

**Zum gezielten Aufbau höherer  $\beta$ -(1→4)-Galactooligosaccharide**

**und**

**zur *manno*-selektiven Hydridreduktion  
acylierter  $\beta$ -D-Glycosid-2-ulosen**

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Siegfried Peters  
aus Zwingenberg

Berichterstatter:	Prof. Dr. Dr. h.c. F. W. Lichtenthaler
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. H. J. Lindner
Tag der Einreichung:	25.03.2002
Tag der mündlichen Prüfung:	06.05.2002

Darmstadt 2002

D 17

Für meine Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. F. W. LICHTENTHALER am Institut für Organische Chemie des Fachbereichs Chemie der Technischen Universität Darmstadt in der Zeit von Januar 1999 bis Januar 2002 durchgeführt.

Mein Dank gilt all jenen, die mich im Verlauf meiner Dissertation unterstützt haben: Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. F. W. LICHTENTHALER für die interessante Aufgabenstellung und die stets freundliche Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit und für die mir übertragene Verantwortung als wissenschaftlicher Assistent; allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Arbeitsgruppe, die mich auf meinem Weg begleitet haben – insbesondere den Herrn Dr. M. OBERTHÜR, Dr. A. Vlach, Dr. A. BRUST, Dr. S. IMMEL, und S. RAPP – für das überaus angenehme Arbeitsklima, die Hilfsbereitschaft und die fachlichen Diskussionen; vor allem meinen ELTERN und meiner zukünftigen Frau REGINA für die liebevolle Unterstützung.

**Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:**

"Directed and Efficient Syntheses of  $\beta(1\rightarrow4)$ -Linked Galacto-Oligosaccharides"

Lichtenthaler, F. W.; Oberthür, M.; Peters, S. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 3849-3869.

"Synthesis of linear  $\beta(1\rightarrow4)$ -galacto-hexa- and heptasaccharides and studies directed towards cyclogalactans"

Oberthür, M.; Peters, S.; Lichtenthaler, F. W. *Carbohydr. Res.* **2002**, 337, zur Publikation angenommen.

**Tagungsbeitrag:**

"Efficient Synthesis of  $\beta(1\rightarrow4)$ -linked galacto-oligosaccharides"

Oberthür, M.; Peters, S.; Lichtenthaler, F. W. *Oral and Poster Presentation at the 20<sup>th</sup> Int. Carbohydr. Symp.*, Hamburg, August 2000; Abstract B-029.

# Inhaltsverzeichnis

## I Einleitung und Problemstellung

1 Funktion und Aufgaben von Kohlenhydraten in der Natur .....	1
2 D-Galactose als Bestandteil Gerüst-stabilisierender Polysaccharide .....	2
2.1 Strukturelle Eigenschaften von $\beta(1\rightarrow4)$ -Galactanen.....	3
2.2 Cyclogalactine: cyclische $\beta(1\rightarrow4)$ -Galactooligosaccharide.....	5
2.3 Synthetischer Zugang zu $\beta(1\rightarrow4)$ -verknüpften Galactooligosacchariden .....	10
3 Kohlenhydrate in Glycoproteinen .....	14
3.1 $\beta$ -D-Mannoside: zentraler Baustein der <i>N</i> -Glycoproteine .....	15
3.2 Synthesestrategien zum Aufbau von $\beta$ -D-Mannosiden .....	16
3.3 Der Ulosylbromid-Approach .....	19
3.3.1 Stereoselektivität des Glycosidierungsschritts.....	20
3.3.2 Reduktion von $\beta$ -D-Glycosid-2-ulosen .....	21
4 Problemstellung.....	23

## II Ergebnisse

1 Gezielter Aufbau höherer $\beta(1\rightarrow4)$ -Galactooligosaccharide .....	24
1.1 Galactopenta- und Heptaoside .....	24
1.2 Untersuchungen zur intramolekularen Glycosylierung am Heptasaccharid .....	28
1.3 Wege zu 2- <i>O</i> -Acetyl-geschützten $\beta(1\rightarrow4)$ -Galactooligosacchariden .....	33
1.3.1 Geeignete Monosaccharidbausteine: Generierung und deren Verwendung in Glycosylierungen .....	34
1.3.1.1 Generierung von Akzeptor/Donor-Paaren .....	34
1.3.1.2 Glycosylierung der Monosaccharid-Bausteine .....	37
1.3.2 Generierung neuartiger $\beta(1\rightarrow4)$ -Galactooligosaccharide durch Schutzgruppenmodifikationen .....	39
1.3.2.1 Suche nach einer geeigneten 4- <i>O</i> -Blockierung .....	40

1.3.2.1.1	Einführung der <i>tert</i> -Butyl-dimethylsilyl -Gruppe .....	40
1.3.2.1.2	Einführung der 2-(Trimethylsilyl)ethoxymethyl-Gruppe .....	42
1.3.2.1.3	Abspalten der 2-(Trimethylsilyl)ethoxymethyl-Gruppe .....	43
1.3.2.2	Schutzgruppentausch am Monosaccharid.....	44
1.3.2.3	Ausdehnung der Methodik auf ein Disaccharid mit anomerer <i>p</i> -Methoxyphenyl-Gruppe .....	45
1.3.2.4	Schutzgruppentausch am Disaccharid mit anomerer Thiophenyl-Donorfunktion .....	47
1.3.2.5	Anwendung der Austauschsequenz auf das Heptasaccharid .....	49
1.3.3	Cyclisierungsversuche am Heptasaccharid.....	51
1.4	Zur Deblockierung der anomeren <i>p</i> -Methoxyphenyl-Gruppe an $\beta(1\rightarrow4)$ -Galactooligosacchariden .....	54
1.4.1	Untersuchungen am Monosaccharid.....	55
1.4.2	Übertragung der Reaktionsfolge auf das Disaccharid .....	56
1.4.3	Entfernen der <i>p</i> -Methoxyphenyl-Gruppe am Trisaccharid .....	57
2	Zur <i>manno</i> -selektiven Hydridreduktion acylierter $\beta$ -D-Glycosid-2-ulosen .....	60
2.1	Borhydrid Reduktionen .....	61
2.2	Reduktionen mit <i>in situ</i> generierten Mono- und Triacetoxy-borhydriden .....	64
2.3	Reduktionen mit sterisch anspruchsvollen Hydridendonoren: Kalium- bzw. Lithium-tri- <i>sec</i> -butyl-borhydrid .....	65
2.4	Reduktionen von 2-Ulosiden mit sterisch anspruchsvollem Aglycon .....	68
2.5	Untersuchungen zur Reduktion von Oximen und Benzoyloximen der $\beta$ -D-Glycosidulosen mit Kalium- bzw. Lithium-tri- <i>sec</i> -butyl-borhydrid .....	72
3	Zusammenfassung .....	76

### III Experimenteller Teil

Allgemeine Vorbemerkungen .....	81
(1) 4-Methoxyphenyl-(3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl- $\beta$ -D-galactopyranosyl)- (1 $\rightarrow$ 4)-(3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl- $\beta$ -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)-3,6- di-O-allyl-2-O-pivaloyl- $\beta$ -D-galactopyranosid (35) .....	83
(2) 4-Methoxyphenyl-(4-O-acetyl-3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl- $\beta$ -D-galacto- pyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)-[(3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl- $\beta$ -D-galactopyranosyl)- (1 $\rightarrow$ 4)-] <sub>3</sub> -3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl- $\beta$ -D-galactopyranosid (36) .....	84
(3) 4-Methoxyphenyl-[(3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl- $\beta$ -D-galactopyranosyl)- (1 $\rightarrow$ 4)-] <sub>4</sub> -3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl- $\beta$ -D-galactopyranosid (37) .....	85
(4) 4-Methoxyphenyl-(4-O-acetyl-3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl- $\beta$ -D-galacto- pyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)-[(3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl- $\beta$ -D-galactopyranosyl)- (1 $\rightarrow$ 4)-] <sub>5</sub> -3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl- $\beta$ -D-galactopyranosid (38) .....	86
(5) 4-Methoxyphenyl-[(3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl- $\beta$ -D-galactopyranosyl)- (1 $\rightarrow$ 4)-] <sub>6</sub> -3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl-1-thio- $\beta$ -D-galactopyranoside (39) .....	87
(6) Phenyl-(4-O-acetyl-3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl- $\beta$ -D-galactopyranosyl)- (1 $\rightarrow$ 4)-[(3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl- $\beta$ -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)-] <sub>5</sub> - 3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl-1-thio- $\beta$ -D-galactopyranosid (40) .....	88
(7) Phenyl-[(3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl- $\beta$ -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)-] <sub>6</sub> - 3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl-1-thio- $\beta$ -D-galactopyranoside (41) .....	89
(8) Versuche zur Cyclisierung von Phenyl-[(3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl- $\beta$ -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)-] <sub>6</sub> -3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl-1-thio- $\beta$ -D-galactopyranosid (41) .....	90
(9) 4-Methoxyphenyl-2-O-acetyl-3,6-di-O-allyl- $\beta$ -D-galactopyranosid (43) .....	90
(10) Phenyl-2-O-acetyl-3,6-di-O-allyl-1-thio- $\beta$ -D-galactopyranosid (46) .....	91
(11) Phenyl-2-O-acetyl-3,6-di-O-allyl-4-O-t-butyltrimethylsilyl-1-thio- $\beta$ -D-galactopyranosid (47) .....	92

(12)	<i>4-Methoxyphenyl-(2-O-acetyl-3,6-di-O-allyl-4-O-t-butyldimethylsilyl-<math>\alpha</math>-D-galactopyranosyl)-(1<math>\rightarrow</math>4)-2-O-acetyl-3,6-di-O-allyl-<math>\beta</math>-D-galactopyranosid (48)</i> .....	93
(13)	<i>Phenyl-2,4-di-O-acetyl-3,6-di-O-allyl-1-thio-<math>\beta</math>-D-galactopyranosid (49)</i> .....	94
(14)	<i>4-Methoxyphenyl-(2,4-di-O-acetyl-3,6-di-O-allyl-<math>\beta</math>-D-galactopyranosyl)-(1<math>\rightarrow</math>4)-2-O-acetyl-3,6-di-O-allyl-<math>\beta</math>-D-galactopyranosid (50)</i> .....	95
(15)	<i>4-Methoxyphenyl-3,6-di-O-allyl-4-O-t-butyldimethylsilyl-2-O-pivaloyl-<math>\beta</math>-D-galactopyranosid (51)</i> .....	96
(16)	<i>Phenyl-3,6-di-O-allyl-4-O-t-butyldimethylsilyl-2-O-pivaloyl-1-thio-<math>\beta</math>-D-galactopyranosid (53)</i> .....	97
(17)	<i>4-Methoxyphenyl-(3,6-di-O-allyl-4-O-t-butyldimethylsilyl-2-O-pivaloyl-<math>\beta</math>-D-galactopyranosyl)-(1<math>\rightarrow</math>4)-3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl-<math>\beta</math>-D-galactopyranosid (54)</i> .....	97
(18)	<i>Versuch zur Einführung der TBDMS-Gruppe in 4-Methoxyphenyl-(3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl-<math>\beta</math>-D-galactopyranosyl)-(1<math>\rightarrow</math>4)-(3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl-<math>\beta</math>-D-galactopyranosyl)-(1<math>\rightarrow</math>4)-3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl-<math>\beta</math>-D-galactopyranosid (35)</i> .....	99
(19)	<i>4-Methoxyphenyl-3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl-4-O-trimethylsilylethoxymethyl-<math>\beta</math>-D-galactopyranosid (56)</i> .....	99
(20)	<i>4-Methoxyphenyl-(3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl-4-O-trimethylsilylethoxymethyl-<math>\beta</math>-D-galactopyranosyl)-(1<math>\rightarrow</math>4)-3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl-<math>\beta</math>-D-galactopyranosid (57)</i> .....	100
(21)	<i>4-Methoxyphenyl-3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl-<math>\beta</math>-D-galactopyranosid (10)</i> .....	101
(22)	<i>4-Methoxyphenyl-3,6-di-O-allyl-4-O-trimethylsilylethoxymethyl-<math>\beta</math>-D-galactopyranosid (59)</i> .....	102
(23)	<i>4-Methoxyphenyl-2-O-acetyl-3,6-di-O-allyl-4-O-trimethylsilylethoxymethyl-<math>\beta</math>-D-galactopyranosid (60)</i> .....	103
(24)	<i>4-Methoxyphenyl-3,6-di-O-allyl-2-O-benzoyl-4-O-trimethylsilylethoxymethyl-<math>\beta</math>-D-galactopyranosid (61)</i> .....	104
(25)	<i>4-Methoxyphenyl-2-O-acetyl-3,6-di-O-allyl-<math>\beta</math>-D-galactopyranosid (43)</i> .....	105

(26)	<i>4-Methoxyphenyl-3,6-di-O-allyl-2-O-benzoyl-β-D-galactopyranosid (62)</i> .....	105
(27)	<i>4-Methoxyphenyl-(3,6-di-O-allyl-4-O-trimethylsilylethoxymethyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)-3,6-di-O-allyl-β-D-galactopyranosid (63)</i> .....	106
(28)	<i>4-Methoxyphenyl-(3,6-di-O-allyl-2-O-benzoyl-4-O-trimethylsilylethoxymethyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)-3,6-di-O-allyl-2-O-benzoyl-β-D-galactopyranosid (64)</i> .....	107
(29)	<i>4-Methoxyphenyl-(3,6-di-O-allyl-2-O-benzoyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)-3,6-di-O-allyl-2-O-benzoyl-β-D-galactopyranosid (65)</i> .....	108
(30)	<i>Phenyl-3,6-di-O-allyl-2-O-benzoyl-β-D-galactopyranosid (66)</i> .....	109
(31)	<i>Phenyl-(3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)-3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl-1-thio-β-D-galactopyranosid (67)</i> .....	109
(32)	<i>Phenyl-(3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl-4-O-trimethylsilylethoxymethyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)-3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl-1-thio-β-D-galactopyranosid (68)</i> .....	110
(33)	<i>Phenyl-(3,6-di-O-allyl-4-O-trimethylsilylethoxymethyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)-3,6-di-O-allyl-1-thio-β-D-galactopyranosid (69)</i> .....	111
(34)	<i>Phenyl-(2-O-acetyl-3,6-di-O-allyl-4-O-trimethylsilylethoxymethyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)-2-O-acetyl-3,6-di-O-allyl-1-thio-β-D-galactopyranosid (70)</i> .....	112
(35)	<i>Phenyl-(3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)-3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl-1-thio-β-D-galactopyranosid (71)</i> .....	113
(36)	<i>Phenyl-(3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl-4-O-trimethylsilylethoxymethyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)-[(3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)]<sub>5</sub>-3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl-1-thio-β-D-galactopyranosid (72)</i> .....	114
(37)	<i>Phenyl-(3,6-di-O-allyl-4-O-trimethylsilylethoxymethyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)-[(3,6-di-O-allyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)]<sub>5</sub>-3,6-di-O-allyl-1-thio-β-D-galactopyranosid (73)</i> .....	115

(38) Phenyl-(2-O-acetyl-3,6-di-O-allyl-4-O-trimethylsilylethoxymethyl- β-D-galactopyranosyl)-(1→4)-[(2-O-acetyl-3,6-di-O-allyl- β-D-galactopyranosyl)-(1→4)] <sub>5</sub> -2-O-acetyl-3,6-di-O-allyl-1-thio- β-D-galactopyranosid (74) .....	116
(39) Phenyl-(2-O-acetyl-3,6-di-O-allyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)- [(2-O-acetyl-3,6-di-O-allyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)] <sub>5</sub> -2-O- acetyl-3,6-di-O-allyl-1-thio-β-D-galactopyranosid (75) .....	117
(40) Versuch zur Cyclisierung von Phenyl-(2-O-acetyl-3,6-di-O-allyl- β-D-galactopyranosyl)-(1→4)-[(2-O-acetyl-3,6-di-O-allyl-β-D- galactopyranosyl)-(1→4)] <sub>5</sub> -2-O-acetyl-3,6-di-O-allyl-1-thio-β-D- galactopyranosid (75).....	118
(41) 2,3,4,6-Tetra-O-acetyl-D-galactopyranose (79) .....	119
(42) 2,3,4,6-Tetra-O-acetyl-1-O-benzoyl-D-galactopyranose (80) .....	119
(43) D-Galactose .....	120
(44) (2,3,4,6-Tetra-O-acetyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)-2,3,6- tri-O-acetyl-D-galactopyranose (82) .....	121
(45) (2,3,4,6-Tetra-O-acetyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)-1,2,3,6-tetra-O- acetyl-D-galactopyranose (83) .....	121
(46) (β-D-Galactopyranosyl)-(1→4)-D-galactopyranose (84) .....	123
(47) 4-Methoxyphenyl-(2,3,4,6-tetra-O-benzoyl-β-D-galactopyranosyl)- (1→4)-(2,3,6-tri-O-benzoyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)-2,3,6- tri-O-benzoyl-β-D-galactopyranosid (86).....	124
(48) (2,3,4,6-Tetra-O-benzoyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)-(2,3,6-tri-O- benzoyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)-2,3,6-tri-O-benzoyl- D-galactopyranose (87) .....	125
(49) (2,3,4,6-Tetra-O-benzoyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)-(2,3,6-tri-O-benzoyl- β-D-galactopyranosyl)-(1→4)-1,2,3,6-tri-O-benzoyl-D-galactopyranose (88) ....	125
(50) (β-D-Galactopyranosyl)-(1→4)-(β-D-galactopyranosyl)-(1→4)-D-galacto- pyranose (89) .....	126
(51) Cyclohexyl-3,4,6-tri-O-pivaloyl-β-D-arabino-hexopyranosid-2-ulose (91) .....	128

Allgemeine Vorschriften zur Reduktion von 2-Ulosiden: .....	128
(52) <i>Isopropyl-3,4,6-tri-O-benzyl-β-D-mannopyranosid (92)</i> .....	129
(53) <i>Isopropyl-2,3,4,6-tetra-O-benzoyl-β-D-mannopyranosid (93)</i> und <i>Isopropyl-2,3,4,6-tetra-O-benzoyl-β-D-glucopyranosid (97)</i> .....	130
(54) <i>Isopropyl-3,4,6-tri-O-pivaloyl-β-D-mannopyranosid (94)</i> und <i>Isopropyl-3,4,6-tri-O-pivaloyl-β-D-glucopyranosid (98)</i> .....	131
(55) <i>Cyclohexyl-3,4,6-tri-O-pivaloyl-β-D-mannopyranosid (95)</i> und <i>Cyclohexyl-3,4,6-tri-O-pivaloyl-β-D-glucopyranosid (99)</i> .....	134
(56) <i>2,3:4,5-Di-O-isopropyliden-1-O-(3,4,6-tri-O-benzoyl-β-D-arabino-</i> <i>hexopyranos-2-ulosyl)-α-D-fructopyranose (105)</i> und <i>2,3:4,5-Di-O-</i> <i>isopropyliden-1-O-(3,6-di-O-benzoyl-4-desoxy-β-D-glycero-hex-3-</i> <i>enopyranos-2-ulosyl)-α-D-fructopyranose (109)</i> .....	137
(57) <i>2,3:4,5-Di-O-isopropyliden-1-O-(2,3,4,6-tetra-O-benzoyl-β-D-manno-</i> <i>pyranosyl)-α-D-fructopyranose (110)</i> und <i>2,3:4,5-Di-O-isopropyliden-</i> <i>1-O-(2,3,4,6-tetra-O-benzoyl-β-D-glucopyranosyl)-α-D-fructopyranose (112)</i> ...	138
(58) <i>Dihydrocholesteryl-3,4,6-tri-O-benzoyl-β-D-mannopyranosid (114)</i> und <i>Dihydrocholesteryl-3,4,6-tri-O-benzoyl-β-D-glucopyranosid (115)</i> .....	141
(59) <i>Cyclohexyl-3,4,6-tri-O-benzoyl-2-(E/Z)-oximino-β-D-arabino-</i> <i>hexopyranosid (120)</i> .....	142
(60) <i>Cyclohexyl-2-(E/Z)-oximino-3,4,6-tri-O-pivaloyl-β-D-arabino-</i> <i>hexopyranosid (122)</i> .....	143
(61) <i>Cyclohexyl-3,4,6-tri-O-benzoyl-2-(E/Z)-benzoyloximino-β-D-arabino-</i> <i>hexopyranosid (121)</i> .....	144
(62) <i>Cyclohexyl-2-(E/Z)-benzoyloximino-3,4,6-tri-O-pivaloyl-β-D-arabino-</i> <i>hexopyranosid (123)</i> .....	145
(63), (64) <i>Untersuchungen zur Reduktion von Oximino- und</i> <i>Benzoyloximino-Verbindungen mit K- und L- Selectrid</i> .....	146
<b>IV Literaturverzeichnis</b> .....	147

## Anmerkungen:

Die im Text fettgedruckten Zahlen bezeichnen die zugehörigen Strukturformeln und werden auch anstelle der Verbindungsnamen verwendet. Hochgestellte Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf Literaturzitate. Die vor dem linken Textrand in Klammern gesetzten Zahlen beziehen sich auf die im *Experimentellen Teil* beschriebenen Versuche; teilweise werden diese Versuchsnummern auch in Tabellen angegeben.

Abb.	=	Abbildung
Ac	=	Acetyl
All	=	Allyl
Bn	=	Benzyl
Bu	=	Butyl
Bz	=	Benzoyl
CAN	=	Cerammoniumnitrat
CD	=	Cyclodextrin
CG	=	Cyclogalactin
CGTase	=	Cyclodextringlucosyltransferase
cHex	=	Cyclohexyl
DC	=	Dünnschichtchromatogramm
DHchol	=	Dihydrocholesteryl
DMAP	=	<i>N,N</i> -Dimethyl-4-aminopyridin
DMF	=	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
dppp	=	1,3-Di-(diphenylphosphino)-propan
DTBP	=	2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-pyridin
DTBMP	=	2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-methylpyridin
Et	=	Ethyl
Galp	=	Galactopyranose, -pyranosyl
ges.	=	gesättigt
GlcP	=	Glucopyranose, -pyranosyl
<i>i</i> Pr	=	Isopropyl
i. Vak.	=	im Vakuum

Lit.	=	Literatur
Me	=	Methyl
Molequiv.	=	Molequivalente
Molproz.	=	Molprozent
MS	=	Molekularsieb
NMR	=	Nuclear Magnetic Resonance
Ph	=	Phenyl
Piv	=	Pivaloyl
<i>p</i> MP	=	<i>p</i> -Methoxyphenyl
Py	=	Pyridin
Raumtemp.	=	Raumtemperatur
Schmp.	=	Schmelzpunkt
SEM	=	Trimethylsilylethoxymethyl
TBDMS	=	<i>t</i> Butyldimethylsilyl
Tf	=	Trifluormethansulfonyl
THF	=	Tetrahydrofuran
TMS	=	Trimethylsilyl
Ts	=	<i>p</i> -Toluolsulfonyl

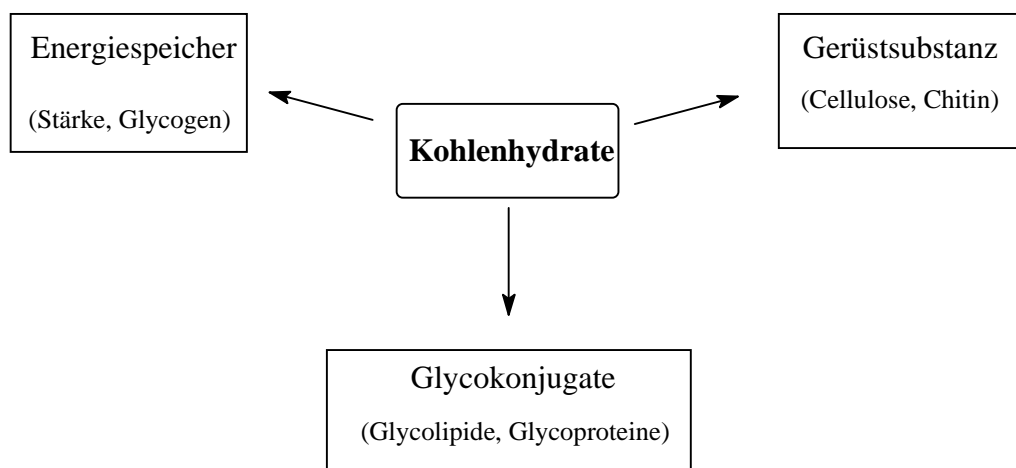
## I Einleitung und Problemstellung

## 1 Funktion und Aufgaben von Kohlenhydraten in der Natur

Zu den vier Hauptklassen biologischer Makromoleküle gehören neben der DNA, den Proteinen und Lipiden vor allem Kohlenhydrate. Letztere unterscheiden sich von den erstgenannten dadurch, dass ihre Monomereinheiten (Monosaccharide) auf unterschiedliche Art miteinander verknüpft sein können und so hochdiverse, oft verzweigte Homo- und Heteropolysaccharide bilden, deren biologische Funktionen entsprechend vielfältig sind.<sup>[1-4]</sup>

Vor allem Cellulose hat als wesentlicher Zellwandbestandteil von Landpflanzen eine herausragende Bedeutung als Gerüstsubstanz und dient zu deren mechanischer Stabilisierung.<sup>[5]</sup> In Insekten und Krustentieren ist Chitin<sup>[6]</sup> dominierendes Material beim Aufbau und der Stabilisierung der Zellwand und des Exoskeletts.

In Form leicht mobilisierbarer Energie- und Rohstoffreserven übernehmen Kohlenhydrate eine weitere wichtige Aufgabe. Es sind dies vor allem die aus Amylose und Amylopektin bestehenden Stärkekörner, die im Cytoplasma von Pflanzenzellen als Energiereserve angelegt werden, sowie Glycogen in tierischen Organismen.<sup>[7,8]</sup>



Mithilfe verbesserter Analysemethoden<sup>[9,10]</sup> sind Kohlenhydrate auch als kovalente Konjugate (Glycokonjugate) mit anderen Biomolekülen wie Lipiden (Glycolipide) und Proteinen (Glycoproteine) identifiziert worden.<sup>[11-16]</sup> Die Oligosaccharidketten ragen dabei oft aus der Zelloberfläche heraus und erfüllen wichtige Funktionen in der Kommunikation der Zelle mit ihrer Umgebung.<sup>[17-21]</sup>

Neben D-Glucose gehören D-Mannose und D-Galactose zu den häufigsten Monosaccharid-Bausteinen der strukturell vielfältigen Polysaccharide.<sup>[22]</sup> Das

Vorkommen der beiden letztgenannten Hexosen in ausgewählten Biopolymeren soll im folgenden näher beleuchtet werden. Es wird zunächst auf  $\beta(1\rightarrow4)$ -D-Galactane, die als Bestandteil der Primärzellwände von Landpflanzen bekannt sind, sowie anschließend auf Oligosaccharide der Zellwandglycoproteine, die an wesentlich an Erkennungsprozessen beteiligt sind und als zentralen Baustein eine  $\beta$ -D-Mannose Einheit besitzen, eingegangen.

## 2 D-Galactose als Bestandteil Gerüst-stabilisierender Polysaccharide

Cellulose, als wesentlicher Zellwandbestandteil von Landpflanzen, liegt in Form von Fasern in einer amorphen Matrix strukturell unterschiedlicher Polysaccharide vor. Eingeteilt werden diese Matrixpolysaccharide in die Gruppe der Hemicellulosen und die der Pektin-Polysaccharide.

Letztere sind komplexe Homo- und Hetero-polysaccharide mit großer Variationsbreite bezüglich der Zuckerbestandteile, und der interglycosidischen Verknüpfungsmuster. Bisher ist keine allgemeingültige Struktur für ein solches Pektin-Polysaccharid bekannt, lediglich die Hauptkomponenten sind als Rhamnogalacturonane, Arabinane, Galactane und Arabinogalactane identifiziert worden.<sup>[23-25]</sup> Bei den Galactanen handelt es sich um lineare Ketten von  $\beta(1\rightarrow4)$ -verknüpften Galactose-Bausteinen, die aus einer Vielzahl von Pflanzen isoliert worden sind: Citrus-Früchte,<sup>[26]</sup> Tomaten,<sup>[27]</sup> *Lupinus*-Arten,<sup>[28,29]</sup> Tabak,<sup>[30,31]</sup> Flachs,<sup>[32,33]</sup> Weidenrinde<sup>[34]</sup> und verschiedene Holzarten.<sup>[35-38]</sup> Die Kettenlänge variiert dabei von vier<sup>[26]</sup> bis 28 (Aloe<sup>[39]</sup>) und 33 (Citrus-Früchte,<sup>[26]</sup> Knoblauch<sup>[40]</sup>) Galactose-Einheiten und ist offensichtlich abhängig von der Methode der Isolierung. Untersuchungen an *Lupinus angustifolius* Keimblättern weisen  $\beta(1\rightarrow4)$ -Galactanen auch die Funktion als Reservepolysaccharide zu,<sup>[41]</sup> während in allen anderen Fällen außer der gerüststabilisierenden Funktion die Bedeutung völlig unbekannt ist.

Der Aufbau der Primärzellwand ist von Albersheim<sup>[25]</sup> schematisch in Abb.1 dargestellt. Dabei werden die  $\beta(1\rightarrow4)$ -Galactane als Seitenketten der Pektin-Polysaccharide angesehen, die an der Quervernetzung der Cellulosefibrillen in einer Kohlenhydrat und

Zellwandproteinmatrix beteiligt sind und damit zur mechanischen Stabilisierung der Zellwand beitragen.

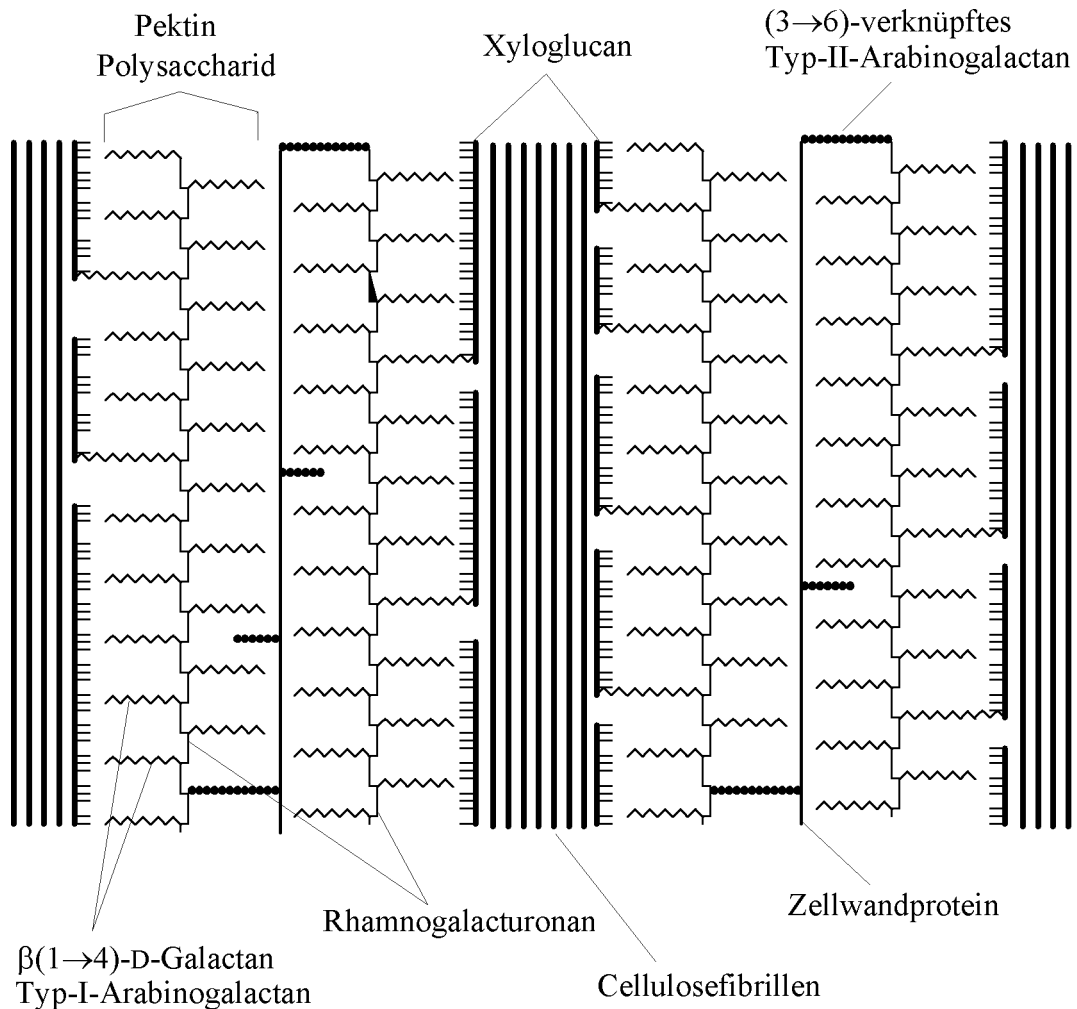
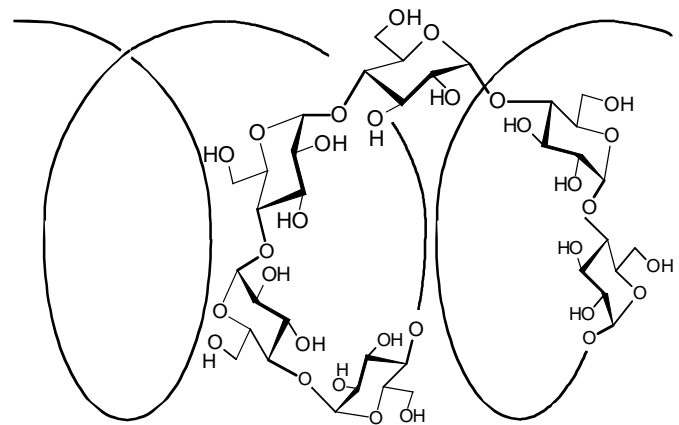


Abb.1. Schematischer Aufbau der Primärzellwand nach Albersheim.<sup>[25]</sup>

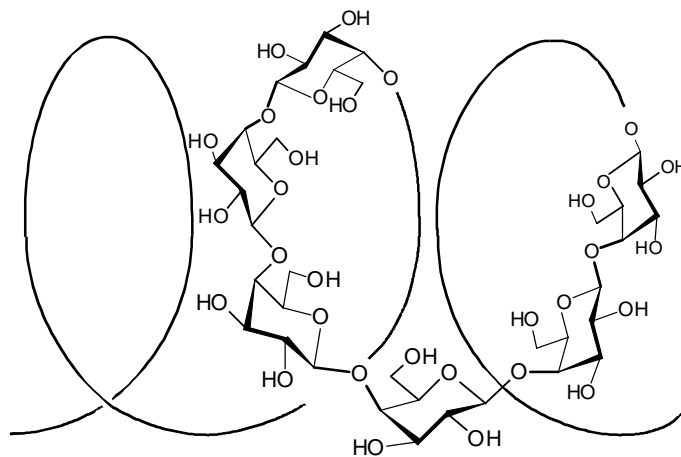
## 2.1 Strukturelle Eigenschaften von $\beta(1\rightarrow4)$ -Galactanen

Zuverlässige Aussagen über die räumliche Anordnung  $\beta(1\rightarrow4)$ -verknüpfter Galacto-oligosaccharide auf der Basis von Röntgenstrukturdaten existieren nicht, denn weder natürlich isolierte, noch synthetisch erzeugte Galactane konnten bisher in für röntgenographische Untersuchungen brauchbarer Form erhalten werden. Vergleicht man jedoch die für ein  $\beta(1\rightarrow4)$ -Galactan schematisch gezeigte Struktur in Abb.2 mit der für Amylose, einem helikalen  $\alpha(1\rightarrow4)$ -Glucan, ist eine Übereinstimmung beider

Strukturen nicht zu übersehen. So tragen beide eine axiale und äquatoriale intersaccharidische Verknüpfung, wenn auch die Orientierung an C-1 und C-4 vom Glucan zum Galactan gerade vertauscht ist. Diese ähnliche molekulare Geometrie lässt auch für die  $\beta(1\rightarrow4)$ -Galactane auf eine helikale räumliche Ausrichtung schließen. Eine solche wurde bereits durch frühere computergestützte Rechnungen und Konformationsanalysen vorhergesagt,<sup>[42-48]</sup> wobei sich die helikalen Parameter der  $\beta$ -D-Galactane jedoch von denen der Amylose deutlich unterscheiden. Während letztere in kristalliner Form (V-Amylose) eine linkshändige  $6_5$ -Helix einnimmt,<sup>[49]</sup> deuten die Berechnungen für  $\beta$ -D-Galactane auf eine rechtshändige  $6_1$ -Helix hin.<sup>[43-47]</sup>



$\alpha(1\rightarrow4)$ -D-Glucan (Amylose)



$\beta(1\rightarrow4)$ -D-Galactan

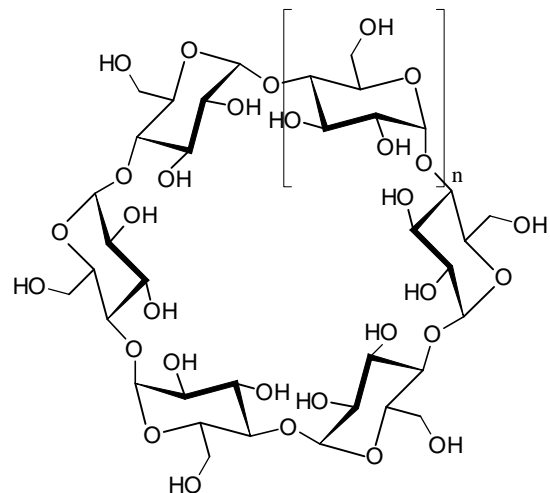
Abb.2. Schematische Darstellung der linkshändigen V-Amylose-Helix, sowie der eines  $\beta(1\rightarrow4)$ -D-Galactans, das nach Berechnungen eine rechtshändige Helix ausbilden sollte.<sup>[43-47]</sup>

Der bei der helikalen Anordnung des  $\alpha(1\rightarrow4)$ -Glucosestrangs ausgebildete innere Kanal der Amylose besitzt einen Durchmesser von 5.4 Å und hat einen ausgesprochen hydrophoben Charakter.<sup>[50]</sup> Gleiche Hydrophobizität und Abmessungen zeigt die Kavität des  $\alpha$ -Cyclodextrins.<sup>[51-53]</sup> Aufgrund computergestützter Modellierung am cyclischen hexameren  $\beta(1\rightarrow4)$ -Galactooligosaccharid<sup>[54,55]</sup> können Aussagen über dessen molekulare Dimensionen gemacht werden, die nun wiederum einen Rückschluss auf die Eigenschaften des entstehenden Kanals in  $\beta(1\rightarrow4)$ -Galactanen erlaubt. Auf solche cyclische Analoga wird im folgenden Abschnitt näher eingegangen.

## 2.2 Cyclogalactine: cyclische $\beta(1\rightarrow4)$ -Galactooligosaccharide

Die wohl bekannteste Klasse cyclischer Oligosaccharide sind die Cyclodextrine (CD). Sie entstehen beim enzymatischen Abbau von Stärke durch Cyclodextrin-Glucosyltransferasen (CGTasen), z. B. aus *Bacillus macerans*.<sup>[51,56]</sup> Dabei schneiden die CGTasen aus der Helix der Amylose, die aus  $\alpha(1\rightarrow4)$ -verknüpften D-Glucopyranosyl-Einheiten besteht, eine Windung heraus und fügen die beiden terminalen Enden des entstehenden Fragments zu cyclischen Molekülen zusammen. Im allgemeinen ist dieser Vorgang unspezifisch bezüglich der Ringgröße und liefert ein Gemisch von Cyclodextrinen mit sechs und mehr Glucoseeinheiten. Hauptprodukte sind dabei das  $\alpha$ -CD **2** (sechs),  $\beta$ -CD **3** (sieben) und  $\gamma$ -CD **4** (acht Glucoseeinheiten).

