

Synthese und Charakterisierung Kohlenhydrat-basierter Penta- und Dipentaerythrit-Analoga als potentielle Alkydharzkomponenten

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

Fachbereich Chemie

Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften

Universität Hamburg

vorgelegt von

Maike Tober

aus Hamburg

Hamburg 2011

1. Gutachter und 1. Prüfer: Prof. Dr. J. Thiem

2. Prüfer: Prof. G. Luinstra

2. Gutachter: Prof. Dr. C. Stark

Tag der Disputation: 17.02.2012

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von April 2008 bis Dezember 2011 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 herausfordernde Aufgabenstellung, den gewährten wissenschaftlichen Freiraum und das stete Interesse am Fortgang der Arbeit.

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
Ac	Acetyl
Ac ₂ O	Essigsäureanhydrid
All	Allyl
AllBr	Allylbromid
AlOH	Allylalkohol
arom.	aromatisch
ber.	berechnet
Bn	Benzyl
BnOH	Benzylalkohol
BnBr	Benzylbromid
BuBr	1-Brombutan
Bz	Benzoyl
BzCl	Benzoylchlorid
COSY	<i>correlated spectroscopy</i>
CSA	(1S)-Camphersulfonsäure
Cy	Cyclohexyl
d	Dublett
DABCO	1,4-Diazabicyclo-2,2,2-oktan
DCM	Dichlormethan
dd	Dublett eines Dubletts
ddd	Dublett eines Dublett eines Dubletts
DE	Diethylether
DHB	2,5-Dihydroxybenzoesäure
DMAP	Dimethylaminopyridin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EE	Ethylacetat
ESI	Elektronenspray-Ionisation
EtOH	Ethanol
FAB	<i>fast atom bombardment</i>
gef.	gefunden
HMBC	<i>heteronuclear multiple bond correlation</i>
HSQC	<i>heteronuclear single quantum coherence</i>
<i>J</i>	skalare Kopplungskonstante
Kat.	Katalysator
<i>m</i>	meta
m	Multipllett
MALDI-TOF	<i>matrix assisted laser desorption ionisation-time of flight</i>
Me	Methyl
MeI	Methyliodid
MEOD	deutერიertes Methanol
MeOH	Methanol
Mes	Mesyl
NaOAc	Natriumacetat
NaOMe	Natriummethanolat
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid

NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
<i>o</i>	ortho
<i>p</i>	para
PE	Petrolether
PMB	<i>para</i> -Methoxybenzoyl
PMSCl	<i>para</i> -Methoxybenzoylchlorid
<i>p</i> -TSA	<i>para</i> -Toluolsulfonsäure
Pyr	Pyridin
quant.	quantitativ
RF	Rückfluß
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
Smp.	Schmelzpunkt
t	Triplett
TBDMS	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl
TBDMSCl	<i>tert</i> -Butyldimethylsilylchlorid
<i>t</i> -BuOK	Kaliumtertbutanolat
TEA	Triethylamin
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
Tol	Toluol
Trt	Trityl (Triphenylmethyl)
TrtCl	Tritylchlorid (Triphenylmethylchlorid)
Ts	Tosyl (<i>para</i> -Toluolsulfonyl)
TsCl	Tosylchlorid
v	virtuelles

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	1
1.1. Erdöl als Rohstoff.....	1
1.2. Pentaerythrit und Dipentaerythrit.....	2
1.3. Alkydharze	3
1.4. Kohlenhydrate als Biomasse	7
1.4.1. D-Sorbitol, D-Mannitol und D-Glucose	10
2. Aufgabenstellung.....	12
3. Synthesen.....	13
3.1. Pentaerythrit-Analoga	13
3.1.1. Darstellung von Anhydroderivaten	13
3.1.2. Darstellung von 3,4-geschützten Mannitol-Derivaten	21
3.1.3. Darstellung von 3,4-Di-O-methyl-D-sorbitol.....	22
3.2. Dipentaerythrit-Analoga.....	24
3.2.1. Darstellung von Metathesebausteinen.....	24
3.2.1.1. Synthese von 2-O-Allyl-1,4-anhydro-3,5,6-tri-O-orthoacetyl-D-sorbitol.....	24
3.2.1.2. Synthese von 3,5,6-Tri-O-acetyl-2-O-allyl-1,4-anhydro-D-sorbitol.....	25
3.2.1.3. Synthese von 2,5,6-Tri-O-acetyl-3-O-allyl-1,4-anhydro-D-sorbitol.....	26
3.2.1.4. Synthese von 6-O-Allyl-1,4-anhydro-2,3,5-tri-O-benzyl-D-sorbitol.....	27
3.2.1.5. Synthese von 7-Acetoxy-6,6-di-acetoxymethyl-4-oxa-1-hepten	27
3.2.2.1. Metathese in der Kohlenhydratchemie.....	32
3.2.3.1. Selbstmetathese des Allylorthoesters 77	33
3.2.3.2. Selbstmetathese von 3,5,6-Tri-O-acetyl-2-O-allyl-1,4-anhydro-D-sorbitol....	35
3.2.3.3. Selbstmetathese-Reaktionen von den Verbindungen 79 , 80 , 84 und 88	39
3.2.3.4. Auswertung der NMR-Spektren der Metatheseprodukte.....	44
4. Thermogravimetrie	46
4.1. Thermogravimetrischen Untersuchungen	47
5. Alkydharz	55
6. Zusammenfassung	60
7. Summary.....	62
8. Experimenteller Teil	64
8.1. Allgemeine Methoden	64
8.2. Allgemeine Arbeitsvorschriften	65
8.3. Spezielle Arbeitsvorschriften	68
9. Sicherheitshinweise	125
10. Literatur	132

1. Einleitung

1.1. Erdöl als Rohstoff

Konventionelles Erdöl ist ein wichtiger Faktor für das reibungslose Funktionieren der Weltwirtschaft und für den hohen Lebensstandard der Industrieländer. In Deutschland wird Erdöl mit einem Anteil von 35% am Primärenergieverbrauch hauptsächlich zur Energiegewinnung eingesetzt. Diese Spitzenstellung wird das Erdöl nach Ansicht des Mineralwirtschaftsverbandes bis 2030 auch nicht verlieren.¹ Weitere Verwendungsmöglichkeiten sind die Produktion von Treibstoffen und der Einsatz als Rohstoff zur Gewinnung von Basischemikalien in der chemischen Industrie. Im Jahre 2010 betrug der Weltmineralölverbrauch $4049 \cdot 10^6$ t, wobei mit $115 \cdot 10^6$ t etwa 3% auf die Bundesrepublik Deutschland entfielen. Ein Großteil ($93 \cdot 10^6$ t) des Öls wurde importiert, wobei 75% der Importe aus Nicht-OPEC Staaten bezogen wurden.² Laut der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) entspricht die Menge des jährlichen Verbrauches an Erdöl der Menge, die in 0.5 bis 1 Million Jahren in der Erdkruste gebildet wurde.³ Da es sich hierbei um einen nicht-nachwachsenden Rohstoff handelt, ist eine Verknappung abzusehen. Der Erste, der sich mit dieser Problematik befasste, war der Geologe und Geophysiker *Hubbert*. Im Jahre 1956 stellte er im Rahmen einer Konferenz des American Petroleum Institute ein Berechnungsmodell für eine Theorie vor, welche später als „Hubberts Peak“ oder „Peak Oil“ bekannt werden sollte. Laut *Hubbert* kann man den Produktionsverlauf eines endlichen Rohstoffes als Glockenkurve darstellen und so basierend auf den Daten der bisherigen Fördermengen sowie Größe des Vorkommens abschätzen, wann das Fördermaximum („Peak Oil“) erreicht sein wird (Abb. 1).

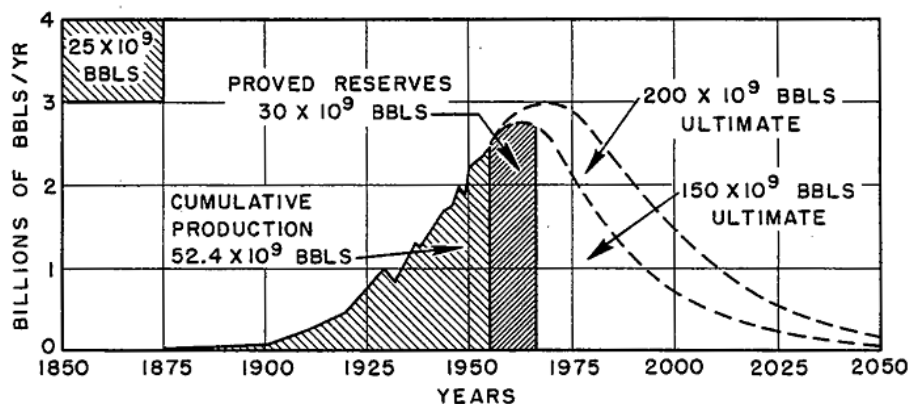


Abb. 1: Hubberts Kurve für die Abschätzung des US-Ölfördermaximums.⁴

Er sagte das Fördermaximum der US Ölproduktion für 1970 voraus.^{4,5} Seit sich diese Voraussage bewahrheitet hat, wird sein Berechnungsmodell oft als Grundlage für Abschätzungen von Ölfördermaxima verschiedener Länder oder gar der Weltölförderung genommen. Gerade das Abschätzen des Weltölfördermaximums ist eine schwierige Herausforderung. Dessen Eintreten wird beispielsweise für 2015,⁶ zwischen 2010 und 2020,⁷ 2014,⁸ 2037⁹ und 2005 (für Nicht-OPEC-Länder)¹⁰ angegeben. Diese stark voneinander abweichenden Zahlen sind hauptsächlich darauf zurückzuführen, dass verschiedene Faktoren, wie die Entwicklung des globalen Erdölbedarfs, die Entwicklung des technischen Fortschritts, sowie die Menge an tatsächlich vorhandenem förderfähigem Öl schwer abzuschätzen sind. Zudem wird, bedingt durch den hohen Ölpreis, die Gewinnung von unkonventionellem Öl zunehmend wirtschaftlicher, was aufgrund des hohen wissenschaftlichen und technischen Aufwands entsprechend teuer ist. Desweiteren wird das Entdecken und Erkunden neuer Ölquellen, bedingt durch die Unzugänglichkeit des Geländes und den hohen technischen Aufwand (z.B. Tiefseebohrungen),¹¹ zunehmend kostspieliger. Daher ist anzunehmen, dass der Ölpreis sich in absehbarer Zeit auf einem hohen Niveau halten bzw. eher noch steigen wird. Dies betrifft auch petrochemisch gewonnene Feinchemikalien wie zum Beispiel Pentaerythrit (1).

1.2. Pentaerythrit und Dipentaerythrit

Pentaerythrit (1) wurde bei der Einwirkung von Kalkmilch auf ein Gemisch von Acetaldehyd und Formaldehyd entdeckt und 1891 detailliert beschrieben.¹² Es wird großtechnisch basenkatalysiert aus Formaldehyd und Acetaldehyd in einer Aldolreaktion gefolgt von einer Canizzaroreaktion dargestellt.¹³ Bei dieser Art der Darstellung entstehen verschiedene höhere Ether als Nebenprodukte, unter anderem das Dipentaerythrit (2).^{14,15}

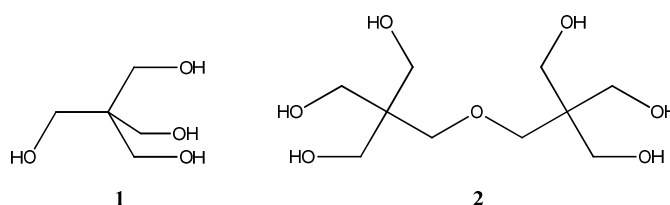


Abb. 2: Pentaerythrit (1) und Dipentaerythrit (2).

Seither ist die Optimierung des Prozesses in Richtung auf möglichst reines Pentaerythrit in hoher Ausbeute (85-88%), ein ständiges Forschungsthema, welches sich auch in der Vielzahl an Patenten auf diesem Gebiet widerspiegelt.¹⁶⁻¹⁹ Pentaerythrit wird vor allem zur

Herstellung von Alkydharzen und in der Lackindustrie verwendet. Pentaerythritderivate finden als Sprengstoff („Nitropenta“) und in der Pharmaindustrie (Tetranitrat), sowie als Ölladditive, Weichmacher und Emulgatoren (Ester mit höheren Fettsäuren (C₅-C₁₂)) Verwendung.²⁰ 2006 betrug der Jahresbedarf an Pentaerythrit 376 460 t bei steigender Nachfrage. Der pazifische Teil Asiens ist mit 35% der Weltproduktion und 32% der weltweiten Nachfrage nach Pentaerythrit gleichzeitig weltweit größter Hersteller und Abnehmer.²¹

Die Optimierung der Gewinnung des bei der Pentaerythritdarstellung anfallenden Dipentaerythrits wurde ebenfalls genau untersucht und der Prozess dahingehend optimiert, dass bei der Reaktion 35-40% Dipentaerythrit isoliert werden können.^{16,19,22} Erste Ansätze Dipentaerythrit durch Dehydratisierung von Pentaerythrit darzustellen wurden ebenfalls publiziert.²³ Dipentaerythrit wird in Alkydharzen und Lacken, Schmierstoffen, als Bestandteil von Kosmetika, in feuerfesten Beschichtungen und als Stabilisator verwendet.²⁴ Sowohl Pentaerythrit als auch Dipentaerythrit finden Verwendung in der Alkydharzherstellung.

1.3. Alkydharze

Das Wort Alkyd ist eine Modifikation des Originalnamens „*alcid*“. Dieser setzt sich aus den englischen Wörtern *alcohol* und *acid* zusammen und verweist auf die ursprüngliche Zusammensetzung der Alkydharze. Ihre Existenz und ihr Nutzen sind lange bekannt. Die ersten Schilderungen der Bildung von harzartigen Produkten erfolgten 1847 von *Berzelius*²⁵ (Umsatz von Weinsäure mit Glycerin) bzw. 1853 von *Berthelot*²⁶ (Camphersäure und Glycerin), gefolgt von ersten systematischen Untersuchungen der Umsetzung von Glycerin mit Citronensäure, Bernsteinsäure und Bernsteinsäure/Benzoessäuremischungen von *van Bemmelen*²⁷ 1856. *Smith*²⁸ beschrieb 1901 das erste Harz aus Glycerin und Phthalsäureanhydrid. Die filmbildenden Eigenschaften von Alkydharzen wurden jedoch erst 1929 von *Kienle* und *Ferguson*²⁹ veröffentlicht. Im selben Jahr definierte *Carothers*³⁰ die benötigten Parameter zur Bildung linearer, löslicher und schmelzbarer Polymere aus difunktionellen Monomeren. Diese bilden lange lineare Polyester (Abb. 3a). Arbeitet man hingegen mit trifunktionellen Monomeren wie Glycerin bleibt bei linearem Wachstum eine Hydroxygruppe frei (Abb. 3b), diese kann über eine weitere Dicarbonsäureeinheit mit einem weiteren Polyesterstrang quervernetzen. So entstehen aus kurzen linearen Strängen quervernetzte Polyester (Abb. 3c). Diese erreichen ab 75-79%iger Veresterung ihren Gelpunkt und sind nicht mehr löslich oder schmelzbar.³¹ *Carothers*³² klärte dieses Phänomen mathematisch und stellte folgende Gleichung auf:

$$p = \frac{2}{f} \quad (\text{Gl. 1})$$

mit p = Ausmaß der Reaktion, f = durchschnittlicher Grad an Funktionalität oder durchschnittliche Anzahl an funktionellen Gruppen.

Bei stöchiometrischen Äquivalenten von miteinander reagierenden funktionellen Gruppen ergibt sich für bifunktionelle Reaktanden selbst bei 100% Veresterung kein Gelpunkt, für die Reaktion von Glycerin mit Phthalsäureanhydrid liegt der Gelpunkt bei 83% Veresterung.

Durch das Einbringen einer dritten Komponente in Form eines Öls oder einer Fettsäure, kann durch die Veresterung mit dem Polyol formal eine Funktionalität der Reaktanden von zwei wiederhergestellt werden und so das Erreichen eines Gelpunktes verhindert werden, da auf diesem Weg wieder lange lineare nicht quervernetzte Polyester entstehen (Abb. 3d).³³

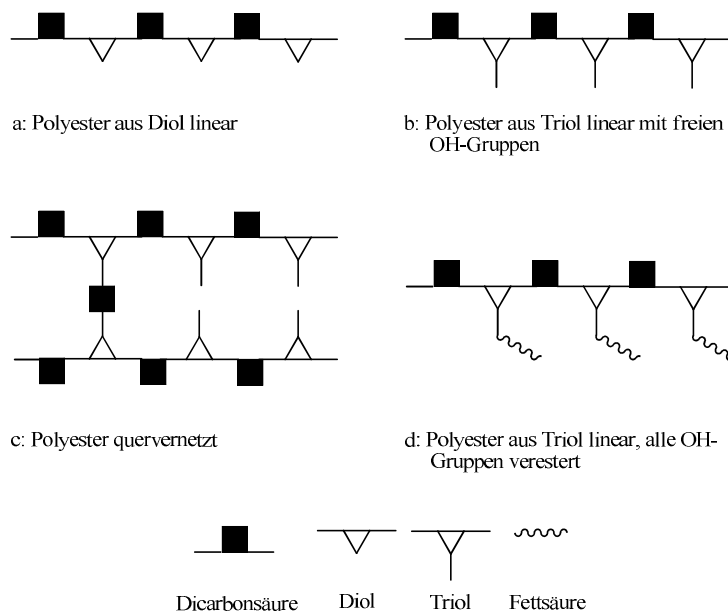


Abb. 3: Polyesterbildungsmöglichkeiten.

Heutzutage werden Alkydharze nach DIN EN ISO 4610 und DIN 53183 definiert als modifizierte synthetische Polyesterharze, die durch Veresterung von mehrbasischen Carbonsäuren mit mehrwertigen Alkoholen und Ölen oder Fettsäuren hergestellt werden.³⁴ 2010 wurden in Deutschland 77 958 t Alkydharzlacke produziert.³⁵

Industriell werden zur Alkydharzherstellung hauptsächlich Phthalsäure (3) und Isophthalsäure (4) als Dicarbonsäure genutzt. Die Phthalsäure wird oft in Form des reaktiveren Phthalsäureanhydrids (5) eingesetzt. Untergeordnet finden auch weitere Dicarbonsäuren wie

zum Beispiel Maleinsäure (6), Fumarsäure (7), Bernsteinsäure (8) und Adipinsäure (9) Anwendung (Abb. 4).

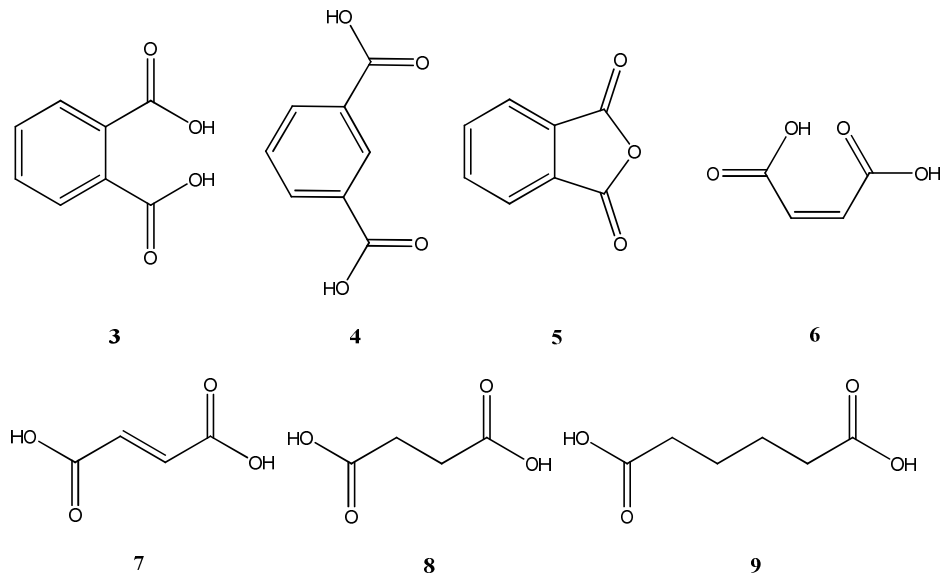


Abb. 4: Carbonsäuren für die Alkydharzsynthese.

Hauptsächlich verwendeter Alkohol ist das Glycerin (10), knapp gefolgt von Pentaerythrit (1). Genutzt werden zudem Ethylenglycol (11), Propylenglycol (12), Neopentylglycol (13), Trimethylolpropan (14), und D-Sorbitol (15) (Abb. 5).

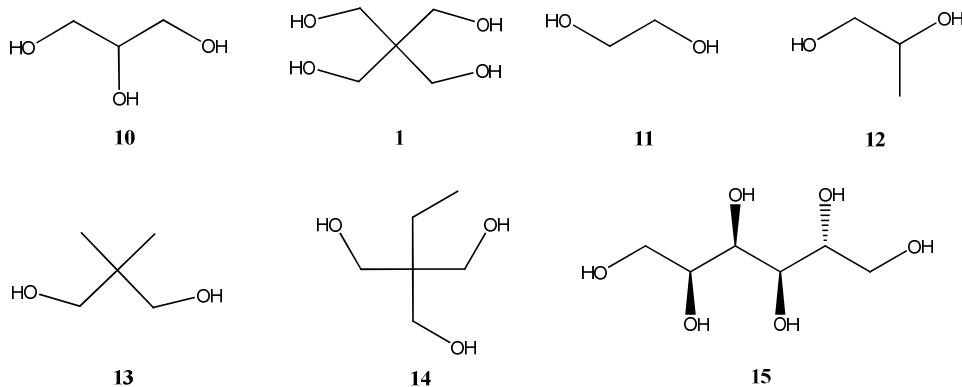


Abb. 5: Mehrwertige Alkohole.

Es werden eine Vielzahl an Ölen und Fettsäuren eingesetzt, wie z.B. Lein-, Soja-, Rizinus-, Holz-, Tall- und Kokosnussöl.

Durch die Wahl der Fettsäure können die Eigenschaften des Harzen beeinflusst werden. Die Trockengeschwindigkeit ist beispielweise von Grad und Art der Unsatigung abhängig, welche die Absorptionsfähigkeit gegenüber Sauerstoffmolekülen beeinflussen. Außerdem kann durch die Wahl der Fettsäure die Fähigkeit zur Vernetzung zu einem festen Film

beeinflusst werden. Bei bestimmten Arten von Ölen (*semidrying* und *drying oils*) tritt bei Raumtemperatur Autooxidation auf, wobei der Luftsauerstoff α -ständig zur Doppelbindung des Fettsäuremoleküls angreift.

Seit Ende der 20er/Anfang der 30er Jahre des letzten Jahrhunderts finden Alkydharze als Lackrohstoff Anwendung und sind bis heute die Lackbindemittelgruppe mit der breitesten Anwendung und Verbreitung. Sie zeichnen sich durch gutes Haftvermögen, schnelle Trocknung, Flexibilität, Langlebigkeit und Beschädigungsresistenz aus, wobei die Eigenschaften durch das Verhältnis der verschiedenen Komponenten zueinander beeinflusst werden können. Die Einteilung der Alkydharze erfolgt gemäß ihres Ölgehaltes in drei Klassen. Hierfür werden die Monocarbonsäuren formal in Triglyceride umgewandelt und diese werden als sogenannte „Öle“ gezählt. Abhängig von ihrem Ölgehalt werden sie als langölige (> 60%), mittelölige (40-60%) und kurzölige (< 40%) Alkydharze klassifiziert.^{36,37}

Ihr Anwendungsgebiet erstreckt sich von verschiedenen Lacken (lufttrocknende Malerlacke, luft- und ofentrocknende Industrielacke, ofentrocknende Möbellacke) über Klebstoffe bis hin zu Zusatzstoffen. Durch den Verzicht auf die Fettsäuren im Polymer entstehen die sogenannten ölfreien Alkydharze. Diese lassen kurze Einbrennzeiten und hohe Einbrenntemperaturen zu und werden deshalb in Kombination mit Hexakis(methoxymethyl)melamin (HMMM) zur Breitbandbeschichtung eingesetzt. Ölhaltige und ölfreie Alkydharze können zur Veränderung ihrer Eigenschaften modifiziert werden. Um sie härter, schneller trocknend, vergilbungsbeständiger, sowie wasser- und chemikalien-resistenter zu machen, werden sie durch Pfcopolymerisation mit Styrol und seinen Derivaten oder Methacrylsäure bzw. Acrylsäure und ihren Estern, Amiden oder Nitrilen umgesetzt. Auch Cokondensationen mit Polymeren, die Hydroxyl-, Carbonsäure- oder Epoxygruppen tragen, sind möglich. Ebenfalls existieren so genannte *polymer blends*, in denen eine zweite Komponente nicht kovalent mit dem Alkydharz verknüpft wird. Durch Erzeugung sogenannter thixotroper Lacke durch eine Modifikation mit niedermolekularen Polyurethanen oder Polyamiden werden die Lacke im Ruhezustand hochviskos, das heißt, der Lack ist tropffest, jedoch in Bewegung dünnflüssig und somit leicht auftragbar.³⁸

Der Schwachpunkt der Alkydharze ist ihre leichte Verseifbarkeit, weswegen sie für wässrige Lacksysteme prinzipiell ungeeignet sind. Durch Neutralisation können sie jedoch wasserlöslich eingestellt werden.

Alkydharze können auf unterschiedliche Arten hergestellt werden. Am Naheliegendsten ist die „Fettsäuremethode“. Hierbei werden alle Monomere simultan bei 220-260 °C verestert. Jedoch ist die Alkoholyse momentan die am weitesten verbreitete Methode. Hierbei wird

zunächst durch Umesterung ein Monoglycerid aus dem Polyol und der Fettsäure gebildet, anschließend wird die Dicarbonsäure zugegeben und das Harz entsteht. Die Reaktion findet bei 225-250 °C statt und wird durch Calciumhydroxid, Bleioxid oder Lithiumcarbonat katalysiert. Eine weniger genutzte Methode ist die Acidolyse. Hierbei wird zunächst die Fettsäure mit der Dicarbonsäure umgesetzt und anschließend das Polyol zugegeben. Die Reaktion wird bei 275-285 °C durchgeführt. Außerdem gibt es zwei Basismethoden für die Herstellung von Alkydharzen: den „Fusionsprozess“ und den „Lösungsmittelprozess“. Beim „Fusionsprozess“ werden die Monomere in den Reaktor eingefüllt und dann unter einem inerten Gasstrom auf Reaktionstemperatur erwärmt. Der Gasstrom verhindert Luftoxidation und entfernt einen Teil des entstehenden Reaktionswassers. Bei dem „Lösungsmittelprozess“ wird den Monomeren Xylol als inertes Lösungsmittel zugesetzt und anschließend auf Reaktionstemperatur erhitzt. Das entstehende Reaktionswasser wird hierbei durch das Xylol azeotrop entfernt.³³

Für die Hersteller von Alkydharzen spielt neben den Kosten der Rohstoffe inzwischen auch aus Marketinggründen zunehmend deren nachhaltige Gewinnung eine Rolle.

1.4. Kohlenhydrate als Biomasse

Historisch betrachtet war Biomasse der erste und am meisten genutzte Rohstoff für die chemische Industrie (Abb. 6). Sie wurde zunächst von Kohle und anschließend von Gas und Öl abgelöst. Jedoch ist das Vorkommen an fossilen Rohstoffen endlich, wohingegen Biomasse nachwächst und somit in absehbarer Zeit wieder Hauptrohstoffquelle sein könnte.³⁹

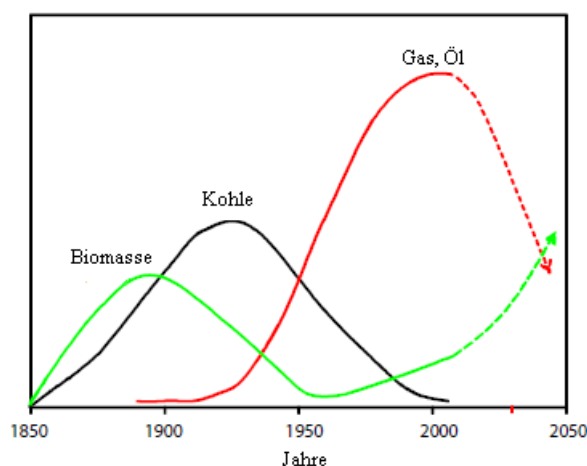
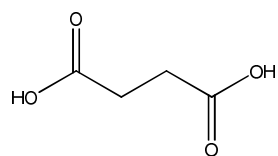


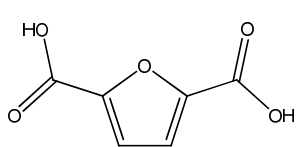
Abb. 6: Nutzung von Rohstoffen durch die chemische Industrie im historischen Verlauf.³⁹

Kohlenhydrate als ubiquitär vorkommende Biomoleküle übernehmen hauptsächlich die Aufgabe als Energiespeicher in Form von Stärke sowie als biologisches Baumaterial in Form

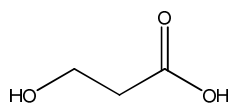
von Cellulose und Chitin. Sie spielen ebenfalls in biochemischen Prozessen als Träger biologischer Informationen eine Rolle und sind an vielen biologischen Prozessen wie der Zelladhäsion und der Zell-Zell-Kommunikation beteiligt.⁴⁰ Als Gerüstmaterial und Energiespeicher werden jährlich ca. 200 Milliarden Tonnen Kohlenhydrate durch die Photosynthese aufgebaut, das entspricht 95% der jährlich nachwachsenden Biomasse. Momentan werden nur etwa 3-4% dieser Kohlenhydrate von Menschen genutzt, der Rest wird auf natürlichem Weg abgebaut und recycelt.⁴¹ Somit stellen Kohlenhydrate als nachwachsender Rohstoff eine Quelle zur Energieerzeugung und Darstellung von industriell interessanten Basischemikalien dar, die es zu erschließen und zu nutzen gilt. Die Gewinnung von organischen Chemikalien aus Biomasse ist Gegenstand aktueller Forschung und wurde 2009 in einem entsprechenden Übersichtsartikel von *Kukhar*⁴² als „White Chemistry“ bezeichnet. Um jedoch Biomasse in diese organischen Chemikalien zu überführen, bedarf es der Kombination und/oder Kopplung diverse Reaktionstypen wie der Hydrolyse, Dehydratisierung, hydrogenolytischer C-C- oder C-O-Spaltung, Hydrogenierung, Aldolkondensation, Isomerisierung, selektiver Oxidation und der Wassergas Shiftreaktion.⁴³ Die Produkte dieser Prozesse wurden vom NREL (National Renewable Energy Laboratory) und PNNL (Pacific Northwest National Laboratory) für das U.S. Department of Energy näher analysiert. In dem 2004 veröffentlichten Bericht wurde ein von beiden für die Petrochemie entwickeltes Raster zur Identifizierung wichtiger Basischemikalien auf die auf Biomasse basierende Chemikalien angewendet. So konnten zwölf auf Kohlenhydraten basierende Kandidaten für potentielle Basischemikalien identifiziert werden (Abb. 7). Diese Kohlenhydrat-basierenden Basischemikalien zeichnen sich dadurch aus, dass sie nicht nur selbst potentiell von industriellem Nutzen sind, sondern auch dank einer Vielzahl funktioneller Gruppen als Ausgangsmaterialien für die Synthese einer Fülle von Familien potentiell nützlicher Moleküle dienen.⁴⁴



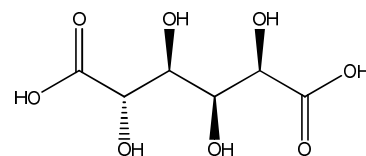
1,4-Dicarbonsäuren zum
Beispiel Bernsteinsäure (16)



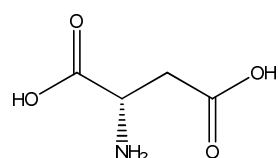
2,5-Furandicarbonsäure (17)



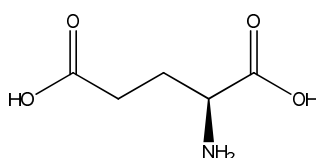
3-Hydroxypropionsäure (18)



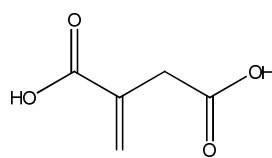
Glucarsäure (19)



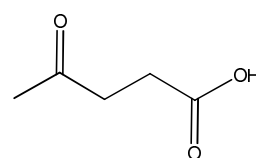
Asparaginsäure (20)



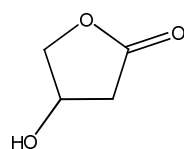
Glutaminsäure (21)



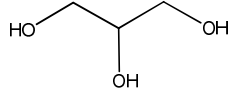
Methylenbernsteinsäure (22)



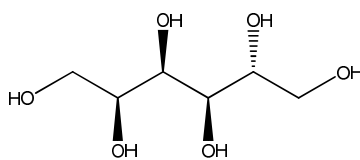
4-Oxovaleriansäure (23)



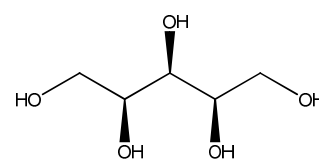
3-Hydroxybutyrolacton (24)



Glycerin (10)



Sorbitol (15)



Xylitol (25)

Abb. 7: Kandidaten für auf Kohlenhydraten basierende Basischemikalien.

1.4.1. D-Sorbitol, D-Mannitol und D-Glucose

Es soll nun kurz auf D-Sorbitol (**15**), D-Mannitol (**26**) und D-Glucose (**27**) eingegangen werden, da diese Kohlenhydrate als Ausgangsstoffe in dieser Arbeit dienen sollen.

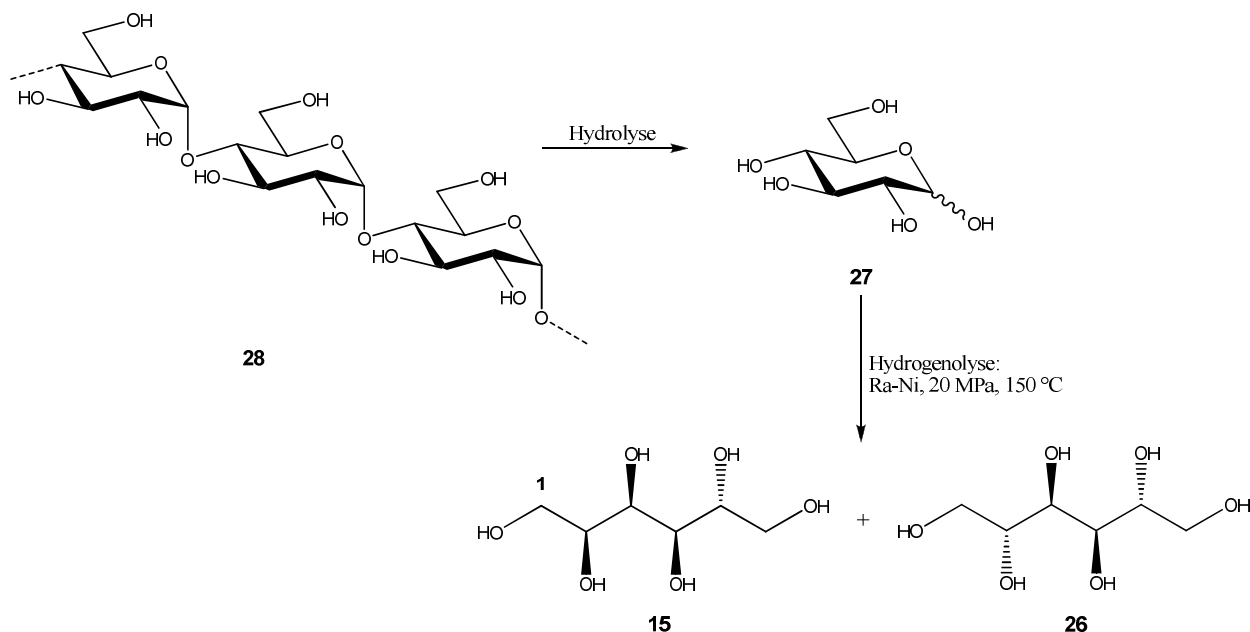


Abb. 8: Gewinnung von D-Glucose (**27**), D-Sorbitol (**15**) und D-Mannitol (**26**).

D-Glucose (**27**) kann durch saure oder enzymatische Hydrolyse aus Stärke (**28**) gewonnen werden. Sie wird unter anderem als Nährstoff in Lebensmitteln und als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Sorbitol, Carbonsäuren, Aminosäuren, Vitaminen und Antibiotika, sowie zur Ethanolproduktion und zur Herstellung von Tensiden, Füllmaterialien und Additiven benutzt.³⁹

D-Sorbitol (**15**) ist ein wichtiger Baustein für die chemische Industrie. Es wird als Weichmacher und Feuchthaltemittel in verschiedenen Nahrungsmitteln eingesetzt, ebenso in Medikamenten, Zahnpasta und Kosmetikartikeln. Seine Derivate finden Verwendung in Beschichtungsmitteln, Weichmachern, Emulgatoren und Detergenzien. Zudem ist es wichtiger Bestandteil bei der Herstellung von Vitamin C. Die jährliche Produktion von Verbindung **15** wird auf 700 000 t geschätzt. Es wird großtechnisch aus Verbindung **27** hergestellt. Dabei werden wässrige Glucoselösungen mit bis zu 65% Glucoseanteil mit Raney-Nickel als Katalysator unter 6-20 MPa Wasserstoffdruck und bei 120-150 °C hydriert. Bei dieser Reaktion wird die Carbonylgruppe unter Wasserstoffatmosphäre reduziert und es werden verschiedene Nebenprodukte erhalten, da gerade im basischen Medium die Glucose zu Fructose und

Mannose isomerisieren kann. Hauptnebenprodukt ist das D-Mannitol (**26**). Unter optimierten Bedingungen ist jedoch ein nahezu quantitativer Reaktionsverlauf möglich.⁴⁵⁻⁴⁷

D-Mannitol (**26**) wird als kalorienarmer Süßstoff und als pharmazeutischer Glasurstoff verwendet. 2009 betrug die Jahresproduktion 50 000 t bei steigender Nachfrage. Es fällt zu 25-30% als Nebenprodukt bei der Sorbitolherstellung an. Daher hängt die Mannitolproduktion von der Nachfrage und dem Preis für Verbindung **15** ab. Um diese Abhängigkeit zu umgehen wurden Versuche unternommen Verbindung **26** enzymatisch aus Glucose, Fructose oder Inulin zu gewinnen. Die Kommerzialisierung der enzymatischen Mannitolherstellung steht laut der Firma zuChem kurz bevor.^{48,49}

2. Aufgabenstellung

Pentaerythrit (1) und Dipentaerythrit (2) sind wichtige Rohstoffe für die chemische Industrie. Gerade in der Alkydharzherstellung gehören sie zu den wichtigsten eingesetzten Polyolkomponenten. Da sie aus petrochemisch gewonnenen Substanzen hergestellt werden, hängen ihr Preis und ihre Verfügbarkeit von der Weltmarktsituation des konventionellen Erdöls ab. Dessen Preis wird in absehbarer Zeit steigen, was vor allem darauf zurückzuführen ist dass ein höherer und somit teurerer Aufwand erforderlich sein wird ausreichend Öl in guter Qualität zu fördern.

Kohlenhydrate hingegen stellen als nachwachsende Rohstoffe eine nahezu unerschöpfliche Quelle für Polyole dar. Sie sind jedoch teilweise durch eine hohe Anzahl an Hydroxygruppen überfunktionalisiert. Ziel dieser Arbeit war es daher, verschiedene Pentaerythrit- und Dipentaerythritanaloga ausgehend von Monosaccharidbausteinen zu synthetisieren. Im Hinblick auf eine potentielle industrielle Nutzung sollten einige Verbindungen im 100 g Maßstab synthetisiert werden. Hierfür sollte eine möglichst einfache Syntheseroute gewählt werden, die ohne säulenchromatographische Reinigungsprozesse auskommt. Da diese als potentielle Analoga in der Alkydharzsynthese hohen Temperaturen ausgesetzt wären, sollte ihre Temperaturstabilität untersucht und mit der von Pentaerythrit und Dipentaerythrit verglichen werden. Auf diesem Weg sollten mögliche Analoga identifiziert, und auf ihre Tauglichkeit in der Alkydharzsynthese durch erste Polykondensationsversuche überprüft werden.

3. Synthesen

3.1. Pentaerythrit-Analoga

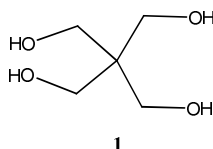


Abb. 9: Pentaerythrit (**1**).

Ein auf Kohlenhydraten basierender Ersatz für Pentaerythrit (**1**) soll vier freie Hydroxygruppen aufweisen, im besten Fall allesamt primär. Ein erster Ansatz besteht darin, die sechs freien Hydroxygruppen von D-Sorbitol (**15**) dahingehend zu modifizieren, dass die gewünschte Anzahl von vier Hydroxygruppen erreicht wird. Dieses könnte beispielsweise durch intramolekulare Veretherung erreicht werden.

3.1.1. Darstellung von Anhydroderivaten

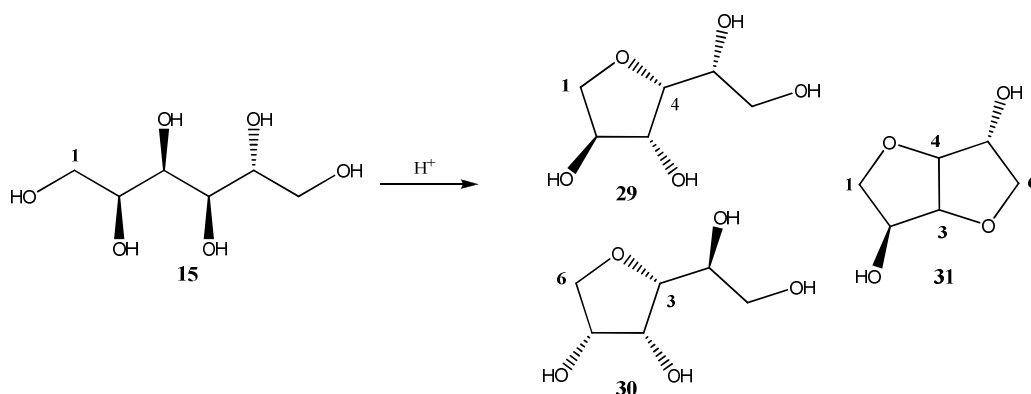
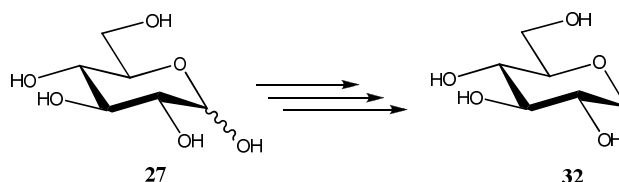
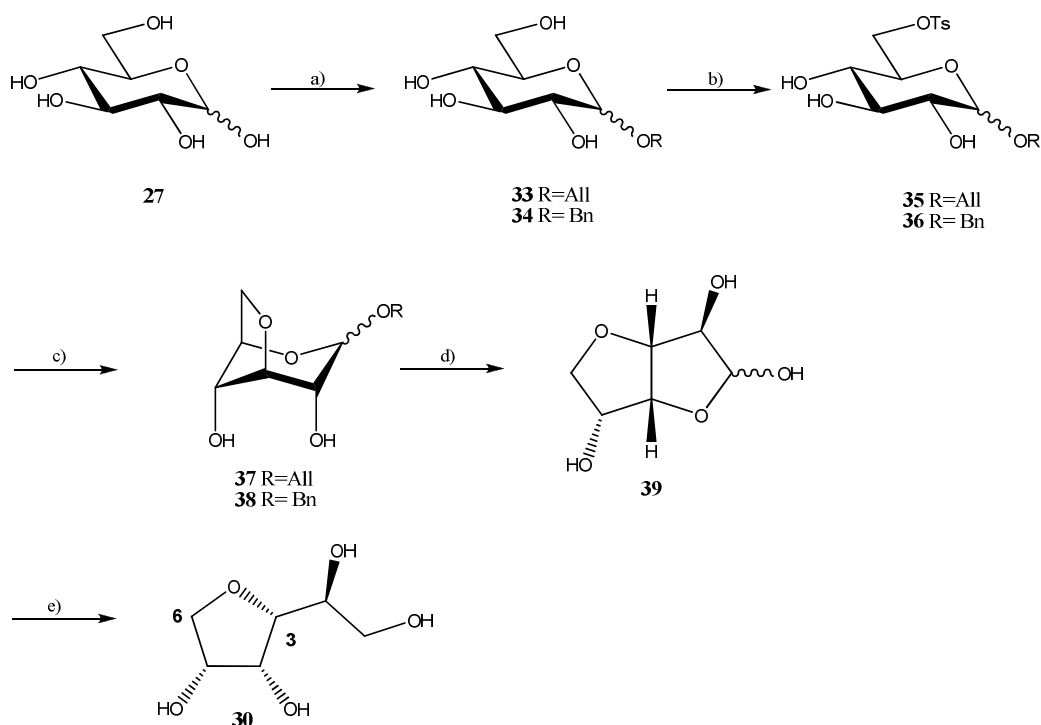


Abb. 10: Produkte der Reaktion von D-Sorbitol (**15**) unter sauren Bedingungen.

D-Sorbitol (**15**) kann im Sauren unter Abspaltung eines Moleküls Wasser einen intramolekularen Ringschluss erfahren. Dies führt bei einfachem Ringschluss zum 1,4-Monoanhydro-D-sorbitol (**29**) oder dessen Isomer dem 3,6-Monoanhydro-D-sorbitol (**30**), bei doppeltem Ringschluss wird das 1,4:3,6-Dianhydro-D-sorbitol (**31**) gebildet. Die Monoanhydroderivate weisen die gewünschte Anzahl an Hydroxygruppen auf und sollten daher synthetisiert werden. Da jedoch die Gefahr eines weiteren Ringschluss unter sauren Bedingungen besteht, sollte das 1,5-Anhydro-D-sorbitol (**32**) ausgehend von D-Glucose (**27**) dargestellt werden.


 Abb. 11: Darstellung von 1,5-Anhydro-D-sorbitol **32**.

Die Synthesen der drei Verbindungen sind literaturbekannt. Verbindung **29** und **32** konnten in vergleichbarer Ausbeute dargestellt werden.^{50,51} Die beschriebene Darstellung von 3,6-Anhydrosorbitol (**30**) konnte nicht reproduziert werden,⁵² daher wurde ein alternativer Zugang entwickelt. Dieser ist in Abb. 12 gezeigt.



a) AlIOH, TFA, 80 °C, 60 h, 45% (**33**); BnOH, TFA, 120 °C, 3 h, 43% (**34**); b) TsCl, Pyr, -20 °C- RT, 12 h, 45% (**35**); TosCl, Pyr, DCM, 0 °C- RT, 54% (**36**); c) 2 N NaOH, EtOH, 60 °C, 4 h, 83% (**37**); 97% (**38**); d) Pd/C, p -TSA, EtOH, 60 °C, 6 d, 48% (aus **37**); Pd(OH)₂/C, H₂, EtOH, RT, 6 d, 72% (aus **38**); e) NaBH₄, EtOH, RT, 2 h, 92%.

 Abb. 12: Alternative Syntheseroute zu 3,6-Anhydro-D-sorbitol (**30**).

Im ersten Syntheseschritt wurde D-Glucose (**27**) in einer Fischer-Glycosylierung säurekatalysiert in dem entsprechenden Alkohol als Lösungsmittel zum Allyl- (**33**) (45% Ausbeute) bzw. Benzylglycosid (**34**) (43% Ausbeute) umgesetzt.⁵³ In einem weiteren Syntheseschritt wurde die primäre Hydroxygruppe mit p -Toluolsulfonsäurechlorid in Pyridin verestert, wobei **35** lediglich mit 45% und **36** mit 54% Ausbeute erhalten wurde.^{54,55} Mit Natriumhydroxid wurde die Hydroxygruppe an Position 3 deprotoniert und über einen nucleophilen Angriff unter Austritt von Tosylat erfolgt der intramolekulare Ringschluß zu den

bicyclischen Derivaten **37** mit 83% bzw. **38** in 97% Ausbeute.⁵⁶ Auffällig sind die kleinen Kopplungskonstanten für die Protonen an C-2, C-3 und C-4 ($^3J_{2,3} = 3.9$ Hz, $^3J_{3,4} = 5.3$ Hz), die bei D-Glucose (**27**) in der 4C_1 -Konformation normalerweise bei ~ 10 Hz liegen. Diese lassen den Rückschluss zu, dass das Molekül in der 1C_4 - und nicht in der 4C_1 -Konformation vorliegt. Die Entfernung der Allylschutzgruppe erwies sich als problematisch (Tab. 1) und gelang nur mit 48% Ausbeute. Die hydrogenolytische Abspaltung der Benzylschutzgruppe lieferte Verbindung **39** mit 72% Ausbeute.⁵⁷ Die Auswertung der NMR-Spektren von Verbindung **39** bestätigte die von Köll, Komander und Meyer⁵⁸ beschriebene Struktur, jedoch wurde abweichend von der Literatur ein Anomerenverhältnis von $\alpha:\beta$ von 1:2 statt von 1:1 festgestellt. Verbindung **39** liegt nicht als Pyranose, sondern als Furanose vor. Es ist vor allem eine klare Kopplung von H-5 zu einer Hydroxygruppe zu erkennen, wohingegen H-4 keine solche Kopplung aufweist. Zudem erfährt C-4 eine Verschiebung von 71.0 ppm zu 82.6 ppm. Außerdem wird vermutet, dass diese Struktur stabiler ist, da die beiden Fünfringe *cis*-ständig sind und sich zudem eine Wasserstoffbrücke zwischen der Hydroxygruppe an C-5 und dem Ringsauerstoff zwischen C-1 und C-4 ausbilden kann.

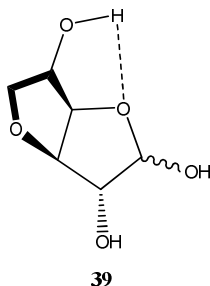


Abb. 13: Verbindung **39**.

Die anschließende von Lowary und Richards⁵⁹ beschriebene reduktive Öffnung des Halbacetals mit Natriumborhydrid lieferte die Zielverbindung in 92% Ausbeute. (Gesamtausbeute 7% ausgehend von Allylglycosid **33**, 15% ausgehend von Benzylglycosid **34** über 5 Stufen).

Es wurden verschiedene Versuche unternommen das Allylglycosid zu spalten. Zunächst wurde versucht den Allylether mit Kaliumtertbutanolat in Dimethylsulfoxid zum Propenylether umzulagern.

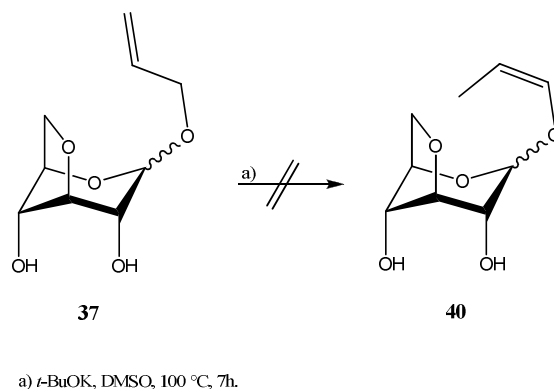


Abb. 14: Darstellungsversuch von 3,6-Anhydro-prop-1-enyl-D-sorbitol (**40**).

Das gewünschte Produkt **40** konnte nicht isoliert werden. Lediglich das Edukt wurde reisoliert, welches 10% einer unbekannten Verbindung enthielt.

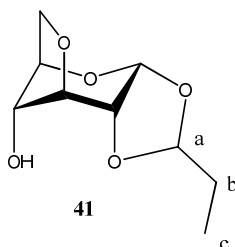
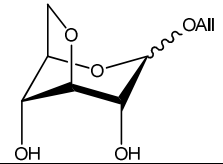
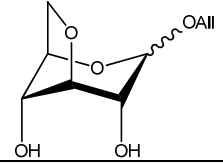
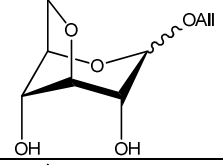
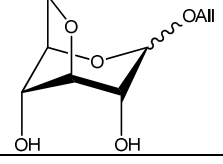
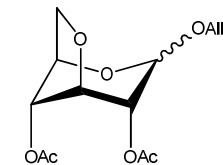


Abb. 15: Angenommenes Propylidenacetal **41** als Nebenprodukt.

Nach Auswertung der NMR-Spektren, wird vermutet, dass es sich hierbei um Verbindung **41** handelt, da im H-H-COSY folgendes Kopplungsmuster zu finden war: ein Proton (a) koppelt zu zwei Protonen einer CH₂-Gruppe (b) welche zu drei Protonen einer CH₃-Gruppe (c) koppeln. Dieses entspricht dem für das Propylidenacetal **41** erwartete Kopplungsmuster. Die Verschiebung von C(a) mit 108.0 ppm spricht für ein acetalisches Kohlenstoffatom. Zusätzlich tritt eine signifikante Verschiebung für C-2 von 69.8 ppm im Edukt auf 77.6 ppm auf. Dies spricht dafür, dass die Hydroxygruppe an C-2 nicht mehr OH-frei vorliegt. Bei Gigg und Warren⁶⁰ ist die Synthese von 1,2-O-Propyliden-D-galactopyranose aus dem Prop-1'-enylgalactosid unter sauren, trockenen Bedingungen beschrieben. Es wird daher vermutet, dass sich Verbindung **41** bei der säulenchromatographischen Reinigung durch das leicht saure Kieselgel aus Verbindung **40** gebildet hat. Da der Anteil von **41** als Nebenprodukt mit 10% niedrig war, wurde nach alternativen Möglichkeiten gesucht den Allylether zu spalten. Diese sind in Tab. 1 zusammengefasst.

