAc}$) ppm.

Methyl-2-*O*-acetyl-3,4-di-*O*-methyl-6-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-methyl- β -D-galactopyranosyl)- α -D-glucopyranosid (**138**)



Die NMR-Auswertung konnte durch Überlagerung der Signale vom β , 1–2 Produkt nicht vollständig vorgenommen werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ = 4.83 – 4.78 (m, 1H, H-1), 4.71 (dd, 1H, H-2), 4.28 (d, 1H, H-1') ppm; $J_{1,2} = 3.8$, $J_{2,3} = 9.5$, $J_{1',2'} = 7.8$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ = 104.1 (C-1'), 96.7 (C-1), 83.8 (C-3') ppm.

Methyl-6-*O*-acetyl-2,4-di-*O*-methyl-3-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-methyl-β-D-galactopyranosyl)-α-D-glucopyranosid (139) und Methyl-3-*O*-acetyl-2,4-di-*O*-methyl-6-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-methyl-β-D-galactopyranosyl)-α-D-glucopyranosid (140)

Basische Glycosylierung von Methyl-2,4-di-*O*-methyl-α-D-glucopyranosid (**26**) und 2,3,4,6-Tetra-*O*-methyl-α-D-galactopyranosylchlorid (**94**)

AAV 10b:

Ansatz 1) 50.0 mg (0.225 mmol) **26**,
27.2 mg (0.680 mmol, 3.0 äq.) NaH,
172 mg (0.675 mmol, 3.0 äq.) **94**,
4 mL abs. DMF, 4.5 h bei RT

Ansatz 2) 50.0 mg (0.225 mmol) **26**,
50.6 mg (0.451 mmol, 2.0 äq.) ^tBuOK,
117 mg (0.459 mmol, 2.0 äq.) **94**,
4 mL abs. DMF, 2 h bei RT

Disaccharid-Ausbeuten **139**, **140**:

Ansatz 1) absolut:	25.0 mg (0.0518 mmol, 23%)	relativ (139/140):	55:45
Ansatz 2)	16.0 mg (0.0332 mmol, 15%)		57:43

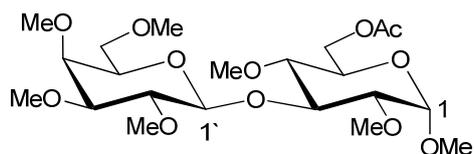
farbloser Feststoff

C₂₁H₃₈O₁₂ (482.52 g/mol)

R_f = 0.22 (EE)

MALDI-TOF-MS (DHB, positive mode): m/z = 505.5 [M+Na]⁺, 521.5 [M+K]⁺

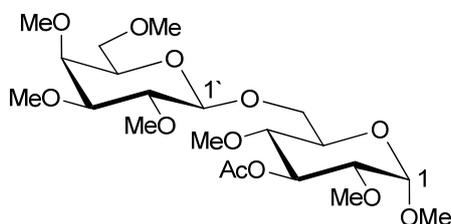
Methyl-6-*O*-acetyl-2,4-di-*O*-methyl-3-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-methyl-β-D-galactopyranosyl)-α-D-glucopyranosid (**139**)



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 4.82 (d, 1H, H-1), 4.67 (d, 1H, H-1'), 4.33 – 4.24 (m, 2H, H-6), 4.08 (dd, 1H, H-3), 3.80 – 3.42 (m, 5H, H-5, H-4', H-6', H-5'), 3.30 – 3.21 (m, 2H, H-2, H-2'), 3.16 – 3.09 (m, 2H, H-3', H-4), 3.61, 3.54, 3.53, 3.51, 3.41, 3.40, 3.37 (s, je 3H, OCH₃), 2.10 (s, 3H, CH₃-OAc) ppm; $J_{1,2} = 3.5$, $J_{2,3} = 9.5$, $J_{3,4} = 8.8$, $J_{1',2'} = 7.5$ Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 170.8 (C=O), 103.3 (C-1'), 96.9 (C-1), 83.7 (C-3'), 82.4 (C-2), 81.0 (C-2'), 78.2 (C-3), 78.2 (C-4), 74.6 (C-4'), 72.3 (C-5'), 70.3 (C-6'), 68.3 (C-5), 63.5 (C-6), 61.2, 60.5, 60.5, 59.1, 58.7, 58.1, 55.1 (OCH₃), 20.8 (CH₃-OAc) ppm.

Methyl-3-*O*-acetyl-2,4-di-*O*-methyl-6-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-methyl-β-D-galactopyranosyl)-α-D-glucopyranosid (**140**)



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 5.37 (dd, 1H, H-3), 4.85 (d, 1H, H-1), 4.27 (d, 1H, H-1'), 4.14 – 4.10 (m, 1H, H-6a), 3.80 – 3.35 (m, 6H, H-5, H-6b, H-4', H-6', H-5', H-2'), 3.30 – 3.21 (m, 2H, H-2, H-4), 3.16 – 3.09 (m, 1H, H-3'), 3.62, 3.55, 3.52, 3.50, 3.41, 3.41, 3.40 (s, je 3H, OCH₃), 2.11 (s, 3H, CH₃-OAc) ppm; $J_{1,2} = 3.5$, $J_{2,3} = 9.8$, $J_{3,4} = 9.8$, $J_{1',2'} = 7.5$ Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 169.8 (C=O), 104.1 (C-1'), 97.0 (C-1), 84.0 (C-3'), 80.5 (C-2'), 79.6 (C-2), 77.8 (C-4), 74.8 (C-4'), 73.5 (C-3), 73.2 (C-5'), 70.8 (C-6'), 69.5 (C-5), 68.3 (C-6), 61.1, 60.9, 59.3, 59.2, 58.6, 58.3, 55.1 (OCH₃), 21.1 (CH₃-OAc) ppm.

Methyl-3-*O*-acetyl-4,6-di-*O*-methyl-2-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-methyl-β-D-galactopyranosyl)-α-D-glucopyranosid (**141**)

Basische Glycosylierung von Methyl-4,6-di-*O*-methyl-α-D-glucopyranosid (**27**) und 2,3,4,6-Tetra-*O*-methyl-α-D-galactopyranosylchlorid (**94**)

AAV 10b:

Ansatz 1) 52.3 mg (0.235 mmol) **27**,
28.5 mg (0.713 mmol, 3.0 äq.) NaH,
175 mg (0.687 mmol, 2.9 äq.) **94**,
4 mL abs. DMF, 4.5 h bei RT

Ansatz 2) 51.7 mg (0.233 mmol) **27**,
196 mg (1.75 mmol, 7.5 äq.) ^tBuOK,
197 mg (0.773 mmol, 3.3 äq.) **94**,
4 mL abs. DMF, 2 h bei RT

Disaccharid-Ausbeute **141**:

Ansatz 1) absolut: 19.2 mg (0.0398 mmol, 17%)

Ansatz 2) 25.0 mg (0.0518 mmol, 22%)

farbloser Feststoff

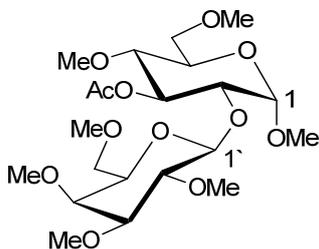
C₂₁H₃₈O₁₂ (482.52 g/mol)

R_f = 0.19 (EE)

[α]_D²³ = + 67.2° (c = 0.06, CHCl₃)

MALDI-TOF-MS (DHB, positive mode): m/z = 505.5 [M+Na]⁺, 521.4 [M+K]⁺

Methyl-3-*O*-acetyl-4,6-di-*O*-methyl-2-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-methyl-β-D-galactopyranosyl)-α-D-glucopyranosid (**141**)



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 5.47 (dd, 1H, H-3), 4.88 (d, 1H, H-1), 4.20 (d, 1H, H-1'), 3.73 – 3.69 (m, 1H, H-5), 3.62 – 3.52 (m, 5H, H-4, H-4', H-6, H-6a'), 3.45 – 3.33 (m, 3H, H-2, H-5', H-6b'), 3.30 (dd, 1H, H-2'), 3.06 (dd, 1H, H-3'), 3.54, 3.50, 3.48, 3.41, 3.41, 3.36, 3.36 (s, je 3H, OCH₃), 2.11 (s, 3H, CH₃-OAc) ppm; J_{1,2} = 3.4, J_{2,3} = 9.8, J_{3,4} = 9.9, J_{1',2'} = 7.8, J_{2',3'} = 9.8, J_{3',4'} = 3.1 Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ = 169.9 (C=O), 105.6 (C-1'), 99.6 (C-1), 84.1 (C-3'), 80.0 (C-2'), 78.6 (C-4), 77.8 (C-2), 74.9 (C-4'), 73.0 (C-5'), 72.8 (C-3), 70.8 (C-6), 70.7 (C-6'), 69.3 (C-5), 61.2, 61.0, 59.5, 59.2, 59.1, 58.3, 55.2 (OCH_3), 21.1 ($\text{CH}_3\text{-OAc}$) ppm.

Methyl-4,6-di-O-acetyl-3-O-methyl-2-O-(2,3,4,6-tetra-O-methyl- β -D-galactopyranosyl)- α -D-glucopyranosid (142), Methyl-2,6-di-O-acetyl-3-O-methyl-4-O-(2,3,4,6-tetra-O-methyl- β -D-galactopyranosyl)- α -D-glucopyranosid (143) und Methyl-2,4-di-O-acetyl-3-O-methyl-6-O-(2,3,4,6-tetra-O-methyl- β -D-galactopyranosyl)- α -D-glucopyranosid (144)

Basische Glycosylierung von Methyl-3-O-methyl- α -D-glucopyranosid (**31**) und 2,3,4,6-Tetra-O-methyl- α -D-galactopyranosylchlorid (**94**)

AAV 10b:

- Ansatz 1) 40.5 mg (0.195 mmol) **31**,
75.7 mg (0.800 mmol, 4.1 äq.) NaH,
202 mg (0.793 mmol, 4.1 äq.) **94**,
4 mL abs. DMF, 4.5 h bei RT
- Ansatz 2) 46.2 mg (0.222 mmol) **31**,
75.7 mg (0.675 mmol, 3.0 äq.) $t\text{BuOK}$,
170 mg (0.668 mmol, 3.0 äq.) **94**,
4 mL abs. DMF, 2 h bei RT
- Ansatz 3) 47.1 mg (0.226 mmol) **31**,
102 mg (0.909 mmol, 4.0 äq.) $t\text{BuOK}$,
170 mg (0.907 mmol, 4.0 äq.) **94**,
4 mL abs. DMF, 2 h bei RT

Disaccharid-Ausbeuten 142 – 144:

Ansatz 1) absolut:	39.7 mg (0.0778 mmol, 40%)	relativ (142/143/144):32:10:58
Ansatz 2)	58.8 mg (0.115 mmol, 52%)	3:15:82
Ansatz 3)	59.8 mg (0.117 mmol, 52%)	3:15:82

farbloser Feststoff

$\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_{13}$ (510.53 g/mol)

$R_f = 0.30$ (EE)

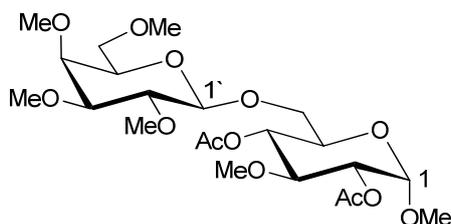
MALDI-TOF-MS (DHB, positive mode): $m/z = 533.3 [M+Na]^+$, $549.3 [M+K]^+$

Elementaranalyse: ber.: C 51.76 H 7.50

gef.: C 50.93 H 7.74

Die Disaccharid-Regioisomere wurden als Gemisch eluiert. Das β , 1–6-Regioisomer (**144**) konnte NMR-spektroskopisch vollständig charakterisiert werden.

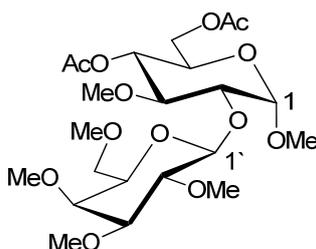
Methyl-2,4-di-*O*-acetyl-3-*O*-methyl-6-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-methyl- β -D-galactopyranosyl)- α -D-glucopyranosid (**144**)



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 4.89$ (d, 1H, H-1), 4.79 (dd, 1H, H-4), 4.77 (dd, 1H, H-2), 4.28 (d, 1H, H-1'), 3.93 (ddd, 1H, H-5), 3.87 (dd, 1H, H-6a), 3.71 (dd, 1H, H-3), 3.67 – 3.64 (m, 1H, H-4'), 3.64 – 3.44 (m, 4H, H-6b, H-6', H-5'), 3.30 (dd, 1H, H-2'), 3.13 (dd, 1H, H-3'), 3.58, 3.56, 3.52, 3.45, 3.40, 3.39 (s, je 3H, OCH_3), 2.14, 2.08 (s, je 3H, $\text{CH}_3\text{-OAc}$) ppm; $J_{1,2} = 3.8$, $J_{2,3} = 10.0$, $J_{3,4} = 9.8$, $J_{4,5} = 10.0$, $J_{5,6a} = 1.5$, $J_{5,6b} = 8.2$, $J_{6a,6b} = 10.8$, $J_{1',2'} = 7.5$, $J_{2',3'} = 9.8$, $J_{3',4'} = 3.0$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 170.1$, 169.8 (C=O), 103.8 (C-1'), 96.5 (C-1), 83.6 (C-3'), 80.7 (C-2'), 78.5 (C-3), 74.6 (C-4'), 73.0 (C-2), 72.9 (C-4), 70.7 (C-5'), 70.5 (C-6'), 69.0 (C-5), 68.5 (C-6), 61.2, 60.7, 60.3, 59.2, 58.4, 55.1 (OCH_3), 21.0, 20.9 ($\text{CH}_3\text{-OAc}$) ppm.

Vom β , 1–2-Regioisomer **142** konnte eine vollständige NMR-spektroskopische ^{13}C -Charakterisierung vorgenommen werden.



¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 170.7, 169.6 (C=O), 104.8 (C-1'), 99.6 (C-1), 84.1 (C-3'), 80.4 (C-2'), 80.2 (C-3), 78.7 (C-2), 74.9 (C-4'), 72.9 (C-4), 70.7 (C-6'), 70.3 (C-5'), 67.3 (C-5), 62.4 (C-6), 61.2, 60.7, 60.4, 59.1, 58.3, 55.3 (OCH₃), 20.8, 20.7 (CH₃-OAc) ppm.