- 1**  $n = 0$ :  $cyclo[D-Glcp\alpha(1\rightarrow4)]_5$   
 $\alpha$ -CD **2**  $n = 1$ :  $cyclo[D-Glcp\alpha(1\rightarrow4)]_6$   
 $\beta$ -CD **3**  $n = 2$ :  $cyclo[D-Glcp\alpha(1\rightarrow4)]_7$   
 $\gamma$ -CD **4**  $n = 3$ :  $cyclo[D-Glcp\alpha(1\rightarrow4)]_8$



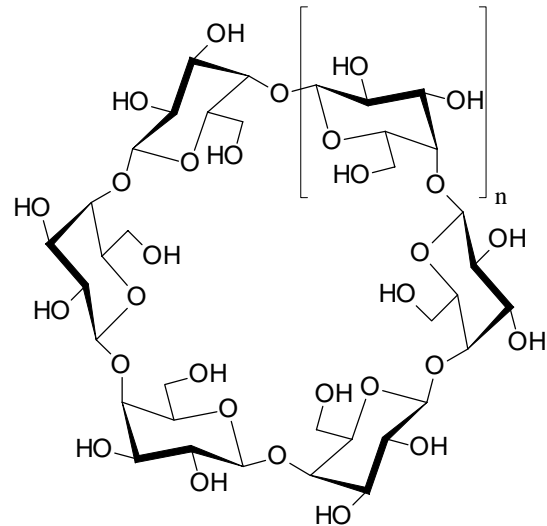
Mit der Totalsynthese von  $\alpha$ -CD **2** und  $\gamma$ -CD **4** durch Cyclisierung linearer Oligoglucoopyranosen leistete Ogawa<sup>[57]</sup> Pionierarbeit auf dem Gebiet der synthetischen Darstellung von Cyclooligosacchariden ausgehend von Monomeren und bahnte damit den Weg für den Aufbau solcher Systeme, die nicht durch Modifikationen am Cyclodextringerüst zugänglich sind. So gelang die Darstellung des Cyclo- $\alpha(1 \rightarrow 4)$ -glucopentaosids **1**,<sup>[58]</sup> dessen Existenz lange Zeit aus Gründen der Ringspannung bezweifelt wurde,<sup>[59]</sup> sowie die Synthese einer Vielzahl von Nichtglucose-Cyclooligosacchariden.<sup>[60]</sup>

Die Ausbildung von Wirt-Gast-Komplexen<sup>[61]</sup> mit vielen organischen Molekülen ist eine bemerkenswerte Eigenschaft cyclischer Oligosaccharide, speziell der Cyclodextrine. Diese Fähigkeit machte Cyclodextrine interessant für viele Anwendungsgebiete;<sup>[56]</sup> als Beispiele seien die Solubilisierung und Mikroverkapselung von Wirk-, Duft- und Aromastoffen genannt. An polymeren Trägern gebundene Cyclodextrine finden Verwendung in der Chromatographie.

Um die oben genannten Eigenschaften der Cyclodextrine zu erklären, ist es notwendig, den molekularen Aufbau dieser cyclischen Oligosaccharide zu kennen. Dabei haben sich computergestützte Modellierungen als ausgezeichnetes Hilfsmittel erwiesen. Die Berechnungen eröffnen Einblicke in die Konformation und geben Information über die Lipophilie-Verteilung auf der Oberfläche der Makrocyclen. Sie sind darüber hinaus nicht auf bekannte Verbindungen beschränkt, sondern erlauben es, Eigenschaften von noch nicht synthetisierten Cyclooligosacchariden vorherzusagen. Diese Vorhersage macht es möglich, die synthetische Arbeit ausschließlich auf solche Zielmoleküle zu beschränken, die neue interessante Eigenschaften erwarten lassen.

Vor diesem Hintergrund ergab sich die Fragestellung, welche Eigenschaften auf molekularer Ebene sich bei einem Umstülpen des Cyclodextringerüsts ergeben, besonders im Hinblick auf die Fähigkeit, Einschlußverbindungen auszubilden. Die Orientierung der Substituenten an C-1 und C-4 ist bei einer solchen Inversion umgekehrt zu der in den Cyclodextrinen, d. h. eine  $\beta$ -Konfiguration am anomeren Zentrum und eine axiale Anordnung des Substituenten am C-4. Dies führt am Beispiel des  $\alpha$ -Cyclodextrins **2** zu einem aus  $\beta(1 \rightarrow 4)$ -verknüpften Galactoseeinheiten aufgebauten cyclischen Oligomer, dem  $\alpha$ -Cyclogalactin **6** (Nomenklatur:<sup>[54]</sup>). Da beide Verknüpfungsstellen in den noch unbekanntem Cyclogalactinen im Vergleich zu denen der Cyclodextrine invertiert sind, spricht man auch von „*inverso*-Cyclodextrinen“.

- 5**  $n = 0$ :  $\text{cyclo}[\text{D-Galp}\alpha(1 \rightarrow 4)]_5$   
 $\alpha$ -CG **6**  $n = 1$ :  $\text{cyclo}[\text{D-Galp}\alpha(1 \rightarrow 4)]_6$   
 $\beta$ -CG **7**  $n = 2$ :  $\text{cyclo}[\text{D-Galp}\alpha(1 \rightarrow 4)]_7$   
 $\gamma$ -CG **8**  $n = 3$ :  $\text{cyclo}[\text{D-Galp}\alpha(1 \rightarrow 4)]_8$



An der weiten Öffnung des konisch gestalteten Cyclodextrinmoleküls befinden sich die sekundären Hydroxylgruppen an 2- und 3-Position der pyranoiden Ringe, während die primären  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppen an der engeren Seite liegen. Abb.3 zeigt die berechnete Minimumsenergie-Struktur des  $\alpha$ -Cyclodextrins **2** und des  $\alpha$ -Cyclogalactins **6**<sup>[54]</sup> sowie die in punktierter Form darübergelegte molekulare Kontaktfläche<sup>[62]</sup> der jeweiligen Makrocyclen.

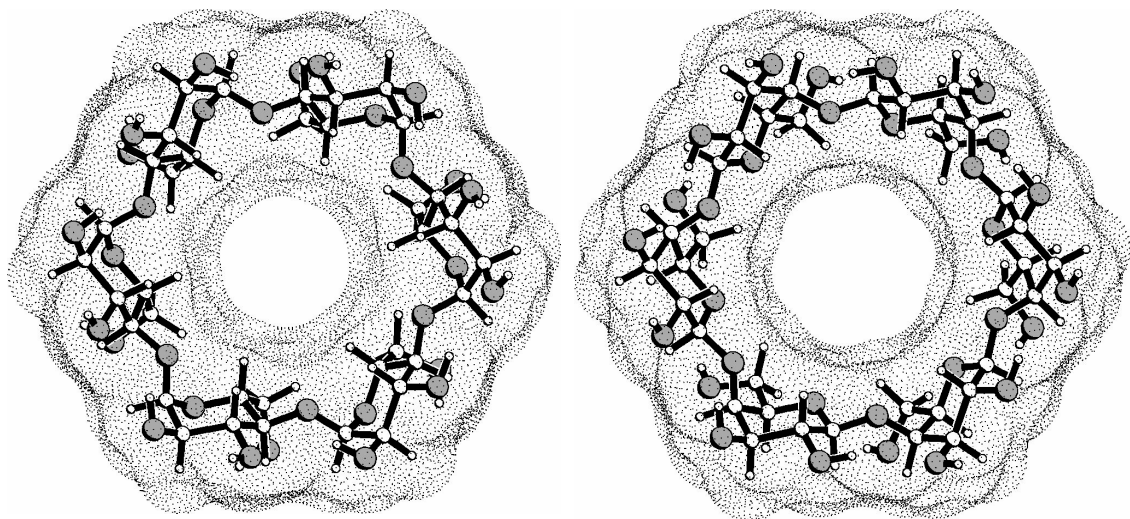


Abb.3. Minimumsenergie-Struktur und Kontaktfläche in punktierter Form des  $\text{cyclo}[\text{D-Glcp}\alpha(1 \rightarrow 4)]_6$  (**2**,  $\alpha$ -CD, links) und des  $\text{cyclo}[\text{D-Galp}\alpha(1 \rightarrow 4)]_6$  (**6**,  $\alpha$ -CG, rechts);<sup>[54]</sup> Die Darstellung zeigt den Blick durch die weitere Öffnung des Torus, so dass die 2-OH- und 3-OH-Gruppen auf den Betrachter weisen.

Das äußere Erscheinungsbild des  $\alpha$ -Cyclogalactins **6** zeigt aufgrund der inversen Orientierung der pyranoiden Ringe ein etwas anderes Bild. In das Innere des Ringes, die Kavität, sind die 2-H-Atome sowie die Ringsauerstoffe der pyranoiden D-Galactose-Einheiten gerichtet, während im  $\alpha$ -Cyclodextrin **2** die 2-H- und 4-H-Atome, sowie die Ringsauerstoffe nach außen deuten. Stattdessen weisen die 3-H- und 5-H-Atome in die Kavität des  $\alpha$ -Cyclodextrins **2**, wobei die leichte Auswölbung der Oberfläche zur Mitte des Hohlraums hin auf die 5-H-Atome zurückzuführen ist. Die Berechnungen sagen für  $\alpha$ -Cyclogalactin **6** eine um etwa 20% größere Kavität voraus und damit die Fähigkeit, größere Gastmoleküle aufzunehmen; die Gestalt des Hohlraums ist, wie in Abb.4 gezeigt, nicht mehr ausgeprägt konisch, sondern eher zylinderförmig.

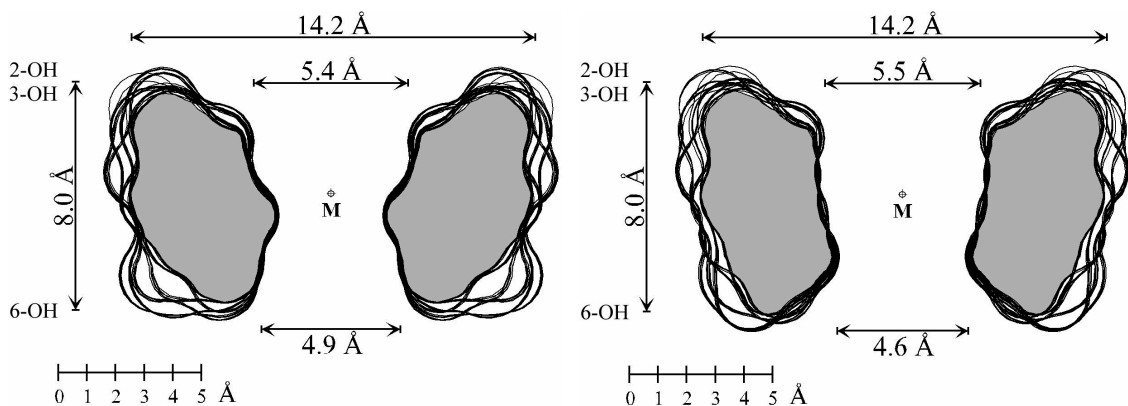


Abb.4. Querschnitt durch die Kontaktfläche und ungefähre molekulare Dimensionen des  $cyclo[D-Glcp\alpha(1 \rightarrow 4)]_6$  (**2**,  $\alpha$ -CD, links) und des  $cyclo[D-Galp\alpha(1 \rightarrow 4)]_6$  (**6**,  $\alpha$ -CG, rechts).<sup>[54]</sup> Die Konturlinien resultieren aus der schrittweisen  $10^\circ$ -Drehung um den geometrischen Mittelpunkt M. Die weite Öffnung mit den sekundären 2-OH- und 3-OH-Gruppen am Torusrand weist nach oben; der die  $CH_2OH$ -Gruppe tragende schmale Rand des Torus ist nach unten gerichtet.

Abgesehen von den notwendigen sterischen Erfordernissen und dem wichtigen entropischen Effekt, der im wesentlichen durch die Freisetzung von in der Kavität komplexiertem Wasser und von Wasser aus der Hydratationssphäre<sup>[63]</sup> in die Bulkphase zustande kommt, sind die hydrophoben Wechselwirkungen<sup>[56,61]</sup> zwischen Wirt- und Gastmolekül der entscheidende Faktor für die Ausbildung von Einschlußverbindungen.

Berechnungen der Lipophilie-Verteilung<sup>[54]</sup> lassen im  $\alpha$ -Cyclodextrin **2** deutlich eine hohe Hydrophilie des weiter geöffneten Randes des Torus an der 2-OH/3-OH-Seite erkennen. Im Gegensatz dazu ist der schmale Rand des Makrocyclus, an dem die CH<sub>2</sub>OH-Gruppen sitzen, hydrophob und diese Hydrophobie reicht bis weit in das Innere der Kavität hinein.

Ein gegenüber dem  $\alpha$ -Cyclodextrin **2** deutlich verändertes Hydrophobiepotential zeigt das  $\alpha$ -Cyclogalactin **6**. Zwar ist der weiter geöffnete Rand des Torus, der die 2-OH- und 3-OH-Gruppen trägt, immer noch deutlich hydrophil, aber der hydrophobe Bereich an der engeren Öffnung des Hohlraums erstreckt sich nun nur noch in geringem Maße in die Kavität hinein. Stattdessen ist er bis weit über die Außenseite des Moleküls ausgedehnt.

Zusammenfassend zeigt die computergestützte Modellierung der beiden cyclischen Oligomere folgende Ergebnisse: Das  $\alpha$ -Cyclogalactin **6** sollte eine weitere, aber weniger hydrophobe Kavität besitzen als das  $\alpha$ -Cyclodextrin **2** und somit in der Lage sein, Einschlußverbindungen auch mit größeren Gastmolekülen auszubilden, deren Charakter zudem hydrophiler ausgeprägt sein darf.

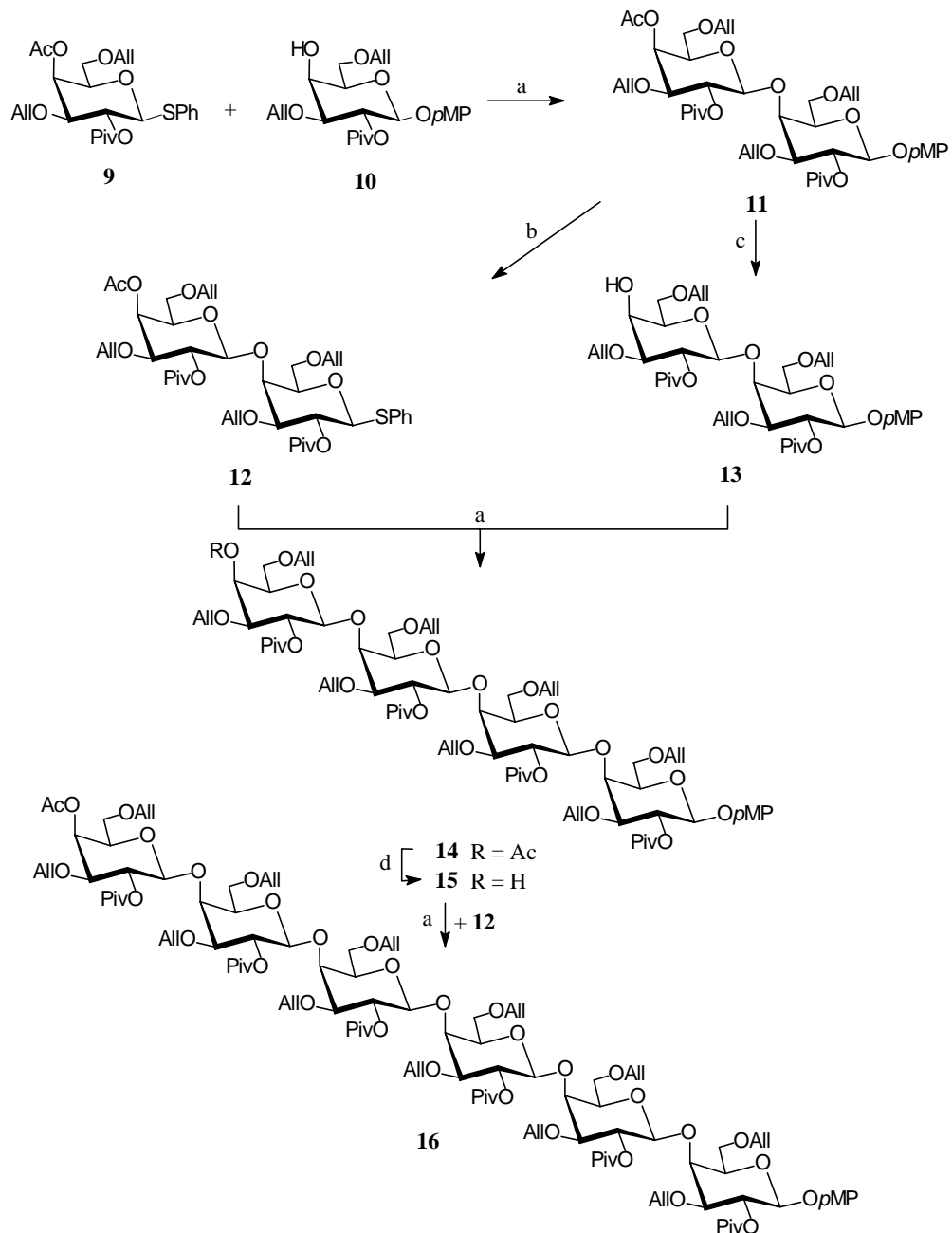
### 2.3 Synthetischer Zugang zu $\beta(1\rightarrow4)$ -verknüpften Galactooligosacchariden

Die Isolation von  $\beta(1\rightarrow4)$ -D-Galactanen aus pektinhaltigem Zellwandmaterial ist mühsam und führt zu komplexen Mischungen, aus denen nur geringe Mengen an definierten Produkten erhalten werden können.<sup>[34,35]</sup> Auch Versuche auf enzymatischem Wege solche Galactooligosaccharide mithilfe von  $\beta$ -Galactosidasen aufzubauen sind nicht über die Stufe von Galactobiosen hinausgekommen.<sup>[64-66]</sup>

Stattdessen bietet die chemische Synthese eine Möglichkeit diese  $\beta(1\rightarrow4)$ -Galactooligosaccharide mit definierter Kettenlänge zugänglich zu machen. Erste Bestrebungen in diese Richtung wurden von Schuerch<sup>[67]</sup> und Kováč<sup>[68]</sup> unternommen und führten nach langwierigen Synthesesequenzen letztendlich nicht über die Stufe der Trisaccharide hinaus. Erfolgreicher ist in diesem Zusammenhang der von Oberthür<sup>[69]</sup> entwickelte Syntheseweg, welcher es erlaubt, Galactooligosaccharide mithilfe iterativer Prozesse schrittweise aufzubauen, und erfolgreich bis zur Stufe des Hexasaccharids geführt hat.

Ausgangspunkt sind geeignete Monosaccharideinheiten, exemplarisch seien Donor **9** und Akzeptor **10** vorgestellt, deren Schutzgruppenprofil den Ansprüchen eines iterativen Prozesses gerecht werden.

So trägt Akzeptor **10** schlanke Allylethergruppen an *O*-3 und *O*-6, die die sterische Hinderung an der axialen 4-OH-Funktion möglichst gering halten und gleichzeitig deren Reaktivität erhöhen.<sup>[70,71]</sup> Die nachbargruppenaktiven 2-*O*-Pivaloate sollen bei den folgenden Glycosylierungsreaktionen einen  $\beta$ -selektiven Verlauf garantieren, während die anomere *p*-Methoxyphenyl-Gruppe leicht in die anomere Thiophenyl-Donorfunktion zu überführen ist und so Donor **9** aus Akzeptor **10** aufgebaut werden kann. Eine temporäre Blockierung ist die 4-*O*-Acetylgruppe, die selektiv in Gegenwart von Pivaloaten zu entfernen ist. Andere ebenfalls erfolgreich genutzte Donoren bzw. Akzeptoren unterscheiden sich von **9** und **10** lediglich durch eine andere 6-*O*-Blockierung (Benzyl statt Allyl) sowie die Art der anomeren Donorfunktion (S(O)Ph statt SPh).<sup>[69]</sup>

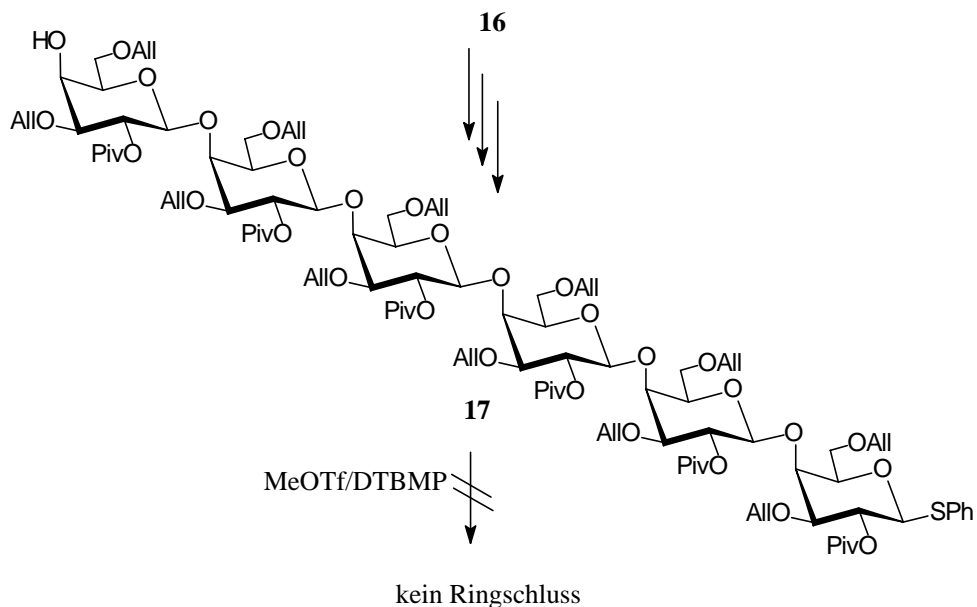


a) MeOTf, DTBMP, MS 4 Å, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C, 16 h; 80% (**11**), 77% (**14**), 77% (**16**). –  
 b) PhSSiMe<sub>3</sub>/BF<sub>3</sub> · OEt<sub>2</sub>, ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl, 40°C, 2 h; 92%. – c) NaOMe/MeOH, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C, 16 h; 84%. – d) NaOMe/MeOH, 25°C, 16 h; 83%.

In einer Glycosylierungsreaktion werden Donor **9** und Akzeptor **10** unter Methyltriflat-Aktivierung im Beisein von 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylpyridin (DTBMP) zum Disaccharid **11** verknüpft. Aus diesem kann durch Überführung der *p*-Methoxyphenyl-Gruppe ins Thiophenyl-Analogon der entsprechende Disacchariddonor **12**, oder durch Freisetzung der terminalen 4-OH Funktion der Disaccharidakzeptor **13** generiert werden. Deren Kopplung wiederum, unter den gleichen Glycosylierungsbedingungen

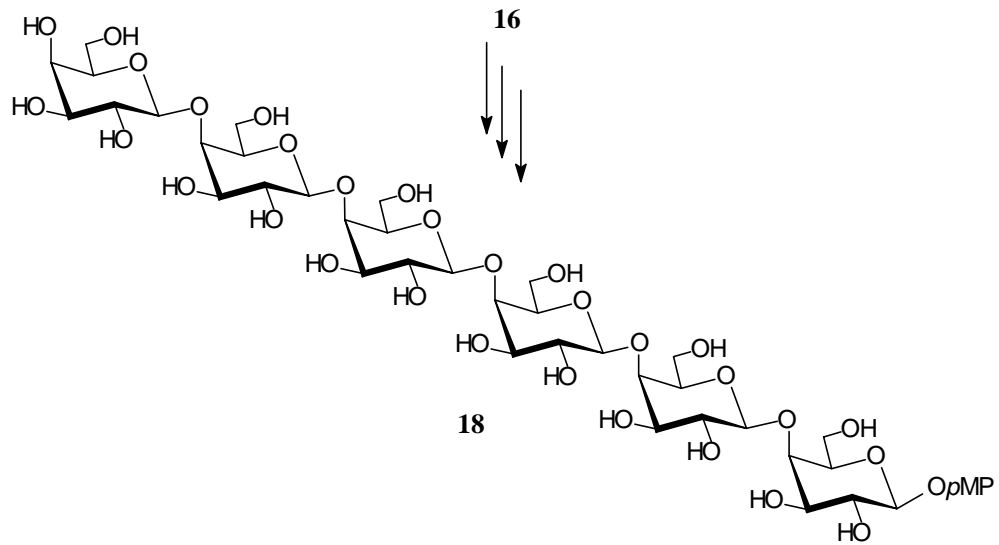
wie bei der Generierung des Disaccharids führt zum Tetrasaccharid **14**. Auch hier kann wieder die Akzeptorfunktion freigesetzt werden und **15** durch Glycosylierung mit Disacchariddonor **12** zum Hexasaccharid **16** verlängert werden.

Eine Ausdehnung dieser Methodik auf eine intramolekulare Glycosylierung an dem entsprechend funktionalisierten Hexasaccharid **17**, das die terminale 4-OH-Akzeptorfunktion am einen Ende und die Donorfunktion am entgegengesetzten trägt, scheitert allerdings. Der Grund dafür wird entweder in der zu kurzen Kettenlänge von sechs Galactose Einheiten gesehen, oder aber in der sterischen Hinderung durch sechs raumerfüllende Pivaloylgruppen, die sich in einem cyclischen Molekül zusammen mit weiteren sechs Allylgruppen an der 2-OH/3-OH Seite des Torus (vgl. Kap. 2.2) gegenseitig behindern würden.



An den linearen  $\beta(1\rightarrow4)$ -Galactooligosacchariden konnten in mehrstufigen Reaktionssequenzen erfolgreich die Schutzgruppen eliminiert und so die OH-freien Analoga erhalten werden. Dazu sind folgende Operationen nötig:

- 1) Verseifung der Esterfunktionen mit Lithiumhydroxid,
- 2) Abspaltung der Allylgruppen mit DIBAL/NiCl(dppp) (mit zunehmender Anzahl an Allylgruppen bei längerkettigen Oligosacchariden gelingt dies immer weniger gut) und anschließender Acetylierung zwecks besserer Abtrennung der Aluminate,
- 3) Entfernen der Acetate mittels Natriummethoxid.



Als einzige Schutzgruppe verbleibt so die *p*-Methoxyphenyl-Gruppe in den Oligosacchariden. Ebenfalls wünschenswert wäre es, auch diese noch aus dem Molekül abspalten zu können. Die dann generierten schutzgruppenfreien Galactooligosaccharide könnten so direkt mit denen aus natürlichen Quellen isolierten verglichen werden.

### 3 Kohlenhydrate in Glycoproteinen

Die kovalent an Zellwandproteinen gebundene Kohlenhydrat-Strukturen ragen oftmals antennenförmig aus der extrazellulären Membranoberfläche heraus und sind essentiell an Erkennungsprozessen beteiligt.<sup>[9-22]</sup> So erfolgt das Andocken von Biomolekülen an eine Zelle, wie etwa das von Hormonen, Antikörpern, Enzymen und Giftstoffen, aber auch das von Viren und Bakterien, über diese nach außen ragenden Oligosaccharidketten, die auch die Zell-Zell Kommunikation steuern (Abb.5).<sup>[14,20,72]</sup>

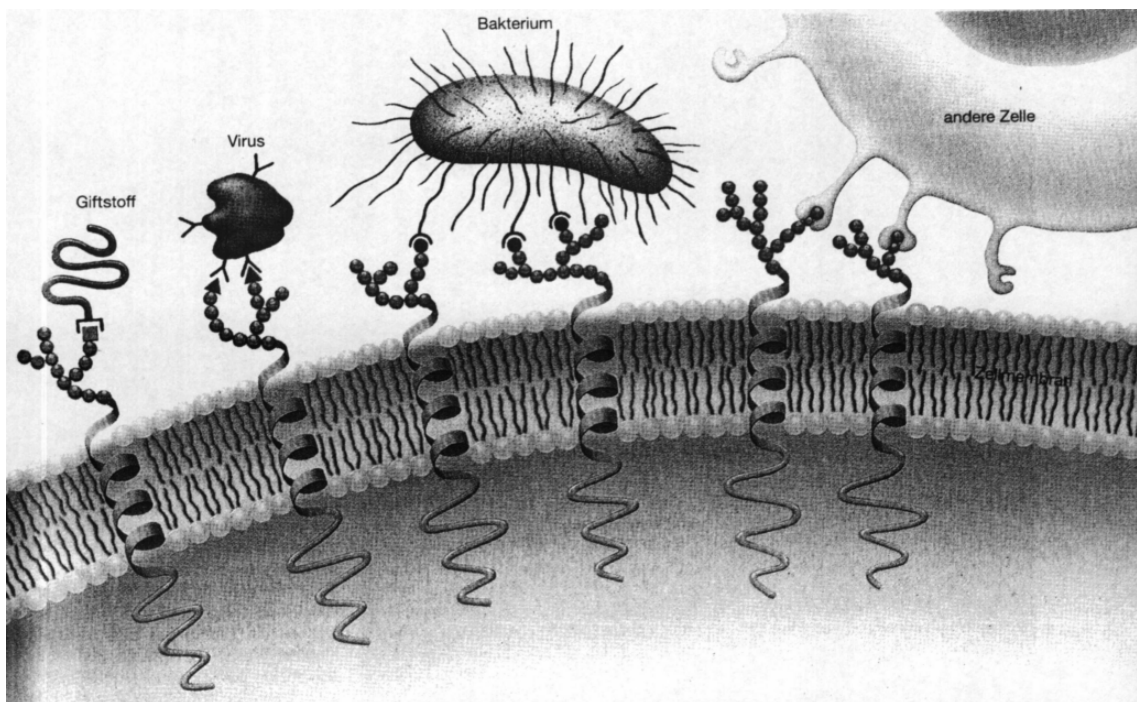


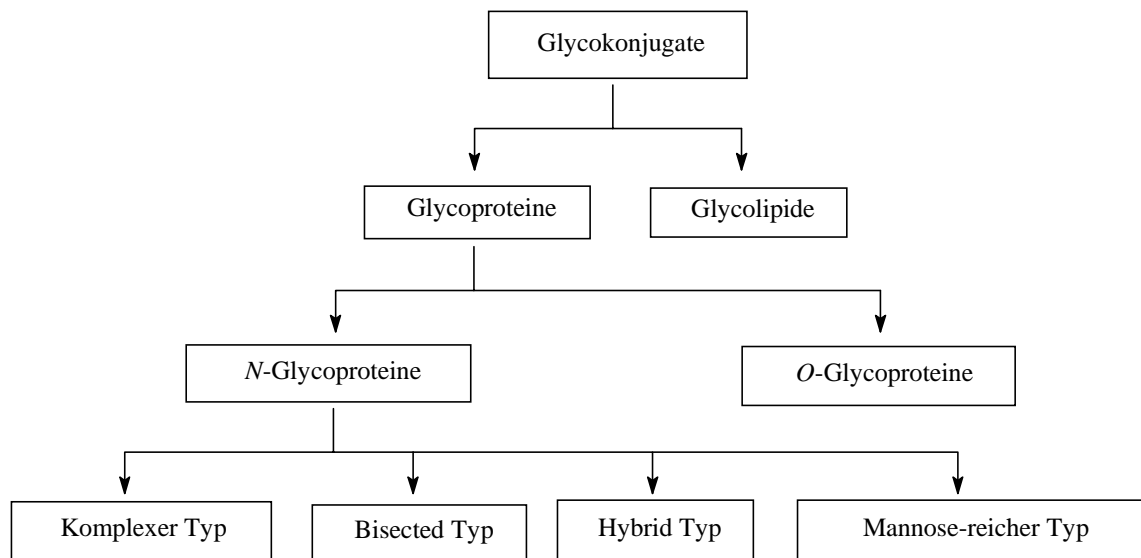
Abb.5. An Proteine oder Lipide gekoppelte Kohlenhydrate auf der Zelloberfläche dienen der Anheftung anderer Zellen, infektiöser Bakterien und Viren sowie unterschiedlicher Giftstoffe, Hormone und anderer Moleküle.<sup>[20]</sup>

Die Vielzahl, sowohl der unterschiedlichen Monosaccharide, als auch die der Möglichkeiten diese zu verknüpfen, birgt die Realisierung einer außerordentlich großen Strukturvielfalt verglichen mit der von Proteinen. Diese erscheint als Schlüsselement für die komplexe Feinabstufung physiologischer und pathologischer Prozesse lebender Organismen.<sup>[72-80]</sup> So binden gewisse pathogene Bakterienstämme bevorzugt an Kohlenhydraten eines bestimmten Gewebetyps, z.B. *E. coli*-Bakterien preferentiell an Oligosacchariden des Harngewebes.<sup>[81]</sup>

Die Glycosylierung von Proteinen wirkt sich außerdem auf die Proteinfaltung, sowie auf physikalische Eigenschaften (z.B. Wasserlöslichkeit) aus und erhöht auch deren Stabilität gegenüber thermischem oder proteolytischem Abbau.<sup>[82]</sup>

### 3.1 $\beta$ -D-Mannoside: zentraler Baustein der *N*-Glycoproteine

Glycoproteine lassen sich in zwei Hauptgruppen unterteilen, den *N*- und *O*-Glycoproteinen, wobei diese Klassifizierung die Art der Verknüpfung der Oligosaccharid-Seitenkette mit den Proteinen zugrundelegt: Serin und Threonin (*O*-verknüpft), Asparagin (*N*-verknüpft).<sup>[72]</sup>



Wie obiges Schema zeigt, gliedern sich *N*-Glycoproteine in vier Untertypen,<sup>[72]</sup> die sich mit wenigen Ausnahmen<sup>[83]</sup> durch ein gemeinsames Strukturelement auszeichnen: die pentasaccharidische Core-Struktur (Abb.6), an der eine Vielzahl unterschiedlicher oligomerer Zuckerketten gebunden sein können. Zentraler Verzweigungspunkt dieses Bausteins ist dabei eine  $\beta$ -D-Mannose Einheit, die über zwei *N*-Acetylglucosamin-Einheiten (Chitobiose) und Asparagin an das Protein gebunden ist. Von diesem Verzweigungspunkt ausgehend sind an *O*-3 und *O*-6 jeweils glycosidische Bindungen zu einer  $\alpha$ -D-Mannose geknüpft, die nun ihrerseits Ausgangspunkte für Determinanten sind. Einzig beim Hybridtyp ist zusätzlich die 4-Position der zentralen  $\beta$ -Mannoseeinheit mit einem Glucosamin-Baustein blockiert.

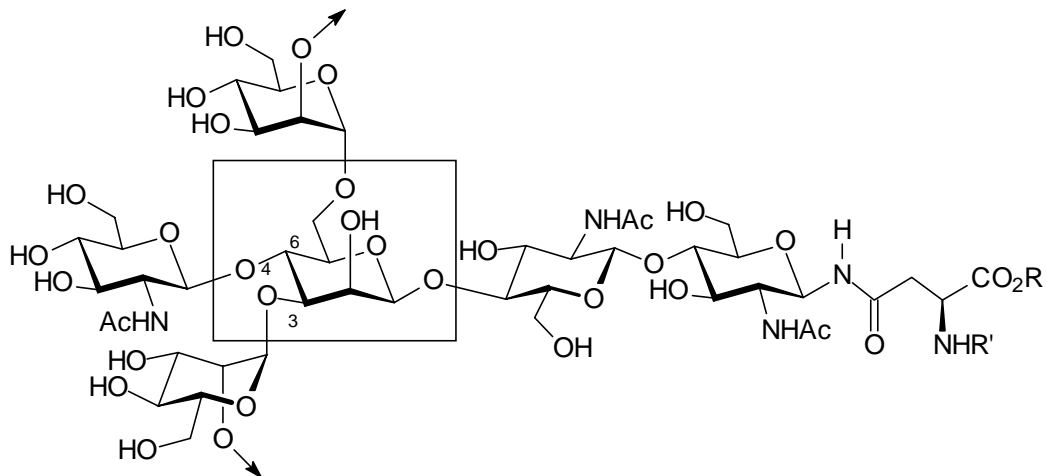


Abb.6. Pentasaccharidische Core-Struktur mit eingerahmter zentralen  $\beta$ -D-Mannosid-Einheit.

Damit finden sich  $\beta$ -D-Mannose-Einheiten an Positionen mit zentraler Funktion für Zellerkennungsprozesse wieder und lassen eine chemische Synthese, zwecks Untersuchungen zum besseren Verständnis dieser Phänomene, als bedeutend erscheinen.

### 3.2 Synthesestrategien zum Aufbau von $\beta$ -D-Mannosiden

Um die biologische Funktion der antennären Glycoprotein-Kohlenhydrate näher untersuchen zu können, ist es zunächst notwendig, ausreichende Mengen dieser Oligosaccharide in Händen zu halten. Das hat zur Entwicklung vieler neuer Synthesemethoden geführt, die alle als Ziel komplexe Kohlenhydrate fixiert haben.<sup>[72,84,85]</sup> Dabei stellt die  $\beta$ -mannosidische Bindung eine der größten Herausforderungen dar, denn ihre anomere Bindung gilt als eine der am schwierigsten zu knüpfenden,<sup>[86]</sup> und unterschiedliche Strategien zur Darstellung von  $\beta$ -Mannosiden sind entwickelt worden.

Es existieren zwei wesentliche Effekte, die bei einer Glycosidierungsreaktion der Ausbildung von  $\beta$ -Mannosiden entgegenwirken. Dies ist einmal der anomere Effekt,<sup>[87]</sup> aufgrund dessen Einfluss, nach Generierung des Oxocarbeniumions (I), sowohl thermodynamisch, als auch kinetisch kontrolliert, das  $\alpha$ -Produkt (II) als Hauptprodukt gebildet wird (Abb.7).

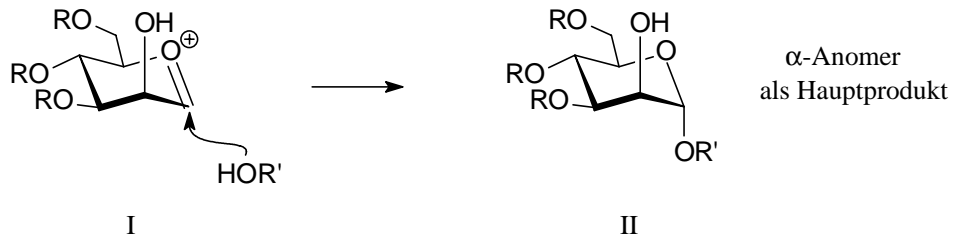


Abb.7. Der anomere Effekt bewirkt bevorzugt die Bildung des  $\alpha$ -Anomers.

Des weiteren spielt der Nachbargruppeneffekt durch 2-*O*-Acylschutzgruppen eine wichtige Rolle bei Glycosidierungen. Die Esterfunktion partizipiert an der anomeren Substitution in der Weise, dass sie eine Seite des Moleküls durch Ausbildung eines Carboxoniumions abschirmt und den Angriff der Alkoholkomponente nur von der entgegengesetzten Seite erlaubt. Im Falle der D-Mannose führt die Anlagerung eines Nucleophils aufgrund der axialen Orientierung der Acylfunktion an C-2 deshalb mit hoher Selektivität zum  $\alpha$ -Produkt (Abb.8).

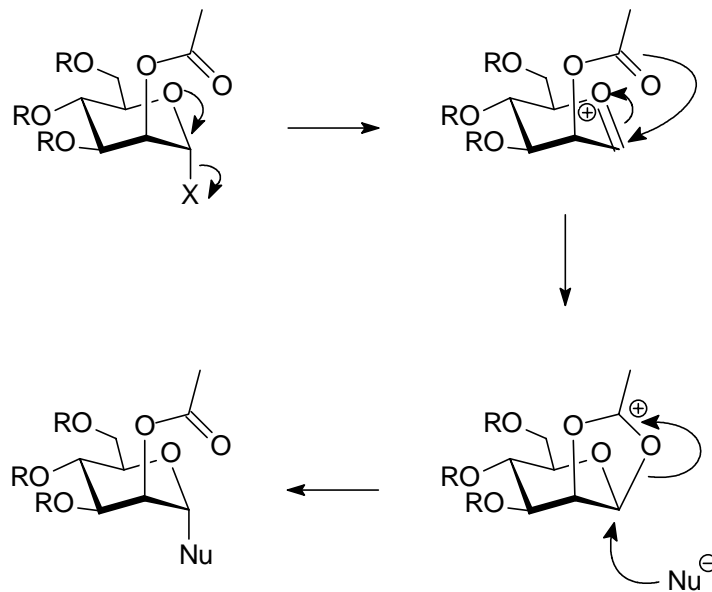


Abb.8. Einfluss der 2-*O*-Acetyl Nachbargruppe auf den Verlauf einer anomeren Substitution bei D-Mannose.