Tab. 1: Deblockierungsvarianten beim Allylglycosid **36**

Edukt	Bedingungen	Isolierte Verbindungen		
		gewünschtes Produkt [%]	Edukt [%]	weitere Produkte [%]
	Pd/C, <i>p</i> -TSA, MeOH:H ₂ O 5:1, RT, 6 Tage	22	58	7 (40)
	Pd/C, <i>p</i> -TSA, MeOH:H ₂ O, RT, 28 Tage	48	42	-
	Pd/C, <i>p</i> -TSA, MeOH: H ₂ O, 50 °C, 6 Tage	-	33	60 (42*)
	NaBH ₄ , I ₂ , THF, 1h, 0 °C	-	74	12 (42*)
** 	NBS, Aceton:H ₂ O 10:1, 0 °C-5 °C-RT, 1h	-	99	-

*Methylglycosid **42**, **acetyliertes Edukt **43**

Boss und Scheffold⁶¹ beschreiben eine Methode Allylether mittels Palladium auf Aktivkohle in Gegenwart von *para*-Toluolsulfonsäure zu Entfernen. Durch das Palladium wird zunächst der Allylether zum Propenylether isomerisiert, welcher dann säurekatalysiert abgespalten wird. Es wird vermutet, dass hierfür Palladium an den Ethersauerstoff und die endständige CH₂-Gruppe des Allylethers koordiniert und sich dabei der fünfgliedrige Komplex **44** ausbildet.⁶²

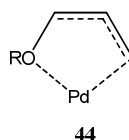


Abb. 16: Bei der Isomerisierung von Allylethern ausgebildeter fünfgliedriger Komplex **44**.

Diese Methode sollte zur Spaltung des Allylglycosid **37** benutzt werden und lieferte das gewünschte Produkt nach sechs Tagen Reaktionszeit bei Raumtemperatur mit 22% Ausbeute.

Bei Verlängerung der Reaktionszeit auf 28 Tage konnte die Ausbeute auf 48% gesteigert werden. Bei Erhöhung der Temperatur bildet sich in Methanol mit 60% Ausbeute das Methylglycosid **42** aus. Generell verlief die Reaktion in deutlich niedrigeren Ausbeuten und mit längeren Reaktionszeiten als für die in der Literatur beschriebenen Allylether. Eventuell kommt es durch den Zuckerrest, der einen großen starren Bicyclus darstellt zu einer sterischen Hinderung bei der Anlagerung des Palladiums, so dass die Isomerisierung langsam verläuft. Dass wenig bis keine Spuren der umgelagerten Verbindung **40** gefunden wurden, erhärtet die Vermutung, dass die Bildung des Propenylether der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Es wurde versucht eine Methode zu finden, die in kürzeren Reaktionszeiten das deallylierte Produkt liefert. Daher soll zunächst die Methode von *Thomas, Mohan* und *Iyengar*⁶³ angewendet werden, bei der das Allylglycosid mit Natriumborhydrid und Iod in Tetrahydrofuran umgesetzt wird. Dieses ist eine Quelle für Diboran. Es wird vermutet, dass das Boran an das Sauerstoffatom koordiniert und durch Hydridaddition zu der Abspaltung führt, wobei der in Abb. 17 gezeigte sechsgliedrige Übergangszustand **45** durchlaufen wird.

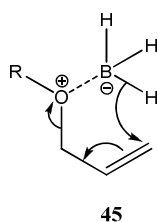


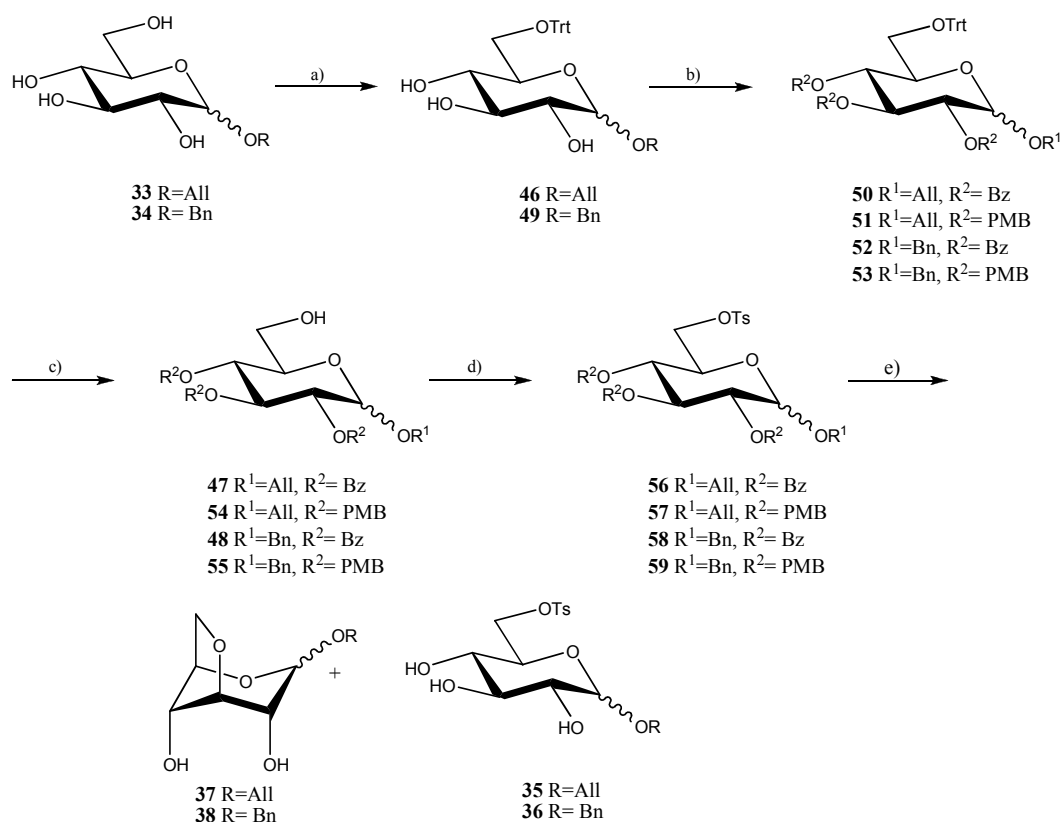
Abb. 17: Postulierter Übergangszustand **45** bei der Deallylierung mit Natriumborhydrid.

Unter diesen Bedingungen konnte hauptsächlich Edukt (74%) reisoliert werden. Es wurden weiterhin 15% des Methylglycosides isoliert. Es wird vermutet, dass sich dieses beim Quenchen mit Methanol gebildet hat.

Eine weitere Möglichkeit stellt die Methode von *Panchadhayee* und *Misra*⁶⁴ dar. Hierfür wird das Allylglycosid in Aceton:Wasser 10:1 gelöst und mit einem leichten Überschuß an *N*-Bromsuccinimid versetzt. Vermutlich bilden das Bromoniumion und die Allylgruppe ein Additionsprodukt, welches durch anschließende Hydrolyse das Halbacetal ausbildet. Bei dieser Reaktion wurde zu 99% Edukt reisoliert, obwohl als Reaktionszeit eine Stunde statt den in der Literatur angegebenen 2-5 Minuten gewählt wurde und die Reaktion im Gegensatz zur Literaturvorschrift bis auf Raumtemperatur erwärmt wurde.

Zur Verbesserung der Gesamtausbeute wurde versucht, die Ausbeute bei der Tosylierung an Position 6 zu verbessern. Hierbei wurde eine Syntheseroute für alle Verbindungen entwickelt,

daher wurden die literaturbekannten Verbindungen **46**,⁶⁵ **47**⁶⁶ und **48**⁶⁷ (79%, 3 Stufen) abweichend von der Literatur dargestellt.



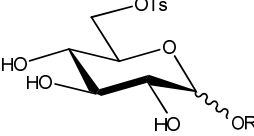
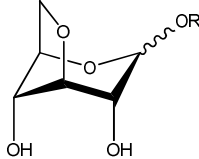
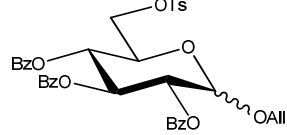
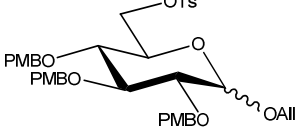
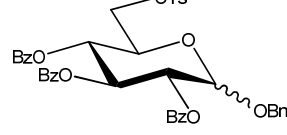
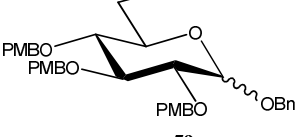
a) TrtCl, TEA, DMAP, DCM, RT, 70% (**46**), 63% (**49**); b) BzCl, Pyr, 0 °C-RT, 48 h, 66% (**50**), 88% (**52**); PMBCL, Pyr, 0 °C-RT, 48 h, 60% (**51**), 79% (**53**); c) 90%ige Essigsäure, 60 °C, 4 h, 83% (**47**), 87% (**54**), 98% (**48**), 86% (**55**); d) TsCl, DABCO, DCM, 0 °C-RT, 60 h, 92% (**56**), 92% (**57**), 89% (**58**), 93% (**59**); e) NaOMe, MeOH, RT, 12h, Ausbeute siehe Tabelle 2.

Abb. 18: Alternative Synthese von Verbindungen **35** und **36**.

Zunächst wurde die primäre Hydroxygruppe mit 70% (**46**) (Literaturausbeute β -Anomer 68%)⁶⁵ bzw. 63% (**49**) Ausbeute als Triphenylmethylether geschützt.⁶⁸ Die verbleibenden Hydroxygruppen sollten mit einer säurestabilen Schutzgruppe versehen werden. Da Ester hinlänglich säurestabil sind, wurden die Benzoyl- und die *para*-Methoxybenzoylschutzgruppe gewählt. Die Acetylenschutzgruppe wurde nicht in Betracht gezogen, da befürchtet wurde, dass sie bei der Abspaltung des Triphenylmethylethers im sauren Milieu von einer der sekundären Hydroxygruppe auf die freiwerdende primäre Hydroxygruppe wandern könnte. Die Benzoyl- und vor allem *para*-Methoxybenzoylschutzgruppe weisen eine deutlich geringere Wanderungstendenz auf.⁶⁹ Die Verbindungen **46** und **49** wurden mit Benzoylchlorid und mit *para*-Methoxybenzoylchlorid in Pyridin verestert und lieferten so die gewünschten benzoylgeschützten Verbindungen **50** und **52** mit 66% bzw. 88% Ausbeute und die *para*-methoxybenzoylgeschützten Verbindungen **51** und **53** mit 60% bzw. 79% Ausbeute.⁷⁰ Die anschließende saure Abspaltung der Triphenylmethylgruppe erfolgte mit 83% (**47**)

(Literaturausbeute β -Anomer 71%),⁶⁶ 87% (**54**), 98% (**48**) (Literaturausbeute β -Anomer 79% über drei Stufen)⁶⁷ bzw. 86% (**55**) Ausbeute.⁷¹ Die Tosylschutzgruppe wurde mit Hilfe von DABCO als Acyltransferreagenz mit 92% (**56**), 92% (**57**), 89% (**58**) bzw. 93% (**59**) eingeführt.⁷² Abschließend wurden die Estergruppen durch Umesterung im basischen Milieu abgespalten.⁷³ Hierbei konnten sowohl die bicyclischen Produkte **37** und **38** als auch die tosylierten Produkte **35** und **36** isoliert werden (Tab. 2).

Tab. 2: Umsetzung von Verbindungen **56**, **57**, **58** und **59** mit Natriummethanolat in Methanol

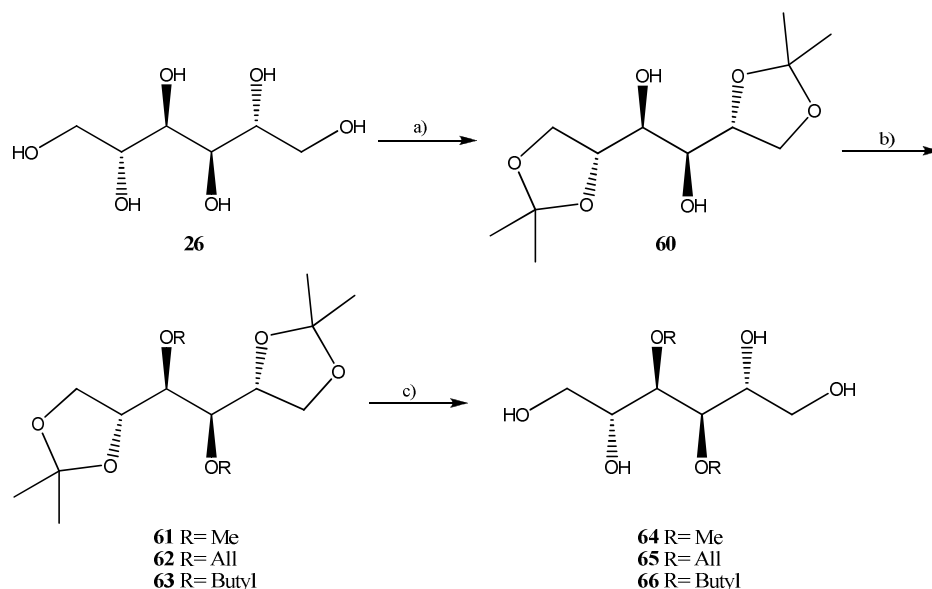
Edukt	Produkt		
		 35 oder 36	 37 oder 38
 56		75%	15%
 57		66%	7%
 58		68%	15%
 59		73%	13%

Es wurde ausgehend von den vier Verbindungen **56**, **57**, **58** und **59** hauptsächlich tosyliertes Produkt gefunden, die ringgeschlossenen Produkte **37** und **38** sind in allen Fällen ebenfalls entstanden. Daher wird angenommen, dass durch Optimierung der Reaktionsbedingungen die ausschließliche Bildung des ringgeschlossenen Produktes erreicht werden kann und somit die Entschützung und der Ringschluß in einem Schritt möglich wären. Die Reaktion wurde nicht weiter optimiert, daher konnte diese Vermutung nicht erhärtet werden.

Durch den in Abb. 18 beschriebenen Umweg wurde die Ausbeute der Tosylierungsreaktion verbessert. Die Gesamtausbeuten fallen trotz des verlängerten Syntheseweges kaum geringer

aus (vom Allylglycosid **33** ausgehende Syntheseroute 5% (Benzoyl-geschützt), 6% (*para*-Methoxybenzoyl-geschützt), vom Benzylglycosid **34** ausgehende Syntheseroute eine Gesamtausbeute von 11% (Benzoyl-geschützt), 9% (*para*-Methoxybenzoyl-geschützt)).

3.1.2. Darstellung von 3,4-geschützten Mannitol-Derivaten



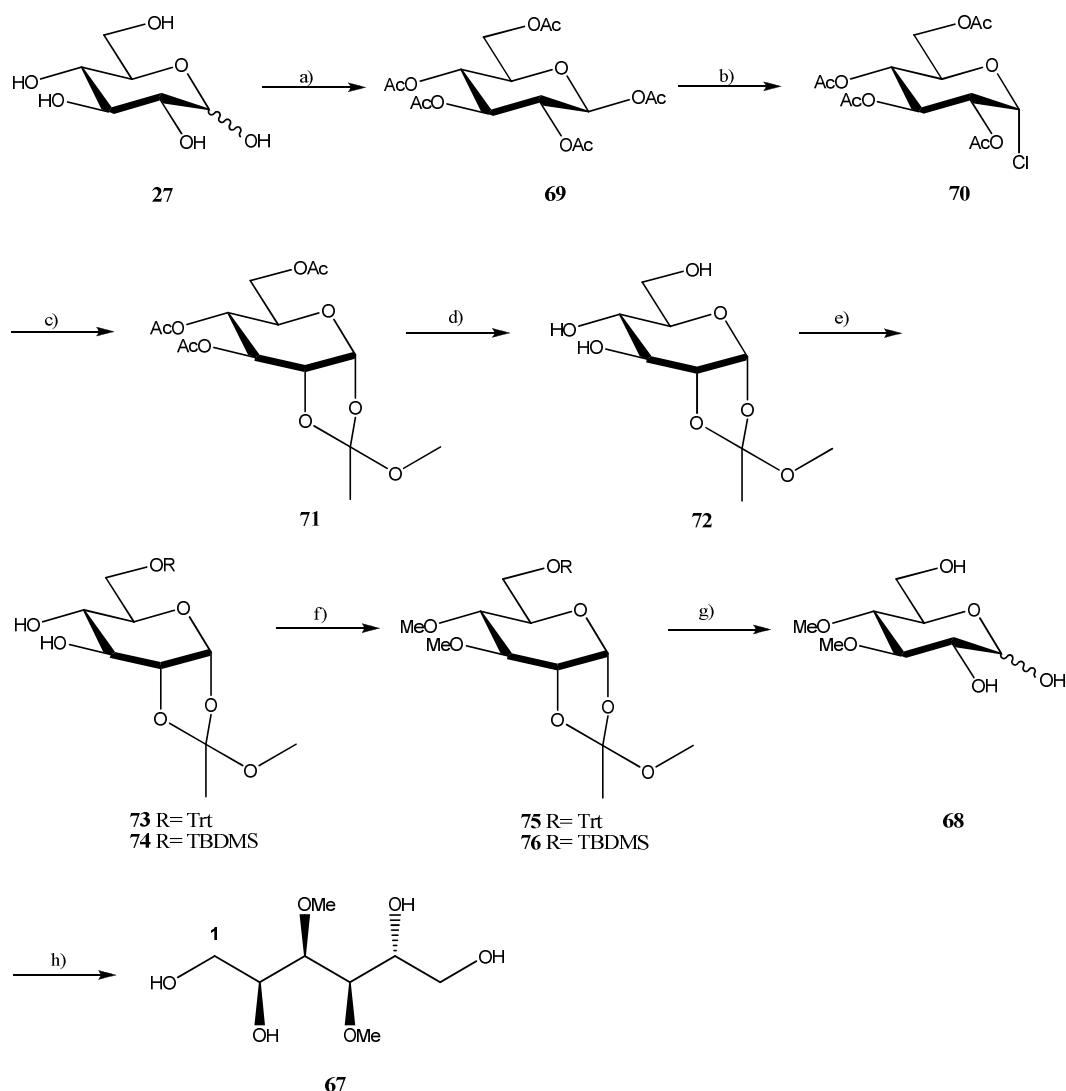
a) ZnCl₂, Aceton, RT, 3 h, 48-53%; b) NaH, MeI, DMF, 0 °C-> RT, 85-94% (**61**), KOH, AllBr, DMSO, Tol, RT, 48 h, 98-99% (**62**); KOH, BuBr, DMSO, Tol, RT, 7 d, 74% (**63**); c) Amberlite IR 120 H⁺, MeOH:H₂O 5:1, 60 °C, 72 h, 85-90% (**64**), 95% (**65**), 91% (**66**).

Abb. 19: Darstellung der 3,4-blockierten Mannitol-Derivate **64**, **65** und **66**.

Die Verbindungen **64** und **65** sind literaturbekannt und konnten mit 35-55% Gesamtausbeute (**64**) und 45-61% Gesamtausbeute (**65**) über jeweils drei Stufen im 150 g Maßstab hergestellt werden.⁷⁴ An dieser Stelle sei erwähnt, dass die Reaktionsführung so gewählt wurde, dass eine säulenchromatographische Reinigung an keiner Stelle der Reaktionssequenz notwendig war. Verbindung **66** sollte analog dargestellt werden. Zunächst wurde D-Mannitol mit Zinkchlorid und Aceton an den Positionen 1 und 2 sowie 5 und 6 als Diacetonid geschützt.⁷⁵ Die freien Hydroxygruppen an Position 3 und 4 wurden anschließend basisch in einer Williamsonschen Ethersynthese mit 1-Brombutan mit 74% Ausbeute zu **63** verethert.⁷⁶ Abschließend wurden die Hydroxygruppen an 1, 2, 5 und 6 durch saure Hydrolyse mit einem Ionenaustauscher in 91% Ausbeute wieder freigesetzt und **66** konnte mit 32-36% Gesamtausbeute über drei Stufen dargestellt werden.⁷⁷ Verbindung **66** wurde nur in kleinem Maßstab dargestellt und säulenchromatographisch gereinigt.

3.1.3. Darstellung von 3,4-Di-O-methyl-D-sorbitol

Ausgehend von D-Glucose (**27**) sollte 3,4-Di-O-methyl-D-sorbitol (**67**) als Isomer von **64** synthetisiert werden. Eine analoge Darstellung zu Verbindung **60** wurde verworfen, da die Darstellung von 1,2:5,6-Di-O-isopropyliden-D-sorbitol zwar von *Pressman, Anderson* und *Lardy*⁷⁸ beschrieben wurde, jedoch nur 7.7% Ausbeute lieferte. *Mitra, Ball* und *Long*⁷⁹ beschrieben ausgehend vom Methyl- α -D-glucopyranosid die Darstellung von 3,4-Di-O-methyl-D-glucose (**68**) in vier Schritten mit 25% Gesamtausbeute. Verbindung **67** kann einfach durch Reduktion in das gewünschte Produkt überführt werden, jedoch beinhaltet die Syntheseroute von *Mitra, Ball* und *Long* recht drastische Bedingungen wie das Rühren unter Rückfluss in Natronlauge und in Salzsäure. Daher wurde eine alternative Syntheseroute ausgehend von D-Glucose **27** entwickelt, welche in Abb. 20 dargestellt ist.



a) NaOAc, Ac₂O, RF, 30 min, 80%; b) TiCl₄, CHCl₃, RF, 4 h, 85%; c) AgNO₃, Collidin, MeOH, Acetonitril, RT, 5 h, 94%; d) NaOMe, MeOH, RT, 48 h, 88%; e) TrtCl, DMAP, TEA, Pyr, RT, 12h, 80% (**73**); TBDMSCl, DMAP, TEA, DCM, RT, 60 h, 64% (**74**); f) NaH, MeI, DMF, 0 °C-> RT, 80% (**75**), 70% (**76**); g) 90%ige Essigsäure, 60 °C, 16 h, 86%; h) NaBH₄, EtOH, RT, 2 h, 93%.

Abb. 20: Darstellung von 3,4-Di-O-methyl-D-sorbitol (**67**).

Verbindung **27** wurde mit Natriumacetat in Essigsäureanhydrid zum β -Peracetat umgesetzt.⁸⁰ Dieses wurde mit 85% Ausbeute nach Lemieux⁸¹ in das Chlorid **70** überführt, welches anschließend nach einer Vorschrift von Tsui und Gorin⁸² mit 94%iger Ausbeute zum Orthoester **71** umgesetzt wurde. Dieser wurde nach Zemplén⁷³ mit 88% Ausbeute zum an den Position 3, 4 und 6-OH freien Orthoester **72** deacetyliert. Die primäre Hydroxygruppe an Position 6 konnte anschließend mit *tert*-Butyldimethylsilylchlorid zu dem *tert*-Butyldimethylsilyl-geschütztem Derivat **74** mit 64% Ausbeute bzw. mit Triphenylmethylchlorid und katalytischen Mengen an Dimethylaminopyridin zu dem Triphenylmethylether **73** in 80% Ausbeute umgesetzt werden.^{68,83} Die anschließende Williamsonsche Ethersynthese mit Natriumhydrid und Methyljodid lieferte die vollständig geschützten Derivate **76** mit 70% und **75** mit 80% Ausbeute.⁷⁶ Die Synthesen mit dem

Triphenylmethyl-geschützten Verbindungen lieferten in beiden Fällen bessere Ausbeuten als die *tert*-Butyldimethylsilyl-geschützten Derivate. Die saure Hydrolyse von **75** ergab mit 86% Ausbeute 3,4-Di-*O*-methyl-D-glucose (**68**), welche abschließend mit Natriumborhydrid mit 93% Ausbeute zu 3,4-Di-*O*-methyl-D-sorbitol (**67**) reduziert wurde.^{60,71} Verbindung **67** konnte somit in 29% Gesamtausbeute über acht Stufen dargestellt werden. Trotz dreier zusätzlicher Stufen lieferte diese Syntheseroute mit 31% Gesamtausbeute für Verbindung **68** eine bessere Gesamtausbeute als die von *Mitra, Ball* und *Long* beschriebene Synthese mit 25%.

3.2. Dipentaerythrit-Analoga

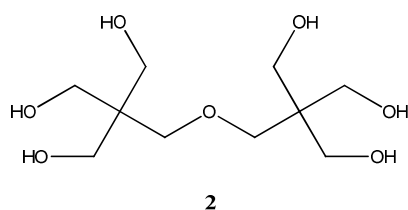


Abb. 21: Dipentaerythrit (**2**).

Eine Alternative zu Dipentaerythrit muss sechs freie Hydroxygruppen aufweisen, wovon möglichst viele primär sein sollen. Daher sollen ausgehend von 1,4-Monoanhydro-D-sorbitol (**29**) Verbindungen synthetisiert werden, welche einen olefinischen Linker tragen. Über diesen kann anschließend mittels einer Metathesereaktion eine Dimerisierung vorgenommen werden, womit Strukturen mit sechs freien Hydroxygruppen zugänglich sind. Zusätzlich weisen diese Strukturen eine Doppelbindung auf, was möglicherweise bei der oxidativen Trocknung von Alkydharzen von Vorteil sein könnte. Als Linker soll die Allylgruppe benutzt werden, da diese relativ kurz und für die Metathesereaktion geeignet ist. Zudem ist Allylbromid zur Einführung des Linkers günstig erhältlich.

3.2.1. Darstellung von Metathesebausteinen

3.2.1.1. Synthese von 2-*O*-Allyl-1,4-anhydro-3,5,6-tri-*O*-orthoacetyl-D-sorbitol

Am leichtesten zugänglich ist der an der Position 2 kettenverlängerte Metathesebaustein **77**. Dieser kann in zwei Stufen aus Verbindung **29** hergestellt werden.

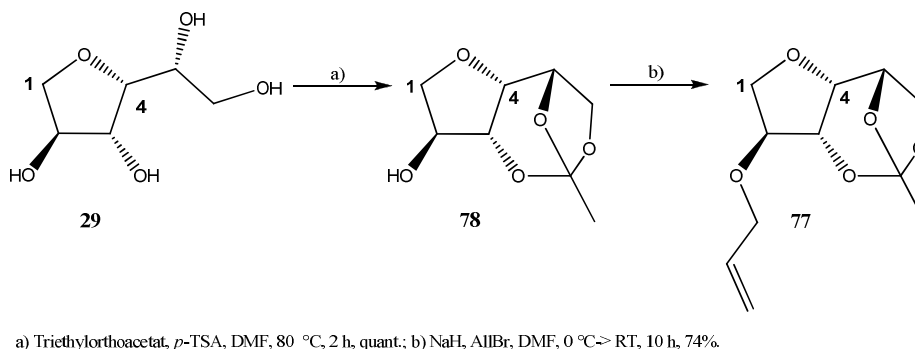


Abb. 22: Darstellung von 2-*O*-Allyl-1,4-anhydro-3,5,6-*O*-orthoacetyl-D-sorbitol (**77**).

Das Anhydroalditol **29** wurde nach bekannter Literaturvorschrift mit Triethylorthoacetat und katalytischen Mengen *para*-Toluolsulfonsäure quantitativ in den entsprechenden Orthoester **78** überführt.⁵⁰ Anschließend wurde die freie Hydroxygruppe mit Allylbromid verethert und **77** wurde mit 74% Gesamtausbeute über zwei Stufen erhalten.⁷⁶

3.2.1.2. Synthese von 3,5,6-Tri-*O*-acetyl-2-*O*-allyl-1,4-anhydro-D-sorbitol

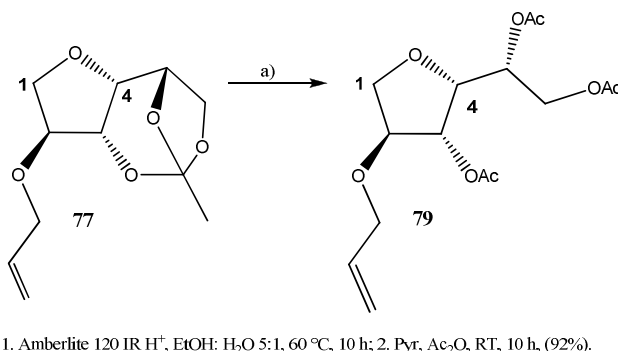


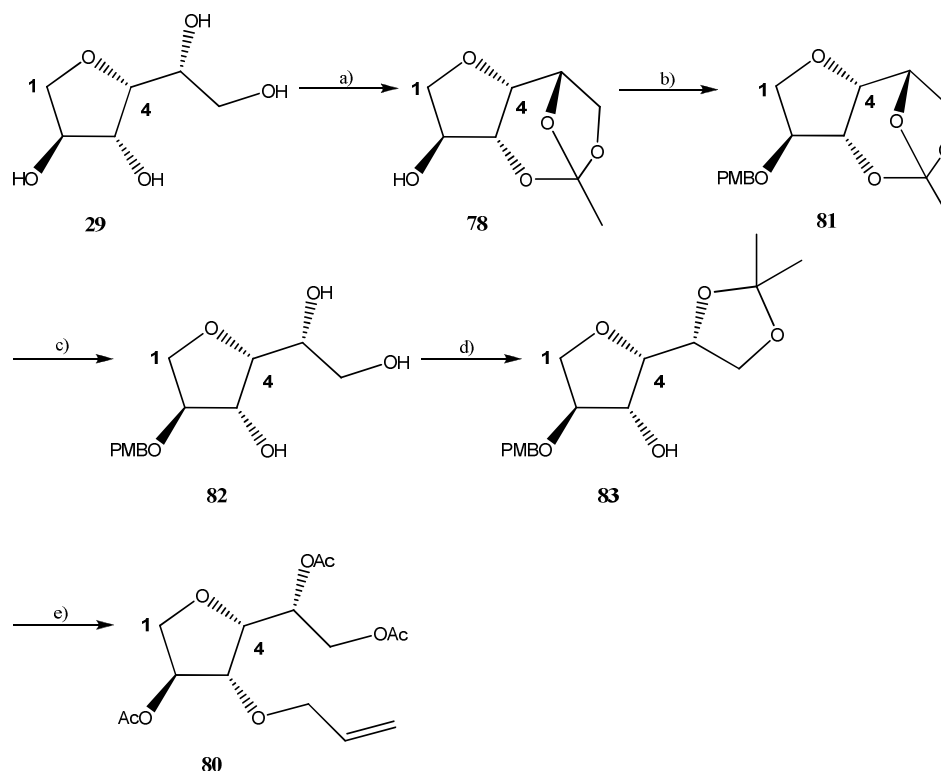
Abb. 23: Darstellung von 3,5,6-Tri-*O*-acetyl-2-*O*-allyl-1,4-anhydro-D-sorbitol (**79**).

Da Acetylschutzgruppen kompatible Schutzgruppen für Metathesereaktionen sind,⁸⁴ wurde Verbindung **79** als Alternative zu Verbindung **77** synthetisiert. Dafür wurde der Orthoester **77** mittels saurer Hydrolyse gespalten und in einem zweiten Schritt mit Pyridin und Essigsäureanhydrid zu 3,5,6-Tri-*O*-acetyl-2-*O*-allyl-1,4-anhydro-D-sorbitol (**79**) verestert (92% über 2 Stufen, 68% über 4 Stufen).⁷⁷

Da bei dem an Position 2 kettenverlängerten Metathesebaustein die Hydroxygruppen an 3 und 6 frei bleiben, könnte das aus diesem Baustein hergestellte Metatheseprodukt unter sauren Bedingungen Wasser abspalten und ein Dianhydroderivat ausbilden. Daher sollten die an

Position 3 und 6 kettenverlängerten Derivate vom Anhydroalditol **29** ebenfalls dargestellt werden.

3.2.1.3. Synthese von 2,5,6-Tri-*O*-acetyl-3-*O*-allyl-1,4-anhydro-D-sorbitol



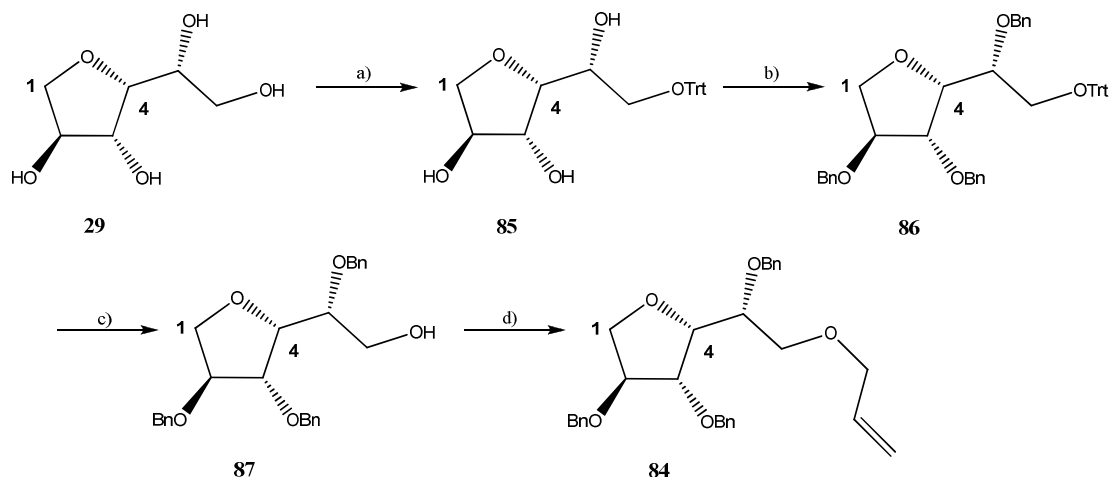
a) Triethylorthoacetat, *p*-TSA, DMF, 2 h, quant.; b) Pyr, PMBCL, 0 °C-RT, 24 h 81%; c) Amberlite 120 IR H⁺, MeOH:H₂O 5:1, 60 °C, 24 h, 74%; d) Dimethoxypropan, CSA, DCM, RT, 10 h, 97%; e) 1. NaH, AlIBr, DMF, 0 °C-> RT, 10 h; 2. NaOAc, MeOH, 1 h; 3. Amberlite IR120 H⁺, EtOH:H₂O 3:1, 60 °C, 6 h; 4. Pyr/Ac₂O, 10 h, 50% über 4 Stufen.

Abb. 24: Darstellung von 2,5,6-Tri-*O*-acetyl-3-*O*-allyl-1,4-anhydro-D-sorbitol (**80**)

Die Verbindung **29** wurde wie unter 3.2.1.2. beschrieben zum Orthoester **78** umgesetzt. Anschließend wurde die freie Hydroxygruppe mit 64% Ausbeute als *p*-Methoxybenzoyl ester **81** geschützt, wobei zusätzlich 17% der ungeschützten Verbindung **82** isoliert werden konnten. Anschließend wurde der Orthoester in 74% Ausbeute unter sauren Bedingungen hydrolisiert.^{70,77} Die so erhaltene Verbindung **82** wurde säurekatalysiert mit Dimethoxypropan in 97% Ausbeute zur 3-OH freien Verbindung **83** umgesetzt.⁸⁵ Diese wurde mit Allylbromid verethert.⁷⁶ Hierbei fiel auf, dass die *para*-Methoxybenzoylschutzgruppe teilweise abgespalten wurde, daher wurde der restliche Benzoyl ester im Anschluss mit Natriumethanolat in Methanol und die Isopropylidenschutzgruppe durch saure Hydrolyse entfernt. Abschließend wurden die freien OH-Gruppen mit Pyridin und Essigsäureanhydrid zu

80 verestert (50% Ausbeute über 4 Stufen).^{73,77} Verbindung **80** konnte mit 29% Ausbeute über acht Stufen dargestellt werden.

3.2.1.4. Synthese von 6-O-Allyl-1,4-anhydro-2,3,5-tri-O-benzyl-D-sorbitol



a) TrtCl, DMAP, Pyr, RT, 10 h, 86%; b) NaH, BnBr, (*t*-Bu)₄Nl, DMF, 0 °C-> RT, 10 h, 95%; c) 90% Essigsäure, 60 °C, 3 d, 85%; d) NaH, AllBr, DMF, 0 °C-> RT, 10 h, 93%.

Abb. 25: Darstellung von 6-O-Allyl-1,4-anhydro-2,3,5-tri-O-benzyl-D-sorbitol (**84**)

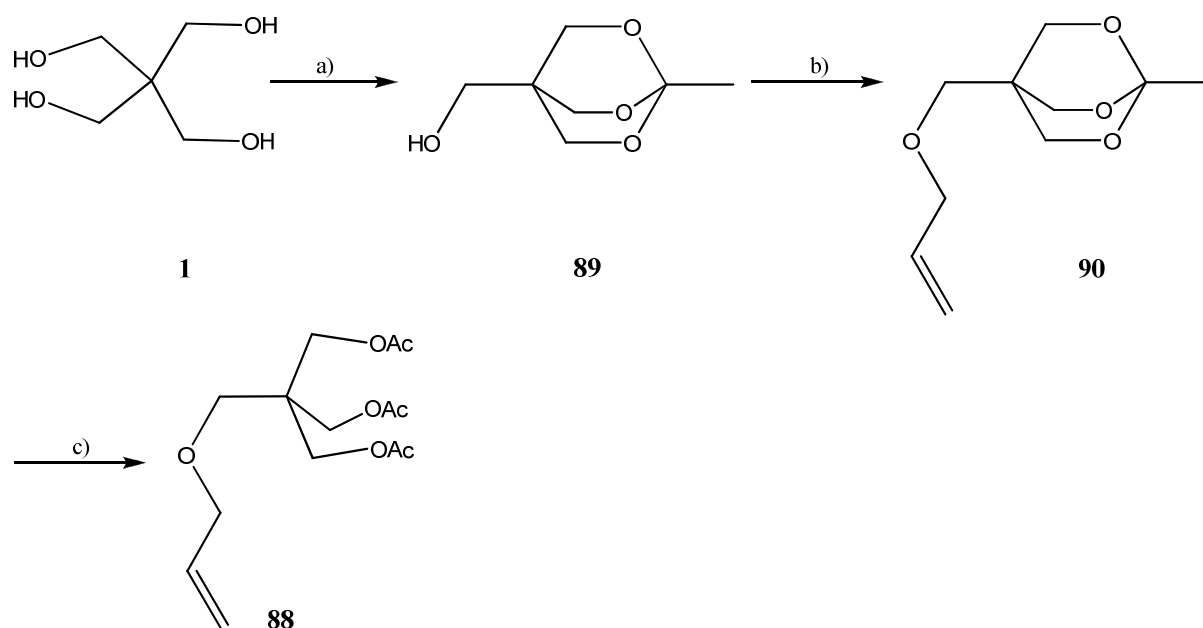
Ausgehend von 1,4-Monoanhydro-D-sorbitol (**29**) wurde zunächst die primäre Hydroxygruppe mit 86% Ausbeute zum Triphenylmethylether **85** geschützt.⁶⁸ Anschließend wurden die verbleibenden freien Hydroxygruppen mit 95% Ausbeute zu der perbenzylierten Verbindung **86** umgesetzt und der Triphenylmethylether unter saurer Hydrolyse gespalten, so dass die an der primären Hydroxygruppe deblockierte Verbindung **87** mit 85% Ausbeute isoliert werden konnte.^{71,86} Die freie primäre Hydroxygruppe wurde mit Allylbromid in 93% Ausbeute zu **84** verethert (65% Ausbeute über vier Stufen).⁷⁶

3.2.1.5. Synthese von 7-Acetoxy-6,6-di-acetoxymethyl-4-oxa-1-hepten

Zusätzlich zu den Kohlenhydrat-basierten Metatheseprodukten sollte ein auf Pentaerythrit basierendes Produkt aufgebaut werden. Dessen Eigenschaften sollten untersucht und mit denen der Kohlenhydrat-basierten Produkte verglichen werden. Daher sollte Verbindung **88** als Monomer für die Metathesereaktion synthetisiert werden.

Die Synthese des Pentaerythritderivats **88** ist literaturbekannt, hierbei wird Pentaerythrit direkt mit Natriumhydrid und Allylbromid verethert und anschließend werden die restlichen Hydroxygruppen in Pyridin mit Essigsäureanhydrid als Acetat geschützt. Es wurde jedoch

lediglich in 11% Ausbeute isoliert.⁸⁷ Daher sollte eine Syntheseroute mit höherer Ausbeute entwickelt werden.



a) Triethylorthoacetat, *p*-TSA, 80 °C, 4 h, 91%; b) KOH, Allylbromid, 60 °C, 2 h, 91%; c) 1. Amberlite IR120 H⁺, H₂O, 60 °C, 10 h; 2. Pyr, Ac₂O, RT, 10 h, 93% über 2 Stufen.

Abb. 26: Darstellung des Allylethers **88**.

Pentaerythrit (**1**) wurde nach bekannter Vereinfachung einer Literaturvorschrift in vergleichbarer Ausbeute zum Orthoester **89** umgesetzt.⁸⁸ Dieses wurde gemäß einer bekannten Literaturvorschrift von *Findeis* und *Gade*⁸⁹ mit minimal höherer Ausbeute von 91% (Literatur 87%) zum Allylpentaerythritorthoester **90** verethert. Der Orthoester wurde anschließend mittels saurer Hydrolyse gespalten, und in einem zweiten Schritt die verbleibenden Hydroxygruppen zum Peracetat **88** verestert (93% über 2 Stufen, 75% über 4 Stufen).⁷⁷ Mit vier Stufen ist diese Syntheseroute doppelt so lang wie der literaturbekannte Weg, jedoch ist die Gesamtausbeute von 75% im Vergleich zu den beschriebenen 11% deutlich höher.

Die so erhaltenen Monomere **77**, **79**, **80**, **84** und **88** sollten anschließend in einer Olefin-Metathesereaktion umgesetzt werden.

3.2.2. Olefin-Metathese

Das aus dem griechischen stammende Wort Metathese bedeutet soviel wie „Umstellung“ oder „Platzwechsel“. So kann es in einer Lösung die zwei verschiedene Salze enthält zur Salzmetathese, dem paarweisen Austausch von Kationen und Anionen, kommen.

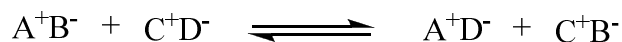


Abb. 27: Paarweiser Ionenaustausch bei der Salzmetathese.

Der Begriff Olefin-Metathese oder kurz Metathese wurde 1967 von *Calderon*⁹⁰ geprägt und bezeichnet eine eben solche Austauschreaktion von Alkyliden- bzw. Alkylidineinheiten in Alkenen.^{91,92} Der Mechanismus konnte bisher nicht abschließend aufgeklärt werden, jedoch findet der 1970 von *Hérisson* und *Chauvin* vorgeschlagene Reaktionsmechanismus große Akzeptanz.

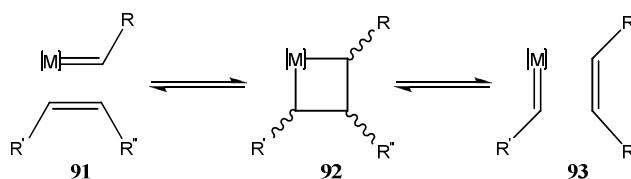
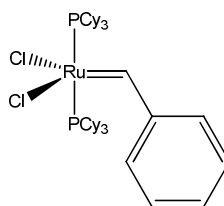


Abb. 28: Metathesemechanismus nach *Hérisson* und *Chauvin*.

Dieser Mechanismus beschreibt die Metathesereaktion als eine Abfolge von Cycloadditions- und Cycloreversionsschritten zwischen einem Metall-Alkyliden-Komplex und einem Olefin (**91**), welche durch eine [2+2]-Cycloaddition über einen Metalla-Cyclobutanring (**92**) und anschließende Cycloreversion in einen weiteren Metall-Alkyliden-Komplex und ein neues Olefin (**93**) überführt werden.⁹³

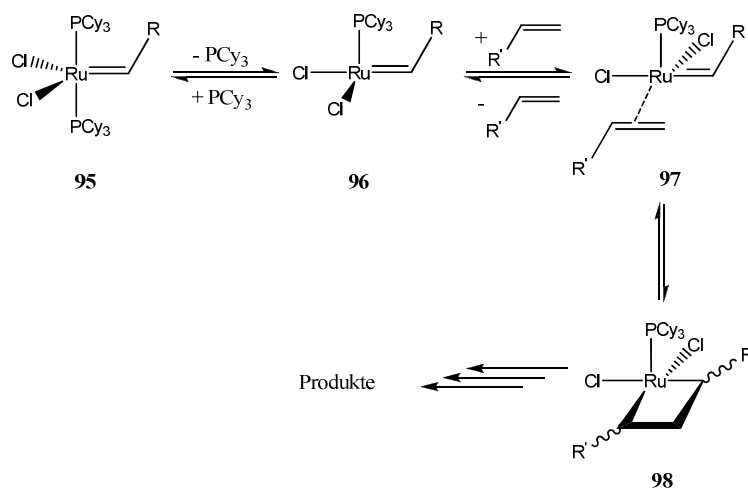
Nach Entdeckung und der ersten industriellen Nutzung der Metathesereaktion Mitte der 50er/Anfang der 60er Jahre⁹⁴⁻⁹⁸ wurden Ende der 70er zunächst die molybdänhaltigen sehr empfindlichen „Schrock-Carbene“^{99,100} und Anfang der 90er die luft- und feuchtigkeitsstabileren rutheniumhaltigen Grubbs-Katalysatoren (zum Beispiel **94**, Abb. 29) entwickelt.¹⁰¹ Vor allem letztere trugen durch ihre einfache Handhabung (weniger luft- und feuchtigkeitsempfindlich, Stickstoff als Schutzgas möglich, hohe Toleranz von funktionellen Gruppen) dazu bei, das sich die Metathesereaktion bei organischen Chemikern zunehmender Beliebtheit erfreute.



94

Abb. 29: Grubbs-Katalysator der ersten Generation.

Die Katalyse der Metathesereaktion durch **94** wurde genau untersucht und ist in Abb. 30 zusammengefasst. Zunächst kommt es zur Dissoziation eines Phosphinliganden vom Komplex **95**. Anschließend lagert sich das Olefin unter Ausbildung des π -Komplexes **97** an, indem sich der Ligand mit großer Wahrscheinlichkeit *cis*-ständig zum Carben befindet. Es bildet sich das Metalla-Cyclobutan **98** aus, welches dann nach dem Chauvin-Mechanismus weiterreagiert. Dieser Mechanismus wurde zunächst aus kinetischen Studien abgeleitet,^{102,103} inzwischen konnte ein π -Komplex, welcher weiterhin Aktivität zeigte, isoliert werden.¹⁰⁴ Zusätzlich wurden Hinweise durch ESI-MS-MS-Experimente¹⁰⁵ und MD-Rechnungen¹⁰⁶ gefunden, die den Reaktionsmechanismus untermauern.


 Abb. 30: Katalyse der Metathesereaktion mit **94**.

Aus **94** entwickelten sich schnell die in Abb. 31 gezeigten und heutzutage häufig verwendeten kommerziell erhältlichen Katalysatoren. Hierbei handelt es sich um den Grubbs Katalysator der zweiten Generation (**99**) und um den Grubbs-Hoveyda Katalysator der zweiten Generation (**100**). Diese reagieren nach dem oben beschriebenen Mechanismus unter Dissoziation eines Phosphinliganden (**99**) bzw. des *ortho*-Isopropoxybenzyliden-Liganden, wobei **100** nach

erfolgt Reaktion säulenchromatographisch abgetrennt und wiederverwendet werden kann.¹⁰⁷⁻¹⁰⁹

Beide Katalysatoren wurden für die in dieser Arbeit beschriebenen Metathesereaktionen benutzt.

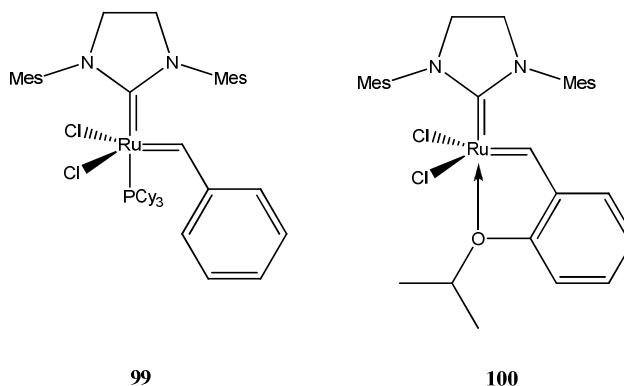


Abb. 31: Grubbs-Katalysator der zweiten Generation (**99**) und Grubbs-Hoveyda Katalysator der zweiten Generation (**100**).

Das Gebiet der Olefin-Metathese lässt sich nach Reaktanden und Produkten in verschiedene Unterkategorien einteilen. Die wichtigsten sollen hier kurz vorgestellt werden.

Ringschlussmetathese (Ring-Closing-Metathesis, RCM):

Die RCM von terminalen Olefinen ist vielleicht die beliebteste Variante bei organischen Chemikern.¹¹⁰ Ihre Triebkraft liegt darin begründet, dass sich bedingt durch das terminale Olefin, flüchtiges Ethen als ein Metatheseprodukt bildet, welches leicht entfernt werden kann und das Gleichgewicht Zugunsten der Produktbildung verschiebt.⁹¹

Ringöffnungsmetathese (Ring-Opening-Metathese, ROM):

Die Triebkraft der ROM liegt häufig im Verlust an Ringspannung begründet und erfordert die Zufuhr von Ethen. Oft wird sie mit einer anschließenden Polymerisation verbunden (Ring-Opening-Metathese-Polymerisation ROMP).¹¹¹

Kreuzmetathese (Cross-Metathesis, CM):

Formal ist die CM ein wechselseitiger Austausch von Substituenten zwischen zwei unterschiedlich substituierten Olefinen. Ihre Hauptanwendung findet sie in der C-C-Verknüpfung von endständigen Olefinen, da so ebenfalls leicht flüchtiges Ethen entsteht.^{112,113} Eine Nebenreaktion ist die Homodimerisierung der Edukte, welche eine selektive CM zu einer besonderen Herausforderung macht.

Selbstmetathese (Self-metathesis, SM):

Bei dieser auch Homodimerisierung genannten Reaktion dimerisiert ein terminales Olefin unter Ethenabspaltung, was wiederum die Triebkraft der Reaktion ist.

Neben diesen Varianten gibt es noch weitere Spezialfälle wie die Ringumlagerungsmetathese-Reaktion¹¹⁴ und die asymmetrische Metathese-Reaktion unter Verwendung chiraler Katalysatoren.^{115,116}

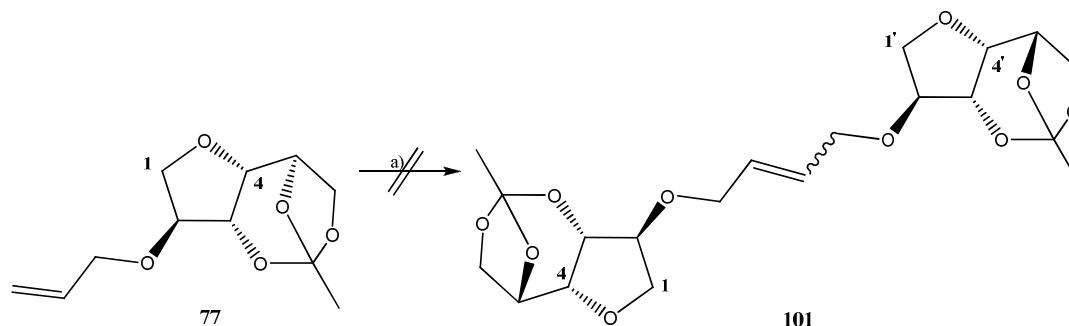
Der Fokus in dieser Arbeit sollte auf der Homodimerisierung von Olefinen durch Selbstmetathese liegen.

3.2.2.1. Metathese in der Kohlenhydratchemie

Die Metathesereaktion wird zunehmend auch in der Kohlenhydratchemie genutzt und ist bereits in einigen Übersichtsartikeln von Roy¹¹⁷ und Jørgensen¹¹⁸ vor der Jahrtausendwende zusammengefasst worden. Die Ringschlussmetathese ist auch in der Kohlenhydratchemie eine beliebte Variante und wird hauptsächlich zum Aufbau von carbocyclischen Ringsystemen,^{119,120} ungesättigten Spiroacetalen¹²⁰⁻¹²² und β -C-Glycosiden,¹²³ C-1-Glucalen, Altritol¹²⁴ sowie Neuraminsäure¹²⁵ genutzt. Die Synthese von Azazuckern ist mit Hilfe der Ringschlussmetathese ebenfalls möglich.^{126,127} Weiter wurde sie erfolgreich bei der Entwicklung von Influenza-Neuramidase-Hemmern angewendet.¹²⁸ Die Ringöffnungsmetathese-Polymerisierungsreaktion konnte erfolgreich mit Nornbornen-Kohlenhydrat-Derivaten durchgeführt werden.¹²⁹⁻¹³² Die neueren Entwicklungen der Kreuzmetathese in der Kohlenhydratchemie wurde von Plumet¹³³ zusammengefasst. Diese findet Verwendung in der Synthese von C-Glycosiden,¹³⁴⁻¹³⁸ C-Disacchariden,^{84,139} C-verbrückten Pseudodisacchariden,^{140,141} C-verbrückten Pseudooligosacchariden¹⁴² und C-Sialosiden.¹⁴³ Ebenfalls konnten O- und C-Allyl-Glycoside mit Allylhalogeniden zu den entsprechenden kohlenhydrathaltigen Halogenolefinen umgesetzt werden, welche als Alkylierungsmittel interessant sind.¹⁴⁴ Die Selbstmetathese ist in der Kohlenhydratchemie ebenfalls bekannt und wird genutzt um Homodimere von O-, S- und C-Glycosiden,^{84,141,145,146} sowie der Neuraminsäure¹⁴⁷ darzustellen. C-verbrückte Pseudodisaccharide¹⁴⁸ sowie Oligosaccharidmimetika¹⁴⁹ und Glycocluster^{84,150,151} sind so ebenfalls zugänglich.