Methyl-3,6-di-O-acetyl-4-O-methyl-2-O-(2,3,4,6-tetra-O-methyl-β-D-galactopyranosyl)-α-D-glucopyranosid (145), Methyl-2,6-di-O-acetyl-4-O-methyl-3-O-(2,3,4,6-tetra-O-methyl-β-D-galactopyranosyl)-α-D-glucopyranosid (146) und Methyl-2,3-di-O-acetyl-4-O-methyl-6-O-(2,3,4,6-tetra-O-methyl-β-D-galactopyranosyl)-α-D-glucopyranosid (147)

Basische Glycosylierung von Methyl-4-O-methyl-α-D-glucopyranosid (**40**) und 2,3,4,6-Tetra-O-methyl-α-D-galactopyranosylchlorid (**94**)

AAV 10b:

Ansatz 1) 46.3 mg (0.222 mmol) **40**,
37.2 mg (0.930 mmol, 4.2 äq.) NaH,
214 mg (0.840 mmol, 3.8 äq.) **94**,
4 mL abs. DMF, 4.5 h bei RT

Ansatz 2) 50.5 mg (0.243 mmol) **40**,
82.1 mg (0.732 mmol, 3.0 äq.) ^tBuOK,
189 mg (0.742 mmol, 3.0 äq.) **94**,
4 mL abs. DMF, 2 h bei RT

Disaccharid-Ausbeuten **145 – 147**:

Ansatz 1) absolut:	29.4 mg (0.0576 mmol, 26%)	relativ (145/146/147):63: 9:28
Ansatz 2)	32.8 mg (0.0642 mmol, 26%)	64:17:19

gelber Sirup

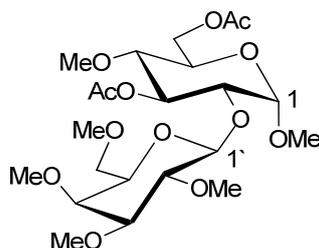
C₂₂H₃₈O₁₃ (510.53 g/mol)

R_f = 0.25 (EE)

MALDI-TOF-MS (DHB, positive mode): m/z = 532.9 [M+Na]⁺

Die Disaccharid-Regioisomere wurden als Gemisch eluiert. Das β, 1–2-Regioisomer **145** konnte NMR-spektroskopisch vollständig charakterisiert werden.

Methyl-3,6-di-*O*-acetyl-4-*O*-methyl-2-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-methyl- β -D-galactopyranosyl)- α -D-glucopyranosid (**145**)



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 5.50 (dd, 1H, H-3), 4.87 (d, 1H, H-1), 4.29 – 4.27 (m, 2H, H-6), 4.21 (d, 1H, H-1'), 3.87 – 3.83 (m, 1H, H-5), 3.62 – 3.42 (m, 5H, H-4', H-2, H-6', H-5'), 3.27 – 3.25 (m, 1H, H-2'), 3.23 – 3.20 (m, 1H, H-4), 3.06 (dd, 1H, H-3'), 3.54, 3.50, 3.48, 3.39, 3.37, 3.37 (s, je 3H, OCH₃), 2.11, 2.11 (s, je 3H, CH₃-OAc) ppm; $J_{1,2}$ = 3.5, $J_{2,3}$ = 10.0, $J_{3,4}$ = 9.3, $J_{1',2'}$ = 7.8, $J_{2',3'}$ = 9.7, $J_{3',4'}$ = 3.1 Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 170.7, 169.7 (C=O), 105.6 (C-1'), 99.4 (C-1), 84.2 (C-3'), 79.9 (C-2'), 78.4 (C-2), 78.3 (C-4), 74.9 (C-4'), 73.2 (C-5'), 72.6 (C-3), 70.9 (C-6'), 67.9 (C-5), 63.1 (C-6), 61.2, 61.0, 59.4, 59.1, 58.3, 55.2 (OCH₃), 21.1, 20.8 (CH₃-OAc) ppm.

Methyl-3,6-di-*O*-acetyl-2-*O*-methyl-4-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-methyl- β -D-galactopyranosyl)- α -D-glucopyranosid (148**) und Methyl-3,4-di-*O*-acetyl-2-*O*-methyl-6-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-methyl- β -D-galactopyranosyl)- α -D-glucopyranosid (**149**)**

Basische Glycosylierung von Methyl-2-*O*-methyl- α -D-glucopyranosid (**33**) und 2,3,4,6-Tetra-*O*-methyl- α -D-galactopyranosylchlorid (**94**)

AAV 10b:

Ansatz 1) 49.7 mg (0.239 mmol) **33**,
80.6 mg (0.718 mmol, 3.0 äq.) ^tBuOK,
118 mg (0.718 mmol, 3.0 äq.) **94**,
4 mL abs. DMF, 2 h bei RT

Ansatz 2) 42.0 mg (0.202 mmol) **33**,
24.0 mg (0.600 mmol, 3.0 äq.) NaH,
160 mg (0.628 mmol, 3.1 äq.) **94**,
4 mL abs. DMF, 2 h bei RT

Disaccharid-Ausbeuten **148**, **149**:

Ansatz 1) absolut:	53.9 mg (0.106 mmol, 44%)	relativ (148/149):	79:21
Ansatz 2)	31.0 mg (0.0607 mmol, 30%)		39:61

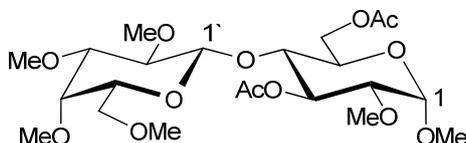
farbloser Feststoff

$C_{22}H_{38}O_{13}$ (510.53 g/mol)

$R_f = 0.26$ (EE)

MALDI-TOF-MS (deacetyliert, DHB, positive mode): $m/z = 450.1$ $[M+Na]^+$

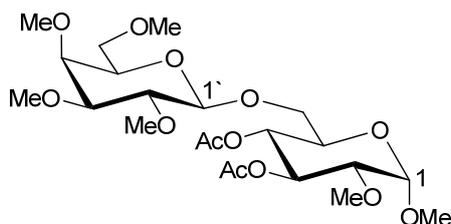
Methyl-3,6-di-*O*-acetyl-2-*O*-methyl-4-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-methyl- β -D-galactopyranosyl)- α -D-glucopyranosid (**148**)



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 5.35$ (dd, 1H, H-3), 4.84 (d, 1H, H-1), 4.53 (dd, 1H, H-6a), 4.30 (dd, 1H, H-6b), 4.10 (d, 1H, H-1'), 3.92 – 3.84 (m, 1H, H-5), 3.73 – 3.31 (m, 6H, H-4, H-4', H-6', H-5', H-2), 3.20 (dd, 1H, H-2'), 3.07 (m, 1H, H-3'), 3.51, 3.50, 3.48, 3.41, 3.41, 3.38 (s, je 3H, OCH_3), 2.09, 2.07 (s, je 3H, $\text{CH}_3\text{-OAc}$) ppm; $J_{1,2} = 3.5$, $J_{2,3} = 9.5$, $J_{3,4} = 9.5$, $J_{5,6a} = 2.0$, $J_{5,6b} = 5.2$, $J_{6a,6b} = 11.8$, $J_{1',2'} = 7.6$, $J_{2',3'} = 9.7$, $J_{3',4'} = 3.2$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 170.5$, 169.8 (C=O), 103.4 (C-1'), 97.2 (C-1), 84.3 (C-3'), 80.5 (C-2'), 79.3 (C-2), 76.3 (C-4), 74.5 (C-4'), 73.1 (C-5'), 71.6 (C-3), 70.7 (C-6'), 68.6 (C-5), 62.4 (C-6), 61.0, 60.9, 59.0, 58.7, 58.2, 55.2 (OCH_3), 21.1, 20.8 ($\text{CH}_3\text{-OAc}$) ppm.

Methyl-3,4-di-*O*-acetyl-2-*O*-methyl-6-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-methyl- β -D-galactopyranosyl)- α -D-glucopyranosid



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 5.36 (dd, 1H, H-3), 4.87 (d, 1H, H-1), 4.82 (dd, 1H, H-4), 4.24 (d, 1H, H-1'), 4.00 – 3.93 (m, 1H, H-5), 3.88 (dd, 1H, H-6a), 3.73 – 3.31 (m, 6H, H-4', H-6', H-6b, H-5', H-2), 3.30 (dd, 1H, H-2'), 3.12 (m, 1H, H-3'), 3.58, 3.54, 3.51, 3.43, 3.43, 3.38 (s, je 3H, OCH₃), 2.02, 1.99 (s, je 3H, CH₃-OAc) ppm; $J_{1,2} = 3.5$, $J_{2,3} = 9.5$, $J_{3,4} = 9.5$, $J_{4,5} = 9.8$, $J_{5,6a} = 1.9$, $J_{6a,6b} = 10.9$, $J_{1',2'} = 7.5$, $J_{2',3'} = 9.8$, $J_{3',4'} = 3.0$ Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 170.0, 170.0 (C=O), 103.9 (C-1'), 96.8 (C-1), 83.7 (C-3'), 80.5 (C-2'), 79.1 (C-2), 74.7 (C-4'), 73.0 (C-5'), 72.2 (C-3), 70.6 (C-6'), 69.7 (C-4), 68.5 (C-5), 68.4 (C-6), 61.2, 60.7, 59.1, 58.9, 58.3, 55.2 (OCH₃), 20.8, 20.6 (CH₃-OAc) ppm.

6.5 Basische Glycosylierungen mit (partiell) benzylierten Akzeptor- sowie Donorbausteinen

Methyl-2,3-di-*O*-methyl-4-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-benzyl- β -D-galactopyranosyl)- α -D-glucopyranosid (154) und Methyl-2,3-di-*O*-methyl-6-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-benzyl- β -D-galactopyranosyl)- α -D-glucopyranosid (155)

Basische Glycosylierung von Methyl-2,3-di-*O*-methyl- α -D-glucopyranosid (**29**) mit 2,3,4,6-Tetra-*O*-benzyl- α -D-galactopyranosylbromid (**103**)

AAV 10a:

0.100 mg (0.450 mmol) Methyl-2,3-di-*O*-methyl- α -D-glucopyranosid (**29**),
40.0 mg (1.00 mmol, 2.2 äq.) NaH,
337 mg (0.558 mmol, 1.2 äq.) 2,3,4,6-Tetra-*O*-benzyl- α -D-galactopyranosylbromid (**103**),
20 mL abs. DMF, 90 h bei RT

Disaccharid-Ausbeuten **154**, **155**:

absolut: 68.0 mg (0.0913 mmol, 20%) relativ: (**154/155**): 25:75

Die beiden Regioisomere konnten säulenchromatographisch getrennt und charakterisiert werden.

Methyl-2,3-di-*O*-methyl-4-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-benzyl- β -D-galactopyranosyl)- α -D-glucopyranosid (**154**)

Ausbeute: 17.0 mg (0.0228 mmol, 5%)

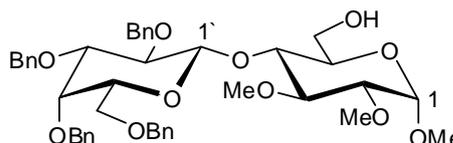
hellbrauner Sirup

C₄₃H₅₂O₁₁ (744.87 g/mol)

R_f = 0.07 (EE)

$[\alpha]_D^{23} = +30.7^\circ$ (c = 0.02, CHCl₃)

MALDI-TOF-MS (DHB, positive mode): m/z = 767.0 [M+Na]⁺



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.39 – 7.24 (m, 20H, H_{arom.}), 4.96 (d, 1H, OCH₂Ph-A), 4.90 (d, 1H, OCH₂Ph-B), 4.79 (d, 1H, OCH₂Ph-B'), 4.78 (d, 1H, H-1), 4.73 (d, 1H, OCH₂Ph-C), 4.67 (d, 1H, OCH₂Ph-C'), 4.60 (d, 1H, OCH₂Ph-A'), 4.53 (d, 1H, H-1'), 4.49 (d, 1H, OCH₂Ph-D), 4.43 (d, 1H, OCH₂Ph-D'), 3.96 – 3.93 (m, 1H, H-4'), 3.83 – 3.77 (m, 1H, H-6a), 3.79 (dd, 1H, H-2'), 3.73 – 3.68 (m, 1H, H-6b), 3.68 – 3.63 (m, 4H, H-4, H-5, H-6'), 3.63 - 3.53 (m, 3H, H-5', H-3, H-3'), 3.58, 3.52, 3.40 (s, je 3H, OCH₃), 3.16 (dd, 1H, H-2) ppm; $J_{1,2} = 3.6$, $J_{2,3} = 9.4$, $J_{1',2'} = 7.8$, $J_{2',3'} = 9.7$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-A,A}'} = 11.7$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-B,B}'} = 11.3$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-C,C}'} = 11.8$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-D,D}'} = 11.9$ Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 138.9, 138.6, 138.3, 138.0 (C_{arom.}, quartär), 128.4, 128.4, 128.2, 128.1, 127.8, 127.8, 127.7, 127.7, 127.6, 127.5, 127.5, 127.4 (CH_{arom.}), 103.4 (C-1'), 97.5 (C-1), 82.8 (C-3'), 81.6 (C-3), 81.5 (C-2), 79.8 (C-4), 77.9 (C-2'), 75.2 (OCH₂Ph-B), 74.4 (OCH₂Ph-A), 73.5 (OCH₂Ph-D), 73.5 (C-4'), 73.2 (C-5'), 72.6 (OCH₂Ph-C), 70.6 (C-5), 68.5 (C-6'), 61.3 (C-6), 61.0, 59.2, 55.2 (OCH₃) ppm.

Methyl-2,3-di-*O*-methyl-6-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-benzyl- β -D-galactopyranosyl)- α -D-glucopyranosid (**155**)

Ausbeute: 51.0 mg (0.0685 mmol, 15%)

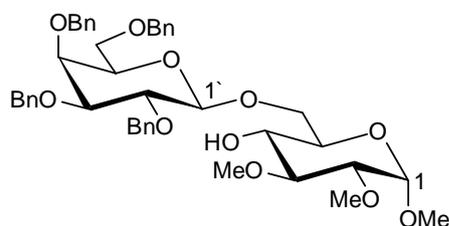
farbloser Sirup

C₄₃H₅₂O₁₁ (744.87 g/mol)

R_f = 0.12 (EE)

$[\alpha]_D^{23} = +21.2^\circ$ (c = 0.02, CHCl₃)

MALDI-TOF-MS (DHB, positive mode): m/z = 767.0 [M+Na]⁺



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.42 – 7.25 (m, 20H, H_{arom.}), 4.96 (d, 1H, OCH₂Ph-A), 4.94 (d, 1H, OCH₂Ph-B), 4.83 (d, 1H, H-1), 4.78 (d, 1H, OCH₂Ph-A'), 4.75 (d, 1H, OCH₂Ph-C), 4.72 (d, 1H, OCH₂Ph-C'), 4.60 (d, 1H, OCH₂Ph-B'), 4.48 (d, 1H, OCH₂Ph-D), 4.44 (d, 1H, H-1'), 4.43 (d, 1H, OCH₂Ph-D'), 4.15 (dd, 1H, H-6a), 3.92 – 3.89 (m, 1H, H-4'), 3.86 (dd, 1H, H-2'), 3.82 – 3.75 (m, 2H, H-5, H-6b), 3.65 – 3.56 (m, 3H, H-5', H-6'), 3.54 (dd, 1H, H-3'), 3.54 – 3.49 (m, 1H, H-4), 3.45 (dd, 1H, H-3), 3.62, 3.48, 3.38 (s, je 3H, OCH₃), 3.20 (dd, 1H, H-2) ppm; $J_{1,2} = 3.8$, $J_{2,3} = 9.2$, $J_{5,6a} = 5.5$, $J_{6a,6b} = 13.3$, $J_{1',2'} = 7.5$, $J_{2',3'} = 9.8$, $J_{3',4'} = 2.9$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-A,A}'} = 10.9$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-B,B}'} = 11.6$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-C,C}'} = 11.9$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-D,D}'} = 11.8$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ = 138.7, 138.6, 138.4, 137.9 ($\text{C}_{\text{arom.}}$, quartär), 128.4, 128.3, 128.3, 128.1, 128.1, 128.1, 127.9, 127.8, 127.5, 127.5, 127.5 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 104.2 ($\text{C-1}''$), 94.9 (C-1), 82.7 (C-3), 82.2 ($\text{C-3}''$), 81.7 (C-2), 79.3 ($\text{C-2}''$), 75.1 ($\text{OCH}_2\text{Ph-A}$), 74.5 ($\text{OCH}_2\text{Ph-B}$), 73.5 ($\text{OCH}_2\text{Ph-D}$), 73.5 ($\text{C-5}''$), 73.4 ($\text{C-4}''$), 72.9 ($\text{OCH}_2\text{Ph-C}$), 70.8 (C-4), 70.0 (C-5), 69.2 (C-6), 68.7 ($\text{C-6}''$), 61.1, 58.4, 55.2 (OCH_3) ppm.