Um diese beiden Stolpersteine in der Synthese von  $\beta$ -D-Mannosiden, den anomeren Effekt und den Nachbargruppeneffekt von Acylschutzgruppen an *O*-2, die bevorzugt zu

$\alpha$ -Mannosiden führen, zu überwinden, sind im wesentlichen folgende Strategien entwickelt worden:<sup>[72,84,85]</sup>

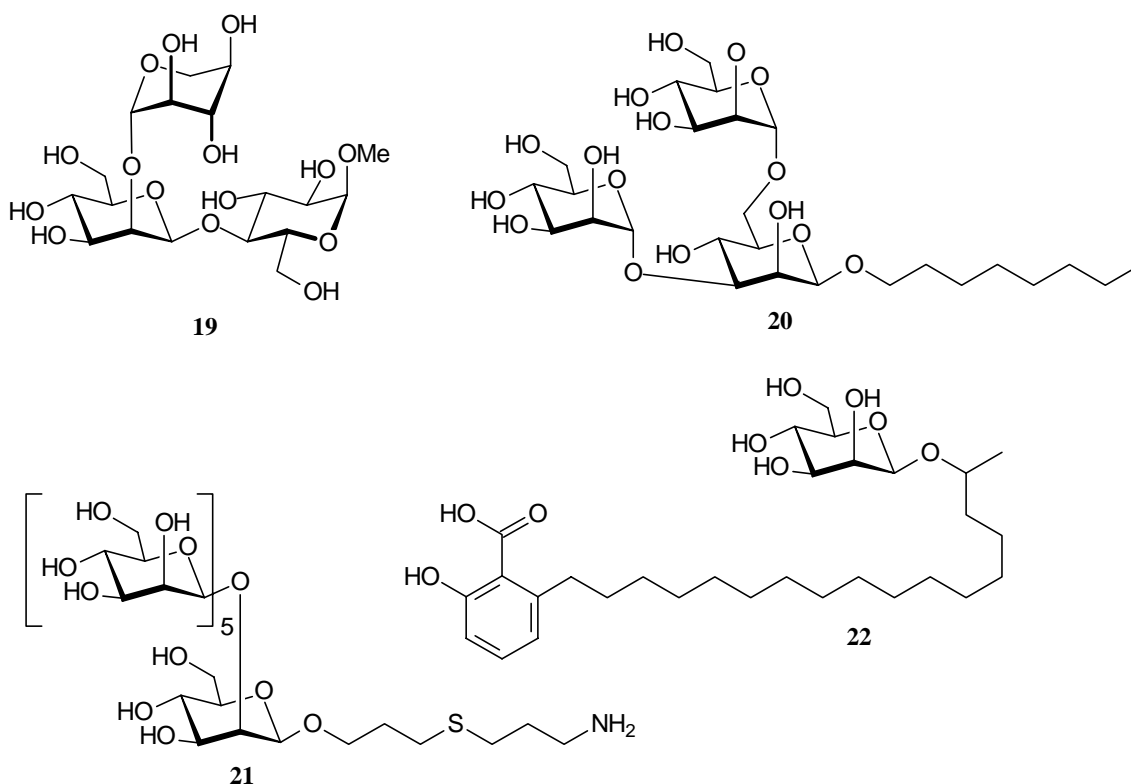
1. Die Glycosidierung wird unter Koenigs-Knorr<sup>[88]</sup> Bedingungen mit unlöslichen Silbersalzpromotoren durchgeführt. Dies schirmt die  $\alpha$ -Seite des Moleküls ab und führt zu  $\beta$ -Mannosiden.<sup>[84]</sup>
2. Es werden zunächst  $\beta$ -Glucoside generiert, die an der 2-Position oxidiert und anschliessend selektiv zu  $\beta$ -Mannosiden reduziert werden.<sup>[89-91]</sup>
3. Eine Kombination von Strategie 1. und 2.: 2-Oxoglycosylhalogenide (Ulosylhalogenide) werden mithilfe unlöslicher Promotoren  $\beta$ -spezifisch glycosidiert und anschließend die 2-Ketogruppe *manno*-selektiv reduziert (*Ulosylbromid-Approach*).<sup>[92-96]</sup>
4. Gute Austrittsgruppen an O-2 von  $\beta$ -Glucosiden führen durch intermolekulare<sup>[97-101]</sup> oder intramolekulare<sup>[102-104]</sup> S<sub>N</sub>2-Substitution zur Epimerisierung an dieser Position und damit zu  $\beta$ -Mannosiden.
5. Das Aglycon wird zunächst temporär am 2-O-Substituenten fixiert. Die Aktivierung der anomeren Fluchtgruppe leitet dann die Wanderung des Aglycons an das anomere Zentrum ein (IAD = intramolecular aglycon delivery).<sup>[105-109]</sup> Dieser Prozess führt stereospezifisch zu  $\beta$ -D-Mannosiden.

Daneben gibt es noch eine Vielzahl weiterer Strategien,<sup>[72,84,85]</sup> die aber durchweg weniger erfolgreich zu den gewünschten  $\beta$ -Mannosiden führen. Schon allein die Vielfalt der entwickelten Methoden lässt erahnen, dass keine von ihnen uneingeschränkt nutzbar und zu voll befriedigenden Ergebnissen führt, sondern auch weiterhin der Verbesserung bedürfen.

Gut Ergebnisse konnten bei der Anwendung des *Ulosylbromid-Approaches* zur Darstellung von  $\beta$ -D-Mannosiden erzielt werden und das Augenmerk sei im folgenden auf diese Strategie gerichtet.

### 3.3 Der Ulosylbromid-Approach

Unter der Vielzahl von Synthesestrategien zur Generierung von  $\beta$ -D-Mannosiden,<sup>[72,84,85]</sup> bietet der *Ulosylbromid-Approach*<sup>[125-129]</sup> einen geeigneten Zugang zu dieser Verbindungsklasse, was sich eindrucksvoll in der erfolgreichen Anwendung dieser Methode für die Synthese unterschiedlicher Oligosaccharide widerspiegelt. So sind die komplexen Trisaccharide **19**,<sup>[110]</sup> eine Komponente des *Hyriopsis schlegelii* Glycospingolipids sowie **20**,<sup>[111]</sup> ein 3,6-verzweigtes Mannotriosid der Core-Region, durch Verwendung von Ulosylbromiden als indirekte spezifische  $\beta$ -Mannosyl Donoren und anschließender hochselektiver Natriumborhydrid-Reduktion zugänglich gemacht worden. Hexasaccharid **21**,<sup>[112]</sup> ein Fragment eines  $\beta(1\rightarrow2)$ -Mannosyl Polymers, das in der Zellwand von *Candida albicans* gefunden wird, ist ebenfalls aus der Anwendung dieses Approaches hervorgegangen, allerdings unter Modifikation sowohl des Glycosidierungspromotors (AgOTf, DTBMP, CH<sub>3</sub>CN bzw. (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CN), als auch des Reduktionsmittels (L-Selectride). Auch die  $\beta$ -mannosidische Bindung im Pilzmetaboliten **22**<sup>[113]</sup> konnte erfolgreich nach dieser Methode geknüpft werden.



Ausgangspunkt der Strategie sind die aus D-Glucose zugänglichen 2-Oxoglycosylbromide (Ulosylbromide),<sup>[95,96,111]</sup> die als indirekte  $\beta$ -D-Mannosyl-Donoren fungieren und in einer zweistufigen Synthesesequenz (Abb.9) zu dem entsprechenden *manno*-Glycosid umgesetzt werden. Zunächst erfolgt eine  $\beta$ -spezifische Glycosidierung des Ulosylbromids (I) mit einer Alkoholkomponente, der sich eine selektive Natriumborhydrid-Reduktion des gebildeten 2-Ulosids (II) zum  $\beta$ -Mannosid (III) anschließt.

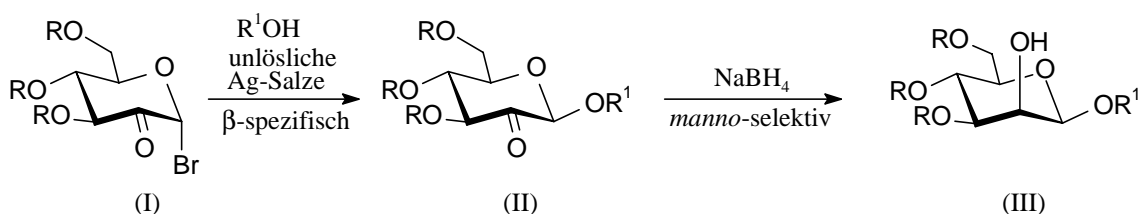


Abb.9. Zweistufige Reaktionssequenz des Ulosylbromid Approaches

Dieses Verfahren konnte durch Übertragung dieser Methodologie auch erfolgreich auf die Darstellung der schwer zugänglichen  $\beta$ -L-Rhamnoside ausgehend von L-Rhamnose<sup>[114]</sup> sowie die von  $\beta$ -D-Mycosamin<sup>[115]</sup> ausgedehnt werden.

### 3.4 Stereoselektivität des Glycosidierungsschritts

Betrachtet man die Glycosidierungsreaktion, so ist die  $\beta$ -Spezifität dieses Schritts eine herausragende Stärke dieser Methode. Untersuchungen zu Substituenteneffekten in Glycosidierungsreaktionen bezüglich ihres Einflusses auf die Bildung von  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Glycosiden zeigen,<sup>[116-120]</sup> dass stark elektronenziehende Gruppen (OAc, N<sub>3</sub>) die Ausbildung eines Oxoniumions verhindern. Dadurch gewinnt der anomere Substituententausch einen S<sub>N</sub> 2-artigen Charakter und führt somit zu hohen Anteilen an  $\beta$ -Glycosid, ein Effekt, der bei einer C-2 Carbonylgruppe mit noch stärkerem Elektronenzug, noch mehr ins Gewicht fällt.<sup>[85]</sup> Ebenfalls in die Richtung einer  $\beta$ -Substitution wirken die als Promotoren verwendeten unlöslichen Silbersalze (Silbercarbonat, Silbersilicat), an deren Oberfläche die anomeren  $\alpha$ -Brom-Substituenten koordinieren und somit einen Angriff des Aglycons ausschließlich von der oberen Seite ( $\beta$ -Angriff) zulassen (Abb.10).

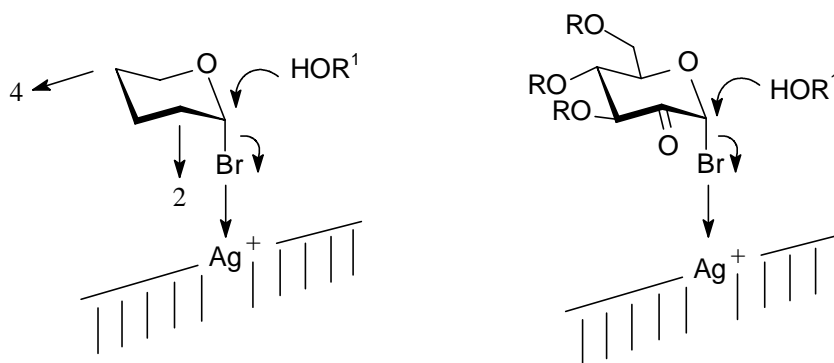


Abb.10. Elektronenziehende Substituenten an C-2 und C-4 begünstigen  $S_N 2$ -artigen Angriff der Alkoholkomponente in Glycosidierungen unter Einsatz von unlöslichen Silbersalzpromotoren mit dem Ergebnis hoher  $\beta$ -Selektivitäten.<sup>[85]</sup>

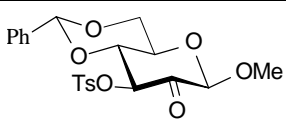
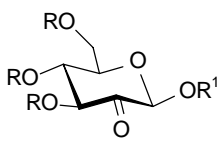

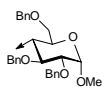
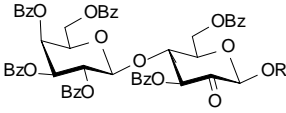

### 3.5 Reduktion von $\beta$ -D-Glycosid-2-ulosen

Reduktionen von Glycosiden mit einer 2-Ketogruppe verlaufen in Abhängigkeit von der Orientierung des anomeren Substituenten stereokontrolliert.<sup>[121]</sup> Das Hydridion nähert sich der Carbonylgruppe bevorzugt von der Seite, die dem anomeren Substituenten gegenüber liegt, d.h.  $\alpha$ -D-Glycosidulosen werden zu  $\alpha$ -Glucosiden<sup>[122]</sup> und  $\beta$ -D-Glycosidulosen zu  $\beta$ -Glycosiden mit einer *manno*-Konfiguration<sup>[123-124]</sup> reduziert.

Bisherige Beobachtungen der Reduktion von  $\beta$ -D-Glycosid-2-ulosen mit Natriumborhydrid belegen eindeutig die Präferenz für die Ausbildung der  $\beta$ -D-Mannoside, jedoch ist dabei die Höhe der *manno/gluco*-Selektivität abhängig von der Natur der unmittelbar benachbarten vicinalen 3-O-Schutzgruppe zur 2-Ketogruppe. Mit Etherfunktionen, wie die Benzyl-<sup>[96]</sup> und Allylgruppe<sup>[126,127]</sup> an dieser Position, werden bei der Reduktion in der Regel *manno*-Selektivitäten von  $\geq 20:1$  erzielt.

Bei Ulosiden mit einer 3-O-Acyl Gruppe, sind die Ergebnisse in den meisten Fällen präparativ wenig befriedigend (Tab.1), denn, abgesehen vom Cyclohexyl-2-ulosid **25**<sup>[128]</sup> sowie dem Trisaccharid **33**,<sup>[129]</sup> für die ebenfalls *manno/gluco*-Selektivitäten von  $>20:1$  beschrieben wurden, ist bei allen anderen 2-ulosen nur eine mäßige Präferenz zugunsten des  $\beta$ -D-Mannosids erkennbar: Ein 2:1-Verhältnis bei einer 3-O-Tosyl Gruppe in **23**,<sup>[96,129]</sup> Selektivitäten von 2.5:1 bis 7:1 für die 3-O-benzoylierten bzw. 3-O-pivaloylierten Monosaccharid-2-ulose **24**,<sup>[128]</sup> **26**,<sup>[130]</sup> **27**<sup>[131]</sup> und **28**,<sup>[111,131]</sup> sowie die Disaccharidulosen **29**,<sup>[128,130]</sup> **30**<sup>[96,131]</sup> und **31**<sup>[130]</sup> mit *manno/gluco*-Verhältnissen nahe 1:1 und dem Lactulosid **32**,<sup>[93]</sup> das eine 5:1-Präferenz zugunsten des  $\beta$ -Mannosids aufweist.

Tab.1. Stereoselektivitäten der Natriumborhydrid-Reduktion von 3-O-Acyl-substituierten  $\beta$ -D-Glycosid-2-ulosen.

$\beta$ -D-Glycosid-2-ulosen		Lösungsmittel	Temp. [° C]	Zeit	<i>manno</i> / <i>gluco</i> Verhältnis	Ausbeute [%]		
	<b>23</b>	MeOH/DMF 15:1	20	45 min	2:1	63 <sup>a</sup> [129]		
	R R <sub>1</sub>							
	<b>24</b>	Bz <i>i</i> Pr	Dioxan/Wasser 10:1	0→20	16 h	7:1	70 <sup>[128]</sup>	
	Bz <i>i</i> Pr	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	25	22 h	2.5:1	[96]		
	Bz <i>i</i> Pr	Verreibung	20	48 h	2.5:1	62 <sup>[130]</sup>		
	<b>25</b>	Bz <i>c</i> Hex	Dioxan/Wasser 8:1	0→20	4 h	>20:1	57 <sup>a</sup> [128]	
	<b>26</b>	Bz <i>n</i> Oct	Verreibung	20	24 h	3:1	70 <sup>[130]</sup>	
	<b>27</b>	Piv <i>i</i> Pr	Dioxan/Wasser 10:1	0	30 min	3:1	65 <sup>b</sup> [131]	
	<b>28</b>	Piv <i>n</i> Oct	Dioxan/Wasser 10:1	0	30 min	2.5:1	71 <sup>b</sup> [111,131]	
	<b>29</b>	Bz	Dioxan/Wasser 10:1	0	3.5 h	3:1	56 <sup>[128]</sup>	
	Bz		Verreibung	20	48 h	0.65:1	35 <sup>b</sup> [130]	
	<b>30</b>	Piv	Dioxan/Wasser 10:1	0	45 min	1.2:1	62 <sup>b</sup> [96,131]	
	<b>31</b>	Bz		Verreibung	20	6 d	1.6:1	39 <sup>b</sup> [130]
	<b>32</b>	R = <i>i</i> Pr	Dioxan/Wasser 10:1	20	2.5 h	5:1	72 <sup>[93]</sup>	
	<b>33</b>	R = 	Dioxan/Wasser 10:1	0→20	3.5 h	>20:1	71 <sup>[128]</sup>	

<sup>a</sup> Isoliertes *manno*-Produkt. <sup>b</sup> Ausbeute bezogen auf Ulosylbromid (2 Stufen).

Allen erwähnten 2-Ulosiden (**23-33**) ist in ihrer ganzen Strukturvielfalt eine 3-O-Acylgruppe gemein und auch wenn sich die Reduktion bezüglich der Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel oder Verreibung, Temperatur, Zeit) unterscheidet, so sind die erzielten *manno*-Selektivitäten (abgesehen von **25** und **33**) für einen präparativen Zugang zu  $\beta$ -D-Mannosiden nicht akzeptabel und erfordern die Suche nach geeigneten Reaktionsbedingungen bzw. besser geeigneten Hydridüberträgern.

## 4 Problemstellung

Auf dem Gebiet der Synthese und Modifikation von  $\beta(1\rightarrow4)$ -Galactooligosacchariden waren einige grundlegende Methoden von Oberthür<sup>[69]</sup> erarbeitet worden, die jedoch in wesentlichen Punkten der Erweiterung bedurften:

- $\beta(1\rightarrow4)$ -Galactane mit drei, vier und sechs Galactose Bausteinen sind mit der iterativen Methode zugänglich. Die ungerade Linie, solche Galactane mit fünf, sieben, etc. Einheiten waren ausgehend vom Trisaccharid nun ebenfalls unter Nutzung der gleichen Methodik zu erschließen.
- Bestrebungen, die für den linearen Kettenaufbau genutzten Glycosylierungsbedingungen auf eine intramolekulare Reaktion zu übertragen waren bisher nicht erfolgreich. Die vermuteten Hinderungsgründe (zu kurze Kettenlänge, sterische Hinderung durch die raumerfüllenden Pivaloyl-Gruppen) für einen solchen Ringschluss sollten durch den Aufbau geeigneter linearer Vorstufen umgangen werden.
- Bei der Deblockierung der Galactooligosaccharide wurde auch die Eliminierung der anomeren *p*-Methoxyphenyl-Gruppe angestrebt, um schutzgruppenfreie  $\beta(1\rightarrow4)$ -Galactane zu generieren, die dann direkt mit aus natürlichen Quellen isoliertem Material vergleichbar sind.
- Im Hintergrund der Generierung eines jeden neuen Galactooligosaccharids stand die Hoffnung, eine kristalline Substanz zu erhalten, deren röntgenographische Untersuchung Aufschluss über die räumliche Anordnung von  $\beta(1\rightarrow4)$ -Galactanen geben könnte.

Für die Synthese von  $\beta$ -D-Mannosiden hat sich der *Ulosylbromid-Approach* als äußerst brauchbare Strategie bewährt. Voraussetzung für eine *manno*-selektive  $\text{NaBH}_4$  Reduktion ist jedoch die Anwesenheit einer Etherschutzgruppe an *O*-3.

- Hier sollte nun nach geeigneten Bedingungen oder einem anderen Reduktionsmittel gesucht werden, welches auch im Falle von Acylschutzgruppen an *O*-3 mit hoher Selektivität zum gewünschten  $\beta$ -D-Mannosid führt.

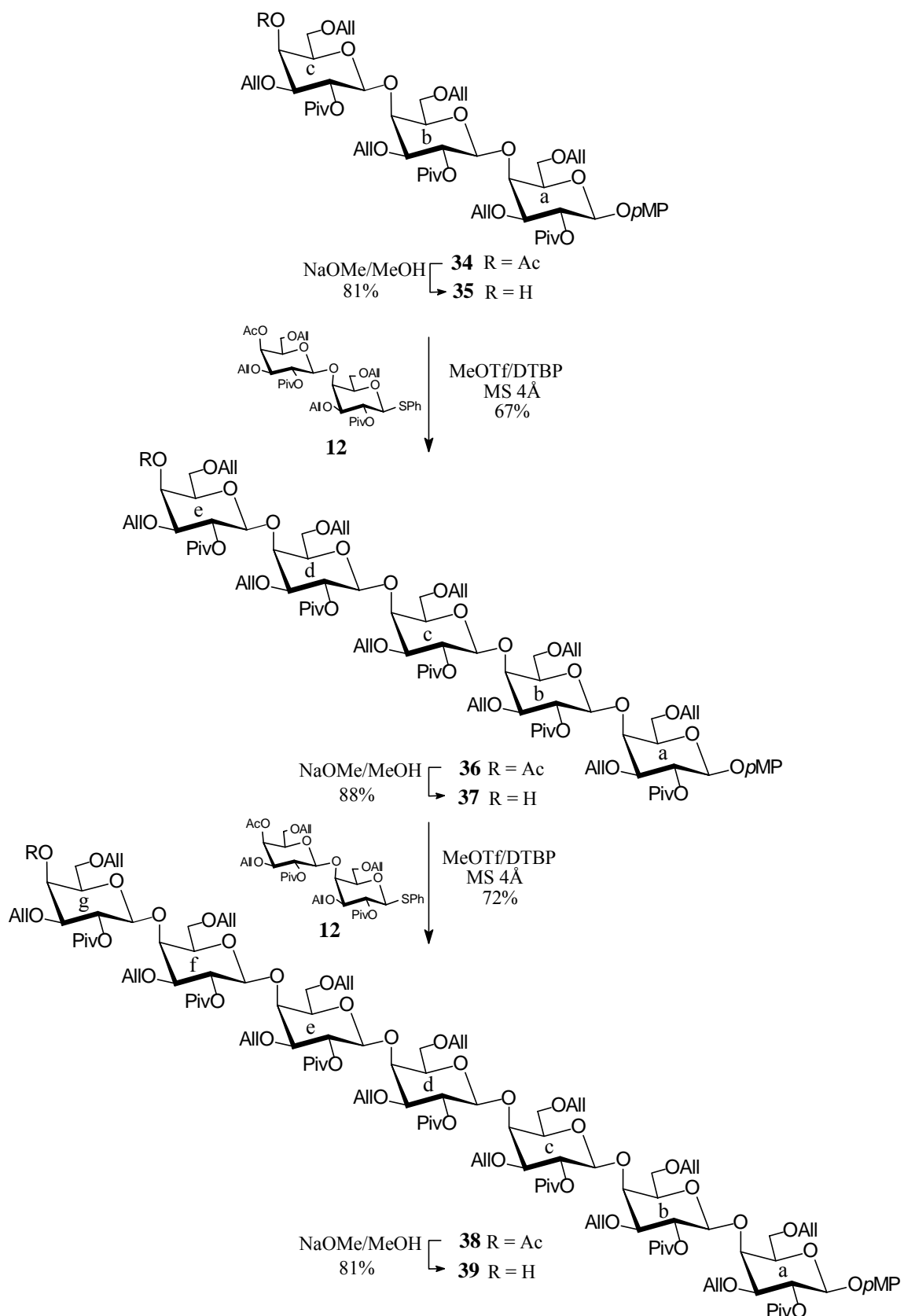
## II Ergebnisse

## 1. Gezielter Aufbau höherer $\beta(1\rightarrow4)$ -Galactooligosaccharide

Der Aufbau von  $\beta(1\rightarrow4)$ -verknüpften Galactooligosacchariden mit drei, vier und sechs Galactose-Einheiten war nach dem erfolgreichen Konzept von Oberthür<sup>[69]</sup> in guten Ausbeuten möglich. In gleicher Weise, die konvergente Schiene nutzend, sollte die Linie der ungeraden Homologen mit fünf und sieben Galactose-Bausteinen ergänzt werden. Dabei wurde angestrebt, einen Trisaccharidakzeptor mit einem Disacchariddonor zum Pentasaccharid zu koppeln, in diesem die Akzeptorfunktion freizusetzen und erneut mit einem Disacchariddonor zum Heptasaccharid zu verknüpfen.

### 1.1 Galactopenta- und Heptaoside

- (1) Ausgangspunkt der Synthese war dabei Trisaccharid **34**,<sup>[69]</sup> das unter Zemplén Bedingungen (NaOMe, 20 Molproz./MeOH) selektiv in Gegenwart der 2-OPiv-Gruppe an der 4<sub>c</sub>-O-Position verseift werden konnte, wobei in 81proz. Ausbeute
- (2) Trisaccharidakzeptor **35** erhalten wurde. In einer Glycosylierungsreaktion gelang die Verknüpfung von **35** mit Disacchariddonor **12**<sup>[69]</sup> (2 Molequiv.) durch Methyltriflat (MeOTf)-Aktivierung (4 Molequiv.) und in Gegenwart von 2,6-Di-*tert*-butyl-pyridin (DTBP, 5 Molequiv.) als Säurefänger und frisch geglühtem Molekularsieb (4 Å) zum Galactopentaosid **36**, das nach säulenchromatographischer Reinigung der
- (3) Reaktionsmischung in 67proz. Ausbeute isoliert wurde. In gleicher Weise wie beim Trisaccharid **34** beschrieben, konnte dann auch hier mit Natriummethoxid (20 Molproz.) in Methanol selektiv die 4<sub>e</sub>-OAc-Gruppe in guter Ausbeute (88%) abgespalten werden (**36**→**37**). Die Glycosylierung des Galactopentaosids **37** mit Disacchariddonor **12**<sup>[69]</sup> (2 Molequiv.) unter Methyltriflat-Aktivierung (4 Molequiv.) in Anwesenheit von 2,6-Di-*tert*-butyl-pyridin (5 Molequiv.) und frisch geglühtem Molekularsieb (4 Å)
- (4) führte nach 40 h bei 20 °C in 72proz. Ausbeute zu Heptasaccharid **38**. Die Behandlung mit Natriummethoxid (20 Molproz.) lieferte durch Freisetzung der terminalen 4<sub>g</sub>-OH-
- (5) Funktion Galactoheptaosidakzeptor **39** in einer Ausbeute von 81% und dieser stand für weitere Glycosylierungen zur Verfügung.



Die Strukturaufklärung der synthetisierten Galactopenta- und heptaoside erfolgte mittels  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR Untersuchungen. Die Kopplungskonstante zwischen dem anomeren Proton sowie dem an C-2,  $J_{1,2}$ , ist bei verschiedener anomerer Substituentenanordnung

stark unterschiedlich. So beträgt der Wert dieser Kopplungskonstante bei Galactose etwa 8 Hz, wenn der Substituent  $\beta$  angeordnet ist. Im Falle einer  $\alpha$ -Orientierung ist dieser Wert deutlich kleiner und liegt zwischen 3 und 4 Hz. Liegen nun die anomeren Signale separiert vor, so ist aufgrund der Kopplungskonstante auf die anomere Konfiguration zu schließen. Diese konnte in den vorliegenden Penta- und Heptasacchariden jedoch nur für das anomere Proton am Ring a eindeutig bestimmt werden. Das  $1_a$ -H Signal aller vier Verbindungen **36-39** erschien isoliert bei  $\delta = 4.74$  ppm mit einer Kopplungskonstanten von 7.9 Hz. Die 1-H Signale aller anderen Ringe lagen jedoch unter einem Multiplett verborgen, so dass deren Kopplungskonstante nicht aus dem Spektrum erkennbar war. Aber allein die Tatsache, dass alle Signale in einem engen Bereich auftraten sprach dafür, dass die Verknüpfung an allen Ringen identisch war. Da aber die anomere Konfiguration, sowohl am Trisaccharid **34**,<sup>[69]</sup> als auch am Disacchariddonor **12**<sup>[69]</sup> zweifelsfrei als  $\beta$ -Anordnung identifiziert worden war,<sup>[69]</sup> so war die Tatsache, dass die Signale aller anomerer 1-H Signale, einschließlich der neu geknüpften, bei gleicher chemischer Verschiebung erschienen, als Indiz dafür zu sehen, dass auch deren anomere Konfiguration identisch war, also alle Galactose-Einheiten  $\beta$ -verknüpft waren. Im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum konnten ähnliche Verhältnisse beobachtet werden. Auch hier erschienen die C- $1_a$ -Signale aller Verbindungen uniform bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 101.1$ - $101.3$  ppm, diejenigen der anderen Ringe bei  $99.3$ - $99.9$ , also ebenfalls in einem sehr schmalen Bereich, was auf das gleiche Verknüpfungsmuster in allen Ringen hinwies.

Tab.2. Übersicht über die chemischen Verschiebungen der 1-H und C-1 Signale der Pentasaccharide **36** und **37** sowie der Heptasaccharide **38** und **39**.

Verbindung	$1_a$ -H	$1_{b-e}$ -H	C- $1_a$	C- $1_{b-e}$
<b>36</b>	4.74 (d, 7.9 Hz)	4.87-5.03	101.3	99.7-100.0
<b>37</b>	4.74 (d, 7.9 Hz)	4.86-5.08	101.1	99.3-99.7
	$1_a$ -H	$1_{b-g}$ -H	C- $1_a$	C- $1_{b-g}$
<b>38</b>	4.74 (d, 7.9 Hz)	4.82-5.04	101.2	99.6-99.9
<b>39</b>	4.74 (d, 7.9 Hz)	4.81-5.06	101.1	99.3-99.9

Zudem sollte bei Vorhandensein einer  $\alpha$ -Verknüpfung, also einem äquatorial angeordnetem Proton, dessen Dublettsignal mit 3-4 Hz bei deutlich tieferem Feld ( $\Delta\delta = 0.5$  ppm) erscheinen. Das Fehlen eines solchen Signals im Penta- und Heptasaccharid bewies indirekt die ausschließliche  $\beta$ -Verknüpfung der einzelnen Galactose-Einheiten. Die Freisetzung der terminalen 4-OH Gruppe in **37** und **39** konnte deutlich durch das Verschwinden der charakteristischen terminalen 4-OAc Signale erkannt werden. So erschienen die Resonanzen des  $4_e$ -H in **36** und des  $4_g$ -H in **38** als Dublett bei  $\delta = 5.42$  ppm. Diese waren in den deacetylierten Verbindungen deutlich zu höherem Feld verschoben und im Multipllett bei etwa  $\delta = 4.10$  ppm zu finden.

Das  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum des Heptasaccharids **38** sei exemplarisch in Abb.11 dargestellt, wobei die Signalzuordnung über COSY, HETCOR und 2D-TOCSY erfolgte. Im Spektrum sticht, abgesehen vom  $1_a$ -H Signal, als weiteres Charakteristikum das  $4_g$ -H-Protonensignal hervor, welches aufgrund der elektronenziehenden Acetyl-Gruppe stärker entschirmt und damit zu tiefem Feld ( $\delta = 5.42$  ppm) verschoben ist.

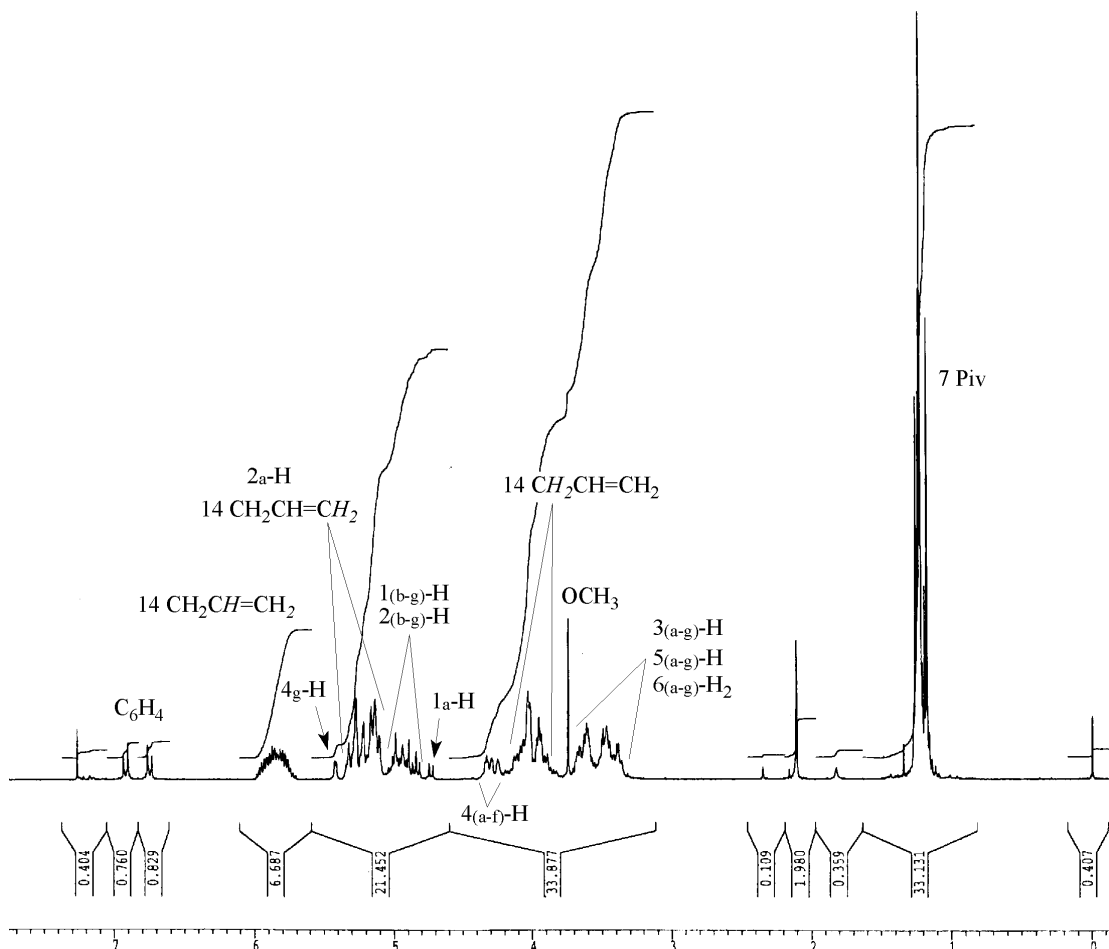


Abb.11.  $^1\text{H}$  NMR Spektrum des Heptasaccharids **38** gemessen bei 500 MHz und 300 K.

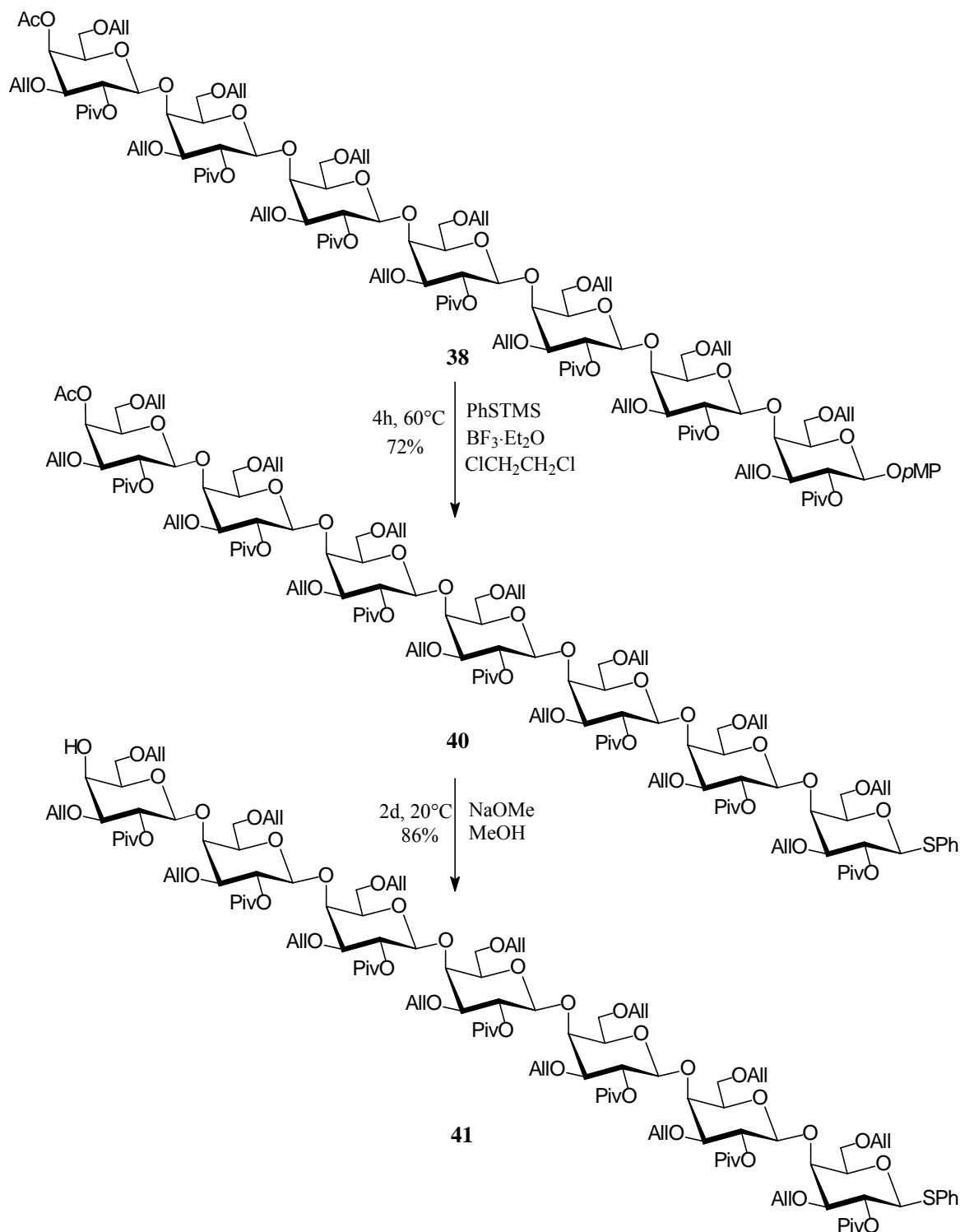
Alle anderen Signale erscheinen nicht separiert, sondern sind unter Multipletts zu finden. Eine Bestätigung, dass es sich tatsächlich um ein Heptasaccharid handelt, liefert der Vergleich der Integrale der isolierten  $1_a$ -H- und  $4_g$ -H-Signale mit beispielsweise den vierzehn allylischen CH-Signalen, der deutlich ein Verhältnis von 1:14 erkennen lässt. Auch die aromatischen *p*-Methoxyphenyl-Resonanzen können mit denen der CH-Protonen der Allyl-Gruppen ins Verhältnis gesetzt werden und zeigen das für ein Heptasaccharid erwartete Verhältnis von 1:7. Daneben weist auch das Massenspektrum (ESI) eindeutig den Massenpeak  $m/z = 2473.7$   $[M+Na]^+$  auf, was genau der Masse des Heptasaccharids entspricht. Somit belegen beide, sowohl NMR-spektroskopische als auch massenspektrometrische Untersuchungen die heptasaccharidische Struktur von **38**. Der oben beschriebene iterative Prozess der abwechselnden Freisetzung der Akzeptorfunktion und anschließender Glycosylierung mit einem geeigneten Donor, kann prinzipiell endlos fortgesetzt werden. Doch soll der Blick auch auf die Möglichkeit zur Durchführung einer intramolekularen Glycosylierung gerichtet werden.

## 1.2 Untersuchungen zur intramolekularen Glycosylierung am Heptasaccharid

Eine solche Ringschlussreaktion setzt voraus, dass das eingesetzte lineare Heptasaccharid an beiden entgegengesetzten Enden zum einen donor-, zum anderen akzeptorsubstituiert ist. Dies konnte ausgehend von **38**, in Anlehnung an die von Oberthür<sup>[69]</sup> entwickelte Methode für das Hexasaccharid, in zwei Stufen auch am (6) Heptasaccharid durchgeführt werden. Mit Trimethylsilyl-thiophenol (4 Molequiv.) wurde das *p*-Methoxyphenyl-Galactoheptaosid **38** unter Aktivierung mit Bortrifluorid-ethyletherat ( $BF_3 \cdot Et_2O$ , 0.7 Molequiv.) umgesetzt. Dabei war eine Veränderung im Laufverhalten (DC) vom Edukt zum Produkt nicht zu erkennen, da beide Substanzen ähnliche  $R_f$  - Werte aufweisen. Allein durch die Zunahme der UV-Aktivität, die beim Thiophenyl-galactoheptaosid **40** stärker hervortrat, wurde auf einen Umsatz in Richtung des Produkts geschlossen. Für die Abschätzung der benötigten Reaktionsdauer musste zudem die Reaktionszeit der gleichen Reaktion am analogen Hexasaccharid zur Orientierung herangezogen werden;<sup>[69]</sup> nach 4 h bei 60 °C wurde die Reaktion abgebrochen und man erhielt nach Säulenchromatographie das gewünschte donorfunktionalisierte Heptasaccharid **40** in 72proz. Ausbeute. Die Einführung der Thiophenyl-Gruppe war eindeutig mittels  $^1H$  und  $^{13}C$  NMR nachweisbar. So verschiebt

sich das  $1_a$ -H Signal von vormals  $\delta = 4.74$  nach  $\delta = 4.61$  ppm und tritt nun als 9.9 Hz Dublett auf, was charakteristisch für Thiogalactoside ist.<sup>[69]</sup> Auch im  $^{13}\text{C}$  NMR verschiebt sich die C- $1_a$ -Resonanz von  $\delta = 101.2$  (**38**) zu  $\delta = 87.3$  ppm, wiederum typisch für *S*-Glycoside. Diese NMR-Signalen untermauerten eindeutig die Substitution der anomeren *p*-Methoxyphenyl-Gruppe gegen den Thiophenyl-Rest nachgewiesen werden.

- (7) Die Akzeptorfunktion am entgegengesetzten Ende konnte mit Natriummethoxid (30 Molproz.) in Methanol selektiv freigesetzt werden. Nach 48 h bei Raumtemperatur wurde aus der Reaktionsmischung das bifunktionalisierte Heptasaccharid **41** in 86proz. Ausbeute isoliert. Deutlich zu erkennen ist das Verschwinden des im tiefen Feld liegenden  $4_g$ -H-Signals bei  $\delta = 5.43$  ppm (in **40**), das nun im Multipllett bei  $\delta = 3.86$ - $4.16$  ppm zu finden ist.