3.2.3. Selbstmetathese-Reaktionen

3.2.3.1. Selbstmetathese des Allylorthoesters **77**



a) Kat. **99** oder **100**, DCM, 40 °C, 12 h.

Abb. 32: Selbstmetathese des Allylorthoesters **77**.

2-*O*-Allyl-1,4-anhydro-3,5,6-*O*-orthoacetyl-D-sorbitol (**77**) sollte zu seinem Homodimer **101** umgesetzt werden. Die Metathesereaktion wurde sowohl mit Katalysator **99** als auch mit Katalysator **100** durchgeführt. Es konnten neben Edukt **77** noch zwei weitere Verbindungen isoliert und identifiziert werden, die durch Umlagerung der Doppelbindung aus dem Edukt bzw. dem Produkt resultieren (Abb. 33).

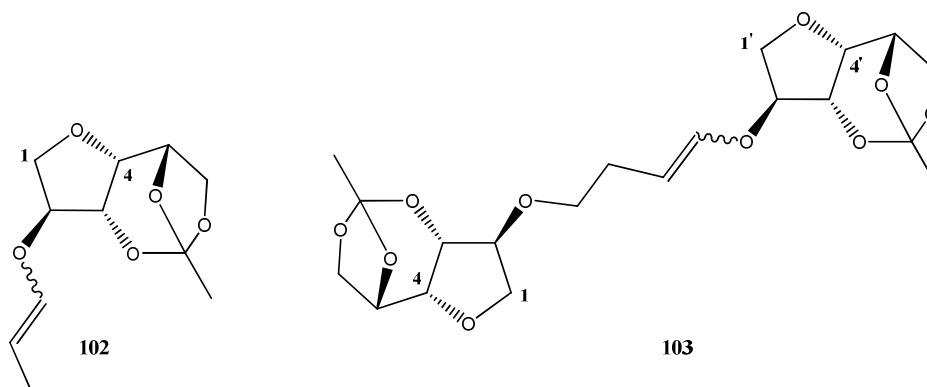
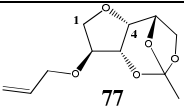
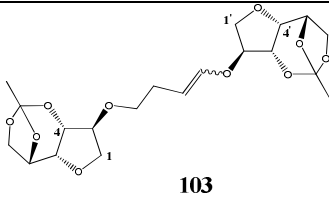
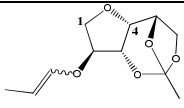
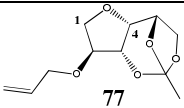


Abb. 33: Bei der Metathesereaktion von Verbindung **77** isolierte Verbindungen.

Die Metathesereaktion wurde unter Variation des Katalysators, der Katalysatorkonzentration und der Eduktkonzentration durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengefasst.

Tab. 3: Selbstmetathese von Verbindung 77

Edukt	Katalysator mol%	Isolierte Verbindungen [%]		
 77		 103	 102	 77
	99 [*] , 2 mol%	-	71	25
	100 [*] , 5 mol%	-	71	10
	100 ^{**} , 10 mol%	20 (E/Z) 1:1	43	6

^{*}Reaktionsbedingungen: 0.3 mmol/ml DCM, RF, 12 h; ^{**}Reaktionsbedingungen 0.9 mmol/ml DCM, RF, 12 h.

Wie aus Tab. 3 zu entnehmen ist, konnte das gewünschte Produkt **101** mit beiden Katalysatoren nicht dargestellt werden. Allerdings konnte mit 1 mol% von sowohl Katalysator **99** und **100** hauptsächlich (mit jeweils über 70%) der Enoether **102** als Isomer des Edukts isoliert werden. Zusätzlich konnten 25% (mit Katalysator **99**) und 10% (mit Katalysator **100**) Edukt **77** zurückgewonnen werden. Weitere Produkte wurden nicht gefunden. Bei einer Katalysatorkonzentration von 10 mol% von Katalysator **100** und einer etwa doppelt so hohen Eduktkonzentration in der Lösung konnte neben 43% Enoether **102** und 6% Edukt **77** mit 20% das Dimer **103** isoliert und charakterisiert werden. Auch bei diesem Dimer handelt es sich um einen Enoether, der in einem (E:Z)-Verhältnis von nahezu 1:1 vorliegt. Das Hauptprodukt **102** entsteht durch Isomerisierung der terminalen Doppelbindung des Eduktes. Bei der Bildung von **103** hingegen muss zunächst die gewünschte Selbstmetathese des Eduktes **77** stattgefunden haben, an die sich dann die Isomerisierung der Doppelbindung angeschlossen haben muss. Bei einem umgekehrten Reaktionsverlauf (zuerst die Isomerisierung mit anschließender Metathesereaktion) würde sich die Kette zwischen den Kohlenhydrateinheiten um eine CH₂-Gruppe (Kreuzmetathesereaktion mit **102**) bzw. zwei CH₂-Gruppen (Selbstmetathesereaktion von **102**) verkürzen und die Verbindungen **104** (eine CH₂-Gruppe kürzer) oder **105** (zwei CH₂-Gruppen kürzer) müssten entstehen (Abb. 34). Die Bildung dieser Verbindung konnte nicht beobachtet werden. Es wird daher vermutet, dass die nach der Isomerisierung der terminalen

Doppelbindung gebildete Verbindung **102** unter diesen Bedingungen keine Metathesereaktion eingeht. Dieses wird darauf zurück geführt, dass der Enolether unter diesen Bedingungen nicht reaktiv genug ist.¹⁰³

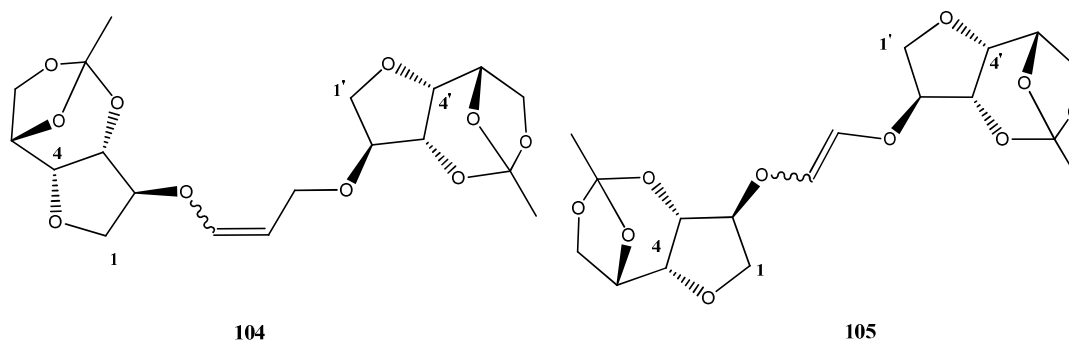
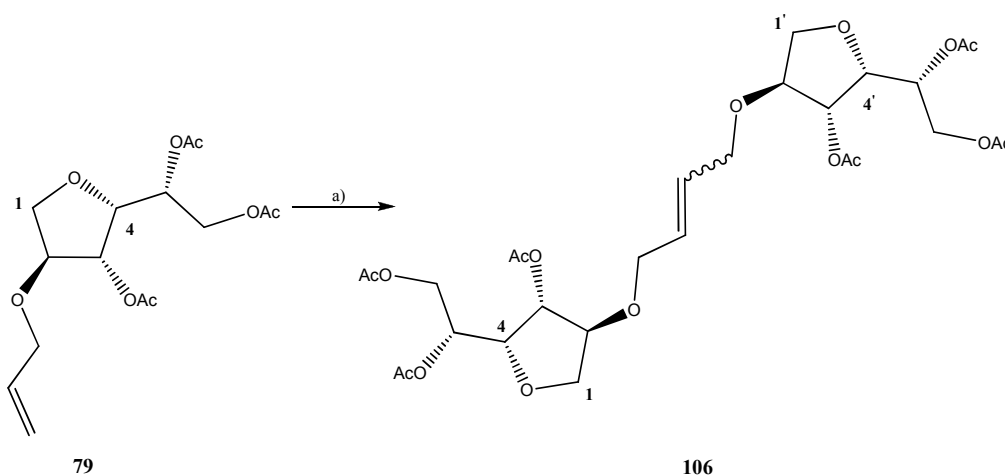


Abb. 34: Mögliche Metathese Produkt mit den Verbindungen **77** und **102** als Monomere.

3.2.3.2. Selbstmetathese von 3,5,6-Tri-O-acetyl-2-O-allyl-1,4-anhydro-D-sorbitol

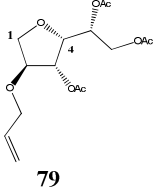
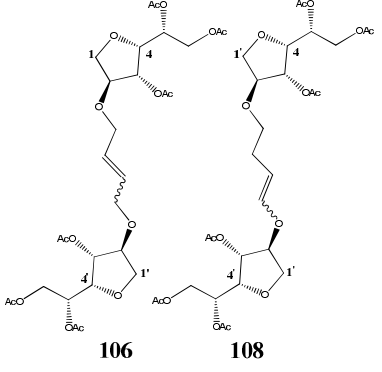
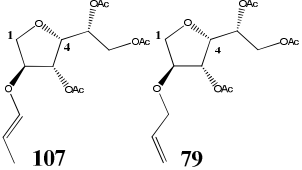
Da nicht ausgeschlossen werden konnte, dass Verbindung **77** zu unreaktiv für die Metathesereaktion ist, wurde der Orthoester als Schutzgruppe durch Acetylschutzgruppen ersetzt. Diese sind mit den während einer Metathesereaktion herrschenden Bedingungen kompatibel.⁸⁴ Die Metathese von Verbindung **79** wurde durchgeführt (Abb. 35, Tab. 4).



a) Kat. **99** oder **100**, DCM, 40 °C, 12 h, Ausbeute siehe Tabelle 4.

Abb. 35: Selbstmetathese von Verbindung **79**.

Tab. 4: Selbstmetathese von Verbindung **79**

Edukt	Katalysator	Isolierte Verbindungen	
 79		 106 108	 107 79
	100 [*] 1 mol%	18% (106) (E:Z) = 6:1	Gemisch 79% 1 : 5
	99 ^{**} 6 mol%	52% (106) (E:Z) = 13:1	- 38%
	100 ^{**} 8 mol%	Gemisch 67% 106:108 0.1:1	Gemisch 28% 1 : 4

* Reaktionsbedingungen 0.3 mmol/ml DCM, RF, 12h; ** Reaktionsbedingungen 0.4 mmol/ml DCM, RF, 12h.

Durch die Selbstmetathese von Verbindung **79** mit 1 mol% Katalysator **100** konnte das gewünschte Homodimer **106** mit 18% Ausbeute dargestellt werden. Neben dem gewünschten Produkt wurde eine weitere Fraktion isoliert. Diese enthielt neben Edukt **79** den Enolether **107**, der wiederum durch Isomerisierung der terminalen Doppelbindung des Edukts entstanden ist. Somit verlief die Selbstmetathese zwar erfolgreich, eine Isomerisierung der Doppelbindung im Edukt wurde ebenfalls beobachtet. Erhöht man die Katalysatorkonzentration auf 6% **99** kann das gewünschte Homodimer mit 52% isoliert und Edukt **79** mit 38% reisoliert werden. Erhöht man die Katalysatorkonzentration auf 8% **100** erhöht sich auch die Gesamtausbeute des Homodimers, allerdings findet sich hauptsächlich isomerisiertes Homodimer **108**. Dieses ist zu 10% mit Verbindung **106** verunreinigt. Außerdem wurden 28% eines Gemisches aus **79** und **107** isoliert. Mit dem Katalysator **100** scheinen sich demnach höhere Ausbeuten erzielen zu lassen, eine Begünstigung der Isomerisierung lag jedoch ebenfalls vor.

Es ist bekannt, dass Rutheniumkomplexe Olefinisomerisierungen katalysieren.¹⁵² Für die RCM wurden bisher sowohl Isomerisierungen vor der Metathese-Reaktion,^{153,154} als auch die umgekehrte Sequenz, Metathesereaktion vor der Isomerisierung, beschrieben.^{155,156} Die

entsprechenden Nebenreaktionen bei Selbstmetathesereaktionen wurde ebenfalls publiziert,¹⁵⁷ und erste gezielte Anwendungen der Isomerisierung wurden entwickelt. Beispielsweise wurde eine Methode zur Isomerisierung von allylischen zu propenylischen Doppelbindungen mit einem modifizierten Grubbs Katalysator der zweiten Generation in Methanol als Lösungsmittel beschrieben.¹⁵⁸ Meistens ist die Isomerisierung allerdings eine unerwünschte Nebenreaktion, da die entstehenden Produkte oft schwer aus dem Produktgemisch entfernt werden können. Es ist bisher noch nicht abschließend geklärt wodurch die Isomerisierungsreaktion hervorgerufen wird. Grubbs beschreibt die Isomerisierung des Metatheseproduktes bei der destillativen Reinigung durch Reste von Abbauprodukten des Rutheniumkatalysators.¹⁵⁹ Weitere Erklärungsansätze gehen davon aus, dass der Katalysator selbst die Isomerisierung katalysiert. Hierbei wurden zwei verschiedene Mechanismen vorgeschlagen: der π -Allyl-Hydridmechanismus und die Hydrometallierung/ β -Hydrid-Eliminierungssequenz. Auf beide Mechanismen soll im Folgenden am Beispiel von Verbindung 77 eingegangen werden.

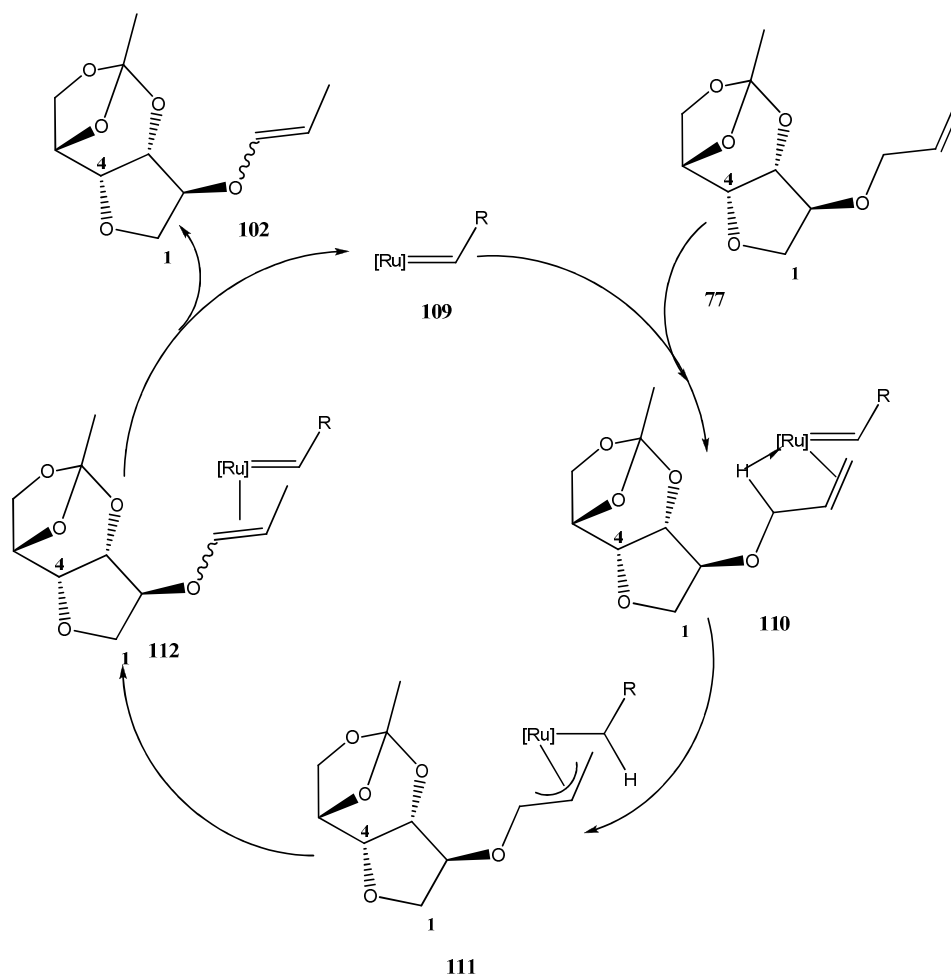


Abb. 36: Der π -Allyl-Hydridmechanismus.

Gemäß des von *Prunet*¹⁶⁰ postulierte π -Allyl-Hydridmechanismus koordiniert das 14-Elektronen-Fragment **109** an das Olefin und bildet einen π -Komplex **110** aus. Anschließend kann ein allylisches Hydrid abstrahiert und auf die Doppelbindung am Ruthenium übertragen werden. Hierbei bildet sich der σ -Alkenyl/ π -Allylkomplex **111** aus. Dieser reagiert weiter zu dem Carben-Komplex **112**, welcher nach Dissoziation vom Ruthenium den Enolether **102** bildet und die katalytisch aktive Spezies **109** zurückbildet.

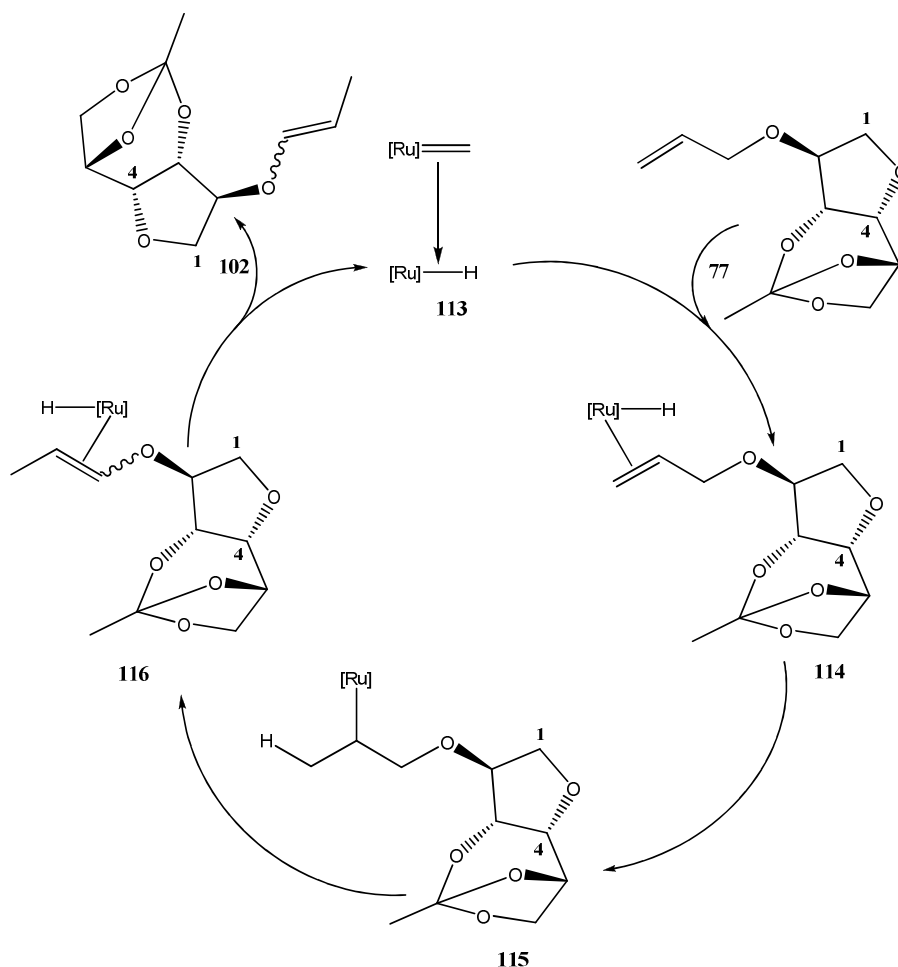


Abb. 37: Die Hydrometallierung/ β -Hydrid-Eliminierungssequenz

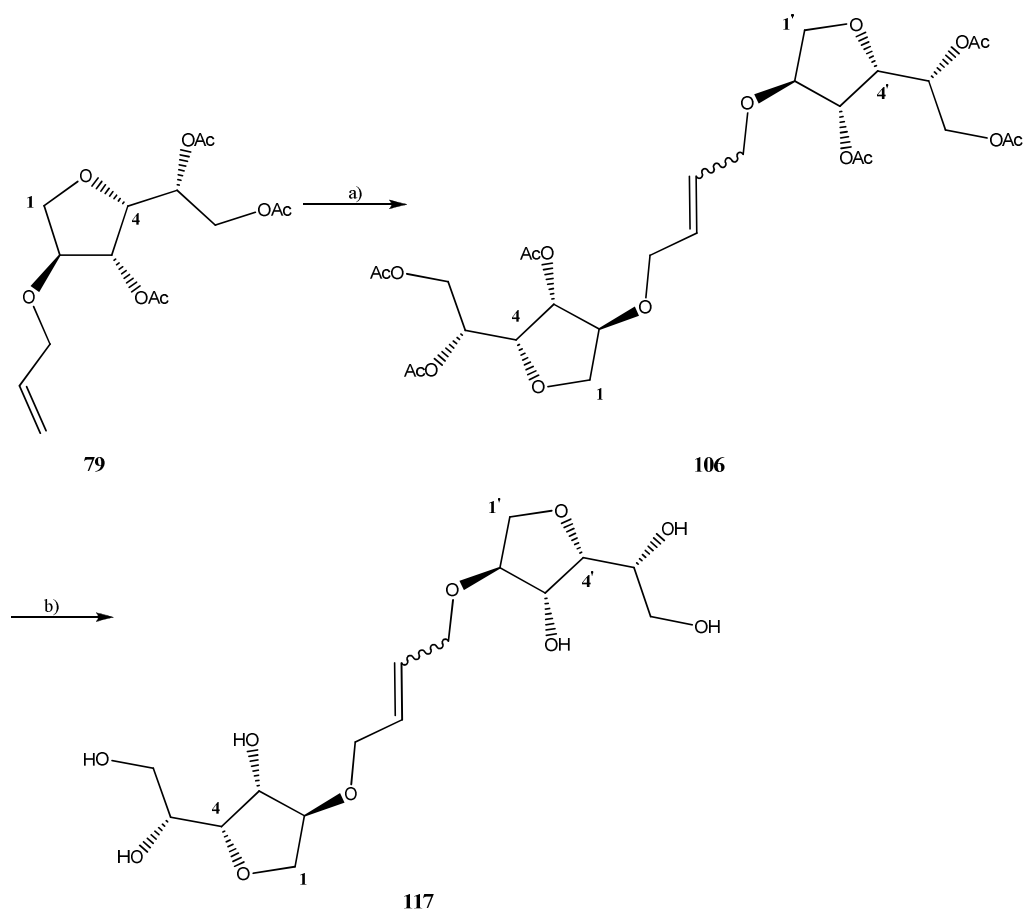
Bei der Hydrometallierung/ β -Hydrid-Eliminierungssequenz wird davon ausgegangen, dass eine koordinativ ungesättigte Rutheniumhydridspezies (**113**) vorliegt (Abb. 37). Diese koordiniert unter Ausbildung eines π -Komplexes **114** an die Doppelbindung und schiebt sich unter Ausbildung des σ -Alkylkomplexes **115** in die Bindung ein (Hydrometallierung). Anschließend führt eine β -Hydrideliminierung zu einem weiteren π -Komplex **116**, welcher unter Freisetzung des Enolethers **102** und Rückbildung der katalytisch aktiven Spezies **113** dissoziiert.¹⁶¹ Rutheniumhydridkomplexe konnten bei der Synthese einiger

Metathesekatalysatoren der zweiten Generation nachgewiesen werden und so als Verunreinigung in die Reaktion gelangen.¹⁶² Alternativ können sie sich unter bestimmten Reaktionsbedingungen durch Zersetzungsreaktionen des Katalysators bilden.¹⁶³

3.2.3.3. Selbstmetathese-Reaktionen von den Verbindungen **79**, **80**, **84** und **88**

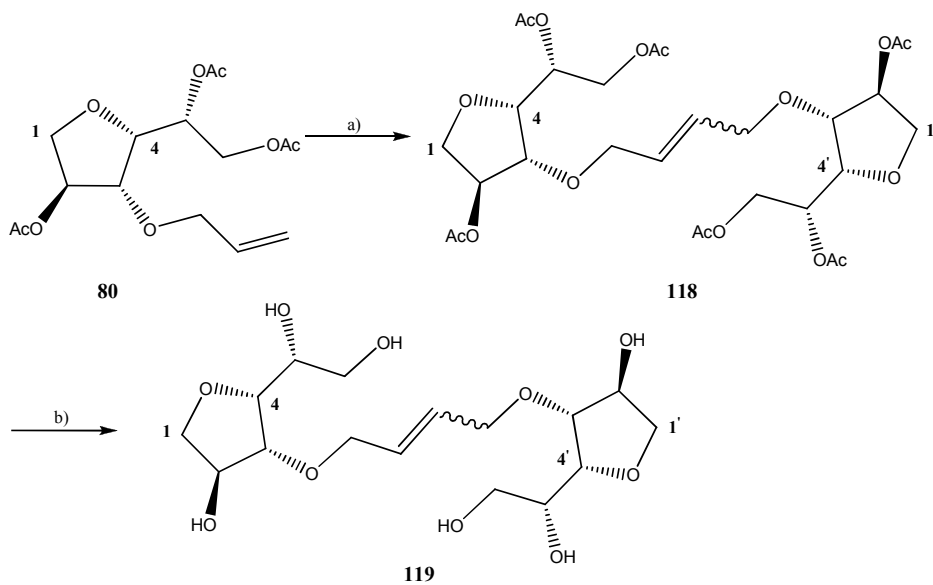
2005 wurde von *Grubbs* berichtet, dass Benzochinone die Isomerisierungsreaktion in den meisten Fällen verhindern können.¹⁶⁴ Daher wurde bei den weiteren Metathesereaktionen *para*-Benzochinon zugesetzt.

Die Verbindungen **79**, **80**, **84** und **88** wurden unter Zusatz von 10 mol% *para*-Benzochinon mit 5-6 mol% Katalysator **100** zu den gewünschten Metatheseprodukten als (E/Z)-Isomerengemische umgesetzt (Abb. 38-41, Tab. 5, 6). Nach der anschließenden säulenchromatographischen Reinigung wiesen die Produkte dunkle Verfärbungen auf. Diese wurde auf Reste des Metathesekatalysators und *para*-Benzochinon zurückgeführt. Da NMR-spektroskopisch lediglich leichte Verunreinigungen vorlagen, wurden die Verbindungen deblockiert und die Verunreinigen durch säulenchromatographische Reinigung über RP-18 als stationäre Phase mit Wasser und einem Methanolgradienten als Eluent entfernt. NMR-spektroskopisch konnten keinerlei Verunreinigungen mehr nachgewiesen werden.



a) Kat. **100**, DCM, *p*-Benzochinon, 40 °C, 10 h, 95%; b) NaOMe, MeOH, RT, 10 h, 97%.

Abb. 38: Selbstmetathese von 3,5,6-Tri-O-acetyl-2-O-allyl-1,4-Anhydro-D-sorbitol (**79**).



a) Kat **100**, *p*-Benzochinon, DCM, 40 °C, 10 h, 85%; b) NaOMe, MeOH, RT, 10 h, 77%.

Abb. 39: Selbstmetathese des 2,5,6-Tri-O-acetyl-3-O-allyl-1,4-anhydro-D-sorbitol (**80**).

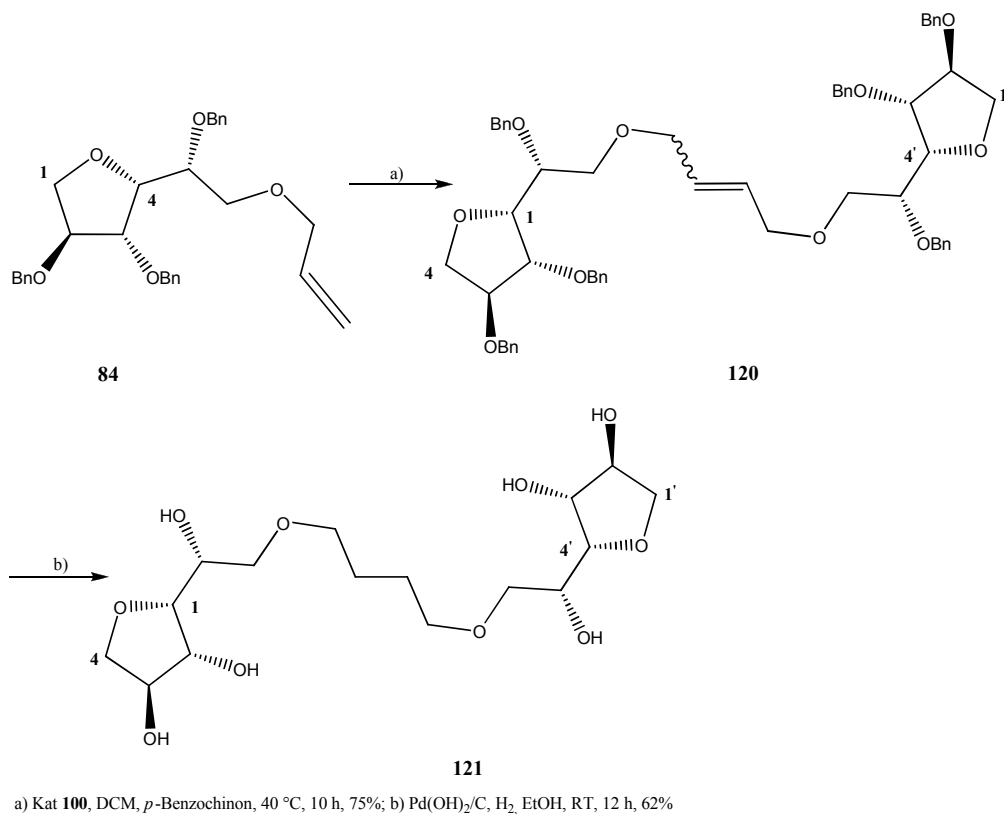


Abb. 40: Selbstmetathese von 1,4-Anhydro-6-O-allyl-2,3,5-tri-O-benzyl-D-sorbitol (**84**).

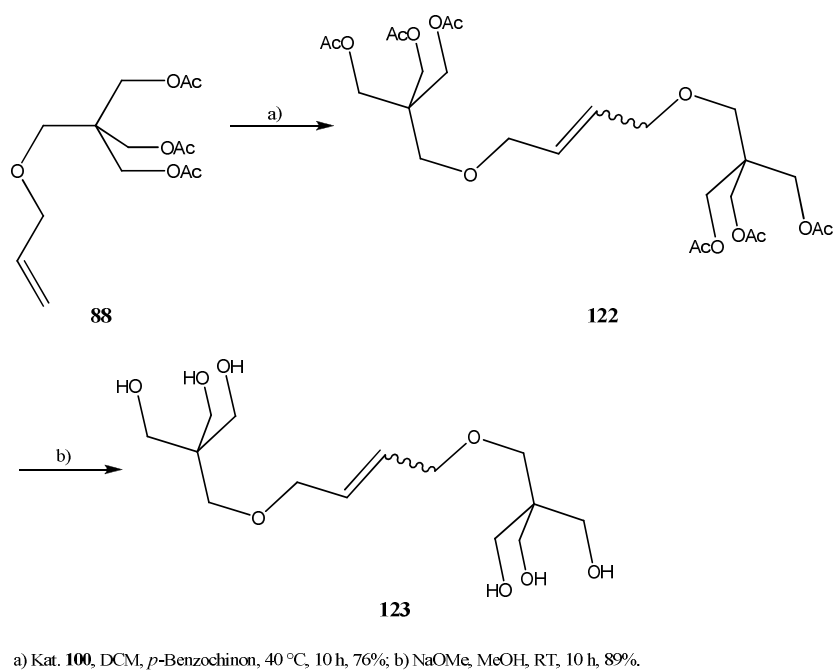
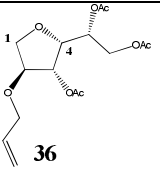
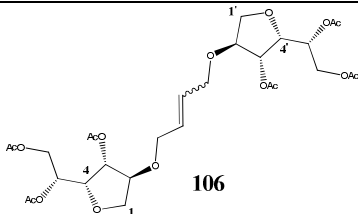
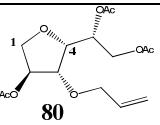
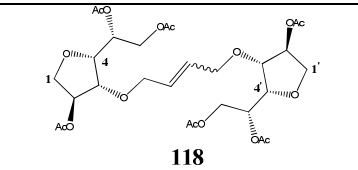
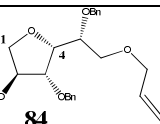
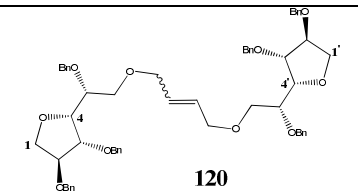
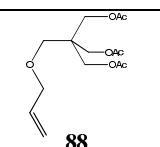
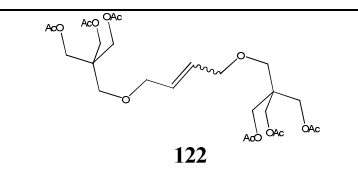
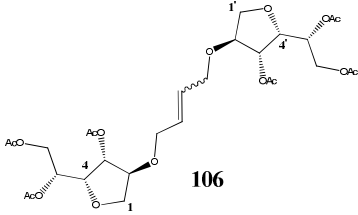
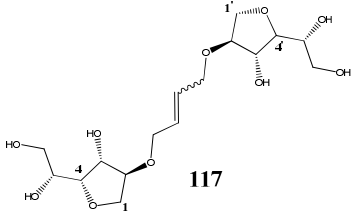
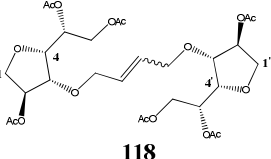
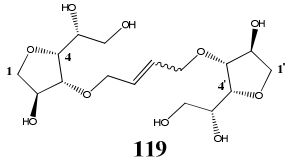
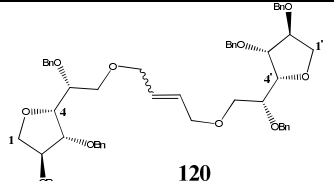
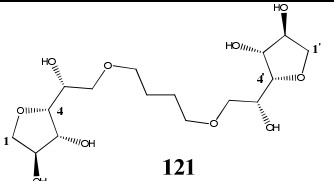
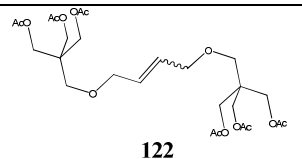
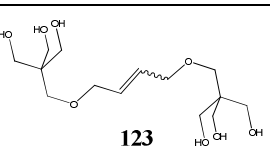


Abb. 41: Selbstmetathese von 7-Acetoxy-6,6-di-acetoxymethyl-4-oxa-1-hepten (**88**).

Tab. 5: Selbstmetathese der Monomere **79**, **80**, **84** und **88**

Edukt	Katalysator	Produkt	Ausbeute Produkt [%] (E/Z)	Ausbeute reisoliertes Edukt [%]
 36	6 mol% 100	 106	95 (9:1)	-
 80	6 mol% 100	 118	85 (14:1)	13
 84	5 mol% 100	 120	75 (16:1)	21
 88	5 mol% 100	 122	76 (12:1)	17

Tab. 6: Deblockierung der Metatheseprodukte.

Edukt	Produkt	Ausbeute [%] (E/Z)
 106	 117	97* (9:1)
 118	 119	77* (14:1)
 120	 121	62***,***
 122	 123	89* (12:1)

*Deacetylierung nach Zémplen;⁷⁴ **De-O-benzilylierung mit Pd(OH)₂/C unter H₂-Atmosphäre;

***Neben dem Produkt wurden ca. 24% eines Gemisches aus monobenzylierten Verbindungen isoliert.

Da die ersten Metatheseversuche mit Verbindung **79** zeigten (s. 3.2.3.2.), dass mit Katalysator **100** höhere Ausbeuten als mit Katalysator **99** erzielt werden können, und ein erster Methatheseversuch unter Zugabe von *para*-Benzochinon mit Katalysator **100** 95% Produkt und kein Edukt lieferte und keine Isomerisierungsprodukte gefunden werden konnten, schien **100** besser für die Reaktion geeignet zu sein. Daher wurden die folgenden Metathesereaktionen nur mit Katalysator **100** durchgeführt. Der Zusatz von 10 mol% *para*-Benzochinon war erfolgreich, in keinem Fall konnte Enolether-Isomere oder Edukt gefunden werden. Die Metathesen verliefen mit guten bis sehr guten Ausbeuten von 75% (**120**), 76% (**122**), 85% (**118**) und 95% (**106**), wobei in fast allen Fällen Edukt (21% (**84**), 17% (**88**) und 13% (**80**)) reisoliert werden konnten. Da es sich bei der Metathesereaktion um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, ist dies nicht ungewöhnlich. Die Deacetylierung nach Zémplen⁷⁴ verlief mit 77% (**119**), 89% (**123**) und 97% (**117**) in guten bis sehr guten Ausbeuten, wobei die Ausbeuteverluste hauptsächlich auf Verunreinigungen im Metatheseprodukt zurückgeführt wurden. Die De-O-benzilylierung verlief lediglich in 62%

Ausbeute. Es konnten jedoch ungefähr 24% eines Gemisches aus verschiedenen monobenzylierten Verbindungen, die teilweise noch die Doppelbindung aufwiesen, isoliert werden. Dementsprechend war die Deblockierung bei Abbruch der Reaktion noch nicht vollständig abgelaufen. Die gewünschten Metatheseprodukte konnten in einer Gesamtausbeute über zwei Stufen von 47% (**121**), 65% (**119**), 68% (**123**) und 92% (**117**) synthetisiert werden.

3.2.3.4. Auswertung der NMR-Spektren der Metatheseprodukte

An dieser Stelle soll kurz auf die Besonderheiten bei der Auswertung der NMR-Spektren für die Metatheseprodukte am Beispiel von Verbindung **106** eingegangen werden.

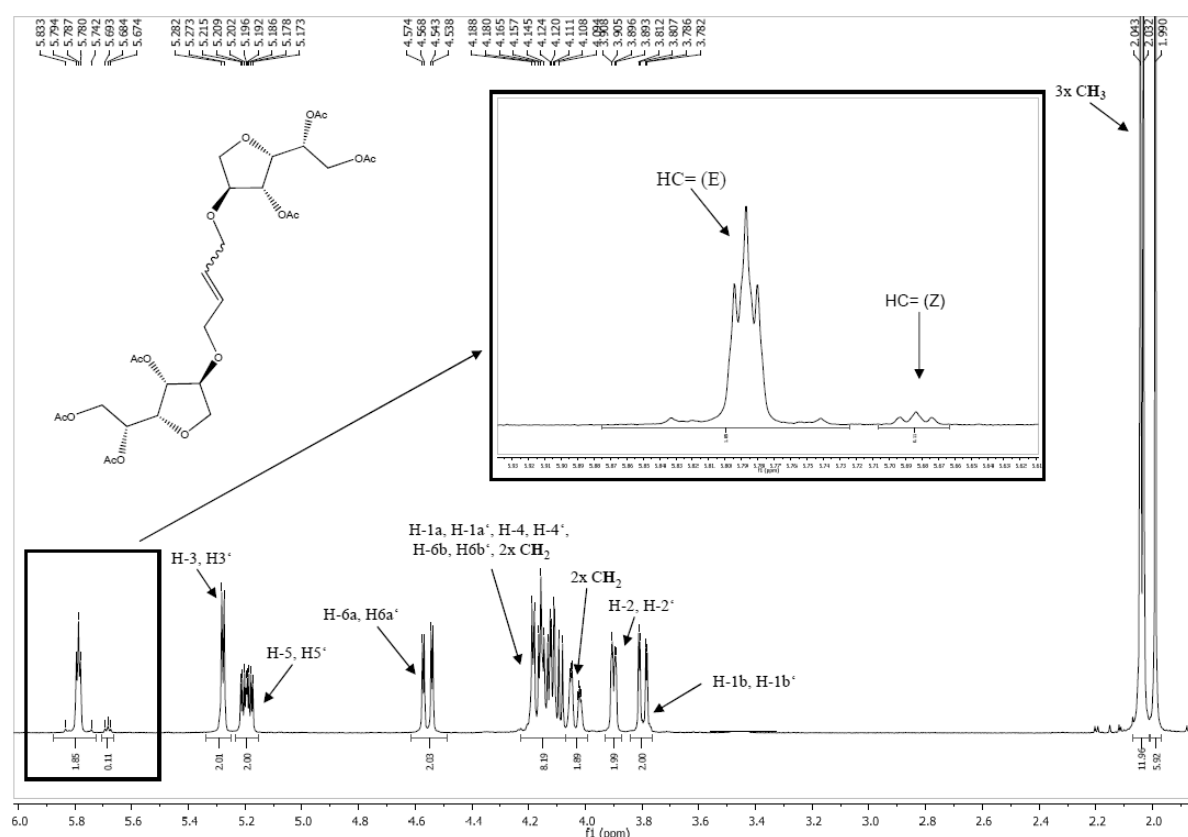


Abb. 42: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **106**.

Die in Abb. 42 und Abb. 43 gezeigten ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von Verbindung **106** zeigen, dass die Metatheseprodukte aufgrund ihrer Symmetrie nur den halben Signalsatz aufweisen. Zudem fällt auf, dass hauptsächlich das (E)-konfigurierte Produkt gebildet wurde. Da die (E)- und (Z)-Isomere nicht voneinander getrennt werden konnten, wurde ihr Verhältnis aus dem ^1H -NMR-Spektrum des Gemisches über die Intensität der Doppelbildungsprotonen zueinander bestimmt. Die Bestimmung der relativen Konfiguration war aufgrund des

sogenannten γ -Effektes möglich. Dieser besagt, dass das zur Doppelbindung α -ständige Kohlenstoffatom im (Z)-Isomer mehr abgeschirmt wird als im (E)-Isomer. Somit ergibt sich die empirische Beziehung $\delta_{\alpha(Z)} < \delta_{\alpha(E)}$.^{145,165} Aufgrund dieser wurde durch das ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung **106** (siehe Abbildung 42) das Signal bei 69.8 ppm dem (E)- und das Signal bei 65.7 ppm dem (Z)-Isomer zugeordnet.

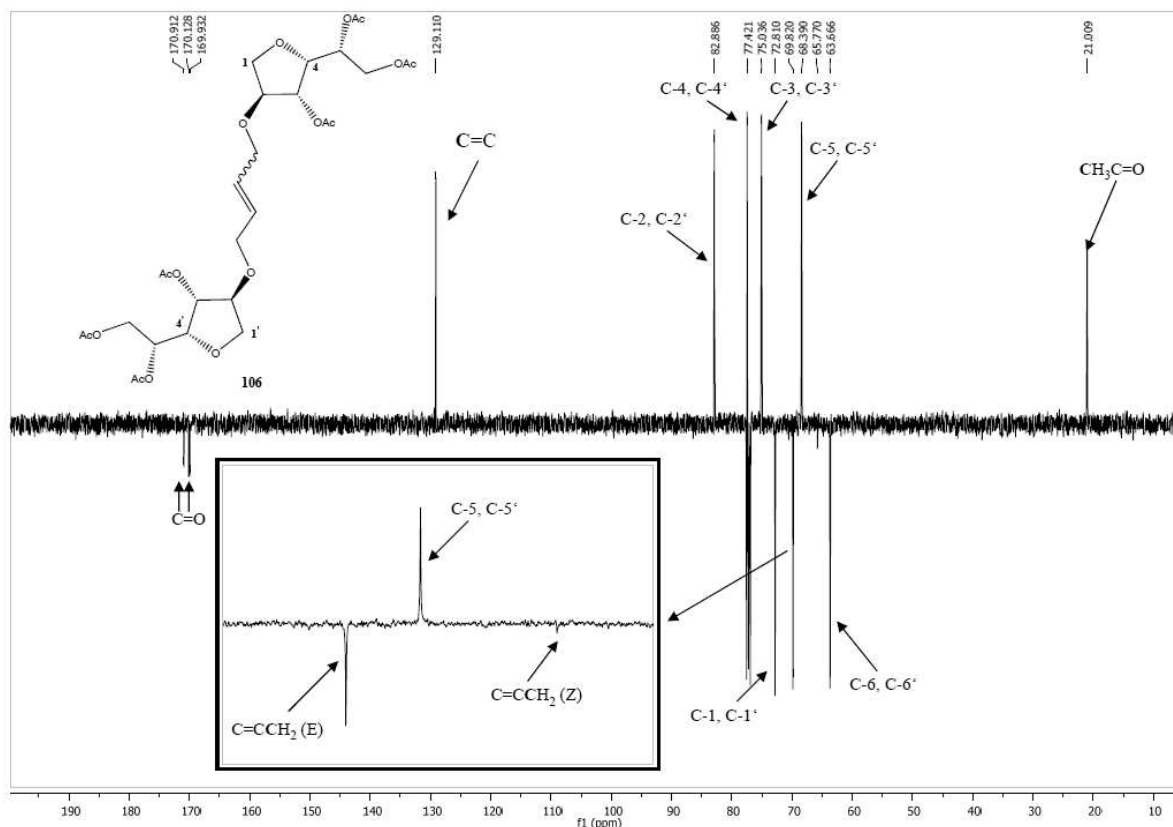


Abb. 43: ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung **106**.

4. Thermogravimetrie

Thermische Analyse ist definiert als eine Gruppe von Techniken mit denen die Eigenschaften einer Substanz in Abhängigkeit von Zeit und/oder Temperatur überwacht werden, während die Probe in einer definierten Umgebung erhitzt, abgekühlt oder bei konstanter Temperatur gehalten wird.¹⁶⁶ Die Thermogravimetrie (TG oder TGA = thermogravimetrische Analyse) ist eine Kernmethode der thermischen Analyse. Mittels TG lässt sich die Änderung der Masse einer Substanz in einer kontrolliert erhitzten oder gekühlten Umgebung in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur bestimmen.¹⁶⁷ Dabei wird einer Probe in einem Ofen kontinuierlich Energie in Form von Wärme zugeführt oder entzogen und die dabei entstehenden Gewichtsveränderungen werden durch eine Waage registriert. Kombiniert man die TG-Technik mit der EGA (Evolved Gas Analysis), können die bei den thermischen Prozessen freiwerdenden Gase simultan detektiert und zusätzliche Informationen gewonnen werden. Diese Kombination kann mittels Kopplung mit Gaschromatographie (GC), Massenspektrometrie (MS) oder per Infrarotspektroskopie (IR) erfolgen.¹⁶⁶

Abb. 44 zeigt eine simultane TG-MS-EGA-Messung von Calciumoxalatmonohydrat.

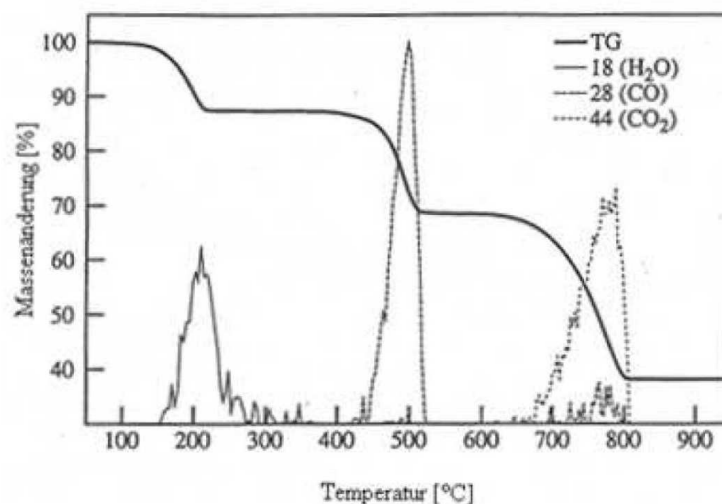


Abb. 44: Simultane TG-MS-EGA-Messung von Calciumoxalatmonohydrat.¹⁶⁶

Anhand der TG-Kurve lässt sich sagen, dass der Zerfall von Calciumoxalatmonohydrat unter Einwirkung von Wärme in drei Stufen erfolgt, zwischen denen jeweils eine Zeit der Gewichtskonstanz liegt. Anhand der MS-EGA-Daten zeigte sich, dass bei jeder Zerfallsstufe hauptsächlich ein Gas freigesetzt wird. Bei der ersten Stufe wird Wasser, bei der zweiten Kohlenmonoxid und bei der dritten hauptsächlich Kohlendioxid und etwas Kohlenmonoxid freigesetzt.

In einer TG-Kurve kann man für jede Zersetzungsstufe drei charakteristische Temperaturen bestimmen. T_i ($i = \text{initial}$) ist die niedrigste Temperatur, bei der eine Gewichtsveränderung beobachtet werden kann, T_f ($f = \text{final}$) ist die Temperatur, bei der der Gesamtgewichtsverlust sein Maximum erreicht. Der T_{MZG} -Wert (MZG = maximale Zersetzungsgeschwindigkeit) gibt an, wann die maximale Zersetzungsgeschwindigkeit erreicht ist. T_i wird manchmal fälschlicherweise als „Zersetzungstemperatur“ bezeichnet. Da diese jedoch von vielen verschiedenen Geräte- und Mess-spezifischen Faktoren abhängt, wurde die treffendere Bezeichnung arbeitstechnische Zerfallstemperatur ($\text{PDT} = \text{procedural decomposition temperature}$) eingeführt.¹⁶⁸

4.1. Thermogravimetrischen Untersuchungen

Mit Hilfe der Thermogravimetrie sollte die Temperaturstabilität, der T_i -, T_f - und der T_{MZG} -Wert der Referenzverbindungen **1** und **2**, sowie der Zielstrukturen **29**, **30**, **32**, **64**, **65**, **66**, **67**, **117**, **119**, **121** und **123** thermogravimetrisch bestimmt werden. Zusätzlich sollten die beim Zerfall entstehenden Gase per MS-EGA detektiert werden. Durch die Untersuchung der Temperaturstabilität sollten erste Rückschlüsse auf die generelle Eignung der Verbindungen für Prozesse bei hohen Temperaturen wie der Alkydharzherstellung gezogen werden.

In Abb. 45 ist die thermogravimetrische Analyse von Verbindung **29** gezeigt. An diesem Beispiel soll die Auswertung der Daten erläutert werden.

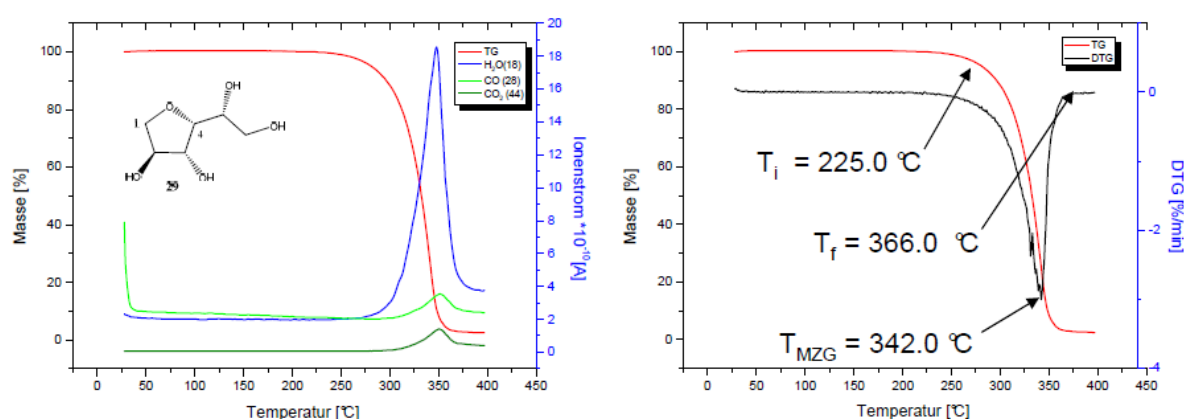


Abb. 45: TG-Kurve, EGA-Kurven und DTG Kurve von Verbindung **29**.