Methyl-2,3-di-*O*-methyl-4-*O*-(2,3,4-tri-*O*-benzyl- β -L-fucopyranosyl)- α -D-glucopyranosid (156) und Methyl-2,3-di-*O*-methyl-6-*O*-(2,3,4-tri-*O*-benzyl- β -L-fucopyranosyl)- α -D-glucopyranosid (157)

Basische Glycosylierung von Methyl-2,3-di-*O*-methyl- α -D-glucopyranosid (**29**) mit 2,3,4-Tri-*O*-benzyl- α -L-fucopyranosylchlorid (**120**)

AAV 10a:

66.6 mg (0.300 mmol) Methyl-2,3-di-*O*-methyl- α -D-glucopyranosid (**29**),
 24.0 mg (0.600 mmol, 2.0 äq.) NaH,
 292 mg (0.645 mmol, 2.1 äq.) 2,3,4-Tri-*O*-benzyl- α -L-fucopyranosylchlorid (**120**),
 10 mL abs. DMF, 4 h bei RT.

Disaccharid-Ausbeuten **156**, **157**:

absolut: 104 mg (0.163 mmol, 54%) relativ (**156/157**): 25:75

Das β ,1–6-Regioisomer **157** konnte z.T. vom β , 1–4-Regioisomer **156** getrennt und vollständig charakterisiert werden.

Methyl-2,3-di-*O*-methyl-6-*O*-(2,3,4-tri-*O*-benzyl- β -L-fucopyranosyl)- α -D-glucopyranosid (**157**)

Ausbeute: 77.6 mg (0.0121 mmol, 41%)

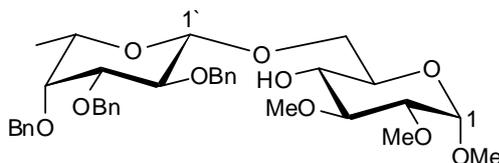
farbloses Öl

$\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{O}_{10}$ (638.74 g/mol)

R_f = 0.44 (EE)

$[\alpha]_D^{23} = + 34.3^\circ$ ($c = 0.21$, CHCl_3)

MALDI-TOF-MS (DHB, positive mode): $m/z = 661.4$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 677.4 $[\text{M}+\text{K}]^+$



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.40 – 7.28 (m, 15H, H_{arom.}), 4.97 (d, 1H, OCH₂Ph-A), 4.95 (d, 1H, OCH₂Ph-B), 4.79 (d, 1H, H-1), 4.78 (d, 1H, OCH₂Ph-C), 4.76 (d, 1H, OCH₂Ph-B'), 4.71 (d, 1H, OCH₂Ph-C'), 4.69 (OCH₂Ph-A'), 4.38 (d, 1H, H-1'), 4.13 (dd, 1H, H-6a), 3.82 (dd, 1H, H-2'), 3.80 (dd, 1H, H-6b), 3.68 – 3.61 (m, 2H, H-4, H-5), 3.56 – 3.42 (m, 4H, H-4', H-3, H-3', H-5'), 3.63, 3.46, 3.38 (s, je 3H, OCH₃), 3.16 (dd, 1H, H-2), 1.18 (d, 3H, H-6') ppm; $J_{1,2} = 3.6$, $J_{2,3} = 9.5$, $J_{5,6a} = 5.9$, $J_{5,6b} = 1.5$, $J_{6a,6b} = 11.3$, $J_{1',2'} = 7.8$, $J_{2',3'} = 9.6$, $J_{5',6'} = 6.5$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-A,A}'} = 11.3$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-B,B}'} = 10.7$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-C,C}'} = 11.6$ Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 138.8, 138.5, 138.5 (C_{arom.}, quartär), 128.4, 128.3, 128.2, 128.1, 128.1, 127.6, 127.4 (CH_{arom.}), 104.2 (C-1'), 97.5 (C-1), 82.5 (C-3'), 82.4 (C-3), 81.6 (C-2), 79.2 (C-2'), 76.3 (C-4'), 75.0 (OCH₂Ph-B), 74.6 (OCH₂Ph-A), 73.2 (OCH₂Ph-C), 70.5 (C-5'), 70.4, 70.2 (C-4, C-5), 68.8 (C-6), 61.0, 58.6, 55.1 (OCH₃), 16.8 (C-6') ppm.

Methyl-2,3-di-O-methyl-4-O-(2,3,4-tri-O-benzyl- α -L-arabinopyranosyl)- α -D-glucopyranosid (158) und Methyl-2,3-di-O-methyl-6-O-(2,3,4-tri-O-benzyl- α -L-arabinopyranosyl)- α -D-glucopyranosid (159)

Basische Glycosylierung von Methyl-2,3-di-O-methyl- α -D-glucopyranosid (**29**) mit 2,3,4-Tri-O-benzyl- α -L-arabinopyranosylchlorid (**113**)

AAV 10a:

0.100 mg (0.450 mmol) Methyl-2,3-di-O-methyl- α -D-glucopyranosid (**29**),
 35.0 mg (0.90 mmol, 2.0 äq.) NaH,
 296 mg (0.675 mmol, 1.5 äq.) 2,3,4-Tri-O-benzyl- α -L-arabinopyranosylchlorid (**113**),
 10 mL abs. DMF, 20 h bei RT.

Disaccharid-Ausbeute **158**, **159**:

absolut: 132 mg (0.211 mmol, 47%) relativ (**158/159**): 23:77

Die beiden Regioisomere konnten säulenchromatographisch getrennt und charakterisiert werden.

Methyl-2,3-di-*O*-methyl-4-*O*-(2,3,4-tri-*O*-benzyl- α -L-arabinopyranosyl)- α -D-glucopyranosid
(158)

Ausbeute: 30.0 mg (0.0480 mmol, 11%)

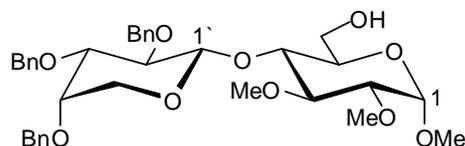
gelber Sirup

C₃₅H₄₄O₁₀ (624.72 g/mol)

R_f = 0.37 (EE)

$[\alpha]_D^{23} = +176.0^\circ$ (c = 0.10, CHCl₃)

MALDI-TOF-MS (DHB, positive mode): m/z = 648.0 [M+Na]⁺, 664.0 [M+K]⁺



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.41 – 7.26 (m, 15H, H_{arom.}), 4.84 (d, 1H, OCH₂Ph-A), 4.78 (d, 1H, H-1), 4.75 (d, 1H, OCH₂Ph-A'), 4.71 (d, 1H, OCH₂Ph-B), 4.65 (d, 1H, OCH₂Ph-B'), 4.64 (d, 1H, OCH₂Ph-C), 4.61 (d, 1H, OCH₂Ph-C'), 4.46 (d, 1H, H-1'), 4.12 (dd, 1H, H-5a'), 3.78 (dd, 1H, H-6a), 3.76 (dd, 1H, H-2'), 3.72 – 3.62 (m, 3H, H-4', H-6b, H-4), 3.59 – 3.51 (m, 3H, H-3, H-3', H-5), 3.27 (dd, 1H, H-5b'), 3.18 (dd, 1H, H-2), 3.65, 3.54, 3.41 (s, je 3H, OCH₃) ppm; $J_{1,2} = 3.8$, $J_{2,3} = 9.3$, $J_{5,6a} = 3.3$, $J_{6a,6b} = 11.9$, $J_{1',2'} = 6.8$, $J_{2',3'} = 8.8$, $J_{4',5a'} = 3.3$, $J_{4',5b'} = 1.3$, $J_{5a',5b'} = 12.9$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-A,A}'} = 11.1$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-B,B}'} = 12.5$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-C,C}'} = 12.1$ Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 138.6, 138.3, 138.3 (C_{arom.}, quartär), 128.3, 128.3, 128.3, 127.9, 127.8, 127.8, 127.6, 127.6, 127.6 (CH_{arom.}), 103.1 (C-1'), 97.8 (C-1), 81.9 (C-3), 81.6 (C-2), 80.1 (C-3'), 79.3 (C-2'), 77.2 (C-4), 75.0 (OCH₂Ph-A), 72.5 (C-4'), 72.1 (OCH₂Ph-C), 70.9 (OCH₂Ph-B), 70.7 (C-5), 62.3 (C-5'), 61.2 (C-6), 61.3, 59.5, 55.2 (OCH₃) ppm.

Methyl-2,3-di-*O*-methyl-6-*O*-(2,3,4-tri-*O*-benzyl- α -L-arabinopyranosyl)- α -D-glucopyranosid
(159)

Ausbeute: 102 mg (0.163 mmol, 36%)

farbloser Feststoff

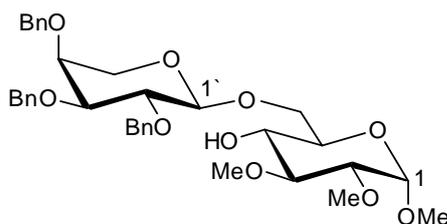
C₃₅H₄₄O₁₀ (624.72 g/mol)

R_f = 0.49 (EE)

$[\alpha]_D^{23} = +85.0^\circ$ (c = 0.20, CHCl₃)

Smp.: 115 °C

MALDI-TOF-MS (DHB, positive mode): m/z = 648.0 [M+Na]⁺, 664.0 [M+K]⁺



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.40 – 7.25 (m, 15H, H_{arom.}), 4.83 (d, 1H, OCH₂Ph-A), 4.83 (d, 1H, H-1), 4.75 – 4.69 (m, 2H, OCH₂Ph-B, OCH₂Ph-A'), 4.67 – 4.60 (m, 3H, OCH₂Ph-B', OCH₂Ph-C, OCH₂Ph-C'), 4.42 (d, 1H, H-1'), 4.10 – 4.01 (m, 2H, H-6a, H-5a'), 3.82 – 3.70 (m, 4H, H-2', H-5, H-6b, H-4'), 3.56 (dd, 1H, H-3'), 3.56 – 3.51 (m, 1H, H-4), 3.46 (dd, 1H, H-3), 3.33 (dd, 1H, H-5b'), 3.20 (dd, 1H, H-2), 3.62, 3.48, 3.39 (s, je 3H, OCH₃) ppm; $J_{1,2} = 3.5$, $J_{2,3} = 9.3$, $J_{3,4} = 8.8$, $J_{1',2'} = 6.3$, $J_{2',3'} = 8.3$, $J_{3',4'} = 3.0$, $J_{4',5b'} = 1.5$, $J_{5a',5b'} = 12.3$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-A,A}'} = 11.0$ Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 138.5, 138.3 (C_{arom.}, quartär), 128.4, 128.3, 128.3, 128.0, 127.9, 127.8, 127.7, 127.6 (CH_{arom.}), 103.1 (C-1'), 97.4 (C-1), 82.6 (C-3), 81.6 (C-2), 78.7 (C-3'), 78.4 (C-2'), 74.6 (OCH₂Ph-A), 72.5 (OCH₂Ph-C), 72.3 (C-4'), 71.6 (C-4), 71.3 (OCH₂Ph-B), 69.6 (C-5), 69.0 (C-6), 62.0 (C-5'), 61.1, 58.6, 55.2 (OCH₃) ppm.

Methyl-3-*O*-benzyl-6-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-methyl-β-*D*-galactopyranosyl)-α-*D*-glucopyranosid (166)

Basische Glycosylierung von Methyl-3-*O*-benzyl-α-*D*-glucopyranosid (**41**) mit 2,3,4,6-Tetra-*O*-methyl-α-*D*-galactopyranosylchlorid (**94**)

AAV 10b:

134 mg (0.470 mmol) Methyl-3-*O*-benzyl-α-*D*-glucopyranosid (**41**),
 56.0 mg (1.42 mmol, 3.0 äq.) NaH,
 360 mg (1.41 mmol, 3.0 äq.) 2,3,4,6-Tetra-*O*-methyl-α-*D*-galactopyranosylchlorid (**94**),
 10 mL abs. DMF, 2 h bei RT.

Von den drei möglichen Disaccharid-Regioisomeren entstand nur das β, 1–6-Produkt **166**.

Ausbeute: 108 mg (0.185 mmol, 39%)

farbloser Feststoff

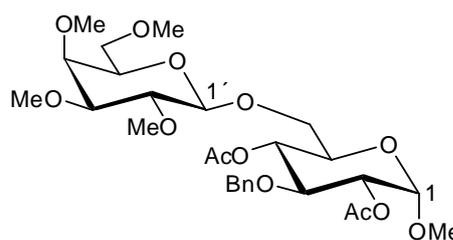
C₂₈H₄₂O₁₃ (586.63 g/mol)

R_f = 0.07 (EE)

$[\alpha]_D^{23} = +34.3^\circ$ (c = 0.21, CHCl₃)

Smp.: 114 °C

MALDI-TOF-MS (DHB, positive mode): m/z = 609.3 [M+Na]⁺, 625.3 [M+K]⁺



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.39 – 7.25 (m, 5H, H_{arom.}), 4.95 (d, 1H, H-1), 4.91 (dd, 1H, H-4), 4.88 (dd, 1H, H-2), 4.74 (d, 1H, OCH₂Ph-A), 4.64 (d, 1H, OCH₂Ph-A'), 4.32 (d, 1H, H-1'), 4.02 (dd, 1H, H-3), 3.98 (ddd, 1H, H-5), 3.90 (dd, 1H, H-6a), 3.70 – 3.67 (m, 1H, H-4'), 3.65-3.48 (m, 4H, H-6a', H-6b, H-6b', H-5'), 3.62, 3.60, 3.56, 3.43, 3.43 (s, je 3H, OCH₃), 3.34 (dd, 1H, H-2'), 3.17 (dd, 1H, H-3'), 2.09, 1.96 (s, je 3H, CH₃-OAc) ppm; $J_{1,2} = 3.5$, $J_{2,3} = 9.9$, $J_{3,4} = 9.4$, $J_{4,5} = 10.4$, $J_{5,6a} = 2.0$, $J_{5,6b} = 8.3$, $J_{6a,6b} = 10.9$, $J_{1',2'} = 7.6$, $J_{2',3'} = 9.9$, $J_{3',4'} = 3.0$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-A,A}'} = 11.9$ Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 169.9, 169.6 (C=O), 138.2 (C_{arom.}, quartär), 128.3, 127.5, 127.4 (CH_{arom.}), 103.7 (C-1'), 96.4 (C-1), 83.5 (C-3'), 80.6 (C-2'), 77.5 (C-3), 74.8 (OCH₂Ph-A), 74.6 (C-4'), 73.3 (C-2), 72.9 (C-5'), 70.7 (C-4), 70.4 (C-6'), 69.0 (C-5), 68.4 (C-6), 61.1, 60.5, 59.0, 58.3, 55.0 (OCH₃), 20.8, 20.6 (CH₃-OAc).