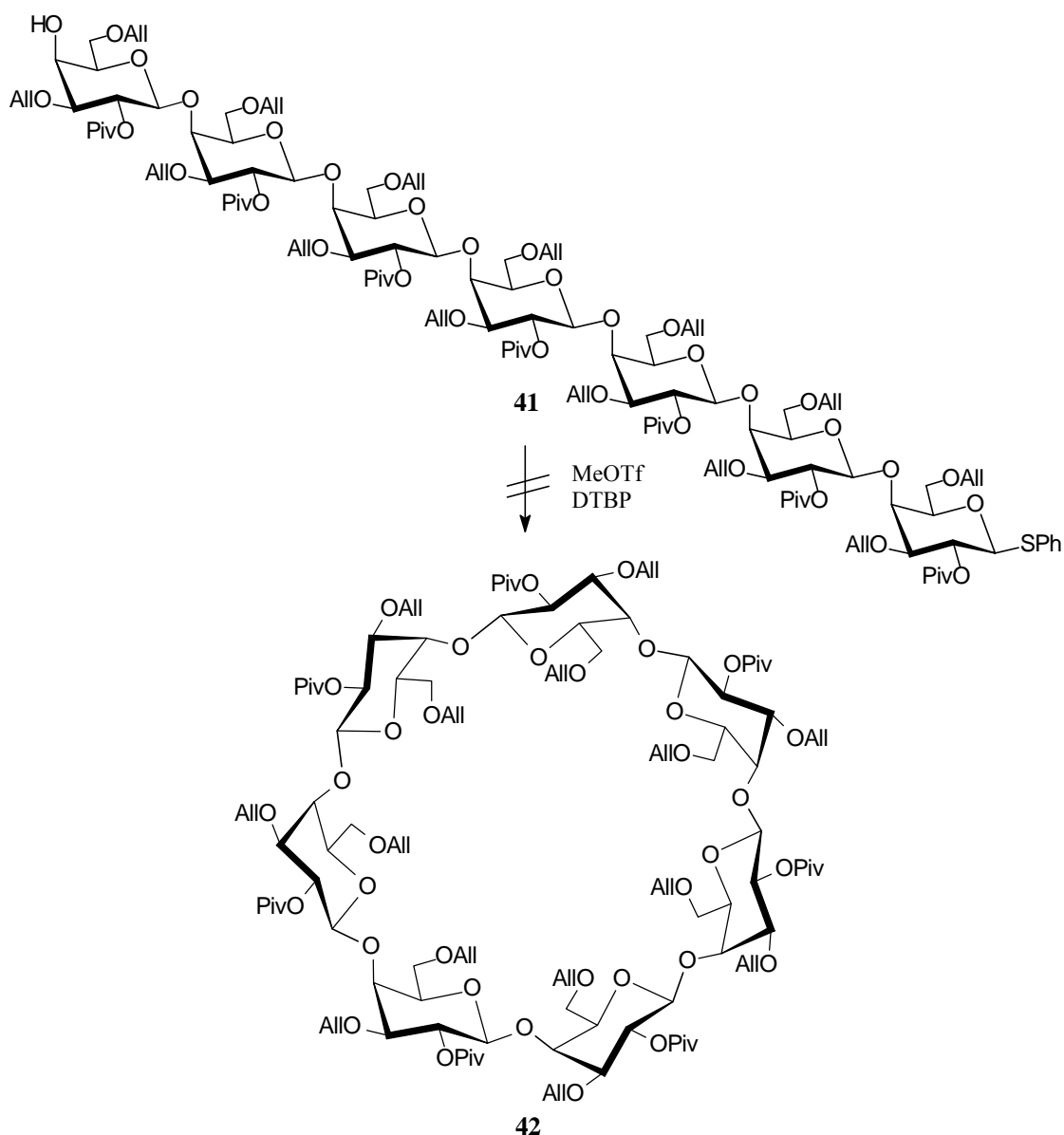


Versuche zur intramolekulare Glycosylierung von linearen  $\beta(1\rightarrow4)$ -Galactanen hatten bisher nicht zum gewünschten Ziel geführt. Sowohl die Dimerisierungs-Cyclisierungs-Reaktion von Trisacchariden, als auch die direkte Cyclisierung von Hexasacchariden blieb erfolglos.<sup>[69]</sup>

Als Ursache für das Misslingen des intramolekularen Ringschlusses ist die mangelnde Flexibilität und die damit verbundene geringere Wahrscheinlichkeit der Begegnung

beider Kettenenden in Lösung angesehen worden. Eine Kettenverlängerung könnte bereits ausreichen, die Wahrscheinlichkeit zur benötigten räumlichen Nähe von "Kopf" und "Schwanz" zu erhöhen und damit eine Cyclisierung ermöglichen.

- (8) Im Heptasaccharid **41** lag nun eine solche Kette aus sieben Galactose-Einheiten, also einem Baustein mehr, vor. Unter Methyltriflat-Aktivierung (2 Molequiv.) in Gegenwart von 2,6-Di-*tert*-butyl-pyridin (2.5 Molequiv.) und frisch geblühtem Molekularsieb (4 Å) wurde versucht in **41** eine solche intramolekulare Cyclisierung zu **42** zu induzieren. Zunächst wurde eine hohe Verdünnung ( $c = 0.001 \text{ mol/L}$ ) von **41** in Dichlormethan gewählt, was selbst nach 24 h zu keinerlei Umsatz (DC) führte. Die große Verdünnung sollte die Wahrscheinlichkeit für die, als Konkurrenz zur Cyclisierung ablaufende intermolekulare Kettenverlängerung minimieren.



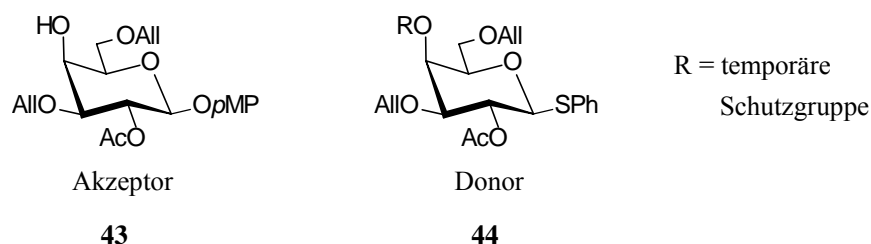
Versuche in höherkonzentrierten Lösungen (bis  $c = 0.1$  mol/L) führten dann auch zu tieferlaufenden Produkten, was auf die Bildung von längerkettigen Oligomeren hinwies, die aus intermolekularer Reaktion der Heptasaccharidketten untereinander hervorgehen. Zwar ist das Laufverhalten der cyclischen Derivate *a priori* nicht bekannt, aber aufgrund der fehlenden freien OH-Funktion ist für sie ein höherer  $R_f$  – Wert anzunehmen als für die lineare Vorstufe. Die bisherigen Ergebnisse in der Synthese cyclischer Oligosaccharide stützen diese Annahme.<sup>[132-136]</sup> Das Fehlen jeglicher höherlaufender Komponenten machte deutlich, dass eine alleinige Kettenverlängerung um ein Glied nicht ausreicht, um eine Cyclisierung zu induzieren. Auch die Veränderung der Temperatur in der Variationsbreite von 20 bis 40 °C, sowie die Zugabe höherer Methyltriflat-Mengen (bis 8 Molequiv.) hatte keinen positiven Einfluss auf den Reaktionsverlauf.

Als weiterer Grund für das Ausbleiben einer Cyclisierung wurde der sterisch enorm große Anspruch der Pivaloyl-Gruppen an O-2 vermutet. An der 2-OH/3-OH – Seite des Torus eines cyclischen Heptagalactosids wären 14 Schutzgruppen unterzubringen, davon immerhin die Hälfte in Form von Pivaloaten, was mutmaßlich zu einer starken sterischen Abstoßung zwischen den Schutzgruppen untereinander führen sollte. Aufgrund dieser Tatsache wäre es sinnvoll lineare  $\beta(1\rightarrow4)$ -Galactane aufzubauen, die statt einer 2-OPiv-Gruppe eine deutlich kleinere Blockierungsgruppe tragen. Da mithilfe des Nachbargruppeneffekts eine  $\beta$ -selektive Verknüpfung bei Glycosylierungen angestrebt wurde, müssten es sich dabei um eine Acylgruppe handeln, wofür aus sterischer Sicht Benzoyl-Gruppen, oder gar die Acetyl-Gruppe prädestiniert erschien.

### 1.3 Wege zu 2-O-Acetyl-geschützten $\beta(1\rightarrow4)$ -Galactooligosacchariden

Die Generierung von  $\beta(1\rightarrow4)$ -Galactooligosacchariden, die statt einer sterisch anspruchsvollen 2-OPiv-Gruppe die wesentlich kompaktere Acetyl-Gruppe tragen, war prinzipiell auf zwei unterschiedlichen Wegen denkbar. Nachdem, nach der von Oberthür<sup>[69]</sup> entwickelten Synthesestrategie  $\beta(1\rightarrow4)$ -verknüpfte Galactane mit drei bis sieben Einheiten bereits zugänglich gemacht worden sind, so bot es sich an,

- diese als Basis zu wählen und durch Modifikation des Schutzgruppenprofils, d.h. durch geeignete Operationen den Austausch der 2-OPiv Gruppe gegen Acetate zu bewerkstelligen, oder
- nach gleicher Strategie den Aufbau ausgehend von Monosaccharidakzeptor **43** und Donor **44** zu versuchen. In diesem Fall musste zunächst eine, von der bisher verwendeten Acetyl-Gruppe verschiedene, temporäre Schutzgruppe zur Blockierung der 4-OH gefunden werden.



Beide Wege sollten auf ihre Tauglichkeit hin untersucht werden, wobei der Weg a) von vorneherein attraktiver erschien, da hier lediglich eine Modifizierung des Blockierungsmusters am bereits vorhandenen Grundgerüst durchzuführen war. Die Probleme der Knüpfung einer glycosidischen Bindung, obwohl in der Synthese nach Oberthür<sup>[69]</sup> unter Verwendung von Thio- und Sulfoxiddonoren hervorragend gelöst, stellte sich erneut, wenn als nachbargruppenaktiver Ester, statt der Pivaloyl-Gruppe eine Acetylblockierung eingesetzt werden würde.<sup>[69,137]</sup> In diesen Fällen beobachtete man neben dem gewünschten  $\beta$ -Glycosylierungsprodukt auch die Bildung von Orthoestern, was die Ausbeute an Ersterem beträchtlich schmälerte.

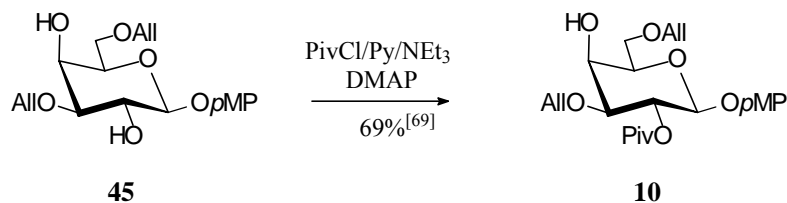
Trotz dieses Wissens sollte auch der 2. Weg nicht außer acht gelassen werden, und so wurde zunächst der Aufbau der notwendigen Monosaccharidbausteine **43** und **44** in Angriff genommen.

### 1.3.1 Geeignete Monosaccharidbausteine: Generierung und deren Verwendung in Glycosylierungen

Ob ein Aufbau von  $\beta(1\rightarrow4)$ -verknüpften Galactooligosacchariden mit einer 2-OAc Schutzgruppe nach der von Oberthür<sup>[69]</sup> entwickelten Methode möglich ist, sollte im folgenden untersucht werden.

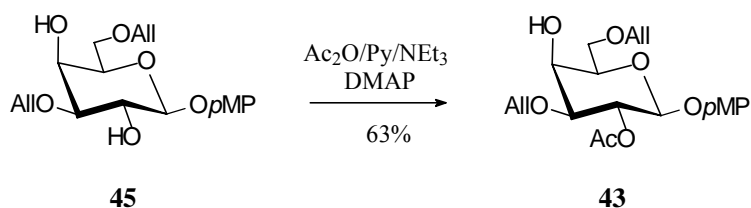
#### 1.3.1.1 Generierung von Akzeptor/Donor-Paaren

Dazu wurde zunächst der Akzeptor **43** benötigt. Der bekannte pivaloylierte Akzeptor **10**<sup>[69]</sup> konnte durch regioselektive Pivaloylierung ausgehend von Galactosid **45**<sup>[69]</sup> generiert werden, in dem sowohl die OH-Gruppe an Position 2, als auch an Position 4 für eine Reaktion zur Verfügung standen. Mit hoher Regioselektivität wurde allerdings in 69% die äquatoriale 2-Position pivaloyliert; das Dipivaloat, in dem auch die axiale 4-OH-Position pivaloyliert wurde, bildete sich nur in geringen Mengen.



- (9) Inwiefern eine Acetylierungsreaktion zwischen äquatorialer und axialer OH-Position differenzieren würde, galt es zu untersuchen. In einer Testreihe wurde dabei **45**<sup>[69]</sup> bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $0\text{ }^\circ\text{C}$  und Raumtemperatur mit 1 und 1.5 Molequiv. Acetanhydrid umgesetzt und die Reaktion mittels DC verfolgt. Die Ansätze mit 1.5 Molequiv. Acetanhydrid wiesen alle auf die Bildung erheblicher Mengen des unerwünschten Diacetats hin, während mit nur einem Molequiv. dessen Bildung weitgehend zurückgedrängt werden konnte. Erstaunlicherweise wurde die größte Diskriminierung zugunsten der äquatorialen 2-OH-Gruppe nicht bei tiefen Temperaturen ( $-78\text{ }^\circ\text{C}$  oder  $0\text{ }^\circ\text{C}$ ), sondern bei Raumtemperatur beobachtet. Nach der Aufarbeitung dieses Ansatzes konnte **43** in 63proz. Ausbeute isoliert werden. Alle anderen führten zu geringeren Ausbeuten an gewünschtem Monoacetat **43**.

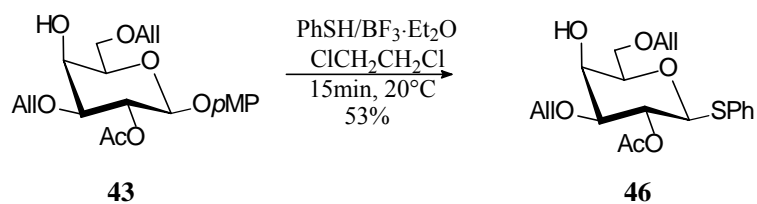
Molequiv. Ac <sub>2</sub> O	Temperatur [°C]	Reaktionszeit [h]	Ausbeute an <b>43</b> [%]
1.0	-78	2	49
1.0	0	2	52
1.0	25	2	63
1.5	-78	1	42
1.5	0	1	38
1.5	25	1	38



Somit ist die erzielbare Ausbeute an monosubstituiertem Produkt **43** (63%) vergleichbar mit der für die Pivaloylierungsreaktion. Es kann dennoch nicht von gleichen Regioselektivitäten für die Acetylierung und die Pivaloylierung gesprochen werden, denn die Reaktionsbedingungen beider Versuche unterscheiden sich doch erheblich bezüglich der Reaktionszeit (Pivaloylierung: 12 h, Acetylierung: 2 h) und auch der verwendeten Menge an Acylierungsreagenz (Pivaloylchlorid: 2.5 Molequiv., Acetanhydrid: 1 Molequiv.) voneinander. Grund für die vergleichsweise rasche Acetylierung ist der geringe Raumbedarf dieser Gruppe, die bei Verwendung von mehr als einem Molequiv. Acetanhydrid äußerst bereitwillig auch die axiale 4-OH-Gruppe acetyliert.

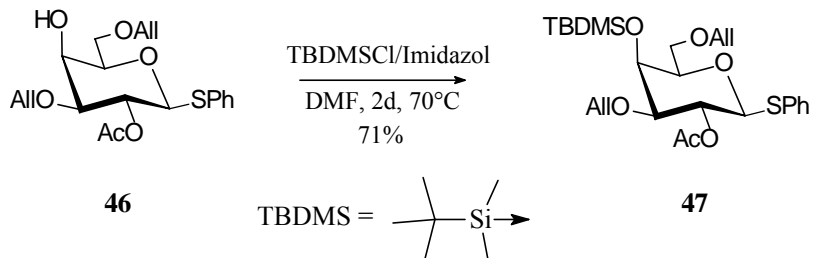
In zwei Stufen konnte der Akzeptor **43** in den entsprechenden Donor überführt werden.

- (10) Dazu wurde durch Umsetzung von **43** mit Thiophenol (4 Molequiv.) unter Bortrifluorid-ethyletherat-Aktivierung (0.5 Molequiv.) die anomere *p*-Methoxyphenyl-Gruppe gegen Thiophenyl ausgetauscht. Doch bereits im DC war die Bildung von mehr als einem Produkt beobachtbar und die Isolation des Hauptprodukts nach 15 min Reaktionszeit bei Raumtemperatur führte nur in bescheidener Ausbeute von 53% zum gewünschten Thiophenyl-Galactosid **46**. Bei Verlängerung der Reaktionszeit fiel die Ausbeute unter die 50% Marke.



Nun blieb nur noch die Einführung einer Schutzgruppe an *O*-4, die nach einer Glycosylierungsreaktion selektiv aus dem Molekül entfernt werden konnte. Dabei fiel die Wahl auf die oft verwendete *tert*-Butyl-dimethylsilyl-Gruppe (TBDMS), für deren Einführung eine Vielzahl von Methoden beschrieben worden sind und ebenso wichtig, die unter Bedingungen, die andere Funktionalitäten nicht tangieren, auch wieder freigesetzt werden kann.<sup>[138]</sup>

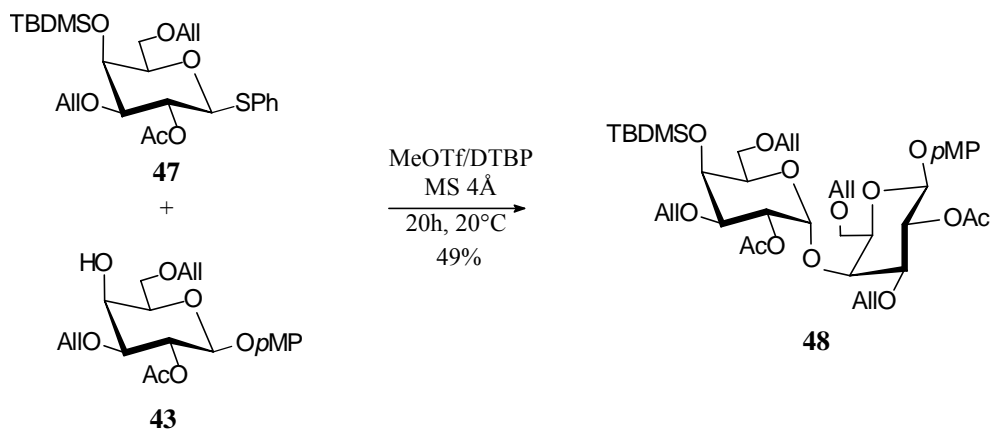
- (11) Mit *tert*-Butyl-dimethylsilylchlorid (TBDMSCl) (2.5 Molequiv.) und Imidazol (5 Molequiv.) gelang es diese Schutzgruppe an der axialen 4-OH Position von **46** in 71proz. Ausbeute einzuführen und **47** zu generieren. Dazu war allerdings eine hochkonzentrierte Lösung ( $c = 1 \text{ mol/L}$ ) der Reagenzien in DMF bei  $70^\circ\text{C}$  über 2 d hin notwendig.



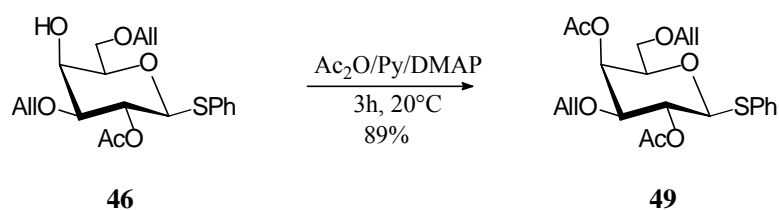
Der Donor **47** war also ausgehend von Akzeptor **43** in zwei Stufen über unbefriedigenden 38proz. Ausbeute zugänglich, wobei die erste Reaktion, die Einführung der Donorfunktion (SPh), den limitierenden Schritt ausmachte.

### 1.3.1.2 Glycosylierung der Monosaccharid-Bausteine

Ziel war es nun das Donor/Akzeptor-Paar **47** und **43** zu einem Disaccharid mit einer  $\beta(1\rightarrow4)$ -Verknüpfung zu koppeln. Die Glycosylierungsbedingungen wurden dabei (12) analog zu denen von Oberthür<sup>[69]</sup> entwickelten gewählt. Unter Methyltriflat-Aktivierung (3.2 Molequiv.) und in Gegenwart von 2,6-Di-*tert*-butyl-pyridin (4 Molequiv.) und frisch geglühtem Molekularsieb (4 Å) wurden Akzeptor **43** (1 Molequiv.) und Donor **47** (1.6 Molequiv.) miteinander verknüpft. Das erstaunliche Ergebnis dabei war aber, dass als Hauptprodukt, nicht wie erwartet ein  $\beta(1\rightarrow4)$ -verknüpftes Disaccharid erhalten, sondern in 49% das  $\alpha$ -Produkt **48** isoliert wurde.

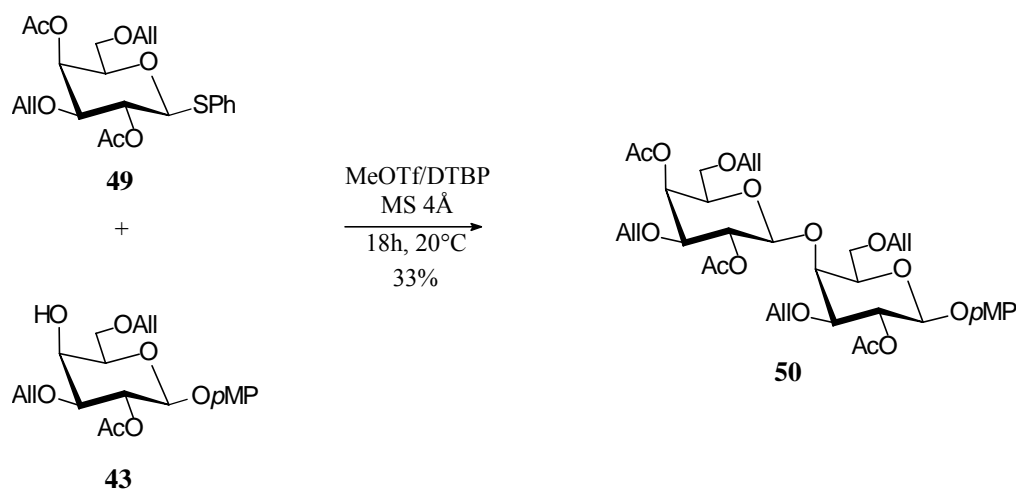


Worin konnte der Grund für diesen überraschenden Reaktionsverlauf liegen? Übt die sterisch anspruchsvolle *tert*-Butyl-dimethylsilyl-Gruppe einen abschirmenden Effekt, (13) selbst auf das anomere Zentrum aus? Zur Klärung wurde der 4-OAc geschützte Donor **49** durch Acetylierung von **46** mit Acetanhydrid (2 Molequiv.), Pyridin und *N,N*-Dimethyl-4-aminopyridin (DMAP) generiert, der nach 3 h bei Raumtemperatur in 89proz. Ausbeute isoliert werden konnte.



(14) Die Glycosylierung des Akzeptors **43** (1 Molequiv.) mit Donor **49** (1.6 Molequiv.) lieferte unter Aktivierung mit Methyltriflat (3.2 Molequiv.) in Gegenwart von 2,6-Di-*tert*-butyl-pyridin (4 Molequiv.) und frisch geblühtem Molekularsieb (4 Å) zwar das  $\beta$ -verknüpfte Disaccharid **50**, allerdings nur in schlechten Ausbeuten von 33%. Daneben war im DC die Existenz mehrerer Nebenprodukte erkennbar.

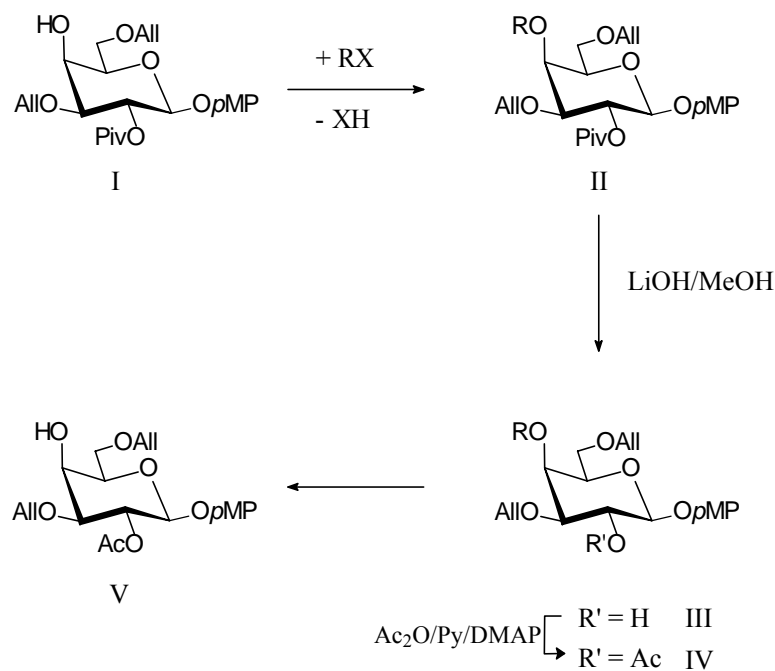
Die  $\alpha$ -Selektivität in Reaktion (12) schien tatsächlich auf die TBDMS-Gruppe zurückzuführen zu sein, was diese unbrauchbar für die geforderte Zielsetzung, die Generierung von  $\beta(1\rightarrow4)$ -Verknüpfungen, machte. Aber auch die Ergebnisse bei der Generierung von **50** waren ernüchternd und bestätigten erneut, dass die 2-OAc-Gruppe zur nachbargruppenaktiven Unterstützung nicht geeignet ist, sondern oft zur Bildung von Orthoestern neigt, die die Ausbeute an Glycosid z.T. beträchtlich mindert.<sup>[69,137]</sup>



Aufgrund dieser Ergebnisse wurde von einem kompletten Neuaufbau der Oligosaccharide mit 2-OAc-Funktionen Abstand genommen und stattdessen versucht, in bereits gut zugänglichen 2-OPiv-Galactooligosacchariden, die 2-OPiv-Gruppen durch Acetate zu ersetzen.

### 1.3.2 Generierung neuartiger $\beta(1\rightarrow4)$ -Galactooligosaccharide durch Schutzgruppenmodifikationen

Angestrebte Modifikation des bestehenden Schutzgruppenprofils in  $\beta(1\rightarrow4)$ -Galactooligosacchariden war der Austausch der Pivaloate gegen Acetate. Reagenzien zur selektiven Abspaltung der Pivaloate waren bekannt und als hervorragend geeignet hatte sich hierbei Lithiumhydroxid-Monohydrat erwiesen.<sup>[69]</sup> Eine Acetylierung der dann freien 2-OH-Funktionen sollte anschließend problemlos erfolgen können, wobei dabei aber auch die terminale 4-OH-Position acetyliert werden würde.



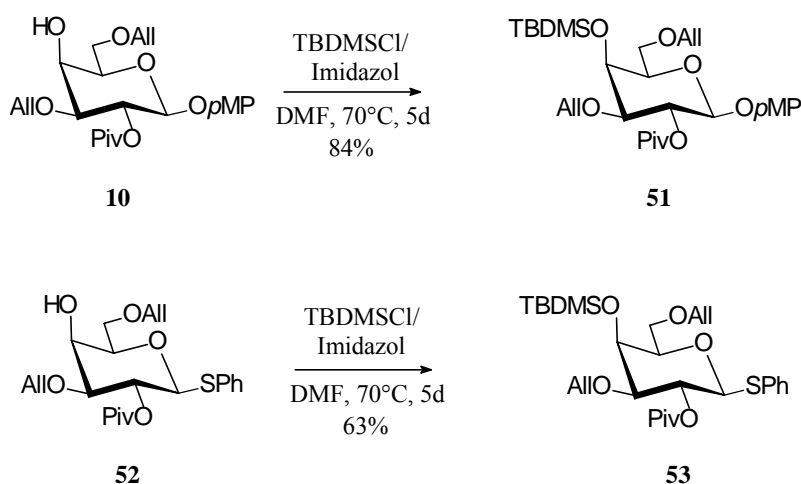
Um aber diese 4-OH-Funktion auch weiterhin separat freisetzen zu können, bedurfte es einer neuen geeigneten Blockierung an dieser Position, die vor der Entschützung der Pivaloate eingeführt werden musste. Die unkomplizierte Einführung (I $\rightarrow$ II) vorausgesetzt, musste sie in der Lage sein die Depivaloylierungs- (II $\rightarrow$ III) sowie die Acetylierungsbedingungen (III $\rightarrow$ IV) unbeschadet zu überstehen und abschließend wieder selektiv aus dem Molekül abspaltbar sein (IV $\rightarrow$ V), wie es hier exemplarisch am *p*-Methoxyphenyl-Galactosid gezeigt ist.

### 1.3.2.1 Suche nach einer geeigneter 4-*O*-Blockierung

Für diese Aufgabe geeignet erschienen Silylethergruppen, die die für die Modifikationen (Depivaloylierung und Acetylierung) notwendige Basenstabilität mitbringen und andererseits auch sehr selektiv aus dem Molekül entfernt werden können.<sup>[138]</sup>

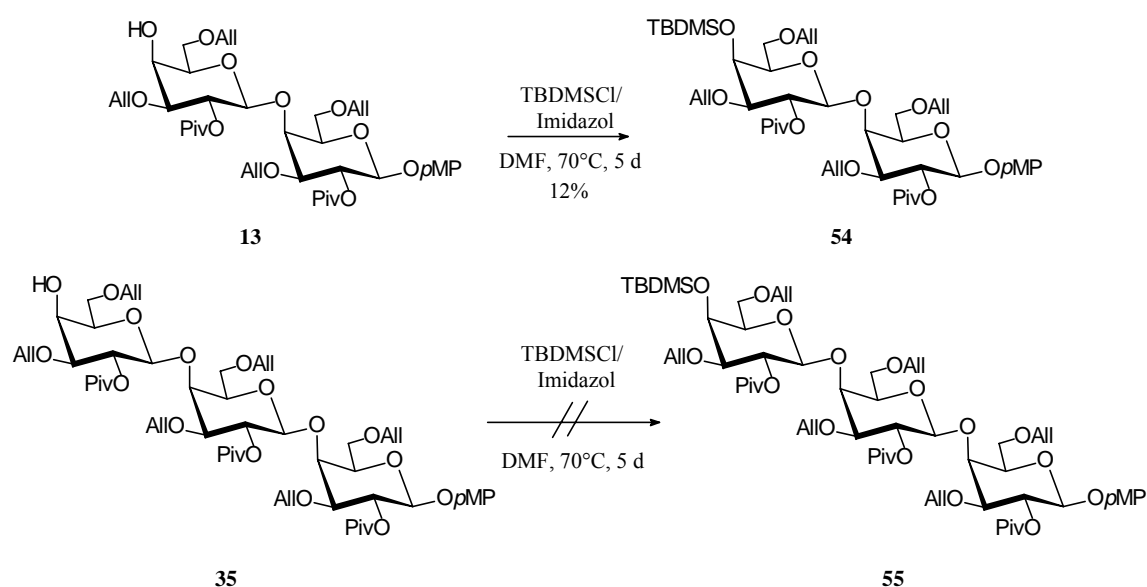
#### 1.3.2.1.1 Einführung der *tert*-Butyl-dimethylsilyl-Gruppe

Zunächst wurde die in der chemischen Synthese oft benutzte *tert*-Butyl-dimethylsilyl-Gruppe ( $t\text{BuMe}_2\text{Si}$  oder TBDMS) ins Auge gefasst.<sup>[138]</sup> Für ihre Einführung wurde **10**<sup>[69]</sup> in einer hochkonzentrierten Lösung ( $c = 1 \text{ mol/L}$ ) in DMF mit *tert*-Butyl-dimethylsilyl-chlorid (2.5 Molequiv.) versetzt und 2 d bei 70 °C mit Imidazol (5 Molequiv.) gerührt. Da kein vollständiger Umsatz im DC zu erkennen war, wurde erneut *tert*-Butyl-dimethylsilyl-chlorid (2.5 Molequiv.) und Imidazol (5 Molequiv.) (16) zugegeben und weitere 3 Tage bei dieser Temperatur gerührt wobei in 84proz. Ausbeute das 4-*O*-*tert*-Butyl-dimethylsilyl-geschützte Galactosid **51** erhalten wurde. Zu etwas schlechteren Ausbeuten gelangte man, wenn statt des *p*-Methoxyphenyl-Galactosids, das Thiophenyl-Analogon **52**<sup>[69]</sup> umgesetzt wurde. Hier konnte das gewünschte *tert*-Butyl-dimethylsilyl-Derivat **53** nur in einer Ausbeute von 63% erhalten werden.



Wenn auch die Reaktionsbedingungen (hochkonzentrierte Lösung, 5 d, 70 °C) auf einen nur langsamen Verlauf der Reaktion hindeuteten, was angesichts des sterischen Anspruchs der *tert*-Butyl-dimethylsilyl-Gruppe bei der Reaktion an einer axialen OH-Funktion nicht verwunderlich erschien, so waren die bis dahin erhaltenen

- (17) Ergebnisse doch durchaus zufriedenstellend. Ernüchterung setzte jedoch bezüglich den Beobachtungen bei der Umsetzung des Disaccharids **13**<sup>[69]</sup> unter den gleichen Bedingungen ein. Nach 5 Tagen war im DC nur ein geringer Umsatz des Edukts **13**<sup>[69]</sup> feststellbar und aus dem Reaktionsgemisch ließ sich das gewünschte Produkt **54** nur in
- (18) bescheidener 12proz. Ausbeute isolieren. Noch dramatischer war der Umsatzrückgang beim Versuch die *tert*-Butyl-dimethylsilyl-Gruppe in Trisaccharid **35** einzuführen und so **55** zu generieren. Dort konnte mittels DC-Kontrolle nur ein verschwindend geringer Umsatz des eingesetzten Edukts beobachtet werden; eine Isolierung des neugebildeten Produkts war aufgrund der geringen Menge erst gar nicht möglich.



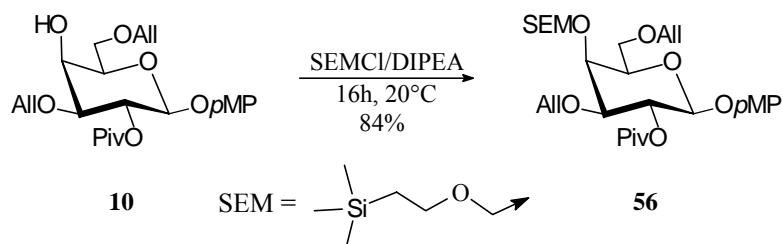
Die Beobachtung, dass gleichzeitig beides, sowohl ein  $\beta$ -orientierter Glycosylrest, als auch eine *tert*-Butyl-dimethylsilyl-Gruppe an der axial orientierten 4-OH-Funktion wenig begünstigt sind, sicherlich aufgrund sterischer Wechselwirkungen, hatte auch schon der Glycosylierungsversuch (12) gezeigt. Die Glycosylierung zu **48** zeigte überraschenderweise die Bildung des  $\alpha$ -Produkts. Im Falle von Di- und Trisaccharid **13**<sup>[69]</sup> und **35** ist die  $\beta$ -Position fixiert und scheint damit eine Ausbildung des *tert*-Butyl-dimethylsilyl-Ethers an der axialen 4-*O*-Position erheblich zu behindern.

Der Schluss lag nahe, dass an höheren Oligosacchariden ebenfalls schlechte oder gar keine Umsätze bei der Einführung der *tert*-Butyl-dimethylsilyl-Gruppe erzielt werden könnten. Somit erwies sich diese Schutzgruppe für die oben genannten Anforderungen ungeeignet, da bereits ihre Einführung nicht praktikabel war, sobald über die Stufe des Monosaccharids hinausgegangen wurde. Es bestand also weiterhin Bedarf an einer geeigneten Schutzgruppe für die terminale 4-OH-Funktion.

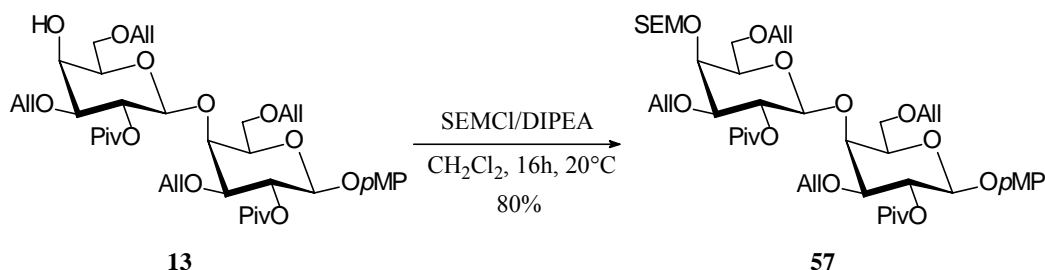
### 1.3.2.1.2 Einführung der 2-(Trimethylsilyl)ethoxymethyl-Gruppe

Eine weniger weitverbreitete Schutzgruppe ist die 2-(Trimethylsilyl)ethoxymethyl (SEM)-Gruppe,<sup>[139]</sup> die aber aufgrund der schlanken Ankergruppe zumindest bei der Einführung deutlich weniger problematisch sein sollte als die *tert*-Butyl-dimethylsilyl-Gruppe. Auch für die anstehenden Modifikationen, sowie dem letzten Punkt, der selektiven Abspaltung, erschien diese Gruppe vielversprechend.<sup>[138]</sup>

- (19) Zur Einführung wurde *p*-Methoxyphenyl-Galactosid **10**<sup>[69]</sup> mit SEMCl (1.1 Molequiv.) in Gegenwart von Di-*iso*-propyl-ethylamin (DIPEA) umgesetzt und die Reaktion führte nach 16 h bei Raumtemperatur in 84% zum entsprechend geschützten Galactosid **56**. Die Ausbeute war also vergleichbar mit der für die Einführung der *tert*-Butyl-dimethylsilyl-Gruppe am Monosaccharid, doch die deutlich kürzere Reaktionszeit bei gleichzeitig milderem Bedingungen und geringerem Überschuss an Veretherungsreagenz zeigte, dass die 2-(Trimethylsilyl)ethoxymethyl-Gruppe wesentlich einfacher an der axialen 4-OH-Funktion eingeführt werden konnte.



- (20) Versuchte man dann unter gleichen Bedingungen auch die terminale 4-OH Funktion in Disaccharid **13**<sup>[69]</sup> zu schützen, so führte die Umsetzung mit SEMCl (2 Molequiv.) in ähnlich guter Ausbeute von 80% wie beim Monosaccharid zum blockierten Disaccharid **57**.

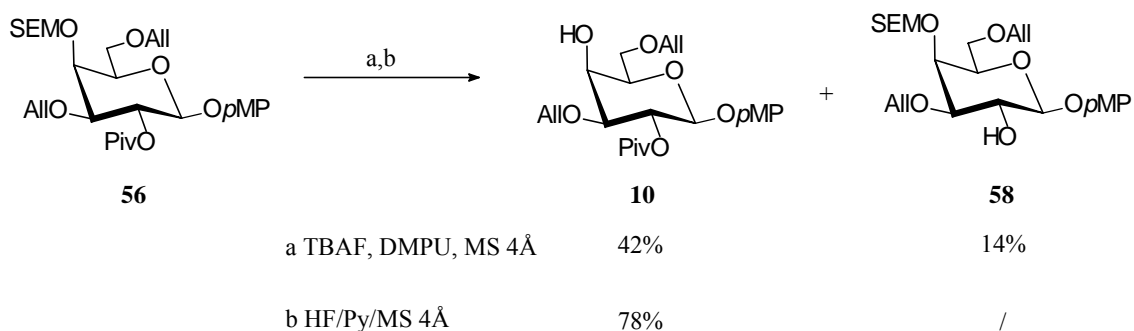


Da die Einführung der 2-(Trimethylsilyl)ethoxymethyl-Gruppe selbst am Disaccharid keine Schwierigkeiten bereitete, sollte dann auch ausprobiert werden, inwiefern ihre Abspaltung ohne Beeinflussung der anderen Schutzgruppen möglich ist.

### 1.3.2.1.3 Abspalten der 2-(Trimethylsilyl)ethoxymethyl-Gruppe

Es sind eine Vielzahl von fluoridhaltigen Reagenzien, vor allem Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) bekannt, die die 2-(Trimethylsilyl)ethoxymethyl-Gruppe hervorragend abspalten können.<sup>[138]</sup> Inwiefern diese auch bei der Deblockierung an **56** erfolgreich eingesetzt werden können, sollte nun überprüft werden.