Im linken Bild der Abb. 45 sind die TG-Kurve in rot und die EGA-Kurven von Wasser (blau), Kohlenmonoxid (grün) und Kohlendioxid (olivgrün) gezeigt. Diese entsprechen den erwarteten Produkten der Zersetzungsreaktion von Verbindung **29**. Rechts in der Abb. 45 sind

die TG-Kurve (rot) und die erste Ableitung der TG-Kurve (DTG-Kurve, schwarz) abgebildet. Aus der TG-Kurve ist zu erkennen, dass Verbindung **29** in einer Stufe zerfällt. Zur Bestimmung der T_i -, T_f - und T_{MZG} -Werte wurde die DTG-Kurve ausgewertet. Der T_i -Wert ist der Punkt, an dem die DTG-Kurve beginnt ihre Steigung zu verändern. Zusätzliche Anhaltspunkte zur Bestimmung von T_i können auch die EGA-Kurven liefern, da mit Beginn der Zersetzung Zersetzungsprodukte frei werden und somit ein Anstieg der entsprechenden EGA-Kurven beobachtet wird. Der T_f -Wert ist an dem Punkt der TG-Kurve zu finden, an dem sich die Steigung nicht mehr ändert, die DTG-Kurve ist an dieser Stelle konstant. Der T_{MZG} -Wert ist am Minimum der DTG-Kurve erreicht und der Wert ist am Peak der Kurve abzulesen. Gibt es mehrere Peaks so ist der T_{MZG} -Wert beim größten Minimum der DTG-Kurve abzulesen. Bei Verbindung **29** liegt der T_i -Wert laut der DTG-Kurve bei 225 °C, ab dieser Temperatur steigen die EGA-Kurven ebenfalls an. T_f liegt bei 366 °C und T_{MZG} bei 342 °C. In den folgenden Abbildungen sind die TG-, DTG- und EGA-Kurven der Verbindungen **1**, **2**, **30**, **32**, **64**, **65**, **66**, **67**, **117**, **119**, **121** und **123** gezeigt. Die T_i -, T_{MZG} - und T_f -Werte sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

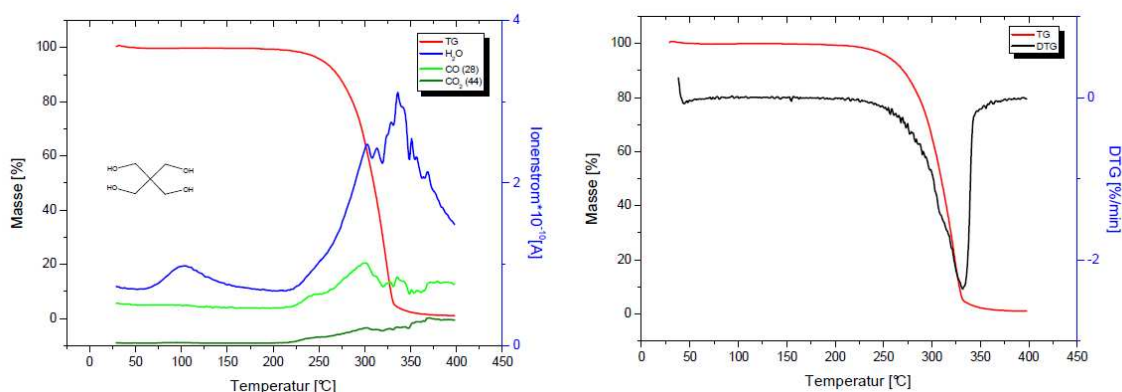


Abb. 46: TG-, EGA und DTG-Kurven von Referenzsubstanz **1**.

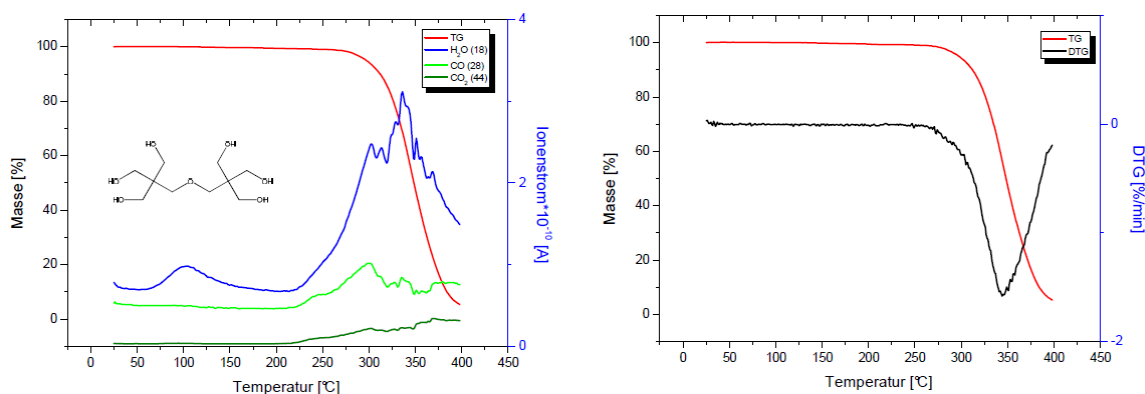


Abb. 47: TG-, EGA und DTG-Kurven von Referenzsubstanz **2**.

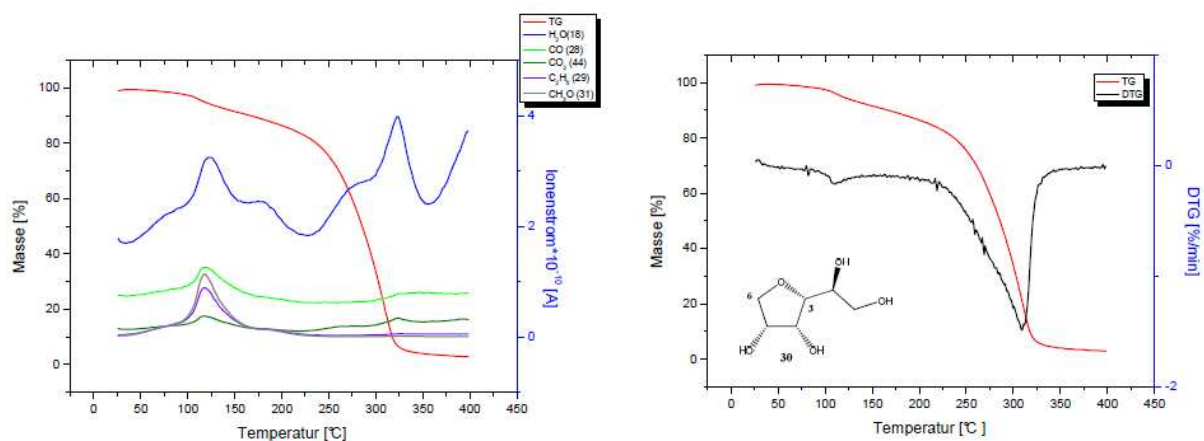


Abb. 48: TG-, EGA und DTG-Kurven von Verbindung 30.

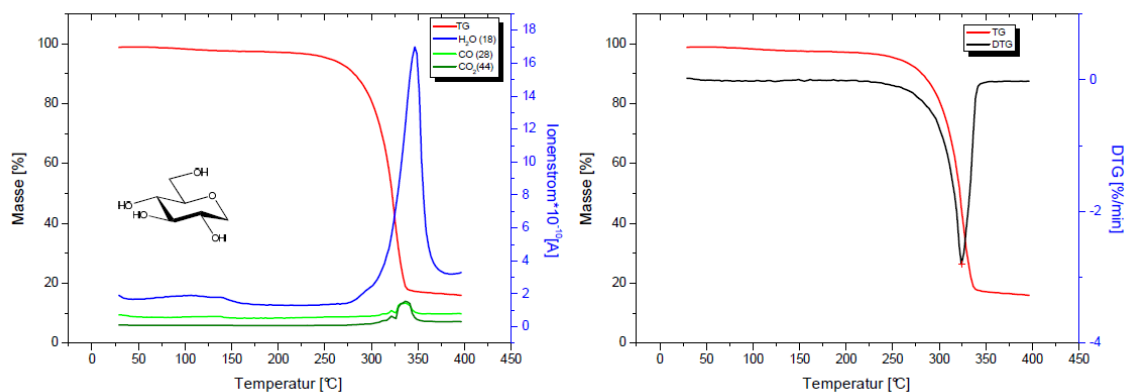


Abb. 49: TG-, EGA und DTG-Kurven von Verbindung 32.

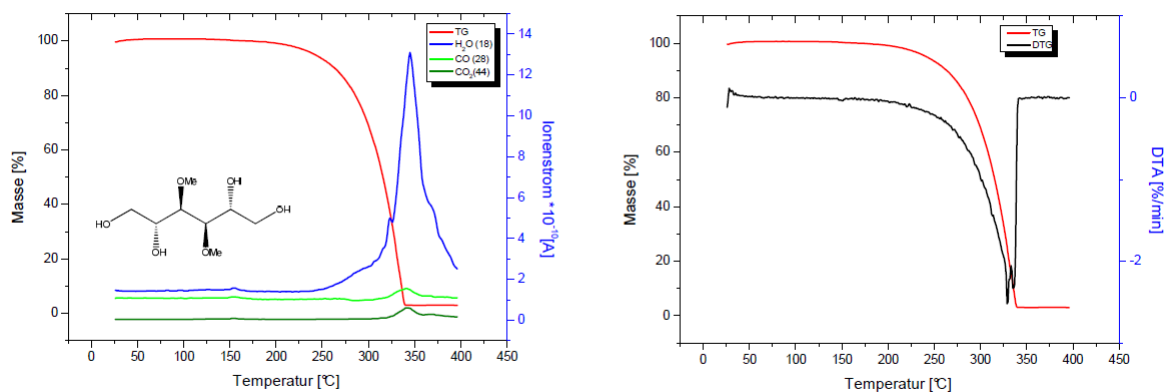


Abb. 50: TG-, EGA und DTG-Kurven von Verbindung 64.

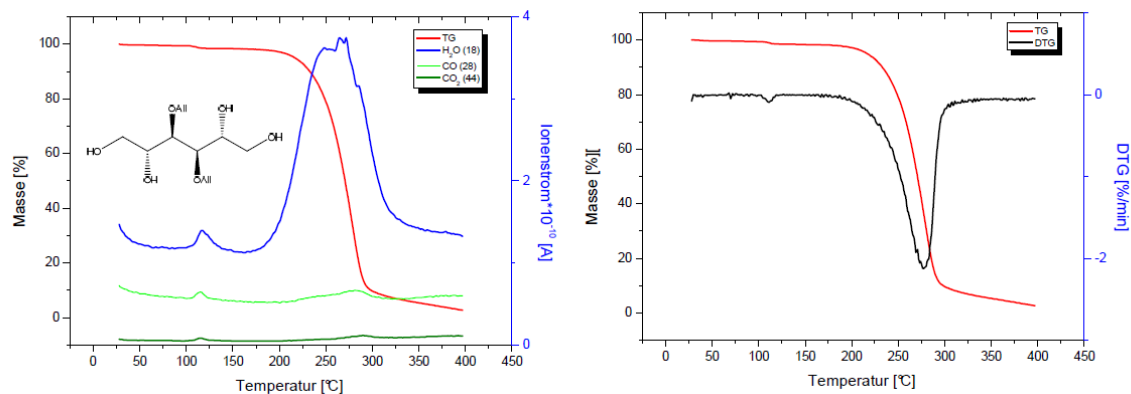


Abb. 51: TG-, EGA und DTG-Kurven von Verbindung 65.

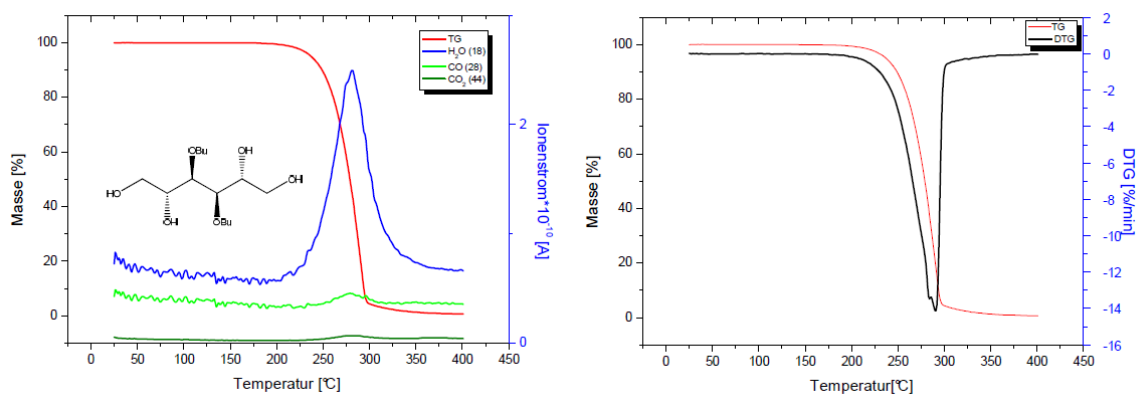


Abb. 52: TG-, EGA und DTG-Kurven von Verbindung 66.

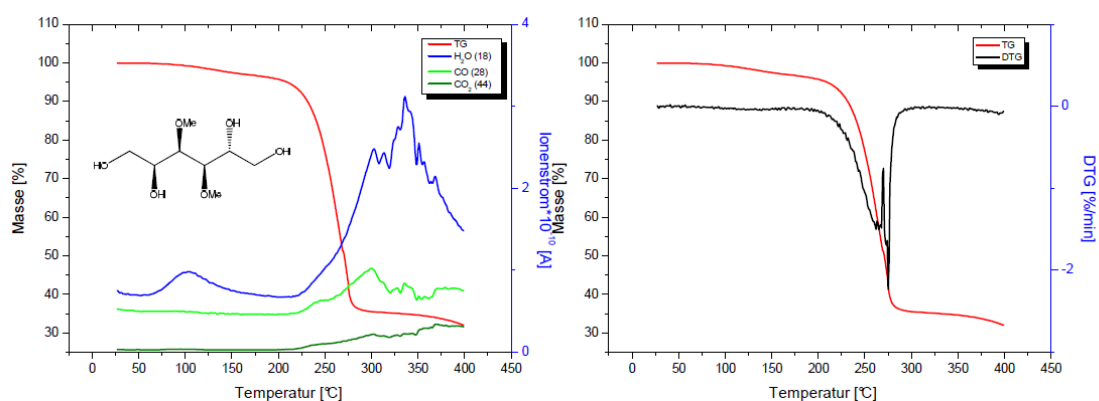


Abb. 53: TG-, EGA und DTG-Kurven von Verbindung 67.

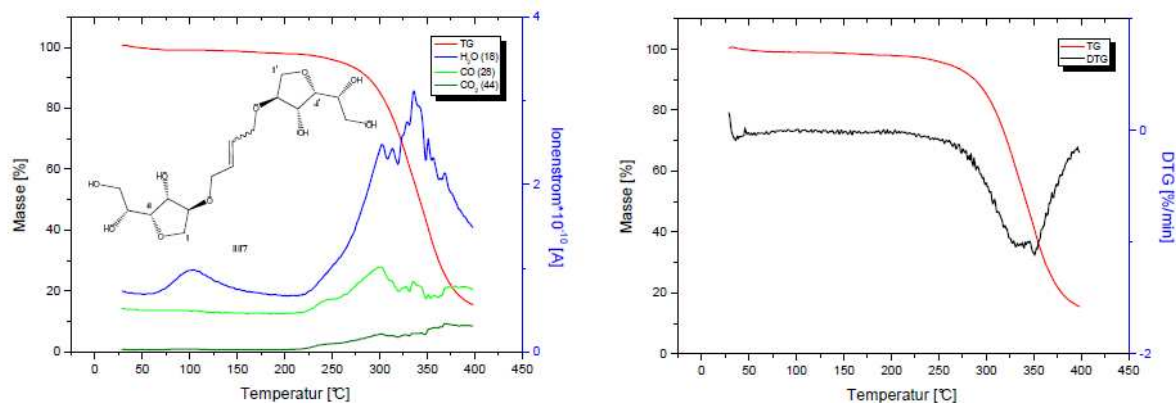


Abb. 54: TG-, EGA und DTG-Kurven von Verbindung 117.

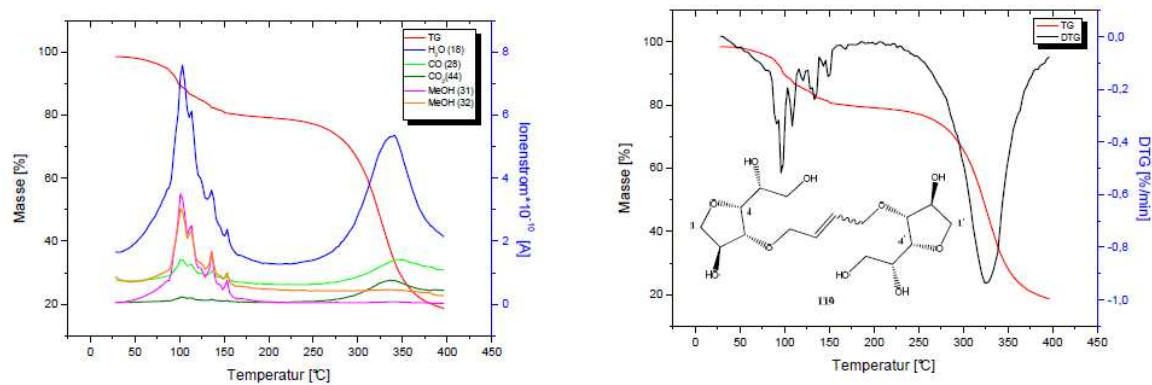


Abb. 55: TG-, EGA und DTG-Kurven von Verbindung 119.

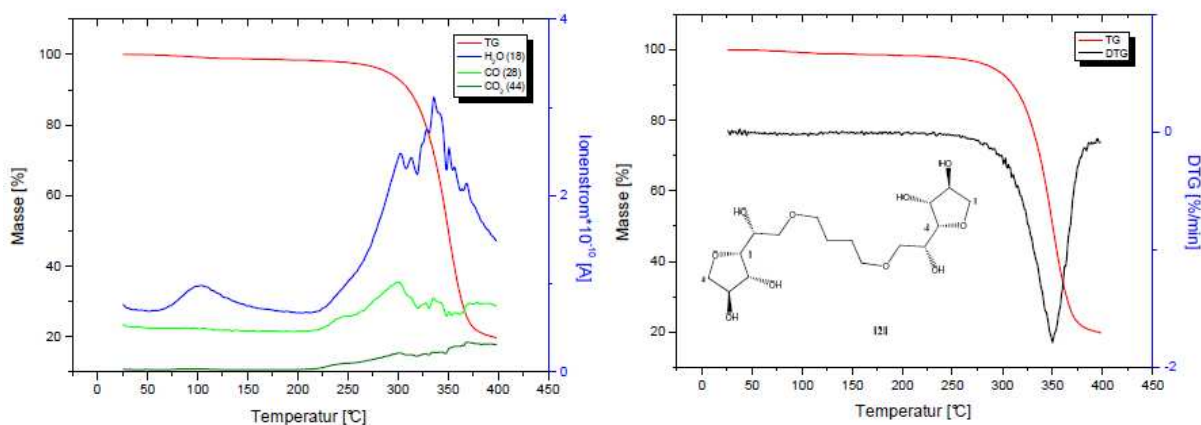


Abb. 56: TG-, EGA und DTG-Kurven von Verbindung 121.

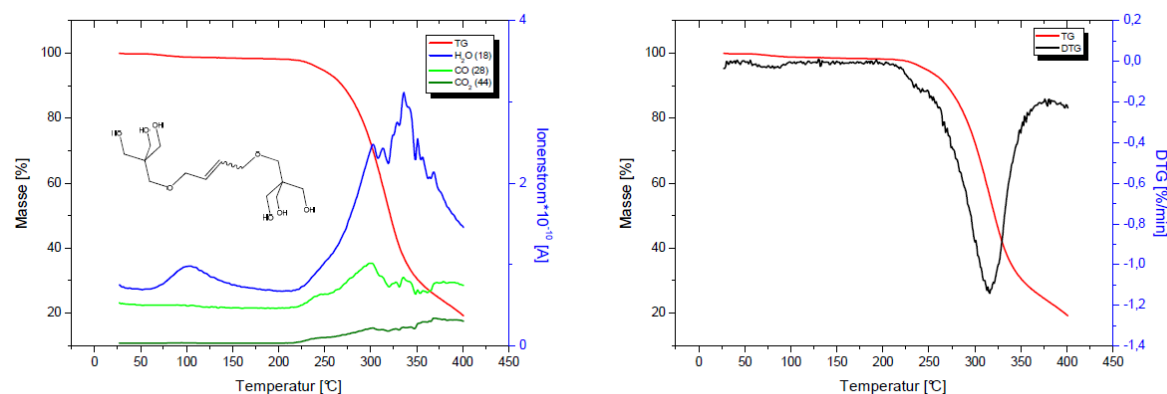

 Abb. 57: TG-, EGA und DTG-Kurven von Verbindung **123**.

 Tabelle 7: T_i -, T_{MZG} - und T_f -Werte

Verbindung	T_i [°C]	T_{MZG} [°C]	T_f [°C]
1	225.0	332.0	370.0
29	225.0	342.0	366.0
30	(105.0), 229.0	309.0	343.9
32	236.5	324.0	350.0
64	224.0	329.0	341.0
65	195.0	275.0	*
66	194.0	290.9	352.0
67	208.0	275.0	301.0
2	243.0	344.0	*
117	220.0	350.9	*
119	(103.0), 228.5	323.5	*
121	236.0	350.0	*
123	221.0	316.0	*

*Kein Wert, da T_f am Ende der Messung noch nicht erreicht war.

Für Pentaerythrit (**1**) wird ein Zersetzungsbereich von 225-370 °C gefunden. Das Maximum der Zersetzungsgeschwindigkeit liegt bei 332 °C. Die Anhydroverbindung **29** hat den gleichen Bereich. Die Verbindung **32** weist höhere T_i -Werte auf, allerdings ist der T_f -Wert in beiden Fällen kleiner, und somit weisen beide Verbindungen einen kleineren Zersetzungsbereich auf. Der T_{MZG} -Wert ist bei **29** allerdings höher als bei **1**, die Substanz scheint sich also am Anfang langsamer zu zersetzen, der T_{MZG} -Wert von **32** ist geringfügig

kleiner als der von **1**. Demzufolge sollten beide Verbindungen als Pentaerythritanaloga geeignet sein.

Bei einem Blick auf die TG-Kurve von Verbindung **30** scheint diese nicht geeignet zu sein, da sie schon früh anfängt Masse zu verlieren. Auch die DTG-Kurve weist zwei Minima auf. Daraus ergeben sich die beiden T_i -Werte von 105 und 229 °C. Zieht man allerdings die EGA-Daten zu Rate, fallen für den Verlauf des ersten Minimums der DTG-Kurve mit 29 und 31 zwei weitere Massenzahlen auf. Diese werden Ethanol zugeordnet, da dieses das letzte Lösungsmittel der Substanz war. Da es sich bei dem Produkt um einen sehr zähflüssigen Sirup handelte, wird vermutet, dass ab 105 °C das im Sirup enthaltene Restethanol freigesetzt wurde und dadurch die erste Massenabnahme zustande kommt. Diese Vermutung wird von den DTG- und EGA-Kurven untermauert. Der zweite T_i -Wert liegt bei 229.0 °C und damit höher als der von **1**. Der T_{MZG} - und der T_f -Wert sind kleiner als die von **1**, trotzdem sollte Verbindung **30** als Analogon geeignet sein.

Die offenkettigen potentiellen Analoga liegen in allen drei Werten unter denen von **1**, wobei Verbindung **64** die geringsten Abweichungen aufweist. Der Zersetzungsbereich von Verbindung **65** ist am größten, da hier die Zersetzung bei 400 °C noch nicht abgeschlossen war. Prinzipiell sollten alle vier Verbindungen als Analoga geeignet sein, allerdings sollte der Temperaturbereich der Reaktion umsichtig gewählt werden, so dass bei der Herstellung von Alkydharzen je nach Monomer eine Polykondensationstemperatur von 190 °C (**65**, **66**) oder 200 °C (**67**) nicht überschritten wird. **64** sollte sich analog zu **1** verhalten.

Dipentaerythrit (**2**) weist einen T_i - von 243 °C, einen T_f - von über 400 °C und einen T_{MZG} -Wert von 344 °C auf. Die synthetisierten Polyole weisen alle einen T_f -Wert oberhalb 400 °C auf. Die T_i -Werte liegen unter dem von **2**, wobei **117** um 23 °C niedrigeren Wert die größte Abweichung zeigt. Alle Werte sind jedoch über oder bei 220 °C. Die T_{MZG} -Werte der Verbindungen **119** (um 22.5 °C kleiner) und **123** (um 28 °C kleiner) liegen unter dem von **2**, die Verbindungen haben sich demnach am Anfang schneller zersetzt als **2**. Die T_{MZG} -Werte von **117** und **121** liegen geringfügig höher als die von **2**, die Zersetzung ist bei diesen beiden Verbindungen demnach langsamer verlaufen.

Auf Verbindung **119** soll hier noch mal näher eingegangen werden. Die DTG-Kurve weist zwei Minima auf und die TG-Kurve verzeichnet einen deutlichen Masseverlust bis 150 °C. Hierfür ergibt sich ein T_i von 103 °C. Die EGA zeigt in diesem Bereich einen deutlichen Wasserpeak, und die Massezahlen 31 und 32 sind klar zu sehen. Diese werden Methanol zugeordnet. **119** ist eine stark hygroskopische Substanz und konnte nur gelöst in Methanol in den Messtiegel überführt werden. Die EGA-Daten sprechen dafür, dass ab 103 °C das

restliche Methanol und Wasser aus der Probe entfernt wurden und sich dadurch der erste Massenverlust erklärt. Der zweite T_i -Wert von 228.5 °C entspricht den anderen Verbindungen. Somit sollten alle potentiellen Dipentaanaloga als solche geeignet sein.

5. Alkydharz

Es wurde angestrebt, Pentaerythrit als Monomer in einem Alkydharz zu substituieren. Da bei den Verbindungen **29** und **30** die Gefahr besteht, dass sie im sauren Milieu durch einen weiteren intramolekularen Ringschluss teilweise Dianhydroderivate bilden können, wurden diese nicht in Betracht gezogen. Weiter stand eine größere Menge an Monomer zur Verfügung, daher wurde beschlossen, eines der offenkettigen Mannitolderivate **64**, **65** oder **66** zu benutzen. Laut T_i -Wert ist die Verbindung **64** ist ehesten geeignet.

Als Modellsystem wurde eine aus einem Lehrbuch von *Poth* stammende Vorschrift benutzt.³⁶ Bei dieser werden Pentaerythrit/Phthalsäureanhydrid/Fettsäure im Verhältnis 1:1:1.7 eingesetzt und bis zu einer Säurezahl von 10 mg_{KOH}/g_{Probe} polykondensiert. Analog hierzu wurde Verbindung **64** mit einem Äquivalent Phthalsäureanhydrid und 1.7 Äquivalenten Ölsäure umgesetzt und sollte bis zu einer Säurezahl von 10 mg_{KOH}/g_{Probe} polykondensiert werden.

Die Säurezahl gibt die Menge an Milligramm Kaliumhydroxid an, die zur Neutralisation von einem Gramm Substanz benötigt werden, und ist ein Maß für den Gehalt an freien Säuregruppen in der Probe. Sie wurde titrimetrisch mit 0.1 molarer ethanolischer Kaliumhydroxidlösung bestimmt und berechnet sich nach folgender Formel:¹⁶⁹

$$SZ = \frac{V_{KOH} * t * c_{KOH} * M_{KOH}}{m_{Probe}} \quad (Gl. 2)$$

mit V_{KOH} = Verbrauch an Titrierlösung, t = Titer der Titrierlösung, c_{KOH} = Konzentration der Titrierlösung, M_{KOH} = molare Masse von KOH und m_{Probe} = Einwaage der Probe

Die Titrierlösung ist nicht Titer-stabil, daher wurde der Titer täglich mit Oxalsäure als Ursubstantz ermittelt.

Der Verlauf der Polykondensation mit dem Mannitolderivat **64** ist in Abbildung graphisch dargestellt. Hierbei ist die Säurezahl gegen die Reaktionszeit aufgetragen.

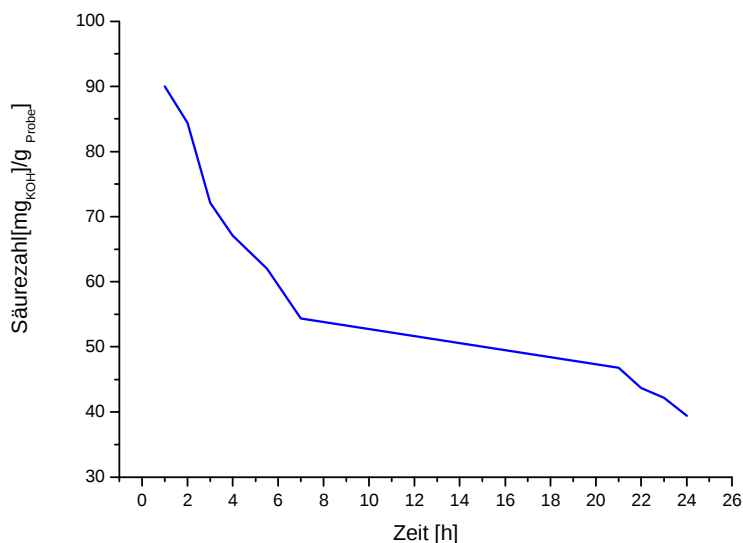


Abb. 58: Polykondensationsversuch mit Verbindung **64**/Phthalsäureanhydrid/Ölsäure = 1:1:1.7.

Da es sich bei der eingesetzten Verbindung **64** um ein kohlenhydratbasiertes Monomer handelte, sollte die Kondensation zunächst bei geringeren Temperaturen vorgenommen werden. Daher wurde mit Toluol als Schleppmittel bei 150-170 °C vorkondensiert. Hierbei wurde eine Säurezahl von 39.4 mg_{KOH}/g_{Probe} erreicht. Anschließend sollte das Schleppmittel gewechselt werden und bei höheren Temperaturen polykondensiert werden. Hierbei fiel auf, dass sich ein farbloser Feststoff im Wasserabscheider abgesetzt hatte. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass es sich hierbei um Phthalsäureanhydrid und Verbindung **64** handelte. Es wird daher vermutet, dass das Mannitolderivat **64** sublimieren könnte. Dieser Verdacht sollte experimentell überprüft werden. Hierfür wurde eine Probe von **64** langsam auf 200 °C erhitzt. Im oberen Teil des Kolbens und in einem aufgesetzten Steigrohr konnte knapp nach dem Schmelzen der Probe die Bildung von farblosen Nadeln beobachtet werden, die NMR-spektroskopisch untersucht wurden. Sie konnten zweifelsfrei als **64** identifiziert werden. Somit neigt Verbindung **64** zur Sublimation und ist unter diesen Bedingungen für die Alkydharzsynthese nicht geeignet.

65 und **66** haben ähnliche T_f -Werte. Da die Gesamtausbeute von **65** besser ist und die Verbindung aufgrund ihrer beiden Allylgruppen interessanter zu sein scheint, da diese eventuell zur oxidativen Härtung beitragen können, wurde der Kondensationsversuch mit Verbindung **65** wiederholt.

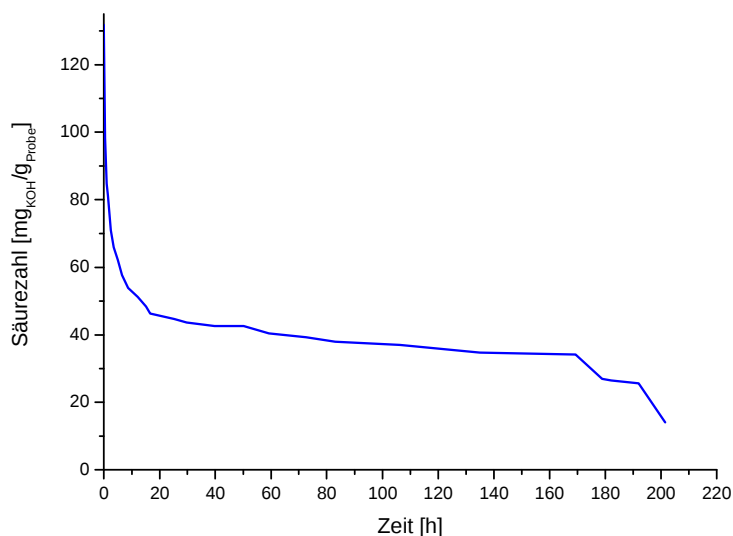


Abb. 59: Polykondensation mit Verbindung 65/Phthalsäureanhydrid/Ölsäure = 1:1:1.7.

Es wurde mit Toluol als Schleppmittel bei 150-170 °C 7 Tage bis zu einer Säurezahl von 34.7 mg_{KOH}/g_{Probe} vorkondensiert. Anschließend wurde das Schleppmittel gewechselt und 22 h bei 180-190 °C mit Xylol polykondensiert. Hierbei konnte eine Säurezahl von 25.6 mg_{KOH}/g_{Probe} erreicht werden. Um den Rückfluss innerhalb der Apparatur zu verbessern wurde anschließend 9.5 h unter leichtem Unterdruck weitergearbeitet und so eine Säurezahl von 14 mg_{KOH}/g_{Probe} erreicht. Wieder wurde ein farbloser Feststoff im Wasserabscheider bemerkt. Die Auswertung der NMR-Spektren zeigte, dass es sich hierbei lediglich um Phthalsäureanhydrid handelte. Die Reaktion wurde an diesem Punkt abgebrochen und das erhaltene Produkt per GPC analysiert. Hierfür wurde zunächst eine kleine Probe des Harzes gefällt um eventuell noch vorhandene Monomere zu entfernen. Anschließend wurde die Probe per GPC vermessen.

Einem Polymer kann man im Gegensatz zu niedermolekularen Verbindungen keine exakte Molmasse zuordnen, da in einer Polymerisationsreaktion die Länge der gebildeten Ketten nur von statistischen Eigenschaften abhängen. Daher werden Polymere durch die Massenverteilung und die entsprechenden mittleren Molmassen charakterisiert. Die zahlenmittlere Molmasse $\overline{M}_n$ berechnet sich wie folgt:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (\text{Gl. 3})$$

mit N_i = Zahl der Moleküle einer Spezies i , M_i = Molmasse der Spezies i

Sie gibt an, welche Molmasse unter Berücksichtigung der Anzahl der vorhandenen Moleküle einer Molmasse am häufigsten gebildet wurde.

Die gewichtsmittlere Molmasse $\overline{M}_w$ berechnet sich wie folgt:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (\text{Gl. 4})$$

und gibt an welche Molmasse unter Einbeziehung aller entstandenen Molmassen, aber nicht aller entstandenen Teilchen, im Mittel entstanden ist.¹⁷⁰

In Abb. 60 ist das GPC-Chromatogramm des Produktes vom Polykondensationsversuch mit Verbindung **65** gezeigt.

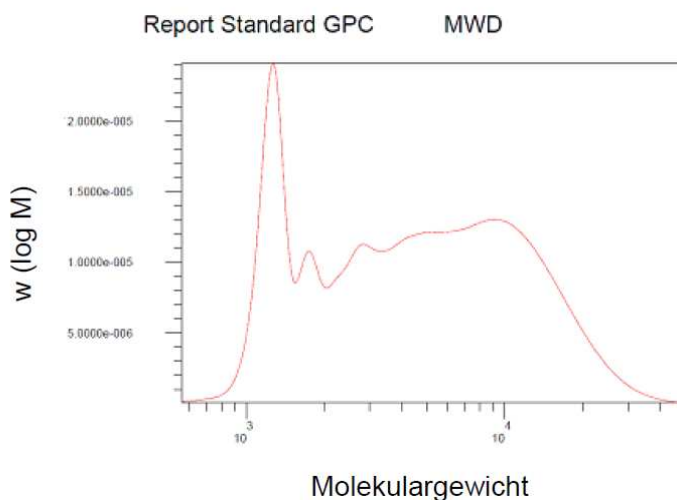


Abb. 60: GPC-Chromatogramm des Polykondensats mit Verbindung **65**.

Per GPC konnten für die Polykondensation mit dem Mannitolderivat **65** für $\overline{M}_n = 2882$, $\overline{M}_w = 6407$ und $\overline{M}_p = 1271$ ermittelt werden. $\overline{M}_p$ ist der höchste Peak des Chromatogramms. Dieser breite Peak wird vermutlich durch verschiedene kleinere Oligomere aus fünf bis sieben Monomereinheiten gebildet. Im Vergleich zu der benutzten

Modellrezeptur, die einen $\overline{M}_n = 5611$ aufweist, ist der ermittelte $\overline{M}_n = 2882$ um den Faktor 2 kleiner. Hierbei muss allerdings berücksichtigt werden, dass zur Berechnung von $\overline{M}_n$ alle entstandenen Moleküle, also auch die mengenmäßig am häufigsten vorkommenden bei $\overline{M}_p$, berücksichtigt werden. Da der Wert für M_p relativ gering ist, fällt $\overline{M}_n$ dementsprechend kleiner aus. An dem Wert von $\overline{M}_w = 6407$ ist zu erkennen, dass durchaus höhermolekulare Verbindungen entstanden sind. Zudem wurden Massen bis in Molekulargewichte $> 10^4$ detektiert.

Die niedrigen Werte für $\overline{M}_p$, $\overline{M}_n$ und $\overline{M}_w$ werden darauf zurückgeführt, dass viel Phthalsäureanhydrid aus dem Reaktionsgemisch in den Wasserabscheider sublimiert ist und so nicht für die Kondensationsreaktion zur Verfügung stand. Dadurch konnten nur kürzere lineare Ketten aufgebaut werden. Durch den geringeren Anteil von Phthalsäureanhydrid innerhalb der Oligomerketten könnte auch die Quervernetzung beeinträchtigt worden sein, so dass sich weniger Polymere mit größerer Molmasse aufbauen konnten.

Insgesamt lässt sich feststellen, dass die Reaktion mit dem Mannitolderivat **65** als Pentaerythritanalogon optimiert werden muss. Allerdings konnte durch diesen Polykondensationsversuch gezeigt werden, dass sich Verbindung **65** als Polyolkomponente in das Harz eingebauen lässt und somit Pentaerythrit durch das Mannitolderivat **65** substituiert werden könnte.

6. Zusammenfassung

Als Pentarythrit-Analoga wurden verschiedene jeweils vier frei Hydroxygruppen tragende Verbindungen synthetisiert. Die Literatur-beschriebenen Synthesen von 1,4- und 1,5-Anhydrosorbitol konnten in ähnlichen Ausbeuten reproduziert werden. Die für das 3,6-Anhydrosorbitol beschriebene HF-Synthesevariante konnte nicht nachgearbeitet werden. Daher wurde eine alternative Syntheseroute entwickelt, die das 3,6-Anhydroderivat ausgehend von Glucose in fünf Stufen mit 15% Gesamtausbeute zugänglich machte. Die literaturbekannten blockierten Mannitolderivate 3,4-Di-O-methyl-D-mannitol bzw. 3,4-Di-O-allyl-D-mannitol konnten jeweils über drei Stufen mit 55% bzw. 61% Gesamtausbeute ohne säulenchromatographische Reinigung im 150 g-Maßstab hergestellt werden. Das 3,4-Di-O-butyl-D-mannitol konnte analog mit 36% Gesamtausbeute hergestellt werden. 3,4-Di-O-methyl-D-sorbitol wurde mit einer abweichenden Syntheseroute in 29% Gesamtausbeute über acht Stufen zugänglich gemacht. Hierfür wurde für die Vorstufe 3,4-Di-O-methyl-D-glucopyranose eine alternative Syntheseroute entwickelt, die trotz dreier zusätzlicher Stufen mit 31% Gesamtausbeute effektiver ist als die literaturbekannte Synthese mit 25% Gesamtausbeute.

Die Dipentaerythritanaloga sollten alle durch eine Homodimerisierung durch Metathese hergestellt werden. Dafür sollte 1,4-Anhydro-D-sorbitol mit einer Allylgruppe versehen und dimerisiert werden. Die entwickelten Syntheserouten machten das an Position 2 allylierte Anhydroderivat **79** in vier Stufen mit einer Gesamtausbeute von 68%, das an Position 3 allylierte Derivat **80** in acht Stufen mit 29% Gesamtausbeute und das an Position 6 allylierte Anhydroderivat **84** in vier Stufen mit 65% Gesamtausbeute zugänglich. Das literaturbekannte monoallylierte und peracetylierte Pentaerythriderivat **88** wurde ebenfalls dargestellt. Durch eine alternative Syntheseroute konnte die gewünschte Verbindung über drei Stufen mit 75% Ausbeute gewonnen werden und der literaturbekannte Weg (eine Stufe, 11% Ausbeute) deutlich verbessert werden. Die Homodimerisierung mittels Metathese verlief erfolgreich und die Dipentaerythrit-Analoga wurden über zwei Stufen in guten bis sehr guten Gesamtausbeuten von 47% (**121**), 65% (**119**), 68% (**123**) und 92% (**117**) erhalten.

Alle syntetisierten potentiellen Pentaerythrit- und Dipentaerythrit-Analoga sowie Pentaerythrit und Dipentaerythrit als Referenzsubstanzen wurden thermogravimetrisch untersucht und die T_i , T_f und T_{MZG} -Werte bestimmt. Durch den Vergleich der thermogravimetrisch ermittelten Werte wurden alle potentiellen Dipentaerythrit-Analoga als hinreichend thermostabil und somit geeignet befunden. Unter Beachtung gewisser

Temperaturgrenzen von 190 °C für 3,4-Di-O-allyl-D-mannitol sowie 3,4-Di-O-butyl-D-mannitol und 200 °C für 3,4-Di-O-methyl-D-sorbitol erwiesen sich alle potentiellen Pentaerythrit-Analoga für die Alkydharzsynthese als hinreichend thermostabil. Es wurde allerdings beobachtet, dass 3,4-Di-O-methyl-D-mannitol knapp oberhalb des Schmelzpunktes sublimiert und daher nur eingeschränkt für Reaktionen bei hohen Temperaturen geeignet ist. Abschließend konnte gezeigt werden, dass 3,4-Di-O-allyl-D-mannitol bei einer Polykondensationsreaktion in das entstehende Alkyd-Produkt eingebaut wird und sich somit als Pentaerythrit-Analogon eignet.

7. Summary

Different compounds, each comprising four free hydroxyl groups, were synthesised as potential analogues of pentaerythritol. Both 1,4- and 1,5-anhydro-sorbitols were synthesised according to literature procedures. Since 3,6-anhydrosorbitol could not be obtained employing the reported method an alternative synthesis starting from glucose was developed. Thus the desired compound could be obtained in 15% yield via five steps. 3,4-Di-*O*-methyl-D-mannitol and 3,4-di-*O*-allyl-D-mannitol were synthesised following known procedures via three steps in 55% and 61% overall yield, respectively. The synthesis was conducted on a 150 g scale without need for column chromatography. The 3,4-di-*O*-butyl-derivative was obtained in a similar way in 36% overall yield. 3,4-Di-*O*-methyl-D-sorbitol was synthesised by an alternative way over eight steps in 29% overall yield. Another route was chosen for the synthesis of 3,4-di-*O*-methyl-D-glucopyranose. The desired compound was obtained in an improved overall yield (31%) compared to the literature protocol (25%), despite three additional steps.

Dipentaerythritol analogues should be accessible by means of self-metathesis reactions of appropriate precursors. Therefore, various unsaturated 1,4-anhydrosorbitol derivatives were synthesised by introducing an allyl ether function. The 2-*O*-allyl anhydroalditole **79** was obtained via four steps in an overall yield of 68%, whereas the 3-*O*-allyl derivative was obtained in 29% overall yield via eight steps. The 6-*O*-allylether compound was obtained via four steps in an overall yield of 65%. The triacetylated mono-allyl pentaerythritol derivative was prepared by a method differing from the one described in the literature (11%, one step) and could thus be obtained in a considerably higher yield (75%, three steps).

The desired unprotected homodimers were obtained by self-metathesis and deblocking in moderate to very good yields (47% **121**, 65% **119**, 68% **123**, 92% **117**).

The synthesised potential pentaerythritol and dipentaerythritol analogues as well as pentaerythritol and dipentaerythritol were examined by thermogravimetric analysis and the T_i -, T_f - and T_{MZG} -values determined. Comparison of the values obtained from carbohydrate derived analogues and those obtained from the reference compounds revealed that all dipentaerythritol analogues could compete with the reference in terms of thermal stability. The pentaerythritol analogues are supposed to possess sufficient stability below a thermal barrier of 190 °C for the 3,4-di-*O*-allyl- and the 3,4-di-*O*-butyl-D-mannitol as well as 200 °C for the 3,4-di-*O*-methyl-D-sorbitol. Interestingly, 3,4-di-*O*-methyl-D-mannitol was observed to start sublimation when reaching its melting temperature.

The efficiency of 3,4-di-*O*-allyl-D-mannitol to be incorporated into the product during the course of a polycondensation reaction could be demonstrated on a preliminary lab scale synthesis of an alkyd analogue.

8. Experimenteller Teil

8.1. Allgemeine Methoden

Reaktionsdurchführung

Reaktionen mit luftempfindlichen Reagenzien wurden unter Argon oder Stickstoff und unter Ausschluß von Feuchtigkeit mittels Schlenck-Technik in absoluten Lösungsmitteln durchgeführt. Diese wurden unter der entsprechenden Qualitätsbezeichnung von den Firmen Sigma-Aldrich oder Fluka bezogen. Produkte aus Reaktionen im wässrigen Medium wurden anschließend an einer Christ Alpha 1-4 LD lyophilisiert.

Chromatographie

Alle Reaktionen wurden dünnschichtchromatographisch auf mit Kieselgel 60 beschichteten Aluminiumfolien mit Fluoreszenzindikator der Firmen Merck (0.2 mm Schichtdicke, F₂₅₄) oder Macherey-Nagel (0.2 mm Schichtdicke, F₂₅₄) verfolgt. Die Detektion erfolgte durch UV-Licht (254 nm), soweit in diesem Bereich absorbierende Gruppen vorhanden waren, sowie durch 10%iger ethanolische Schwefelsäure und anschließende Wärmebehandlung.

Die säulenchromatographische Reinigung bzw. Trennung der Produkte erfolgte an Kieselgel 60 der Firmen Acros (230-400 mesh ASTM, 35-70 µm, 60 Å), Fluka (230-400 mesh ASTM, 40-63 µm, 60 Å) und Merck (230-400 mesh ASTM, 40-63 µm, 60 Å) sowie an LiChroprep RP-18 der Firma Merck (40-63 µm) in den jeweils angegebenen Lösungsmitteln.

Polarimetrie

Die Bestimmung der optischen Drehwerte erfolgte an einem Krüss Optronic P8000 Polarimeter bei einer Wellenlänge von 589 nm und Raumtemperatur.

Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Apotec[®] Schmelzpunktbestimmer ermittelt und sind unkorrigiert.

NMR-Spektroskopie

Die ¹H-, ¹³C- und 2D-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 ^{13}C) aufgenommen. Die Spektren wurden auf das Lösungsmittelsignal des jeweiligen deuterierten Lösungsmittels kalibriert.¹⁷¹

Die genaue Zuordnung der Signale erfolgte mit Hilfe von H,H-COSY, HSQC und HMBC-Spektren.

Massenspektrometrie

MALDI-TOF-Massenspektren wurden mit einem Bruker Biflex III (positive reflector mode, N_2 -Laser, 337 nm) mit 2,5-Dihydroxybenzoesäure als Matrix gemessen

ESI-MS wurde an einem ThermoQuest MAT 95XL Massenspektrometer der Firma Finnigan oder einem Agilent-6224-TOF ESI/MS aufgenommen.

FAB-MS wurden an einem VG 70S-250F Massenspektrometer der Firma VG Analytical (Xenon FAB-Kanone, Matrix: *m*-Nitrobenzylalkohol) gemessen.

Thermogravimetrie

Die Thermogravimetrieexperimente wurden mit einem Netzsch STA 449F3 in einem Temperaturbereich zwischen 25-400 °C und einer Heizrate von 5 K/min unter Argon (Durchflußrate 50 mL/min) durchgeführt.

Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)

Die GPC wurde an einem Gerät von Varian mit einem RI-Detektor von Shodex und THF als Laufmittel gemessen. Die Auswertung der Daten erfolgte mit der Software NTeQGPC von der HS GmbH.

8.2. Allgemeine Arbeitsvorschriften

AAV 1 Tritylierung

Das Edukt wurde in absolutem *N,N*-Dimethylformamid (15 mL/g) gelöst. 2.5 Äquivalente Triethylamin, eine Spatelspitze Dimethylaminopyridin und 1.3 Äquivalente Triphenylmethylchlorid wurden hinzugefügt. Es wurde bei Raumtemperatur gerührt, bis dünnschichtchromatographisch kein Edukt mehr detektiert werden konnte. Anschließend wurde die Suspension in Eiswasser gegeben und mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wurde dreimal mit gesättigter Ammoniumchloridlösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem

Druck entfernt. Der Rückstand wurde an Kieselgel mit den angegebenen Lösungsmitteln gereinigt.

AAV 2 Benzoylierung/*para*-Methoxybenzoylierung

Die Reaktion wurde unter Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt.

Die zu schützende Verbindung wurde in absolutem Pyridin (15 mL/g) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Es wurden 1.25 Äquivalente/OH-Gruppe an Benzoylchlorid/*para*-Methoxybenzoylchlorid tropfenweise zugegeben. Die Lösung wurde langsam auf Raumtemperatur gebracht und über Nacht gerührt. Anschließend wurde Eis zugegeben und mit Chloroform extrahiert. Die organische Phase wurde fünfmal mit kalter 1 molarer Schwefelsäure, dreimal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und abschließend mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Abschließend wurde filtriert und unter reduziertem Druck das Lösungsmittel entfernt. Es wurde an Kieselgel mit den angegebenen Lösungsmitteln gereinigt.

AAV 3 Detritylierung

Die tritylierte Verbindung wurde in Essigsäure (20 mL/g) gelöst und 10% Wasser wurden hinzugegeben. Die Lösung wurde bei 60 °C gerührt bis mittels DC-Kontrolle kein Edukt mehr detektiert werden konnte. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und der Rückstand an Kieselgel mit den angegebenen Lösungsmitteln gereinigt.

AAV 4 Tosylierung

Die Reaktion wurde unter Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt.

Die zu tosylierende Verbindung wurde in absolutem Dichlormethan (25 mL/g) gelöst und zwei Äquivalente 1,4-Diazabicyclo-2,2,2-oktan wurden hinzugegeben. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und 1.5 Äquivalente *p*-Toluolsulfonsäurechlorid wurden portionsweise zugegeben. Die Suspension wurde eine Stunde bei 0 °C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur gebracht. Es wurde bei Raumtemperatur gerührt bis mittels DC-Kontrolle kein Edukt mehr detektiert werden konnte. Die Suspension wurde filtriert und der Niederschlag mit Dichlormethan gewaschen. Das Filtrat wurde zweimal mit 2 N Salzsäure, einmal mit 5 %iger Natriumhydrogencarbonatlösung und abschließend mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und der Rückstand an Kieselgel mit den angegebenen Lösungsmitteln gereinigt.

AAV 5 Deblockieren mit Amberlite IR 120 H⁺

Die zu deblockierende Substanz wurde in Methanol:Wasser 5:1 oder Ethanol:Wasser 5:1 gelöst (10 mL/g)) und mit etwa zehn Gewichtsprozenten Amberlite IR 120 H⁺ versetzt. Die Suspension wurde bei 60 °C gerührt bis mittels DC-Kontrolle kein Edukt mehr detektiert wurde. Anschließend wurde filtriert, der Ionenaustauscher mit Alkohol und Wasser gewaschen und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde wie angegeben weiter gereinigt.

AAV 6 Methylierung/Allylierung mit Natriumhydrid als Base

Die Reaktion wurde unter Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt.

Die zu alkylierende Verbindung wurde in absolutem *N,N*-Dimethylformamid (20 mL/g) gelöst und auf 0 °C gekühlt. 1.5 Äquivalente/OH-Gruppe an Natriumhydrid als Suspension in Paraffin wurden portionsweise zugegeben und 30 Minuten bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde die Lösung auf Raumtemperatur gebracht und gerührt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war. Anschließend wurde wieder auf 0 °C gekühlt und 1.5 Äquivalente/OH-Gruppe an Methyljodid/Allylbromid wurden tropfenweise zugegeben. Die Lösung wurde langsam auf Raumtemperatur gebracht und gerührt, bis mittels DC-Kontrolle kein Edukt mehr detektiert werden konnte. Anschließend wurde Methanol zugegeben und 30 Minuten gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und der Rückstand in Diethylether aufgenommen. Es wurde mit gesättigter Natriumchloridlösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Abschließend wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und der Rückstand an Kieselgel mit den angegebenen Lösungsmitteln gereinigt.

AAV 7 Selbstmetathesereaktion

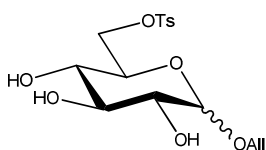
Die Reaktion wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Es wurde eine 0.5 mM Lösung des Eduktes in absolutem entgastem Dichlormethan hergestellt. 10 mol% *para*-Benzochinon und 5 mol% Katalysator **100** wurden hinzugefügt und die Lösung wurde 10 Stunden bei 40 °C gerührt. Anschließend wurde säulenchromatographisch an Kieselgel mit den angegebenen Lösungsmitteln gereinigt.

8.3. Spezielle Arbeitsvorschriften

Die literaturbekannten Verbindungen **29**,⁵⁰ **32**,⁵¹ **33**,⁵³ **34**,⁵³ **36**,⁵⁵ **60**,⁷⁵ **61**,⁷⁴ **62**,⁷⁴ **69**,⁸⁰ **70**,⁸¹ **71**,⁸² **72**,⁷³ **78**,⁵⁰ **89**⁸⁸ und **90**⁸⁹ wurden entsprechend der Literatur dargestellt.