Methyl-3-O-benzyl-6-O-(2,3,4-tri-O-benzyl-β-L-fucopyranosyl)-α-D-galactopyranosid (167)

Basische Glycosylierung von Methyl-3-O-benzyl-α-D-galactopyranosid (**81**) mit 2,3,4-Tri-O-benzyl-α-L-fucopyranosylchlorid (**120**)

AAV 10a:

72.0 mg (0.253 mmol) Methyl-3-O-benzyl-α-D-galactopyranosid (**81**),
 26.0 mg (0.650 mmol, 3.1 äq) NaH,
 343 mg (0.731 mmol, 2.9 äq) 2,3,4-tri-O-benzyl-α-L-fucopyranosylchlorid (**120**),
 10 mL abs. DMF, 15 h bei RT.

Von den drei möglichen Disaccharid-Regioisomeren entstand nur das β, 1–6-Produkt **167**.

Ausbeute: 58.5 mg (0.0835 mmol, 33%)

farbloser Feststoff

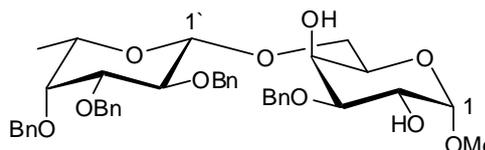
C₄₁H₄₈O₁₀ (700.81 g/mol)

R_f = 0.44 (EE)

$[\alpha]_D^{23} = + 72.0^\circ$ (c = 0.2, CHCl₃)

Smp.: 98 °C

MALDI-TOF-MS (DHB, positive mode): m/z = 722.5 [M+Na]⁺, 738.5 [M+K]⁺



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.42 – 7.25 (m, 20H, H_{arom.}), 4.99 (d, 1H, OCH₂Ph-A), 4.90 (d, 1H, OCH₂Ph-B), 4.82 – 4.75 (m, 3H, H-1, OCH₂Ph-B', OCH₂Ph-C), 4.73 (d, 1H, OCH₂Ph-C'), 4.71 (d, 1H, OCH₂Ph-A'), 4.56 (s, 2H, OCH₂Ph-D), 4.40 (d, 1H, H-1'), 4.16 -4.13 (m, 1H, H-4), 4.01 (dd, 1H, H-6a), 3.98 (dd, 1H, H-2), 3.93 – 3.89 (m, 1H, H-5), 3.86 (dd, 1H, H-6b), 3.82 (dd, 1H, H-2'), 3.62 – 3.55 (m, 2H, H-3, H-4'), 3.53 (dd, 1H, H-3'), 3.51 – 3.44 (m, 1H, H-5'), 3.39 (s, 3H, OCH₃), 1.19 (d, 3H, H-6') ppm; $J_{1,2}$ = 4.0, $J_{2,3}$ = 9.8, $J_{5,6a}$ = 4.3, $J_{5,6b}$ = 8.6, $J_{6a,6b}$ = 8.8, $J_{1',2'}$ = 7.8, $J_{2',3'}$ = 9.5, $J_{3',4'}$ = 3.0, $J_{5',6'}$ = 6.5, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-A,A}'}$ = 11.8, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-B,B}'}$ = 11.1, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-C,C}'}$ = 11.8 Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 128.6, 128.5, 128.4, 128.3, 127.9, 127.8, 127.6, 127.6, 127.6 (CH_{arom.}), 103.9 (C-1'), 99.5 (C-1), 82.5 (C-3'), 79.4 (C-2'), 78.4 (C-3), 76.2 (C-4'), 75.1 (OCH₂Ph-B), 74.6 (OCH₂Ph-A), 73.2 (OCH₂Ph-C), 71.7 (OCH₂Ph-D), 70.5 (C-5'), 68.6 (C-2), 68.1 (C-5), 67.3 (C-6), 66.0 (C-4), 55.4 (OCH₃), 16.8 (C-6') ppm.

Methyl-3-O-benzyl-2-O-(2,3,4-tri-O-benzyl- β -L-fucopyranosyl)- α -D-glucopyranosid (168) und Methyl-3-O-benzyl-6-O-(2,3,4-tri-O-benzyl- β -L-fucopyranosyl)- α -D-glucopyranosid (169)

Basische Glycosylierung von Methyl-3-O-benzyl- α -D-glucopyranosid (**41**) mit 2,3,4-Tri-O-benzyl- α -L-fucopyranosylchlorid (**120**)

AAV 10a:

0.100 mg (0.352 mmol) Methyl-3-O-benzyl- α -D-glucopyranosid (**41**),
 42.0 mg (1.05 mmol, 3.0 äq.) NaH,
 500 mg (1.10 mmol, 3.1 äq.) 2,3,4-Tri-O-benzyl- α -L-fucopyranosylchlorid (**120**),
 10 mL abs. DMF, 20 h bei RT.

Disaccharid-Ausbeuten:

absolut: 119 mg (0.170 mmol, 48%) relativ (**168/169**): 13:87

Die beiden Regioisomere konnten säulenchromatographisch getrennt und vollständig charakterisiert werden.

Methyl-3-*O*-benzyl-2-*O*-(2,3,4-tri-*O*-benzyl-β-L-fucopyranosyl)-α-D-glucopyranosid (**168**)

Ausbeute: 15.8 mg (0.0225 mmol, 6%)

farbloser Feststoff

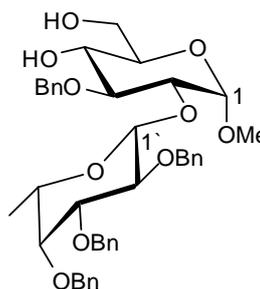
C₄₁H₄₈O₁₀ (700.81 g/mol)

R_f = 0.50 (EE)

[α]_D²³ = + 50.0° (c = 0.3, CHCl₃)

Smp.: 150 °C

MALDI-TOF-MS (DHB, positive mode): m/z = 723.5 [M+Na]⁺, 739.5 [M+K]⁺



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.40 – 7.12 (m, 20H, H_{arom.}), 5.01 (d, 1H, OCH₂Ph-A), 4.98 (d, 1H, OCH₂Ph-B), 4.93 – 4.88 (m, 2H, OCH₂Ph-A', C'), 4.90 (d, 1H, H-1), 4.77 (d, 1H, OCH₂Ph-D), 4.72 (d, 1H, OCH₂Ph-D'), 4.72 (d, 1H, OCH₂Ph-B'), 4.59 (d, 1H, H-1'), 4.49 (d, 1H, OCH₂Ph-C'), 3.90 (dd, 1H, H-2'), 3.85 – 3.63 (m, 5H, H-3, H-6, H-2, H-5), 3.58 – 3.44 (m, 4H, H-4', H-3', H-4, H-5'), 3.43 (s, 3H, OCH₃), 1.17 (d, 3H, H-6') ppm; J_{1,2} = 3.5, J_{1',2'} = 7.8, J_{2',3'} = 9.3, J_{5',6'} = 6.3, J_{OCH₂Ph-A,A'} = 11.6, J_{OCH₂Ph-B,B'} = 11.8, J_{OCH₂Ph-C,C'} = 11.8, J_{OCH₂Ph-D,D'} = 11.8 Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 128.5, 128.4, 128.4, 128.2, 128.1, 127.9, 127.8, 127.7, 127.6, 127.2 (CH_{arom.}), 104.1 (C-1'), 100.0 (C-1), 82.8 (C-3'), 81.5 (C-3), 79.1 (C-2'), 78.9 (C-2), 76.4 (C-4'), 75.0 (OCH₂Ph-A), 75.0 (OCH₂Ph-C), 74.7 (OCH₂Ph-B), 73.1 (OCH₂Ph-D), 70.9 (C-4), 70.5 (C-5), 70.5 (C-5'), 62.7 (C-6), 55.3 (OCH₃), 16.9 (C-6') ppm.

Methyl-3-*O*-benzyl-6-*O*-(2,3,4-tri-*O*-benzyl-β-L-fucopyranosyl)-α-D-glucopyranosid (**169**)

Ausbeute: 103 mg (0.147 mmol, 42%)

farbloser Feststoff

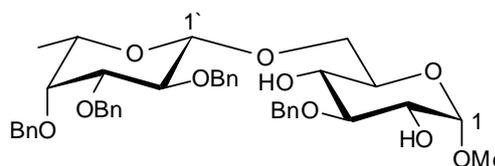
C₄₁H₄₈O₁₀ (700.81 g/mol)

R_f = 0.56 (EE)

[α]_D²³ = + 37.6° (c = 1.0, CHCl₃)

Smp.: 146 °C

MALDI-TOF-MS (DHB, positive mode): m/z = 723.5 [M+Na]⁺, 739.5 [M+K]⁺



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.42 – 7.26 (m, 20H, H_{arom.}), 4.99 (d, 1H, OCH₂Ph-A), 4.97 – 4.91 (m, 2H, OCH₂Ph-B, OCH₂Ph-C), 4.82 – 4.70 (m, 5H, OCH₂Ph-B', OCH₂Ph-C', OCH₂Ph-D, H-1, OCH₂Ph-D'), 4.68 (d, 1H, OCH₂Ph-A'), 4.41 (d, 1H, H-1'), 4.15 – 4.06 (m, 1H, H-6a), 3.85 (dd, 1H, H-2'), 3.81 – 3.74 (m, 2H, H-5, H-6b), 3.67 – 3.45 (m, 6H, H-2, H-3, H-4, H-4', H-3', H-5'), 3.38 (s, 3H, OCH₃), 1.21 (d, 3H, H-6') ppm; $J_{1',2'} = 7.5$, $J_{2',3'} = 9.3$, $J_{5',6'} = 6.3$, $J_{\text{OCH}_2\text{Ph-A,A}'} = 11.8$ Hz.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 138.7, 138.6 (C_{arom.}, quartär), 128.5, 128.4, 128.3, 128.1, 128.1, 128.0, 127.8, 127.6, 127.6, 127.5 (CH_{arom.}), 103.9 (C-1'), 99.3 (C-1), 82.6 (C-3'), 82.6 (C-3), 79.1 (C-2'), 76.4 (C-4'), 75.1 (OCH₂Ph-B), 74.9 (OCH₂Ph-C), 74.6 (OCH₂Ph-A), 73.1 (OCH₂Ph-D), 72.6 (C-2), 71.0 (C-4), 70.5 (C-5), 70.2 (C-5'), 68.9 (C-6), 55.3 (OCH₃), 16.8 (C-6') ppm.

die Base konkurrieren. Je stärker sauer die Hydroxygruppen des Zuckers sind, desto mehr A^- und weniger In^- entstehen und desto niedriger ist der Wert für OD_{mit} .

Nachfolgend wird die allgemeine Vorgehensweise zur Bestimmung der optischen Dichte des Blindwertes (OD_{ohne}) und des Messwertes (OD_{mit}) beschrieben.

Blindprobe (OD_{ohne}):

In ein Präparateglas wurde mit einer Eppendorf-Pipette 1 mL $iPrOH$ gegeben. Anschließend wurde mit derselben Eppendorf-Pipette 1 mL Indikatorlösung dazugeben. Es wurde kurz durchmischt und schließlich 1 mL einer $iPrONa/iPrOH$ -Lsg. dazugeben. Die Lösung wurde für ca. 10 Sekunden gut durchmischt, dann 1 mL davon in eine Plastikkuvette überführt und nach genau 1 Minute ab der $iPrONa/iPrOH$ -Lsg-Zugabe die optische Dichte bei 500 nm gemessen.

Messprobe (OD_{mit}):

Eine bestimmte Menge der entsprechenden OH-freien Verbindung (siehe Tab. 11 bis Tab. 31) wurde in einem Präparateglas eingewogen und in 1 mL $iPrOH$ gelöst. Anschließend wurde analog der Bestimmung des Blindwertes vorgegangen.

Um die Bestimmung der optischen Dichten so einheitlich wie möglich zu gestalten, wurde von der Zugabe der $iPrONa/iPrOH$ -Lsg bis zur Messung der optischen Dichte ein strenger zeitlicher Ablauf eingehalten. Ab der Zugabe der $iPrONa/iPrOH$ -Lsg. bis zur Messung der optischen Dichte vergingen dabei genau 60 Sekunden.

0 – 10 Sekunden: Zugabe der $iPrONa/iPrOH$ -Lsg.

11 – 25 Sekunden: Durchmischung mit Vortex

26 – 40 Sekunden: Überführung der Lsg. in eine Kunststoff-Einmalkuvette

41 – 60 Sekunden: Kuvette in den Kuvettenhalter des Photometers geben

Sekunde 60: Messung der optischen Dichte bei 500 nm.

Nach der Messung des Blindwertes folgten drei bis vier Probenmessungen. Vor der Messung des Blindwertes wird ein Nullabgleich mit ${}^i\text{PrOH}$ durchgeführt. Die Basenstärke wird so eingestellt, dass mit der Blindprobe eine optische Dichte von ca. 0.5 – 0.6 erhalten wird.

1. Nullabgleich
2. Blindprobe
3. Messprobe 1
4. Messprobe 2
5. Messprobe 3
6. Messprobe 4

Die Werte OD_{ohne} und OD_{mit} werden in Gleichungen 1 und 2 eingesetzt:⁸⁷

$$(1) \quad [{}^i\text{PrO}^-]_{\text{ohne}} = \frac{OD_{\text{ohne}} - \varepsilon_{\text{HIn}} \cdot [\text{HIn}]}{K_I([\text{HIn}] \cdot \varepsilon_{\text{In}^-} - OD_{\text{ohne}})}$$

$$(2) \quad [{}^i\text{PrO}^-]_{\text{mit}} = \frac{OD_{\text{mit}} - \varepsilon_{\text{HIn}} \cdot [\text{HIn}]}{K_I([\text{HIn}] \cdot \varepsilon_{\text{In}^-} - OD_{\text{mit}})}$$

Die Lösungen dieser beiden Gleichungen werden dann in Gleichung 3 eingesetzt, um die relative Säurekonstante K_e berechnen zu können.

$$(3) \quad K_e = \frac{[{}^i\text{PrO}^-]_{\text{ohne}} - [{}^i\text{PrO}^-]_{\text{mit}}}{([\text{HA}] - [{}^i\text{PrO}^-]_{\text{ohne}} + [{}^i\text{PrO}^-]_{\text{mit}}) \cdot [{}^i\text{PrO}^-]_{\text{mit}}}$$

K_I , ε_{HIn} und $\varepsilon_{\text{In}^-}$ bleiben bei allen Messungen unverändert.

$$K_I = 236$$

K_e -Wert für den Indikator.⁸⁷

$$\varepsilon_{\text{HIn}} = 35 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

Extinktionskoeffizient der undissoziierten Form des Indikators.⁷⁷

$$\varepsilon_{\text{In}^-} = 12100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

Extinktionskoeffizient der konjugierten Base des Indikators.⁸⁷

$[\text{HIn}]$ entspricht der Konzentration des Indikators (4-Nitrodiphenylamin) in der Blind- und Messprobe und betrug je nach Einwaage ca. 1×10^{-4} mol/L. Die genauen Werte können Tab. 11 – Tab. 31 entnommen werden.