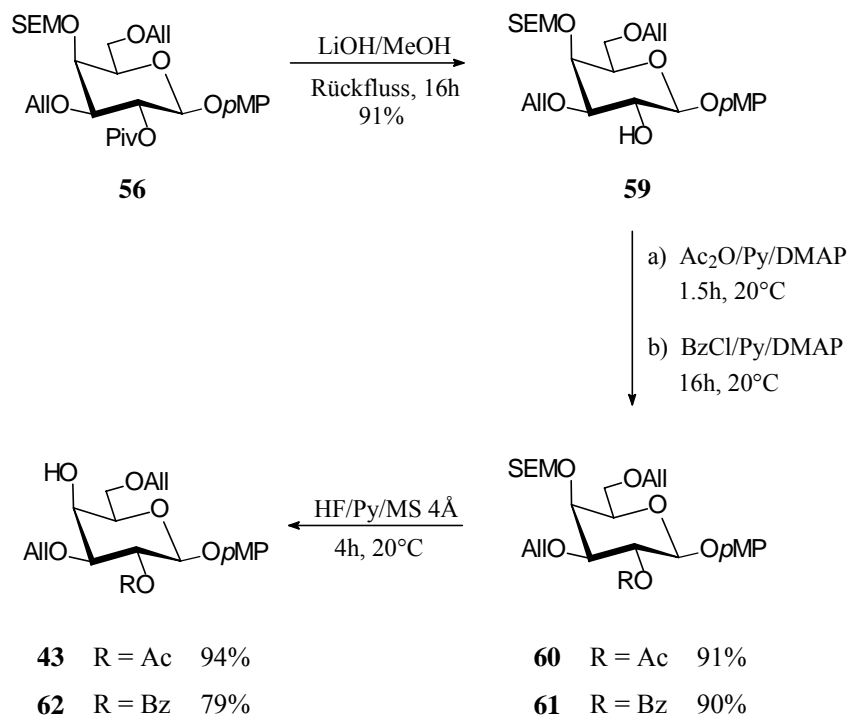
- (21a) Wenn das in vielen Synthesen erfolgreich verwendete Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) - Trihydrat (10 Molequiv.) in *N,N*-Dimethylpropylen-harnstoff (DMPU) in Gegenwart von frisch geglühtem Molekularsieb (4 Å) verwendet wurde, so ergab sich für bei der Deblockierung von **56** nach 18 h bei 50 °C folgendes Bild: Die Bildung zweier Produkte konnte beobachtet werden, von denen das Hauptprodukt (42%) das gewünschte 4-OH freie Galactosid **10**<sup>[69]</sup> war. Als Nebenprodukt (<sup>1</sup>H NMR) entstand **58**, in dem unter diesen Reaktionsbedingungen in immerhin 14proz. Ausbeute die 2-OPiv-Gruppe abgespalten wurde. Um diese unerwünschte Nebenreaktion zu unterbinden, erschien die Verwendung eines weniger basischen Reagenzes nötig zu sein, wobei die
- (21b) Brauchbarkeit des HF/Pyridin-Komplex<sup>[140]</sup> (70% HF, 30% Pyridin) untersucht werden sollte. Dieser wurde in Gegenwart von Molekularsieb (4 Å) in THF mit **56** umgesetzt. Durch Reaktion des Fluorwasserstoffs mit dem Molekularsieb entstand eine klebrige rosafarbene Masse, deren Bildung sich aber nicht negativ auf die gewünschte Abspaltung der 2-(Trimethylsilyl)ethoxymethyl-Gruppe auswirkte. Im DC war eindeutig die Bildung von ausschließlich einem neuen, tieferlaufenden Produkt erkennbar, welches nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung als **10**<sup>[69]</sup> identifiziert werden konnte. Da die Reaktion laut DC quantitativ zu verlaufen schien, verwunderte die isolierte Ausbeute von nur 78%. Diese ließ sich aber dadurch erklären, dass das Produkt nicht vollständig aus der kaugummiartigen Reaktionsmischung herausgewaschen werden konnte, sondern ein Teil davon eingeschlossen und zurückgehalten wurde.



Nach diesen erfreulichen Ergebnissen, sowohl bei der Einführung, als auch bei der Abspaltung der 2-(Trimethylsilyl)ethoxymethyl-Gruppe, sollte im folgenden ihre Stabilität bei der Depivaloylierung sowie der folgenden Acetylierung untersucht werden.

### 1.3.2.2 Schutzgruppentausch am Monosaccharid

- (22) In einer Lithiumhydroxid-Monohydrat-Suspension (10 Molequiv.) in Methanol wurde **56** unter Rückflussbedingungen 16 h erhitzt und aus der Reaktionsmischung war in
- (23) 91proz. Ausbeute das depivaloylierte Produkt **59** zugänglich. Dieses konnte dann mit Acetanhydrid (2 Molequiv.), Pyridin und *N,N*-Dimethyl-4-aminopyridin in 1.5 h bei
- (24) Raumtemperatur acetyliert werden und führte in 91% zum Glycosid **60**. Alternativ dazu konnte die 2-OH-Funktion von **59** mit Benzoylchlorid (2 Molequiv.), Pyridin und
- (25) *N,N*-Dimethyl-4-aminopyridin in 16 h bei Raumtemperatur in **61** (90%) überführt
- (26) werden. Zur Eliminierung der 2-(Trimethylsilyl)ethoxymethyl-Gruppe wurden dann beide Glycoside **60** und **61** mit HF/Pyridin-Komplex umgesetzt und bei beiden konnte die 2-(Trimethylsilyl)ethoxymethyl-Gruppe glatt eliminiert werden und führte zu den 4-OH freien Produkte **43** (94%) und **62** (79%) in guten Ausbeuten.

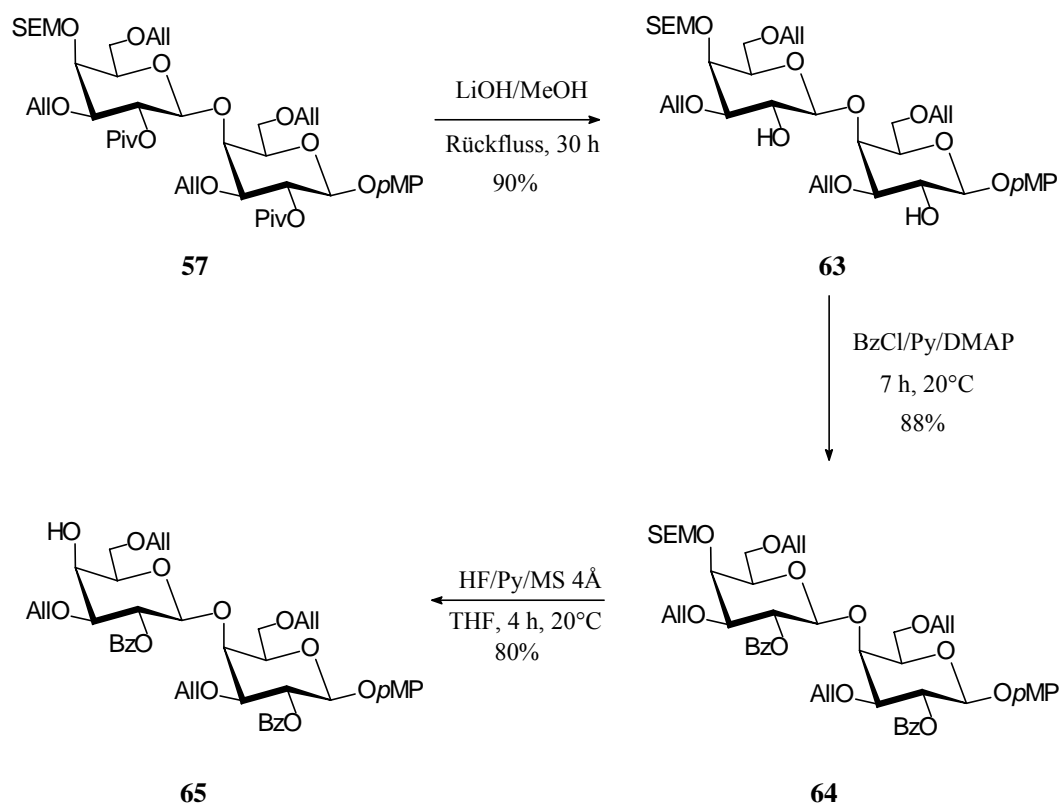


Mit dieser vierstufigen Reaktionssequenz war es in 65% (**56**→**43**) bzw. 54% (**56**→**62**) gelungen am Monosaccharid eine brauchbare temporäre Schutzgruppe für die 4-O-Position zu finden, in deren Gegenwart die Pivaloyl-Gruppe erfolgreich durch einen Acetyl- bzw. Benzoyl-Rest getauscht werden konnte. Anschließend wurde die 2-(Trimethylsilyl)ethoxymethyl-Gruppe problemlos wieder entfernt. Inwieweit diese Methode auf ein Disaccharid übertragbar ist, sollte nun überprüft werden.

### 1.3.2.3 Ausdehnung der Methodik auf ein Disaccharid mit anomerer *p*-Methoxyphenyl-Gruppe

Da auch beim Disaccharid die 2-(Trimethylsilyl)ethoxymethyl-Gruppe erfolgreich eingeführt werden konnte, sollten jetzt die Schutzgruppenoperationen auf das Disaccharid **57** ausgedehnt werden.

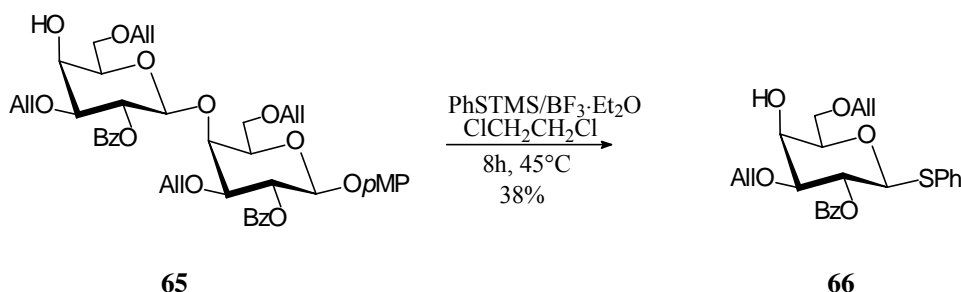
- (27) Dieses wurde unter Rückflussbedingungen 30 h in einer Suspension von Lithiumhydroxid-Monohydrat (20 Molequiv.) in Methanol gerührt. Aus der Reaktionsmischung ließ sich nach Chromatographie in sehr guter Ausbeute von 90%
- (28) die 2-OH freie Verbindung **63** gewinnen. Mit Benzoylchlorid (6 Molequiv.), Pyridin und *N,N*-Dimethyl-4-aminopyridin gelang die Benzoylierung dieser Position in 7 h bei
- (29) Raumtemp. und in 88proz. Ausbeute gelangte man zum Galactobiosid **64**. Um dann die SEM-Gruppe wieder freizusetzen, wurde mit HF/Pyridin-Komplex in Gegenwart von Molekularsieb (4 Å) umgesetzt, was auch hier wieder zur Ausbildung einer klebrigen Reaktionsmischung führte, aus der in 80% das gewünschte Produkt **65** isoliert werden konnte.



Wenn diese Austauschsequenz auch an höheren Oligosacchariden durchführbar sein sollte, so bliebe als letzter Schritt vor der angestrebte intramolekulare Cyclisierung noch die Überführung der anomeren *p*-Methoxyphenyl-Gruppe in die Thiophenyl-Donorfunktion. Diese Operation wurde nun versuchsweise schon auf der Disaccharidstufe ausprobiert.

- (30) Dazu wurde unter Bortrifluorid-ethyletherat-Aktivierung (0.7 Molequiv.) Trimethylsilyl-thiophenol (PhSTMS) (4 Molequiv.) eingesetzt, das sich für solche Überführungsreaktionen an  $\beta(1\rightarrow4)$ -verknüpften Galactooligosacchariden bisher hervorragend bewährt hatte.<sup>[69]</sup> Die Umsetzung von **65** hingegen verlief deutlich weniger eindeutig, denn im DC war zunächst die Ausbildung mehrerer Produktflecken erkennbar. Isolierte man das Hauptprodukt, so handelte es sich dabei nicht wie erwartet um ein Disaccharid, sondern um das Monosaccharid **66** (38%). Ähnliche Beobachtungen sind von Oberthür bereits bei Verwendung von Thiophenol zur Thiolyse von Disacchariden beschrieben worden, konnten aber dort durch Verwendung von Trimethylsilyl-thiophenol unterbunden werden.<sup>[69]</sup> Der einzige signifikante Unterschied von **65** zu den von Oberthür verwendeten Edukten liegt in der freien terminalen 4-OH-Funktion, die hier einen positiven Einfluss auf die Aktivierung der interglycosidischen Bindung durch Trimethylsilyl-thiophenol auszuüben schien, was dann neben der Substitution an der *p*-Methoxyphenyl-Gruppe, auch an der

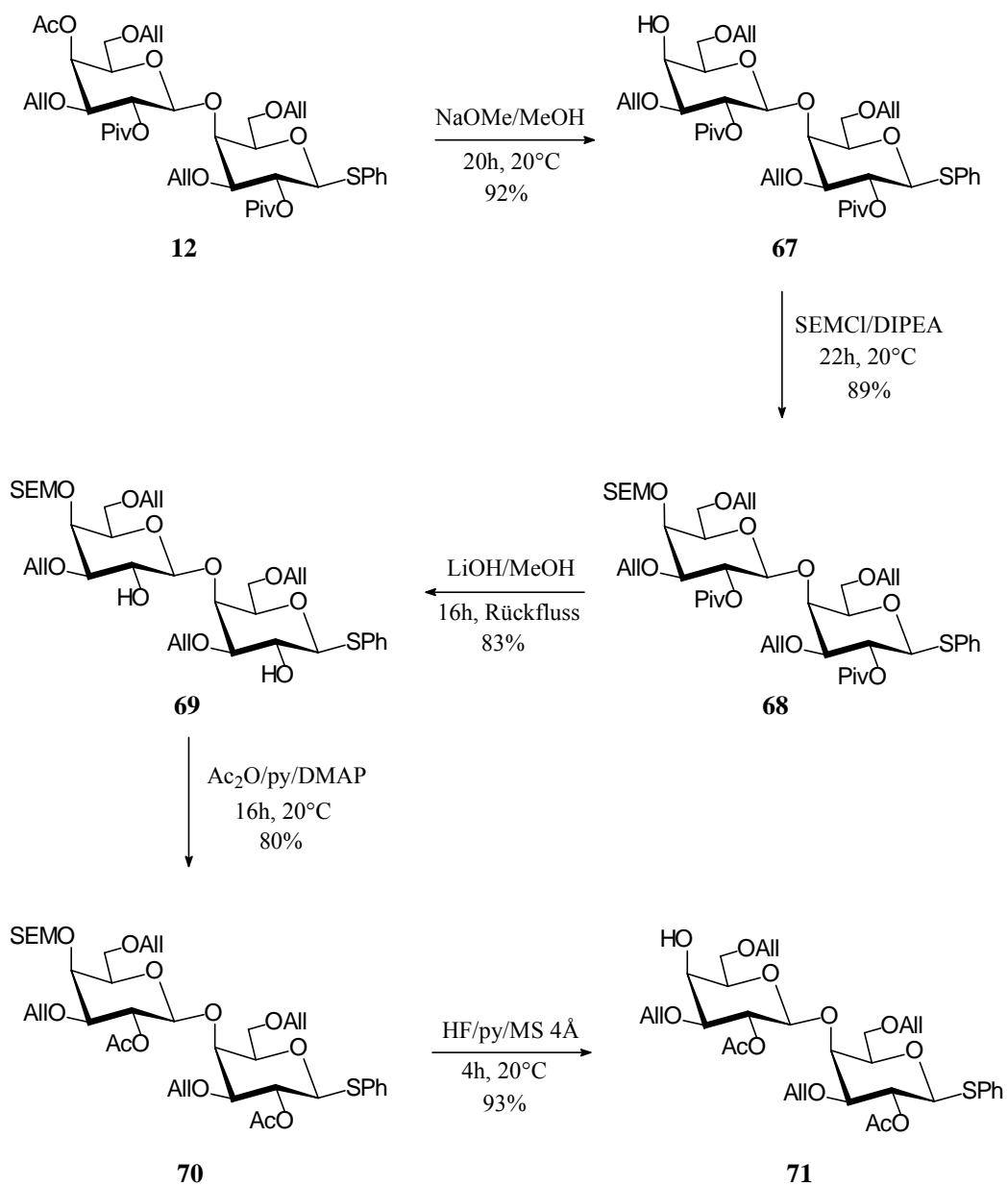
interglycosidischen Position zur Substitution führte. Als Produkt entstand dabei aus beiden Fragmenten das Monosaccharid **66**. Die anderen Flecken im DC und der geringe Anteil an **66** (38%) deuteten daraufhin, dass es noch zu einer Reihe weiterer Reaktionen kam, die hier nicht aufgeklärt worden sind.



Die Einführung der Donorfunktion am Ende der Schutzgruppenaustauschkette erwies sich aufgrund dieser Beobachtung als nicht möglich. Demzufolge sollte versucht werden den Schutzgruppentausch vom bereits donorfunktionalisierten Thiophenyl-Disaccharid ausgehend durchzuführen.

#### 1.3.2.4 Schutzgruppentausch am Disaccharid mit anomerer Thiophenyl-Donorfunktion

Ausgehend von Galactobiosid **12**<sup>[69]</sup>, das bereits die anomere Thiophenyl-  
 (31) Donorfunktion trug, wurde die oben erarbeitete Synthesesequenz durchgeführt. Die  
 Verseifung der 4-OAc-Gruppe gelang selektiv unter Zemplén Bedingungen mit  
 (32) Natriummethoxid (20 Molproz.) in Methanol und führte nach 15 h bei Raumtemperatur  
 in 92% zu **67**. Nun konnte mit SEMCl (1.2 Molequiv) in Gegenwart von Di-*iso*-propyl-  
 ethylamin in 22 h bei Raumtemperatur die 2-(Trimethylsilyl)ethoxymethyl-Gruppe  
 (33) eingeführt werden wobei in exzellenten 89proz. Ausbeute **68** erhalten wurde. Die  
 Depivaloylierung mit Lithiumhydroxid-Monohydrat (20 Molequiv.) unter  
 (34) Rückflussbedingungen verlief in guter Ausbeute von 83% und das erhaltene 2-OH-freie  
 (35) Disaccharid **69** wurde anschließend mit Acetanhydrid, Pyridin und *N,N*-Dimethyl-4-  
 aminopyridin acetyliert und führte in 80proz. Ausbeute zu **70**. Abschließend wurde  
 dieses dann mittels HF/Pyridin-Komplex in einer Ausbeute von 93% von der  
 2-(Trimethylsilyl)ethoxymethyl-Gruppe befreit und das sowohl donor-, als auch  
 akzeptorsubstituierte Disaccharid **71** erhalten.



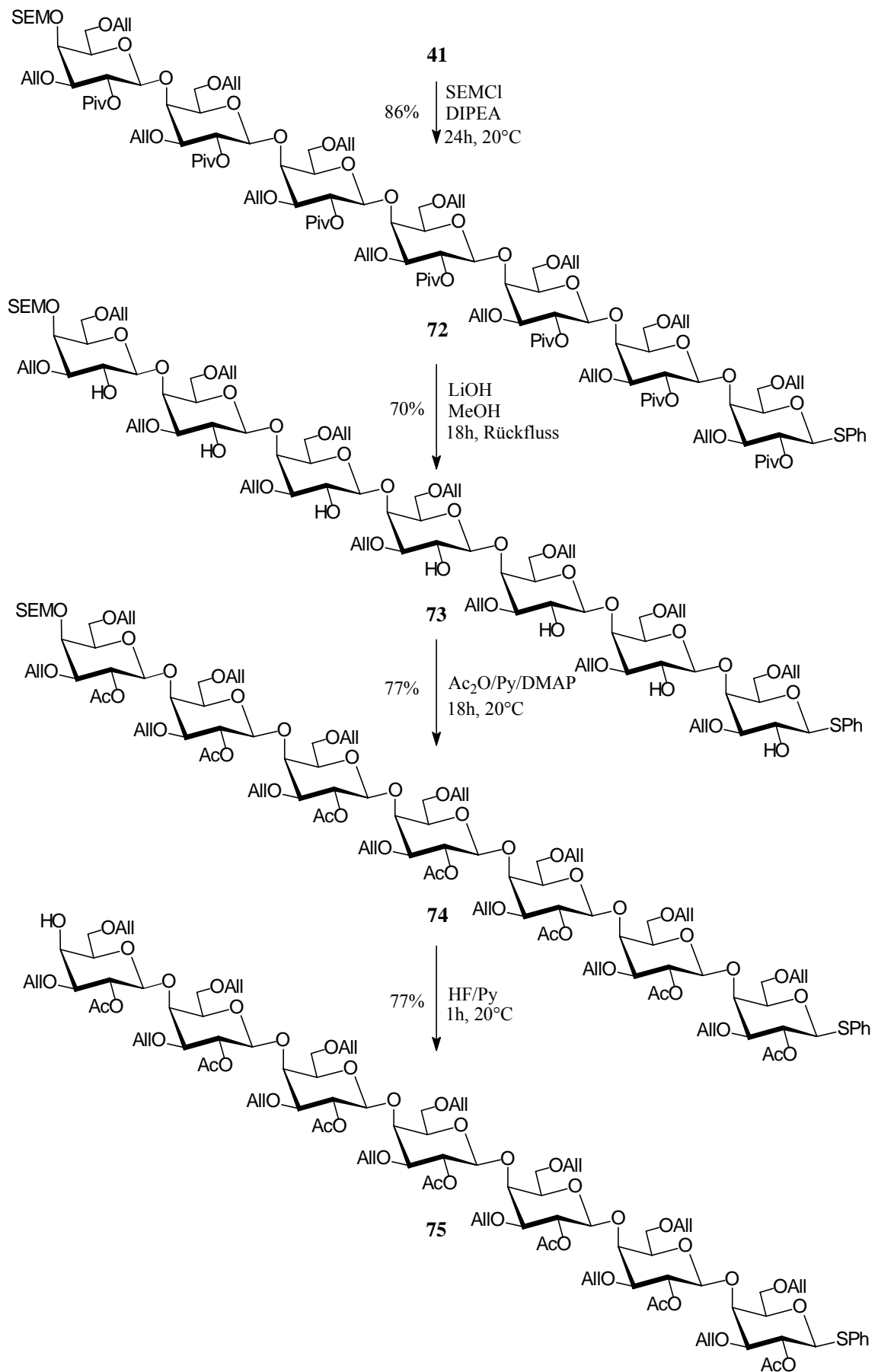
Auch hier erwies sich die ausgearbeitete Route mit isolierten Ausbeuten von durchweg über 80% für jede Einzelreaktion als ausgesprochen effektiv.

Als Herausforderung galt nun die Anwendung dieser Sequenz auf ein höheres Oligosaccharid zu übertragen und sollte auf der Stufe des Heptasaccharids durchgeführt werden.

### 1.3.2.5 Anwendung der Austauschsequenz auf das Heptasaccharid

Inwiefern die am Mono- und Disaccharid erfolgreich durchgespielte Reaktionskaskade auch auf ein Heptasaccharid anwendbar ist, sollte nun näher erörtert werden. Nach den Erfahrungen beim *p*-Methoxyphenyl-Disaccharid erschien es dabei sinnvoll und notwendig vom bereits donorsubstituierten Heptasaccharid **41** auszugehen, statt die Donorfunktion erst nachträglich ins Molekül einzuführen.

- (36) Die 2-(Trimethylsilyl)ethoxymethyl-Gruppe konnte auch im Heptasaccharid **41** mit SEMCl (1.2 Molequiv.) und Di-*iso*-propyl-ethylamin in 24 h bei Raumtemperatur
- (37) eingeführt werden und in sehr guter Ausbeute von 86% wurde aus der Reaktionsmischung **72** isoliert. Mit Lithiumhydroxid-Monohydrat (70 Molequiv.) in MeOH gelang dann unter Rückfluss in 18 h die Verseifung der sieben Pivaloyl-
- (38) Gruppen in 70proz. Ausbeute und die so erhaltene 2-OH-freie Verbindung **73** wurde
- (39) anschließend mit Acetanhydrid (21 Molequiv.), Pyridin und *N,N*-Dimethyl-4-aminopyridin in 18 h bei Raumtemperatur zu **74** (77%) acetyliert. Auch der letzte Schritt, die Abspaltung der 2-(Trimethylsilyl)ethoxymethyl-Gruppe mit HF/Pyridin-Komplex, gelang unter den oben beschriebenen Bedingungen. Erfreulicherweise war hier die Reaktion bereits nach 1 h abgeschlossen und führt nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung mit einer Ausbeute von 77% zu **75**.

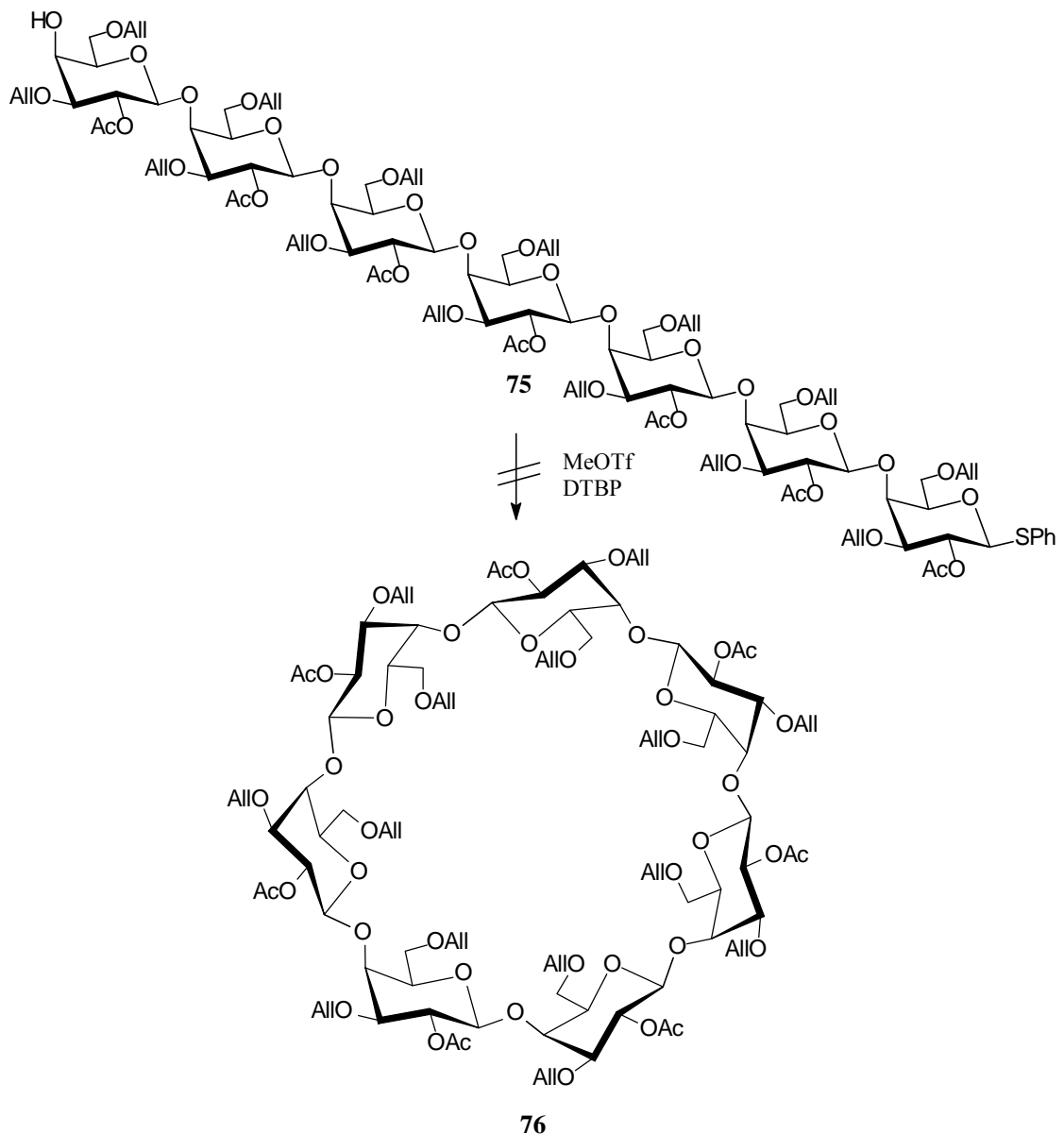


Insgesamt gesehen war die komplette Austauschsequenz am Heptasaccharid in kaum schlechteren Ausbeuten als beim Mono- und Disaccharid möglich. Mit **75** stand nun ein lineares Heptasaccharid zur Verfügung, das an einem Ende eine Donorfunktion (SPh) am entgegengesetzten eine freie 4-OH Gruppe trug und ansonsten mit ausschließlich schlanken Schutzgruppen (3,6-OAll; 2-OAc) ausgestattet war. Versuche, dieses Molekül zu einem cyclischen  $\beta(1\rightarrow4)$ -Galactan zu schließen, sollten im folgenden unternommen werden.

### 1.3.3 Cyclisierungsversuche am Heptasaccharid

In dem vorliegenden Heptasaccharid **75** waren nun die sterisch anspruchsvollen Pivaloyl-Gruppen gegen die kleinen Acetyl-Gruppen ausgetauscht und dieses erschien aus den vorhergehenden Überlegungen heraus (siehe Kap. 1.2) geradezu prädestiniert für eine Cyclisierung.

- (40) Bei hoher Verdünnung ( $c = 0.001$  mol/L) wurde **75** mit Methyltriflat (2 Molequiv.) in Gegenwart von 2,6-Di-*tert*-butyl-pyridin (2.5 Molequiv.) und frisch geglühtem Molekularsieb (4 Å) aktiviert. Nach 24 h war keinerlei Reaktionsfortschritt zu beobachten, erst bei höheren Konzentrationen (bis  $c = 0.1$  mol/L) wurden tieferlaufende Flecken im DC detektiert, die aber lediglich auf die Ausbildung längerer Oligomerketten hindeuteten (siehe Kap. 1.2). Auch hier konnte weder durch Modifikation der Temperatur (20-40 °C) noch durch Erhöhung der Menge an Methyltriflat (bis 8 Molequiv.) eine Cyclisierung induziert werden.



Unter den beschriebenen Bedingungen war eine Cyclisierung von **75** zu **76** also nicht durchführbar. Grundvoraussetzung für einen Ringschluss ist, dass sich "Kopf" und "Schwanz" der linearen Oligosaccharidkette räumlich nahe kommen. Ist dies der Fall, so kann eine intramolekulare Glycosylierungsreaktion nach erfolgreicher Aktivierung der Donorfunktion ablaufen. Bei höherer Methyltriflat-Konzentration ist eine Aktivierung des Donors sicherlich gewährleistet, was ja auch in der Ausbildung von tieferlaufenden Produkten zum Ausdruck kam. Das völlige Ausbleiben der Bildung einer cyclischen Komponente legt den Schluss nahe, dass die Konformation des linearen Galactans in Lösung die räumliche Nähe von Akzeptor- und Donor-Funktion nicht begünstigt.

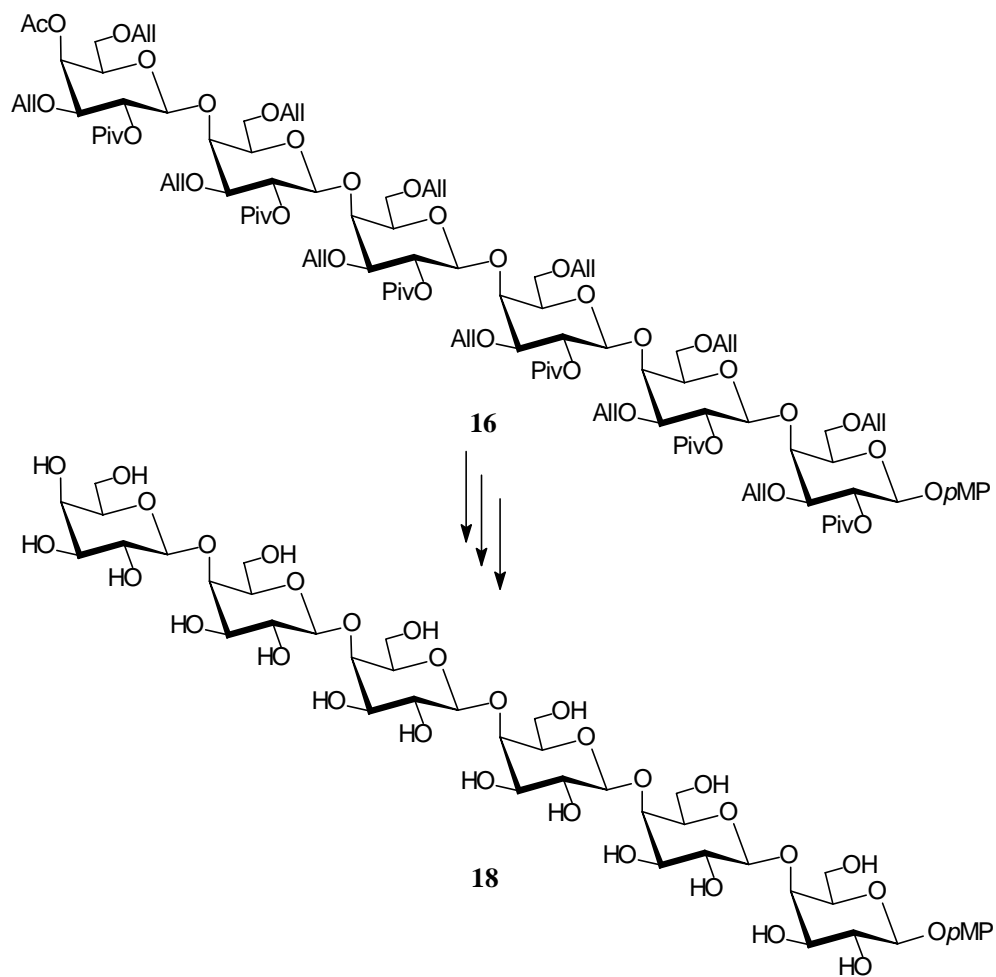
Und in der Tat bekräftigen jüngste, vorläufige Molekül-Dynamik-Studien an  $\beta(1\rightarrow4)$ -Galactan-Polymeren diese Befunde.<sup>[141]</sup> In mit Wasser gefüllten, periodisch

angeordneten, tetragonalen Zellen ist die Tendenz zur Ausbildung einer rechtshändigen Helix stark ausgeprägt, wobei der Abstand zwischen den Windungen ("Pitch") bei 15-17 Å liegt; im Einzelstrang der linkshändigen  $V_h$ -Amylose beträgt dieser Abstand lediglich 8-9 Å. Der berechnete große Windungsabstand in helikalen  $\beta(1\rightarrow4)$ -Galactooligosacchariden liefert eine anschauliche Erklärung für das Ausbleiben einer Cyclisierung. Nicht die raumerfüllenden Schutzgruppen oder etwa die geringe Reaktivität der Donor-Substituenten erscheinen vor diesem Hintergrund als Ursache für das Misslingen der Cyclisierung, sondern vielmehr liegt diese in der für diesen Zweck ungünstigen Konformation der  $\beta(1\rightarrow4)$ -Galactooligosaccharide selbst begründet. Durch den großen Windungsabstand sind Akzeptor- und Donorfunktion räumlich zu weit voneinander entfernt, als dass eine Cyclisierung eintreten könnte. Möglicherweise würde eine weitere Verlängerung der Kette deren Flexibilität so weit erhöhen, dass eine Annäherung beider Enden aneinander realisiert werden könnte und damit auch ein Ringschluss wahrscheinlich werden würde.

Die intramolekulare Glycosylierung der  $\beta(1\rightarrow4)$ -verknüpften Galactooligosaccharide bleibt also weiterhin eine Herausforderung für den präparativen organischen Chemiker.

#### 1.4 Zur Deblockierung der anomeren *p*-Methoxyphenyl-Gruppe an $\beta(1\rightarrow4)$ -Galactooligosacchariden

Die Probleme der Generierung OH-freier  $\beta(1\rightarrow4)$ -Galactooligosaccharide durch Deblockierungsreaktionen wurde bereits von Oberthür<sup>[69]</sup> hervorragend gelöst. So lassen sich nicht nur die Acetyl- und Pivaloyl-Gruppe durch Verseifung entfernen, sondern auch für die Eliminierung der Allyl-Ether sind geeignete Reaktionsbedingungen erarbeitet worden. Die einzige im Molekül verbleibende Schutzgruppe ist die anomere *p*-Methoxyphenyl-Gruppe.



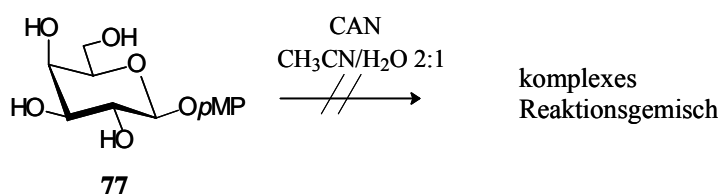
Die Abspaltung auch dieser Gruppe zur Generierung schutzgruppenfreier  $\beta(1\rightarrow4)$ -Galactooligosaccharide sollte nun im folgenden versucht werden.

### 1.4.1 Untersuchungen am Monosaccharid

Erste orientierende Beobachtungen zur Eliminierung der *p*-Methoxyphenyl-Gruppe wurden auf der Stufe des Monosaccharids durchgeführt.

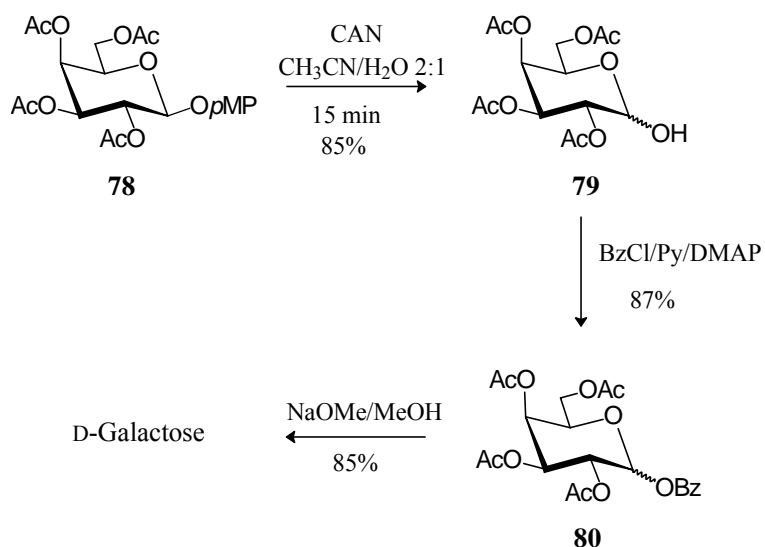
Bei den bisher beschriebenen Abspaltungen kamen oxidative Methoden zum Einsatz, wie beispielsweise die anodische Oxidation,<sup>[142]</sup> die erfolgreich an *p*-Methoxyphenyl- $\alpha$ -D-Glycosiden angewendet worden ist, und vor allem Cer(IV)-ammoniumnitrat (CAN),<sup>[138,143-145]</sup> das ein bewährtes Reagenz ist, um die *p*-Methoxyphenyl-Gruppe schnell und effektiv abzuspalten. Aus diesem Grund wurde letztere Methode zur Entfernung der *p*-Methoxyphenyl-Gruppe im Galactosid **77**<sup>[146]</sup> gewählt.

Die Freisetzung der anomeren Schutzgruppe am OH-freien *p*-Methoxyphenyl-Galactosid **77**<sup>[146]</sup> mit Cer(IV)-ammoniumnitrat gelang jedoch nicht, sondern die Reaktion führt laut DC-Kontrolle zu einer Vielzahl unterschiedlicher Produkte.