Die literaturbekannten Verbindungen **30**, **39**, **46**, **47**, **48**, **64**, **65**, **67**, **68** und **88** wurden abweichend von der Literatur wie im Folgenden beschrieben hergestellt.

Allyl-6-O-tosyl- α/β -D-glucopyranosid (**35**)

Summenformel: C₁₆H₂₂O₈S

M = 374.41 g/mol

leicht gelber Sirup

R_f = 0.37 (EE:MeOH 10:1)

Ausbeute: 45% (2.125 g, 5.676 mmol)

2.777 g (12.61 mmol) Allyl- α/β -D-glucopyranosid (**33**) wurden in 25 mL absolutem Pyridin gelöst und die Lösung auf -20 °C gekühlt. 2.783 g (14.60 mmol) *para*-Toluolsulfonsäurechlorid wurden in 10 mL absolutem Pyridin gelöst und langsam hinzugegeben. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur gebracht und 12 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und mehrfach mit Toluol coevaporiert. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch in Ethylacetat:Methanol 10:1 gereinigt. Es wurden 2.125 g (5.676 mmol, 45%) eines α/β -Gemisches im Verhältnis 2:1 als leicht gelblicher Sirup erhalten. Zur Erleichterung der Interpretation der Spektren wurden 10 mg von **35** in Pyridin:Essigsäureanhydrid 2:1 peracetyliert. Die NMR-spektroskopische Auswertung erfolgte nur für das peracetylierte α -Anomer.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):

δ [ppm]: 7.75 (d, 2H, 2x H-*o*Ts), 7.32 (d, 2H, 2x H-*m*Ts), 5.86-5.74 (m, 1H, -CH₂CH=), 5.43 (dd~vt, 1H, H-3), 5.28-5.27 (m, 1H, -CH=CH₂), 5.24-5.17 (m, 1H, -CH=CH₂), 4.98 (d, 1H, H-1), 4.92-4.90 (m, 1H, H-4), 4.75 (dd, 1H, H-2), 4.12-3.96 (m, 4H, H-5, H6a, H-6b, -CH₂CH=), 3.95-3.89 (m, 1H, CH₂CH=), 2.43 (s, 3H, CH₃Ts), 2.02 (s, 3H, CH₃), 1.96 (s, 3H, CH₃), 1.95 (s, 3H, CH₃).

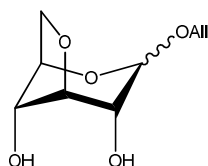
$^3J_{1,2} = 3.7$, $^3J_{2,3} = 10.3$, $^3J_{3,4} = 10.1$, $^3J_{\text{oTs, mTs}} = 8.2$ Hz.

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100 MHz):

δ [ppm]: 170.3 ($\text{C}_{\text{quartär}}$, $\text{C}=\text{O}$), 169.7 ($\text{C}_{\text{quartär}}$, $\text{C}=\text{O}$), 143.0 ($\text{C}_{\text{quartär}}$, CH_3CTs), 133.4 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 130.0 ($\text{C}_{\text{arom.}}$, $\text{C}-m\text{Ts}$), 128.4 ($\text{C}_{\text{arom.}}$, $\text{C}-o\text{Ts}$), 118.4 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 94.8 (C-1), 71.3 (C-2), 70.2 (C-3), 69.0 (C-4), 68.0 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 67.9 (C-6), 67.4 (C-5), 21.0, 20.8, 20.7 ($\text{TsCH}_3/\text{O}=\text{CCH}_3$).

MALDI-TOF (DHB): m/z 396.8 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 412.8 $[\text{M}+\text{K}]^+$.

Allyl-3,6-anhydro- α/β -D-glucopyranosid (37)



Summenformel: $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_5$

$M = 202.20$ g/mol

gelbes Öl

$R_f = 0.69$ (EE:MeOH 10:1)

Ausbeute: 83% (0.919 g, 4.55 mmol)

2.045 g (5.462 mmol) **35** wurden in 40 mL Ethanol gelöst und mit 2 mL 2N Natronlauge versetzt. Die Lösung wurde bei 60 °C für 4 Stunden gerührt. Anschließend wurde mit Essigsäure neutralisiert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in heißem Aceton gelöst und die unlöslichen Bestandteile abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch in Chloroform:Methanol 99:1 gereinigt. Es wurden 0.919 g (4.55 mmol, 83%) eines α/β -Gemisches im Verhältnis 2:1 als gelbes Öl erhalten. Die NMR-spektroskopische Auswertung erfolgte nur für das α -Anomer.

^1H -NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 400 MHz):

δ [ppm]: 5.98-5.88 (m, 1H, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$), 5.61 (d, 1H, OH-4), 5.37 (d, 1H, OH-2), 5.32 (ddd, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.17 (ddd~bdd, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.39 (d, 1H, H-1), 4.31 (ddt, 1H, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$), 4.17 (ddd~vt, 1H, H-5), 4.13 (ddt, 1H, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$), 4.05-4.01 (m, 2H, H-3, H-6a), 3.98 (bs, 1H, H-4), 3.82 (dd, 1H, H-6b), 3.67 (bs, 1H, H-2).

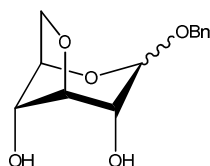
$^2J_{1,2} = 2.5$, $^3J_{4,5} = 2.6$, $^3J_{5,6b} = 2.8$, $^2J_{6a,6b} = 10.4$, $^3J_{2,OH} = 6.3$, $^3J_{4,OH} = 6.4$, $^2J_{CHcis,CHtrans} = 1.6$,
 $^3J_{CH=,CHcis} = 3.4$, $^3J_{CH=,CHtrans} = 17.3$, $^2J_{CHcis-,CHtrans-} = 1.4$, $^3J_{CH=,CHcis-} = 5.1$, $^3J_{CH=,CHtrans-} = 13.3$ Hz.

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 100MHz):

δ [ppm]: 134.7 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 116.7 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 96.2 (C-1), 74.6 (C-5), 71.1 (C-4), 70.5 (C-3), 69.8 (C-2), 69.2 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 68.0 (C-6).

ESI-MS: 225.0733 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (ber.), 225.0735 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (gef.)

Benzyl-3,6-anhydro- α/β -D-glucopyranosid (38)



Summenformel: $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_5$

$M = 252.26$ g/mol

farbloser Feststoff

Smp.: 139.3-140.4 °C

$R_f = 0.43$ (EE)

Ausbeute: 97% (0.157 g, 0.622 mmol)

0.273 g (0.643 mmol) **36** wurden in 5 mL Ethanol gelöst und mit 1 mL 1N Natronlauge versetzt. Die Lösung wurde bei 60 °C für 4 Stunden gerührt. Anschließend wurde mit Essigsäure neutralisiert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in heißem Aceton gelöst und die unlöslichen Bestandteile abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch in Chloroform:Methanol 99:1 gereinigt. Es wurden 0.157 g (0.622 mmol, 97%) eines α/β -Gemisches im Verhältnis 1:1 als farbloser Feststoff erhalten.

^1H -NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz):

δ [ppm] : 7.39-7.29 (m, 10H, 10x H-Bn), 5.72 (d, 1H, OH-4 α), 5.65 (d, 1H, OH-4 β), 5.42 (d, 1H, OH-2 α), 5.32 (d, 1H, OH-2 β), 5.02 (d, 1H, H-1 α), 4.85 (d, 1H, BnCH $_2$), 4.81 (s, 1H, H-1 β), 4.78 (d, 1H, BnCH $_2$), 4.66 (d, 1H, BnCH $_2$), 4.50 (d, 1H, BnCH $_2$), 4.21 (ddd~vt, 1H, H-5 α), 4.18 (dd~vt, 1H, H-5 β), 4.10-4.00 (m, 5H, H-3 α , H-4 α , H-4 β , H-6a α , H-6a β), 3.94 (dd, 1H, H-3 β), 3.83 (dd, 1H, H-6b α), 3.79 (dd, 1H, H-6b β), 3.69 (bs, 1H, H-2 α), 3.61 (dd, 1H, H-2 β).

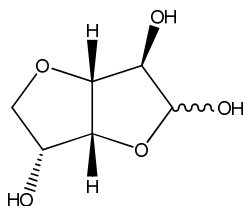
$^2J_{1\alpha,2\alpha} = 2.4$, $^3J_{2\beta,3\beta} = 3.9$, $^3J_{3\beta,4\beta} = 5.3$, $^3J_{5\alpha,6b\alpha} = 2.8$, $^3J_{5\beta,6b\beta} = 3.0$, $^2J_{6a\alpha,6b\alpha} = 10.4$, $^2J_{6a\beta,6b\beta} = 9.6$, $^3J_{2\alpha,OH} = 7.0$, $^3J_{2\beta,OH} = 8.1$, $^3J_{4\alpha,OH} = 7.0$, $^3J_{4\beta,OH} = 5.3$, $^2J_{BnCH_2,BnCH} = 11.9$, $^2J_{BnCH_2,BnCH} = 12.1$ Hz.

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 100MHz):

δ [ppm]: 137.9 ($C_{\text{quartär}}$, CBn), 137.8 ($C_{\text{quartär}}$, CBn), 128.3, 128.2, 127.9, 127.8, 127.5, 127.4 ($C_{\text{arom.}}$, C-Bn), 101.3 (C-1 β), 96.4 (C-1 α), 74.8 (C-5 β), 74.7 (C-5 α), 72.2 (C-2 β), 71.6 (C-3 β), 71.3 (C-4 α), 71.1 (C-3 α), 70.3 (C-6 α), 70.1 (BnCH $_2$), 69.9 (C-2 α), 69.8 (C-4 β), 68.7 (BnCH $_2$), 68.2 (C-6 β).

ESI-MS: 275.089 [M+Na] $^+$ (ber.), 275.0899 [M+Na] $^+$ (gef.)

3,6-Anhydro- α/β -D-glucofuranose (39)



Summenformel: C $_6$ H $_{10}$ O $_5$

M = 162.14 g/mol

farbloser Sirup

R $_f$ = 0.68 (EE)

Ausbeute: 72% (1.72 mmol, 0.279 g)

Deallylierung

I. 0.245 g (1.21 mmol) **37** wurden in 6 mL Methanol:Wasser 5:1 gelöst, eine Spatelspitze Palladium auf Aktivkohle und eine Spatelspitze *para*-Toluolsulfonsäure wurden hinzugefügt. Die Lösung wurde sechs Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde über Celite filtriert, das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel mit Ethylacetat → Ethylacetat:Methanol 10:1 gereinigt. Es wurden 0.043 g (0.27 mmol, 22%) des Produkts als farbloser Sirup isoliert. Zusätzlich wurden 0.142 g (0.702 mmol, 58%) des Edukts reisoliert und 0.016 g (0.079 mmol, 7%) von Verbindung **40** isoliert.

II. 0.416 g (2.06 mmol) **37** wurden in 12 mL Methanol:Wasser 5:1 gelöst, eine Spatelspitze Palladium auf Aktivkohle und eine Spatelspitze *para*-Toluolsulfonsäure wurden hinzugefügt. Die Lösung wurde 28 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde über Celite

filtriert, das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel mit Ethylacetat → Ethylacetat:Methanol 10:1 gereinigt. Es wurden 0.160 g (0.987 mmol, 48%) des Produkts als farbloser Sirup isoliert. Zusätzlich wurden 0.175 g (0.865 mmol, 42%) des Edukts reisoliert.

III. 0.193 g (0.955 mmol) **37** wurden in 16 mL Methanol:Wasser 5:1 gelöst, eine Spatelspitze Palladium auf Aktivkohle und eine Spatelspitze *para*-Toluolsulfonsäure wurden hinzugefügt. Die Lösung wurde 6 Tage bei 50 °C gerührt. Anschließend wurde über Celite filtriert, das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel mit Ethylacetat → Ethylacetat:Methanol 10:1 gereinigt. Es wurden 0.094 g (0.534 mmol, 60%) von dem Methylglycosid **42** als farbloser Feststoff isoliert. Zusätzlich wurden 0.063 g (0.312 mmol, 33%) des Edukts reisoliert.

IV. 0.234 g (1.16 mmol) **37** wurden in 1.7 mL Tetrahydrofuran gelöst und 0.057 g (1.51 mmol) Natriumborhydrid wurden hinzugegeben. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und 0.147 g (0.579 mmol) Iod wurden hinzugegeben. Die Lösung wurde eine Stunde bei 0 °C gerührt, anschließend wurden 0.2 ml Methanol zugegeben und 30 Minuten weiter gerührt, hierbei wurde die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel mit Ethylacetat → Ethylacetat:Methanol 15:1 gereinigt. Es wurden 0.174 g (0.861 mmol, 74%) des Edukts reisoliert. Zusätzlich wurden 0.030 g (0.14 mmol, 12%) von Verbindung **42** isoliert.

V. 0.289 g (1.01 mmol) **43** wurden in 2 mL Aceton:Wasser 10:1 gelöst und auf 0 °C gekühlt. 0.198 g (1.11 mmol) *N*-Bromsuccinimid wurden langsam zugegeben und 30 Minuten bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 30 Minuten gerührt. Die Lösung wurde mit 20 ml Dichlormethan verdünnt und die organische Phase wurde mit 5%iger Natriumthiosulfatlösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde anschließend unter reduziertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel mit Petrolether:Ethylacetat 2:1 als Eluent gereinigt. Es wurden 0.285 g (0.996 mmol, 99%) des Edukts reisoliert.

De-O-benzylierung

0.604 g (2.39 mmol) **38** wurden in 10 mL Ethanol gelöst und mit einer Spatelspitze Palladiumhydroxid auf Kohlenstoff versetzt. Das Gemisch wurde 6 Tage bei Raumtemperatur unter Wasserstoffatmosphäre gerührt. Anschließend wurde über Celite filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch in Diethylether gereinigt. Es wurden 0.279 g (1.72 mmol, 72%) eines α/β -Gemisches im Verhältnis 1:2 als farbloses Öl erhalten. Die NMR-spektroskopische Auswertung erfolgte nur für das β -Anomer

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz):

δ [ppm]: 6.47 (d, 1H, OH-1), 5.27 (d, 1H, OH-2), 5.14-5.12 (m, 1H, H-1), 4.6 (dd~vt, 1H, H-4), 4.50 (d, 1H, OH-5), 4.17 (dd~vt, 1H, H-3), 4.04-4.00 (m, 1H, H-5), 3.79-3.78 (m, 1H, H-2), 3.67-3.60 (m, 2H, H-6b, H-6a).

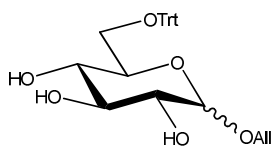
$^3J_{3,4} = 5.2$, $^3J_{4,5} = 5.2$, $^3J_{1,\text{OH}} = 4.5$, $^3J_{2,\text{OH}} = 4.0$, $^3J_{5,\text{OH}} = 7.6$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 100 MHz):

δ [ppm]: 104.4 (C-1), 87.6 (C-3), 82.6 (C-4), 80.4 (C-2), 71.2 (C-6), 70.8 (C-5).

ESI-MS: 201.0160 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (ber.), 201.0766 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (gef.)

Allyl-6-O-trityl- α/β -D-glucopyranosid (**46**)



Summenformel: $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_6$

$M = 462.53$ g/mol

leicht gelblicher Schaum

$R_f = 0.34$ (EE)

Ausbeute: 70% (16.60 g, 35.89 mmol)

11.28 g (51.22 mmol) **33** wurden nach AAV 1 umgesetzt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch in Petrolether $\rightarrow$ Diethylether gereinigt. Es wurden 16.60 g (35.89 mmol, 70%) eines α/β -Gemisches im Verhältnis 1:0.9 als leicht gelblicher Schaum erhalten. Für die NMR-spektroskopische Auswertung wurden 5 mg der Substanz mit

Pyridin:Essigsäureanhydrid 2:1 peracetyliert. Die Auswertung erfolgte nur für peracetylierte das α -Anomer.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz α -Anomer):

δ [ppm]: 7.46-7.43 (m, 6H, 6x H-*o*Trt), 7.31-7.24 (m, 6H, 6x H-*m*Trt), 7.23-7.21 (m, 3H, 3x H-*p* Trt), 5.98-5.88 (m, 1H, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$), 5.47 (dd~vt, 1H, H-3), 5.34 (ddd, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.25-5.22 (m, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.18 (d, 1H, H-1), 5.08 (dd~vt, 1H, H-4), 4.93 (dd, 1H, H-2), 4.30-4.25 (m, 1H, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$), 4.11-4.06 (m, 1H, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$), 4.99 (ddd, 1H, H-5), 3.19 (dd, 1H, H-6a), 3.11 (dd, 1H, H-6b), 2.08 (s, 3H, OCH_3), 2.00 (s, 3H, OCH_3), 1.73(s, 3H, OCH_3).

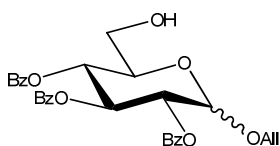
$^3J_{1,2} = 3.8$, $^3J_{2,3} = 10.3$, $^3J_{3,4} = 9.8$, $^3J_{4,5} = 9.8$, $^3J_{5,6a} = 2.2$, $^3J_{5,6b} = 5.2$, $^2J_{6a,6b} = 10.4$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz):

δ [ppm]: 170.2 ($\text{C}_{\text{quartär}}$, $\text{C}=\text{O}$), 170.1 ($\text{C}_{\text{quartär}}$, $\text{C}=\text{O}$), 169.2 ($\text{C}_{\text{quartär}}$, $\text{C}=\text{O}$), 143.6 ($\text{C}_{\text{quartär}}$, $\text{OC}(\text{CPh})_3$), 133.4 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 128.7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$, Trt), 127.9 ($\text{C}_{\text{arom.}}$, Trt), 127.7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$, Trt), 127.0 ($\text{C}_{\text{arom.}}$, Trt), 126.7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$, Trt), 117.9 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 94.6 (C-1), 86.6 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 71.0 (C-2), 70.6 (C-5), 69.1 (C-4), 68.8 (C-3), 62.6 (C-6), 20.7 (OCCH_3).

MALDI-TOF (DHB): m/z 485.5 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

Allyl-2,3,4-tri-*O*-benzoyl- α/β -D-glucopyranosid (**47**)



Summenformel: $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}_9$

$M = 532.54$ g/mol

farbloser Schaum

$R_f(\alpha) = 0.24$ (PE:EE 2:1)

Drehwert (α): $[\alpha]_D^{23} = 144.7$ ($c = 1.07$, CHCl_3)

Ausbeute: 83% (2.276 g, 4.274 mmol)

3.975 g (5.130 mmol) **50** wurden nach AAV 3 umgesetzt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch in Petrolether $\rightarrow$ Diethylether gereinigt. Es wurden 2.035 g (3.821 mmol, 74%) eines α/β -Gemisches im Verhältnis 0.9:1 als farbloser Schaum erhalten. Zusätzlich wurden 0.241 g (0.453 mmol, 9%) des reinen α -Anomers als farbloser Schaum isoliert. Die NMR-spektroskopische Auswertung erfolgte nur für das α -Anomer.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz):

δ [ppm]: 7.93-7.92 (m, 4H, 4x H-*o*Bz), 7.85-7.82 (m, 2H, 2x H-*o*Bz), 7.62-7.57 (m, 3H, 3x H-*p*Bz), 7.48-7.41 (m, 6H, 6x H-*m*Bz), 5.92-5.85 (m, 1H, -CH₂CH=), 5.67-5.61 (m, 2H, H-3, H-4), 5.30-5.26 (m, 1H, -CH=CH₂), 5.20 (d, 1H, H-1), 5.14-5.11 (m, 1H, -CH=CH₂), 5.04 (dd, 1H, H-2), 4.73 (t, 1H, OH), 4.24-4.20 (m, 1H, -CH₂CH=), 4.05-4.02 (m, 1H, -CH₂CH=), 3.77-3.71 (m, 2H, H-5, H-6a), 3.65-3.59 (m, 1H, H-6b).

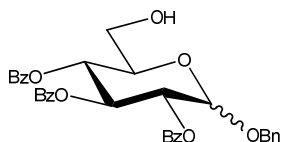
$^3J_{1,2} = 3.5$, $^3J_{2,3} = 10.3$, $^3J_{\text{OH},6} = 5.8$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 100 MHz):

δ [ppm]: 165.5 (C_{quartär}, O=C), 165.1 (C_{quartär}, O=C), 134.2 (CH₂CH=CH₂), 133.7 (C_{arom.}, C-*p*Bz), 133.3 (C_{arom.}, C-*p*Bz), 129.6 (C_{quartär}, OCCBz) 129.2, 129.1, 128.8, 128.6 (C_{arom.}, C-*o*Bz, C-*m*Bz), 116.9 (CH₂CH=CH₂), 94.4 (C-1), 73.3 (C-3), 73.0 (C-5), 72.0 (C-2), 67.5 (CH₂CH=CH₂), 67.3 (C-4), 60.1 (C-6).

MALDI-TOF (DHB): m/z 531.2 [M+H]⁺, 555.3 [M+Na]⁺, 571.3 [M+K]⁺.

Benzyl-2,3,4-tri-*O*-benzoyl- α/β -D-glucopyranosid (48**)**



Summenformel: C₃₄H₃₀O₉

M = 582.60 g/mol

farbloser Schaum

R_f = 0.36 (PE:EE 3:1)

Ausbeute: 98% (3.156 g, 5.417 mmol)

4.551 g (5.517 mmol) **52** wurden nach AAV 3 umgesetzt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch in Petrolether → Petrolether:Ethylacetat 4:1 gereinigt. Es wurden 3.156 g (5.417 mmol, 98 %) eines α/β -Gemisches im Verhältnis 3:1 als farbloser Schaum erhalten. Die NMR-spektroskopische Auswertung erfolgte nur für das α -Anomer.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, 400 MHz):

δ [ppm]: 7.96-7.94 (m, 4H, 4x H-*o*Bz), 7.87-7.85 (m, 2H, 2x H-*o*Bz), 7.53-7.50 (m, 2H, 2x H-*p*Bz), 7.43-7.36 (m, 5H, 4x H-*m*Bz, H-*p*Bz), 7.29-7.25 (m, 4H, 2x H-*m*Bz, 2x H-*o*Bn), 7.21-7.15 (m, 3H, 2x H-*m*Bn, H-*p*Bn), 6.27 (dd~vt, 1H, H-3), 5.51 (dd~vt, 1H, H-4), 5.41 (d,

1H, H-1), 5.29 (dd, 1H, H-2), 4.80 (d, 1H, BnCH₂), 4.62 (d, 1H, BnCH₂), 4.09-4.06 (m, 1H, H-5), 3.77-3.66 (m, 2H, H-6a, H-6b).

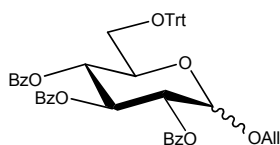
$^3J_{1,2} = 3.7$, $^3J_{2,3} = 10.2$, $^3J_{3,4} = 9.9$, $^3J_{4,5} = 9.9$, $^2J_{\text{CHBn,CHBn}} = 12.4$ Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz):

δ [ppm]: 165.6 (C_{quartär}, C=O), 165.4 (C_{quartär}, C=O), 165.2 (C_{quartär}, C=O), 133.9 (C_{arom.}, C-*p*Bz), 133.6 (C_{arom.}, C-*p*Bz), 133.4 (C_{arom.}, C-*p*Bz), 130.2, 130.1, 129.9, 128.7, 128.6, 128.5, 128.2, 128.0 (C_{arom.}), 95.7 (C-1), 72.1 (C-2), 70.5 (BnCH₂), 70.4 (C-3, C-5), 69.8 (C-4), 61.2 (C-6).

MALDI-TOF (DHB): m/z 605.2 [M+Na]⁺.

Allyl-2,3,4-tri-*O*-benzoyl-6-*O*-trityl-α/β-D-glucopyranosid (**50**)



Summenformel: C₄₉H₄₂O₉

M = 774.85 g/mol

farbloser Schaum

R_f = 0.60 (PE:EE 2:1)

Ausbeute: 66% (4.104 g, 5.297 mmol)

3.706 g (8.012 mmol) **46** wurden nach AAV 2 umgesetzt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch in Petrolether → Petrolether:Diethylether 5:1 gereinigt. Es wurden 4.104 g (5.297 mmol, 66%) eines α/β-Gemisches im Verhältnis 1:0.9 als farbloser Schaum erhalten. Die NMR-spektroskopische Auswertung erfolgte nur für das α-Anomer.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz):

δ [ppm]: 7.93-7.83 (m, 6H, 6x H-*o*Bz), 7.65-7.60 (m, 3H, 3x H-*p*Bz), 7.16-7.43 (m, 6H, 6x H-*m*Bz), 7.38-7.34 (m, 6H, 6x H-*o*Trt), 7.22-7.14 (m, 9H, 6x *m*-Trt, 3x *p*-Trt), 6.03-5.89 (m, 2H, H-3, -CH₂CH=), 5.67-5.61 (m, 1H, H-4), 5.32-5.20 (m, 3H, H-1, H-2, -CH=CH₂), 5.17-5.13 (m, 1H, -CH=CH₂), 4.27-4.22 (m, 2H, H-5, -CH₂CH=), 4.07-4.03 (m, 1H, -CH₂CH=), 3.32-3.29 (m, 1H, H-6a), 3.12 (dd, 1H, H-6b).

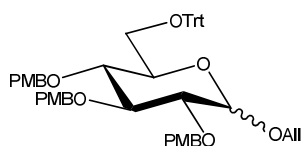
$^3J_{5,6b} = 4.9$, $^2J_{6a,6b} = 10.5$ Hz.

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz):

δ [ppm]: 164.5 ($\text{C}_{\text{quartär}}$, $\text{C}=\text{O}$), 143.4 ($\text{C}_{\text{quartär}}$, $\text{OC}(\text{CPh})_3$), 135.0 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 134.3 ($\text{C}_{\text{arom.}}$, $\text{C-}p\text{Bz}$), 134.1 ($\text{C}_{\text{arom.}}$, $\text{C-}p\text{Bz}$), 129.2, 129.9, 128.8, 128.7, 128.6, 128.5, ($\text{C}_{\text{arom.}}$, CBz), 128.0, 127.8, 127.7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$, C^{Trt}), 126.9 ($\text{C}_{\text{arom.}}$, $\text{C-}p\text{Trt}$), 117.2 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 95.4 (C-1), 71.7 (C-2), 71.3 (C-5), 69.6 (C-3), 68.1 (C-4), 67.3 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 64.5 (C-6).

MALDI-TOF (DHB): m/z 797.4 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 813.4 $[\text{M}+\text{K}]^+$.

Allyl-2,3,4-tri-*O*-*p*-methoxybenzoyl-6-*O*-trityl- α/β -glucopyranosid (51)



Summenformel: $\text{C}_{52}\text{H}_{48}\text{O}_{12}$

$M = 864.93 \text{ g/mol}$

farbloser Schaum

$R_f(\beta) = 0.59$ (CHCl_3 :DE 10:1)

Ausbeute: 60% (12.02 g, 13.90 mmol)

Drehwert (β): $[\alpha]_D^{23} = -13.8^\circ$ ($c = 1.15$, CHCl_3)

10.64 g (23.01 mmol) Allyl-6-trityl- α/β -glucopyranosid wurden nach AAV 2 umgesetzt. Der verbleibende gelbe sirupöse Rückstand wurde säulenchromatographisch in Chloroform $\rightarrow$ Chloroform:Diethylether 99:1 gereinigt. Es konnten 10.75 g (12.43 mmol, 54%) eines α/β -Gemisches im Verhältnis 6:1 als farbloser Schaum und 1.265 g (1.464 mmol, 6%) des β -Anomers als farbloser Schaum isoliert werden. Die Auswertung der NMR-Spektren erfolgte nur für das β -Anomer.

^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz):

δ [ppm]: 7.84-7.82 (m, 2H, 2x H-*o*Bz), 7.69-7.66 (m, 2H, 2x H-*o*Bz), 7.63-7.61 (m, 2H, 2x H-*o*Bz), 7.38-7.37 (m, 6H, 6x H-*o*Trt), 7.23-7.14 (m, 9H, 6x H-*m*Trt, 3x H-*p*Trt), 7.02-7.00 (m, 2H, 2x H-*m*Bz), 6.95-6.91 (m, 4H, 4x H-*m*Bz), 5.95-5.86 (m, 1H, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.77 (dd~vt, 1H, H-3), 5.57 (dd~vt, 1H, H-4), 5.33 (dd, 1H, H-2), 5.25 (ddd, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}_{\text{trans}}$), 5.15-5.10 (m, 2H, H-1, $-\text{CH}=\text{CH}_{\text{cis}}$), 4.38-4.33 (m, 1H, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.23-4.15 (m, 1H, H-5, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 3.80-3.80 (m, 6H, 2x OCH_3), 3.75 (s, 3H, OCH_3), 3.26 (dd, 1H, H-6a), 3.00 (dd, 1H, H-6b).

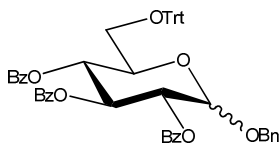
$^3J_{1,2} = 7.9$, $^3J_{2,3} = 9.7$, $^3J_{3,4} = 9.7$, $^3J_{4,5} = 9.7$, $^3J_{5,6a} = 1.9$, $^3J_{5,6b} = 4.0$, $^2J_{6a,6b} = 10.6$, $^3J_{CH=,CHtrans} = 17.3$, $^2J_{CHcis,CHtrans} = 3.5$, $^4J_{CHtrans,CH_2CH=} = 1.7$ Hz.

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100 MHz):

δ [ppm]: 164.6 ($\text{C}_{\text{quartär}}$, $\text{C}=\text{O}$), 164.2 ($\text{C}_{\text{quartär}}$, $\text{C}=\text{O}$), 163.9 ($\text{C}_{\text{quartär}}$, $\text{C}=\text{O}$), 163.4 ($\text{C}_{\text{quartär}}$, BzCOCH_3), 163.3 ($\text{C}_{\text{quartär}}$, BzCOCH_3), 143.4 ($\text{C}_{\text{quartär}}$, $\text{OC}(\text{CPh})_3$), 134.3 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 131.3 ($\text{C}_{\text{arom.}}$, $\text{C}-\text{oBz}$), 131.2 ($\text{C}_{\text{arom.}}$, $\text{C}-\text{oBz}$), 128.1 ($\text{C}_{\text{arom.}}$, $\text{C}-\text{oTrt}$), 127.7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$, $\text{C}-\text{mTrt}$), 126.9 ($\text{C}_{\text{arom.}}$, $\text{C}-\text{pTrt}$), 120.9 ($\text{C}_{\text{quartär}}$, $\text{BzCC}=\text{O}$), 120.8 ($\text{C}_{\text{quartär}}$, $\text{BzCC}=\text{O}$), 120.7 ($\text{C}_{\text{quartär}}$, $\text{BzCC}=\text{O}$), 116.6 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 114.1 ($\text{C}_{\text{arom.}}$, $\text{C}-\text{mBz}$), 114.0 ($\text{C}_{\text{arom.}}$, $\text{C}-\text{mBz}$), 113.9 ($\text{C}_{\text{arom.}}$, $\text{C}-\text{mBz}$), 99.4 ($\text{C}-1$), 86.7 ($\text{C}_{\text{quartär}}$, $\text{OC}(\text{CPh})_3$), 73.0 ($\text{C}-3$), 72.2 ($\text{C}-5$), 71.7 ($\text{C}-2$), 69.2 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 68.6 ($\text{C}-4$), 61.7 ($\text{C}-6$), 55.5 (OCH_3), 55.4 (OCH_3).

MALDI-TOF (DHB): m/z 888.0 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 904.0 $[\text{M}+\text{K}]^+$.

Benzyl-2,3,4-tri-O-benzoyl-6-O-trityl- α/β -D-glucopyranosid (52)



Summenformel: $\text{C}_{53}\text{H}_{44}\text{O}_9$

$M = 824.91$ g/mol

farbloser Schaum

$R_f(\alpha) = (\text{PE:EE } 1:1) = 0.53$

Drehwert (α): $[\alpha]_D^{23} = 16.4^\circ$ ($c = 1.22$, CHCl_3)

Ausbeute: 88% (7.064 g, 8.563 mmol)

4.970 g (9.696 mmol) **49** wurden nach AAV 2 umgesetzt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch in Dichlormethan gereinigt. Es wurden 6.903 g (8.368 mmol, 86%) eines α/β -Gemisches im Verhältnis 2.5:1 als farbloser Schaum erhalten. Zusätzlich konnten 0.161 g (0.195 mmol, 2%) des reinen α -Anomers isoliert werden. Die NMR-spektroskopische Auswertung erfolgte nur für das α -Anomer.

^1H -NMR (Aceton- d_6 , 400 MHz):

δ [ppm]: 7.98 (d, 2H, 2x H-oBz), 7.88 (d, 2H, 2x H-oBz), 7.78 (d, 2H, 2x H-oBz), 7.63-7.56 (m, 2H, 2x H-pBz), 7.52-7.46 (m, 9H, H-pBz, 2x H-mBz, 6x o-Trt), 7.42-7.35 (m, 6H, 4x H-mBz, 2x H-oBn), 7.27-7.26 (m, 3H, 2x H-mBn, H-pBn), 7.24-7.21 (m, 6H, 6x H-mTrt), 7.17-7.14 (m, 3H, 3x H-pTrt), 6.15 (dd~vt, 1H, H-3), 5.78 (dd~vt, 1H, H-4), 5.56 (d, 1H,

H-1), 5.47 (dd, 1H, H-2), 4.99 (d, 1H, BnCH₂), 4.77 (d, 1H, BnCH₂), 4.43 (ddd, 1H, H-5), 3.41 (dd, 1H, H-6a), 3.27 (dd, 1H, H-6b).

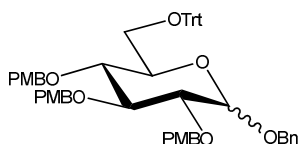
$^3J_{1,2} = 3.6$, $^3J_{2,3} = 10.2$, $^3J_{3,4} = 9.9$, $^3J_{4,5} = 10.1$, $^3J_{5,6a} = 2.1$, $^3J_{5,6b} = 4.9$, $^2J_{6a,6b} = 10.5$, $^2J_{\text{CHBn,CHBn}} = 12.3$, $^3J_{\text{o-Bz,m-Bz}} = 7.4$ Hz.

¹³C-NMR (Aceton-d₆, 100 MHz):

δ [ppm]: 166.5 (C_{quartär}, C=O), 166.2 (C_{quartär}, C=O), 165.6 (C_{quartär}, C=O), 144.9 (C_{quartär}, OCCTrt), 138.4 (C_{quartär}, CBn), 134.5 (C_{arom.}, C-*p*Bz), 134.3 (C_{arom.}, C-*p*Bz), 134.2 (C_{arom.}, C-*p*Bz), 130.5 (C_{arom.}, C-*o*Bz), 130.4 (C_{arom.}, C-*o*Bz), 130.3 (C_{arom.}, C-*o*Bz), 129.6, 129.41, 129.38, 129.3, 128.9, 128.8, 128.7 (C_{arom.}), 127.9 (C_{arom.}, C-*p*Trt), 96.3 (C-1), 87.6 (C_{quartär}, OC(Ph)₃), 73.0 (C-2), 72.2 (C-3), 70.6 (C-5), 70.5 (BnCH₂), 70.4 (C-4), 63.4 (C-6).

MALDI-TOF (DHB): m/z 847.3 [M+Na]⁺, 863.2 [M+K]⁺.

Benzyl-2,3,4-tri-*O-p*-methoxybenzoyl-6-*O*-trityl-α/β-D-glucopyranosid (**53**)



Summenformel: C₅₆H₅₀O₁₂

M = 914.99 g/mol

farbloser Schaum

R_f = 0.36 (DCM)

Ausbeute: 79% (7.083 g, 7.748 mmol)

5.044 g (9.840 mmol) **49** wurden nach AAV 2 umgesetzt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch in Dichlormethan gereinigt. Es wurden 7.083 g (7.748 mmol, 79%) eines α/β-Gemisches im Verhältnis 2.5:1 als farbloser Schaum erhalten. Die NMR-spektroskopische Auswertung erfolgte nur für das α-Anomer.

¹H-NMR (Aceton-d₆, 400 MHz):

δ [ppm]: 7.81 (d, 2H, 2x H-*o*Bz), 7.72 (d, 2H, H-*o*Bz), 7.64 (d, 2H, 2x H-*o*Bz), 7.36-7.34 (m, 8H, 2x H-*o*Bn, 6x H-*o*Trt), 7.28-7.27 (m, 3H, 2x H-*m*Bn, H-*p*Bn), 7.24-7.20 (m, 6H, H-*m*Trt), 7.18-7.14 (m, 3H, H-*p*Trt), 7.02 (d, 2H, 2x H-*m*Bz), 6.95-6.91 (m, 4H, 4x H-*m*Bz), 5.85 (dd~vt, 1H, H-3), 5.56 (dd~vt, 1H, H-4), 5.43 (d, 1H, H-1), 5.31 (dd, 1H, H-2), 4.85 (d, 1H,

BnCH₂), 4.66 (d, 1H, BnCH₂) 4.21 (ddd, 1H, H-5), 3.81 (s, 6H, 2x OCH₃), 3.74 (s, 3H, OCH₃), 3.21 (dd, 1H, H-6a), 3.09 (dd, 1H, H-6b).

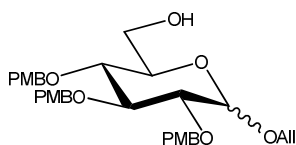
$^3J_{1,2} = 3.6$, $^3J_{2,3} = 10.2$, $^3J_{3,4} = 9.9$, $^3J_{4,5} = 9.9$, $^3J_{5,6a} = 2.1$, $^3J_{5,6b} = 4.3$, $^2J_{6a,6b} = 10.6$, $^3J_{o-Bz,m-Bz} = 8.9$, $^2J_{BnCH_2,BnCH_2} = 12.3$ Hz.

¹³C-NMR (Aceton-d₆, 100 MHz):

δ [ppm] : 164.7 (C_{quartär}, C=O), 164.4 (C_{quartär}, C=O), 163.4 (C_{quartär}, C=O), 163.2 (C_{quartär}, BzCOCH₃), 143.3 (C_{quartär}, OC(CPh)₃), 137.0 (C_{quartär}, CBn), 131.2 (C_{arom.}, C-*o*Bz), 131.1 (C_{arom.}, C-*o*Bz), 128.2 (C_{arom.}, C-*o*Bz), 128.0, 127.7, 127.5, 126.8 (C_{arom.}), 120.7 (C_{quartär}, BzCC=O), 114.0 (C_{arom.}, C-*m*Bz), 113.9 (C_{arom.}, C-*m*Bz), 113.8 (C_{arom.}, C-*m*Bz), 95.1 (C-1), 71.0 (C-2), 70.4 (C-3), 68.9 (BnCH₂) 68.8 (C-5), 68.5 (C-4), 61.8 (C-6), 55.4 (OCH₃), 55.3 (OCH₃).

MALDI-TOF (DHB): m/z 937.5 [M+Na]⁺, 953.5 [M+K]⁺

Allyl-2,3,4-tri-*O*-*p*-methoxybenzoyl-α/β-D-glucopyranosid (54)



Summenformel: C₃₃H₃₄O₁₂

M = 622.62 g/mol

farbloser Schaum

R_f (α) = 0.19 (PE:EE 1:1)

R_f (β) = 0.25 (PE:EE 1:1)

Ausbeute: 87% (2.967 g, 4.766 mmol)

Drehwert (α): $[\alpha]_D^{23} = 18.9^\circ$ (c= 0.98, CHCl₃)

Drehwert (β): $[\alpha]_D^{23} = -13.5^\circ$ (c= 1.09, CHCl₃)

4.763 g (5.507 mmol) **51** wurden nach AAV 3 umgesetzt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch in Petrolether:Ethylacetat 2:1 → Ethylacetat gereinigt. Es wurden 2.704 g (4.343 mmol, 79%) eines α/β-Gemisches im Verhältnis 5:1 als farbloser Schaum erhalten. Zusätzlich konnten 0.263 g (0.422 mmol, 8%) des α-Anomers als farbloser Schaum isoliert werden. Das β-Anomer wurde analog aus β-**51** (86% Ausbeute) dargestellt.

α -Anomer:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz):

δ [ppm]: 7.93 (d, 4H, 2x H-*o*Bz), 7.83 (d, 2H, H-*o*Bz), 6.87-6.84 (m, 4H, 4x H-*m*Bz), 6.76 (d, 2H, 2x H-*m*Bz), 6.19 (dd~vt, 1H, H-3), 5.91-5.81 (m, 1H, -CH₂CH=), 5.41 (dd~vt, 1H, H-4), 5.37 (d, 1H, H-1), 5.34-5.29 (m, 1H, -CH=CH₂), 5.26 (dd, 1H, H-2), 5.18-5.15 (m, 1H, -CH=CH₂), 4.28-4.24 (m, 1H, -CH₂CH=), 4.09-4.04 (m, 2H, H-5, -CH₂CH=), 3.23 (s, 3H, OCH₃), 3.82 (s, 3H, OCH₃), 3.78-3.76 (m, 4H, H-6a, OCH₃), 3.71 (dd, 1H, H-6b).

$^3J_{1,2} = 3.7$, $^3J_{2,3} = 10.2$, $^3J_{3,4} = 9.9$, $^3J_{4,5} = 9.9$, $^3J_{5,6b} = 3.4$, $^2J_{6a,6b} = 13.0$, $^3J_{o\text{-}Bz,m\text{-}Bz} = 8.8$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz):

δ [ppm]: 166.6 (C_{quartär}, C=O), 165.8 (C_{quartär}, C=O), 164.7 (C_{quartär}, C=O), 164.2 (C_{quartär}, BzCOCH₃), 163.9 (C_{quartär}, BzCOCH₃), 163.7 (C_{quartär}, BzCOCH₃), 133.4 (CH₂CH=CH₂), 132.2 (C_{arom.}, C-*o*Bz), 132.0 (C_{arom.}, C-*o*Bz), 131.8 (C_{arom.}, C-*o*Bz), 117.8 (CH₂CH=CH₂), 113.8 (C_{arom.}, C-*m*Bz), 113.7 (C_{arom.}, C-*m*Bz), 113.6 (C_{arom.}, C-*m*Bz), 95.5 (C-1), 71.7 (C-2), 70.2 (C-5), 69.9 (C-3), 69.5 (C-4), 68.9 (CH₂CH=CH₂), 61.1 (C-6), 55.5 (OCH₃), 55.4 (OCH₃), 55.3 (OCH₃).

β -Anomer:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz):

δ [ppm]: 7.92-7.88 (m, 4H, 4x H-*o*Bz), 7.77 (d, 2H, 2x H-*o*Bz), 6.85 (d, 4H, 4x H-*m*Bz), 6.73 (d, 2H, 2x H-*m*Bz), 5.86 (dd~vt, 1H, H-3), 5.85-5.76 (m, 1H, -CH₂CH=), 5.48 (dd, 1H, H-2), 5.41 (dd~vt, 1H, H-4), 5.27-5.22 (m, 1H, -CH=CH₂), 5.15-5.12 (m, 1H, -CH=CH₂), 4.85 (d, 1H, H-1), 4.40-4.35 (m, 1H, -CH₂CH=), 4.20-4.15 (m, 1H, -CH₂CH=), 3.85-3.82 (m, 7H, H-6a, 2x OCH₃), 3.76-3.73 (m, 5H, H-5, H-6b, OCH₃).

$^3J_{1,2} = 7.9$, $^3J_{2,3} = 9.8$, $^3J_{3,4} = 9.4$, $^3J_{4,5} = 9.4$, $^3J_{o\text{-}Bz,m\text{-}Bz} = 9.2$ Hz.

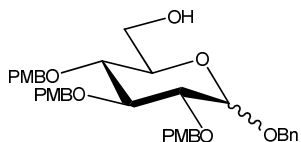
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz):

δ [ppm]: 165.9 (C_{quartär}, C=O), 165.5 (C_{quartär}, C=O), 164.8 (C_{quartär}, C=O), 163.9 (C_{quartär}, BzCOCH₃), 163.5 (C_{quartär}, BzCOCH₃), 133.6 (CH₂CH=CH₂), 132.1 (C_{arom.}, C-*o*Bz), 131.9 (C_{arom.}, C-*o*Bz), 121.8 (C_{quartär}, BzCC=O), 121.3 (C_{quartär}, BzCC=O), 120.9 (C_{quartär}, BzCC=O), 117.8 (CH₂CH=CH₂), 113.8 (C_{arom.}, C-*m*Bz), 113.6 (C_{arom.}, C-*m*Bz), 113.5 (C_{arom.}, C-*m*Bz),

100.1 (C-1), 74.7 (C-5), 72.5 (C-3), 71.6 (C-2), 70.1 (CH₂CH=CH₂), 69.4 (C-4), 61.4 (C-6), 55.5 (OCH₃), 55.4 (OCH₃), 55.3 (OCH₃).

MALDI-TOF (DHB): m/z 645.1 [M+Na]⁺, 661.1 [M+K]⁺.

Benzyl-2,3,4-tri-*O*-*p*-methoxybenzoyl- α/β -D-glucopyranosid (**55**)



Summenformel: C₃₇H₃₆O₁₂

M = 672.67 g/mol

farbloser Schaum

R_f = 0.29 (PE:EE 1:1)

Ausbeute: 86% (3.791 g, 5.636 mmol)

5.987 g (6.543 mmol) **53** wurden nach AAV 3 umgesetzt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch in Petrolether:Ethylacetat 5:1 → 2:1 gereinigt. Es wurden 3.701 g (5.636 mmol, 86%) eines α/β -Gemisches im Verhältnis 4:1 als farbloser Schaum erhalten. Die NMR-spektroskopische Auswertung erfolgte nur für das α -Anomer.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz):

δ [ppm]: 7.84-7.77 (m, 2H, 2x H-*o*Bz), 7.74 (d, 2H, 2x H-*o*Bz), 7.36-7.33 (m, 2H, 2x H-*o*Bz), 7.28-7.26 (m, 2H, H-*o*Bn), 7.22-7.21 (m, 3H, 2x *m*-Bn, *p*-Bn), 7.04-6.97 (m, 4H, 4x H-*m*Bz), 6.92 (d, 2H, 2x H-*m*Bz), 5.92 (dd~vt, 1H, H-3), 5.48 (dd~vt, 1H, H-4), 5.32 (d, 1H, H-1), 5.22 (dd, 1H, H-2), 4.85 (d, 1H, BnCH₂), 4.62 (d, 1H, BnCH₂), 4.11 (ddd, 1H, H-5), 3.80 (s, 2H, OCH₃), 3.79 (s, 3H, OCH₃), 3.74 (s, 2H, OCH₃), 3.59-3.51 (m, 2H, H-6a, H-6b).

³J_{1,2} = 3.6, ³J_{2,3} = 10.3, ³J_{3,4} = 9.9, ³J_{4,5} = 10.1, ³J_{5,6a} = 2.4, ³J_{5,6b} = 4.7, ³J_{*o*-Bz,*m*-Bz} = 9.0, ²J_{CH₂,CH₂} = 12.4 Hz.

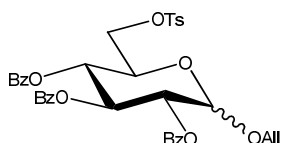
¹³C-NMR (DMSO-d₆, 100 MHz):

δ [ppm] : 164.7 (C_{quartär}, C=O), 164.4 (C_{quartär}, C=O), 164.1 (C_{quartär}, C=O), 163.2 (C_{quartär}, BzCOCH₃), 163.3 (C_{quartär}, BzCOCH₃), 163.2 (C_{quartär}, BzCOCH₃), 137.1 (C_{quartär}, CBn), 131.3 (C_{arom.}, C-*o*Bz), 131.2 (C_{arom.}, C-*o*Bz), 131.1 (C_{arom.}, C-*o*Bz), 128.1, 127.4 (C_{arom.}), 120.8 (C_{quartär}, BzCC=O), 120.7 (C_{quartär}, BzCC=O), 120.6 (C_{quartär}, BzCC=O), 114.0 (C_{arom.}).

C-*m*Bz), 113.9 ($C_{\text{arom.}}$, C-*m*Bz), 113.8 ($C_{\text{arom.}}$, C-*m*Bz), 94.6 (C-1), 71.0 (C-2), 70.4 (C-3), 70.3 (C-5), 68.7 (BnCH₂), 68.6 (C-4), 59.8 (C-6), 55.4 (OCH₃), 55.39 (OCH₃), 55.3 (OCH₃).

MALDI-TOF (DHB): m/z 695.1 [M+Na]⁺, 711.1 [M+K]⁺.

Allyl-2,3,4-tri-*O*-benzoyl-6-*O*-tosyl- α/β -D-glucopyranosid (**56**)



Summenformel: C₃₇H₃₄O₁₁S

M = 686.72 g/mol

farbloser Schaum

R_f(α) = 0.42 (PE:EE 2:1)

Drehwert (α): $[\alpha]_D^{23} = 43.9^\circ$ (c = 1.07, CHCl₃)

Ausbeute: 92% (1.745 g, 2.541 mmol)

1.475 g (2.770 mmol) **47** wurden nach AAV 4 zu **55** umgesetzt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch in Petrolether → Petrolether:Diethylether 1:2 gereinigt. Es wurden 1.486 g (2.164 mmol, 78%) eines α/β -Gemisches im Verhältnis 0.9:1 als farbloser Schaum erhalten. Zusätzlich wurden 0.263 g (0.383 mmol, 14%) des reinen α -Anomers als farbloser Schaum isoliert. Die NMR-spektroskopische Auswertung erfolgte nur für das α -Anomer.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz):

δ [ppm]: 7.83-7.81 (m, 2H, 2x H-*o*Bz), 7.77-7.75 (m, 4H, 4x H-*o*Bz), 7.69 (d, 2H, 2x H-*o*Ts), 7.65-7.60 (m, 2H, 2x H-*p*Bz), 7.56 (t, 1H, H-*p*Bz), 7.49-7.44 (m, 4H, 4x H-*m*Bz), 7.42-7.39 (m, 2H, 2x H-*m*Bz), 7.31 (d, 2H, 2x H-*m*Ts), 5.95-5.84 (m, 2H, H-3, -CH₂CH=), 5.48 (dd~vt, 1H, H-4), 5.33-5.28 (m, 3H, H-1, H-2, -CH=CH₂), 5.18-5.115 (m, 1H, -CH=CH₂), 4.34 (ddd, 1H, H-5), 4.27-4.21 (m, 2H, H-6a, -CH₂CH=), 4.12 (dd, 1H, H-6b), 4.08-4.04 (m, 1H, -CH₂CH=), 2.27 (s, 3H, TsCH₃).

³J_{3,4} = 9.9, ³J_{4,5} = 10.3, ³J_{5,6a} = 2.0, ³J_{6a,6b} = 4.2, ²J_{6a,6b} = 11.4, ³J_{*m*-Bz,*p*-Bz} = 7.8, ³J_{*o*-Ts,*m*-Ts} = 8.5 Hz.

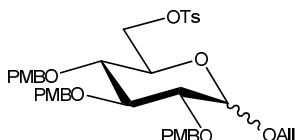
¹³C-NMR (DMSO-d₆, 100 MHz):

δ [ppm]: 165.8 ($C_{\text{quartär}}$, C=O), 165.1 ($C_{\text{quartär}}$, C=O), 164.8 ($C_{\text{quartär}}$, C=O), 145.0 ($C_{\text{quartär}}$, CH₃CTs), 134.8, 133.7, 133.6 (CH₂CH=CH₂/ $C_{\text{arom.}}$, C-*p*Bz), 129.9 ($C_{\text{arom.}}$, C-*o*Ts), 129.2,

129.0, 128.9, 128.8 ($C_{\text{arom.}}$, CBz), 117.3 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 94.6 (C-1), 70.9 (C-2/3), 70.5 (C-4), 68.2 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 68.0 (C-6), 66.9 (C-5), 21.0 (TsCH_3).

MALDI-TOF (DHB): m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 715.3 $[\text{M}+\text{K}]^+$.

Allyl-2,3,4-tri-*O*-*p*-methoxybenzoyl-6-*O*-tosyl- α/β -glucopyranosid (**57**)



Summenformel: $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{O}_{14}$

$M = 776.80 \text{ g/mol}$

farbloser Schaum

$R_f (\alpha) = 0.17$ (PE:EE 1:1)

$R_f (\beta) = 0.15$ (PE:EE 1:1)

Ausbeute: 92% (3.345 g, 4.306 mmol)

Drehwert (α): $[\alpha]_D^{23} = 30.7^\circ$ ($c = 1.15$, CHCl_3)

Drehwert (β): $[\alpha]_D^{23} = 18.9^\circ$ ($c = 1.07$, CHCl_3)

2.923 g (4.388 mmol) **54** wurden nach AAV 4 umgesetzt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch in Petrolether: Ethylacetat 4:1 gereinigt. Es wurden 2.967 g (4.766 mmol, 87%) eines α/β -Gemisches im Verhältnis 5:1 als farbloser Schaum erhalten. Die anomereneinen Verbindungen wurden analog aus anomereneinen **54** in 88% Ausbeute (α) und 92% Ausbeute (β) dargestellt.