[HA] entspricht der Konzentration der „Säure“ (partiell methylierte Methyl- α -D-glycopyranoside **20 – 33** und **66 – 71** und Methanol) in der Messprobe.

Die Herstellung der $^i\text{PrONa}/^i\text{PrOH}$ -Lsg. erfolgte, indem ca. 50 mg frisch geschnittenes Natrium in ca. 50 mL absolutem *iso*-Propanol unter Argonatmosphäre gegeben wurden. Es wurde so lange gerührt, bis das Natrium vollständig reagiert hatte. Anschließend wurde die Lösung so weit mit $^i\text{PrOH}$ verdünnt, bis sich ein OD-Wert von 0.5 bis 0.6 bei der Blindprobe ergab.

Zur Verdeutlichung wird der erste K_e -Wert von **29** (4,6-(OH)₂-Glc- α) berechnet (Tab. 20).

Die Indikatoreinwaage betrug bei dieser Messreihe 6.4 mg (M: HIn = 214.22 g/mol), die in 100 mL $^i\text{PrOH}$ gelöst wurden. Die Konzentration an HIn in der Blind- und Messprobe betrug:

$$c = \frac{0.0064}{214.22} \cdot 10 \cdot \frac{1}{3} = 9.96 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Es wurden 3.8 mg Zucker eingewogen (M: 222.24 g/mol). Die Konzentration HA in der Messprobe betrug:

$$c = \frac{0.0038}{222.24} \cdot 1000 \cdot \frac{1}{3} = 5.70 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Die Multiplikation mit $\frac{1}{3}$ ist aufgrund der 1:3 Verdünnung (1 mL $^i\text{PrOH}$ bzw. HA in $^i\text{PrOH}$, 1 mL Indikatorlösung und 1 mL $^i\text{PrONa}/^i\text{PrOH}$ -Lösung) erforderlich.

Für die optischen Dichten wurden folgende Werte erhalten:

$$\text{OD}_{\text{ohne}} = 0.5583; \text{OD}_{\text{mit}} = 0.4491$$

Lösung der Gleichung (1):

$$[^i\text{PrO}^-]_{\text{ohne}} = \frac{0.5583 - 35 \cdot 0.0000996}{236 \cdot (0.0000996 \cdot 12100 - 0.5583)} = \frac{0.5548}{152.6590} = 3.63 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Lösung der Gleichung (2):

$$[^i\text{PrO}^-]_{\text{mit}} = \frac{0.4491 - 35 \cdot 0.0000996}{236 \cdot (0.0000996 \cdot 12100 - 0.4491)} = \frac{0.4456}{178.4302} = 2.50 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Lösung der Gleichung (3):

$$K_e = \frac{0.00363 - 0.00250}{(0.00570 - 0.00363 + 0.00250) \cdot 0.00250} = \frac{0.00113}{0.000011425} = 99 \text{ mol}^{-1}\text{L}^{-1}$$

Der K_e -Wert von 0.076 (Tab. 4) für i PrOH ist mathematisch durch die Definition von K_e gemäß Gleichung (4)

$$(4) \quad K_e = \frac{[A^-]}{[HA] \cdot [i-PrO^-]}$$

begründet.

Zunächst wird eine optische Dichte für den Blindwert ermittelt, z.B. 0.5758. Dieser Wert wird in die Gleichungen (1) und (2) eingesetzt, wobei die Lösungen beider Gleichungen ($[iPrO^-]_{ohne}$ und $[iPrO^-]_{mit}$) identisch sind und $[A^-]$ entsprechen (= 0.00344 mol/L).

Die Konzentration an i PrOH beträgt 12.98 mol/L (3 mL i PrOH * 0.786 g/mL (Dichte i PrOH) = 2.34 g / 60.095 g/mol (Molmasse i PrOH) = 0.03894 mol/3 * 1000 entspricht 12.98 mol/L).

$$[A^-] = [iPrO^-] = 0.00344 \text{ mol/L}$$

$$[HA] = 12.98 \text{ mol/L}$$

$$K_e = \frac{[A^-]}{[HA] \cdot [i-PrO^-]} = \frac{1}{[HA]} = 0.076 \text{ mol}^{-1} \text{ L}^{-1}$$

Es wurden mehrere Messreihen an unterschiedlichen Tagen mit neu angesetzten Indikator- und i PrONa/ i PrOH-Lösungen durchgeführt. Darüber hinaus wurden einige Verbindungen nachsynthetisiert und vermessen. Je Verbindung liegen sechs bis acht K_e -Werte vor, von denen der Mittelwert und die Standardabweichung berechnet wurden. Die Standardabweichung liegt prozentual gesehen unter 10%, so dass sich die Werte gut reproduzieren lassen.

Im Folgenden sind die K_e -Werte aller zwanzig untersuchten partiell methylierten Methyl- α -D-glycopyranoside tabelliert (Tab. 11 bis Tab. 31).

Tab. 11 K_e -Werte von Methyl-3,4,6-tri-*O*-methyl- α -D-glucopyranosid (20).

Methyl-3,4,6-tri- <i>O</i> -methyl- α -D-glucopyranosid (20) / 2-OH-Glc- α						
[HA]	[HIIn]	OD _{Blindwert}	OD _{Messwert}	[ⁱ PrO ⁻ _(ohne)]	[ⁱ PrO ⁻ _(mit)]	K_e
7.62E-03	1.06E-04	0.5946	0.5653	3.65E-03	3.33E-03	13.3
7.62E-03	1.06E-04	0.5911	0.5594	3.61E-03	3.27E-03	14.5
1.20E-02	1.06E-04	0.5765	0.5317	3.45E-03	2.99E-03	13.3
1.30E-02	1.06E-04	0.5580	0.5063	3.25E-03	2.75E-03	14.6
1.31E-02	1.06E-04	0.5859	0.5323	3.55E-03	2.99E-03	14.8
1.65E-02	1.06E-04	0.5839	0.5239	3.53E-03	2.91E-03	13.3
1.69E-02	1.06E-04	0.5818	0.5174	3.51E-03	2.85E-03	14.1
2.47E-02	1.06E-04	0.5580	0.4616	3.25E-03	2.37E-03	15.6
Mittelwert						14.2
Stabw.						0.8

Tab. 12 K_e -Werte von Methyl-2,4,6-tri-*O*-methyl- α -D-glucopyranosid (21).

Methyl-2,4,6-tri- <i>O</i> -methyl- α -D-glucopyranosid (21) / 3-OH-Glc- α						
[HA]	[HIIn]	OD _{Blindwert}	OD _{Messwert}	[ⁱ PrO ⁻ _(ohne)]	[ⁱ PrO ⁻ _(mit)]	K_e
8.47E-03	1.06E-04	0.5912	0.5655	3.61E-03	3.33E-03	10.4
8.89E-03	1.18E-04	0.6047	0.5741	3.08E-03	2.82E-03	10.7
1.34E-02	1.07E-04	0.5396	0.5004	2.99E-03	2.63E-03	10.3
1.92E-02	1.06E-04	0.5859	0.5301	3.55E-03	2.97E-03	10.5
2.57E-02	1.18E-04	0.6228	0.5419	3.24E-03	2.56E-03	10.6
2.65E-02	1.09E-04	0.5716	0.4946	3.22E-03	2.53E-03	10.7
3.10E-02	1.07E-04	0.5396	0.4527	2.99E-03	2.25E-03	10.9
4.35E-02	1.09E-04	0.5570	0.4413	3.08E-03	2.11E-03	10.7
Mittelwert						10.6
Stabw.						0.2

Tab. 13 K_e -Werte von Methyl-2,3,6-tri-*O*-methyl- α -D-glucopyranosid (22).

Methyl-2,3,6-tri- <i>O</i> -methyl- α -D-glucopyranosid (22) / 4-OH-Glc- α						
[HA]	[HIIn]	OD _{Blindwert}	OD _{Messwert}	[ⁱ PrO ⁻ _(ohne)]	[ⁱ PrO ⁻ _(mit)]	K_e
6.77E-03	9.96E-05	0.5029	0.4850	3.01E-03	2.83E-03	9.7
8.18E-03	1.06E-04	0.5675	0.5471	3.35E-03	3.14E-03	8.4
1.02E-02	1.06E-04	0.5446	0.5208	3.12E-03	2.88E-03	8.0
1.35E-02	1.12E-04	0.5518	0.5171	2.89E-03	2.59E-03	8.6
1.48E-02	9.96E-05	0.4952	0.4635	2.94E-03	2.63E-03	8.0
1.57E-02	9.96E-05	0.5070	0.4727	3.06E-03	2.71E-03	8.2
2.31E-02	1.12E-04	0.5929	0.5252	3.27E-03	2.66E-03	10.2
2.81E-02	1.12E-04	0.5555	0.4886	2.92E-03	2.37E-03	8.5
Mittelwert						8.7
Stabw.						0.8

Tab. 14 K_e -Werte von Methyl-2,3,4-tri-*O*-methyl- α -D-glucopyranosid (23).

Methyl-2,3,4-tri- <i>O</i> -methyl- α -D-glucopyranosid (23) / 6-OH-Glc- α						
[HA]	[HIn]	OD _{Blindwert}	OD _{Messwert}	[ⁱ PrO ⁻ _(ohne)]	[ⁱ PrO ⁻ _(mit)]	K_e
6.77E-03	1.12E-04	0.5518	0.5199	2.89E-03	2.62E-03	16.0
1.02E-02	9.96E-05	0.5014	0.4574	3.00E-03	2.57E-03	17.0
1.07E-02	9.96E-05	0.5445	0.4984	3.47E-03	2.97E-03	16.6
1.45E-02	9.96E-05	0.5070	0.4491	3.06E-03	2.50E-03	16.0
1.71E-02	1.09E-04	0.5603	0.4856	3.11E-03	2.45E-03	16.4
2.29E-02	9.96E-05	0.5495	0.4538	3.53E-03	2.54E-03	17.8
2.40E-02	1.07E-04	0.5490	0.4525	3.08E-03	2.25E-03	16.0
2.78E-02	1.12E-04	0.5600	0.4437	2.96E-03	2.04E-03	16.7
Mittelwert						16.6
Stabw.						0.6

Tab. 15 K_e -Werte von Methyl-3,6-di-*O*-methyl- α -D-glucopyranosid (24).

Methyl-3,6-di- <i>O</i> -methyl- α -D-glucopyranosid (24) / 2,4-(OH) ₂ -Glc- α						
[HA]	[HIn]	OD _{Blindwert}	OD _{Messwert}	[ⁱ PrO ⁻ _(ohne)]	[ⁱ PrO ⁻ _(mit)]	K_e
8.25E-03	1.12E-04	0.5499	0.5081	2.87E-03	2.52E-03	17.6
1.05E-02	1.12E-04	0.5929	0.5431	3.27E-03	2.81E-03	16.3
1.33E-02	1.12E-04	0.5605	0.4970	2.97E-03	2.43E-03	17.1
1.41E-02	1.18E-04	0.5478	0.4816	2.61E-03	2.13E-03	16.4
1.69E-02	1.12E-04	0.5954	0.5166	3.30E-03	2.59E-03	16.8
1.96E-02	1.12E-04	0.5562	0.4713	2.93E-03	2.24E-03	16.2
2.62E-02	1.12E-04	0.5647	0.4564	3.00E-03	2.13E-03	16.1
3.22E-02	1.12E-04	0.5951	0.4557	3.29E-03	2.13E-03	17.6
Mittelwert						16.8
Stabw.						0.6

Tab. 16 K_e -Werte von Methyl-3,4-di-*O*-methyl- α -D-glucopyranosid (25).

Methyl-3,4-di- <i>O</i> -methyl- α -D-glucopyranosid (25) / 2,6-(OH) ₂ -Glc- α						
[HA]	[HIn]	OD _{Blindwert}	OD _{Messwert}	[ⁱ PrO ⁻ _(ohne)]	[ⁱ PrO ⁻ _(mit)]	K_e
3.45E-03	9.96E-05	0.4289	0.4136	2.32E-03	2.20E-03	17.4
5.85E-03	9.96E-05	0.4153	0.3924	2.21E-03	2.03E-03	15.8
1.02E-02	1.12E-04	0.6004	0.5469	3.35E-03	2.84E-03	18.2
1.02E-02	9.96E-05	0.4844	0.4399	2.83E-03	2.42E-03	17.4
1.53E-02	9.18E-05	0.5150	0.4579	3.64E-03	2.95E-03	16.0
2.97E-02	1.12E-04	0.5647	0.4465	3.00E-03	2.06E-03	15.9
4.05E-02	1.12E-04	0.5951	0.4390	3.29E-03	2.01E-03	16.3
Mittelwert						16.7
Stabw.						0.9

Tab. 17 K_e -Werte von Methyl-2,4-di-*O*-methyl- α -D-glucopyranosid (26).

Methyl-2,4-di- <i>O</i> -methyl- α -D-glucopyranosid (26) / 3,6-(OH) ₂ -Glc- α						
[HA]	[HIIn]	OD _{Blindwert}	OD _{Messwert}	[ⁱ PrO ⁻ _(ohne)]	[ⁱ PrO ⁻ _(mit)]	K_e
1.12E-02	1.18E-04	0.5478	0.5197	2.61E-03	2.40E-03	8.0
1.20E-02	1.06E-04	0.5612	0.5333	3.28E-03	3.00E-03	8.0
1.62E-02	1.18E-04	0.6036	0.5628	3.07E-03	2.73E-03	7.9
1.65E-02	1.06E-04	0.5912	0.5545	3.61E-03	3.22E-03	7.7
1.96E-02	1.18E-04	0.5989	0.5472	3.03E-03	2.60E-03	8.5
2.08E-02	1.09E-04	0.5693	0.5238	3.20E-03	2.77E-03	7.5
2.16E-02	1.12E-04	0.5457	0.4934	2.83E-03	2.41E-03	8.4
2.44E-02	1.06E-04	0.5758	0.5144	3.44E-03	2.83E-03	9.1
Mittelwert						8.1
Stabw.						0.5

Tab. 18 K_e -Werte von Methyl-4,6-di-*O*-methyl- α -D-glucopyranosid (27).