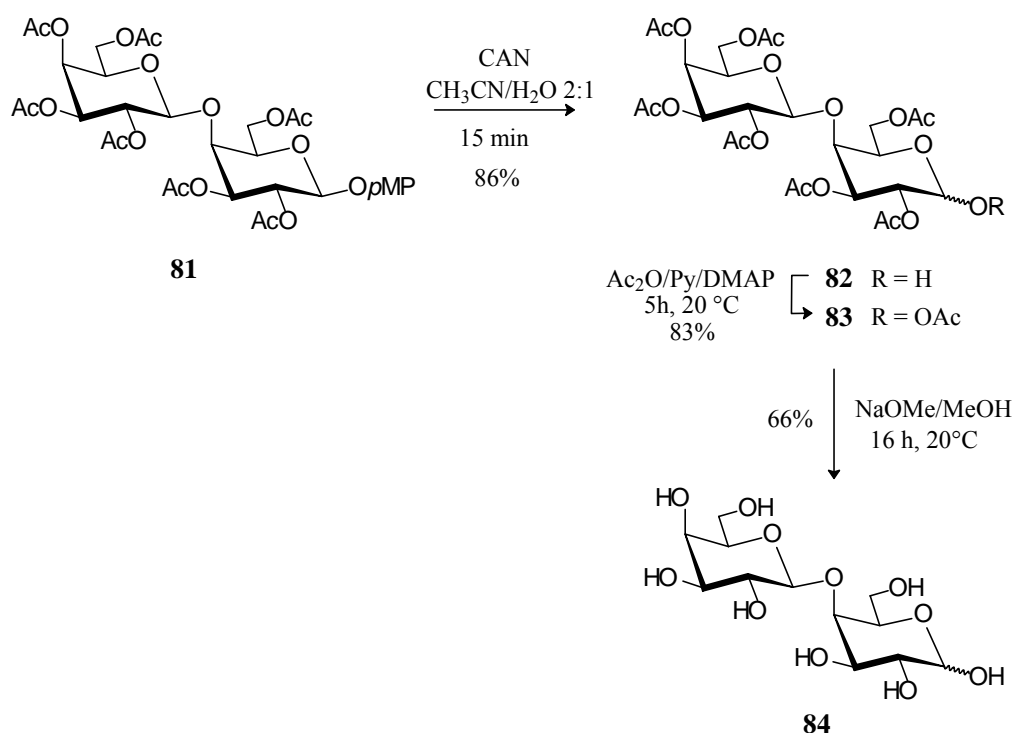
Deshalb wurde dann vom peracetylierten Galactosid **78**<sup>[146]</sup> ausgegangen, das anschließend durch Verseifung der Esterfunktionen zum vollständig entschützten Produkt führte.

- (41) Behandelte man **78**<sup>[146]</sup> mit Cer(IV)-ammoniumnitrat (4 Molequiv.) in einer 2:1 Mischung aus Acetonitril/Wasser, so war bereits nach 15 min kein Edukt mehr im DC nachweisbar. In 85proz. Ausbeute gelang man zu **79**,<sup>[147]</sup> einem 3:1  $\alpha/\beta$ -Gemisch, das selbst nach Säulenchromatographie immer noch deutlich farblich verunreinigt war und
- (42) deshalb mit Benzoylchlorid (2 Molequiv.), Pyridin und *N,N*-Dimethyl-4-aminopyridin in Dichlormethan benzyliert wurde. Nach 6 h bei Raumtemperatur war die Reaktion beendet und aus der Reaktionsmischung ließ sich ein 5:2  $\alpha/\beta$ -Gemisch von **80**<sup>[148]</sup> in
- (43) einer Ausbeute von 87% isolieren. Mit Natriummethoxid (20 Molproz.) konnten die Esterfunktionen abgespalten und in 84% D-Galactose erhalten werden.



#### 1.4.2 Übertragung der Reaktionsstufen auf das Disaccharid

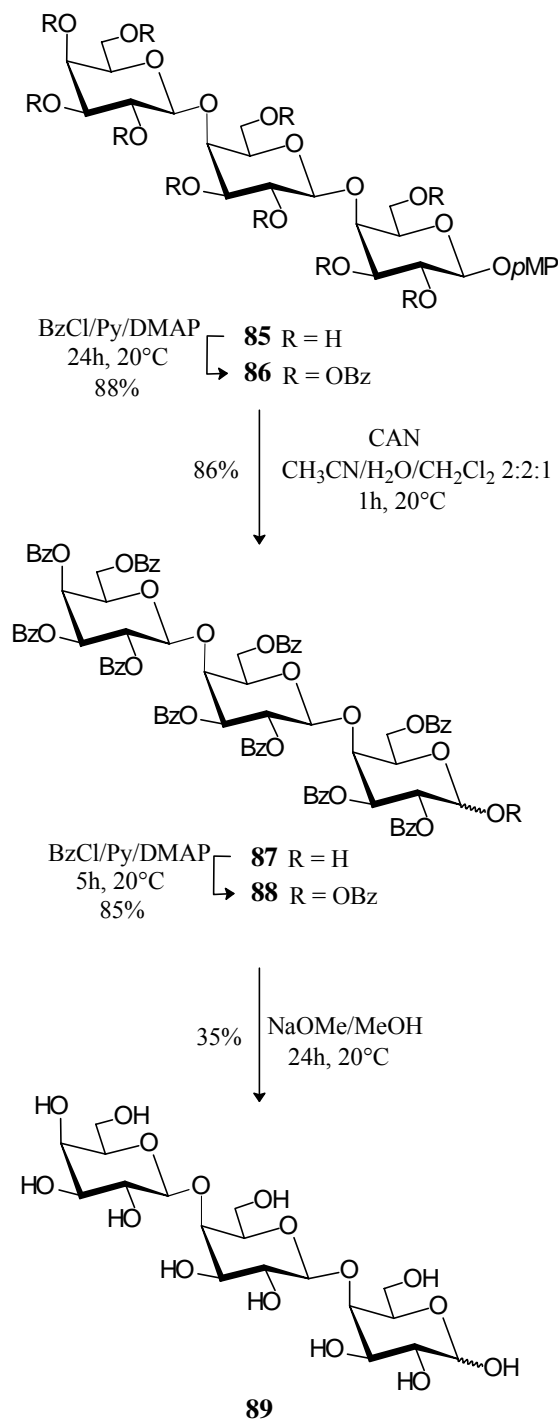
- (44) Auch am Disaccharid **81**<sup>[69]</sup> gelang die Abspaltung mit Cer(IV)-ammoniumnitrat (4 Molequiv.) in hervorragenden 86proz. Ausbeute. Auch hier wurde das erhaltene
- (45) Produkt **82** ( $\alpha/\beta$ -Gemisch 2:1) zunächst mit Essigsäureanhydrid (2 Molequiv.), Pyridin und *N,N*-Dimethyl-4-aminopyridin acetyliert, was in 83proz. Ausbeute zu einem 2:1  $\alpha/\beta$ -Gemisch (<sup>1</sup>H NMR) von **83**<sup>[149]</sup> führte, aus dem durch Kristallisation aus Ethanol das  $\alpha$ -Produkt **83 $\alpha$** <sup>[149]</sup> erhalten wurde.
- (46) Für die folgende Entschützung mit Natriummethoxid (10 Molproz.) in Methanol wurde das 2:3  $\alpha/\beta$ -Gemisch von **83**<sup>[149]</sup> eingesetzt und nach säulenchromatographischer Reinigung erhielt man Galactobiose **84**<sup>[149a,150]</sup> in 66proz. Ausbeute.



### 1.4.3 Entfernen der *p*-Methoxyphenyl-Gruppe am Trisaccharid

Auch am Trisaccharid konnte die *p*-Methoxyphenyl-Gruppe in vergleichbar guten (47) Ausbeuten eliminiert werden. Hier wurde in 88proz. Ausbeute aus **85**<sup>[69]</sup> mit Benzoylchlorid (100 Molequiv.), Pyridin und *N,N*-Dimethyl-4-aminopyridin zunächst (48) die perbenzoylierte Verbindung **86** generiert, die dann mit Cer(IV)-ammoniumnitrat (10 Molequiv.) in einer 2:2:1 Acetonitril/Wasser/Dichlormethan-Mischung umgesetzt wurde. Der Zusatz von Dichlormethan war notwendig, da sich das Edukt **86** nicht, oder nur geringfügig in Acetonitril/Wasser löste. Die Tatsache, dass die Reaktion dabei in einem Zweiphasengemisch ablief beeinflusste die Ausbeute an **87** (86%) keineswegs (49) negativ, lediglich die Reaktionszeit verlängerte sich auf 1 h. Zu Reinigungszwecken wurde die OH-Funktion an C-1<sub>a</sub> mit Benzoylchlorid (5 Molequiv.), Pyridin und *N,N*-Dimethyl-4-aminopyridin in Dichlormethan umgesetzt (5 h, Raumtemperatur) und (50) führte zu **88** als 3:1  $\alpha/\beta$ -Gemisch (<sup>1</sup>H NMR). Die Deblockierung aller Benzoate mit Natriummethoxid (50 Molproz.) in einem 1:3 Dichlormethan/Methanol-Lösungsmittelgemisch verlief in 24 h und zeigt im DC ein einheitliches Produkt. Umso überraschender war, dass nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel nicht nur Galactotriose **89**<sup>[150]</sup> (35%) isoliert werden konnte, sondern in etwa gleicher

Menge auch Galactobiose **84**<sup>[149a,150]</sup> (41%) erhalten wurde. Diese Tatsache deutete daraufhin, dass die sauren Bedingungen auf der Kieselgelsäule zur Spaltung der Galactotriose führten.



Die gewünschte Galactotriose **89**<sup>[150]</sup> wurde dabei als 1:2  $\alpha/\beta$ -Gemisch ( $^1\text{H}$  NMR) erhalten. Die physikalischen Daten von **84** und **89** und die  $^1\text{H}$  NMR-Daten stimmten gut mit denen für Galactobiose und -triose überein, die aus einem Soja-Arabinogalactan gewonnen werden konnten (Tab.2).<sup>[150]</sup>

Tab.3.  $^1\text{H}$  NMR-Daten (gemessen bei 300 K, 500MHz) der Galactobiose **84** und -triose **89** sowie deren Vergleich mit Literaturwerten.<sup>[150]</sup>

Verbindung	Einheit	1-H	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H
<b>84</b> <sup>[150]</sup>	$\beta$ -D-Galp-(1 $\rightarrow$ 4)	4.64	3.67	3.78	4.17	3.73	3.65-3.87
	4)- $\alpha$ -D-Galp	5.27	3.88	3.95	4.23	4.13	3.72, 3.81
	4)- $\beta$ -D-Galp	4.61	3.57	3.75	4.17	3.65-3.87	3.65-3.87
<b>84</b>	$\beta$ -D-Galp-(1 $\rightarrow$ 4)	4.60	3.61	3.67	3.92	3.69	3.72-3.87
	4)- $\alpha$ -D-Galp	5.27	3.89	3.96	4.23	4.13	3.70, 3.72-3.87
	4)- $\beta$ -D-Galp	4.62	3.58	3.72-3.87	4.18	3.72-3.87	3.72-3.87
<b>89</b> <sup>[150]</sup>	$\beta$ -D-Galp-(1 $\rightarrow$ 4)	4.60	3.59	3.67	3.91	3.77	3.65-3.87
	4)- $\beta$ -D-Galp-(1 $\rightarrow$ 4)	4.64	3.67	3.78	4.17	3.73	3.65-3.87
	4)- $\alpha$ -D-Galp	5.27	3.88	3.95	4.23	4.13	3.72-3.81
	4)- $\beta$ -D-Galp	4.61	3.57	3.75	4.17	3.65-3.87	3.65-3.87
<b>89</b>	$\beta$ -D-Galp-(1 $\rightarrow$ 4)	4.60	3.61	3.68	3.92	3.66-3.88	3.66-3.88
	4)- $\beta$ -D-Galp-(1 $\rightarrow$ 4)	4.63	3.68	3.79	4.18	3.66-3.88	3.66-3.88
	4)- $\alpha$ -D-Galp	5.28	3.91	3.96	4.23	4.13	3.73, 3.82
	4)- $\beta$ -D-Galp	4.62	3.57	3.75	4.17	3.66-3.88	3.66-3.88

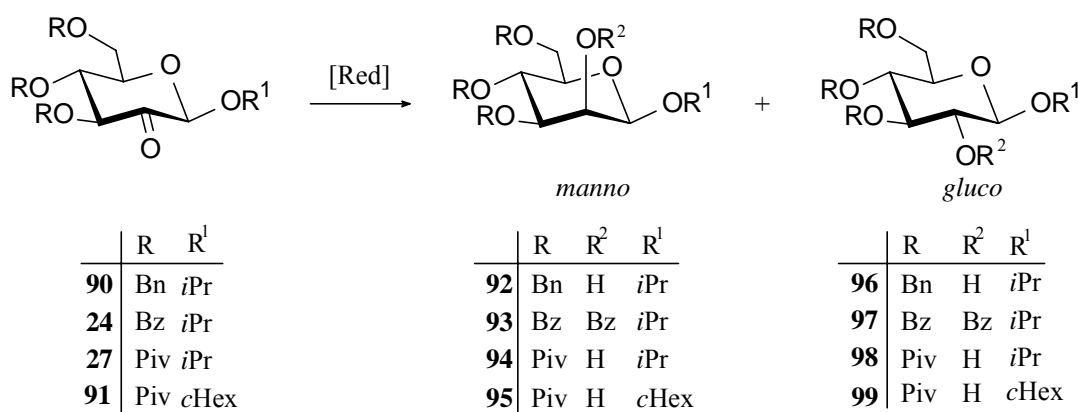
Die Ergebnisse der Cer(IV)-ammoniumnitrat-Reaktionen zeigen, dass dieses Reagenz hervorragend zur Abspaltung der anomeren *p*-Methoxyphenyl-Gruppe an  $\beta$ (1 $\rightarrow$ 4)-Galactooligosacchariden geeignet ist. Nach anschließender Verseifung der Estergruppierungen sind die vollständig deblockierten Verbindungen zugänglich.

Als einzige Schwierigkeit trat bei der säulenchromatographischen Reinigung beim Trisaccharid das Aufbrechen von glycosidischen Bindungen auf, was auf die sauren Bedingungen der Kieselgelsäule zurückgeführt wurde. Dies sollte durch Verwendung einer anderen stationären Phase für die Säulentrennung, z.B. Sephadex, behoben werden können.

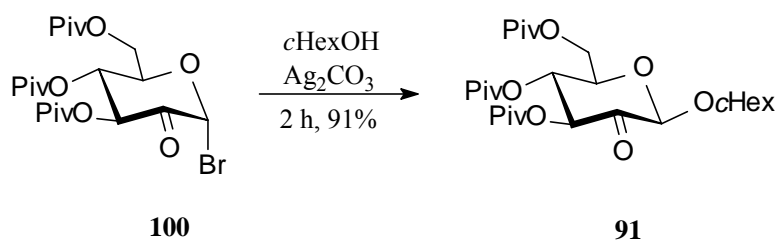
## 2. Zur *manno*-selektiven Hydridreduktion acylierter $\beta$ -D-Glycosid-2-ulosen

Der Forderung nach hohen *manno*-Selektivitäten bei der Natriumborhydrid( $\text{NaBH}_4$ )-Reduktion von  $\beta$ -D-Glycosid-2-ulosen im Zuge des *Ulosylbromid-Approaches*<sup>[92-96]</sup> konnten bisher nur 3-*O*-alkylsubstituierte 2-Uloside gerecht werden. Im Falle von 3-*O*-Acyl-Substituenten führten die meisten Reduktionen zu *manno*/*gluco*-Gemischen von 1:1 bis 7:1, wobei sich die Reaktionsbedingungen bezüglich des Lösungsmittels, der Reaktionszeit und -temperatur zum Teil erheblich voneinander unterschieden.

Auf der Suche nach Reaktionsbedingungen und Reduktionsmitteln, mit deren Hilfe auch diese 2-Uloside *manno*-selektiv reduziert werden könnten, wurden exemplarisch das benzylierte Ulosid **90**,<sup>[96]</sup> sowie die 3-*O*-Benzoyl- bzw. 3-*O*-Pivaloyl-uloside **24**,<sup>[96]</sup> **27**<sup>[96]</sup> und **91** systematisch unterschiedlichen, insbesondere sterisch anspruchsvollen Borhydriden ausgesetzt:



- (51) Hierbei wurde das erstmals dargestellte Ulosid **91** durch Glycosidierung des Ulosylbromids **100**<sup>[95]</sup> mit Cyclohexanol in Gegenwart des unlöslichen Promotors Silbercarbonat in 91proz. Ausbeute erhalten. Es konnte ohne weitere Reinigung in den folgenden Reduktionen eingesetzt werden.



## 2.1 Borhydrid-Reduktionen

Die bisher beschriebenen Natriumborhydrid-Reduktionen der 2-Uloside **90**,<sup>[96]</sup> **24**<sup>[96]</sup> and **27**<sup>[96]</sup> unterscheiden sich bezüglich der Reaktionsführung zum Teil erheblich, sodass es erforderlich war, diese Reduktionen unter identischen Bedingungen (Tab.4) durchzuführen unter Einbezug des Cyclohexyl-ulosids **91**: Natriumborhydrid (4 Molequiv.), Dichlormethan/Methanol 1:1, 20 min, 20 °C. Hierbei wurde nach der Reduktion von **24** eine Benzoylierung mit Benzoylchlorid/Pyridin angeschlossen, da es ansonsten aufgrund von Benzoylgruppenwanderung zu komplexen Produktgemischen kam.<sup>[130]</sup>

- (52a) Unter diesen Bedingungen konnte bei der Reduktion von **90**<sup>[96]</sup> nach Aufarbeitung und Chromatographie ausschließlich das *manno*-Isomere **92**<sup>[96]</sup> in 81proz. Ausbeute isoliert werden. Die Bildung des entsprechenden  $\beta$ -Glucosids **96** wurde, wie erwartet, weder im (53a) DC, noch durch <sup>1</sup>H NMR Untersuchung beobachtet. Stattdessen erhielt man aber bei der (54a) Umsetzung der Uloside **24**,<sup>[96]</sup> **27**<sup>[96]</sup> und **91** mit Natriumborhydrid *manno/gluco*- (55a) Gemische von **93** und **97** (3:1, 79%),<sup>[128]</sup> **94** und **98** (5:1, 71%)<sup>[131]</sup> sowie **95** und **99**<sup>[151]</sup> (4:1, 76%), wobei diese Ergebnisse trotz der Verwendung eines anderen Lösungsmittelgemisches den bereits bekannten Beobachtungen entsprachen.

- Das protische Co-Solvens Methanol ist notwendig, um die Natriumborhydrid-Reduktion in homogener Phase durchführen zu können. Die Verwendung von Tetrabutylammonium-borhydrid (Bu<sub>4</sub>NBH<sub>4</sub>) in THF<sup>[152]</sup> hingegen macht es möglich, (53b) auf dieses Co-Solvens zu verzichten und erlaubt es, die Borhydrid-Reduktion unter (54b) aprotischen Bedingungen durchzuführen. Behandelte man **24**,<sup>[96]</sup> **27**<sup>[96]</sup> und **91** mit (55b) Tetrabutylammonium-borhydrid (2 Molequiv.) in Tetrahydrofuran bei 20 °C, so wurde in allen drei Fällen bereits nach 1 Minute ein vollständiger Umsatz des eingesetzten Edukts beobachtet (DC-Kontrolle). Es entstand aber auch ein nicht unerheblicher Teil an tieferlaufenden Nebenprodukten, was sich verglichen mit der Natriumborhydrid-Reduktion, in den niedrigeren Ausbeuten (54-61%) widerspiegelte. Auch bei dieser Reaktion erhielt man *manno/gluco*-Gemische von 2:1 (**93/97**)<sup>[128]</sup>, 6:1 (**94/98**)<sup>[131]</sup> sowie 5:1 für (**95/99**).<sup>[151]</sup>

Tab.4. Reaktionsbedingungen und Ausbeute der Natriumborhydrid- bzw. Tetrabutylammoniumborhydrid-Reduktion der Uloside **90**, **24**, **27** und **91**.

		Reduktions- mittel	Lösungsmittel	Temp. [° C]	Zeit [min]	<i>manno/gluco</i> Verhältnis	Ausbeute (isol. Produkt) [%]
(52a)		NaBH <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /MeOH	20	2 h	50:1	93 ( <b>92</b> ) <sup>[96]</sup>
		NaBH <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /MeOH	20	20	50:1	81 ( <b>92</b> )
(53a)		NaBH <sub>4</sub>	Dioxan/Wasser	0→20	16 h	5:1	70 ( <b>93+97</b> ) <sup>[128]</sup>
		NaBH <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /MeOH	20	20	3:1	79 ( <b>93+97</b> )
(53b)		Bu <sub>4</sub> NBH <sub>4</sub>	THF	20	1	2:1	61 ( <b>93+97</b> )
(54a)		NaBH <sub>4</sub>	Dioxan/Wasser	0	30	5:1	65 ( <b>94+98</b> ) <sup>[131]</sup>
		NaBH <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /MeOH	20	20	5:1	71 ( <b>94+98</b> )
(54b)		Bu <sub>4</sub> NBH <sub>4</sub>	THF	20	1	6:1	57 ( <b>94+98</b> )
(55a)		NaBH <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /MeOH	20	20	4:1	76 ( <b>95+99</b> )
(55b)		Bu <sub>4</sub> NBH <sub>4</sub>	THF	20	1	5:1	54 ( <b>95+99</b> )

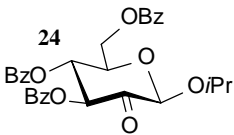
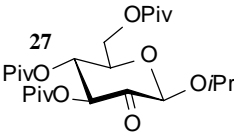
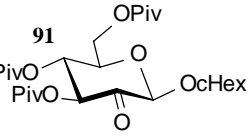
Diese Experimente lieferten lediglich den Hinweis, dass Variation der Reaktionsbedingungen, insbesondere des Lösungsmittels und des Gegenions zum Borhydrid (Na<sup>+</sup> oder Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>), den generellen Verlauf der Reaktion, der hauptsächlich von der Natur des 3-*O*-Substituenten abzuhängen scheint, nicht, oder nicht wesentlich, beeinflusst.

Erhöhte *manno*-Selektivitäten im Vergleich zur Borhydrid-Reduktion erzielte Kerékgyártó et al.,<sup>[153]</sup> wenn die Tetrabutylammoniumborhydrid-Reduktion in Gegenwart von Acetoxymethylsulfoniumacetat in Tetrahydrofuran durchgeführt wurde. Die Ursache dieser Selektivitätssteigerung ist bisher jedoch noch ungeklärt und wird weiter untersucht. Bei 2-Ulosiden mit 3-*O*-Allyl- bzw. Benzyl-Gruppen führte diese Methode zu verbesserten *manno/gluco*-Verhältnissen. Ihre Anwendung auf die Reduktion 3-*O*-acylierter Uloside blieb bislang jedoch aus und sollte im folgenden auf die Uloside **24**,<sup>[96]</sup> **27**<sup>[96]</sup> und **91** übertragen werden.

Acetoxymethylsulfoniumacetat wurde, wie beschrieben,<sup>[153]</sup> aus DMSO und Acetanhydrid hergestellt und als Co-Solvens zusammen mit Tetrahydrofuran im (53c) Verhältnis 1:1 verwendet. Die Reduktion von **24**<sup>[96]</sup> mit Tetrabutylammonium-borhydrid (2 Molequiv.) in diesem Lösungsmittelgemisch gelang innerhalb 1 Minute (DC-Kontrolle) und führte in 72proz. Ausbeute zu einem 10:1-Gemisch von **93** und **97** (54c) (Tab.5). Noch höhere Selektivitäten zugunsten des Mannosids wurden bei der (55c) Reduktion des pivaloylierten 2-Ulosids **27**<sup>[96]</sup> erzielt: in 74proz. Ausbeute wurde ein 16:1-Gemisch von **94** und **98** erhalten. Auch im Falle von **91** konnte die *manno*-Selektivität auf 8:1 (75%, **95** und **99**) gesteigert werden.

Der Zusatz von Acetoxymethylsulfoniumacetat zur Tetrabutylammonium-borhydrid-Reduktion ermöglichte also eine merkliche *manno*-Selektivitätssteigerung auch für 2-Uloside mit 3-*O*-Acyl Schutzgruppen. Ein spezifischer Verlauf hin zur Bildung des reinen  $\beta$ -D-Mannosids konnte jedoch nicht erreicht werden.

Tab.5. Reaktionsbedingungen und Ausbeute der Tetrabutylammonium-borhydrid-Reduktion der Uloside **24**, **27** und **91** in Gegenwart von Acetoxymethylsulfoniumacetat.

		Reduktions- mittel	Lösungsmittel	Temp. [° C]	Zeit [min]	<i>manno</i> / <i>gluco</i> Verhältnis	Ausbeute (isol. Produkt) [%]
(53c)		Bu <sub>4</sub> NBH <sub>4</sub>	THF/Ac <sub>2</sub> O/ DMSO	20	1	10:1	72 ( <b>93+97</b> )
(54c)		Bu <sub>4</sub> NBH <sub>4</sub>	THF/Ac <sub>2</sub> O/ DMSO	20	1	16:1	74 ( <b>94+98</b> )
(55c)		Bu <sub>4</sub> NBH <sub>4</sub>	THF/Ac <sub>2</sub> O/ DMSO	20	1	8:1	75 ( <b>95+99</b> )

## 2.2 Reduktionen mit *in situ* generierten Mono- und Triacetoxy-borhydriden

Im Vergleich zu Natriumborhydrid haben sich acetoxy-substituierte Borhydride als weniger reaktive, aber regioselektivere Reduktionsmittel erwiesen, z.B. bei der Differenzierung von Aldehyden und Ketonen,<sup>[154]</sup> oder der Reduktion  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Carbonylverbindungen.<sup>[155]</sup> Ihr Einfluss auf die Stereoselektivität einer 2-Ulosid-Reduktion war allerdings nicht bekannt und sollte untersucht werden.

Dazu wurden Natriummonoacetoxy- und Natriumtriacetoxy-borhydrid<sup>[155]</sup> sowie die entsprechenden Tetrabutylammonium Analoga<sup>[154]</sup> *in situ* generiert, indem zu einer Suspension von Natriumborhydrid bzw. einer Lösung von Tetrabutylammonium-  
(54d- borhydrid in Tetrahydrofuran, die entsprechende Menge Essigsäure (1 oder 3  
54g) Molequiv.) zugesetzt wurde. Mit diesen Reduktionsmitteln erfolgte nun die Umsetzung  
(55d- der 2-Uloside **27**<sup>[96]</sup> und **95**. Bei der Verwendung von Monoacetoxy-borhydriden erhielt  
55g) man in 60-70proz. Ausbeute 6:1-Gemische von Mannosid **94**<sup>[131]</sup> und Glucosid **98**,<sup>[131]</sup>  
bzw. 5:1 und 6:1-Gemische für **95** und **99**,<sup>[151]</sup> wohingegen bei Umsetzung mit  
Triacetoxy-borhydriden nur 2:1 bis 3:1 Selektivitäten und niedrigere Ausbeuten erzielt  
wurden (Tab.5). Das Gegenion Natrium bzw. Tetrabutylammonium, schien dabei  
keinen Einfluss auf den Reaktionsverlauf zu haben.

Tab.6. Reaktionsbedingungen und Reaktionsverlauf der Reduktionen von **27** und **91** mit *in situ* generierten Mono- und Triacetoxy-borhydriden.

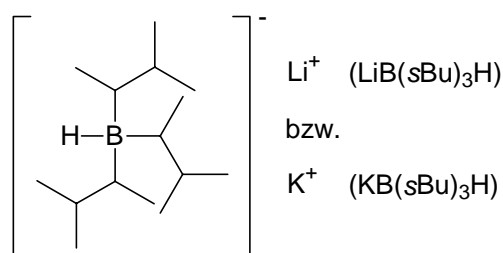
		Reduktions- mittel	Lösungs- -mittel	Temp. [° C]	Zeit [min]	<i>manno/gluco</i> Verhältnis	Ausbeute (isol. Produkt) [%]
(54d)		NaBH <sub>3</sub> OAc	THF	20	1	6:1	70 ( <b>94+98</b> )
(54e)		NaBH(OAc) <sub>3</sub>	THF	20	30	2:1	65 ( <b>94+98</b> )
(54f)		Bu <sub>4</sub> NBH <sub>3</sub> OAc	THF	20	1	6:1	61 ( <b>94+98</b> )
(54g)		Bu <sub>4</sub> NBH(OAc) <sub>3</sub>	THF	20	1	3:1	64 ( <b>94+98</b> )
(55d)		NaBH <sub>3</sub> OAc	THF	20	1	5:1	68 ( <b>95+99</b> )
(55e)		NaBH(OAc) <sub>3</sub>	THF	20	30	3:1	71 ( <b>95+99</b> )
(55f)		Bu <sub>4</sub> NBH <sub>3</sub> OAc	THF	20	1	6:1	63 ( <b>95+99</b> )
(55g)		Bu <sub>4</sub> NBH(OAc) <sub>3</sub>	THF	20	1	2:1	65 ( <b>95+99</b> )

Generell wird davon ausgegangen, dass die Reaktivität von Acetoxy-borhydriden mit zunehmender Anzahl elektronenziehender Liganden am zentralen Boratom abnimmt.<sup>[155]</sup>

Die beobachteten Ergebnisse zeigen also, dass eine geringere Reaktivität des Reduktionsmittels keineswegs einen positiven Einfluss auf das *manno/gluco*-Verhältnis des gebildeten Produktes hat. Im Gegenteil, die Selektivität verringerte sich bei Verwendung der am wenigsten reaktiven Triacetoxy-borhydride sogar auf 2:1 bis 3:1 im Vergleich zu 6:1 für Monoacetoxy-borhydride. Beide Reduktionsmittel liefern Ergebnisse, die hinter denen der Kerékgyártó-Methode zurückblieben.

### 2.3 Reduktionen mit sterisch anspruchsvollen Hydriddonoren: Kalium- bzw. Lithium-tri-*sec*-butyl-borhydrid

Ein alternatives Reduktionsmittel zu Natriumborhydrid stellen Kalium- oder Lithium-tri-*sec*-butyl-borhydrid ( $\text{KB}(\text{sBu})_3\text{H}$  bzw.  $\text{LB}(\text{sBu})_3\text{H}$ ) dar. Aufgrund dreier sperriger Alkylsubstituenten am zentralen Boratom wird eine Annäherung des Hydriddonors an das Reaktionszentrum, stärker als bei Natriumborhydrid, von sterischen Gegebenheiten gelenkt.



Lithium-tri-*sec*-butyl-borhydrid ist bisher zwar nur selten zur Reduktion von  $\beta$ -D-Glycosid-2-ulosen herangezogen worden,<sup>[112,156]</sup> hat aber in den beschriebenen Reaktionen mit hohen Selektivitäten zum  $\beta$ -D-Mannosid geführt: So lieferte die Reduktion von **101**<sup>[156]</sup> und **103**<sup>[112]</sup> ausschließlich die *manno*-Produkte **102** und **104**.



kann. Innerhalb einer Minute war die Reaktion vollständig abgeschlossen (im DC war kein Edukt mehr erkennbar) und führte im Falle von **90**<sup>[96]</sup> ausschließlich zum  $\beta$ -D-Mannosid **92**<sup>[96]</sup> (76 bzw. 74%). Aber auch aus den Ansätzen von **24**,<sup>[96]</sup> **27**<sup>[96]</sup> und **91** wurden ausnahmslos die *manno*-Produkte **93**,<sup>[128]</sup> **94**<sup>[131]</sup> und **95** jeweils in Ausbeuten von etwa 70% isoliert. Untersuchungen des nach der Aufarbeitung erhaltenen Rohprodukts mittels <sup>1</sup>H NMR ergab kein Indiz für die Bildung des *gluco*-Isomeren und auch im DC war dieses nicht zu beobachten.

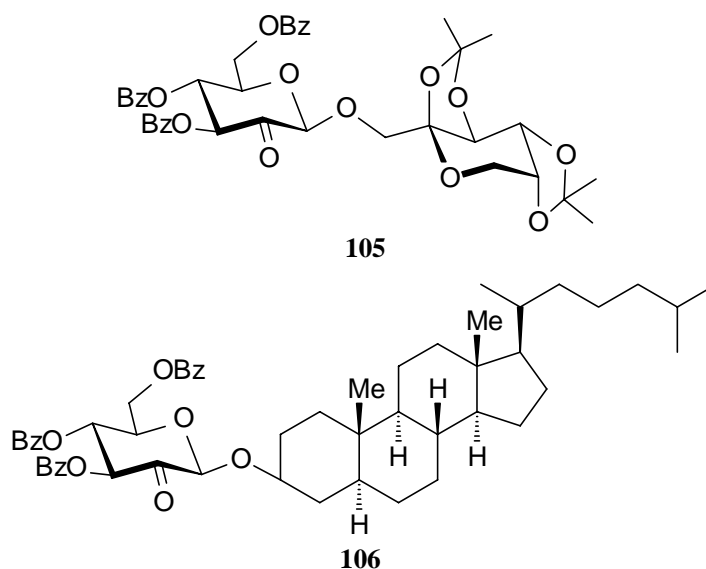
Tab.7. Reaktionsbedingungen und Reaktionsverlauf der Reduktionen von **90**, **24**, **27** und **91** mit Kalium- bzw. Lithium-tri-*sec*-butyl-borhydrid

		Reduktions- mittel	Lösungs- mittel	Temp. [° C]	Zeit [min]	<i>manno</i> / <i>gluco</i> Verhältnis	Ausbeute (isol. Produkt) [%]
(52b)		KB( <i>s</i> Bu) <sub>3</sub> H	THF	-78	1	50:1	76 ( <b>92</b> )
		LiB( <i>s</i> Bu) <sub>3</sub> H	THF	-78	1	50:1	74 ( <b>92</b> )
(53d)		KB( <i>s</i> Bu) <sub>3</sub> H	THF	-78	1	50:1	67 ( <b>93</b> )
		LiB( <i>s</i> Bu) <sub>3</sub> H	THF	-78	1	50:1	70 ( <b>93</b> )
(54h)		KB( <i>s</i> Bu) <sub>3</sub> H	THF	-78	1	50:1	69 ( <b>94</b> )
		LiB( <i>s</i> Bu) <sub>3</sub> H	THF	-78	1	50:1	66 ( <b>94</b> )
(55h)		KB( <i>s</i> Bu) <sub>3</sub> H	THF	-78	1	50:1	68 ( <b>95</b> )
		LiB( <i>s</i> Bu) <sub>3</sub> H	THF	-78	1	50:1	69 ( <b>95</b> )

Diese Beobachtungen bestätigen hervorragend die Erwartungen, die in die Reduktion mit Kalium- bzw. Lithium-tri-*sec*-butyl-borhydrid gesetzt wurden. Offensichtlich ist die sterische Hinderung durch den  $\beta$ -orientierten anomeren Substituenten und der zur gleichen Seite gerichteten 3-*O*-Schutzgruppe (unabhängig von ihrer Natur, Alkyl oder Acyl) so beträchtlich, dass in den hier genannten Fällen ausschließlich das *manno*-Isomer gebildet wird, während das Glucosid nicht, oder in nicht detektierbarer Menge, entsteht.

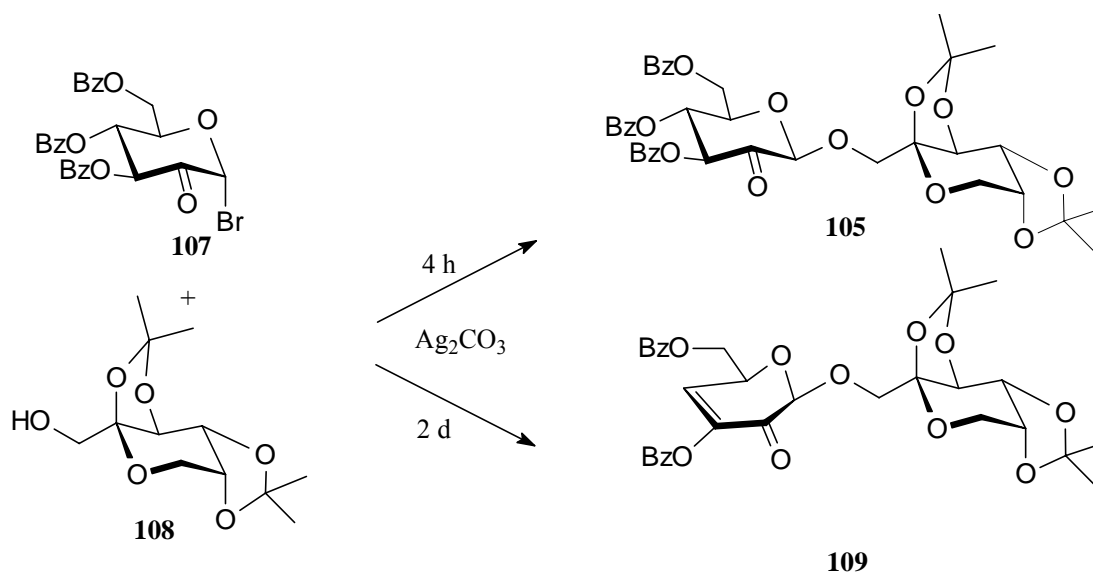
## 2.4 Reduktionen von 2-Ulosiden mit sterisch anspruchsvollem Aglycon

Die erfreulichen Ergebnisse der Reduktionen mit Kalium bzw. Lithium-tri-*sec*-butylborhydrid, die nun auch für 3-*O*-Acyl-2-uloside eine *manno*-spezifische Reduktion ermöglichen, animierten dazu, an 2-Ulosiden mit komplexeren anomeren Substituenten die Grenzen und Möglichkeiten dieser Methode auszuloten. Dazu wurden Reduktionen an dem Di-*O*-isopropyliden-fructosyl-2-ulosid **105** sowie dem Dihydrocholesteryl-2-ulosid **106**<sup>[157]</sup> untersucht.

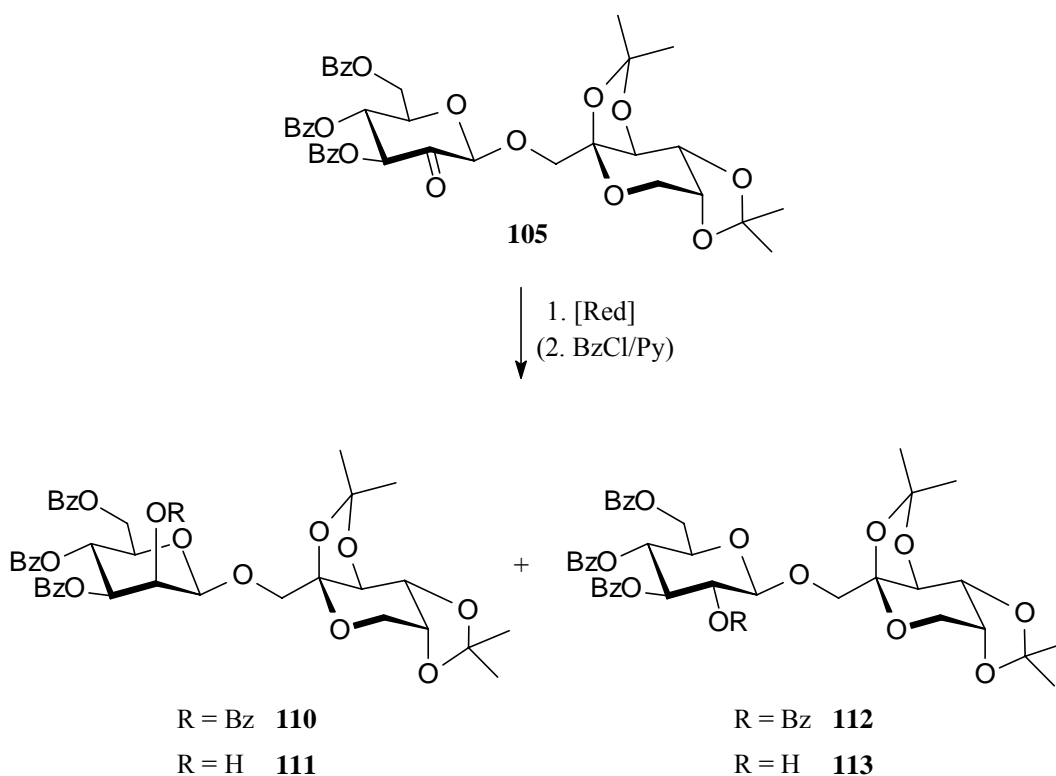


(56) Ulosid **105** konnte ausgehend von Ulosylbromid **107**<sup>[95]</sup> (1.5 Molequiv.) durch Umsetzung mit Di-*O*-isopropylidenfructose **108** (1 Molequiv.) in Gegenwart von Silbercarbonat (1.5 Molequiv.) dargestellt werden. Die Glycosylierung erfolgte dabei langsam und unvollständig, so dass nach 4 h Reaktionszeit eine Isolierung des Ulosid **105** nur zusammen mit den nichtumgesetzten Edukten gelang.

Versuchte man durch Verlängerung der Reaktionszeit bessere Umsätze bezüglich der Glycosylierung zu erzielen, so beobachtete man mit zunehmender Reaktionszeit das Auftreten eines höherlaufenden Produktflecks (DC), der sich langsam zum Hauptprodukt entwickelte. Gleichzeitig konnte eine weitere Abnahme der Di-*O*-isopropylidenfructose **108** nicht mehr beobachtet werden. Isolierte man nach 2 Tagen die neugebildete Verbindung durch Säulenchromatographie, so ließ sich diese als Enolon **109** (40%) identifizieren. Eine längere Reaktionszeit bewirkte also lediglich eine Folgereaktion des bereits gebildeten Ulosids **105**, welches unter den basischen Bedingungen zur Eliminierung von Benzoesäure neigte.