α -Anomer:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz):

δ [ppm]: 7.91 (d, 2H, 2x H-*o*Bz), 7.83 (d, 2H, 2x H-*o*Bz), 7.99 (d, 2H, 2x H-*o*Bz), 7.74 (d, 2H, H-*o*Ts), 7.24 (d, 2H, H-*m*Ts), 6.85-6.83 (m, 4H, 4x H-*m*Bz), 6.75 (d, 2H, 2x H-*m*Bz), 6.05 (dd~vt, 1H, H-3), 5.88-5.79 (m, 1H, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.36-5.27 (m, 2H, H-4, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.25 (d, 1H, H-1), 5.18-5.13 (m, 2H, H-2, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.30 (ddd, 1H, H-5), 4.24-4.20 (m, 2H, H-6a, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.15 (dd, 1H, H-6b), 4.04-4.00 (m, 1H, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 3.83 (s, 3H, OCH_3), 3.80 (s, 3H, OCH_3), 3.75 (s, 3H, OCH_3), 2.37 (s, 3H, TsCH_3).

$^3J_{1,2} = 3.7$, $^3J_{2,3} = 9.9$, $^3J_{3,4} = 9.9$, $^3J_{4,5} = 10.2$, $^3J_{5,6a} = 2.2$, $^3J_{5,6b} = 6.4$, $^2J_{6a,6b} = 11.1$, $^3J_{\text{o-Bz},\text{m-Bz}} = 8.9$, $^3J_{\text{o-Ts},\text{m-Ts}} = 8.3 \text{ Hz}$.

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100 MHz):

δ [ppm]: 165.4 ($\text{C}_{\text{quartär}}$, $\text{C}=\text{O}$), 165.3 ($\text{C}_{\text{quartär}}$, $\text{C}=\text{O}$), 164.9 ($\text{C}_{\text{quartär}}$, $\text{C}=\text{O}$), 163.8 ($\text{C}_{\text{quartär}}$, BzCOCH_3), 163.7 ($\text{C}_{\text{quartär}}$, BzCOCH_3), 163.4 ($\text{C}_{\text{quartär}}$, BzCOCH_3), 144.8 ($\text{C}_{\text{quartär}}$, TsCCH_3), 133.2 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 132.0 ($\text{C}_{\text{arom.}}$, $\text{C}-o\text{Bz}$), 131.7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$, $\text{C}-o\text{Bz}$), 129.7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$, $\text{C}-m\text{Ts}$), 128.0 ($\text{C}_{\text{arom.}}$, $\text{C}-o\text{Ts}$), 121.5 ($\text{C}_{\text{quartär}}$, $\text{BzCC}=\text{O}$), 121.4 ($\text{C}_{\text{quartär}}$, $\text{BzCC}=\text{O}$), 121.0 ($\text{C}_{\text{quartär}}$, $\text{BzCC}=\text{O}$), 117.9 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 113.7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$, $\text{C}-m\text{Bz}$), 113.5 ($\text{C}_{\text{arom.}}$, $\text{C}-m\text{Bz}$), 95.1 (C-1), 71.4 (C-2), 69.9 (C-3), 68.9 (C-4), 68.8 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 68.4 (C-6), 68.0 (C-5), 55.4 (OCH_3), 55.3 (OCH_3), 55.2 (OCH_3), 21.6 (TsCH_3).

β -Anomer:

^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz):

δ [ppm]: 7.88 (d, 2H, 2x H-*o*Bz), 7.82 (d, 2H, 2x H-*o*Bz), 7.76-7.72 (m, 4H, 2x H-*o*Bz, 2x H-*o*Ts), 7.76-7.24 (m, 2H, H-*m*Ts), 6.86-6.83 (m, 4H, 4x H-*m*Bz), 6.74 (d, 2H, 2x H-*m*Bz), 5.82-5.73 (m, 2H, H-3, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$), 5.39 (dd, 1H, H-2), 5.30-5.22 (m, 2H, H-4, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.16-5.13 (m, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.77 (d, 1H, H-1), 4.33-4.27 (m, 1H, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$), 4.22 (dd, 1H, H-6a), 4.18-4.08 (m, 2H, H-6b, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$), 4.00 (ddd, 1H, H-5), 3.83 (s, 3H, OCH_3), 3.81 (s, 3H, OCH_3), 3.75 (s, 3H, OCH_3), 2.39 (s, 3H, TsCH_3).

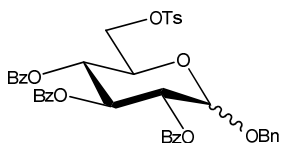
$^3J_{1,2} = 7.9$, $^3J_{2,3} = 9.8$, $^3J_{4,5} = 9.7$, $^3J_{5,6a} = 2.6$, $^3J_{5,6b} = 6.8$, $^2J_{6a,6b} = 11.1$, $^3J_{o\text{-Bz}, m\text{-Bz}} = 8.9$ Hz.

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100 MHz):

δ [ppm]: 165.3 ($\text{C}_{\text{quartär}}$, $\text{C}=\text{O}$), 164.9 ($\text{C}_{\text{quartär}}$, $\text{C}=\text{O}$), 164.7 ($\text{C}_{\text{quartär}}$, $\text{C}=\text{O}$), 163.9 ($\text{C}_{\text{quartär}}$, BzCOCH_3), 163.6 ($\text{C}_{\text{quartär}}$, BzCOCH_3), 144.9 ($\text{C}_{\text{quartär}}$, TsCS), 133.3 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 132.0 ($\text{C}_{\text{arom.}}$, $\text{C}-o\text{Bz}$), 131.9 ($\text{C}_{\text{arom.}}$, $\text{C}-o\text{Bz}$), 129.8 ($\text{C}_{\text{arom.}}$, $\text{C}-m\text{Ts}$), 128.0 ($\text{C}_{\text{arom.}}$, $\text{C}-o\text{Ts}$), 121.7 ($\text{C}_{\text{quartär}}$, $\text{BzCC}=\text{O}$), 121.2 ($\text{C}_{\text{quartär}}$, $\text{BzCC}=\text{O}$), 120.9 ($\text{C}_{\text{quartär}}$, $\text{BzCC}=\text{O}$), 117.8 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 113.7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$, $\text{C}-m\text{Bz}$), 113.6 ($\text{C}_{\text{arom.}}$, $\text{C}-m\text{Bz}$), 113.5 ($\text{C}_{\text{arom.}}$, $\text{C}-m\text{Bz}$), 99.7 (C-1), 72.5 (C-3), 72.4 (C-5), 71.4 (C-2), 69.9 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 69.2 (C-4), 68.6 (C-6), 55.4 (OCH_3), 55.3 (OCH_3), 21.6 (TsCH_3).

MALDI-TOF (DHB): m/z 798.9 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 814.9 $[\text{M}+\text{K}]^+$.

Benzyl-2,3,4-tri-O-benzoyl-6-O-tosyl- α/β -glucopyranosid (**58**)



Summenformel: $C_{41}H_{36}O_{11}S$

$M = 736.76 \text{ g/mol}$

farbloser Schaum

$R_f(\alpha) = 0.46$ (PE:EE 2:1)

Drehwert (α): $[\alpha]_D^{23} = 38.4^\circ$ ($c = 0.89$, $CHCl_3$)

Ausbeute: 89% (3.334 g, 4.525 mmol)

2.952 g (5.067 mmol) **48** wurden nach AAV 4 umgesetzt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch in Petrolether $\rightarrow$ Petrolether:Ethylacetat 8:1 gereinigt. Es wurden 3.251 g (4.413 mmol, 87%) eines α/β -Gemisches im Verhältnis 2.5:1 als farbloser Schaum erhalten. Zusätzlich konnten 0.083 g (0.195 mmol, 2%) des reinen α -Anomers isoliert werden. Die NMR-spektroskopische Auswertung erfolgte nur für das α -Anomer.

1H -NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz):

δ [ppm]: 7.82-7.76 (m, 6H, 6x *o*-Bz), 7.70 (d, 2H, 2x *m*-Ts), 7.65-7.61 (m, 2H, 2x *p*-Bz), 7.57-7.54 (m, 1H, *p*-Bz), 7.50-7.44 (m, 4H, 4x *o*-Bz), 7.41 (t, 2H, 2x *o*-Bz), 7.33-7.30 (m, 4H, 2x *o*-Bn, 2x *o*-Ts), 7.26-7.22 (m, 3H, 2x *m*-Bn, *p*-Bn), 5.88 (dd~vt, 1H, H-3), 5.50 (dd~vt, 1H, H-4), 5.36 (d, 1H, H-1), 5.30 (dd, 1H, H-2), 4.80 (d, 1H, BnCH₂), 4.59 (d, 1H, BnCH₂), 4.40 (ddd, 1H, H-5), 4.21 (dd, 1H, H-6a), 4.12 (dd, 1H, H-6b), 2.26 (s, 3H, TsCH₃).

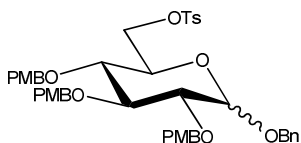
$^3J_{1,2} = 3.6$, $^3J_{2,3} = 10.1$, $^3J_{3,4} = 9.9$, $^3J_{4,5} = 10.2$, $^3J_{5,6a} = 2.0$, $^3J_{5,6b} = 4.0$, $^2J_{6a,6b} = 11.5$, $^2J_{BnCH_2, BnCH} = 12.3$, $^3J_{o-Ts, m-Ts} = 8.3$, $^3J_{o-Bz, m-Bz} = 7.8 \text{ Hz}$.

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz):

δ [ppm]: 165.2 ($C_{\text{quartär}}$, C=O), 164.7 ($C_{\text{quartär}}$, C=O O), 164.2 ($C_{\text{quartär}}$, C=O), 145.1 ($C_{\text{quartär}}$, TsCCH₃), 137.0 ($C_{\text{quartär}}$, CBn), 133.9 ($C_{\text{arom.}}$, C-*p*Bn), 133.8 ($C_{\text{arom.}}$, C-*p*Bn), 133.7 ($C_{\text{arom.}}$, C-*p*Bn), 131.4 ($C_{\text{quartär}}$, TsCS), 130.0, 129.1, 129.0, 128.8, 128.7, 128.6 ($C_{\text{arom.}}$), 128.5 ($C_{\text{quartär}}$, CBz), 128.3, 127.8, 127.7, 127.6 ($C_{\text{arom.}}$), 94.8 (C-1), 70.9 (C-2), 70.5 (C-3), 69.4 (BnCH₂), 69.3 (C-6), 68. (C-4), 66.9 (C-5), 21.0 (TsCH₃).

MALDI-TOF (DHB): m/z 759.2 $[M+Na]^+$, 775.2 $[M+K]^+$.

Benzyl-2,3,4-tri-*O*-*p*-methoxybenzoyl-6-*O*-tosyl- α/β -glucopyranosid (**59**)



Summenformel: $C_{44}H_{42}O_{14}S$

$M = 826.86 \text{ g/mol}$

farbloser Schaum

$R_f = 0.32$ (PE:EE 1:1)

Ausbeute: 93% (4.255 g, 5.146 mmol)

3.733 g (5.550 mmol) **55** wurden nach AAV 4 umgesetzt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch in Dichlormethan:Methanol 99:1 gereinigt. Es wurden 4.255 g (5.146 mmol, 93%) eines α/β -Gemisches im Verhältnis 4:1 als farbloser Schaum erhalten. Die NMR-spektroskopische Auswertung erfolgte nur für das α -Anomer.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz):

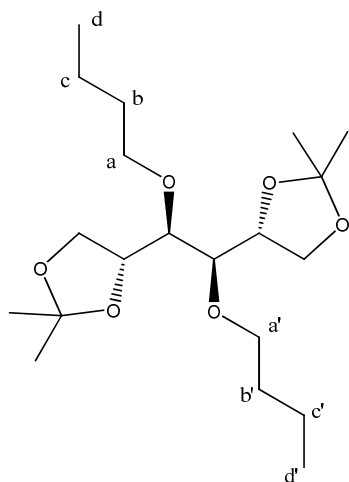
δ [ppm]: 7.79-7.68 (m, 8H, 6x H-*o*Bz, 2x H-*o*Ts), 7.33-7.24 (m, 7H, 5x HBn, 2x H-*m*Ts), 7.02-6.90 (m, 6H, 6x H-*m*Bz), 5.83 (dd~vt, 1H, H-3), 5.42 (dd~vt, 1H, H-4), 5.31 (d, 1H, H-1), 5.20 (dd, 1H, H-2), 4.79 (d, 1H, BnCH₂), 4.58 (d, 1H, BnCH₂), 4.35 (ddd, 1H, H-5), 4.19 (dd, 1H, H-6a), 4.09 (dd, 1H, H-6b), 3.81 (s, 3H, OCH₃), 3.80 (s, 3H, OCH₃), 3.75 (s, 3H, OCH₃), 2.27 (s, 3H, TsCH₃).

$^3J_{1,2} = 3.6$, $^3J_{2,3} = 10.2$, $^3J_{3,4} = 9.9$, $^3J_{4,5} = 10.3$, $^3J_{5,6a} = 2.0$, $^3J_{5,6b} = 4.3$, $^2J_{6a,6b} = 11.6$, $^2J_{\text{CH}_2\text{Bn}, \text{CH}_2\text{Bn}} = 12.3 \text{ Hz}$.

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 100 MHz):

δ [ppm]: 164.7 ($C_{\text{quartär}}$, C=O), 164.3 ($C_{\text{quartär}}$, C=O), 163.8 ($C_{\text{quartär}}$, C=O), 163.5 ($C_{\text{quartär}}$, BzCOCH₃), 163.4 ($C_{\text{quartär}}$, BzCOCH₃), 163.3 ($C_{\text{quartär}}$, BzCOCH₃), 145.0 ($C_{\text{quartär}}$, TsCCH₃), 137.0 ($C_{\text{quartär}}$, CBn), 131.4 ($C_{\text{arom.}}$, C-*o*Bz), 131.2 ($C_{\text{arom.}}$, C-*o*Bz), 129.9 ($C_{\text{arom.}}$, C-*o*Ts), 128.2 ($C_{\text{arom.}}$, C-*m*Bz), 127.7 ($C_{\text{arom.}}$, CBn), 127.2 ($C_{\text{arom.}}$, CBn), 120.7 ($C_{\text{quartär}}$, BzCC=O), 120.6 ($C_{\text{quartär}}$, BzCC=O), 120.4 ($C_{\text{quartär}}$, BzCC=O), 114.1 ($C_{\text{arom.}}$, C-*m*Bz), 114.0 ($C_{\text{arom.}}$, C-*m*Bz), 113.9 ($C_{\text{arom.}}$, C-*m*Bz), 94.9 (C-1), 70.7 (C-2), 70.3 (C-3), 69.2 (BnCH₂), 68.0 (C-6), 67.7 (C-4), 67.1 (C-5), 55.5 (OCH₃), 55.4 (OCH₃), 20.9 (TsCH₃).

MALDI-TOF (DHB): m/z 849.4 $[M+\text{Na}]^+$, 865.4 $[M+\text{K}]^+$.

3,4-Di-*O*-butyl-1,2:5,6-di-*O*-isopropyliden-D-mannitol (**63**)Summenformel: C₂₀H₃₈O₆

M = 374.51 g/mol

leicht gelbliches Öl

R_f = 0.69 (PE: EE 2:1)

Ausbeute: 74% (1.068 g, 2.852 mmol)

Drehwert: $[\alpha]_D^{23} = 2.6^\circ$ (c = 1.07, CHCl₃)

1.006 g (3.835 mmol) **60** wurden in 10 mL Toluol:Dimethylsulfoxid 4:1 mit 0.842 g (15.0 mmol) Kaliumhydroxidpulver versetzt. 1.654 mL (2.101 g, 15.33 mmol) 1-Brombutan wurden langsam zugetropft. Das Gemisch wurde sieben Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde filtriert und mit gesättigter Ammoniumchloridlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde zweimal mit Toluol extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Abschließend wurde der Rückstand säulenchromatographisch mit Petrolether → Petrolether:Diethylether 5:1 gereinigt. Es wurden 1.068 g (2.852 mmol, 74%) eines leicht gelblichen Öls isoliert.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz):

δ [ppm]: 4.11 (ddd~vbdd, 2H, H-2, H-5), 3.96 (dd~vbt, 2H, H-1a, H-6a), 3.82 (dd~vbt, 2H, H-1b, H-6b), 3.59-3.46 (m, 6H, H-3, H-4, CH₂a, CH₂a'), 1.47-1.41 (m, 4H, CH₂b, CH₂b'), 1.32-1.29 (m, 10H, CH₂c, CH₂c', 2x C(CH₃)₂), 1.26 (s, 6H, 2x C(CH₃)₂), 0.86 (dd~vt, 6H, CH₃d, CH₃d').

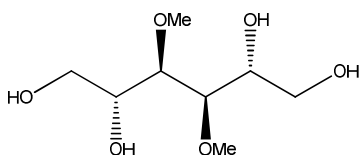
²J_{1a,1b} = 7.4, ³J_{1a,2} = 6.3, ³J_{1b,2} = 6.3, ³J_{2,3} = 12.4, ³J_{4,5} = 12.4, ³J_{5,6a} = 6.3, ³J_{5,6b} = 6.3, ²J_{6a,6b} = 7.4, ³J_{CH2c,CH2d} = 7.3, ³J_{CH2c',CH2d'} = 7.3 Hz.

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz):

δ [ppm]: 107.5 ($\text{C}_{\text{quartär}}$, $\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 79.6 (C-3, C-4), 75.5 (C-2, C-5), 71.9 (CH_2a , $\text{CH}_2\text{a}'$), 65.6 (C-1, C-6), 32.0 (CH_2b , $\text{CH}_2\text{b}'$), 26.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 25.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 18.8 (CH_2c , $\text{CH}_2\text{c}'$), 13.7 (CH_3d , $\text{CH}_3\text{d}'$).

MALDI-TOF (DHB): m/z 397.2 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 413.2 $[\text{M}+\text{K}]^+$.

3,4-Di-O-methyl-D-mannitol (64**)**



Summenformel: $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_6$

$M = 210.23 \text{ g/mol}$

farbloser Feststoff

Smp.: 146.2°C , Lit.: $144\text{--}146^\circ\text{C}$ ¹⁷²

$R_f = 0.16$ ($\text{CHCl}_3\text{:MeOH } 4\text{:}1$), Lit.: 0.55 (Ethanol:EE 1:1)⁷⁴

Ausbeute: 90% (4.164 g, 19.78 mmol)

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} 30.3^\circ$ ($c = 1.17$, MeOH),

Lit.: $[\alpha]_D^{20} 40.8^\circ$ ($c = 1\%$, H_2O)¹⁷²

6.387 g (22.00 mmol) **61** wurden nach AAV 5 umgesetzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde aus Ethanol umkristallisiert. Es wurden 4.164 g (19.78 mmol, 90%) eines farblosen Feststoffes erhalten.

^1H -NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz):

δ [ppm]: 4.51–4.47 (m, 2H, OH-2, OH-5), 4.41–4.36 (m, 2H, OH-1, OH-6), 3.65–3.58 (m, 2H, H-1a, H-6a), 3.53–3.45 (m, 2H, H-2, H-5), 3.42 (dd, 2H, H-1b, H-6b), 3.39–3.34 (m, 2H, H-3, H-4), 3.33 (s, 6H, 2x $-\text{OCH}_3$).

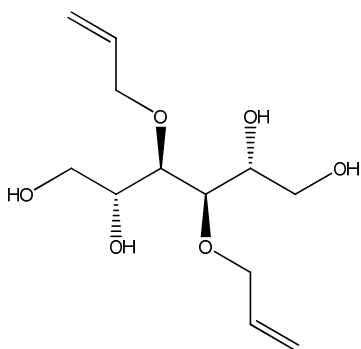
$^2J_{1a,1b} = 11.3$, $^3J_{1b,2} = 5.9$, $^3J_{5,6b} = 5.9$, $^2J_{6a,6b} = 11.3 \text{ Hz}$.

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz):

δ [ppm]: 79.8 (C-3, C-4), 70.5 (C-2, C-5), 63.2 (C-1, C-6), 59.4 (OCH_3).

ESI-MS: 233.0996 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (ber.), 233.0996 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (gef.)

3,4-Di-O-allyl-D-mannitol (**65**)



Summenformel: C₁₂H₂₂O₆

M = 262.30 g/mol

farbloser Feststoff

Smp.: 109.5 °C, Lit.: 111-112 °C¹⁷³

R_f = 0.25 (EE), Lit.: 0.65 (Ethanol:EE 1:9)⁷⁴

95% (150.1 g, 0.2722 mol)

Drehwert: $[\alpha]_D^{23} = 34.4^\circ$ (c = 1.05, MeOH)

Lit.: $[\alpha]_D^{25} = 44.7^\circ$ (c = 4%, H₂O)¹⁷³

195.9 g (0.5781 mol) **62** wurden nach AAV 5 umgesetzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde aus Ethanol umkristallisiert. Es wurden 144.1 g (0.5494 mol, 95%) eines farblosen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz):

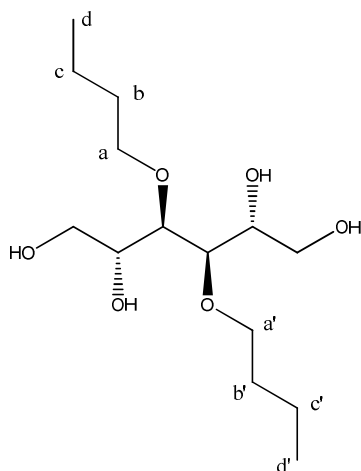
δ [ppm]: 5.93-5.83 (m, 2H, 2x -CH₂CH=), 5.31-5.16 (m, 2H, 2x -CH=CH₂), 5.07-5.04 (m, 2H, 2x -CH=CH₂), 4.14-4.089 (m, 2H, 2x -CH₂CH=), 4.04-4.00 (m, 2H, 2x -CH₂CH=), 3.63-3.21 (m, 8H, H-1a, H-1b, H-2, H-3, H-4, H-5, H-6a, H-6b).

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 100 MHz):

δ [ppm]: 136.1 (CH₂CH=CH₂), 115.4 (CH₂CH=CH₂), 78.4 (C-3/C-4), 72.6 (CH₂CH=CH₂), 70.5 (C-1/C-6), 63.2 (C-2/C-5).

ESI-MS: 285.1309 [M+Na]⁺ (ber.), 285.1304 [M+Na]⁺ (gef.)

3,4-Di-O-butyl-D-mannitol (**66**)



Summenformel: C₁₄H₃₀O₆

M = 294.38 g/mol

farbloser Feststoff

Smp.: 100.1 °C

R_f = 0.16 (EE)

Ausbeute: 91% (0.619 g, 2.08 mmol)

Drehwert: $[\alpha]_D^{25} = 51.6^\circ$ (c = 1.09, H₂O)

0.854 g (2.28 mmol) **63** wurden nach AAV 5 umgesetzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 0.619 g (2.08 mmol, 91%) eines farblosen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz):

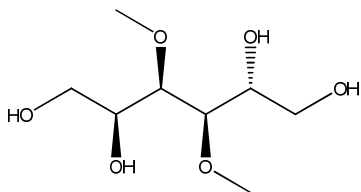
δ [ppm]: 4.39 (d, 2H, OH-2, OH-5), 4.33 (dd~vt, 2H, OH-1, OH-6), 3.61 (ddd, 2H, H-1a, H-6a), 3.58-3.37 (m, 10H, H-1b, H-2, H-3, H-4, H-5, H-6b, CH₂a, CH₂a'), 1.45-1.38 (m, 4H, CH₂b, CH₂b'), 1.33-1.24 (m, 4H, CH₂c, CH₂c'), 0.86 (t, 6H, CH₃d, CH₃d').

²J_{1a,1b} = 10.9, ³J_{1a,2} = 2.4, ³J_{5,6a} = 2.4, ²J_{6a,6b} = 10.9, ³J_{OH,1a} = 5.0, ³J_{OH,2} = 5.8, ³J_{OH,5} = 5.8, ³J_{OH,6a} = 5.0, ³J_{CH₂c,CH₂d} = 7.3, ³J_{CH₂c',CH₂d'} = 7.3 Hz.

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 100 MHz):

δ [ppm]: 78.4 (C-3, C-4), 71.2 (CH₂a, CH₂a'), 70.6 (C-2, C-5), 63.3 (C-1, C-6), 32.2 (CH₂b, CH₂b'), 18.9 (CH₂c, CH₂c'), 13.9 (CH₃d, CH₃d').

MALDI-TOF (DHB): m/z 295.3 [M+H]⁺, 317.3 [M+Na]⁺.

3,4-Di-*O*-methyl-D-sorbitol (**67**)Summenformel: C₈H₁₈O₆

M = 210.22 g/mol

farbloser Schaum

R_f = 0.49 (EE:MeOH:H₂O 7:3:1)

Ausbeute: 93% (0.251 g, 1.19 mmol)

Drehwert: $[\alpha]_D^{25} = 9.4^\circ$ (c = 0.93, H₂O)Lit: $[\alpha]_D^{20} = 15.3^\circ$ (H₂O)⁷⁴

Es wurden 0.266 g (1.28 mmol) **68** in 3 mL Ethanol gelöst und mit 0.0975 g (2.58 mmol) Natriumborhydrid versetzt. Das Gemisch wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde mit Amberlite IR 120 H⁺ angesäuert, das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und mehrfach mit Methanol coevaporiert. Abschließend wurde der Rückstand säulenchromatographisch mit RP-18 als stationäre Phase und mit Wasser→ Wasser:Methanol 5:1 gereinigt. Es wurden 0.251 g (1.19 mmol, 93%) eines farblosen Schaums isoliert.

¹H-NMR (MeOD, 400 MHz):

δ [ppm]: 3.83-3.80 (m, 1H, H-2), 3.79-3.76 (m, 1H, H-5), 3.72 (dd, 1H, H-6a), 3.67-3.61 (m, 2H, H-1a, H-6b), 3.58 (dd, 1H, H-1b), 3.53-3.51 (m, 4H, H-3, OCH₃), 3.47-3.45 (m, 4H, H-4, OCH₃).

²J_{1a,1b} = 11.1, ³J_{1b,2} = 6.5, ³J_{5,6a} = 3.3, ²J_{6a,6b} = 11.4 Hz.

¹³C-NMR (MeOD, 100 MHz):

δ [ppm]: 82.5 (C-4), 82.1 (C-3), 73.2 (C-5), 73.0 (C-2), 64.4 (C-1), 64.2 (C-6), 61.0 (OCH₃), 60.3 (OCH₃).

ESI-MS: 233.0996 [M+Na]⁺ (ber.), 233.0996 [M+Na]⁺ (gef.).

Es wurden 5 mg des Produktes in Pyridin:Essigsäureanhydrid 2:1 zu 1,2,5,6-Tetra-*O*-acetyl-3,4-di-*O*-methyl-D-sorbitol peracetyliert.

NMR-Auswertung für 1,2,5,6-Tetra-O-acetyl-3,4-di-O-methyl-D-sorbitol

^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz):

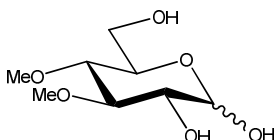
δ [ppm]: 5.32 (ddd, 1H, H-2), 5.11 (ddd~vquintett, 1H, H-5), 4.49 (dd, 1H, H-6a), 4.38 (dd, 1H, H-1a), 4.19-4.13 (m, 2H, H-1b, H-6b), 3.52-3.49 (m, 7H, H-3, 2x OCH_3), 3.42 (dd~vt, 1H, H-4), 2.11 (s, 3H, OCCH_3), 2.06 (s, 3H, OCCH_3), 2.05 (s, 3H, OCCH_3), 2.04 (s, 3H, OCCH_3).

$^2J_{1a,1b} = 12.1$, $^3J_{1a,2} = 3.6$, $^4J_{2,4} = 1.1$, $^3J_{3,4} = 4.8$, $^3J_{5,6a} = 3.1$, $^2J_{6a,6b} = 12.3$ Hz.

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100 MHz):

δ [ppm]: 170.9 (C=O), 170.8 (C=O), 170.4 (C=O), 170.2 (C=O), 80.3 (C-4), 79.9 (C-3), 72.3 (C-5), 71.0 (C-2), 62.9 (C-1), 62.5 (C-6), 61.1 (OCH_3), 60.7 (OCH_3), 21.2 (OCCH_3), 21.0 (OCCH_3).

3,4-Di-O-methyl- α/β -D-glucopyranose (**68**)



Summenformel: $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_6$

$M = 208.21$ g/mol

farbloses Öl

$R_f = 0.74$ (EE)

Ausbeute: 86% (0.47 mmol, 0.097 g)

0.275 g (0.543 mmol) **75** wurden nach AAV 3 umgesetzt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch in Petrolether → Petrolether:Ethylacetat 1:2 gereinigt. Es wurden 0.097 g (0.47 mmol, 86%) eines $\alpha:\beta$ -Gemisches im Verhältnis 1:0.6 als farbloses Öl erhalten.

^1H -NMR (CDCl_3 , 500 MHz):

δ [ppm]: 5.30 (d, 1H, H-1 α), 4.66-4.61 (m, 2H, H-2 α , H-2 β), 4.52 (d, 1H, H-1 β), 3.85-3.74 (m, 3H, H-5 α , H-6a α , H-6a β), 3.70-3.63 (m, 3H, H-5 β , H-6b α , H-6b β), 3.63-3.58 (m, 1H, H-3 α), 3.52 (s, 6H, $-\text{OCH}_3$), 3.50 (s, 6H, $-\text{OCH}_3$), 3.32-3.25 (m, 1H, H-3 β), 3.26-3.22 (m, 1H, H-4 β), 3.19-3.13 (m, 1H, H-4 α).

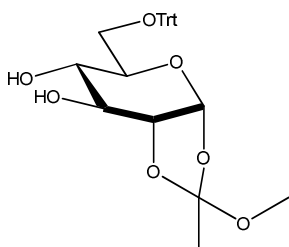
$^3J_{1\alpha,2\alpha} = 3.6$, $^3J_{1\beta,2\beta} = 8.0$ Hz.

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 125 MHz):

δ [ppm]: 95.8 (C-1 β), 90.5 (C-1 α), 84.1 (C-3 β), 81.0 (C-3 α), 79.8 (C-4 α), 79.3 (C-4 β), 76.0 (C-2 β), 73.6 (C-2 α), 71.1 (C-5 α), 62.0 (C-6 α), 61.7 (C-6 β), 61.0 (-OCH₃), 61.8 (-OCH₃), 60.8 (C-5 β).

ESI-MS: 231.0839 [M+Na]⁺ (ber.), 231.0835 [M+Na]⁺ (gef.).

1,2-O-Methylorthoacetyl-6-O-trityl- α -D-glucopyranose (73)



Summenformel: C₂₈H₃₀O₇

M = 478.53 g/mol

farbloser Schaum

R_f = 0.43 (EE)

Ausbeute: 80% (5.986 mmol, 2.856 g)

Die Reaktion wurde unter Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt.

1.769 g (7.489 mmol) **72** wurde nach AAV 1 umgesetzt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch in Petrolether → Diethylether (+0.1% Triethylamin) gereinigt. Es wurden 2.856 g (5.986 mmol, 80%) eines exo:endo-Gemisches im Verhältnis 9:1 als farbloser Schaum erhalten. Es wurde nur das exo-Produkt NMR-spektroskopisch ausgewertet.

^1H -NMR (DMSO-d_6 , 400 MHz):

δ [ppm]: 7.46-7.23 (m, 15H, HTrt), 5.72 (d, 1H, H-1), 5.34-5.31 (m, 1H, OH), 5.12-5.07 (m, 1H, OH), 4.16 (dd~vt, 1H, H-2), 3.67-3.61 (m, 2H, H-3, H-5), 3.33-3.29 (m, 1H, H-4), 3.18-3.16 (m, 4H, H-6a, OCH₃), 2.11 (dd, 1H, H-6b), 1.60 (s, 3H, CCH₃).

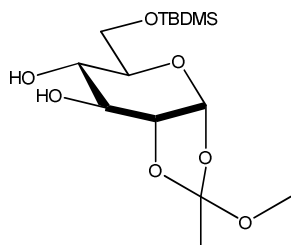
$^3J_{1,2} = 5.1$, $^3J_{2,3} = 5.1$, $^3J_{5,6b} = 6.3$, $^2J_{6a,6b} = 9.9$ Hz.

^{13}C -NMR (DMSO-d_6 , 100 MHz):

δ [ppm]: 143.8 (C_{quartär}, OC(CPh)₃), 128.3 (C_{arom.}, Trt), 127.8 (C_{arom.}, Trt), 126.9 (C_{arom.}, Trt), 120.7 (C_{quartär}, CH₃CO₃), 91.1 (C-1), 85.7 (C_{quartär}, OC(Ph)₃), 78.4 (C-2), 73.1 (C-3), 72.4 (C-5), 68.8 (C-4), 63.6 (C-6), 49.3 (OCH₃), 22.8 (CCH₃).

MALDI-TOF (DHB): m/z 501.2 $[M+Na]^+$, 517.1 $[M+K]^+$.

6-*O*-*t*-Butyldimethylsilyl-1,2-*O*-methylorthoacetyl- α -D-glucopyranose (**74**)



Summenformel: $C_{15}H_{30}O_7Si$

$M = 350.48$ g/mol

farbloses Öl

$R_f = (EE)$ 0.57

Ausbeute: 64% (4.451 mmol, 1.560 g)

1.632 g (6.909 mmol) **72** wurden unter Schutzgas in 30 mL absolutem Dichlormethan gelöst. 1.165 ml (0.8388 g, 8.289 mmol) Triethylamin, 1.146 g (7.603 mmol) *tert*-Butyldimethylsilylchlorid und eine Spatelspitze Dimethylaminopyridin wurden hinzugefügt und 60 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde mit Wasser und gesättigter Ammoniumchloridlösung gewaschen und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung wurde filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch in Diethylether (+0.1% Triethylamin) gereinigt. Es wurden 1.560 g (4.451 mmol, 64%) eines *exo:endo*-Gemisches im Verhältnis 9:1 als farbloses Öl erhalten. Es wurde nur das *exo*-Produkt NMR-spektroskopisch ausgewertet.

1H -NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz):

δ [ppm]: 5.64 (d, 1H, H-1), 5.28 (d, 1H, OH-3), 5.11 (d, 1H, OH-4), 4.10 (bs, 1H, H-2), 3.80 (bd, 1H, H-6a), 3.68-3.63 (m, 2H, H-3, H-6b), 3.43-3.40 (m, 1H, H-5), 3.28-3.25 (m, 1H, H-4), 3.13 (s, 3H, OCH_3), 1.53 (s, 3H, $(O)_3CCH_3$), 0.86 (s, 9H, $3 \times Si(CH_3)_3$), 0.04 (s, 6H, $2 \times SiCH_3$).

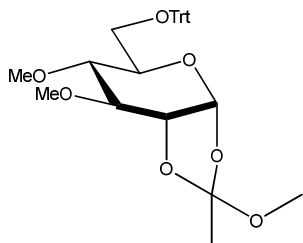
$^3J_{1,2} = 3.9$, $^2J_{6a,6b} = 11.3$, $^3J_{3,OH} = 5.9$, $^3J_{4,OH} = 5.8$ Hz.

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz):

δ [ppm]: 120.6 ($C_{quartär}$, $(O)_3CCH_3$), 97.1 (C-1), 78.5 (C-2), 73.9 (C-5), 73.0 (C-3), 68.1 (C-4), 63.2 (C-6), 49.2 (OCH_3), 25.8 ($SiC(CH_3)_3$), 22.7 ($(O)_3CCH_3$), 18.0 ($C_{quartär}$, $SiC(CH_3)_3$), -5.2 ($Si(CH_3)_2$).

MALDI-TOF (DHB): m/z 373.7 $[M+Na]^+$.

3,4-Di-*O*-methyl-1,2-*O*-methylorthoacetyl-6-*O*-trityl- α -D-glucopyranose (**75**)



Summenformel: $C_{30}H_{34}O_7$

$M = 506.59$ g/mol

gelblicher Sirup

$R_f = 0.59$ (PE:EE 1:1)

Ausbeute: 80% (5.986 mmol, 2.856 g)

1.769 g (7.489 mmol) **73** wurde nach AAV 6 umgesetzt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch in Petrolether $\rightarrow$ Diethylether (+0.1% Triethylamin) gereinigt. Es wurden 2.856 g (5.986 mmol, 80%) eines exo:endo-Gemisches im Verhältnis 9:1 als gelblicher Sirup erhalten. Es wurde nur das exo-Produkt NMR-spektroskopisch ausgewertet.

1H -NMR ($CDCl_3$, 400 MHz):

δ [ppm]: 7.36-7.25 (m, 15H, HTrt), 5.38 (d, 1H, H-1), 4.72 (dd, 1 H, H-2), 3.94-3.81 (m, 2H, H-5, H-6a), 3.72-3.66 (m, 2H, H-3 H-6b), 3.60 (s, 3H, $-OCH_3$), 3.59 (s, 3H, $-OCH_3$), 3.58 (s, 3H, $(O)_2COCH_3$), 3.40-3.20 (m, 1H, H-4), 2.06 (s, 3H, $-CCH_3$).

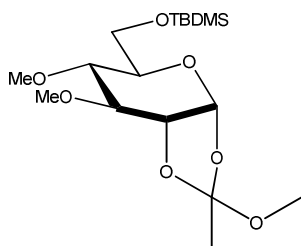
$^3J_{1,2} = 3.6$, $^3J_{2,3} = 10.0$ Hz.

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 100 MHz):

δ [ppm]: 146.8 ($C_{\text{quartär}}$, $OC(CPh)_3$), 128.0 ($C_{\text{arom.}}$, Trt), 127.4 ($C_{\text{arom.}}$, Trt), 90.6 (C-1), 80.9 (C-3), 79.7 (C-4), 73.7 (C-2), 71.1 (C-5), 70.0 (C-6), 61.0 (OCH_3), 60.9 (OCH_3), 21.2 (CCH_3).

MALDI-TOF (DHB): m/z 529.0 $[M+Na]^+$

6-*O*-*t*-Butyldimethylsilyl-3,4-di-*O*-methyl-1,2-*O*-methylorthoacetyl- α -D-glucopyranose (**76**)



Summenformel: $C_{17}H_{34}O_7Si$

$M = 378.53 \text{ g/mol}$

leicht gelblicher Sirup

$R_f = 0.74 \text{ (EE)}$

Ausbeute: 70% (2.943 mmol, 1.114 g)

1.469 g (4.191 mmol) **74** wurden nach AAV 6 umgesetzt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch in Petrolether $\rightarrow$ Petrolether:Diethylether 3:1 (+0.1% Triethylamin) gereinigt. Es wurden 1.114 g (2.943 mmol, 70%) eines exo:endo-Gemisches im Verhältnis 9:1 als gelblicher Sirup erhalten. Es wurde nur das exo-Produkt NMR-spektroskopisch ausgewertet.

1H -NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz):

δ [ppm]: 5.64 (d, 1H, H-1), 4.32 (ddd, 1H, H-2), 3.74-3.66 (m, 2H, H-6a, H-6b), 3.55 (dd~vt, 1H, H-3), 3.51-3.44 (m, 1H, H-5), 3.41 (s, 3H, OCH_3), 3.34 (s, 3H, OCH_3), 3.27-3.25 (m, 1H, H-4), 3.16 (s, 3H, $(O)_2COCH_3$), 1.56 (s, 3H, $(O)_3CCH_3$), 0.87 (s, 9H, 3x $SiC(CH_3)_3$), 0.04 (s, 6H, 2x $SiCH_3$).

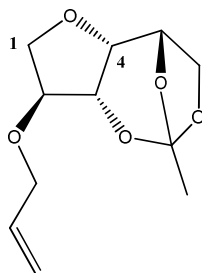
$^3J_{1,2} = 4.9$, $^3J_{2,3} = 3.0$, $^4J_{2,4} = 0.8$, $^3J_{3,4} = 3.0 \text{ Hz}$.

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz):

δ [ppm]: 126.1 ($C_{\text{quartär}}$, $(O)_3CCH_3$), 96.9 (C-1), 76.7 (C-3), 75.8 (C-4), 74.3 (C-2), 70.8 (C-5), 62.9 (C-6), 58.3 (OCH_3), 57.1 (OCH_3), 49.7 ($(O)_2COCH_3$), 25.6 ($SiC(CH_3)_3$), 21.4 ($(O)_3CCH_3$), -5.4 ($Si(CH_3)_2$).

MALDI-TOF (DHB): m/z 379.2 $[M+H]^+$, 402.1 $[M+Na]^+$, 416.1 $[M+K]^+$.

2-Allyl-1,4-anhydro-3,5,6-tri-*O*-orthoacetyl-D-sorbitol (**77**)



Summenformel: C₁₁H₁₆O₅

M = 228.24 g/mol

leicht gelbliches Öl

R_f = 0.20 (PE:EE 4:1)

Ausbeute: 74% (0.691 g, 3.03 mmol)

Drehwert: $[\alpha]_D^{23} = -100.2^\circ$ (c = 1.15, CHCl₃)

0.765 g (4.07 mmol) **78** wurden nach AAV 6 umgesetzt. Abweichend von der Literaturvorschrift wurde das Lösungsmittel der Suspension direkt unter reduziertem Druck entfernt und anschließend wurde der Rückstand säulenchromatographisch mit Petrolether → Petrolether:Diethylether 2:1 (+0.1% Triethylamin) gereinigt. Es wurden 0.691 g (3.03 mmol, 74%) eines leicht gelblichen Öls isoliert.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz):

δ [ppm]: 5.91-5.82 (m, 1H, -CH₂CH=), 5.27 (ddd, 1H, -CH=CH_{trans}), 5.14 (ddd, 1H, -CH=CH_{cis}), 4.69 (ddd~vdd, 1H, H-5), 4.30 (bd, 1H, H-3), 4.04-3.98 (m, 4H, H-1a, H-6a, 2x -CH₂CH=), 3.90 (bd, 1H, H-2), 3.82 (dd, 1H, H-4), 3.79 (dd~vbd, 1H, H-1b), 3.73 (dd, 1H, H-6b), 1.45 (s, 3H, CH₃).

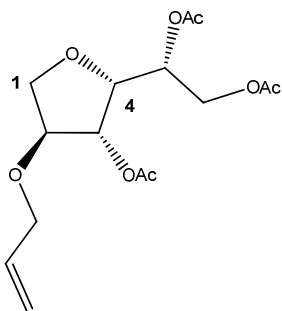
²J_{1a,1b} = 9.8, ³J_{1a,2} = 3.6, ³J_{2,3} = 3.6, ³J_{3,4} = 3.5, ³J_{4,5} = 2.2, ³J_{5,6a} = 1.7, ³J_{5,6b} = 5.2, ²J_{6a,6b} = 7.7, ³J_{CH,=CHtrans} = 17.3, ²J_{=CHcis,=CHtrans} = 3.7, ⁴J_{=CHcis,CH2} = 1.6, ³J_{CH,=CHcis} = 10.5, ⁴J_{=CHtrans,CH2} = 1.4 Hz.

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 100 MHz):

δ [ppm]: 134.7 (CH₂HC=CH₂), 117.5 (C_{quartär}, O₃CCH₃), 116.6 (CH₂HC=CH₂), 82.3 (C-3), 74.3 (C-4), 73.8 (C-5), 73.6 (C-2), 71.9 (C-1), 69.3 (CH₂HC=CH₂), 66.1 (C-6), 21.9 (CCH₃).

MALDI-TOF (DHB): m/z 228.7 [M+H]⁺, 250.8 [M+Na]⁺.

3,5,6-Tri-*O*-acetyl-2-*O*-allyl-1,4-anhydro-D-sorbitol (**79**)



Summenformel: C₁₅H₂₂O₈

M = 330.33 g/mol

leicht gelbliches Öl

R_f = 0.32 (PE: DE 1:1)

Ausbeute: 92% (3.760 g, 11.28 mmol)

Drehwert: $[\alpha]_D^{23} = -17.6^\circ$ (c = 1.19, CHCl₃)

2.801 g (12.27 mmol) **77** wurden nach AAV 5 in Ethanol:Wasser umgesetzt. Der Rückstand wurde in 40 mL absolutem Pyridin aufgenommen und tropfenweise mit 20 mL Essigsäureanhydrid versetzt. Die Lösung wurde 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und mehrfach mit Toluol coevaporiert. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch mit Petrolether:Diethylether 1:1 gereinigt. Es wurden 3.760 g (11.28 mmol, 92%) eines leicht gelblichen Öls isoliert.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):

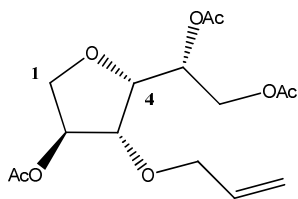
δ [ppm]: 5.91-5.82 (m, 1H, -CH₂CH=), 5.31-5.25 (m, 2H, H-3, -CH=CH₂), 5.21-5.17 (m, 2H, H-5, -CH=CH₂), 4.56 (dd, 1H, H-6a), 4.92-4.08 (m, 4H, H-1a, H-4, H-6b, CH₂CH=), 4.03 (dd~vddt, 1H, CH₂CH=), 3.92-3.91 (m, 1H, H-2), 3.81 (dd, 1H, H-1b), 2.04 (s, 3H, CH₃), 2.03 (s, 3H, CH₃), 1.99 (s, 3H, CH₃).

²J_{1a,1b} = 10.0, ³J_{1b,2} = 1.9, ³J_{5,6a} = 2.4, ²J_{6a,6b} = 12.3, ²J_{OCH₂,OCH₂} = 12.8, ³J_{CH,OCH₂} = 5.8, ⁴J_{OCH₂,CH₂} = 1.3 Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz):

δ [ppm]: 170.9 (C_{quartär}, C=O), 170.1 (C_{quartär}, C=O), 170.0 (C_{quartär}, C=O), 134.1 (CH₂HC=CH₂), 117.9 (CH₂HC=CH₂), 82.7 (C-2), 77.4 (C-4), 75.1 (C-3), 72.9 (C-1), 71.0 (CH₂HC=CH₂), 68.4 (C-5), 63.7 (C-6), 21.0 (CH₃).

MALDI-TOF (DHB): m/z 353.1 [M+Na]⁺, 369.1 [M+K]⁺.

2,5,6-Tri-*O*-acetyl-3-*O*-allyl-1,4-anhydro-D-sorbitol (**80**)Summenformel: C₁₆H₁₈O₇

M = 330.33 g/mol

leicht gelbliches Öl

R_f = 0.30 (PE:EE 2:1)

Ausbeute: 50% (0.653 g, 1.98 mmol)

Drehwert: $[\alpha]_D^{23} = -35.0^\circ$ (c = 1.09, CHCl₃)

1.52 g (3.99 mmol) **81** wurden nach AAV 6 umgesetzt. Anschließend wurde der Rückstand in Methanol aufgenommen und mit einer Spatelspitze Natriummethanolat versetzt. Die Lösung wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und der Rückstand mit Petrolether → Diethylether als Eluent säulenfiltriert. Der Rückstand wurde nach AAV 4 in Methanol:Wasser umgesetzt. Anschließend wurde der Rückstand in 10 mL Pyridin gelöst, mit 5 mL Essigsäureanhydrid versetzt und 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und mehrfach mit Toluol coevaporiert. Anschließend wurde säulenchromatographisch mit Petrolether:Diethylether 2:1 gereinigt. Es konnten 0.653 g (1.98 mmol, 50%) eines leicht gelblichen Öls isoliert werden.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):

δ [ppm]: 5.84-5.74 (m, 1H, -CH₂CH=), 5.28-5.22 (m, 2H, H-5, -CH=CH₂), 5.19-5.15 (m, 2H, H-2, -CH=CH₂), 4.61 (dd, 1H, H-6a), 4.20-4.11 (m, 4H, H-1a, H-4, H-6b, CH₂CH=), 3.94 (dd~vddt, 1H, CH₂CH=), 3.90 (bd, 1H, H-3), 3.81 (dd, 1H, H-1b), 2.07 (s, 3H, CH₃), 2.05 (s, 3H, CH₃), 2.02 (s, 3H, CH₃).

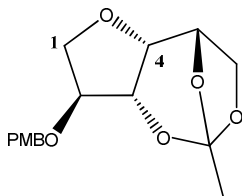
²J_{1a,1b} = 10.5, ³J_{1b,2} = 1.3, ³J_{2,3} = 3.9, ³J_{3,4} = 3.9, ³J_{5,6a} = 2.4, ²J_{6a,6b} = 12.3, ²J_{OCH₂,OCH₂} = 12.8, ³J_{CH,OCH₂} = 6.2, ⁴J_{OCH₂,CH₂} = 1.3 Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz):

δ [ppm]: 171.0 (C_{quartär}, C=O), 170.4 (C_{quartär}, C=O), 169.7 (C_{quartär}, C=O), 133.8 (CH₂CH=CH₂), 118.4 (CH₂CH=CH₂), 81.0 (C-3), 78.5 (C-4), 76.6 (C-2), 71.8 (C-1), 71.5 (CH₂CH=CH₂), 69.2 (C-5), 63.5 (C-6), 21.3, 21.2, 21.1 (CH₃).

MALDI-TOF (DHB): m/z 353.0 $[M+Na]^+$, 369.0 $[M+K]^+$.

1,4-Anhydro-2-*O*-*p*-methoxybenzoyl-3,5,6-tri-*O*-orthoacetyl-D-sorbitol (**81**)



Summenformel: $C_{16}H_{18}O_7$

$M = 322.31$ g/mol

farbloser Feststoff

Smp.: 115.1 °C

$R_f = 0.80$ (DCM:MeOH 10:1)

Ausbeute: 81% (2.10 g, 6.52 mmol)

Drehwert: $[\alpha]_D^{23} = 5.9^\circ$ ($c = 0.94$, $CHCl_3$)

1.52 g (8.05 mmol) **78** nach AAV 2 umgesetzt. Anschließend wurde der Rückstand säulenchromatographisch mit Dichlormethan → Dichlormethan:Methanol 50:1 gereinigt. Es wurden 1.66 g (5.15 mmol, 64%) **81** als farbloser Feststoff isoliert. Zusätzlich wurden 0.404 g (1.35 mmol, 17%) von Verbindung **82** als farbloser Feststoff isoliert. Umgerechnet sind dementsprechend insgesamt 2.10 g (6.52 mmol, 81%) **81** entstanden.

1H -NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz):

δ [ppm]: 7.94-7.91 (m, 2H, 2x H-*o*Bz), 7.06-7.04 (m, 2H, 2x H-*m*Bz), 5.18 (bd, 1H, H-2), 4.76 (bdd, 1H, H-5), 4.43 (bd, 1H, H-3), 4.25 (dd, 1H, H-1a), 4.08 (bd, 1H, H-6a), 4.00 (dd, 1H, H-4), 3.97 (bd, 1H, H-1b), 3.84 (s, 3H, OCH_3), 3.75 (dd, 1H, H-6b), 1.50 (s, 3H, CCH_3).

$^2J_{1a,1b} = 10.3$, $^3J_{1a,2} = 3.8$, $^3J_{2,3} = 3.5$, $^3J_{3,4} = 3.5$, $^3J_{4,5} = 2.1$, $^3J_{5,6b} = 5.2$, $^2J_{6a,6b} = 7.7$ Hz

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz):

δ [ppm]: 164.5 ($C_{\text{quartär}}$, $C=O$), 163.3 ($C_{\text{quartär}}$, $BzCOCH_3$), 131.4 ($C_{\text{arom.}}$, C -*o*Bz), 121.3 ($C_{\text{quartär}}$, $CC=O$), 117.6 ($C_{\text{quartär}}$, O_3CCH_3), 113.9 ($C_{\text{arom.}}$, C -*m*Bz), 121.6 ($C_{\text{quartär}}$, $BzCC=O$), 118.6 ($C_{\text{quartär}}$, O_3CCH_3), 77.7 (C-2), 74.4 (C-4), 73.9 (C-5), 73.8 (C-3), 71.7 (C-1), 66.1 (C-6), 55.5 (OCH_3), 21.9 (CCH_3).

1H -NMR (Aceton- d_6 , 400 MHz):

δ [ppm]: 7.97-7.95 (m, 2H, 2x H-*o*Bz), 7.04-7.00 (m, 2H, 2x H-*m*Bz), 5.26 (ddd~vd, 1H, H-2), 4.76 (ddd~vdd, 1H, H-5), 4.52 (dd~vd, 1H, H-3), 4.33 (dd, 1H, H-1a), 4.11 (dd~vd, 1H, H-4), 3.97 (bd, 1H, H-1b), 3.84 (s, 3H, OCH_3), 3.75 (dd, 1H, H-6b), 1.50 (s, 3H, CCH_3).

H-6a), 4.08 (dd, 1H, H-4), 4.03 (dd~vd, 1H, H-1b), 3.89 (s, 3H, OCH₃), 3.83 (dd, 1H, H-6b), 1.51 (s, 3H, CCH₃).

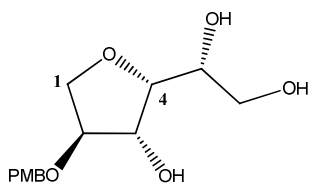
$^2J_{1a,1b} = 10.1$, $^3J_{1a,2} = 3.5$, $^3J_{2,3} = 3.6$, $^3J_{3,4} = 3.5$, $^3J_{4,5} = 2.2$, $^3J_{5,6b} = 5.2$, $^2J_{6a,6b} = 7.8$ Hz

¹³C-NMR (Aceton-d₆, 100 MHz):

δ [ppm]: 164.4 (C_{quartär}, C=O, C_{quartär}, BzCOCH₃), 132.6 (C_{arom.}, C-*o*Bz), 121.6 (C_{quartär}, BzCC=O), 118.6 (C_{quartär}, O₃CCH₃), 114.8 (C_{arom.}, C-*m*Bz), 79.4 (C-2), 76.2 (C-4), 75.7 (C-5), 75.5 (C-3), 73.2 (C-1), 67.5 (C-6), 59.1 (OCH₃), 21.9 (CCH₃).