Methyl-4,6-di- <i>O</i> -methyl- α -D-glucopyranosid (27) / 2,3-(OH) ₂ -Glc- α						
[HA]	[HIIn]	OD _{Blindwert}	OD _{Messwert}	[ⁱ PrO ⁻ _(ohne)]	[ⁱ PrO ⁻ _(mit)]	K_e
6.30E-03	1.06E-04	0.5839	0.4086	3.53E-03	1.97E-03	167.5
9.30E-03	1.06E-04	0.5445	0.3218	3.11E-03	1.41E-03	160.0
9.90E-03	1.06E-04	0.5859	0.3379	3.55E-03	1.50E-03	173.8
1.00E-02	1.06E-04	0.5612	0.3194	3.28E-03	1.39E-03	166.7
1.08E-02	1.06E-04	0.5445	0.2942	3.11E-03	1.25E-03	167.4
1.12E-02	1.06E-04	0.5826	0.3162	3.52E-03	1.37E-03	171.3
1.78E-02	1.06E-04	0.5445	0.2101	3.11E-03	8.17E-04	180.8
1.98E-02	1.06E-04	0.5911	0.2274	3.61E-03	9.00E-04	176.3
Mittelwert						170.5
Stabw.						6.5

Tab. 19 K_e -Werte von Methyl-2,6-di-*O*-methyl- α -D-glucopyranosid (28).

Methyl-2,6-di- <i>O</i> -methyl- α -D-glucopyranosid (28) / 3,4-(OH) ₂ -Glc- α						
[HA]	[HIIn]	OD _{Blindwert}	OD _{Messwert}	[ⁱ PrO ⁻ _(ohne)]	[ⁱ PrO ⁻ _(mit)]	K_e
5.70E-03	9.96E-05	0.5445	0.4057	3.47E-03	2.13E-03	144.0
9.90E-03	1.12E-04	0.5555	0.3214	2.92E-03	1.30E-03	150.5
1.18E-02	1.09E-04	0.5663	0.2982	3.11E-03	1.22E-03	155.1
1.36E-02	9.96E-05	0.4822	0.2400	2.81E-03	1.04E-03	143.3
1.53E-02	9.96E-05	0.5495	0.2681	3.53E-03	1.20E-03	150.4
1.51E-02	9.18E-05	0.4906	0.2358	3.33E-03	1.13E-03	151.1
1.62E-02	1.12E-04	0.5887	0.2663	3.23E-03	1.02E-03	154.8
2.04E-02	9.96E-05	0.4880	0.1863	2.86E-03	7.60E-04	151.2
Mittelwert						150.0
Stabw.						4.4

Tab. 20 K_e -Werte von Methyl-2,3-di-*O*-methyl- α -D-glucopyranosid (29).

Methyl-2,3-di- <i>O</i> -methyl- α -D-glucopyranosid (29) / 4,6-(OH) ₂ -Glc- α						
[HA]	[HIIn]	OD _{Blindwert}	OD _{Messwert}	[ⁱ PrO _(ohne)]	[ⁱ PrO _(mit)]	K_e
5.70E-03	9.96E-05	0.5583	0.4491	3.63E-03	2.50E-03	99.8
6.30E-03	1.12E-04	0.5954	0.4621	3.30E-03	2.17E-03	100.0
9.15E-03	9.96E-05	0.5583	0.3982	3.63E-03	2.07E-03	99.3
1.02E-02	1.12E-04	0.5605	0.3726	2.97E-03	1.59E-03	98.2
1.41E-02	9.96E-05	0.5355	0.3176	3.37E-03	1.50E-03	101.8
1.68E-02	1.12E-04	0.5951	0.3294	3.29E-03	1.34E-03	97.7
1.95E-02	1.09E-04	0.5663	0.2871	3.17E-03	1.16E-03	98.5
2.14E-02	1.12E-04	0.6004	0.2876	3.35E-03	1.13E-03	102.7
Mittelwert						99.8
Stabw.						1.7

Tab. 21 K_e -Werte von Methyl-4-*O*-methyl- α -D-glucopyranosid (30).

Methyl-4- <i>O</i> -methyl- α -D-glucopyranosid (30) / 2,3,6-(OH) ₃ -Glc- α						
[HA]	[HIIn]	OD _{Blindwert}	OD _{Messwert}	[ⁱ PrO _(ohne)]	[ⁱ PrO _(mit)]	K_e
5.44E-03	1.12E-04	0.5784	0.4057	3.13E-03	1.79E-03	182.2
7.20E-03	1.18E-04	0.5527	0.3506	2.65E-03	1.36E-03	160.2
8.00E-03	1.18E-04	0.6228	0.3870	3.24E-03	1.55E-03	172.2
9.29E-03	1.12E-04	0.5783	0.3304	3.13E-03	1.35E-03	176.0
1.09E-02	1.09E-04	0.5663	0.2959	3.17E-03	1.21E-03	181.3
1.14E-02	1.06E-04	0.5818	0.3112	3.51E-03	1.34E-03	174.8
1.30E-02	1.06E-04	0.5839	0.3000	3.53E-03	1.28E-03	163.9
1.34E-02	1.12E-04	0.5784	0.2840	3.13E-03	1.11E-03	160.0
Mittelwert						171.3
Stabw.						8.9

Tab. 22 K_e -Werte von Methyl-3-*O*-methyl- α -D-glucopyranosid (31).

Methyl-3- <i>O</i> -methyl- α -D-glucopyranosid (31) / 2,4,6-(OH) ₃ -Glc- α						
[HA]	[HIIn]	OD _{Blindwert}	OD _{Messwert}	[ⁱ PrO _(ohne)]	[ⁱ PrO _(mit)]	K_e
6.40E-03	1.18E-04	0.5527	0.4146	2.65E-03	1.71E-03	100.0
7.20E-03	1.18E-04	0.5525	0.3959	2.64E-03	1.60E-03	105.4
7.52E-03	1.09E-04	0.5693	0.4164	3.20E-03	1.94E-03	103.9
9.93E-03	1.18E-04	0.6036	0.4028	3.07E-03	1.64E-03	102.2
1.26E-02	1.06E-04	0.5730	0.3524	3.41E-03	1.59E-03	105.4
1.42E-02	1.18E-04	0.6139	0.3605	3.16E-03	1.41E-03	99.4
1.57E-02	1.09E-04	0.5603	0.3085	3.11E-03	1.28E-03	103.5
1.57E-02	1.06E-04	0.5833	0.3288	3.52E-03	1.45E-03	105.3
Mittelwert						103.1
Stabw.						2.4

Tab. 23 K_e -Werte von Methyl-6-*O*-methyl- α -D-glucopyranosid (32).

Methyl-6- <i>O</i> -methyl- α -D-glucopyranosid (32) / 2,3,4-(OH) ₃ -Glc- α						
[HA]	[HIn]	OD _{Blindwert}	OD _{Messwert}	[ⁱ PrO ⁻ _(ohne)]	[ⁱ PrO ⁻ _(mit)]	K_e
4.00E-03	1.18E-04	0.5505	0.2940	2.63E-03	1.08E-03	584.6
4.96E-03	1.09E-04	0.5570	0.2819	3.08E-03	1.14E-03	565.8
5.28E-03	1.06E-04	0.5912	0.3074	3.61E-03	1.32E-03	578.4
5.44E-03	1.09E-04	0.5663	0.2759	3.17E-03	1.11E-03	552.3
5.76E-03	1.18E-04	0.5525	0.2258	2.64E-03	7.79E-04	614.3
5.76E-03	1.09E-04	0.5570	0.2595	3.08E-03	1.02E-03	542.2
7.04E-03	1.06E-04	0.5676	0.2307	3.35E-03	9.16E-04	577.0
9.13E-03	1.18E-04	0.6139	0.2058	3.16E-03	6.97E-04	530.7
Mittelwert						568.2
Stabw.						26.5

Tab. 24 K_e -Werte von Methyl-2-*O*-methyl- α -D-glucopyranosid (33).

Methyl-2- <i>O</i> -methyl- α -D-glucopyranosid (33) / 3,4,6-(OH) ₃ -Glc- α						
[HA]	[HIn]	OD _{Blindwert}	OD _{Messwert}	[ⁱ PrO ⁻ _(ohne)]	[ⁱ PrO ⁻ _(mit)]	K_e
4.00E-03	1.06E-04	0.5911	0.3737	3.61E-03	1.73E-03	513.3
5.60E-03	1.06E-04	0.5748	0.3053	3.43E-03	1.31E-03	464.1
5.76E-03	1.18E-04	0.6047	0.2871	3.08E-03	1.05E-03	519.5
7.04E-03	1.06E-04	0.5612	0.2435	3.28E-03	9.80E-04	496.4
7.04E-03	1.06E-04	0.5854	0.2506	3.55E-03	1.02E-03	552.0
7.20E-03	1.06E-04	0.5781	0.2420	3.47E-03	9.72E-04	544.4
7.84E-03	1.06E-04	0.5758	0.2362	3.44E-03	9.43E-04	495.1
9.29E-03	1.18E-04	0.5527	0.1816	2.65E-03	6.02E-04	469.3
Mittelwert						506.8
Stabw.						31.9

Tab. 25 K_e -Werte von Methyl-2,4,6-tri-*O*-methyl- α -D-galactopyranosid (66).

Methyl-2,4,6-tri- <i>O</i> -methyl- α -D-galactopyranosid (66) / 3-OH-Gal- α						
[HA]	[HIn]	OD _{Blindwert}	OD _{Messwert}	[ⁱ PrO ⁻ _(ohne)]	[ⁱ PrO ⁻ _(mit)]	K_e
1.40E-02	1.06E-04	0.5523	0.5254	3.19E-03	2.93E-03	6.6
1.45E-02	1.06E-04	0.5730	0.5421	3.41E-03	3.09E-03	7.3
1.55E-02	1.06E-04	0.5505	0.5168	3.17E-03	2.85E-03	7.6
1.59E-02	1.06E-04	0.5800	0.5461	3.49E-03	3.13E-03	7.3
2.38E-02	1.06E-04	0.5912	0.5367	3.61E-03	3.04E-03	8.1
3.15E-02	1.06E-04	0.5645	0.5037	3.32E-03	2.73E-03	7.0
3.17E-02	9.96E-05	0.5531	0.4905	3.57E-03	2.89E-03	7.6
3.61E-02	1.06E-04	0.5943	0.5247	3.65E-03	2.92E-03	7.0
Mittelwert						7.3
Stabw.						0.5

Tab. 26 K_e -Werte von Methyl-2,3,6-tri-*O*-methyl- α -D-galactopyranosid (67).

Methyl-2,3,6-tri- <i>O</i> -methyl- α -D-galactopyranosid (67) / 4-OH-Gal- α						
[HA]	[HI _n]	OD _{Blindwert}	OD _{Messwert}	[ⁱ PrO ⁻ _(ohne)]	[ⁱ PrO ⁻ _(mit)]	K_e
1.16E-02	1.06E-04	0.5840	0.5193	3.53E-03	2.87E-03	21.1
1.47E-02	1.06E-04	0.5854	0.5000	3.55E-03	2.69E-03	22.9
1.64E-02	1.06E-04	0.5546	0.4683	3.22E-03	2.42E-03	21.0
2.17E-02	1.06E-04	0.5787	0.4613	3.47E-03	2.37E-03	22.6
2.61E-02	1.06E-04	0.5758	0.4334	3.44E-03	2.15E-03	24.2
2.82E-02	1.06E-04	0.5781	0.4272	3.47E-03	2.10E-03	24.1
Mittelwert						22.7
Stabw.						1.4

Tab. 27 K_e -Werte von Methyl-2,6-di-*O*-methyl- α -D-galactopyranosid (68).

Methyl-2,6-di- <i>O</i> -methyl- α -D-galactopyranosid (68) / 3,4-(OH) ₂ -Gal- α						
[HA]	[HI _n]	OD _{Blindwert}	OD _{Messwert}	[ⁱ PrO ⁻ _(ohne)]	[ⁱ PrO ⁻ _(mit)]	K_e
5.40E-03	1.06E-04	0.5912	0.4530	3.61E-03	2.30E-03	139.4
5.55E-03	1.06E-04	0.5946	0.4506	3.65E-03	2.28E-03	143.5
6.60E-03	1.06E-04	0.5675	0.4007	3.35E-03	1.91E-03	145.8
8.70E-03	9.96E-05	0.5799	0.3884	3.91E-03	2.00E-03	140.9
1.18E-02	9.96E-05	0.5533	0.3148	3.57E-03	1.48E-03	144.8
1.30E-02	9.96E-05	0.5514	0.2983	3.55E-03	1.38E-03	145.1
1.32E-02	9.96E-05	0.5810	0.3210	3.92E-03	1.52E-03	146.0
1.66E-02	1.06E-04	0.5505	0.2611	3.17E-03	1.07E-03	135.2
Mittelwert						142.6
Stabw.						3.8

Tab. 28 K_e -Werte von Methyl-2,3-di-*O*-methyl- α -D-galactopyranosid (69).

Methyl-2,3-di- <i>O</i> -methyl- α -D-galactopyranosid (69) / 4,6-(OH) ₂ -Gal- α						
[HA]	[HI _n]	OD _{Blindwert}	OD _{Messwert}	[ⁱ PrO ⁻ _(ohne)]	[ⁱ PrO ⁻ _(mit)]	K_e
5.85E-03	1.09E-04	0.5565	0.3664	3.08E-03	1.61E-03	206.2
7.80E-03	1.06E-04	0.5787	0.3420	3.47E-03	1.53E-03	217.5
8.40E-03	1.06E-04	0.5676	0.3197	3.35E-03	1.39E-03	218.2
1.11E-02	1.09E-04	0.5493	0.2684	3.01E-03	1.07E-03	198.2
1.44E-02	1.06E-04	0.5840	0.2543	3.53E-03	1.03E-03	202.7
1.60E-02	1.09E-04	0.5599	0.2133	3.11E-03	8.03E-04	208.7
1.75E-02	1.09E-04	0.5471	0.1984	2.99E-03	7.36E-04	199.7
Mittelwert						207.3
Stabw.						8.0

Tab. 29 K_e -Werte von Methyl-4,6-di-*O*-methyl- α -D-mannopyranosid (70).

Methyl-4,6-di- <i>O</i> -methyl- α -D-mannopyranosid (70) / 2,3-(OH) ₂ -Man- α						
[HA]	[HIIn]	OD _{Blindwert}	OD _{Messwert}	[ⁱ PrO ⁻ _(init)]	[ⁱ PrO ⁻ _(final)]	K_e
4.80E-03	1.06E-04	0.5675	0.3321	3.35E-03	1.47E-03	440.3
5.55E-03	1.06E-04	0.5505	0.2823	3.17E-03	1.18E-03	473.4
5.55E-03	1.06E-04	0.5446	0.2787	3.12E-03	1.16E-03	466.4
6.90E-03	1.06E-04	0.5800	0.2717	3.49E-03	1.13E-03	462.1
7.05E-03	9.96E-05	0.5531	0.2539	3.57E-03	1.12E-03	479.6
9.00E-03	9.96E-05	0.5531	0.2202	3.57E-03	9.32E-04	445.3
1.00E-02	9.96E-05	0.5616	0.1949	3.68E-03	8.03E-04	498.6
2.29E-02	9.96E-05	0.5810	0.1085	3.92E-03	4.06E-04	446.0
Mittelwert						464.0
Stabw.						19.9

Tab. 30 K_e -Werte von Methyl-2,4,6-tri-*O*-methyl- β -D-glucopyranosid (71).