Die Borhydrid-Reduktionen (Natrium- und Tetrabutylammonium-borhydrid) wurden mit dem oben nach 4 Stunden erhaltenen Rohprodukt von **105** nach der gleichen Methode wie schon vorher an den anderen Glycosid-2-ulosen beschrieben, durchgeführt und anschließend, zwecks Vermeidung von Produktgemischen aufgrund von Benzoylgruppenwanderungen, sofort mit Benzoylchlorid/Pyridin umgesetzt. Neben geringen Mengen von benzylierter Di-*O*-isopropylidenfructose **108** wurden immer sowohl das (57a) *manno*- **110** als auch das *gluco*-Isomere **112** isoliert. Dabei wiesen die (57b) Natriumborhydrid-Reduktion (3:2) und auch die mit dem Tetrabutylammonium-analogon (2:1) geringe Selektivitäten zugunsten des Mannosids auf. Bei Verwendung des letzteren wurden geringere Ausbeuten erzielt, denn der Anteil an tieferlaufenden (57c) Produkten (DC) nahm im Vergleich zur Reduktion mit Natriumborhydrid zu. Die Anwesenheit von Dimethylsulfoxid/Acetanhydrid in der Reaktionsmischung der Tetrabutylammonium-borhydrid-Reduktion ließ hingegen auch hier wieder die Selektivität deutlich auf 10:1 ansteigen (Tab.8).

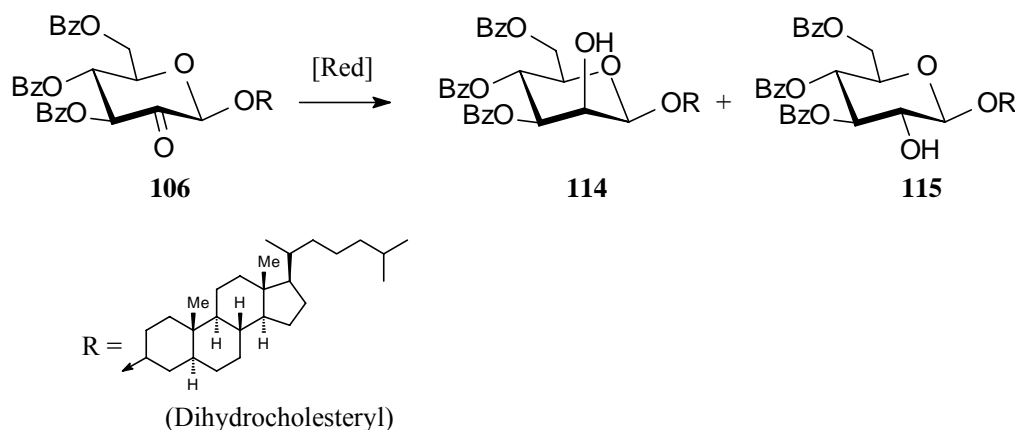


(57d) Setzte man nun dieses Rohprodukt von **105** mit Kalium- bzw. Lithium-tri-*sec*-butylborhydrid (1 Molequiv.) um, so konnte auch hier der hochselektive Verlauf der Reduktion mit diesen Hydridendonoren erneut bestätigt werden. Es ließ sich selbst ohne anschließende Benzoylierung ein einheitliches Produkt isolieren, welches als  $\beta$ -Mannosid **111** charakterisiert werden konnte, während das Glucosid **113** weder im DC noch im  $^1\text{H}$  NMR erkennbar war (Tab.8).

Tab.8. Reaktionsbedingungen und Ausbeuten für die Reduktion des Ulosids **105** mit unterschiedlichen Hydridendonoren.

	Reduktions- mittel	Lösungsmittel	Temp. [° C]	Zeit [min]	<i>manno/gluco</i> Verhältnis	Ausbeute (isol. Produkt) [%]	
(57a)	<b>105</b>	NaBH <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /MeOH	20	20	3:2	76 ( <b>110+112</b> )
(57b)		Bu <sub>4</sub> NBH <sub>4</sub>	THF	20	1	2:1	56 ( <b>110+112</b> )
(57c)		Bu <sub>4</sub> NBH <sub>4</sub>	THF/Ac <sub>2</sub> O/DMSO	20	1	10:1	72 ( <b>110+112</b> )
(57d)		KB( <i>s</i> Bu) <sub>3</sub> H	THF	-78	1	50:1	67 ( <b>111</b> )
		LiB( <i>s</i> Bu) <sub>3</sub> H	THF	-78	1	50:1	71 ( <b>111</b> )

(58a) Ähnliche Beobachtungen konnten auch bei der Reduktion des Dihydrocholesteryl-2-ulosids **106**<sup>[157]</sup> gemacht werden. Die schlichte Umsetzung mit Natriumborhydrid (4 Molequiv.) führte zu den beiden Glycosiden **114** und **115** (77%) mit einer 5:2 Präferenz zugunsten des Mannosids **114** (Tab.9).



(58b) Reduzierte man die Carbonylfunktion jedoch mit Kalium- bzw. Lithium-tri-*sec*-butylborhydrid (1 Molequiv.) so erhielt man ausschließlich das Mannosid **114** in etwa 70proz. Ausbeute (Tab.9).

Tab.9. Vergleich der Reaktionsbedingungen und Ausbeuten für die Reduktion des Ulosids **106** mit Natriumborhydrid und Kalium- bzw. Lithium-tri-*sec*-butylborhydrid.

		Reduktions- mittel	Lösungsmittel	Temp. [° C]	Zeit [min]	<i>manno/gluco</i> Verhältnis	Ausbeute (isol. Produkt) [%]
(58a)	<b>106</b>	NaBH <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /MeOH	20	20	5:2	77 ( <b>114+115</b> )
(58b)		KB( <i>s</i> Bu) <sub>3</sub> H	THF	-78	1	50:1	72 ( <b>114</b> )
		LiB( <i>s</i> Bu) <sub>3</sub> H	THF	-78	1	50:1	69 ( <b>114</b> )

Die Untersuchungen der Kalium- bzw. Lithium-tri-*sec*-butylborhydrid-Reduktion der Uloside **90**,<sup>[96]</sup> **24**,<sup>[96]</sup> **27**<sup>[96]</sup> und **91**, sowie **105** und **106**<sup>[157]</sup> stellten eindrucksvoll unter Beweis, dass eine hochselektive Überführung auch von 3-*O*-Acyl-substituierten 2-Ulosiden in die entsprechenden β-D-Mannoside möglich ist. Dazu konnte allerdings nicht mehr auf das preisgünstige Reduktionsmittel Natriumborhydrid zurückgegriffen

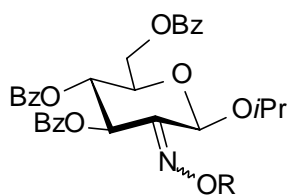
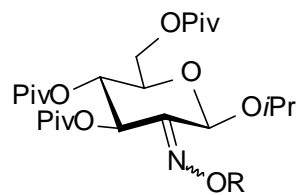
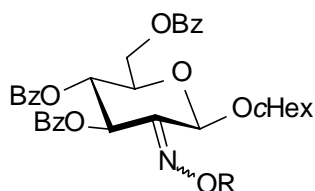
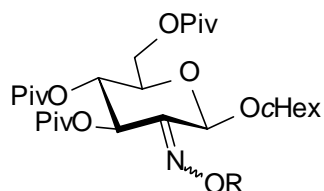
werden, sondern die sterisch gehinderten Hydridendonoren Kalium- bzw. Lithium-tri-*sec*-butylborhydrid waren notwendig, um spezifisch die *manno*-Produkte zu generieren. Dabei schien das Gegenion ( $K^+$  oder  $Li^+$ ) keine bemerkbare Rolle zu spielen, denn in beiden Fällen waren keine Unterschiede bezüglich des Reaktionsverlaufs und des damit verbundenen gebildeten Produkts zu erkennen. Beide führten ausschließlich und in nahezu identischen Ausbeuten von etwa 70% zu den gewünschten  $\beta$ -D-Mannosiden.

## 2.5 Untersuchungen zur Reduktion von Oximen und Benzoyloximen der $\beta$ -D-Glycosidulosen mit Kalium- bzw. Lithium-tri-*sec*-butylborhydrid

Neben den  $\beta$ -D-Mannosiden sind ihre 2-NAc-Derivate von besonderer Bedeutung, vor allem als integrale Bestandteile von bakteriellen Kapselpolysacchariden und Lipopolysacchariden.<sup>[72,85]</sup> Wertvolle Vorstufen solcher  $\beta$ -D-Mannosaminide sind 2-Benzoyloximino- $\beta$ -D-*arabino*-hexopyranoside, die auf zwei unterschiedlichen Wegen zugänglich sind: Entweder durch Glycosidierung von 2-Oximinoglycosyl Halogeniden<sup>[85]</sup> mit einer Alkoholkomponente, oder durch Oximierung von  $\beta$ -D-Glycosid-2-ulosen mit anschließender Benzoylierung.<sup>[126,130,131]</sup> Ihre *manno*-selektive Reduktion sowie anschließende Acetylierung führt dann zu den gewünschten  $\beta$ -D-Mannosaminiden, wobei sich der Boran-Tetrahydrofuran-Komplex für diese Aufgabe als bestens geeignet herausgestellt hat.<sup>[85,130,131]</sup>

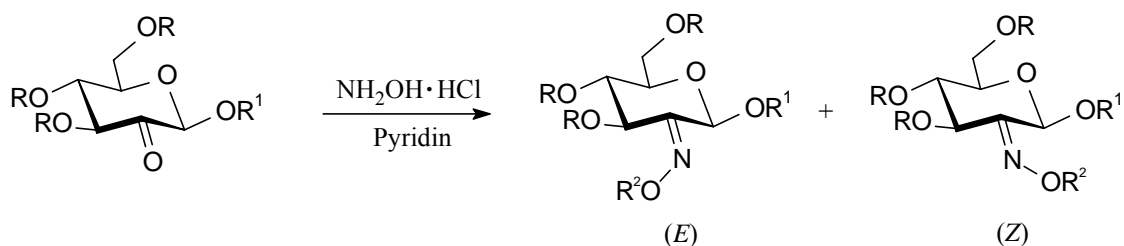
Aufgrund des erfreulichen Abschneidens von Kalium- bzw. Lithium-tri-*sec*-butylborhydrid bei der Reduktion von 2-Ulosiden, sollte deren Brauchbarkeit für die Generierung von  $\beta$ -D-Mannosaminiden aus 2-Oximino- und 2-Benzoyloximino-Verbindungen untersucht werden.

Sowohl die Oxime **116**,<sup>[130]</sup> **118**,<sup>[131]</sup> **120**, und **122** als auch deren benzoylierte Analoga **117**,<sup>[130]</sup> **119**,<sup>[130]</sup> **121**,<sup>[158]</sup> und **123** sollten mit diesen sterisch anspruchsvollen Hydridendonoren umgesetzt werden.

**116** R = H**117** R = Bz**118** R = H**119** R = Bz**120** R = H**121** R = Bz**122** R = H**123** R = Bz

- Die Oxime **116**<sup>[130]</sup> und **118**,<sup>[131]</sup> sowie ihre benzoylierten Analoga **117**<sup>[130]</sup> und **119**<sup>[131]</sup> wurden dabei nach den literaturbekannten Verfahren durch Umsetzung der 2-Uloside **24**<sup>[96]</sup> und **27**<sup>[96]</sup> mit Hydroxylamin-Hydrochlorid generiert und anschließend benzoyliert. In gleicher Weise konnten auch die Oxime **120** und **122** dargestellt (59) werden. Durch Umsetzung mit Hydroxylamin-Hydrochlorid (2 Molequiv.) in einer (60) Pyridin/Methanol 1:1 Mischung der 2-Uloside **25** und **91** erhielt man nach 24 Stunden beide (*E/Z*)-Isomere (Verhältnis 1:1 für **120**, 2:1 für **122**) in Ausbeuten von etwa 70%.
- (61) Ihre Benzoylierung mit Benzoylchlorid/Pyridin führte in 24 Stunden zu **121**<sup>[158]</sup> (89%) (62) und **123** (93%), beide als (*E/Z*)-Gemische in Verhältnissen 1:1 bzw. 2:1.

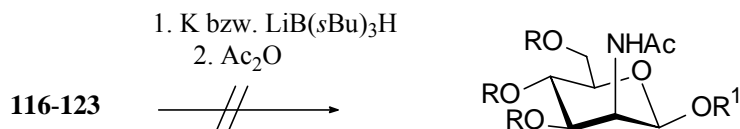
Die Einteilung in *E*- und *Z*-Isomere bezieht sich hierbei auf die Orientierung der OH- bzw. der OBz-Gruppe relativ zum anomeren Substituenten.



	R	R <sup>1</sup>
<b>24</b>	Bz	<i>i</i> Pr
<b>27</b>	Piv	<i>i</i> Pr
<b>25</b>	Bz	<i>c</i> Hex
<b>91</b>	Piv	<i>c</i> Hex

	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	<i>E/Z</i> -Verhältnis	
BzCl/Py → <i>(E/Z)</i> - <b>116</b>	Bz	<i>i</i> Pr	H	2:1	[130]
BzCl/Py → <i>(E/Z)</i> - <b>117</b>	Bz	<i>i</i> Pr	Bz	2:1	[130]
BzCl/Py → <i>(E/Z)</i> - <b>118</b>	Piv	<i>i</i> Pr	H	5:1	[131]
BzCl/Py → <i>(E/Z)</i> - <b>119</b>	Piv	<i>i</i> Pr	Bz	7.5:1	[131]
BzCl/Py → <i>(E/Z)</i> - <b>120</b>	Bz	<i>c</i> Hex	H	1:1	
BzCl/Py → <i>(E/Z)</i> - <b>121</b>	Bz	<i>c</i> Hex	Bz	1:1	[158]
BzCl/Py → <i>(E/Z)</i> - <b>122</b>	Piv	<i>c</i> Hex	H	2:1	
BzCl/Py → <i>(E/Z)</i> - <b>123</b>	Piv	<i>c</i> Hex	Bz	2:1	

- (63) Die Reduktion, sowohl der Oxime als auch der Benzoyloximino-Verbindungen, wurde
- (64) nun zunächst unter den Bedingungen, die auch bei der Umsetzung der 2-Uloside mit Kalium- bzw. Lithium-tri-*sec*-butylborhydrid zur Anwendung kamen (1 Molequiv., -78°C, 1 min) durchgeführt, wobei nun allerdings kein nennenswerter Umsatz des jeweiligen Eduktes erkennbar war. Aus diesem Grund wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt und für einige Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Dabei ließ sich mittels DC-Kontrolle mit zunehmender Reaktionszeit die Intensivierung vieler unterschiedlicher Produktflecken beobachten, so dass auf eine Aufarbeitung oder gar Acetylierung dieses komplexen Reaktionsgemisches verzichtet wurde.



Führte man die Reduktion mit höheren Anteilen an Kalium- bzw. Lithium-tri-*sec*-butylborhydrid durch (bis 5 Molequiv), so war keine Verbesserung des beschriebenen Reaktionsverlaufs zu erkennen.

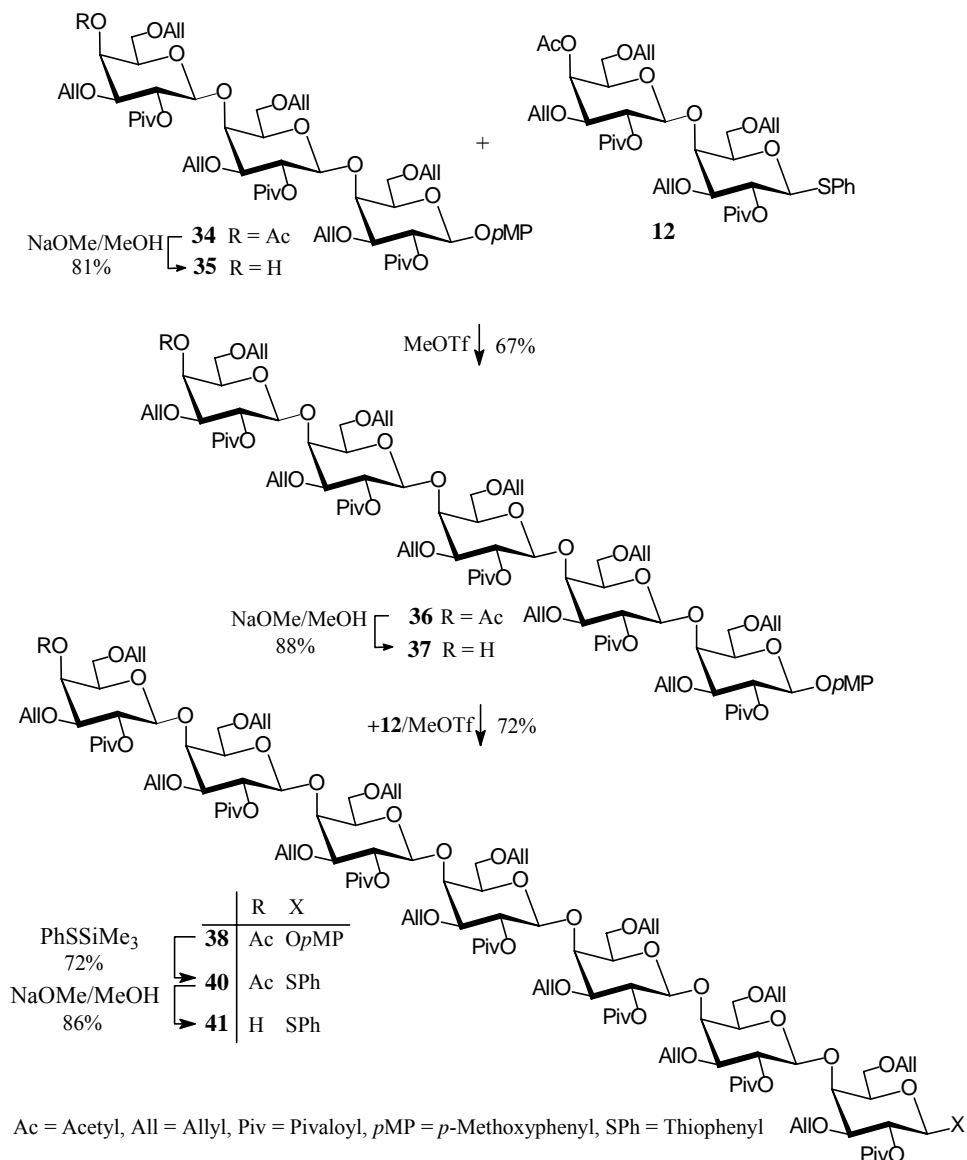
---

Obwohl Kalium- bzw. Lithium-tri-*sec*-butyl-borhydrid hervorragend geeignet war, um 2-Uloside *manno*-spezifisch zu reduzieren, sind die Bemühungen, diese Methode auf die Reduktion der entsprechenden Oxime und Benzoyloximino-Derivate auszudehnen, gescheitert. Unter den beschriebenen Bedingungen wurde ein komplexes Produktgemisch erhalten, von dem nicht ausgeschlossen werden kann, dass es auch das gewünschte Produkt beinhaltet. Dessen Isolation wäre jedoch aufwendig gewesen und hätte aufgrund der großen Vielzahl an gebildeten Produkten nur geringe Ausbeuten des  $\beta$ -D-Mannosamidins geliefert, was diese Reduktionsmethode als nicht praktikable Alternative zur Boran-Tetrahydrofuran-Reduktion erscheinen ließ.

### 3 Zusammenfassung

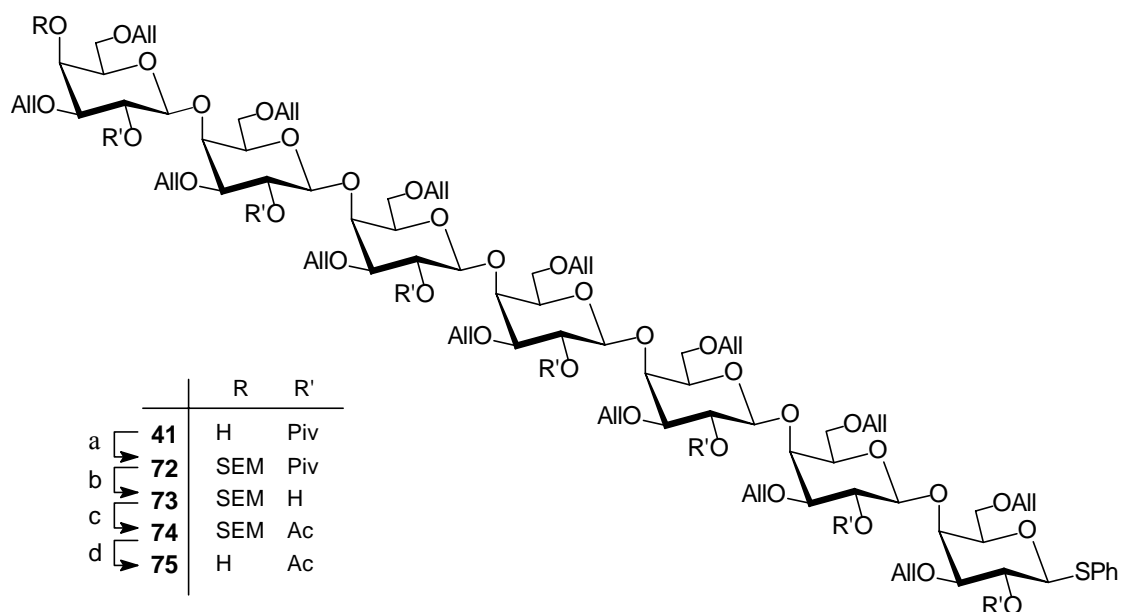
Hauptteil dieser Arbeit beinhaltet den gezielten Aufbau höherer  $\beta(1\rightarrow4)$ -verknüpfter Galactooligosaccharide, um durch deren Struktur Einblick in die räumliche Anordnung von  $\beta(1\rightarrow4)$ -Galactanen zu gewinnen, und so ein besseres Verständnis für den Aufbau der Pflanzenzellwand zu erhalten.

- Ausgehend von dem bekannten Trisaccharid **34** gelang es mir,  $\beta(1\rightarrow4)$ -Galactooligosaccharide mit ungeradzahlicher Monomeranzahl aufzubauen. Durch Methyltriflat(MeOTf)-induzierte Kopplung des Trisaccharid-Akzeptors **35** mit Disaccharid-Donor **12** konnte Galactopentaosid **36** generiert werden, welches nach Freisetzung der terminalen 4-OH-Funktion mit Natriummethoxid den Pentasaccharid-Akzeptor **37** lieferte. Dessen Glycosylierung mit Donor **12** führte in einer weiteren Kettenverlängerung zum Heptasaccharid **38**.



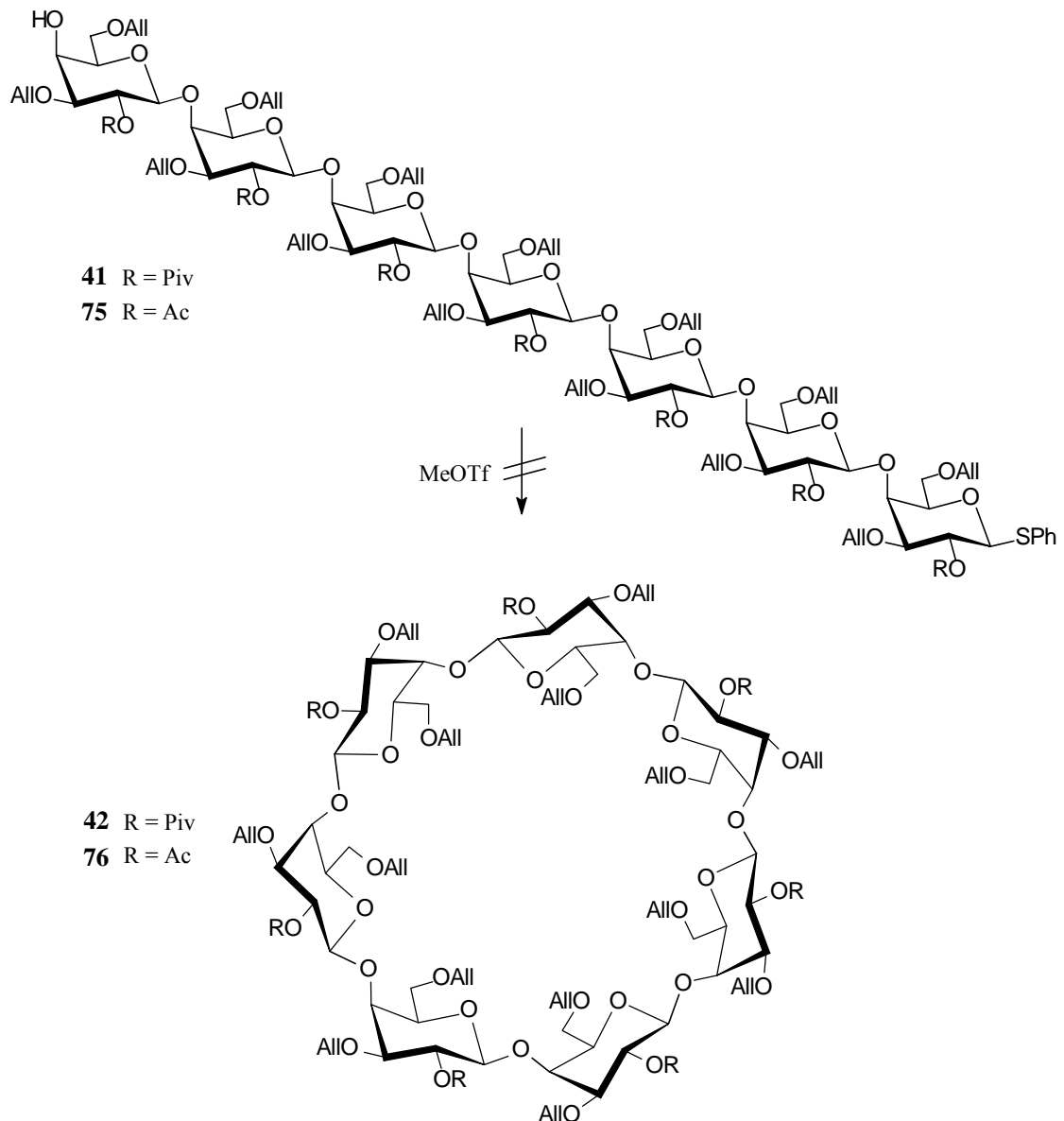
In zwei weiteren Stufen (**38**→**40**→**41**) ließ sich das Heptasaccharid in ein bifunktionelles Molekül mit Akzeptor- und Donor-Funktion an den entgegengesetzten Enden der linearen Kette überführen.

- Basierend auf intensiven Studien an Mono- und Disacchariden konnte ich auf der Stufe des Heptasaccharids die raumerfüllenden Pivaloyl-Gruppen in einer vierstufigen Austauschsequenz (**41**→**75**) gegen die sterisch weniger anspruchsvollen Acetyl-Reste ersetzen, und zwar durch (i) Einführung der temporären 2-(Trimethylsilyl)ethoxymethyl(SEM)-Blockierung (**41**→**72**), (ii) Verseifung der Pivaloate (→**73**), (iii) Acetylierung (→**74**) und (iv) Abspaltung der SEM-Gruppe (→**75**).

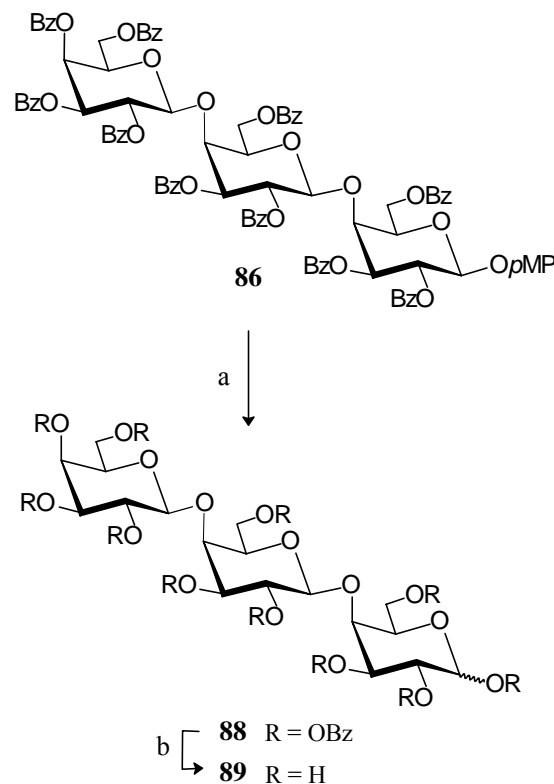


(a) SEMCl,  $i\text{Pr}_2\text{NEt}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ , 24 h, 86%. – (b) LiOH, MeOH, Rückfluss, 12 h, 70%. – (c)  $\text{Ac}_2\text{O}$ , DMAP, Pyridin,  $25^\circ\text{C}$ , 16 h, 77%. – (d) HF/Pyridin, THF,  $20^\circ\text{C}$ , 1 h, 77%. SEM =  $\text{Me}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2$ .

- Bemühungen zur intramolekularen Glycosylierung der Heptasaccharide **41** und **75** durch Methyltriflat-Aktivierung führten nicht zu den gewünschten cyclischen Heptameren. Auch durch Variation der Reaktionsbedingungen (Konzentration, Temperatur, Aktivatormenge) konnte kein Ringschluss induziert werden. Als möglicher Grund für das Misslingen der Cyclisierung kann die fehlende räumliche Nähe beider entgegengesetzten Enden vermutet werden, die aus einem für Cyclisierungen ungünstigen, großen Windungsabstand der  $\beta(1\rightarrow4)$ -Galactan-Helix resultiert.

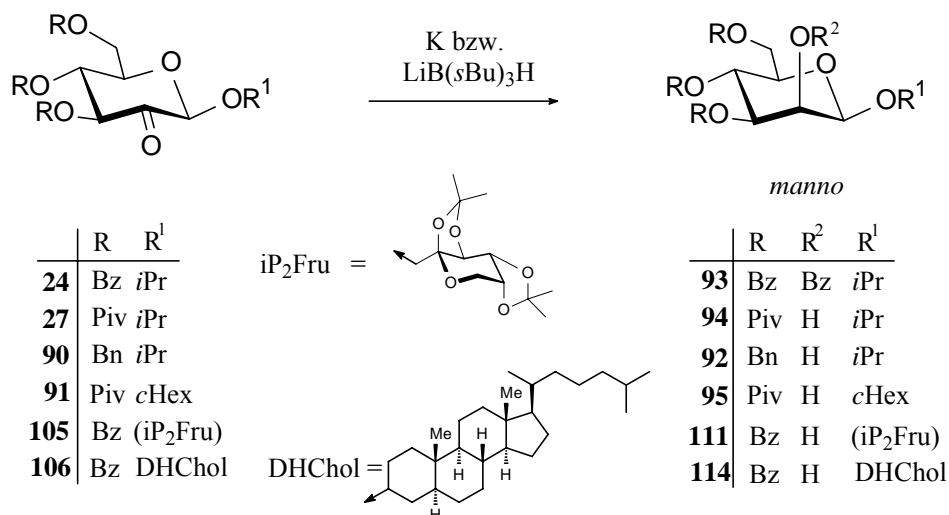


- Als Vergleichssubstanz zu aus natürlichen Quellen isolierten  $\beta(1\rightarrow4)$ -Galactanen sollten diese auf synthetischem Wege generiert werden. Galactotriose **89** konnte nach intensiven Untersuchungen auf der Mono- und Disaccharidstufe erfolgreich realisiert werden: mit Cer(IV)-ammoniumnitrat (CAN) gelang schnell und effizient die Abspaltung der anomeren *p*-Methoxyphenyl-Gruppe im Trisaccharid **86** und nach anschließender Verseifung der Benzoyl-Reste (**88** $\rightarrow$ **89**) wurde die OH-freie Galactotriose **89** erhalten.



(a) 1. CAN, CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 2:2:1, 20 °C, 1 h; 2. BzCl, DMAP, Pyridin, 20 °C, 5 h; 73% – (b) NaOMe, MeOH, 20 °C, 24 h, 35%.

In einem weiteren Teil der Arbeit wurde die *manno*-selektive Hydridreduktion von acylierten  $\beta$ -D-Glycosid-2-ulosen angestrebt. Unter Verwendung der sterisch anspruchsvollen Hydridendonoren Kalium- bzw. Lithium-tri-*sec*-butyl-borhydrid gelang mir dies hervorragend: angewandt auf die 2-Ulосide **24**, **27**, **90**, **91**, **105** und **106** führte die Reduktion ausschließlich zu den entsprechenden  $\beta$ -D-Mannosiden **92-95**, **111** und **114** in Ausbeuten im Bereich von 70%.



### III Experimenteller Teil

## Allgemeine Vorbemerkungen

Die **Schmelzpunkte** wurden mit einer elektrisch beheizten Schmelzpunktapparatur Bock-Monoskop VS oder einem Büchi SMP-20 Tauchgerät bestimmt und sind unkorrigiert.

Die **spezifischen** Drehwerte wurden mit einem Perkin-Elmer Polarimeter 241 bei einer Wellenlänge von 589 nm (Na-D-Linie) bei 20 °C bestimmt.

Die  **$^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektren** wurden mit den Spektrometern AC-300 oder WM-300 der Fa. Bruker bei 300 MHz bzw. 75.5 MHz sowie AVANCE 500 bei 500 MHz bzw. 125 MHz am Institut für Organische Chemie der TU Darmstadt aufgenommen. Die Messungen wurden bei 295 K durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm ( $\delta$ -Skala) mit Tetramethylsilan (TMS) bei Messungen in  $\text{CDCl}_3$  bzw. Natrium-2,2,3,3-tetradeutero-3-trimethylsilylpropionat (TSP,  $\delta_{\text{H,C}} = 0.00$ ) in  $\text{D}_2\text{O}$  als internem Standard angegeben.

Die Signalmultiplizitäten (s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, sept = Septett, m = Multiplett, br. = verbreitertes Signal als Präfix bzw. in Kombination mit Multiplizitäten), Intensitäten und strukturellen Zuordnungen sind in Klammern angegeben. Protonen und Kohlenstoffsignale der Galactose-Einheiten sind, mit dem reduzierenden Ende beginnend, alphabetisch gekennzeichnet, z.B. 1- $\text{H}_a$ , 1- $\text{H}_b$ ,...bis zu 1- $\text{H}_g$  für  $^1\text{H}$  NMR, C-1 $_a$ , C-1 $_b$ , etc. für  $^{13}\text{C}$  NMR Daten. Die Kopplungskonstanten sind in Hertz (Hz) angegeben und am Ende der  $^1\text{H}$  NMR-Daten aufgelistet, sofern eine Strukturzuordnung der Ringprotonen möglich war. Alle anderen Kopplungskonstanten sind in Verbindung mit dem jeweiligen Signal angegeben.

Die Auswertung der  $^1\text{H}$  NMR-Spektren erfolgte nach erster Ordnung. Die Signalzuordnung der  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektren gelang unter Verwendung von DEPT-,  $^1\text{H}/^1\text{H}$ - und  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -korrelierter Spektren sowie TOCSY-Messungen.

Die **Massenspektren** wurden mit den Spektrometern MAT 311 (Datensystem SS-100 MS) und MAT 212 der Fa. Varian oder Esquire LC der Fa. Bruker an der TU Darmstadt aufgenommen. Die Ionisierung erfolgte durch Felddesorption (FD) oder Elektrospray-

Ionisation (ESI); die Angaben der Masse/Ladungsverhältnisse (m/z) beziehen sich auf atomare Masseneinheiten.

Die **Elementaranalysen** wurden im mikroanalytischen Labor des Instituts für Organische Chemie der TU Darmstadt mit einem Perkin-Elmer 240 Elemental Analyser durchgeführt; bestimmt wurden die Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff. Alle Angaben sind Molprozent, die Molmassen besitzen die Dimension [g/mol].

**Dünnschichtchromatographische Untersuchungen** zur Kontrolle des Reaktionsverlaufes und der Reinheit der Produkte wurden mit Kieselgel 60 F<sub>254</sub>-Fertigplatten der Fa. Merck, Darmstadt, durchgeführt. Die Substanzflecken wurden hierbei durch Fluoreszenz der Substanzen im UV-Licht (254 nm) und/oder Besprühen mit 50proz. Schwefelsäure und Erhitzen auf 150 °C detektiert.

**Säulenchromatographische Reinigungen** sowie **Trennungen** wurden an Kieselgel 60 (Korngröße 0.063-0.200 mm) der Fa. Fluka durchgeführt. Angaben über die jeweiligen Elutionsmittel sind im Text vermerkt. Die Lösungsmittel wurden unter reduziertem Druck bei einer Badtemperatur von 40 °C entfernt.

Alle Reaktionen wurden unter einer inerten Atmosphäre durchgeführt, wobei absolutierte Lösungsmittel zum Einsatz kamen. In den Umsetzungen der *p*MP-Galactoside zu den entsprechenden Thioglycosiden wurde BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> der Fa. Fluka (purum; säurefrei) verwendet.

Mein Dank gilt Frau K. Jungk, Frau R. Lewerenz und Frau C. Rudolph sowie den Herren Dr. S. Braun, K. O. Runzheimer und Prof. Dr. J. J. Veith für die Durchführung der analytischen und spektroskopischen Messungen am Institut für Organische Chemie der TU Darmstadt.

- (1) *4-Methoxyphenyl-(3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)-(3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)-3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl-β-D-galactopyranosid (35)*:

Das Trisaccharid **34**<sup>[69]</sup> (3.52 g, 3.07 mmol) in MeOH (20 mL) wird mit NaOMe (1.23 mL, 0.61 mmol, 0.5 M in MeOH) versetzt und 20 h bei Raumtemp. gerührt. Man neutralisiert mit saurem Ionentauscher (Amberlite IR 120), filtriert und dampft i. Vak. zu einem Sirup ein. Dieser wird durch Chromatographie an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 4:1) gereinigt und ergibt **35** (2.75 g, 81%) als farblosen Sirup;  $R_f = 0.48$  in Toluol/Ethylacetat, 2:1;  $[\alpha]_D^{20} = -17.0$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ );

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.18, 1.25, 1.27$  (3 s, je 9 H, 3  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.10-2.40 (br, 1 H,  $4_c\text{-OH}$ ), 3.42-3.48 (m, 3 H,  $3_{a,b,c}\text{-H}$ ), 3.49-3.77 (m, 9 H,  $5_{a,b,c}\text{-H}$ ,  $6_{a,b,c}\text{-H}_2$ ), 3.74 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.92-4.21 (m, 12 H, 6  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 4.02 (m, 1 H,  $4_c\text{-H}$ ), 4.34 (d, 1 H,  $4_a\text{-H}$ ), 4.38 (bd, 1 H,  $4_b\text{-H}$ ), 4.74 (d, 1 H,  $1_a\text{-H}$ ), 4.96-5.09 (m, 4 H,  $1_{b,c}\text{-H}$ ,  $2_{b,c}\text{-H}$ ), 5.12-5.34 (m, 12 H, 6  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.29 (m, 1 H,  $2_a\text{-H}$ ), 5.76-5.98 (m, 6 H, 6  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 6.76, 6.92 (2 m, je 2 H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ),  $J_{1a,2a} = 7.9$ ,  $J_{3a,4a} = 2.6$ ,  $J_{3b,4b} = 2.1$  Hz.

$^{13}\text{C NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 27.4, 27.5, 27.6$  (3  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 38.9, 39.0, 39.1 (3  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 55.8 ( $\text{OCH}_3$ ), 66.7, 68.2, 68.6 ( $\text{C-4}_{a,b,c}$ ), 69.2, 69.8, 70.1 ( $\text{C-6}_{a,b,c}$ ), 70.6, 70.7, 71.1 ( $\text{C-2}_{a,b,c}$ ), 71.2, 71.2, 71.3, 72.7 (6  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 73.7, 74.2, 74.8 ( $\text{C-5}_{a,b,c}$ ), 79.1, 80.4, 80.6 ( $\text{C-3}_{a,b,c}$ ), 99.3, 99.7 ( $\text{C-1}_{b,c}$ ), 101.3 ( $\text{C-1}_a$ ), 114.5, 118.7, 151.9, 155.3 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 116.7, 117.0, 117.1, 117.2, 117.3, 118.0 (6  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 134.2, 134.6, 134.7, 135.1, 135.2 (6  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 176.7, 177.0, 177.5 (3  $\text{PivCO}$ ).

MS (ESI):  $m/z$  1125.8  $[(\text{M}+\text{Na})^+]$ . –  $\text{C}_{58}\text{H}_{86}\text{O}_{20}$  ( $\text{M} = 1103.31$ ): C 63.14, H 7.86, gef. C 62.88, H 7.99.