MALDI-TOF (DHB): m/z 323.1 [M+H]⁺.

1,4-Anhydro-2-*O*-*p*-methoxybenzoyl-D-sorbitol (**82**)



Summenformel: C₁₄H₁₈O₇

M = 298.29 g/mol

farbloser Feststoff

Smp.: 133.2 °C

R_f = 0.15 (DCM:MeOH 10:1)

Ausbeute: 74% (1.20 g, 4.02 mmol)

Drehwert: $[\alpha]_D^{23} = 55.8^\circ$ (c = 1.47, MeOH)

1.75 g (5.43 mmol) **81** wurden nach AAV 5 entschützt. Anschließend wurde der Rückstand säulenchromatographisch mit Dichlormethan → Dichlormethan: Methanol 20: 1 gereinigt. Es wurden 1.20 g (4.02 mmol, 74%) **82** als farbloser Feststoff isoliert.

¹H-NMR (MeOD, 400 MHz):

δ [ppm]: 7.97-7.95 (m, 2H, 2x H-*o*Bz), 7.02-6.98 (m, 2H, 2x H-*m*Bz), 5.26 (ddd~vdt, 1H, H-2), 4.39 (d, 1H, H-3), 4.32 (dd, 1H, H-1a), 3.97-3.90 (m, 2H, H-4, H-5), 3.86-3.83 (m, 4H, H-1b, OCH₃), 3.80 (dd, 1H, H-6a), 3.64 (dd, 1H, H-6b).

$^2J_{1a,1b} = 10.5$, $^3J_{1a,2} = 4.4$, $^3J_{1b,2} = 1.2$, $^3J_{2,3} = 2.3$, $^3J_{3,4} = 1.5$, $^3J_{5,6a} = 2.7$, $^3J_{5,6b} = 5.3$, $^2J_{6a,6b} = 11.6$ Hz.

^{13}C -NMR (MeOD, 100 MHz):

δ [ppm]: 167.0 ($\text{C}_{\text{quartär}}, \text{C}=\text{O}$), 165.5 ($\text{C}_{\text{quartär}}, \text{BzCOCH}_3$), 132.8 ($\text{C}_{\text{arom.}}, \text{C}-o\text{Bz}$), 123.2 ($\text{C}_{\text{quartär}}, \text{BzCC}=\text{O}$), 115.0 ($\text{C}_{\text{arom.}}, \text{C}-m\text{Bz}$), 82.3 (C-4), 81.2 (C-2), 75.7 (C-3), 72.6 (C-1), 70.9 (C-5), 65.5 (C-6), 56.5 (OCH_3).

^1H -NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz):

δ [ppm]: 7.92-7.90 (m, 2H, 2x H-*o*Bz), 7.07-7.04 (m, 2H, 2x H-*m*Bz), 5.40 (d, 1H, OH-3), 5.15 (ddd~vbd, 1H, H-2), 4.61 (d, 1H, OH-5), 4.20 (dd~vt, 1H, OH-6), 4.2 (dd~bs, 1H, H-3), 4.17 (dd, 1H, H-1a), 3.83 (s, 3H, OCH_3), 3.75-3.71 (m, 3H, H-1b, H-4, H-5), 3.60 (ddd, 1H, H-6a), 3.44-3.38 (m, 1H, H-6b) .

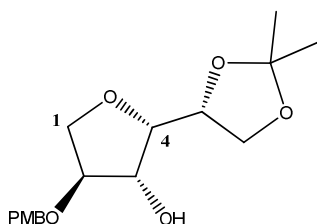
$^2J_{1a,1b} = 10.5$, $^3J_{1a,2} = 4.3$, $^3J_{2,3} = 4.1$, $^3J_{3,\text{OH}} = 4.5$, $^3J_{5,\text{OH}} = 5.2$, $^3J_{5,6a} = 2.3$, $^2J_{6a,6b} = 11.5$, $^3J_{6a,\text{OH}} = 5.8$, $^3J_{6b,\text{OH}} = 5.8$ Hz.

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz):

δ [ppm]: 164.5 ($\text{C}_{\text{quartär}}, \text{C}=\text{O}$), 163.2 ($\text{C}_{\text{quartär}}, \text{BzCOCH}_3$), 131.2 ($\text{C}_{\text{arom.}}, \text{C}-o\text{Bz}$), 121.5 ($\text{C}_{\text{quartär}}, \text{BzCC}=\text{O}$), 113.9 ($\text{C}_{\text{arom.}}, \text{C}-m\text{Bz}$), 80.8 (C-5), 79.3 (C-2), 73.2 (C-3), 70.6 (C-1), 68.7 (C-4), 63.7 (C-6), 55.4 (OCH_3).

MALDI-TOF (DHB): m/z 299.1 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 321.1 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 337.1 $[\text{M}+\text{K}]^+$.

1,4-Anhydro-5,6-*O*-isopropyliden-2-*O*-*p*-methoxybenzoyl-D-sorbitol (83**)**



Summenformel: $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_7$

$M = 338.35$ g/mol

farbloser Feststoff

Smp.: 129.2°C

$R_f = 0.38$ (PE:EE 1:1)

Ausbeute: 97% (0.437 g, 1.29 mmol)

Drehwert: $[\alpha]_D^{23} = 47.3^\circ$ ($c = 1.14$, CHCl_3)

0.395 g (1.33 mmol) **82** wurden in 10 mL absolutem *N,N*-Dimethylformamid gelöst und mit einer Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure versetzt. Anschließend wurden 0.213 ml (0.179 g, 1.72 mmol) 2,2-Dimethoxypropan hinzugegeben. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur

gerührt, bis per DC-Kontrolle kein Edukt mehr dedektiert werden konnte. Anschließend wurde mit Triethylamin neutralisiert und das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Diethylether aufgenommen, mit dest. Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und abschließend wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Es wurden 0.437 g (1.29 mmol, 97%) eines farblosen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (Aceton-d₆, 400 MHz):

δ [ppm]: 8.00-7.96 (m, 2H, 2x H-*o*Bz), 7.05-7.01 (m, 2H, 2x H-*m*Bz), 5.27 (ddd~vdt, 1H, H-2), 4.68 (bd, 1H, OH-3), 4.39-4.35 (m, 2H, H-3, H-5), 4.25 (dd, 1H, H-1a), 4.05 (dd, 1H, H-6a), 4.00 (bdd, 1H, H-4), 3.94 (dd, 1H, H-6b), 3.89 (s, 3H, OCH₃), 3.85 (dd, 1H, H-1b), 1.34 (s, 3H, CCH₃), 1.28 (s, 3H, CCH₃).

²J_{1a,1b} = 10.3, ³J_{1a,2} = 4.2, ³J_{1b,2} = 0.8, ³J_{2,3} = 4.1, ³J_{3,4} = 3.2, ³J_{4,5} = 6.9, ³J_{5,6a} = 6.4, ³J_{5,6b} = 6.0, ²J_{6a,6b} = 8.3, ³J_{3,OH} = 4.5 Hz.

¹³C-NMR (Aceton-d₆, 100 MHz):

δ [ppm]: 164.9 (C_{quartär}, C=O), 163.4 (C_{quartär}, BzCOCH₃), 133.4 (C_{arom.}, C-*o*Bz), 124.1 (C_{quartär}, BzCC=O), 115.7 (C_{arom.}, C-*m*Bz), 109.2 (C_{quartär}, O₂C(CH₃)₂), 84.0 (C-4), 81.9 (C-2), 76.0 (C-3), 75.1 (C-5), 73.1 (C-1), 68.5 (C-6), 57.0 (OCH₃), 28.1 (CCH₃), 26.7 (CCH₃).

¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz):

δ [ppm]: 7.93-7.91 (m, 2H, *o*-Bz), 7.07-7.05 (m, 2H, *m*-Bz), 5.66 (d, 1H, OH-3), 5.17 (bd, 1H, H-2), 4.27 (ddd~vdd, 1H, H-5), 4.17 (dd~vt, 1H, H-3), 4.14 (dd, 1H, H-1a), 3.99 (dd, 1H, H-6a), 3.92 (dd, 1H, H-4), 3.84 (m, 4H, H-6b, OCH₃), 3.77 (bd, 1H, H-1b), 1.32 (s, 3H, CCH₃), 1.27 (s, 3H, CCH₃).

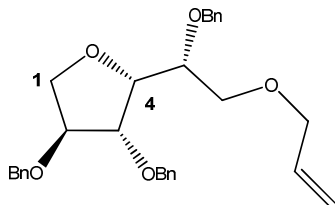
²J_{1a,1b} = 10.4, ³J_{1a,2} = 4.0, ³J_{2,3} = 3.6, ³J_{3,4} = 3.6, ³J_{4,5} = 6.5, ³J_{5,6a} = 6.5, ³J_{5,6b} = 12.8, ²J_{6a,6b} = 8.2, ³J_{3,OH} = 4.4 Hz.

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 100 MHz):

δ [ppm]: 164.4 (C_{quartär}, C=O), 163.2 (C_{quartär}, BzCOCH₃), 131.3 (C_{arom.}, C-*o*Bz), 121.4 (C_{quartär}, BzCC=O), 113.9 (C_{arom.}, C-*m*Bz), 107.6 (C_{quartär}, O₂C(CH₃)₂), 81.4 (C-4), 79.4 (C-2), 72.7 (C-3), 72.6 (C-5), 70.7 (C-1), 65.9 (C-6), 55.4 (OCH₃), 25.4 (CCH₃), 25.2 (CCH₃).

MALDI-TOF (DHB): m/z 360.7 $[M+Na]^+$, 376.7 $[M+K]^+$.

6-O-Allyl-1,4-anhydro-2,3,5-tri-O-benzyl-D-sorbitol (**84**)



Summenformel: $C_{30}H_{34}O_5$

$M = 474.59$ g/mol

farbloses Öl

$R_f = 0.58$ (PE: EE 2:1)

Ausbeute: 93 % (0.707 g, 1.49 mmol)

Drehwert: $[\alpha]_D^{23} = -40.1^\circ$ ($c = 1.13$, $CHCl_3$)

0.700 g (1.61 mmol) **87** wurden nach AAV 6 umgesetzt. Abweichend von der AAV wurden 2.5 Äquivalente Natriumhydrid und 2 Äquivalente Allylbromid eingesetzt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch in Petrolether → Petrolether: Diethylether 2:1 gereinigt. Es wurden 0.707 g (1.49 mmol, 93%) eines farblosen Öls isoliert.

1H -NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz):

δ [ppm]: 7.38-7.24 (m, 15H, 15x H-Bn), 5.92-5.83 (m, 1H, $CH_2CH=CH_2$), 5.27 (ddd, 1H, $CH_2CH=CH_{trans}$), 5.15-5.11 (m, 1H, $CH_2CH=CH_{cis}$), 4.70 (d, 1H, BnCH₂-5a), 4.62 (d, 1H, BnCH₂-2a), 4.58 (d, 1H, BnCH₂-3a), 4.55 (d, 1H, BnCH₂-3b), 4.49-4.44 (m, 2H, BnCH₂-2b, BnCH₂-5b), 4.21 (ddd~bd, 1H, H-2), 4.10 (dd~bd, 1H, H-3), 4.00 (dd, 1H, H-1a), 3.97-3.88 (m, 2H, $CH_2CH=CH_2$), 3.90 (dd, 1H, H-4), 3.82 (ddd, 1H, H-5), 3.77 (dd, 1H, H-6a), 3.70 (dd, 1H, H-1b), 3.53 (dd, 1H, H-6b).

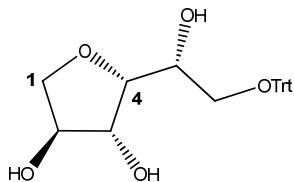
$^2J_{1a,1b} = 9.9$, $^3J_{1a,2} = 4.5$, $^3J_{1b,2} = 0.5$, $^3J_{3,4} = 3.2$, $^3J_{4,5} = 8.9$, $^3J_{5,6a} = 1.5$, $^3J_{5,6b} = 5.4$, $^2J_{6a,6b} = 10.8$, $^2J_{BnCH2a,BnCH2b} = 11.6$, $^2J_{BnCH3a,BnCH3b} = 12.0$, $^2J_{BnCH5a,BnCH5b} = 11.6$, $^3J_{CH=CHtrans} = 17.3$, $^2J_{CHcis,CHtrans} = 3.5$, $^4J_{CHtrans,CH2} = 1.6$ Hz.

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz):

δ [ppm]: 138.8 ($C_{quartär}$, CH_2CPh), 138.1 ($C_{quartär}$, CH_2CPh), 138.0 ($C_{quartär}$, CH_2CPh), 135.3 ($CH_2CH=CH_2$), 128.2, 128.1, 128.0, 127.5, 127.4, 127.3, 127.1, 127.0 ($C_{arom.}$, Bn), 116.0 ($CH_2CH=CH_2$), 81.0 (C-2), 80.9 (C-3), 79.4 (C-4), 75.7 (C-5), 71.3 ($CH_2CH=CH_2$, CH_2Bn , C-1), 70.9 (CH_2Bn), 70.4 (CH_2Bn , C-6).

MALDI-TOF (DHB): m/z 475.2 $[M+H]^+$, 497.2 $[M+Na]^+$, 513.2 $[M+K]^+$.

1,4-Anhydro-6-O-trityl-D-sorbitol (**85**)



Summenformel: $C_{25}H_{26}O_5$

$M = 406.47 \text{ g/mol}$

farbloser Schaum

$R_f = 0.34$ (EE)

Ausbeute: 86% (10.50 g, 25.83 mmol)

Drehwert: $[\alpha]_D^{23} = -4.4^\circ$ ($c = 1.24$, MeOH)

4.930 g (30.05 mmol) **29** wurden nach AAV 1 umgesetzt. Abschließend wurde säulenchromatographisch mit Petrolether $\rightarrow$ Diethylether (+0.1% Triethylamin) gereinigt. Es wurden 10.50 g (25.83 mmol, 86%) eines farblosen Schaums isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz):

δ [ppm]: 7.45-7.43 (m, 6H, 6x H-*o*Trt), 7.34-7.31 (m, 6H, 6x H-*m*Trt), 7.26-7.23 (m, 3H, 3x H-*p*Trt), 4.98 (d, 1H, OH-2), 4.88 (d, 1H, OH-5), 4.85 (d, 1H, OH-3), 3.93-3.89 (m, 3H, H-2, H-3, H-5), 3.84 (dd, 1H, 1a), 3.64 (dd, 1H, H-4), 3.37 (dd~vbd, 1H, H-1b), 3.10 (dd, 1H, H-6a), 3.00 (dd, 1H, H-6b).

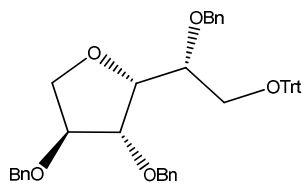
$^2J_{1a,1b} = 9.0$, $^3J_{1a,2} = 3.8$, $^3J_{3,4} = 2.3$, $^3J_{4,5} = 8.8$, $^3J_{5,6a} = 2.0$, $^3J_{5,6b} = 7.1$, $^2J_{6a,6b} = 9.1$, $^3J_{OH,2} = 3.1$, $^3J_{OH,3} = 4.2$, $^3J_{OH,5} = 5.9 \text{ Hz}$.

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 100 MHz):

δ [ppm]: 144.1 ($C_{\text{quartär}}$, OC(CPh)₃), 128.4 ($C_{\text{arom.}}$, C-*o*Trt), 127.7 ($C_{\text{arom.}}$, C-*m*Trt), 126.8 ($C_{\text{arom.}}$, C-*p*Trt), 80.4 (C-4), 76.3 (C-2), 75.7 (C-3), 73.3 (C-1), 67.6 (C-5), 66.8 (C-6).

MALDI-TOF (DHB): m/z 429.0 $[M+Na]^+$, 444.9 $[M+K]^+$.

1,4-Anhydro-2,3,5-tri-*O*-benzyl-6-*O*-trityl-D-sorbitol (**86**)



Summenformel: C₄₆H₄₄O₅

M = 676.58 g/mol

farbloser Sirup

R_f = 0.59 (PE: EE 1:1)

Ausbeute: 95% (7.890 g, 11.66 mmol)

Drehwert: $[\alpha]_D^{23} = -47.9^\circ$ (c = 0.9, CHCl₃)

Es wurden 5.010 g (12.33 mmol) **85** in 100 mL absolutem *N,N*-Dimethylformamid gelöst und auf 0 °C gekühlt. 1.300 g (54.17 mmol) Natriumhydrid als 60%ige Suspension in Paraffin wurden portionsweise zugegeben. Die Suspension wurde auf Raumtemperatur gebracht und gerührt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war. Anschließend wurden 44 mg (0.12 mmol) Tetrabutylammoniumiodid zugegeben und auf 0 °C gekühlt. 6.459 mL (9.236 g, 54.00 mmol) Benzylbromid wurden tropfenweise zugegeben, die Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 10 Stunden gerührt. Anschließend wurden 5 mL Methanol zugegeben und 30 Minuten gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und der Rückstand wurde in Diethylether aufgenommen. Die organische Phase wurde zweimal mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde abschließend mit Petrolether → Petrolether:Diethylether 4:1 (+ 0.1% Triethylamin) gereinigt und es wurden 7.890 g (11.66 mmol, 95%) eines farblosen Sirups isoliert.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz):

δ [ppm]: 7.41-7.19 (m, 30H, 15x H-Trt, 15x H-Bn), 4.70 (d, 1H, BnCH₂-5a), 4.62 (d, 1H, BnCH₂-2a), 4.59 (d, 1H, BnCH₂-3a), 4.54 (d, 1H, BnCH₂-3b), 4.48 (d, 2H, BnCH₂-2b, BnCH₂-5b), 4.20 (ddd~bd, 1H, H-2), 4.12 (dd~bd, 1H, H-3), 3.97-3.91 (m, 2H, H-1a, H-4), 3.87 (ddd, 1H, H-5), 3.65 (dd, 1H, H-1b), 3.33 (dd, 1H, H-6a), 3.15 (dd, 1H, H-6b).

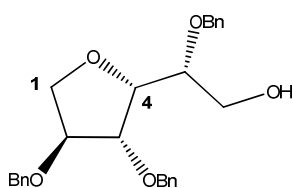
²J_{1a,1b} = 9.9, ³J_{1a,2} = 4.1, ³J_{1b,2} = 0.8, ³J_{3,4} = 3.3, ³J_{4,5} = 8.7, ³J_{5,6a} = 1.6, ³J_{5,6b} = 6.6, ²J_{6a,6b} = 10.1, ²J_{BnCH2a,BnCH2b} = 11.6, ²J_{BnCH3a,BnCH3b} = 12.0, ²J_{BnCH5a,BnCH5b} = 11.3 Hz.

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz):

δ [ppm]: 143.9 ($\text{C}_{\text{quartär}}$, $\text{OC}(\text{CPh})_3$), 138.6 ($\text{C}_{\text{quartär}}$, CH_2CPh), 138.2 ($\text{C}_{\text{quartär}}$, CH_2CPh), 138.0 ($\text{C}_{\text{quartär}}$, CH_2CPh), 128.3, 128.2, 127.8, 127.7, 127.3, 126.9 ($\text{C}_{\text{arom.}}$, Trt, Bn), 85.8 ($\text{C}_{\text{quartär}}$, $\text{OC}(\text{CPh})_3$), 80.9 (C-2), 80.7 (C-3), 79.3 (C-4), 75.7 (C-5), 71.9 (BnCH_2), 71.3 (C-1), 70.9 (BnCH_2), 70.4 (BnCH_2), 64.3 (C-6).

MALDI-TOF (DHB): m/z 699.2 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

1,4-Anhydro-2,3,5-tri-*O*-benzyl-D-sorbitol (87**)**



Summenformel: $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_5$

$M = 434.52 \text{ g/mol}$

farbloser Sirup

$R_f = 0.67$ (PE: EE 1: 1)

Ausbeute: 85% (2.613 g, 6.014 mmol)

Drehwert: $[\alpha]_D^{23} = -55.9^\circ$ ($c = 0.94$, CHCl_3)

4.881 g (7.211 mmol) **86** wurden nach AAV 3 umgesetzt. Es wurde mit Petrolether: Diethylether 99:1 $\rightarrow$ 4:1 säulenchromatographisch gereinigt und 2.613 g (6.014 mmol, 85%) eines farblosen Sirups wurden isoliert.

^1H -NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz):

δ [ppm]: 7.38-7.25 (m, 15H, 15x H-Bn), 4.74 (d, 1H, BnCH_2 -5a), 4.663-4.51 (m, 4H, BnCH_2 -2, BnCH_2 -3a, OH), 4.46 (d, 1H, BnCH_2 -3b), 4.44 (d, 1H, BnCH_2 -5b), 4.21 (ddd~bd, 1H, H-2), 4.06 (dd~bd, 1H, H-3), 4.00 (dd, 1H, H-1a), 3.88 (dd, 1H, H-4), 3.83 (ddd, 1H, H-6a), 3.71-3.67 (m, 2H, H-1b, H-5), 3.50 (ddd, 1H, H-6b).

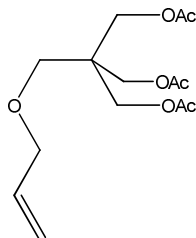
$^2J_{1a,1b} = 9.9$, $^3J_{1a,2} = 4.2$, $^3J_{3,4} = 3.2$, $^3J_{4,5} = 9.9$, $^3J_{5,6a} = 2.1$, $^3J_{5,6b} = 6.2$, $^2J_{6a,6b} = 11.8$, $^3J_{6,\text{OH}} = 5.2$, $^2J_{\text{BnCH}_3a,\text{BnCH}_3b} = 11.4$, $^2J_{\text{BnCH}_5a,\text{BnCH}_5b} = 11.5 \text{ Hz}$.

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz):

δ [ppm]: 139.1 ($\text{C}_{\text{quartär}}$, CH_2CPh), 138.2 ($\text{C}_{\text{quartär}}$, CH_2CPh), 138.1 ($\text{C}_{\text{quartär}}$, CH_2CPh), 128.3, 128.3, 128.2, 128.0, 127.5, 127.4, 127.2, 127.1 ($\text{C}_{\text{arom.}}$, C-Bn), 81.0, (C-2), 80.9 (C-3), 78.9 (C-4), 77.2 (C-5), 71.3 (C-1), 71.2 (BnCH_2), 70.9 (BnCH_2), 70.5 (BnCH_2), 61.1 (C-6).

MALDI-TOF (DHB): m/z 457.2 $[M+Na]^+$, 473.1 $[M+K]^+$.

7-Acetoxy-6,6-di-acetoxymethyl-4-oxa-1-hepten (**88**)



Summenformel: $C_{14}H_{22}O_7$

$M = 302.32 \text{ g/mol}$

leicht gelbliches Öl

$R_f = 0.42$ (PE:DE 1:2)

Lit.: 0.25 (EE:Cyclohexan 1:1)⁸⁷

Ausbeute: 93% (7.101 g, 23.49 mmol)

5.033 g (25.14 mmol) **90** wurden nach AAV 5 umgesetzt. Anschließend wurde der Rückstand in 60 mL Pyridin gelöst und langsam mit 30 mL Essigsäureanhydrid versetzt. Die Lösung wurde 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und es wurde mehrfach mit Toluol coevaporiert. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch in Petrolether:Diethylether 1:1 gereinigt. Es wurden 7.101 g (23.49 mmol, 93%) eines leicht gelblichen Öls isoliert.

1H -NMR ($CDCl_3$, 400 MHz):

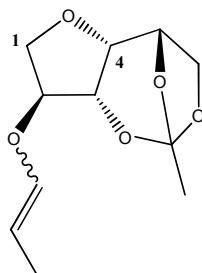
δ [ppm]: 5.85-5.76 (m, 1H, $CH_2CH=CH_2$), 5.24-5.19 (m, 1H, $CH_2CH=CH_{trans}$), 5.16-5.13 (m, 1H, $CH_2CH=CH_{cis}$), 4.11 (s, 6H, 3x $(CH_2)_3CCH_2O$), 3.90-3.92 (m, 2H, $CH_2-CH=CH_2$), 3.39 (s, 2H, $(CH_2)_3CCH_2OCH_2$), 2.03 (s, 9H, $O=CCH_3$).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 100 MHz):

δ [ppm]: 170.8 ($C_{quartär}$, $C=O$), 134.6 ($CH_2-CH=CH_2$), 117.2 ($CH_2-CH=CH_2$), 72.6 ($CH_2-CH=CH_2$), 68.5 (CCH_2OCH_2), 63.1 ($CCH_2(O)_3CH_3$), 42.7 ($C_{quartär}$, O_4C), 21.0 ($O=CCH_3$).

MALDI-TOF (DHB): m/z 324.9 $[M+Na]^+$, 340.8 $[M+K]^+$.

1,4-Anhydro-3,5,6-tri-*O*-orthoacetyl-2-*O*-prop-1-enyl-D-sorbitol (**102**)



Summenformel: C₁₁H₁₆O₅

M = 228.24 g/mol

schwarzes Öl

R_f = 0.63 (PE:EE 2:1)

Verbindung **102** wurde bei verschiedenen Metathesereaktionen als Nebenprodukt in unterschiedlichen Ausbeuten als Isomerengemisch mit einem (E:Z)-Verhältnis von 1:1 isoliert. Sie war stets mit Resten des Metathesekatalysators verunreinigt.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz):

δ [ppm]: 6.13 (dd, 1H, CH₃CH=CHO), 4.72 (bd, 1H, H-5), 4.50-4.45 (m, 1H, CH₃CH=CHO), 4.29 (d, 1H, H-2), 4.23 (bd, 1H, H-3), 4.07-4.05 (m, 2H, H-1a, H-6a), 3.89 (bs, 1H, H-4), 3.83 (d, 1H, H-1b), 3.73 (dd, 1H, H-6b), 1.47-1.46 (m, 6H, CH₃CH=CHO, O₃CCH₃).

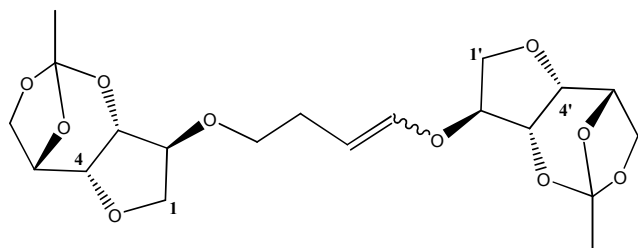
²J_{1a,1b} = 9.9, ³J_{2,3} = 2.8, ³J_{3,4} = 3.2, ³J_{4,5} = 3.8, ³J_{5,6b} = 5.2, ²J_{6a,6b} = 7.7, ³J_{H=,H=} = 6.1, ⁴J_{H=,CH3} = 1.4 Hz.

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 100 MHz):

δ [ppm]: 143.8 (CH₃CH=CHO), 117.6 (C_{quartär}, O₃CCH₃), 102.3 (CH₃CH=CHO), 83.8 (C-2), 74.4 (C-4), 74.0 (C-5), 73.9 (C-3), 72.0 (C-1), 66.3 (C-6), 22.0 (O₃CCH₃), 9.3 (CH₃CH=CHO).

MALDI-TOF (DHB): m/z 228.7 [M+H]⁺, 250.8 [M+Na]⁺.

1,4-Anhydro-3,5,6-tri-*O*-orthoacetyl-2-*O*-(1,4-anhydro-3,5,6-tri-*O*-orthoacetyl-2-*O*-)but-1-enyl-D-sorbitol (**103**)



Summenformel: $C_{20}H_{28}O_{10}$

$M = 428.43 \text{ g/mol}$

dunkelgrauer Sirup

$R_f = (\text{PE:EE } 1:2) 0.38$

Ausbeute: 20% (0.036 g, 0.084 mmol)

I. Die Reaktion wurde unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Es wurden 0.760 g (3.33 mmol) **77** in 11 mL absolutem entgasten Dichlormethan gelöst und 0.052 g (0.061 mmol, 2 mol/%) Katalysator **99** zugegeben. Es wurde 12 Stunden bei 40 °C gerührt. Anschließend wurde säulenchromatographisch mit Petrolether → Petrolether:Diethylether 1:2 gereinigt. Es konnte kein Dimer isoliert werden. Es wurden 0.536 g (2.35 mmol, 71%) von Verbindung **102** als dunkelgrauen Sirups isoliert. Zusätzlich wurden 0.189 g (0.828 mmol, 25%) des Edukts **77** reisoliert. Alle Fraktionen waren mit Resten des Metathesekatalysators verunreinigt.

II. Die Reaktion wurde unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Es wurden 0.839 g (3.68 mmol) **77** in 11 mL absolutem entgasten Dichlormethan gelöst und 0.098 g (0.16 mmol, 5 mol/%) Katalysator **100** zugegeben. Es wurde 12 Stunden bei 40 °C gerührt. Anschließend wurde säulenchromatographisch mit Petrolether → Petrolether:Diethylether 1:2 gereinigt. Es konnte kein Dimer isoliert werden. Es wurden 0.598 g (2.62 mmol, 71%) von Verbindung **102** als dunkelgrauen Sirups isoliert. Zusätzlich wurden 0.082 g (0.359 mmol, 10%) des Edukts **77** reisoliert. Alle Fraktionen waren mit Resten des Metathesekatalysators verunreinigt.

III. Die Reaktion wurde unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

0.194 g (0.850 mmol) **77** wurden in 1 mL absolutem entgasten Dichlormethan gelöst und 0.055 g (0.088 mmol, 10 mol/%) Katalysator **100** zugegeben. Es wurde 12 Stunden bei 40 °C gerührt. Anschließend wurde säulenchromatographisch mit Petrolether → Petrolether:Diethylether 1:2 gereinigt. Es wurden 0.036 g (0.084 mmol, 20%) eines dunkelgrauen Sirups mit (E:Z)-Verhältnis von 1:1 isoliert. Zusätzlich wurden 0.084 g

(0.368 mmol, 43%) von Verbindung **102** und 0.012 g (0.053 mmol, 6%) des Edukts **77** reisoliert. Alle Fraktionen waren mit Resten des Metathesekatalysators verunreinigt.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz):

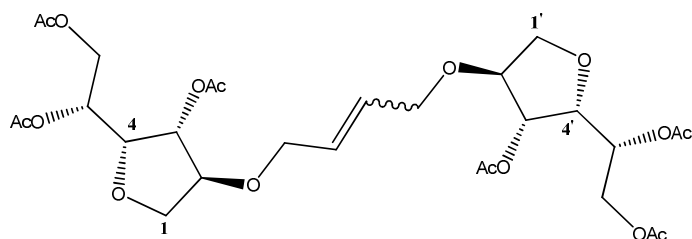
δ [ppm]: 6.31-6.28 (m, 1H, OCH=(E)), 6.17-6.15 (m, 1H, OCH=(Z)), 4.80-4.68 (m, 5H, H-5(E), H-5(Z), H-5'(E), H-5'(Z), CH₂CH=(E)), 4.48-4.43 (m, 1H, CH₂CH=(Z)), 4.30-4.29 (m, 2H, H-2(E), H-2(Z)), 4.28-4.24 (m, 4H, H-3(E), H-3(Z), H-3'(E), H-3'(Z)), 4.12-4.00 (m, 8H, H-1a(E), H-1a(Z), H-1a'(E), H-1a'(Z), H-6a(E), H-6a(Z), H-6a'(E), H-6a'(Z)), 3.89-3.71 (m, H-1b(E), H-1b(Z), H-1b'(E), H-1b'(Z), H-2'(E), H-2'(Z), H-4(E), H-4(Z), H-4'(E), H-4'(Z), H-6b(E), H-6b(Z), H-6b'(E), H-6b'(Z)), 3.44-3.36 (m, 4H, OCH₂(E) OCH₂(Z)), 2.20-2.18 (m, 2H, CH₂(Z)), 2.11-2.06 (m, 2H, CH₂(E)), 1.47-1.45 (m, 12H, 4x CCH₃).

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 100 MHz):

δ [ppm]: 145.3 (C=C(E)), 144.2 (C=C(Z)), 117.6 (C_{quartär}, O₃CCH₃), 104.4 (C=C'(Z)), 102.5 (C=C'(E)), 83.6, 82.8, 82.7, 81.9 (C-2, C-2'), 74.3 (C-4, C-4'). 73.9, 73.8, 73.7, 73.6 (C-3, C-3', C-5, C-5'), 72.1, 71.9, 71.7 (C-1, C-1'), 69.1, 68.1 (OCH₂(E), OCH₂(Z)), 66.3 (C-6, C-6'), 27.6 (CH₂ E), 24.4 (CH₂ Z), 22.0 (CCH₃), 21.0 (CCH₃), 20.9 (CCH₃).

FAB-MS (m-NBA) : 429.1.5 [M+Na⁺].

3,5,6-Tri-O-acetyl-1,4-anhydro-2-O-(3,5,6-tri-O-acetyl-1,4-anhydro-2-O-)but-2-enyl-D-sorbitol (**106**)



Summenformel: C₂₈H₄₀O₁₆

M = 632.61 g/mol

dunkelgrauer Sirup

R_f = 0.12 (PE:DE 1:2), 0.60 (EE)

Ausbeute: 95% (267 mg, 0.422 mmol)

I. Die Reaktion wurde unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

2.356 g (7.14 mmol) **79** wurden in 22.5 mL absolutem, entgastem Dichlormethan gelöst und 0.039 (0.062 mmol, 1 mol/%) Katalysator **100** zugegeben. Es wurde 12 Stunden bei 40 °C gerührt. Anschließend wurde säulenchromatographisch mit Petrolether → Petrolether:Diethylether 1:2 gereinigt. Es wurden 0.409 g (0.647 mmol, 18%) eines

dunkelgrauen Sirups mit (E:Z)-Verhältnis von 6:1 isoliert. Zusätzlich wurden 1.858 g (5.625 mmol, 79%) von Verbindung eines Gemisches aus Edukt und **79** und **107** im Verhältnis 5:1 isoliert werden. Alle Fraktionen waren mit Resten des Metathesekatalysators verunreinigt.

II. Die Reaktion wurde unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt

0.285 g (0.863 mmol) **79** wurden in 2 mL absolutem, entgasten Dichlormethan gelöst und 0.041 (0.048 mmol, 6 mol/%) Katalysator **99** zugegeben. Es wurde 12 Stunden bei 40 °C gerührt. Anschließend wurde säulenchromatographisch mit Petrolether → Petrolether:Diethylether 1:2 gereinigt. Es wurden 0.143 g (0.226 mmol, 52%) eines dunkelgrauen Sirups mit (E:Z)-Verhältnis von 13:1 isoliert. Zusätzlich wurden 0.108 g (0.327 mmol, 38%) von Verbindung eines Gemisches aus Edukt und **79** isoliert.

III. 0.295 g (0.893 mmol) **79** wurden nach AAV 7 umgesetzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch mit Petrolether → Petrolether:Diethylether 1:2 gereinigt. Es wurden 0.267 g (0.422 mmol, 95%) eines dunkelgrauen Sirups mit (E:Z)-Verhältnis von 9:1 isoliert. **106** war leicht mit **100** und *para*-Benzochinon verunreinigt. **106** wurde ohne weitere Reinigungsschritte weiter eingesetzt.

Die NMR-spektroskopische Auswertung erfolgt nur für das E-Isomer.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):

δ [ppm]: 5.79 (dd~vt, 2H, 2x CH=), 5.29-5.28 (m, 2H, H-3, H-3'), 5.20 (ddd, 2H, H-5, H-5'), 4.56 (dd, 2H, H-6a, H-6a'), 4.19-4.08 (m, 8H, H-1a, H-1a', H-4, H-4', H-6b, H-6b', 2x CH₂), 4.05-4.02 (m, 2H, CH₂), 3.91-3.90 (m, 2H, H-2, H-2'), 3.81 (dd, 2H, H-1b, H-1b'), 2.05 (s, 6H, 2x CH₃), 2.03 (s, 6H, 2x CH₃), 1.99 (s, 6H, 2x CH₃).

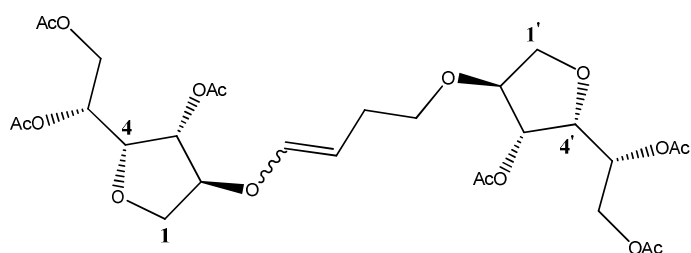
²J_{1a,1b} = 10.1, ³J_{1b,2} = 1.7, ³J_{4,5} = 9.1, ³J_{5,6a} = 2.3, ³J_{5,6b} = 5.5, ²J_{6a,6b} = 10.1 ²J_{1a',1b'} = 10.1, ³J_{1b',2'} = 1.7, ³J_{4',5'} = 9.1, ³J_{5',6a'} = 2.3, ³J_{5',6b'} = 5.5, ²J_{6a',6b'} = 10.1, ³J_{CH2=CH} = 2.7 Hz.

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100 MHz):

δ [ppm]: 170.9 ($\text{C}_{\text{quartär}}$, $\text{O}=\text{CCH}_3$), 170.1 ($\text{C}_{\text{quartär}}$, $\text{O}=\text{CCH}_3$), 169.9 ($\text{C}_{\text{quartär}}$, $\text{O}=\text{CCH}_3$), 129.4 ($\text{C}=\text{C}$), 82.9 (C-2, C-2'), 77.4 (C-4, C-4'), 75.0 (C-3, C-3'), 72.8 (C1, C-1'), 69.8 (CH_2), 68.4 (C-5, C-5'), 63.7 (C-6, C-6'), 21.0 ($\text{O}=\text{CCH}_3$).

Maldi-Tof (DHB): 634.5 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 655.3 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 671.3 $[\text{M}+\text{K}]^+$.

3,5,6-Tri-*O*-acetyl-1,4-anhydro-2-*O*-(3,5,6-tri-*O*-acetyl-1,4-anhydro-2-*O*-)but-1-enyl-D-sorbitol (**108**)



Summenformel: $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{O}_{16}$

$M = 632.61 \text{ g/mol}$

dunkelgrauer Sirup

$R_f = 0.12$ (PE:DE 1:2), 0.60 (EE)

Ausbeute: 67% (0.193 g, 0.305 mmol)

Die Reaktion wurde unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt

0.302 g (0.914 mmol) **79** wurden in 2 mL absolutem, entgasten Dichlormethan gelöst und 0.045 (0.072 mmol, 8 mol/%) Katalysator **100** zugegeben. Es wurde 12 Stunden bei 40 °C gerührt. Anschließend wurde säulenchromatographisch mit Petrolether → Petrolether:Diethylether 1:2 gereinigt. Es wurden 0.193 g (0.305 mmol, 67%) **108** als dunkelgrauer Sirup mit einem (E:Z)-Verhältnis von 1:1 isoliert, der zu 10% mit **106** verunreinigt war. Zusätzlich wurden 0.086 g (0.260 mmol, 28%) eines Gemisches aus Edukt **79** und Spuren von Verbindung **107** isoliert

^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz):

δ [ppm]: 6.24-6.21 (m, 1H, $\text{OCH}=\text{(E)}$), 6.10 (ddd~vdt, 1H, $\text{OCH}=\text{(Z)}$), 5.33-5.27 (m, 4H, H-3(E), H-3(Z), H-3'(E), H-3'(Z)), 5.23-5.17 (m, 4H, H-5(E), H-5(Z), H-5'(E), H-5'(Z)), 4.91-4.84 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{(E)}$), 4.59-4.51 (m, 5H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{(Z)}$, H-6a(E), H-6a(Z), H-6a'(E), H-6a'(Z)), 4.25-4.08 (m, 14H, H-1a(E), H-1a(Z), H-1a'(E), H-1a'(Z), H-2'(E), H-2'(Z), H-4(E), H-4(Z), H-4'(E), H-4'(Z), H-6b(E), H-6b(Z), H-6b'(E), H-6b'(Z)), 3.91-3.84 (m, 4H, H-1b'(E), H-1b'(Z), H-2(E), H-2(Z)), 3.80-3.77 (m, 2H, H-1b(E), H-1b(Z)), 3.64-3.57 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{(E)}$, $\text{OCH}_2\text{(Z)}$), 3.49-3.41 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{(E)}$, $\text{OCH}_2\text{(Z)}$), 2.40-2.28 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{(Z)}$),

2.21-2.16 (m, 2H, CH₂(E)), 2.05-2.03 (m, 24H, 8x O=CCH₃), 1.99-1.98 (m, 12H, 4x O=CCH₃).

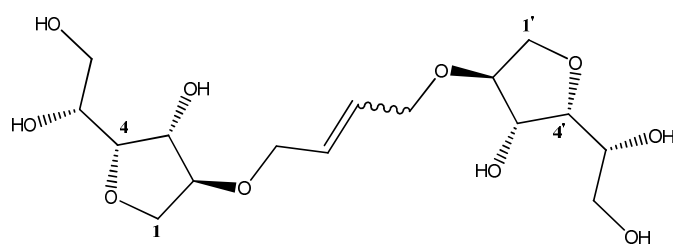
$^3J_{\text{CH}=\text{CH}(\text{Z})} = 7.5$, $^4J_{\text{CH}_2\text{CH}=\text{}} = 1.2$ Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz):

δ [ppm]: 170.1 (C_{quartär}, O=CCH₃), 170.0 (C_{quartär}, O=CCH₃), 169.9 (C_{quartär}, O=CCH₃), 145.4 (C=C(E)), 144.0 (C=C(Z)), 105.4 (C=C'(Z)), 103.5 (C=C'(E)), 84.1, 83.5, 83.4, 81.9 (C-2, C-2'), 77.4, 77.3 (C-4, C-4'), 75.4, 75.0, 74.9 (C-3, C-3'), 72.8 (C1), 72.4 (C-1'), 72.2 (C-1'), 70.4 (CH₂(E)), 69.6 (CH₂(Z)), 68.4, 68.3 (C-5, C-5'), 63.7, 63.6 (C-6, C-6'), 28.4 (CH₂(E)), 25.0 (CH₂(Z)), 21.1 (O=CCH₃), 21.0 (O=CCH₃), 20.9 (O=CCH₃).

Maldi-Tof (DHB): 655.3 [M+Na⁺], 671.3 [M+K⁺].

1,4-Anhydro-2-O-(1,4-anhydro-2-O-)but-2-enyl-D-sorbitol (**117**)



Summenformel: C₁₆H₂₈O₁₀

M = 380.39 g/mol

gelblicher starrer Sirup

R_f = 0.52 (EE:MeOH:H₂O 7:3:1)

Ausbeute: 97% (115 mg, 0.394 mmol)

0.257 g (0.406 mmol) **106** wurden in 5 mL Methanol gelöst und eine Spatelspitze Natriummethanolat hinzugegeben. Es wurde 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit Amberlite 120 IR H⁺ neutralisiert. Es wurde filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Abschließend wurde säulenchromatographisch mit RP-18 als stationäre Phase und Wasser → Wasser:Methanol 2:1 als Eluent gereinigt. Es wurden 0.150 g (0.394 mmol, 97%) eines gelblichen starren Sirups mit einem (E:Z)-Verhältnis von 9:1 isoliert. Die NMR-spektroskopische Auswertung erfolgt nur für das (E)-Isomer.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz):

δ [ppm]: 5.23 (dd~vt, 2H, 2x CH=), 5.22 (bd, 2H, 2x OH), 4.80 (bd, 2H, 2x OH), 4.44 (bd, 2H, 2x OH), 4.11-4.06 (m, 2H, H-3, H-3'), 3.94 (bd, 4H, 2x CH₂), 3.93 (dd, 2H, H-1a,

H-1a'), 3.81 (bd, 2H, H-2, H-2'), 3.65 (ddd, 2H, H-5, H-5'), 3.56-3.34 (m, 6H, H-1b, H-1b', H-4, H-4', H-6a, H-6a'), 3.36 (dd, 2H, H-6b, H-6b').

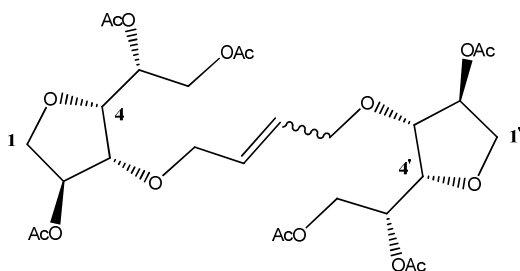
$^2J_{1a,1b} = 9.7$, $^3J_{1a,2} = 4.4$, $^3J_{2,3} = 4.2$, $^3J_{4,5} = 8.7$, $^3J_{5,6a} = 2.8$, $^3J_{5,6b} = 6.2$, $^2J_{6a,6b} = 11.1$,
 $^2J_{1a',1b'} = 9.7$, $^3J_{1a',2'} = 4.4$, $^3J_{2',3'} = 4.2$, $^3J_{4',5'} = 8.7$, $^3J_{5',6a'} = 2.8$, $^3J_{5',6b'} = 6.2$, $^2J_{6a',6b'} = 11.1$,
 $^3J_{CH_2=CH} = 2.5$ Hz.

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz):

δ [ppm]: 129.0 (C=C), 84.5 (C-2, C-2'), 80.8 (C-4, C-4'), 72.8 (C-3, C-3'), 70.8 (C1, C-1'), 68.9 (C-5, C-5'), 68.2 (CH_2), 64.0 (C-6, C-6').

ESI-MS: 403.1575 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (ber.), 403.1567 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (gef.).

2,5,6-Tri-*O*-acetyl-1,4-anhydro-3-*O*-(2,5,6-tri-*O*-acetyl-1,4-anhydro-3-*O*-)but-2-enyl-D-sorbitol (**118**)



Summenformel: $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{O}_{16}$

$M = 632.61$ g/mol

dunkelgrauer Sirup

$R_f = 0.19$ (PE:EE 1:1)

Ausbeute: 85% (267 mg, 0.422 mmol)

0.328 g (0.993 mmol) **80** wurden nach AAV 7 umgesetzt. Es wurden 6 mol% Katalysator eingesetzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch mit Petrolether $\rightarrow$ Petrolether:Diethylether 1:2 gereinigt. Es wurden 0.267 g (0.422 mmol, 85%) eines dunkelgrauen Sirups mit (E:Z)-Verhältnis von 14:1 isoliert. Zusätzlich wurden 0.032 g (0.051 mmol, 13%) des Eduktes **80** reisoliert. Beide Fraktionen waren leicht mit **100** und *para*-Benzochinon verunreinigt. **118** wurde ohne weitere Reinigungsschritte weiter eingesetzt. Die NMR-spektroskopische Auswertung erfolgt nur für das (E)-Isomer.

^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz):

δ [ppm]: 5.69 (dd~vt, 2H, 2x $\text{CH}=\text{}$), 5.24 (ddd, 2H, H-5, H-5'), 5.15 (bd, 2H, H-2, H-2'), 4.59 (dd, 2H, H-6a, H-6a'), 4.18-4.10 (m, 8H, H-1a, H-1a', H-4, H-4', H-6b, H-6b', CH_2 , CH_2'),

3.96-3.93 (m, 2H, CH₂, CH₂'), 3.86 (bd, 2H, H-3, H-3'), 3.80 (dd, 2H, H-1b, H-1b'), 2.06 (s, 6H, 2x CH₃), 2.04 (s, 6H, 2x CH₃), 2.01 (s, 6H, 2x CH₃).

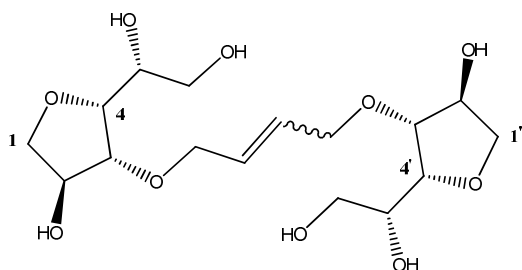
$^2J_{1a,1b} = 10.5$, $^3J_{1a,2} = 4.0$, $^3J_{1b,2} = 1.3$, $^3J_{2,3} = 3.9$, $^3J_{4,5} = 10.5$, $^3J_{5,6a} = 2.4$, $^3J_{5,6b} = 7.8$,
 $^2J_{6a,6b} = 12.4$, $^2J_{1a',1b'} = 10.5$, $^3J_{1a',2'} = 4.0$, $^3J_{1b',2'} = 1.3$, $^3J_{2',3'} = 3.9$, $^3J_{4',5'} = 10.5$, $^3J_{5',6a'} = 2.4$,
 $^3J_{5',6b'} = 7.8$, $^2J_{6a',6b'} = 12.4$, $^3J_{CH_2=CH} = 3.0$ Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz):

δ [ppm]: 170.9 (C_{quartär}, C=O, C=O'), 170.3 (C_{quartär}, C=O, C=O'), 169.6 (C_{quartär}, C=O, C=O'), 129.2 (2x C=C), 81.4 (C-3, C-3'), 78.5 (C-4, C-4'), 76.6 (C-2, C-2'), 71.8 (C1, C-1'), 70.5 (2x CH₂), 69.2 (C-5, C-5'), 63.5 (C-6, C-6').

Maldi-Tof (DHB) : 655.0 [M+Na⁺], 670.9 [M+K⁺].

1,4-Anhydro-3-O-(1,4-anhydro-3-O-)but-2-enyl-D-sorbitol (119)



Summenformel: C₁₆H₂₈O₁₀

M = 380.39 g/mol

leicht gelblicher sehr hygroskopischer

Schaum

R_f = 0.64 (EE:MeOH:H₂O 7:3:1)

Ausbeute: 77% (113 mg, 0.297 mmol)

0.244 g (0.386 mmol) **118** wurden in 5 mL Methanol gelöst und eine Spatelspitze Natriummethanolat hinzugegeben. Es wurde 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit Amberlite 120 IR H⁺ neutralisiert. Es wurde filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Abschließend wurde säulenchromatographisch mit RP-18 als stationäre Phase mit Wasser → Wasser:Methanol 2:1 als Eluent gereinigt. Es wurden 0.113 g (0.297 mmol, 77%) eines leicht gelblichen, sehr hygroskopischen Schaumes mit einem (E:Z)-Verhältnis von 14:1 isoliert. Die NMR-spektroskopische Auswertung erfolgt nur für das (E)-Isomer.

¹H-NMR (MeOD, 400 MHz):

δ [ppm]: 5.93-5.83 (m, 2H, 2x CH=), 4.30-4.24 (d, 2H, H-2, H-2'), 4.21-4.10 (m, 4H, CH₂, CH₂'), 4.05 (dd, 2H, H-1a, H-1a'), 3.90-3.84 (m, 6H, H-3, H-3', H-4, H-4', H-5, H-5'), 3.77 (dd, 2H, H-6a, H-6a'), 3.63 (dd, 2H, H-1b, H-1b'), 3.58 (dd, 2H, H-6b, H-6b').

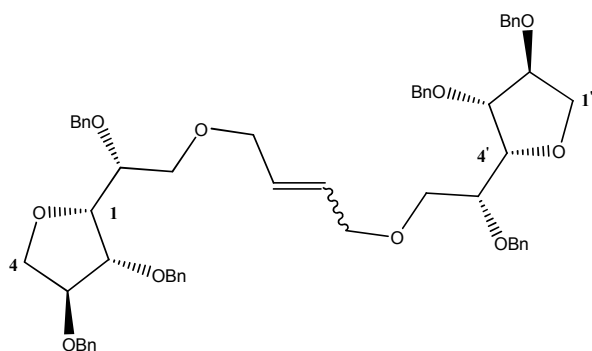
$^2J_{1a,1b} = 9.6$, $^3J_{1a,2} = 4.3$, $^3J_{1b,2} = 1.1$, $^3J_{2,3} = 4.0$, $^3J_{5,6a} = 2.7$, $^3J_{5,6b} = 5.7$, $^2J_{6a,6b} = 11.4$,
 $^2J_{1a',1b'} = 9.6$, $^3J_{1a',2'} = 4.3$, $^3J_{1b',2'} = 1.1$, $^3J_{2',3'} = 4.0$, $^3J_{5',6a'} = 2.7$, $^3J_{5',6b'} = 5.7$, $^2J_{6a',6b'} = 11.4$ Hz.

¹³C-NMR (MeOD, 100 MHz):

δ [ppm]: 130.7 (2x C=C), 85.2 (C-3, C-3'), 81.7 (C-4, C-4'), 75.4 (C-2, C-2'), 75.1 (C1, C-1'), 71.2 (2x CH₂), 70.6 (C-5, C-5'), 65.9 (C-6, C-6').

ESI-MS: 381.1755 [M+H]⁺ (ber.), 381.1759 [M+H]⁺ (gef.), 403.1575 [M+Na]⁺ (ber.), 403.1569 [M+Na]⁺ (gef.), 419.1314 [M+K]⁺ (ber.), 419.1251 [M+K]⁺ (gef.).