Methyl-3,4,6-tri- <i>O</i> -methyl- β -D-glucopyranosid (71) / 2-OH-Glc- β						
[HA]	[HIIn]	OD _{Blindwert}	OD _{Messwert}	[ⁱ PrO ⁻ _(ohne)]	[ⁱ PrO ⁻ _(mit)]	K_e
9.59E-03	1.06E-04	0.5839	0.5375	3.53E-03	3.04E-03	17.5
1.17E-02	1.06E-04	0.5580	0.4971	3.25E-03	2.67E-03	19.6
1.58E-02	1.06E-04	0.5912	0.5166	3.61E-03	2.85E-03	17.9
1.58E-02	1.06E-04	0.5859	0.5106	3.55E-03	2.79E-03	18.2
1.69E-02	1.09E-04	0.5599	0.4835	3.11E-03	2.44E-03	17.0
1.76E-02	1.06E-04	0.5833	0.5097	3.52E-03	2.78E-03	15.8
2.22E-02	1.06E-04	0.6465	0.5454	4.30E-03	3.12E-03	17.9
2.78E-02	1.06E-04	0.5765	0.4680	3.45E-03	2.42E-03	15.8
Mittelwert						17.5
Stabw.						1.3

Tab. 31 K_e -Werte von Methanol.

Methanol						
[HA]	[HIIn]	OD _{Blindwert}	OD _{Messwert}	[ⁱ PrO ⁻ _(ohne)]	[ⁱ PrO ⁻ _(mit)]	K_e
1.35E-02	1.12E-04	0.5562	0.5394	2.93E-03	2.78E-03	4.0
3.54E-02	9.96E-05	0.4334	0.3994	2.36E-03	2.08E-03	3.8
6.55E-02	1.12E-04	0.5605	0.4839	2.97E-03	2.33E-03	4.2
6.76E-02	9.96E-05	0.4334	0.3735	2.36E-03	1.89E-03	3.8
6.76E-02	1.18E-04	0.5442	0.4606	2.58E-03	1.99E-03	4.4
7.91E-02	1.12E-04	0.5457	0.4718	2.83E-03	2.24E-03	3.4
1.37E-01	9.96E-05	0.5014	0.3806	3.00E-03	1.94E-03	4.0
3.35E-01	9.96E-05	0.4921	0.2655	2.90E-03	1.18E-03	4.4
Mittelwert						4.0
Stabw.						0.3

7. Sicherheitshinweise

Substanzname	Symbol	R-Sätze	S-Sätze	KMR-Kat.
Aceton	F, Xi	11-36-66-67	(2-)9-16-26-46	
Acetonitril	F, Xn	11-20/21/22-36	(1/2-)16-36/37	
Aktivkohle			22-24/25	
Aluminiumchlorid	C	34	(1/2-)7/8-28-45	
Amberlite IR 120	Xi	36	26-36	
1,8,9-Anthracentriol	Xi	36/37/38	26	
Benzaldehyd- dimethylacetal	Xn	22-36/37/38	23-24/25	
Benzylbromid	Xi	36/37/38	(2-)39	
Bortrifluoridetherat	T, C	10-14-20/22-35 48/23	16-23-26 36/37/39-45	
<i>N</i> -Bromsuccinimid	C, Xn	22-34	26-36/37/39-45	
<i>tert</i> -Butylmethylether	F, Xi	11-38	(2-)9-16-24	
Campher-10-sulfonsäure	C	34	26-36/37/39-45	
Chloroform/ Chloroform-d ₁	Xn	22-38-40-48/20/22 63-68	(2-)36/37	K-2, M-3 R-3
Dichlormethan	Xn	40	(2-)23-24/25-36/37	K-3
Diethylether	F ⁺ , Xn	12-19-22-66-67	(2-)9-16-29-33	
2,5- Dihydroxybenzoesäure	Xi	36/37/38	26-36	
2,2-Dimethoxypropan	F, Xi	11-36	26	
4-Dimethylaminopyridin	T ⁺	25-27-36/37/38	26-28-36/37/39-45	
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	T	61-20/21-36	53-45	R-2
DMSO/DMSO-d ₆				
Dioxan	F, Xn	11-19-36/37-40-66	(2-)9-16-36/37-46	K-3
Essigsäure <99%	C	16-35	(1/2-)23-26-45	
Essigsäureanhydrid	C	10-20/22-34	(1/2-)26-36/37/39- 45	
Ethanol	F	11	(2-)7-16	
Ethylacetat	F, Xi	11-36-66-67	(2-)16-26-33	
Lithiumaluminiumhydrid	F, C	15-35	(1/2-)7/8-26- 36/37/39 43-45	
Kalium- <i>tert</i> -butanolat	F, C	11-14-35	7/9-16-26-36/37/39 43-45	
Kieselgel	Xn	36/37/38-40	26-36/37/39	K-3

Methanol/Methanol-d ₄	F, T	11-23/24/25 39/23/24/25	(1/2-)7-16-36/37-45	
Methyliodid	T ⁺	21-23/25-37/38-40	(1/2-)36/37-38-45	K-3
Methylthio-trimethylsilan	Xi	10-36/37/38	26-36	
Natrium	F, C	14/15-34	(1/2-)-5-8-43-45	
Natriumacetat		26/27/28	24/25	
Natriumcyanoborhydrid	T, F, C, N	11-15-26/27/28 32-34-50/53	26-28-36/37/39 45-61	
Natriumhydrid	F	15	(2-)7/8-24/25-43	
Natriumhydrogencarbonat				
Natriumhydroxid	C	35	(1/2-)26-37/39-45	
Natriummethanolat	F, C	11-14-34	(1/2-)8-16-26-43-45	
Natriumsulfat				
4-Nitrodiphenylamin	Xi	36/37/38	26-37/39	
Oxalylbromid	C, Xn	14-20-29-34	26-36/37/39-45	
Oxalylchlorid	C, Xn	14-20-29-34	26-36/37/39-43-45	
Palladium (10%) auf Aktivkohle			14-20/21-22	
Petrolether 50-70	F, N, Xn	11-38-51/53-65-67	(2-)9-16-29-33 61-62	
<i>iso</i> -Propanol	F, Xi	11-36-67	(2-)7-16-24/25-26	
Pyridin	F, Xn	11-20/21/22	(2-)26-28	
Salzsäure 37%	C	34-37	(1/2-)26-45	
Schwefelsäure 97%	C	35	(1/2-)26-30-45	
Tetrabutylammonium- hydrogensulfat	Xn	22-36/37/38	26-36	
Tetrahydrofuran	F, Xi	11-19-36/37	(2-)16-29-33	
Thiophenol	T ⁺	10-24/25-26-41	23-26-28-36/37/39 45	
Toluol	F, Xn	11-38-48/20-63 65-67	(2-)36/37-62	
Triethylamin	F, C	11-20/21/22-35	(1/2-)3-16-26-29 36/37/39-45	
Trifluoressigsäure	C	20-35-52/53	(1/2-)9-26-27-28 45-61	
Trifluormethansulfonsäure	C, Xn	21/22-35	26-36/37/39-45	
Trimethylsilyl- trifluormethansulfonat	C	10-14-34	16-26-36/37/39-45	
Triphenylmethylchlorid	C	34	26-36/37/39-45	
Wasserstoff	F ⁺	12	(2-)9-16-33	

8. Literatur

- ¹ L. Stryer, *Biochemie*, Springer Verlag, Berlin, 5. Auflage, **2003**.
- ² G. Habermehl, P. E. Hamann, H. C. Krebs, *Naturstoffchemie*, Springer Verlag, 2. Auflage, **2002**.
- ³ T. K. Lindhorst, *Chemie in unserer Zeit* **2000**, *34*, 38 – 52.
- ⁴ X. Zhu, R. R. Schmidt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1900 – 1934.
- ⁵ K. Toshima, K. Tatsuta, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1503 – 1531.
- ⁶ H. Paulsen, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 184 – 201; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, *21*, 155 – 173.
- ⁷ T. Yamada, K. Takemura, J. Yoshida, S. Yamago, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7575 - 7578.
- ⁸ T. Murakami, Y. Sato, M. Shibakami, *Carbohydr. Res.* **2008**, *343*, 1297 – 1308.
- ⁹ W. Koenigs, E. Knorr, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1901**, *34*, 957 – 981.
- ¹⁰ R. R. Schmidt, J. Michel, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 763 – 764; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, *19*, 731 – 732.
- ¹¹ J. D. C. Codée, R. E. J. N. Litjens, L.J. van den Bos, H. S. Overkleeft, G. J. van der Marel, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 769 – 782.
- ¹² H. Paulsen, W. Rauwald, U. Weichert, *Liebigs Ann. Chem.* **1988**, 75 – 86.
- ¹³ X. Huang, L. Huang, H. Wang, X.-S. Ye, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5221-5224.
- ¹⁴ G.-J. Boons, T. Zhu, *Synlett* **1997**, *7*, 809 – 811.
- ¹⁵ T. Rising, C. D. Heidecke, A. J. Fairbanks, *Synlett* **2007**, *9*, 1421 – 1425.
- ¹⁶ F.-Y. Zhou, J.-Y. Huang, Q. Yuan, Y.-G. Wang, *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 878 – 879.
- ¹⁷ Y. Zeng, F. Kong, *Carbohydr. Res.* **2003**, *338*, 843 – 849.
- ¹⁸ H. Paulsen, K.-M. Steiger, *Carbohydr. Res.* **1987**, *169*, 105 – 125.
- ¹⁹ B. Luis, D. Crich, *Trends Glycosci. Glycotechnol.* **2010**, *22*, 1 – 15.
- ²⁰ B. Fraser-Reid, J. C. López, K. V. Radhakrishnan, M. Mach, A. M. Gómez, C. Uriel, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3198 – 3199.
- ²¹ B. Fraser-Reid, J. C. López, K. V. Radhakrishnan, M. V. Nandakumar, A. M. Gómez, C. Uriel, *Chem. Commun.* **2002**, 2104 – 2105.
- ²² J. C. López, A. Agocs, C. Uriel, A. M. Gómez, B. Fraser-Reid, *Chem. Commun.* **2005**, 5088 – 5090.
- ²³ O. Kanie, F. Barresi, Y. Ding, J. Labbe, A. Otter, L. S. Forsberg, B. Ernst, O. Hindsgaul, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2720-2722.

- ²⁴ B. Yu, B. Li, G. Xing, Y. Hui, *J. Comb. Chem.* **2001**, *3*, 404-406.
- ²⁵ P. Arya, B. Sarma, in *The Organic Chemistry of Sugars*, D. E. Levy, P. Fügedi (Ed.), Taylor & Francis Group, Boca Raton, **2006**, 729 – 754.
- ²⁶ Z. Pakulski, *Synthesis* **2003**, *13*, 2074 – 2078.
- ²⁷ R. J. Ferrier, R. H. Furneaux, *Aust. J. Chem.* **2009**, *62*, 585 – 589.
- ²⁸ M. Kreuzer, J. Thiem, *Carbohydr. Res.* **1986**, *149*, 347 – 361.
- ²⁹ P. J. Garegg, J.-L. Maloisel, S. Oscarson, *Synthesis* **1995**, 409 – 414.
- ³⁰ C. Chauvin, K. Baczko, D. Plusquellec, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2291 – 2295.
- ³¹ S. David, S. Hanessian, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 643 – 663.
- ³² T. Ogawa, M. Matsui, *Carbohydr. Res.* **1978**, *62*, C1 – C4.
- ³³ H. Qin, T. B. Grindley, *J. Carbohydr. Chem.* **1995**, *15*, 95 – 108.
- ³⁴ T. Ogawa, K. Katano, M. Matsui, *Carbohydr. Res.* **1978**, *64*, C3 – C9.
- ³⁵ E. Kaji, N. Harita, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 53 – 56.
- ³⁶ C. Cruzado, M. Bernabe, M. Martin-Lomas, *Carbohydr. Res.* **1990**, *203*, 296 – 301.
- ³⁷ J. Thiem, W. Klaffke, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2006 – 2009.
- ³⁸ K. Oshima, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2315 – 2316.
- ³⁹ R. R. Schmidt, M. Reichart, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 466 – 467.
- ⁴⁰ W. Klotz, R. R. Schmidt, *J. Carbohydr. Chem.* **1994**, *13*, 1093 – 1101.
- ⁴¹ A. Steinmann, J. Thimm, N. Wollik, J. Thiem, *Curr. Org. Chem.* **2008**, *12*, 1010 – 1020.
- ⁴² A. Steinmann, J. Thimm, J. Thiem, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, *33*, 5506 – 5513.
- ⁴³ R. R. Schmidt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 212 – 235.
- ⁴⁴ L. Michaelis, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1913**, *46*, 3683 – 3693.
- ⁴⁵ R. M. Izatt, J. H. Rytting, L. D. Hansen, J. J. Christensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 2641 – 2645.
- ⁴⁶ J. Thamsen, *Acta Chem. Scand.* **1952**, *6*, 270 – 284.
- ⁴⁷ T. Tanaka, M. Noguchi, K. Watanabe, T. Misawa, M. Ishihara, A. Kobayashi, S. Shoda, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, DOI: 10.1039/C0OB00190B.
- ⁴⁸ M. E. Brewster, M. Huang, E. Pop, J. Pitha, M. Dewar, J. J. Kaminski, N. Bodor, *Carbohydr. Res.* **1993**, *242*, 53 – 67.
- ⁴⁹ S. Houdier, S. Pérez, *J. Carbohydr. Chem.* **1995**, *14*, 1117 – 1132.
- ⁵⁰ P. Ballinger, F. A. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 795 – 798.
- ⁵¹ W. Reeve, C. M. Erikson, P. F. Aluotto, *Can. J. Chem.* **1979**, *57*, 2747 – 2754.
- ⁵² S. Yamada, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1591 – 1592.