1,4-Anhydro-2,3,5-tri-*O*-benzyl-6-*O*-(1,4-anhydro-2,3,5-tri-*O*-benzyl-6-*O*-)but-2-enyl-D-sorbitol (**120**)



Summenformel: C₅₈H₆₄O₁₀

M = 921.12 g/mol

leicht grauer Sirup

R_f = 0.40 (PE:EE 2:1)

(Ausbeute: 75% (207 mg, 0.225 mmol))

0.286 g (0.603 mmol) **84** wurden nach AAV 7 umgesetzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde säulenchromatographisch mit Petrolether → Petrolether:Diethylether 1:1 gereinigt. Es wurden 0.207 g (0.225 mmol, 75%) eines dunkelgrünen Feststoffes mit (E:Z)-Verhältnis von 16:1 isoliert. Zusätzlich wurden 0.061 g (0.129 mmol, 21%) des Eduktes **84** reisoliert. Beide Fraktionen waren leicht mit **100** und *para*-Benzochinon verunreinigt. **120** wurde ohne weitere Reinigungsschritte weiter eingesetzt. Die NMR-spektroskopische Auswertung erfolgt nur für das (E)-Isomer.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz):

δ [ppm]: 7.39-7.25 (m, 30H, 15x H-Bn, 15x H-Bn'), 5.84-5.83 (m, 2H, 2x CH=), 4.84 (d, 2H, BnCH₂-5a, BnCH₂-5a'), 4.56-4.45 (m, 10H, BnCH₂-2, BnCH₂-2', BnCH₂-3, BnCH₂-3', BnCH₂-5b, BnCH₂-5b'), 4.17-4.05 (m, 12H, H-1a, H-1a', H-2, H-2', H-3, H-3', H-4, H-4', 2x OCH₂C=), 4.02 (ddd, 2H, H-5, H-5'), 3.88 (dd, 2H, H-6a, H-6a'), 3.84 (dd, 2H, H-1b, H-1b'), 3.67 (dd, 2H, H-6b, H-6b').

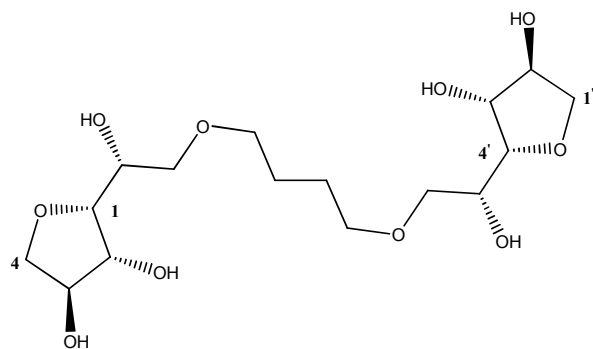
$^2J_{1a,1b} = 9.8$, $^3J_{1b,2} = 1.5$, $^3J_{4,5} = 8.8$, $^3J_{5,6a} = 1.8$, $^3J_{5,6b} = 5.8$, $^2J_{1a',1b'} = 1.5$, $^2J_{6a,6b} = 10.8$, $^2J_{\text{BnCH5},\text{BnCH5}} = 11.6$, $^2J_{1a',1b'} = 9.8$, $^3J_{1b',2'} = 1.5$, $^3J_{4',5'} = 8.8$, $^3J_{5',6a'} = 1.8$, $^3J_{5',6b'} = 5.8$, $^2J_{6a',6b'} = 10.8$, $^2J_{\text{BnCH5}',\text{BnCH5}'} = 11.6$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz):

δ [ppm]: 139.3, 138.2, 138.0 ($\text{C}_{\text{quartär}}$, CBn, CBn'), 129.7 (2x C=C), 128.7, 128.6, 128.4, 128.0, 127.9, 127.8, 127.7, 127.6, 127.5 ($\text{C}_{\text{arom.}}$, CBn, CBn'), 81.9 (C-3, C-3'), 81.8 (C-2, C-2'), 80.0 (C-4, C-4'), 76.4 (C-5, C-5'), 72.7 (BnCH₂, BnCH₂'), 72.2 (BnCH₂, BnCH₂', C1, C-1'), 71.7 (2x =CCH₂), 71.6 (C-6, C-6'), 71.5 (BnCH₂, BnCH₂').

Maldi-Tof (DHB) : 943.3 [$\text{M}+\text{Na}^+$], 959.3 [$\text{M}+\text{K}^+$].

1,4-Anhydro-6-O-(1,4-anhydro-6-O-)butyl-D-sorbitol (121**)**



Summenformel: $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_{10}$

M = 382.40 g/mol

farbloser Feststoff

Smp.: 110 °C

$R_f = 0.58$ (EE:MeOH:H₂O = 7:3:1)

Ausbeute: 62% (48.2 mg, 0.126 mmol)

Drehwert: $[\alpha]_D^{22.5} = 85.5^\circ$ (c = 1.02, H₂O)

0.187 g (0.203 mmol) **120** wurden in 3 mL Ethanol gelöst und mit einer Spatelspitze Palladiumhydroxid auf Aktivkohle versetzt. Anschließend wurde 12 Stunden unter einer Wasserstoffatmosphäre gerührt. Es wurde über Celite filtriert und das Lösungsmittel unter

reduziertem Druck entfernt. Abschließend wurde säulenchromatographisch mit RP-18 als stationäre Phase mit Wasser → Wasser:Methanol 1:1 als Eluent gereinigt. Es wurden 0.0482 g (0.126 mmol, 62%) eines farblosen Feststoffes isoliert. Zusätzlich wurden 0.0232 g (0.049 mmol, 24 %) eines Gemisches von verschiedenen monobenzylierten Derivaten von **121** isoliert.

¹H-NMR (MeOD, 400 MHz):

δ [ppm]: 4.14-4.09 (m, 6H, H-1a, H-1a', H-2, H-2', H-3, H-3'), 3.98 (ddd, 2H, H-5, H-5'), 3.88 (dd, 2H, H-4, H-4'), 3.67 (dd, 2H, H-6a, H-6a'), 3.63 (d, 2H, H-1b, H-1b'), 3.57-3.50 (m, 6H, H-6b, H-6b', 2x OCH₂CH₂), 1.71-1.65 (m, 4H, 2x OCH₂CH₂).

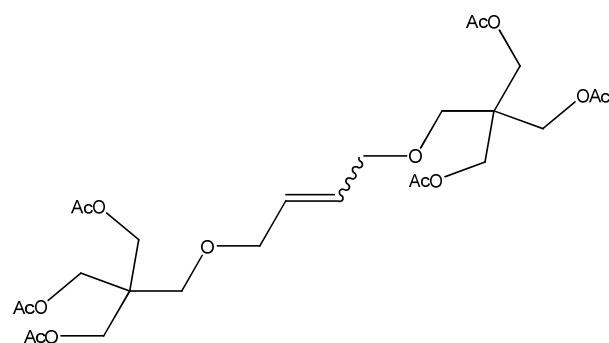
²J_{1a,1b} = 9.0, ³J_{3,4} = 2.9, ³J_{4,5} = 8.2, ³J_{5,6a} = 2.8, ³J_{5,6b} = 6.1, ²J_{6a,6b} = 10.3, ²J_{1a',1b'} = 9.0, ³J_{3',4'} = 2.9, ³J_{4',5'} = 8.2, ³J_{5',6a'} = 2.8, ³J_{5',6b'} = 6.1, ²J_{6a',6b'} = 10.3 Hz.

¹³C-NMR (MeOD, 100 MHz):

δ [ppm]: 81.7 (C-4, C-4'), 78.5 (C-2, C-2'), 70.1 (C-3, C-3'), 74.9 (C-1, C-1'), 74.4 (C-6, C-6'), 72.5 (2x OCH₂CH₂), 70.0 (C-5, C-5'), 27.5 (2x OCH₂CH₂).

ESI-MS: 383.1912 [M+H]⁺ (ber.), 383.1913 [M+H]⁺ (gef.), 405.1731 [M+Na]⁺ (ber.), 405.1726 [M+Na]⁺ (gef.).

1,12-Di-acetoxy-2,2:11,11-tetra-acetoxymethyl-4,9-di-oxa-dodec-6-en (122**)**



Summenformel: C₂₆H₄₀O₁₄

M = 576.59 g/mol

dunkelgrüner Feststoff

Smp.: 62.0 °C

R_f = 0.11 (PE:DE 1:2)

Ausbeute: 76% (218 mg, 0.378 mmol)

0.300 g (0.992 mmol) **88** wurden nach AAV 7 umgesetzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde säulenchromatographisch mit Petrolether → Petrolether:Diethylether 1:2 gereinigt. Es wurden 0.218 g (0.378 mmol, 76%) eines dunkelgrünen Feststoffes mit

einem (E:Z)-Verhältnis von 12:1 isoliert. Zusätzlich wurden 0.050 g (0.165 mmol, 17%) des Eduktes **88** reisoliert. Beide Fraktionen waren leicht mit **100** und *para*-Benzoquinon verunreinigt. **122** wurde ohne weitere Reinigungsschritte weiter eingesetzt. Die NMR-spektroskopische Auswertung erfolgt nur für das (E)-Isomer.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):

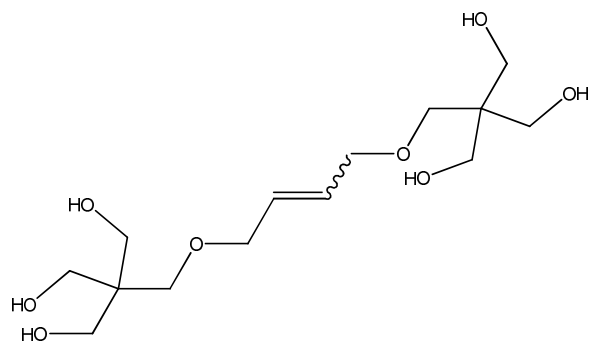
δ [ppm]: 5.67-5.66 (m, 2H, 2x CH₂-CH=), 4.10 (s, 12H, 6x CCH₂OAc), 3.91-3.90 (m, 4H, 2x CH₂-CH=), 3.40 (s, 4H, 2x CH₂C(CH₂OAc)₃), 2.03 (s, 18H, 6x CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz):

δ [ppm]: 170.9 (C_{quartär}, C=O), 128.9 (C=C), 71.6 (CH₂-C=C), 68.9 (CCH₂OCH₂C=), 63.1 (CCH₂(O)₃CH₃), 42.8 (C_{quartär}, O₄C), 21.0 (O=CCH₃).

Maldi-Tof (DHB): 599.2 [M+Na⁺], 615.1 [M+K⁺].

1,12-Dihydroxy-2,2:11,11-tetra-hydroxymethyl-4,9-di-oxa-dodec-6-en (123**)**



Summenformel: C₁₄H₂₈O₈

M = 324.37 g/mol

farbloser Feststoff

Smp.: 89.5 °-90.5 °C

R_f = 0.58 (EE:MeOH:H₂O 7:3:1)

Ausbeute: 89% (104 mg, 0.321 mmol)

0.209 g (0.362 mmol) **122** wurden in 5 mL Methanol gelöst und eine Spatelspitze Natriummethanolat hinzugegeben. Es wurde 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit Amberlite 120 IR H⁺ neutralisiert. Es wurde filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde säulenchromatographisch mit RP-18 als stationäre Phase mit Wasser → Wasser:Methanol 1:2 als Eluent gereinigt. es wurden 0.104 g (0.321 mmol, 89%) eines farblosen Feststoffes mit (E:Z)-Verhältnis von 12:1 isoliert. Die NMR-spektroskopische Auswertung erfolgt nur für das (E)-Isomer.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz):

δ [ppm]: 5.70 (bs, 2H, 2x CH₂-CH=), 4.20 (t, 6H, 6x OH), 3.89 (s, 4H, 2x CH₂-CH=), 3.36 (d, 12H, 6x CCH₂OH), 3.29 (s, 4H, 2x CH₂C(CH₂OH)₃).

$$^2J_{\text{CCH}_2, \text{CCH}_2} = 5.1, ^3J_{\text{OH}, \text{CH}_2} = 5.1 \text{ Hz.}$$

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 100 MHz):

δ [ppm]: 128.8 (C=C), 70.7 (CH₂-C=C), 69.1 (CCH₂OCH₂C=), 60.8 (CCH₂(O)₃CH₃), 45.6 (C_{quartär}, O₄C).

ESI-MS: 325.1857 [M+H]⁺ (ber.), 325.1853 [M+H]⁺ (gef.), 347.1682 [M+Na]⁺ (ber.), 347.1663 [M+Na]⁺ (gef.), 363.1421 [M+K]⁺ (ber.), 363.1346 [M+K]⁺ (gef.).

Polykondensation mit Verbindung 64

13.06 g (62.12 mmol) **64** wurden mit 9.206 g (62.15 mmol) Phthalsäureanhydrid und 29.82 g (105.6 mmol) mmol Ölsäure bei 150-170 °C mit Toluol als Schleppmittel gerührt. Die Reaktion wurde über die Bestimmung der Säurezahl verfolgt. Hierfür wurde eine Probe des Produktgemisches aus dem Reaktionsgefäß entnommen, in Ethanol gelöst und mit Phenolphthalein als Indikator gegen 0.1 molare ethanolische Kaliumhydroxidlösung titriert. Der Titer der Lösung wurde täglich mit Oxalsäure als Urtitersubstanz bestimmt.

Nach 24 h wurde die Reaktion beendet, nachdem ein farbloser Feststoff im Wasserabscheider auskristallisierte. Bei diesem handelte es sich um Verbindung **64** und Phthalsäureanhydrid.

t [h]	Einwage Probe [mg]	Verbrauch 0.1 m KOH [ml]	Titer	Säurezahl [mg _{KOH} /g _{Probe}]
1	344	8.00	0.69	90.0
2	218	4.75	0.69	84.4
3	188	3.50	0.69	72.1
4	421	7.30	0.69	67.1
5.5	428	6.85	0.69	62.0
7	480	6.75	0.69	54.4
21	420	5.00	0.7	46.8
22	606	6.75	0.7	43.7
23	386	4.15	0.7	42.2
24	284	2.85	0.7	39.4

Polykondensation mit Verbindung **65**

13.07 g (49.83 mmol) **65** wurden mit 7.388 g (49.88 mmol) Phthalsäureanhydrid und 23.93 g (84.72 mmol) mmol Ölsäure bei 150-170 °C mit Toluol als Schleppmittel gerührt. Die Reaktion wurde über die Bestimmung der Säurezahl verfolgt. Hierfür wurde eine Probe des Produktgemisches aus dem Reaktionsgefäß entnommen, in Ethanol gelöst und mit Phenolphthalein als Indikator gegen 0.1 molare ethanolische Kaliumhydroxidlösung titriert. Der Titer der Lösung wurde täglich mit Oxalsäure als Ursubstanz bestimmt.

Es wurde bis zu einer Säurezahl von 34.7 vorkondensiert, anschließend wurde das Schleppmittel von Toluol auf Xylol gewechselt und bis zu einer Säurezahl von 14 mg_{KOH}/g_{Probe} bei 180-190 °C polykondensiert.

t [h]	Einwage Probe [mg]	Verbrauch 0.1 m KOH [ml]	Titer	Säurezahl [mg _{KOH} /g _{Probe}]
0	218	6.4	0.8	131.8
0.5	242	5.3	0.8	98.3
1	344	6.5	0.8	84.8
1.	279	5.05	0.8	81.2
2.5	402	6.35	0.8	70.9
3.5	422	6.2	0.8	65.9
5	325	4.5	0.8	62.1
6.5	276	3.55	0.8	57.7
8.67	414	5.1	0.78	53.9
12.17	222	2.6	0.78	51.3
15.17	362	4	0.78	48.4
16.67	340	3.6	0.78	46.3
25.17	392	4	0.78	44.7
29.67	356	3.55	0.78	43.6
39.67	390	3.8	0.78	42.6
50.17	334	3.25	0.78	42.6
59.17	379	3.5	0.78	40.4
72.5	379	3.4	0.78	39.3
83	477	4.2	0.77	38
106.17	368	3.15	0.77	37
135	283	2.3	0.76	34.7
169.33	438	3.55	0.75	34.1
178.83	376	2.4	0.75	26.9
180.01	317	2.0	0.75	26.5
192	354	2.15	0.75	25.6
201.5	270	0.9	0.75	14

Eine kleine Probe des Produktes wurde in wenig Tetrahydrofuran gelöst und in einen Überschuß an Methanol getropft. Das ausgeölte Produkt wurde aufgenommen, getrocknet und per GPC vermessen.

GPC: $M_n = 2882$, $M_w = 6407$, $M_p = 1271$

9. Sicherheitshinweise

Substanzname	GHS-Pictogramm	H-Hinweise	P-Hinweise	Carc. Kat.
Aceton	GHS02, GHS07	EUH066, H225, H319, H336	P210, P233, P240, P241, P242, P243, P264, P280, P303+P361+P353, P305+P351+P338, P337+P313, P370+P378, P403+P235, P501	-
Aceton, d-6	GHS02, GHS07	EUH066, H225, H319, H336	P210, P233, P240, P241, P242, P243, P264, P280, P303+P361+P353, P305+P351+P338, P337+P313, P370+P378, P403+P235, P501	-
Allylalkohol	GHS02, GHS06, GHS09	H225, H301, H311, H315, H319, H331, H335, H400	P210, P240, P241, P242, P243, P261, P264, P273, P280, P301+P310, P302+P352, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P321, P330, P332+P313, P337+P313	-
Allylbromid	GHS02, GHS05, GHS06, GHS09	H225, H301, H314, H330, H400	P210, P240, P241, P242, P243, P260, P264, P273, P280, P284, P301+P310, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340	-
Amberlite IR 120 H ⁺	GHS07	H319	P264, P280, P305+P351+P338, P337+P313	-
Ammoniumchlorid	GHS07	H302, H319	P264, P280, P301+P312, P305+P351+P338, P330, P337+P313, P501	-
<i>p</i> -Benzochinon	GHS06, GHS09	H301, H315, H319, H331, H335, H400	P261, P264, P273, P280, P301+P310, P302+P352, P304+P340, 305+P351+P338, P321, P330, P332+P313, P337+P313, P362, P391, P403+P233, P405, P501	-
Benzoylchlorid	GHS05, GHS07	H302, H312, H314, H317, H332	P260, P264, P280, P301+P312, P301+P330+P331, P302+P352, P303+P361+P353, P304+P340,	-

Sicherheitshinweise

			P305+P351+P338, P310, P321, P333+P313, P405, P501	
N-Bromsuccinimid	GHS05, GHS07	H302, H314	P260, P264, P280, P301+312, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P316, P321, P405, P501	-
tert-Butyldimethylsilylchlorid	GHS02, GHS05	H314	P260, P261, P280, P316, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P321, P405, P501	-
Benzylalkohol	GHS07	H302, H332	P261, P264, P301+P312, P304+P340, P330, P501	-
Benzylbromid	GHS07	H315, H319, H335	P261, P264, P280, P302+P352, P304+P340, P305+P351+P338, P312, P321, P332+P313, P337*P313, P362, P403*P233, P405, P501	-
(1S)-(+)-Campher-10-sulfonsäure	GHS05	H314	P260, P264, P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310, P321, P405, P501	-
Chloroform	GHS07, GHS08	H302, H315, H350H373**	P201, P202, P260, P264, P280, P281, P301+P312, P302+P352, P308+P313, P321, P330, P332+P313, P362, P405, P501	K 1b, M 2, R 2
Chloroform d-1	GHS07, GHS08	H302, H315, H350H373**	P201, P202, P260, P264, P280, P281, P301+P312, P302+P352, P308+P313, P321, P330, P332+P313, P362, P405, P501	K 1b, M 2, R 2
Celite	-	-	-	-
2,4,6-Collidin	GHS02, GHS07	H226, H302, H312, H315, H 319, H332, H335	P210, P240, P241, P242, P243, P261, P264, P280, P301+P312, P302+P352, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P321, P330, P332+P313, P337+P313, P370+P378	-

Sicherheitshinweise

1,4-Diazabicyclo- 2,2,2-oktan	GHS02, GHS07	H302, H315, H319, H335, H412	P261, P264, P273, P280, P301+P312, P302+P352, P304+P340, P305+P351+P338, P321, P330, P332+P313, P337+P313, P403+P233, P405, P501	
Dichlormethan	GHS08	H351	P201, P202, P281, P308+P313, P405, P501	K 2
4-(Dimethylamino)- pyridin	GHS06	H301, H310, H315, H319, H335	P261, P262, P264, P280, P301+P310, P302+P350, P304+P340, P305+P351+P338, P321, P330, P332+P313, P337+P313, P361	-
<i>N,N</i> -Dimethyl- formamid	GHS07, GHS08	H312, H319, H332, H360D **	P201, P202, P261, P264, P280, P281, P302+P352, P304+P340, P305+P351+P338, P308+P313, P312, P322, P337+P313	R 1b
Dimethylsulfoxid	-	-	-	-
Dimethylsulfoxid, d-6	-	-	-	-
Essigsäure	GHS02, GHS05	H226, H314	P210, P233, P240, P241, P242, P243, P260, P264, P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310, P321, P370+P378, P403+P235, P405, P501	-
Essigsäureanhydrid	GHS02, GHS05, GHS07	H226, H302, H314, H332	P210, P233, P240, P241, P242, P243, P260, P264, P280, P301+P312, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310, P321, P370+P378, P403+P235	-
Ethanol	GHS02	H225	P210, P233, P240, P241, P242, P243, P280, P303+P361+P353, P370+P378, P403+P235, P501	-
Ethylacetat	GHS02, GHS07	EUH66, H225, H319, H336	P210, P233, P240, P241, P242, P243, P264, P280, P303+P361+P353, P305+P351+P338, P337+P313, P370+P378, P403+P235, P501	-

Sicherheitshinweise

Glucose	-	-	-	-
Grubbs-Hoveyda-Katalysator der zweiten Generation	-	-	-	-
Grubbs-Katalysator der zweiten Generation	-	-	-	-
Iod	GHS07, GHS09	H312, H332, H400	P261, P273, P280, P302+P352, P304+P340, P312, P322, P363, P391, P501	-
Kaliumhydroxid	GHS05, GHS07	H302, H314	P260, P264, P280, P301+P312, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310, P321, P405, P501	-
Kieselgel	GHS08	H350i	P201, P202, P281, P308+P313, P405, P501	K 1a
Mannitol	-	-	-	-
Methanol	GHS02, GHS06, GHS08	H225, H301, H311, H331, H370	P210, P240, P241, P242, P243, P260, P264, P280, P301+P310, P302+P352, P303+P361+P353, P304+P340, P307+P311	-
Methyliodid	GHS06, GHS08	H301, H312, H315, H331, H335, H351	P201, P202, P264, P280, P281, P301+P310, P304+P340, P308+P313, P321, P333, P332+P313, P362, P403+P233, P405, P501	K 2
4-Methoxybenzoylchlorid	GHS05	EUH014, H314	P260, P264, P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310, P321, P405, P501	-
Natriumacetat	-	-	-	-
Natriumborhydrid	GHS08	H360FD	P201, P202, P281, P308+P313, P405, P501	R 1a
Natriumchlorid	-	-	-	-
Natriumhydrid	GHS02	H260	P223, P231+P232, P280, P335+P334, P370+P378, P402+P404, P501	-
Natriumhydrogencarbonat	-	-	-	-
Natriumhydroxid	GHS05	H314	P260, P264, P280, P301+P312, P301+P330+P331, P303+P361+P353,	-

Sicherheitshinweise

			P304+P340, P305+P351+P338, P310, P321, P405, P501	
Natriummethanolat	GHS02, GHS05	EUH014, H251, H314	P235+P410, P260, P264, P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310, P321, P405, P407, P420, P501	-
Natriumsulfat	-	-	-	-
Natriumthiosulfat	-	-	-	-
Palladium auf Aktivkohle	-	-	-	-
Palladiumhydroxid auf Aktivkohle	-	-	-	-
Pentaerythrit	-	-	-	-
Petrolether 35-50	GHS08, GHS09	EUH066, H304, H336, H411	P273, P301+P310, P331, P391, P405, P501	-
<i>p</i> -Toluolsulfonsäure	GHS07	H315, H319, H335	P261, P264, P280, P302+P352, P304+P340, P305+P351+P338, P312, P321, P332+P313, P337+P313, P362, P403+P233, P405	-
<i>p</i> -Toluolsulfonsäure- chlorid	GHS05	H314	P260, P264, P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+340, P305+P351+P338, P310, P321, P405, P501	-
Pyridin	GHS02, GHS07	H225, H302, H312, H332	P210, P233, P240, P241, P242, P243, P261, P264, P280, P301+P312, P302+P352, P303+P361+P353, P304+P340	-
RP-18	GHS07	H319, H332, H335	P261, P264, P280, P304+P340, P305+P351+P338, P312, P337+P313, P403+P233, P405, P501	-
Salzsäure	GHS05, GHS07	H314, H335	P260, P264, P280, P301+P330, P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310, P321, P403, P405, P501	-
Schwefelsäure	GHS05	H314	P260, P264, P280, P301+P330, P331,	

Sicherheitshinweise

			P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310, P321, P405, P501	
Silbernitrat	GHS03, GHS05, GHS09	H272, H314, H410	P210, P220, P221, P260, P264, P273, P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P346, P305+P351+P338, P310, P321, P370, P391, P405, P501	-
Sorbitol	-	-	-	-
Tetrabutylammonium- iodid	GHS07	H302, H315, H319, H335	P261, P264, P280, P301+P312, P302+P352, P304+P340, P305+P351+P338, P321, P330, P332+P313, P337+P313, P362, P403+P233	-
Tetrahydrofuran	GHS02, GHS07	EUH019, H225, H319, H335,	P210, P240, P241, P242, P243, P261, P264, P280, P301+P363+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P312, P337+P313, P370+P378, P403+P233, P403+P235, P405, P501	-
Toluol	GHS02, GHS07, GHS08	H225, H304, H315, H336, H361d ***, H373 **	P201, P202, P210, P233, P240, P241, P242, P243, P260, P264, P280, P281, P301+P310, P302+P352, P303+P361+P353	R 2
Triethylamin	GHS02, GHS05, GHS07	H225, H302, H312, H314, H332	P210, P233, P240, P241, P242, P243, P260, P264, P280, P301+P312, P301+P330+P331, P302+P352, P303+P361+P353, P304+P340	-
Triethylorthoacetat	GHS02, GHS07	H226, H315, H319	P210, P233, P241, P242, P243, P264, P280, P302+P352, P303+P361+P353, P305+P351+P338, P321, P332+P313, P337+P313, P370+P378, P403+P235, P501	-
Trifluoressigsäure	GHS05, GHS07	H314, H332, H412	P260, P264, P273, P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353,	-

Sicherheitshinweise

			P304+P340, P305+P351+P338, P310, P321, P405, P501	
Triphenylmethyl- chlorid	GHS05	H314	P260, P264, P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+340, P305+P351+P338, P310, P321, P405, P501	-
Xylol	GHS02, GHS07	H226, H312, H315, H332	P210, P233,P240, P241, P242, P243, P261, P264, P280, P302+P352, P303+P361+P353, P304+P340, P312, P321, P332+P313, P337+P313, P370+P378, P403+P235, P501	-
Zinkchlorid	GHS05, GHS07 GHS09	H302, H314, H410	P260, P264, P273, P280, P301+P312, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310, P321, P391 P405, P501	-

10. Literatur

- ¹ Mineralölwirtschaftsverband e.V., *MWV-Prognose 2025 für die Bundesrepublik Deutschland*, Berlin, **2011**.
- ² Mineralölwirtschaftsverband e.V., *MWV Jahresbericht 2010*, Berlin, **2010**.
- ³ B. Cramer et al., *Energierohstoffe 2009*, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover, **2009**.
- ⁴ M. K. Hubbert, *Nuclear Energy and the Fossil Fuels*, Spring meeting of the Southern District, American Petroleum Institute, San Antonio, Texas, March 7-9, 1956.
- ⁵ M. K. Hubbert, *Science* **1949**, 109, 103-109.
- ⁶ Z. Jian, S. Zandong, Z. Yiwei, S. Youshun, N. Toksoz, *Pet. Sci.* **2010**, 7, 136-146.
- ⁷ W. B. Carlson, *Energ. Source. Part B* **2011**, 6, 178-186.
- ⁸ I. S. Nashawi, A. Malallah, M. Al-Bisharah, *Energy Fuels* **2010**, 24, 1788-1800.
- ⁹ J. H. Wood, G. R. Long, D. F. Morehouse, *Offshore* **2003**, 90-94, 150.
- ¹⁰ R. A. Kerr, *Science* **2011**, 331, 1510-1511.
- ¹¹ D. Franke, S. Rehder, *Commodity Top News* **2011**, 35, 1-5.
- ¹² B. Tollens, P. Wiegand, *Liebigs Ann. Chem.* **1891**, 265, 316-340.
- ¹³ F. Meissner, B. Berlitz, E. Hahn, DE 1153739, **1963**, CAN 60:9298.
- ¹⁴ L. W. Trevoy, M. E. Myers, *Can. J. Chem.* **1963**, 41, 770-776.
- ¹⁵ P. Werle, G. Nonnenmacher, K. Kruse, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 6, 938-945.
- ¹⁶ W. Friedrich, W. Brün, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1930**, 10, 2681-2690.
- ¹⁷ Rheinisch-Westfälische Sprengstoff-A.G., DE 390622, **1924**.
- ¹⁸ H.-A. Bengtsson, L.-H. Nyman, US 7569736 B2, **2009**, CAN 147:11740.
- ¹⁹ Y. Jiang, X. Yang, P. Bian, J. Feng, J. Dong, H. He, Y. Li, Y. Zhang, L. Huang, US 2010/0152500 A1, **2010**, CAN 145:27608.
- ²⁰ H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie Bedeutende Vor- und Zwischenprodukte*, Wiley-VCH, Weinheim, 6 überarbeitete Auflage, **2007**.
- ²¹ E. Burridge, *ICIS Chemical Business* **2007**, 46.
- ²² E. A. Bried, US 2325589, **1943**, CAN 38:2265.
- ²³ L. Li, Y. Kamiya, T. Okuhara, *Appl. Catal. A* **2003**, 253, 29-32.
- ²⁴ OECD SIDS, *Dipentaerythritol*, UNEP Publications, **1991**, 90-116.
- ²⁵ J. Berzelius, *Rapt. Ann. sur les progrès de la chimie* **1847**, 8, 260.
- ²⁶ M. M. Berthelot, *C. R. Hebd. Acad. Sci.* **1853**, 37, 398-405.
- ²⁷ J. M. van Bemmelen, *J. Prakt. Chem.* **1865**, 69, 84-100.

- ²⁸ W. Smith, *J. Soc. Chem. Ind.* **1901**, 20, 1075-1076.
- ²⁹ R. H. Kienle, C. S. Ferguson, *Ind. Eng. Chem.* **1929**, 21, 349-352.
- ³⁰ W. H. Carothers, *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, 51, 2548-2559.
- ³¹ R. H. Kienle, A.G. Hovey, *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, 51, 509-519.
- ³² W. H. Carothers, *Trans. Farad. Soc.* **1936**, 32, 39-49.
- ³³ H. J. Lanson, *Applied Polymer Science*, 2.Auflage, ACS, USA, **1985**.
- ³⁴ DIN Deutsches Institut für Normungen e.V., *Beschichtungsstoffe Begriffe aus DIN-Normen*, Vincentz Network GmbH & Co. KG, Hannover, **2001**.
- ³⁵ Verband der deutschen Lack- und Druckfarbenindustrie e.V., *Jahresbericht 2010/2011*, Verband der deutschen Lack- und Druckfarbenindustrie e.V, Frankfurt am Main, **2011**.
- ³⁶ U. Poth, *Polyester und Alkydharze*, Vincentz Network GmbH & Co. KG, Hannover, **2005**.
- ³⁷ Kirk-Othmer, *Concise Encyclopedia of chemical technology*, Wiley-Interscience, New York, **1985**.
- ³⁸ A. Echte, *Handbuch der Technischen Polymerchemie*, VCH, Weinheim, **1993**.
- ³⁹ F. W. Lichtenthaler, S. Peters, *C. R. Chimie* **2004**, 7, 65-90.
- ⁴⁰ T. K. Lindhorst, *Chemie in unserer Zeit* **2000**, 34, 38-52.
- ⁴¹ F. W. Lichtenthaler, S. Mondel, *Pure & Appl. Chem.* **1997**, 69, 1853-1866.
- ⁴² V. P. Kukhar, *Kem. Ind.* **2009**, 58, 57-71.
- ⁴³ J. N. Chheda, G.W. Huber, J.A. Dumesic, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7164-7183.
- ⁴⁴ T. Werpy, G. Petersen, A. Aden, J. Bozell, J. Holladay, J. White, A. Manheim, D. Elliot, L. Lasure, S. Jones, M. Gerber, K. Ipsen, L. Lumberg, S. Kelley, *Top Value Added Chemicals from Biomass Volume 1- results of Screening of Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas*, U.S. Department of Energy, **2004**.
- ⁴⁵ A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2411-2502.
- ⁴⁶ N. Déchamp, A. Gamez, P. Gallezot, *Catal. Today* **1995**, 24, 29-34.
- ⁴⁷ J.-P. Wen, C.-L. Wang, Y.-X. Liu, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2004**, 79, 403-406.
- ⁴⁸ S. H. Song, C. Vieille, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2009**, 84, 55-65.
- ⁴⁹ M. Makkee, A. P. G. Kieboom, H. van Bekkum, *Starch/Stärke* **1985**, 4, 136-141.
- ⁵⁰ A. Duclos, C. Fayet, J. Gelas, *Synthesis* **1994**, 10, 1087-1090.
- ⁵¹ J. Malmberg, K. Mani, E. Säwén, A. Wirén, U. Ellervik, *Bioorgan. Med. Chem.* **2006**, 14, 6659-6665.
- ⁵² J. Defaye, A. Gadelle, C. Pedersen, *Carbohydr. Res.* **1990**, 205, 191-202.
- ⁵³ H. P. Wessel, *J. Carbohydr. Chem.* **1988**, 7, 263-269.

- ⁵⁴ Autorenkollektiv, *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaft, 21. Auflage, Berlin, **2001**.
- ⁵⁵ S. Koto, N. Morishsima, Y. Mori, H. Tanaka, S. Hayashi, Y. Iwai, S. Zen, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*, 2301-2303.
- ⁵⁶ A. P. Misra, V. T. Mathad, K. Raj, A. P. Bahaduri, R. Tiwari, A. Srivastava, P. K. Mehrotra, *Bioorgan. Med. Chem.* **2001**, *9*, 2763-2772.
- ⁵⁷ W. M. Pearlman, *Tetrahedron Lett.* **1967**, *17*, 1663-1664.
- ⁵⁸ P. Köll, H. Komander, B. Meyer, *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, *8*, 1310-1331.
- ⁵⁹ T. L. Lowary, G. N. Richards, *Carbohydr. Res.* **1990**, *198*, 79-89.
- ⁶⁰ R. Gigg, C. D. Warren, *J. Chem. Soc. (C)* **1968**, *15*, 1903-1911.
- ⁶¹ R. Boss, R. Scheffold, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 578-579.
- ⁶² T. J. Prosser, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1701-1704.
- ⁶³ R. M. Thomas, G. H. Mohan, D. S. Iyengar, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 4721-4724.
- ⁶⁴ R. Panchadhayee, A. K. Misra, *J. Carbohydr. Chem.* **2010**, *29*, 76-83.
- ⁶⁵ D. L. J. Clive, X. He, M. H. D. Postema, M. J. Mashimbye, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 4397-4410.
- ⁶⁶ M. Kishida, H. Akita, *Tetrahedron-Assymetr.* **2005**, *16*, 2625-2630.
- ⁶⁷ P. Fügedi, W. Birberg, P. J. Garegg, Å. Pilotti, *Carbohydr. Res.* **1987**, *164*, 297-312.
- ⁶⁸ S. K. Chaudhary, O. Hernandez, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *2*, 95-98.
- ⁶⁹ P. J. Kocięński, *Protecting Groups*, Thieme Publishing Group, Stuttgart, 3. Auflage, **2005**.
- ⁷⁰ R. W. Jeanloz, D. A. Jeanloz, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2579-2583.
- ⁷¹ I. Uemura, K. Yamada, K. Sugiura, H. Miyagawa, T. Ueno, *Tetrahedron-Assymetr.* **2001**, *12*, 943-947.
- ⁷² J. Hartung, S. Hünig, R. Kneuer, M. Schwarz, H. Wenner, *Synthesis* **1997**, *12*, 1433-1438.
- ⁷³ G. Zemplén, E. Pacsu, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1929**, *62B*, 1613-1614.
- ⁷⁴ J. Kuszmann, *Carbohydr. Res.* **1979**, *71*, 123-134.
- ⁷⁵ R. S. Tipson, A. Cohen, *Carbohydr. Res.* **1968**, *7*, 232-243.
- ⁷⁶ I. Ciucanu, F. Kerek, *Carbohydr. Res.* **1984**, *131*, 209-217.
- ⁷⁷ P. T. Ho, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 1623-1626.
- ⁷⁸ B. C. Pressman, L. Anderson, H. L. Lardy, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 2404-2406.
- ⁷⁹ A. K. Mitra, D. H. Ball, L. Long Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *27*, 160-162.
- ⁸⁰ E. Erwig, W. Koenigs, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1889**, *22*, 1464-1467.
- ⁸¹ R. U. Lemieux, *Method. Carbohydr. Chem.* **1963**, 223-224.
- ⁸² D. S. K. Tsui, P. A. J. Gorin, *Carbohydr. Res.* **1985**, *144*, 137-147.

- ⁸³ S. K. Chaudhary, O. Hernandez, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 2, 99-102.
- ⁸⁴ R. Roy, S. K. Das, R. Dominique, M. C. Trono, F. Hernández-Mateo, F. Santoyo-González, *Pure Appl. Chem.* **1999**, 71, 565-571.
- ⁸⁵ M. E. Evans, F. W. Parrish, L. Long Jr., *Carbohydr. Res.* **1967**, 3, 453-462.
- ⁸⁶ K. N. Tiwari, L. Messina, J. A. Montgomery, J. A. Secrist III, *Nucleos. Nucleot. Nucl.* **2005**, 24, 1895-1906.
- ⁸⁷ J. Lehmann, M. Scheuring, *Carbohydr. Res.* **1995**, 276, 57-74.
- ⁸⁸ N. Röckendorf, O. Sperling, T. K. Lindhorst, *Aust. J. Chem.* **2002**, 55, 87-93.
- ⁸⁹ R. A. Findeis, L. H. Gade, *Dalton Trans.* 2, **2003**, 249-254.
- ⁹⁰ N. Calderon, H. Y. Chen, K.W. Scott, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 34, 3327-3329.
- ⁹¹ M. Schuster, S. Blechert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2037-2056.
- ⁹² T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 18-29.
- ⁹³ J.-L. Hérisson, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.* **1970**, 141, 161-176.
- ⁹⁴ W. L. Truett, D. R. Johnson, I. M. Robinson, B. A. Montague, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 2337-2340.
- ⁹⁵ H. S. Eleuterio, *German Pat.* 1072811, **1960**, CAN 55:84720.
- ⁹⁶ R. L. Banks, G. C. Bailey, *Int. Eng. Prod. Dev.* **1964**, 3, 170-173.
- ⁹⁷ H. S. Eleuterio, *J. Mol. Catal.* **1991**, 65, 55-61.
- ⁹⁸ R. Streck, *J. Mol. Catal.* **1988**, 46, 305-316.
- ⁹⁹ R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 98-104.
- ¹⁰⁰ G. C. Bazan, J. H. Oskam, H.-N. Cho, L. Y. Park, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6899-6907.
- ¹⁰¹ S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3974-3975.
- ¹⁰² E. L. Dias, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3887-3897.
- ¹⁰³ M. Ulman, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1998**, 17, 2484-2489.
- ¹⁰⁴ J. A. Tallarica, P. J. Bonitatebus, Jr., M. L. Snapper, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7157-7158.
- ¹⁰⁵ C. Adlhart, C. Hinderling, H. Baumann, P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8204-8214.
- ¹⁰⁶ O. M. Aagaard, R. J. Meier, F. Buda, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 7174-7182.
- ¹⁰⁷ M. S. Sanford, M. Ulman, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 749-750.
- ¹⁰⁸ M. S. Sanford, J. A. Love, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6543-6554.
- ¹⁰⁹ S. B. Garber, J. S. Kingsbury, B. L. Gray, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122,

- 8168-8179.
- ¹¹⁰ D. Astruc, *New J. Chem.* **2005**, 29, 42-56.
- ¹¹¹ A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 29, 3012-3043.
- ¹¹² S. J. Connon, S. Blechert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1900-1923.
- ¹¹³ A. K. Chatterjee, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3171-3174.
- ¹¹⁴ N. Holub, S. Blechert, *Chem. Asian J.* **2007**, 2, 1064-1082.
- ¹¹⁵ T. J. Seiders, D. W. Ward, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **2001**, 3, 3225-3228.
- ¹¹⁶ J. J. van Valduizen, J. E. Campbell, R. E. Guidici, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6877-6882.
- ¹¹⁷ R. Roy, S. K. Das, *Chem. Commun.* **2000**, 519-529.
- ¹¹⁸ M. Jørgensen, P. Hadwinger, R. Madsen, A. E. Stütz, T. M. Wrodnigg, *Curr. Org. Chem.* **2000**, 4, 565-588.
- ¹¹⁹ R. Madsen, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 3, 399-415.
- ¹²⁰ D. J. Holt, W. D. Barker, P. R. Jenkins, D. L. Davies, S. Garratt, J. Fawcett, D.R. Russell, S. Ghosh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 3298-3300.
- ¹²¹ D. Sinou, K. Bedjeguelal, *J. Carbohydr. Chem.* **2001**, 20, 335-357.
- ¹²² P. A. V. van Hooft, M. A. Leeuwenburgh, H. S. Overkleeft, G. A. van der Marel, C. A. A. van Boeckel, J. H. van Boom, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 6061-6064.
- ¹²³ M. H. D. Postema, J. L. Piper, R. L. Betts, *Synlett* **2005**, 9, 1345-1358.
- ¹²⁴ P. A. Evans, V. S. Murthy, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 6768-6769.
- ¹²⁵ E. A. Voight, C. Rein, S. D. Burke, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 8489-8499.
- ¹²⁶ C. M. Huwe, S. Blechert, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 1621-1624.
- ¹²⁷ C. M. Huwe, S. Blechert, *Synthesis* **1997**, 61-67.
- ¹²⁸ T. Masuda, S. Shibuya, M. Arai, S. Yoshida, T. Tomozawa, A. Ohno, M. Yamashita, T. Honda, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2003**, 13, 669-673.
- ¹²⁹ K. H. Mortell, M. Gingras, L. L. Kiessling, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 12053-12054.
- ¹³⁰ C. Fraser, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **1995**, 28, 7248-7255.
- ¹³¹ K. Nomura, R. R. Schrock, *Macromolecules* **1996**, 29, 540-545.
- ¹³² M. Kanai, K. H. Mortell, L. L. Kiessling, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9931-9932.
- ¹³³ A. Aljarilla, J. C. López, J. Plumet, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 6123-6143.
- ¹³⁴ A. Dondoni, P. P. Giovannini, A. Marra, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2001**, 19, 2380-2388.
- ¹³⁵ Y.-J. Hu, R. Roy, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 3305-3308.
- ¹³⁶ M. S. M. Timmer, M. V. Chumillas, W. E. Donker-Koopman, J. M. F. G. Aerts, G. A. van

- der Marel, H. S. Overkleeft, J. H. von Boom, *J. Carbohydr. Chem.* **2005**, 24, 335-351.
- ¹³⁷ D. J. O'Leary, H. E. Blackwell, R. A. Washenfelder, R. R. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 7427-7430.
- ¹³⁸ D. Calimente, M. H. D. Postema, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 1770-1771.
- ¹³⁹ M. H. D. Postema, J. L. Piper, *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 7095-7099.
- ¹⁴⁰ R. Roy, R. Dominique, S. K. Das, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 5408-5412.
- ¹⁴¹ J. Ramza, G. Descotes, J.-M. Basset, A. Mutch, *J. Carbohydr. Chem.* **1996**, 15, 125-136.
- ¹⁴² P. Ronchi, S. Vignando, S. Guglieri, L. Polito, L. Lay, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, 7, 2635-2644.
- ¹⁴³ S. Meinke, J. Thiem, *Carbohydr. Res.* **2008**, 242, 1824-1829.
- ¹⁴⁴ B. Liu, S. K. Das, R. Roy, *Org. Lett.* **2002**, 4, 2723-2726.
- ¹⁴⁵ R. Dominique, S. K. Das, R. Roy, *Chem. Commun.* **1998**, 2437-2438.
- ¹⁴⁶ R. Dominique, S. K. Das, B. Liu, J. Nahra, B. Schmor, Z. Gan, R. Roy, *Method. Enzymol.* **2003**, 362, 17-28.
- ¹⁴⁷ Z. Gan, R. Roy, *Tetrahedron* **2000**, 56, 1423-1428.
- ¹⁴⁸ C. Mukherjee, A. K. Misra, *J. Carbohydr. Chem.* **2009**, 28, 475-482.
- ¹⁴⁹ R. Dominique, R. Roy, *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 395-398.
- ¹⁵⁰ R. Dominique, B. Liu, S. K. Das, R. Roy, *Synthesis* **2000**, 6, 862-868.
- ¹⁵¹ S. K. Das, R. Roy, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 4015-4018.
- ¹⁵² T. Naota, H. Takaya, S.-I. Murahashi, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2599-2659.
- ¹⁵³ A. Fürstner, O. R. Thiel, L. Ackermann, H.-J. Schanz, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 2204-2207.
- ¹⁵⁴ S. S. Kinderman, J. H. van Maarseveen, H. E. Schoemaker, H. Hiemstra, F. P. J. T. Rutjes, *Org. Lett.* **2001**, 3, 2045-2048.
- ¹⁵⁵ S. D. Edwards, T. Lewis, R. J. K. Taylor, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 4267-4270.
- ¹⁵⁶ D. Bourgeois, A. Pancrazi, L. Ricard, J. Prunet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 725-728.
- ¹⁵⁷ S. E. Lehman Jr., J. E. Schwendeman, P. M. O'Donnell, K. B. Wagener, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 345, 190-198.
- ¹⁵⁸ S. Hanessian, S. Giroux, A. Larsson, *Org. Lett.* **2006**, 8, 5481-5484.
- ¹⁵⁹ H. D. Maynard, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 4137-4140.
- ¹⁶⁰ D. Bourgeois, A. Pancrazi, S. P. Nolan, J. Prunet, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 643-644, 247-252.
- ¹⁶¹ B. Schmidt, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 1865-1880.

- ¹⁶² A. Fürstner, L. Ackermann, B. Gabor, R. Goddard, C. W. Lehmann, R. Mynott, F. Stelzer, O. R. Thiel, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 3236-3253.
- ¹⁶³ S. H. Hong, M. W. Day, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 7414-7415.
- ¹⁶⁴ S. H. Hong, D. P. Sanders, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 17160-17161.
- ¹⁶⁵ E. Breitmeier, W. Voelter, *Carbon-13 NMR spectroscopy High-Resolution Methods and Applications in Organic Chemistry and Biochemistry*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, dritte Auflage, **1987**.
- ¹⁶⁶ J.-M. Mermet, M. Otto, H. M. Widmer, *Analytical Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- ¹⁶⁷ C. Keatch, *An Introduction to Thermogravimetry*, Heyden/Sadtler, London, **1969**.
- ¹⁶⁸ C. D. Doyle, *Anal. Chem.* **1961**, 33, 77-79.
- ¹⁶⁹ Benedikt-Ulzer, *Analyse der Fette und Wachsarten*, fünfte Auflage, Springer, Berlin , **1908**.
- ¹⁷⁰ J. M. G. Cowie, *Chemie und Physik der synthetischen Polymeren*, Vieweg, Braunschweig, **1991**.
- ¹⁷¹ H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7512-7515.
- ¹⁷² L. H. Werner, C. R. Scholz, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 2701-2703.
- ¹⁷³ A. N. Wringley, E. Yanovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 2194-2196.

Lebenslauf

Maïke Tober, geb. am 15.08.1981 in Hamburg

Schulbildung:

09/1988 – 12/1992	Gebrüder-Grimm-Grundschule in Rellingen
08/1992 – 06/2001	Wolfgang-Borchert-Gymnasium in Halstenbek
2001	Abitur

Studium:

10/2001 – 07/2003	Grundstudium Chemie Diplom, Universität Hamburg
02/2004	Vordiplom Chemie
04/2004 – 01/2008	Hauptstudium Chemie Diplom, Universität Hamburg
10/2005 – 12/2005	Auslandsaufenthalt im Rahmen des Erasmus/Sokrates-Programms am University College Dublin in Dublin/Irland
05-06/2007	Hauptdiplomprüfungen Chemie
08/2007 – 01/2008	Diplomarbeit an der Universität Hamburg, Institut für Organische Chemie, Arbeitskreis Prof. Dr. J. Thiem Titel der Diplomarbeit: „ <i>Synthese von neuartigen Anhydroalditolen und ihre Derivatisierung</i> “
01/2008	Diplom Chemie
seit 04/2008	Promotion an der Universität Hamburg, Institut für Organische Chemie, Arbeitskreis Prof. Dr. J. Thiem Titel der Dissertation: „ <i>Synthese und Charakterisierung Kohlenhydrat- basierter Penta- und Dipentaerythrit-Analoga als potentielle Alkydharzkomponenten</i> “

Beruflicher Werdegang:

04/2008 – 06/2009	wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Universität Hamburg
07/2009 – 11/2009	Stipendium der Universität Hamburg für die „Entwicklung von Alkydharzen mit Anhydroalditolen als Alkoholkomponenten“

seit 12/2010 wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Universität Hamburg in dem
Projekt „Alkohol-Komponente v. Anhydroalditole“

Publikationen:

Vortrag *Carbohydrate-Based Polyols of Potential Industrial Use* (OL 71)
auf dem 16th *European carbohydrate Symposium* in Sorrent, 03.-07.07.2011.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation „*Synthese und Charakterisierung Kohlenhydrat-basierter Penta- und Dipentaerythrit-Analoga als potentielle Alkydharzkomponenten*“ selbständig angefertigt und nur die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Ich erkläre außerdem, dass diese Dissertation weder in gleicher Form noch in anderer Form bereits in einem Prüfungsverfahren vorgelegen hat. Es handelt sich hierbei um meinen ersten Promotionsversuch.

Hamburg, 20 Dezember 2011

An dieser Stelle möchte ich mich einfach mal bedanken bei:

- Prof. Dr. Luinstra für die Möglichkeit die GPC- Messungen in seiner Gruppe durchführen zu lassen und Franzi für die wissenschaftliche Diskussion;
- Prof. Dr. Fröba für die Möglichkeit thermogravimetrische Messungen durchführen zu können und Uta für die Durchführung der thermogravimetrischen Messungen und die wissenschaftlichen Diskussionen;
- Prof. Dr. Stark für die Bereitschaft das Zweitgutachten zu übernehmen;
- der gesamten NMR-Abteilung für die Messung von unzähligen NMR-Proben und der MS-Abteilung für die Messung der ESI- und FAB-Massenspektren;
- der Firma Worlée und im Besonderen Dr. Toine Biemans für gute Zusammenarbeit und die hilfreichen Diskussionen;
- dem FNR, der diese Arbeit finanziert hat,
- bei Abdullah, André A., André R., Anne, Annika, Björn, Christian L., Christian N., Danny, Elvira, Frederic, Jan-Christian, Jihad, Konrad, Ludmilla, Mandy, Nahal, Robert, Sandra Sara, Stefanie, Stephan und Tobias, die unzählige Substanzen „gekocht“ haben;

- Tille, der mir eine enorme Stütze ist;
- meiner Familie, ohne die vieles nicht möglich gewesen wäre;
- Janna, deren freundliches Wesen auch ein bisschen mit verantwortlich ist;
- Janina für die schöne gemeinsame Zeit, das jederzeit offene Ohr und die Unterstützung;
- Yevgeniy für die Korrektur, die Zeit in der 322, die Musik und die profunde Kenntnis der Geschichte im Allgemeinen und der osteuropäischen im Speziellen;
- Stephan für die angenehme Zeit und die Bereitschaft mir in der 322 einen Platz einzuräumen an dem ich Chaos verbreiten konnte;
- Martin für die schöne Zeit in der 313 und sein ständiges Bemühen mich für polnische Süßigkeiten zu begeistern;
- Sebastian M. für die (wissenschaftlichen) Diskussionen, die Brownies, die es öfter hätte geben können und die Korrektur
- Julia für die Korrektur und die gemeinsame außeruniversitäre Leidenszeit;
- Tim für die Korrektur und seine manchmal abstrusen Ansichten;
- Julian für die Hilfe beim CA Nummern suchen;
- Lilia und Kirsten, dafür dass sie morgens da waren (sonst fühlt man sich so allein) und für die schöne Zeit;

- Anna, Agnes, Andreas S., Andreas St., Daniel, Eugen, Herwig, Jessie, Laura, Matze, Miriam, Sebastian K., Steffi, Sven und die anderen ehemaligen Mitglieder des AK Thiems, den Mitgliedern des AK Stark, sowie Bea, Claudia, Franzi, Inga, und Katrin für die angenehmen Zeit und die gewährte Unterstützung;

- Danke Bene, Florian, Fabio, Carlos, Bastian, Rouwen, Florian, Marius, Ralph, Timo, Gerald, Marcel, Markus, Fabian, Max, Richard, Max, Matthias, Fin, Deniz, Carsten, Matthias, Thomas, Jan-Phillip, Moritz, Nils, Dennis, Deniz, Davidson, Arvid, André, Holger.