- ⁵³ R. Contreras, A. Aizman, J. Parra, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *127*, 169 – 171.
- ⁵⁴ J. C. Christofides, D. B. Davies, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, 97 – 102.
- ⁵⁵ N. Moitessier, Y. Chapleur, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 1731 – 1735.
- ⁵⁶ B. Fraser-Reid, J. C. López, K. V. Radhakrishnan, M. Mach, A. M. Gómez, C. Uriel, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3198 – 3199.
- ⁵⁷ A. Vasella, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 731 – 760.
- ⁵⁸ G. A. Jeffrey, *An introduction to hydrogen bonding*, Oxford University Press, New York, **1997**.
- ⁵⁹ L. E. Franzen, S. Svensson, *Carbohydr. Res.* **1979**, *73*, 309 – 312.
- ⁶⁰ T. W. Greene, *Protective groups in organic synthesis*, Wiley VCH, New York, **1999**.
- ⁶¹ I. Ciucanu, F. Kerek, *Carbohydr. Res.* **1984**, *131*, 209 – 217.
- ⁶² C. Girard, M.-L. Miramon, T. de Solminihac, J. Herscovici, *Carbohydr. Res.* **2002**, *337*, 1769 – 1774.
- ⁶³ S. K. Chaudhary, O. Hernandez, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 95 – 98.
- ⁶⁴ O. Hernandez, S. K. Chaudhary, R. H. Cox, J. Porter, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 1491 - 1494.
- ⁶⁵ E. Krainer, F. Naider, J. Becker, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1713 – 1716.
- ⁶⁶ M. MacCoss, D. J. Cameron, *Carbohydr. Res.* **1978**, *60*, 206 – 209.
- ⁶⁷ A. K. Pathak, V. Pathak, L. E. Seitz, K. N. Tiwari, M. S. Akhtar, R. C. Reynolds, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 7755 – 7757.
- ⁶⁸ S. Hanessian, in *Preparative Carbohydrate Chemistry*, S. Hanessian (Ed.), Marcel Dekker Inc., New York, **1997**, 3 – 33.
- ⁶⁹ A. V. Demchenko, P. Pornsuriyasak, C. de Meo, *J. Chem. Educ.* **2006**, *83*, 782 – 784.
- ⁷⁰ P. J. Garegg, in *Preparative Carbohydrate Chemistry*, S. Hanessian (Ed.), Marcel Dekker Inc., New York, **1997**, 53 – 67.
- ⁷¹ P. J. Garegg, H. Hultberg, S. Wallin, *Carbohydr. Res.* **1982**, *108*, 97-101.
- ⁷² A. Lipták, I. Jodál, P. Nánási, *Carbohydr. Res.* **1975**, *44*, 1-11.
- ⁷³ M. E. Evans, F. W. Parrish, L. Long Jr., *Carbohydr. Res.* **1967**, *3*, 453 – 462.
- ⁷⁴ K. H. Park, Y. J. Yoon, S. G. Lee, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 9737 – 9740.
- ⁷⁵ D. M. Clode, *Chem. Rev.* **1979**, *71*, 491 – 513.
- ⁷⁶ P. J. Garegg, T. Iversen, S. Oscarson, *Carbohydr. Res.* **1976**, *50*, C12 – C14.
- ⁷⁷ M. Matwiejuk, Diplomarbeit, Universität Hamburg **2007**.
- ⁷⁸ T. Iversen, D. R. Bundle, *Carbohydr. Res.* **1982**, *103*, 29 – 40.

- ⁷⁹ A. Presser, O. Kunert, I. Pötschger, *Monatsh. Chem.* **2006**, *137*, 365 – 374.
- ⁸⁰ E. Erwig, W. Koenigs, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1889**, *22*, 2207 – 2210.
- ⁸¹ S. Deng, U. Gangadharmath, C.-W. Chang, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5179 – 5185.
- ⁸² T. Pozsgay, C. P. J. Glaudemans, J. B. Robbins, R. Schneerson, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 10249 – 10264.
- ⁸³ G. Zemlén, E. Pacsu, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1929**, *62*, 1613-1614.
- ⁸⁴ K. C. Nicolaou, S. P. Seitz, D. P. Papahatjis, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2430-2434.
- ⁸⁵ K. I. Popov, N. M. Sultanova, H. Rönkkömäki, *Russ. J. Phys. Chem.* **2006**, *80*, 1680 - 1682.
- ⁸⁶ W. Reeve, C. M. Erikson, P. F. Aluotto, *Can. J. Chem.* **1979**, *57*, 2747 – 2754.
- ⁸⁷ J. Hine, M. Hine, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 5266 – 5271.
- ⁸⁸ R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, 3. Aufl., Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **2004**.
- ⁸⁹ C. Reichardt, *Solvents and solvent effects in organic chemistry*, 2nd Ed., VCH, Weinheim, **1988**.
- ⁹⁰ F. W. Lichtenthaler, S. Immel, D. Martin, V. Müller, *Starch/Stärke* **1992**, *12*, 445 – 456.
- ⁹¹ L. P. Kuhn, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2492 – 2499.
- ⁹² F. G. Bordwell, W. N. Olmstead, Z. Margolin, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 3295 – 3299.
- ⁹³ A. R. Fersht, W. P. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2125 – 2126.
- ⁹⁴ H. H. Jensen, M. Bols, *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 259 – 265.
- ⁹⁵ W. B. Turnbull, R. A. Field, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 1859 – 1866.
- ⁹⁶ M. L. Wolfrom, D. R. Husted, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 2559 – 2261.
- ⁹⁷ R. U. Lemieux, G. Huber, *Can. J. Chem.* **1955**, *33*, 128 – 133.
- ⁹⁸ E. Buncl, B. Menon, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *99*, 4457 – 4461.
- ⁹⁹ A. Streitwieser, C. H. Heathcock, E. M. Kosower, *Organische Chemie*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, **1994**, 1280.
- ¹⁰⁰ A. J. Rhind-Tutt, C. A. Vernon, *J. Chem. Soc.* **1960**, 4637 – 4644.
- ¹⁰¹ H. Kunz, W. Günther, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1118 – 1119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1086 – 1087.
- ¹⁰² H. H. Jensen, M. Bols, *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 259 – 265.
- ¹⁰³ H. H. Jensen, L. Lyngbye, A. Jensen, M. Bols, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1218 – 1226.
- ¹⁰⁴ H. H. Jensen, M. Bols, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3419 – 3421.
- ¹⁰⁵ A. Bülow, T. Meyer, T. K. Olszewski, M. Bols, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 323 – 329.
- ¹⁰⁶ H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, Abraham Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512 – 7515.

- ¹⁰⁷ G. O. Aspinall, R. Kahn, Z. Pawlak, *Can. J. Chem.* **1971**, *49*, 3000 – 3003.
- ¹⁰⁸ D. J. Bell, G. D. Greville, *J. Chem. Soc.* **1955**, 1136 – 1140.
- ¹⁰⁹ R. R. Contreras, J. P. Kamerling, J. Breg, J. F. G. Vliegthart, *Carbohydr. Res.* **1988**, *179*, 411 – 418.
- ¹¹⁰ R. Nirmolendu, *Indian J. Chem.* **1978**, *16B*, 846 – 848.
- ¹¹¹ A. Neogi, T. P. Majhi, B. Achari, P. Chattopadhyay, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *2*, 330 - 336.
- ¹¹² E. Erwig, W. Koenigs, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1889**, *22*, 1464 – 1467.
- ¹¹³ E. J. Bourne, S. Peat, *Adv. Carbohydr. Chem.* **1950**, *5*, 145 – 186.
- ¹¹⁴ R. L. Whistler, J. N. Bemiller, M. L. Wolfrom, *Methods Carbohydr. Chem.* **1965**, *5*, 318 - 322.
- ¹¹⁵ B. Capron, W. G. Overend, M. Sobell, *Tetrahedron* **1961**, *16*, 106 – 112.
- ¹¹⁶ J. M. Küster, I. Dyong, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 2179 – 2189.
- ¹¹⁷ L. Kenne, O. Larm, S. Svensson, *Acta. Chem. Scand.* **1972**, *26*, 2473 – 2476.
- ¹¹⁸ T. Ogawa, Y. Takahashi, M. Matsui, *Carbohydr. Res.* **1982**, *102*, 207 – 215.
- ¹¹⁹ P. Kovac, *Carbohydr. Res.* **1973**, *31*, 323 – 330.
- ¹²⁰ C. McCloskey, *Adv. Carbohydr. Chem.* **1957**, *12*, 137 – 156.
- ¹²¹ A. B. Foster, R. Hems, J. H. Westwood, *Carbohydr. Res.* **1970**, *15*, 41 – 49.
- ¹²² M. L. Wolfrom, F. Shafizadeh, R. K. Armstrong, T. M. Shen Han, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 3716 – 3719.
- ¹²³ P. L. Barili, G. Catelani, G. Fabrizi, D. Lamba, *Carbohydr. Res.* **1993**, *243*, 165 – 176.
- ¹²⁴ J. C. Irvine, A. Cameron, *J. Chem. Soc., Trans.* **1904**, *85*, 1071 – 1081.
- ¹²⁵ N. W. Haworth, E. L. Hirst, D. I. Jones, *J. Chem. Soc.* **1927**, 2428 – 2432.
- ¹²⁶ D. P. Hultman, L. R. Schroeder, F. C. Haigh, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1972**, 1525 - 1531.
- ¹²⁷ S. Sato, Y. Ito, T. Nukada, Y. Nakahara, T. Ogawa, *Carbohydr. Res.* **1987**, *167*, 197 – 210.
- ¹²⁸ J. R. Pougny, J. C. Jacquinet, M. Nassr; D. Duchet, M. L. Milat, P. Sinay, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6762 – 6763.

Lebenslauf

Martin Matwiejuk, geb. am 18.03.1981 in Ostróda (Osterode, Polen)

Schulbildung:

09/1988 – 12/1988 Grundschule in Osterode (Polen)
03/1989 – 12/1989 Grundschule Beltgens Garten in Hamburg
01/1990 – 06/1992 kath. Grundschule Öjendorfer Weg in Hamburg
08/1992 – 06/2001 kath. Gymnasium (Sankt-Ansgar-Schule) in Hamburg
06/2001 Abitur

Studium:

10/2001 – 07/2003 Grundstudium Chemie Diplom, Universität Hamburg
07/2003 Vordiplom Chemie
08/2003 – 06/2007 Hauptstudium Chemie Diplom, Universität Hamburg
02/2005 – 06/2005 Auslandsaufenthalt im Rahmen des Erasmus/Sokrates-Programms in
 Sevilla/Spanien.
11/2006 Hauptdiplomprüfungen Chemie
01/2007 – 06/2007 Diplomarbeit, Universität Hamburg, Institut für Organische Chemie,
 Arbeitskreis Prof. Dr. J. Thiem
 Titel der Diplomarbeit: „Synthese, Aciditätsmessung und
 kombinatorische Umsetzung partiell methylierter Methyl- α -D-
 glucopyranoside“.
06/2007 Diplom Chemie
seit 08/2007 Promotion, Universität Hamburg, Institut für Organische Chemie,
 Arbeitskreis Prof. Dr. J. Thiem
 Titel der Dissertation: „Untersuchungen zur Hydroxygruppen-
 Reaktivität partiell geschützter Kohlenhydratderivate sowie der
 basischen Glycosylierung als alternativer Zugang zu Di- und
 Oligosacchariden“.

Tätigkeiten:

seit 08/2007 Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Organisch-Chemischen
 Grundpraktikum an der Universität Hamburg.

Publikationen

Zeitschriftenbeiträge:

“Formation of Homooligosaccharides Using Base-Promoted Glycosylation of Unprotected Glycosyl Fluorides.”

A. Steinmann; J. Thimm, M. Matwiejuk, J. Thiem, *Macromolecules* **2010**, *43*, 3606 – 3612.

Posterpräsentationen:

“Relative Acidity Measurements and Random Glycosylation on Partially Methylated Glucopyranosides: Studies on Hydroxyl Group Reactivities” (PA 016).

15th European Carbohydrate Symposium in Wien, Österreich, 19. – 24. Juli **2009**.

“Hydroxyl Group Reactivities of Partially Protected Glycopyranosides and Base-Promoted Glycosylation” (A-P2-007).

25th International Carbohydrate Symposium in Tokyo, Japan, 1. – 6. August **2010**.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation "*Untersuchungen zur Hydroxygruppen-Reaktivität partiell geschützter Kohlenhydratderivate sowie der basischen Glycosylierung als alternativer Zugang zu Di- und Oligosacchariden*" selbständig angefertigt und nur die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Ich erkläre außerdem, dass diese Dissertation weder in gleicher noch in anderer Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat. Es handelt sich hierbei um meinen ersten Promotionsversuch.

Hamburg, im Oktober 2010

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich danken:

Meinen Eltern und meinem Bruder für die seelische und (finanzielle) Unterstützung während der gesamten Studienzzeit.

Lilia („Marcinek!!!“) für ihre Hilfsbereitschaft und Unterstützung, für den luxuriösen Kaffeeservice, die netten Kaffee-, Tee- und Naschpausen und die Chromatographie-Tipps.

Kirsten („Mahlzeit!!!“; „Einen wunderschönen Guten Morgen, lieber Martin!“) ebenfalls für den Kaffeeservice, ihre Unterstützung und die Möglichkeit, den Parkplatz nutzen zu können.

meiner Laborkollegin Maika („Ich seh` schon, ich werde hier gemobbt!“) für die sehr schöne Zeit im Labor 313, ihren Humor, ihre lustigen Kommentare, für die Tulpen zum Geburtstag, für die leckeren Kekse und fürs Korrekturlesen.

Janina („Ich kann das für dich machen. Das ist kein Problem!“), die zu gut für diese Welt ist, für die leckeren Kuchen, fürs Korrekturlesen und fürs Stickstoffholen.

Tim („Huuuuuuuuuu!“; „Ich kann hier so nicht arbeiten!“) für die gemeinsame Freizeitgestaltung (11, 1, 9, 6, 21), die Hansebäcker-Pausen und die Recherchen.

Daniel („Wird hier etwa schon wieder gelästert?!“; „Du kennst mich doch!“), der mit mir den Promotionsstress teilen durfte.

Julian („Darf ich hier mal (an den Computer) ran“!) für seine Hilfestellungen in Editier- und Computerfragen.

Herwig („Martinowitsch“) für seine Tipps und Tricks im Umgang mit technischen Geräten.

Sebastian Meinke („Ich google das mal“, „Ich habe letztens in einer Dokumentation gesehen...“) für die fachlichen Diskussionen.

Inga für ihre netten Besuche am Nachmittag in 313 und für die „kurz vor 11 Uhr“-Pausen während des Zusammenschreibens.

Angela für die netten Gespräche beim Kaffeetrinken, für den Zwiebelkuchen und den leckeren Wein.

Allen restlichen (auch ehemaligen) AK-Thiem-Mitarbeitern, die ich kennenlernen durfte und die mit ihren unterschiedlichen Charakteren für ein abwechslungsreiches Arbeitsklima gesorgt haben. (Yevgeniy, Janna, Jessica, Steffi, Miriam, Laura, Sebastian K., Eugen, Andreas S., Andreas St.).

Frau Dr. Werner für die gute Zusammenarbeit im OC-Grundpraktikum.

Den OC-F Praktikanten Endres Borchardt, Inga Piller, Lennard Götz, Nadja Kleist, Inga Ryl, Robert Meyer, Philine Pfeiffer, Olga Dulachyk, Emine Karakoc, Zohra Ahmadi, Peter Bröge, Anne Sachs, Rosmirt Molina Berrio, Sunhild Salmen-Sottrum, Katrin Seelhorst, Martin Wildemann, Franziska Exnowitz, Oliver Mendoza-Reyes, Dirk Landschulze und Ilona Kobielus, die zum Gelingen dieser Arbeit ihren Beitrag geleistet haben.

Der gesamten NMR-Abteilung für die Messungen der unzähligen NMR-Proben und der MS-Abteilung für die ESI- und FAB-Massenspektren.