- (2) *4-Methoxyphenyl-(4-O-acetyl-3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)-[(3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)]<sub>3</sub>-3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl-β-D-galactopyranosid (36):*

Trisaccharidakzeptor **35** (1.29 g, 1.17 mmol), Disacchariddonor **12**<sup>[69]</sup> (1.88 g, 2.34 mmol) und DTBP (1.38 mL, 5.85 mmol) werden in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (25 mL) gelöst und mit frisch geglühtem Molekularsieb (4Å) 15 min gerührt. Nach Zugabe des Promotors MeOTf (512 μL, 4.68 mmol) wird die Reaktionsmischung 26 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (150 mL) verdünnt. Man wäscht mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (150 mL), extrahiert die NaHCO<sub>3</sub> – Phase mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (150 mL) und trocknet die vereinigten organischen Phasen mit MgSO<sub>4</sub>, filtriert und engt i. Vak. ein. Durch Chromatographie an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 6:1) wird der verbleibende Rückstand gereinigt und ergibt **36** (1.41 g, 67%) als farblosen Sirup; *R*<sub>f</sub> = 0.33 in Toluol/Ethylacetat, 4:1;  $[\alpha]_D^{20} = -7.4$  (*c* = 1.0, CHCl<sub>3</sub>).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.18, 1.22, 1.23, 1.24, 1.26 (5 s, 45 H, 5 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.11 (s, 3 H, COCH<sub>3</sub>), 3.37-3.72 (m, 20 H, 3<sub>a-e</sub>-H, 5<sub>a-e</sub>-H, 6<sub>a-e</sub>-H<sub>2</sub>), 3.74 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.83-4.20 (m, 20 H, 10 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 4.28 (bd, 2 H, 2 4-H), 4.33 (bd, 2 H, 2 4-H), 4.74 (d, 1 H, 1<sub>a</sub>-H), 4.87-5.03 (m, 8 H, 1<sub>b-e</sub>-H, 2<sub>b-e</sub>-H), 5.10-5.35 (m, 21 H, 10 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, 2<sub>a</sub>-H), 5.42 (d, 1 H, 4<sub>e</sub>-H), 5.71-5.99 (m, 10 H, 10 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 6.76, 6.93 (2 m, je 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), *J*<sub>1a,2a</sub> = 7.9, *J*<sub>3e,4e</sub> = 2.9 Hz.

<sup>13</sup>C NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 20.9 (COCH<sub>3</sub>), 27.4, 27.5, 27.6 (5 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 38.9 (5 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 55.8 (OCH<sub>3</sub>), 67.1 (C-4<sub>e</sub>), 68.5, 68.7 (C-4<sub>a-d</sub>), 68.6, 69.4, 70.1, 70.3, 70.5 (C-6<sub>a-e</sub>), 70.7, 70.8, 71.0 (C-2<sub>a-e</sub>) 71.1, 71.2, 71.3, 72.4, 72.5, 72.7 (10 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 73.9, 74.2, 74.5, 75.0, 77.3, 80.2, 80.4 (C-3<sub>a-e</sub>, C-5<sub>a-e</sub>), 99.7, 100.0 (C-1<sub>b-e</sub>), 101.3 (C-1<sub>a</sub>), 114.5, 118.7, 151.9, 155.3 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 116.7, 116.9, 117.0, 117.1, 117.2, 117.6 (10 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 134.4, 134.5, 134.7, 135.2, 135.3 (10 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 170.4 (AcCO), 176.7, 176.9, 177.3 (5 PivCO).

MS (ESI):  $m/z$  1821.3 [(M+Na)<sup>+</sup>]. – C<sub>94</sub>H<sub>140</sub>O<sub>33</sub> (M = 1798.12): C 62.79, H 7.85, gef. C 62.56, H 7.99.

- (3) *4-Methoxyphenyl-[(3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)]<sub>4</sub>-3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl-β-D-galactopyranosid (37)*:

Zu einer Lösung von Pentasaccharid **36** (1.17 g, 0.65 mmol) in MeOH (10 mL) wird NaOMe (263 μL, 0.13 mmol, 0.5 M in MeOH) gegeben und die Mischung 48 h bei Raumtemp. gerührt. Zum Neutralisieren benutzt man sauren Ionentauscher (Amberlite IR 120), der abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingengt wird. Die säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 4:1) liefert **37** (1.00 mg, 88%) als farblosen Sirup;  $R_f = 0.56$  in Toluol/Ethylacetat, 2:1;  $[\alpha]_D^{20} = -13.2$  ( $c = 1.0$ , CHCl<sub>3</sub>).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.18, 1.22, 1.23, 1.24, 1.27$  (5 s, 45 H, 5 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.10-2.40 (b, 1 H, 4<sub>e</sub>-OH), 3.37-3.78 (m, 20 H, 3<sub>a-e</sub>-H, 5<sub>a-e</sub>-H, 6<sub>a-e</sub>-H<sub>2</sub>), 3.74 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>) 3.89-4.21 (m, 20 H, 10 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 4.08 (m, 1 H, 4<sub>e</sub>-H), 4.28 (br.d, 2 H, 2 4-H), 4.33 (m, 2 H, 2 4-H), 4.74 (d, 1 H, 1<sub>a</sub>-H), 4.86-5.08 (m, 8 H, 1<sub>b-e</sub>-H, 2<sub>b-e</sub>-H), 5.09-5.34 (m, 20 H, 10 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.31 (m, 1 H, 2<sub>a</sub>-H), 5.75-5.97 (m, 10 H, 10 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 6.76, 6.93 (2 m, je 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>),  $J_{1a,2a} = 7.9$  Hz.

<sup>13</sup>C NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 27.2, 27.3, 27.4$  (5 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 38.7 (5 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 55.5 (OCH<sub>3</sub>), 66.3 (C-4<sub>e</sub>), 68.5 (C-4<sub>a-d</sub>), 68.8, 69.6, 69.9, 70.0, 70.3 (C-6<sub>a-e</sub>), 70.4, 70.8 (C-2<sub>a-e</sub>), 70.9, 71.1, 72.3, 72.4 (10 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 73.4, 73.9, 74.0, 74.2, 74.8 (C-5<sub>a-e</sub>), 78.9, 80.0, 80.1, 80.3 (C-3<sub>a-e</sub>), 99.3, 99.5, 99.6, 99.7 (C-1<sub>b-e</sub>), 101.1 (C-1<sub>a</sub>), 114.3, 118.4, 151.7, 155.0 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 116.5, 116.9, 117.0, 117.2, 117.9 (10 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 134.0, 134.5, 135.0 (10 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 176.6, 177.2 (5 PivCO).

MS (ESI):  $m/z$  1779.2 [(M+Na)<sup>+</sup>]. – C<sub>92</sub>H<sub>138</sub>O<sub>32</sub> (M = 1756.08): C 62.92, H 7.92, gef. C 62.65, H 8.05.

- (4) *4-Methoxyphenyl-(4-O-acetyl-3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)-[(3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)]<sub>5</sub>-3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl-β-D-galactopyranosid (38):*

Eine Lösung von Pentasaccharidakzeptor **37** (298 mg, 0.17 mmol), Galactobiosiddonor **12**<sup>[69]</sup> (274 mg, 0.34 mmol) und DTBP (205 μL, 0.87 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 mL) wird mit frisch geglühtem Molekularsieb (4Å) für 15 min gerührt. Der Promotor MeOTf (78 μL, 0.69 mmol) wird zugesetzt und die Reaktionsmischung 40 h bei Raumtemp. gerührt, mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL) verdünnt, mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (50 mL) gewaschen und die NaHCO<sub>3</sub> – Phase nochmal mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet (MgSO<sub>4</sub>), filtriert und i. Vak. eingedampft. Nach chromatographischer Trennung an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 10:1) lässt sich das Heptasaccharid **38** (300 mg, 72%) isolieren; *R<sub>f</sub>* = 0.52 in Toluol/Ethylacetat, 4:1;  $[\alpha]_D^{20} = -6.0$  (*c* = 1.0, CHCl<sub>3</sub>).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.17-1.25 (s, 63 H, 7 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.11 (s, 3 H, COCH<sub>3</sub>), 3.34-3.71 (m, 28 H, 3<sub>a-g</sub>-H, 5<sub>a-g</sub>-H, 6<sub>a-g</sub>-H<sub>2</sub>), 3.74 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.82-4.22 (m, 28 H, 14 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 4.23-4.35 (m, 6 H, 4<sub>a-f</sub>-H), 4.74 (d, 1 H, 1<sub>a</sub>-H), 4.82-5.04 (m, 12 H, 1<sub>b-g</sub>-H, 2<sub>b-g</sub>-H), 5.09-5.35 (m, 29 H, 14 CH=CH<sub>2</sub>, 2<sub>a</sub>-H), 5.42 (d, 1 H, 4<sub>g</sub>-H), 5.71-5.99 (m, 14 H, 14 CH=CH<sub>2</sub>), 6.75, 6.92 (2 m, je 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), *J*<sub>1a,2a</sub> = 7.9, *J*<sub>3g,4g</sub> = 3.1 Hz.

<sup>13</sup>C NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 20.8 (COCH<sub>3</sub>), 27.7, 27.4, 27.5 (7 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 38.8 (7 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 55.6 (OCH<sub>3</sub>), 67.0 (C-4<sub>g</sub>), 68.5, 68.9, 70.7, 70.8, 71.0, 73.9, 74.2, 74.5, 75.0, 77.3, 80.5 (C-2<sub>a-g</sub>, C-3<sub>a-g</sub>, C-5<sub>a-g</sub>, C-4<sub>a-f</sub>), 68.6, 69.5, 70.0, 70.3, 70.4, 70.5, 71.1, 71.2, 71.3, 71.4, 72.6, 72.7 (C-6<sub>a-g</sub>, 14 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 99.6, 99.9 (C-1<sub>b-g</sub>), 101.2 (C-1<sub>a</sub>), 114.4, 118.5, 151.8, 155.1 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 116.5, 116.9, 117.0, 117.4, 117.5 (14 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 134.4, 134.6, 135.1, (14 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 170.3 (AcCO), 176.5, 177.1 (7 PivCO).

MS (ESI): *m/z* 2473.7 [(M+Na)<sup>+</sup>]. – C<sub>128</sub>H<sub>192</sub>O<sub>45</sub> (M = 2450.90): C 62.73, H 7.90, gef. C 63.07, H 7.95.

- (5) *4-Methoxyphenyl-[(3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)]-6,3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl-1-thio-β-D-galactopyranosid (39)*:

Eine Lösung von Heptasaccharid **38** (700 mg, 0.29 mmol) und NaOMe (117 μL, 58 μmol, 0.5 M in MeOH) in MeOH (7 mL) wird 24 h bei Raumtemp. gerührt. Nach erneuter Zugabe von NaOMe (117 μL, 58 μmol, 0.5 M in MeOH) wird die Reaktion für weitere 16 h fortgesetzt, dann durch Zugabe von saurem Ionentauscher (Amberlite IR 120) neutralisiert, filtriert und i. Vak. eingedampft. Durch Chromatographie an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 4:1) erhält man das 4<sub>g</sub>-OH freie Galactoheptaosid **39** (566 mg, 81%) als farblosen amorphen Feststoff;  $R_f = 0.49$  in Toluol/Ethylacetat, 2:1;  $[\alpha]_D^{20} = -11.2$  ( $c = 1.0$ , CHCl<sub>3</sub>).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.18, 1.22, 1.23, 1.24, 1.27$  (5 s, 63 H, 7 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.10-2.60 (br, 1 H, 4<sub>g</sub>-OH), 3.35-3.71 (m, 28 H, 3<sub>a-g</sub>-H, 5<sub>a-g</sub>-H, 6<sub>a-g</sub>-H<sub>2</sub>), 3.74 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>) 3.89-4.22 (m, 29 H, 4<sub>g</sub>-H, 14 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 4.25, 4.30, 4.34 (3 br.s, 6 H, 4<sub>a-f</sub>-H), 4.74 (d, 1 H, 1<sub>a</sub>-H), 4.81-5.06 (m, 12 H, 1<sub>b-g</sub>-H, 2<sub>b-g</sub>-H), 5.09-5.34 (m, 29 H, 14 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, 2<sub>a</sub>-H), 5.75-5.98 (m, 14 H, 14 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 6.75, 6.92 (2 m, je 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>),  $J_{1a,2a} = 7.9$  Hz.

<sup>13</sup>C NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 27.3, 27.4, 27.5$  (7 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 38.8, 38.9 (7 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 55.6 (OCH<sub>3</sub>), 66.4 (C-4<sub>g</sub>), 68.4, 68.7 (C-4), 68.9, 69.6, 69.9, 70.1, 70.3, 70.4, 70.9, 71.0, 71.1, 71.2, 72.4, 72.5, 72.6 (C-6<sub>a-g</sub>, 14 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 70.5, 70.8 (C-2), 73.4, 73.9, 74.1, 74.3, 74.8, 75.3 (C-5<sub>a-g</sub>), 78.9, 80.1, 80.2, 80.3 (C-3<sub>a-g</sub>), 99.3, 99.5, 99.6, 99.8, 99.9 (C-1<sub>b-g</sub>), 101.1 (C-1<sub>a</sub>), 114.4, 118.5, 151.8, 155.1 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 116.5, 116.7, 116.8, 116.9, 117.0, 117.1, 117.8 (14 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 134.0, 134.5, 134.6, 134.9, 135.0 (14 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 176.5, 176.6, 176.8, 177.2 (7 PivCO).

MS (ESI):  $m/z$  2431.5 [(M+Na)<sup>+</sup>]. – C<sub>126</sub>H<sub>190</sub>O<sub>44</sub> (M = 2404.86): C 62.83, H 7.94, gef. C 62.62, H 8.04.

- (6) *Phenyl-(4-O-acetyl-3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl- $\beta$ -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)-[(3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl- $\beta$ -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)]<sub>5</sub>-3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl-1-thio- $\beta$ -D-galactopyranosid (40):*

Zu einer Lösung von **38** (2.46 g, 1.0 mmol) und PhSTMS (755  $\mu$ L, 4.0 mmol) in 1,2-Dichlorethan (30 mL) wird  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (89  $\mu$ L, 0.7 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung 4 h bei 60 °C gerührt. Dann wird mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (200 mL) verdünnt, mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung (250 mL) gewaschen und die  $\text{NaHCO}_3$  – Phase erneut mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (250 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ), filtriert und i. Vak. eingengt. Der so erhaltene Rückstand kann durch Chromatographie an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 6:1) gereinigt werden und führt zu **40** (1.76 g, 72%) in Form eines farblosen Sirups;  $R_f = 0.49$  in Toluol/Ethylacetat, 4:1;  $[\alpha]_D^{20} = -3.5$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.19, 1.20, 1.22, 1.24, 1.26$  (5 s, 63 H, 7  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.11 (s, 3 H,  $\text{COCH}_3$ ), 3.35-3.70 (m, 28 H,  $3_{a-g}\text{-H}$ ,  $5_{a-g}\text{-H}$ ,  $6_{a-g}\text{-H}_2$ ), 3.83-4.15 (m, 28 H, 14  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 4.25 (br.d, 1 H, 4-H), 4.28-4.35 (m, 5 H,  $4_{a-f}\text{-H}$ ), 4.61 (d, 1 H,  $1_a\text{-H}$ ), 4.82-5.02 (m, 12 H,  $1_{b-g}\text{-H}$ ,  $2_{b-g}\text{-H}$ ), 5.09-5.35 (m, 29 H, 14  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $2_a\text{-H}$ ), 5.42 (d, 1 H,  $4_g\text{-H}$ ), 5.71-5.99 (m, 14 H, 14  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 7.22, 7.45 (2 m, 3 H und 2 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $J_{1a,2a} = 9.9$ ,  $J_{3g,4g} = 3.4$  Hz.

$^{13}\text{C}$  NMR (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 20.9$  ( $\text{COCH}_3$ ), 27.3, 27.6 (7  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 38.9 (7  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 67.1 ( $\text{C-4}_g$ ), 68.1, 68.5, 69.0, 69.3, 70.8, 71.0, 71.1, 73.9, 74.2, 74.5, 74.6, 77.3, 78.8, 80.3, 80.4, 80.5, 81.3 ( $\text{C-2}_{a-g}$ ,  $\text{C-3}_{a-g}$ ,  $\text{C-5}_{a-g}$ ,  $\text{C-4}_{a-f}$ ), 68.6, 69.4, 70.0, 70.3, 70.4, 70.5, 71.2, 71.3, 71.4, 72.5, 72.7 ( $\text{C-6}_{a-g}$ , 14  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 87.3 ( $\text{C-1}_a$ ), 99.7, 100.1 ( $\text{C-1}_{b-g}$ ), 116.6, 117.0, 117.1, 117.6 (14  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 127.1, 129.0, 131.1 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 134.4, 134.5, 134.7, 135.3 (14  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 170.3 ( $\text{AcCO}$ ), 176.7, 177.4 (7  $\text{PivCO}$ ).

MS (ESI):  $m/z$  2459.4  $[(\text{M}+\text{Na})^+]$ . –  $\text{C}_{127}\text{H}_{190}\text{O}_{43}\text{S}$  ( $\text{M} = 2436.93$ ): C 62.59, H 7.86, gef. C 62.60, H 7.84.

- (7) *Phenyl-[(3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl- $\beta$ -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)]-6,3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl-1-thio- $\beta$ -D-galactopyranosid (41):*

Eine Lösung von **40** (1.71 g, 0.70 mmol) in MeOH (15 mL) wird mit NaOMe (420  $\mu$ L, 210  $\mu$ mol, 0.5 M in MeOH) versetzt und 24 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung mit saurem Ionentauscher (Amberlite IR 120) neutralisiert, filtriert und i. Vak. eingengt. Nach Chromatographie des erhaltenen Rückstands an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 3:1) wird **41** (1.43 g, 86%) als farbloser Sirup erhalten;  $R_f = 0.47$  in Toluol/Ethylacetat, 2:1;  $[\alpha]_D^{20} = -8.3$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.15, 1.20, 1.22, 1.24, 1.26, 1.27$  (6 s, 63 H, 7  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.20-2.50 (br, 1 H,  $4_g\text{-OH}$ ), 3.35-3.75 (m, 28 H,  $3_{a-g}\text{-H}$ ,  $5_{a-g}\text{-H}$ ,  $6_{a-g}\text{-H}_2$ ), 3.86-4.16 (m, 29 H,  $4_g\text{-H}$ , 14  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 4.23-4.35 (m, 6 H,  $4_{a-f}\text{-H}$ ), 4.61 (d, 1 H,  $1_a\text{-H}$ ), 4.81-5.09 (m, 13 H,  $1_{b-g}\text{-H}$ ,  $2_{a-g}\text{-H}$ ), 5.10-5.34 (m, 28 H, 14  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.75-5.97 (m, 14 H, 14  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 7.21, 7.45 (2 m, 3 H and 2 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $J_{1a,2a} = 10.0$  Hz.

$^{13}\text{C}$  NMR (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 27.3, 27.5, 27.6$  (7  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 38.9, 39.0 (7  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 66.6 ( $\text{C-}4_g$ ), 68.1, 68.6, 69.0, 69.3, 69.5 ( $\text{C-}4_{a-f}$ ), 69.1, 69.8, 70.1, 70.4, 70.5, 71.1, 71.2, 71.3, 71.5, 72.7 ( $\text{C-}6_{a-g}$ , 14  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 70.7, 71.1 ( $\text{C-}2_{a-g}$ ), 73.6, 74.2, 74.3, 74.5 ( $\text{C-}5_{a-g}$ ), 78.8, 79.1, 80.3, 80.5, 81.3 ( $\text{C-}3_{a-g}$ ), 99.5, 99.6, 100.0, 100.1 ( $\text{C-}1_{b-g}$ ), 116.6, 116.7, 116.9, 117.0, 117.1, 117.3, 118.0 (14  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 127.1, 129.0, 131.1 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 134.2, 134.7, 134.8, 135.1, 135.2 (14  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 176.6, 176.8, 177.3 (7 PivCO).

MS (ESI):  $m/z$  2417.2  $[(\text{M}+\text{Na})^+]$ . –  $\text{C}_{125}\text{H}_{188}\text{O}_{42}\text{S}$  ( $\text{M} = 2394.90$ ): C 62.69, H 7.91, gef. C 61.18, H 7.60.

- (8) *Versuche zur Cyclisierung von Phenyl-[(3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl- $\beta$ -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)-]<sub>6</sub>-3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl-1-thio- $\beta$ -D-galactopyranosid (41):*

Eine Lösung von **41** (50 mg, 0.021 mmol) und DTBP (12  $\mu$ L, 0.053 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (21 mL) wird mit frisch geglühtem Molekularsieb (4Å) für 15 min gerührt. Der Promotor MeOTf (4.6  $\mu$ L, 0.042 mmol) wird zugesetzt und die Reaktionsmischung 24 h bei Raumtemp. gerührt. Während dieser Zeit ist kein Reaktionsfortschritt feststellbar (DC), erst bei Vervierfachung der Menge an MeOTf auf 18.5  $\mu$ L (0.17 mmol) und DTBP (48  $\mu$ L, 0.212 mmol) ist ein Reaktionsfortschritt zu erkennen. Allerdings bilden sich ausschließlich tieflaufende Produkte, die auf die Bildung von längerkettigen Oligomeren hindeuten.

Wird die gleiche Reaktion in konzentrierteren Lösungen durchgeführt (in 2.1 ml, oder gar 210  $\mu$ L CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) so setzt in diesen Ansätzen eine Aktivierung bereits ohne weitere Aktivatorzugabe ein, wobei auch hier im DC tieferlaufende Produkte beobachtet werden können.

Die Erhöhung der Temperatur von 20 auf 40 °C hat ebenfalls keinen positiven Einfluss auf die Richtung der Reaktion.

- (9) *4-Methoxyphenyl-2-O-acetyl-3,6-di-O-allyl- $\beta$ -D-galactopyranosid (43):*

Eine Lösung von **45**<sup>[69]</sup> (4.52 g, 12.3 mmol), Pyridin (2.03 mL, 24.6 mmol), NEt<sub>3</sub> (3.41 mL, 24.6 mmol), Essigsäureanhydrid (1.15 mL, 12.3 mmol) und einer katalytischen Menge DMAP (50 mg) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (90 mL) wird 2 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Verdünnen mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL) wird mit 2 M HCl (100 mL) und gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (100 mL) gewaschen, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) und filtriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 4:1) gereinigt und ergibt **43** (3.16 g, 63%) als farblosen Sirup.

$R_f = 0.29$  in Toluol/Ethylacetat, 4:1;  $[\alpha]_D^{20} = -0.4$  ( $c = 1.0$ , CHCl<sub>3</sub>).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.10 (s, 3 H,  $\text{COCH}_3$ ), 2.50 (br, 1 H, 4-OH), 3.53 (dd, 1 H, 3-H), 3.67-3.86 (m, 3 H, 5-H, 6-H<sub>2</sub>), 3.75 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.92-4.08, 4.15-4.22 (2m, 3 H und 1 H, 2  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 4.11 (d, 1 H, 4-H), 4.82 (d, 1 H, 1-H), 5.15-5.32 (m, 4 H, 2  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.38 (dd, 1 H, 2-H), 5.80-5.97 (m, 2 H, 2  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 6.79, 6.97 (2m, je 2 H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ),  $J_{1,2} = 8.1$ ,  $J_{2,3} = 9.8$ ,  $J_{3,4} = 3.3$  Hz.

$^{13}\text{C}$  NMR (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 21.1 ( $\text{COCH}_3$ ), 55.8 ( $\text{OCH}_3$ ), 64.4 (C-4), 69.0 (C-6), 70.8 (C-2), 70.9, 72.8 (2  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 74.0 (C-5), 78.9 (C-3), 100.9 (C-1), 114.7, 118.7, 151.7, 155.6 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 117.4, 117.9 (2  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 134.3, 134.6 (2  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 169.7 (AcCO).

MS (FD):  $m/z$  408 [ $\text{M}^+$ ]. –  $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_8$  (M = 408.45): C 61.75, H 6.91, gef. C 61.10, H 6.94.

(10) *Phenyl-2-O-acetyl-3,6-di-O-allyl-1-thio- $\beta$ -D-galactopyranosid (46)*:

Zu einer Lösung von **43** (1.5 g, 3.67 mmol) und Thiophenol (1.5 mL, 14.6 mmol) in 1,2-Dichlorethan (30 mL) wird  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (230  $\mu\text{L}$ , 1.83 mmol) gegeben und die Reaktionsmischung 2 h bei 40 °C gerührt. Dann wird mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (100 mL) verdünnt und mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung (100 mL) gewaschen, die  $\text{NaHCO}_3$  – Phase mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (100 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ), filtriert und i. Vak. konzentriert. Nach Chromatographie des Rückstandes an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 4:1) kann **46** (768 mg, 53%) als farbloser Sirup isoliert werden;  $R_f = 0.43$  in Toluol/Ethylacetat, 2:1;  $[\alpha]_D^{20} = +13.8$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.10 (s, 3 H,  $\text{COCH}_3$ ), 2.50 (br, 1 H, 4-OH), 3.49 (dd, 1 H, 3-H), 3.64 (td, 1 H, 5-H), 3.72 (dd, 1 H, 6-H<sub>a</sub>), 3.77 (dd, 1 H, 6-H<sub>b</sub>), 3.97-4.21 (m, 4 H, 2  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 4.10 (dd, 1 H, 4-H), 4.64 (d, 1 H, 1-H), 5.16-5.32 (m, 5 H, 2-H, 2  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.77-5.97 (m, 2 H, 2  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 7.26, 7.50 (2m, 3 H and 2 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $J_{1,2} = 10.1$ ,  $J_{2,3} = 9.4$ ,  $J_{3,4} = 3.3$ ,  $J_{4,5} = 1.0$ ,  $J_{5,6} = 5.9$ ,  $J_{6a,6b} = 9.9$  Hz.

$^{13}\text{C}$  NMR (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 20.9 ( $\text{COCH}_3$ ), 66.5 (C-4), 69.0 (C-6), 69.1 (C-2), 70.6, 72.5 (2  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 77.4 (C-5), 79.7 (C-3), 86.4 (C-1), 117.1, 117.6 (2  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 127.5, 128.8, 131.8, 133.4 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 134.0, 134.4 (2  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 169.4 ( $\text{AcCO}$ ).

MS (FD):  $m/z$  394 [ $\text{M}^+$ ]. –  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{S}$  ( $M = 394.48$ ): C 60.90, H 6.64, gef. C 60.53, H 6.66.

(11) *Phenyl-2-O-acetyl-3,6-di-O-allyl-4-O-t-butyltrimethylsilyl-1-thio- $\beta$ -D-galactopyranosid* (**47**):

Eine Lösung von **46** (768 mg, 1.95 mmol), TBDMSCl (732 mg, 4.90 mmol) und Imidazol (667 mg, 9.78 mmol) in DMF (1.7 mL) wird 2 d bei 70 °C gerührt. Nach Zugabe von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (50 mL) wird mit 2 M HCl (50 mL) und gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung (50 mL) gewaschen, getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ), filtriert und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird durch Chromatographie an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 10:1) gereinigt und liefert **47** (700 mg, 71%) als hellgelben Sirup;  $R_f = 0.80$  in Toluol/Ethylacetat, 4:1;  $[\alpha]_D^{20} = -6.1$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -0.04, 0.00 (2s, je 3 H, 2  $\text{SiCH}_3$ ), 0.80 (s, 9 H,  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.01 (s, 3 H,  $\text{COCH}_3$ ), 3.27 (dd, 1 H, 3-H), 3.51-3.58 (m, 3 H, 5-H, 6-H<sub>2</sub>), 3.82-3.96, 4.02-4.09 (2m, 4 H, 2  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 4.03 (d, 1 H, 4-H), 4.53 (d, 1 H, 1-H), 5.05-5.25 (m, 5 H, 2-H, 2  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.68-5.90 (m, 2 H, 2  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 7.18, 7.43 (2m, 3 H und 2 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $J_{1,2} = 9.9$ ,  $J_{2,3} = 9.7$ ,  $J_{3,4} = 2.6$  Hz.

$^{13}\text{C}$  NMR (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -4.9, -4.0 (2  $\text{SiCH}_3$ ), 18.7 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 21.2 ( $\text{COCH}_3$ ), 26.2 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 68.6 (C-4), 69.0 (C-6), 69.3 (C-2), 71.9, 72.5 (2  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 78.4

(C-5), 81.4 (C-3), 86.1 (C-1), 117.3, 117.4 (2 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 127.7, 128.8, 132.6, 133.0 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 134.5, 134.6 (2 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 169.4 (AcCO).

MS (FD):  $m/z$  509 [M<sup>+</sup>]. – C<sub>26</sub>H<sub>40</sub>O<sub>6</sub>SSi (M = 508.74): C 61.38, H 7.93, gef. C 61.05, H 7.99.

(12) *4-Methoxyphenyl-(2-O-acetyl-3,6-di-O-allyl-4-O-t-butyltrimethylsilyl- $\alpha$ -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)-2-O-acetyl-3,6-di-O-allyl- $\beta$ -D-galactopyranosid (48)*:

Donor **47** (679 mg, 1.33 mmol), Akzeptor **43** (339 mg, 0.83 mmol) und DTBP (787  $\mu$ L, 3.33 mmol) werden in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (8 mL) gelöst und zusammen mit frisch geglühtem Molekularsieb (4 Å) 15 min bei Raumtemp. gerührt. Dann wird MeOTf (291  $\mu$ L, 2.66 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung 20 h bei Raumtemp. weitergerührt. Nach Verdünnen mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL) wäscht man mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (100 mL), extrahiert die NaHCO<sub>3</sub> – Phase mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL) und trocknet die vereinigten organischen Phasen (MgSO<sub>4</sub>), filtriert und zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab. Nach chromatographischer Trennung des Rückstandes (Toluol/Ethylacetat, 10:1) lässt sich Hauptprodukt **48** (309 g, 49%) als farbloser amorpher Feststoff isolieren;  $R_f = 0.61$  in Toluol/Ethylacetat, 4:1;  $[\alpha]_D^{20} = +72.4$  ( $c = 1.0$ , CHCl<sub>3</sub>).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.05$ , 0.11 (2s, je 3 H, 2 SiCH<sub>3</sub>), 0.91 (s, 9 H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.07, 2.08 (2 s, je 3 H, 2 COCH<sub>3</sub>), 3.38 (dd, 1 H, 6<sub>b</sub>-H), 3.46 (dd, 1 H, 3<sub>a</sub>-H), 3.51-3.67 (m, 4 H, 6<sub>b</sub>-H', 6<sub>a</sub>-H<sub>2</sub>, 5<sub>a</sub>-H), 3.75 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.81 (dd, 1 H, 3<sub>b</sub>-H), 3.91-4.30 (m, 8 H, 4<sub>a</sub>-H, 4<sub>b</sub>-H, 4 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 4.13 (d, 1 H, 4<sub>a</sub>-H), 4.18 (m, 1 H, 4<sub>b</sub>-H), 4.40 (dd, 1 H, 5<sub>b</sub>-H), 4.81 (d, 1 H, 1<sub>a</sub>-H), 5.05 (d, 1 H, 1<sub>b</sub>-H), 5.12-5.32 (m, 9 H, 2<sub>b</sub>-H, 4 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.40 (dd, 1 H, 2<sub>a</sub>-H), 5.79-5.96 (m, 4 H, 4 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 6.79, 6.96 (2 m, je 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>),  $J_{1a,2a} = 7.9$ ,  $J_{2a,3a} = 10.3$ ,  $J_{3a,4a} = 3.0$ ,  $J_{1b,2b} = 3.7$ ,  $J_{2b,3b} = 10.6$ ,  $J_{3b,4b} = 2.5$ ,  $J_{6b,6b'} = 8.7$ ,  $J_{5b,6b'} = 5.6$  Hz.

$^{13}\text{C}$  NMR (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -5.0, -4.1$  (2  $\text{SiCH}_3$ ), 18.6 ( $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ), 21.0, 21.3 (2  $\text{COCH}_3$ ), 26.2 ( $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ), 55.7 ( $\text{OCH}_3$ ), 67.3 (C-6<sub>a</sub>), 68.3 (C-6<sub>b</sub>), 69.2 (C-4<sub>b</sub>), 69.9, 70.4, 70.8, 71.8 (C-5<sub>b</sub>, C-4<sub>a</sub>, C-2<sub>a</sub>, C-2<sub>b</sub>), 71.5, 72.1, 72.3 (4  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 74.0 (C-5<sub>a</sub>), 75.8 (C-3<sub>b</sub>), 78.4 (C-3<sub>a</sub>), 97.8 (C-1<sub>b</sub>), 101.3 (C-1<sub>a</sub>), 114.5, 118.5, 151.6, 155.4 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 116.6, 116.8, 117.1, 117.7 (4  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 134.3, 134.8 (4  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 169.4, 170.6 (2  $\text{AcCO}$ ).

MS (ESI):  $m/z$  829.5  $[(\text{M}+\text{Na})^+]$ . –  $\text{C}_{41}\text{H}_{62}\text{O}_{14}\text{Si}$  ( $M = 807.02$ ): C 61.02, H 7.74, gef. C 60.80, H 7.73.

(13) *Phenyl-2,4-di-O-acetyl-3,6-di-O-allyl-1-thio- $\beta$ -D-galactopyranosid (49)*:

Eine Lösung von **46** (214 mg, 0.54 mmol), Pyridin (129  $\mu\text{L}$ , 1.62 mmol), Essigsäureanhydrid (104  $\mu\text{L}$ , 1.08 mmol) und einer katalytischen Menge DMAP (10 mg) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 mL) wird 3 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Verdünnen mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (50 mL) wird die Mischung mit 2 M HCl (50 mL) und gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung (50 mL) gewaschen, getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ), filtriert und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Nach Chromatographie an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 4:1) wird **49** (210 mg, 89%) als amorpher Hartschaum isoliert;  $R_f = 0.67$  in Toluol/Ethylacetat, 2:1;  $[\alpha]_D^{20} = +22.7$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.12$  (s, 6 H, 2  $\text{COCH}_3$ ), 3.49 (dd, 1 H, 6-H), 3.55 (dd, 1 H, 3-H), 3.57 (dd, 1 H, 6-H'), 3.76 (td, 1 H, 5-H), 3.87-4.16 (m, 4 H, 2  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 4.68 (d, 1 H, 1-H), 5.10-5.30 (m, 5 H, 2-H, 2  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.49 (dd, 1 H, 4-H), 5.71-5.93 (m, 2 H, 2  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 7.28, 7.51 (2m, 3 H and 2 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $J_{1,2} = 10.1$ ,  $J_{2,3} = 9.5$ ,  $J_{3,4} = 3.6$ ,  $J_{4,5} = 0.7$ ,  $J_{5,6} = 6.2$ ,  $J_{6,6'} = 9.9$  Hz.

$^{13}\text{C}$  NMR (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 21.0, 21.1$  (2  $\text{COCH}_3$ ), 66.9 (C-4), 68.5 (C-6), 69.3 (C-2), 70.6, 72.6 (2  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 76.6 (C-5), 78.1 (C-3), 86.9 (C-1), 117.5, 117.6

(2 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 127.8, 129.0, 132.1, 133.7 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 134.3, 134.5 (2 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 169.6, 170.4 (2 AcCO).

MS (FD): *m/z* 436 [M<sup>+</sup>]. – C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>7</sub>S (M = 436.52): C 60.53, H 6.46, gef. C 60.33, H 6.27.

(14) *4-Methoxyphenyl-(2,4-di-O-acetyl-3,6-di-O-allyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)-2-O-acetyl-3,6-di-O-allyl-β-D-galactopyranosid (50)*:

Eine Lösung von Donor **49** (154 mg, 0.35 mmol), Akzeptor **43** (90 mg, 0.22 mmol) und DTBP (208 μL, 0.88 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 mL) wird zusammen mit frisch geglühtem Molekularsieb (4 Å) 15 min gerührt. Dann wird MeOTf (77 μL, 0.7 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung 18 h bei Raumtemp. gerührt. Man verdünnt mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL) wäscht mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (100 mL) und extrahiert die NaHCO<sub>3</sub> – Phase mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL). Die vereinigten organischen Phasen werden mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Durch Chromatographie an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 3:2) wird der Rückstand aufgetrennt und als Hauptkomponente kann **50** (53 mg, 33%) als farbloser Sirup erhalten werden; *R<sub>f</sub>* = 0.64 in Toluol/Ethylacetat, 1:1.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.07, 2.13, 2.17 (3 s, je 3 H, 3 COCH<sub>3</sub>), 3.42-3.50 (m, 3 H, 3<sub>a</sub>-H, 6-H<sub>2</sub>), 3.54 (dd, 1 H, 3<sub>b</sub>-H), 3.61-3.68 (m, 3 H, 5<sub>a,b</sub>-H, 6-H), 3.76 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.75-3.82 (m, 1 H, 6-H), 3.88-4.18 (m, 8 H, 4 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 4.22 (d, 1 H, 4<sub>a</sub>-H), 4.77 (d, 1 H, 1<sub>a</sub>-H), 4.87 (d, 1 H, 1<sub>b</sub>-H), 5.06 (dd, 1 H, 2<sub>b</sub>-H), 5.12-5.36 (m, 8 H, 4 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.32 (m, 1 H, 2<sub>a</sub>-H), 5.43 (d, 1 H, 4<sub>b</sub>-H), 5.73-5.97 (m, 4 H, 4 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 6.78, 6.95 (2 m, je 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), *J*<sub>1<sub>a</sub>,2<sub>a</sub></sub> = 7.9, *J*<sub>3<sub>a</sub>,4<sub>a</sub></sub> = 3.0, *J*<sub>1<sub>b</sub>,2<sub>b</sub></sub> = 8.1, *J*<sub>2<sub>b</sub>,3<sub>b</sub></sub> = 10.0, *J*<sub>3<sub>b</sub>,4<sub>b</sub></sub> = 3.0 Hz.

<sup>13</sup>C NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 21.0, 21.1 (3 COCH<sub>3</sub>), 55.8 (OCH<sub>3</sub>), 67.1 (C-4<sub>b</sub>), 68.5, 69.4 (C-6<sub>a,b</sub>), 70.7, 71.2, 72.7 (4 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 71.0, 71.1 (C-2<sub>a,b</sub>, C-4<sub>a</sub>), 72.6

(C-5<sub>b</sub>), 74.4 (C-5<sub>a</sub>), 76.9 (C-3<sub>b</sub>), 80.0 (C-3<sub>a</sub>), 100.9, 101.0 (C-1<sub>a,b</sub>), 114.6, 118.8, 151.7, 155.5 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 116.9, 117.1, 117.2, 117.7 (4 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 134.4, 134.5, 134.6, 135.1 (4 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 169.4, 170.3, 170.5 (3 AcCO).

MS (FD):  $m/z$  734 [M<sup>+</sup>]. – C<sub>37</sub>H<sub>49</sub>O<sub>15</sub> (M = 733.79): C 60.56, H 6.73, gef. C 60.17, H 7.03.

(15) *4-Methoxyphenyl-3,6-di-O-allyl-4-O-t-butyltrimethylsilyl-2-O-pivaloyl-β-D-galactopyranosid (51)*:

Eine Lösung von **10**<sup>[69]</sup> (500 mg, 1.11 mmol), TBDMSCl (415 mg, 2.78 mmol) und Imidazol (380 mg, 5.56 mmol) in DMF (1 mL) wird 2 d bei 70 °C gerührt. Da im DC noch kein vollständiger Umsatz erkennbar ist, wird weiteres TBDMSCl (415 mg, 2.78 mmol) und Imidazol (380 mg, 5.56 mmol) zugegeben und die Mischung für weitere 3 d bei 70 °C gerührt. Dann wird mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL) verdünnt, mit 2 M HCl (100 mL) und gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (100 mL) gewaschen, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) and filtriert. Nach Einengen i. Vak. wird der Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 8:1) gereinigt und man erhält **51** (526 mg, 84%) als farblosen Sirup;  $R_f = 0.87$  in Toluol/Ethylacetat, 2:1;  $[\alpha]_D^{20} = -14.6$  ( $c = 1.0$ , CHCl<sub>3</sub>).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.00, 0.10$  (2s, je 3 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.87 (s, 9 H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CSi), 1.13 (s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.36 (dd, 1 H, 3-H), 3.59-3.72 (m, 3 H, 5-H, 6-H<sub>2</sub>), 3.74 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.91-4.03 (m, 3 H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 4.11-4.17 (m, 2 H, 4-H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 4.82 (d, 1 H, 1-H), 5.12-5.32 (m, 4 H, 2 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.45 (dd, 1 H, 2-H), 5.77-5.98 (m, 2 H, 2 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 6.77, 6.95 (2m, je 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>),  $J_{1,2} = 7.9$ ,  $J_{2,3} = 10.1$ ,  $J_{3,4} = 2.6$  Hz.

<sup>13</sup>C NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -4.8, -3.9$  (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 18.5 ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CSi), 26.3 ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CSi), 27.4 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 39.0 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 55.8 (OCH<sub>3</sub>), 68.3 (C-4), 69.0 (C-6), 70.6 (C-2), 72.1, 72.5 (2 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 74.8 (C-5), 80.3 (C-3), 101.4 (C-1), 114.6, 118.3,

151.9, 155.3 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 117.3, 117.4 (2 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 134.4, 134.6 (2 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 176.9 (PivCO).

MS (FD):  $m/z$  564 [M<sup>+</sup>]. – C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>8</sub>Si (M = 564.79): C 63.80, H 8.57, gef. C 63.93, H 8.65.

(16) *Phenyl-3,6-di-O-allyl-4-O-t-butyltrimethylsilyl-2-O-pivaloyl-1-thio-β-D-galactopyranosid (53)*:

Zu einer Lösung von **52**<sup>[69]</sup> (500 mg, 1.15 mmol) in DMF (1 mL) werden TBDMSCl (861 mg, 5.76 mmol) und Imidazol (788 mg, 11.52 mmol) zugegeben und bei 70 °C gerührt. Nach 5 d wird die Reaktionsmischung mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL) verdünnt, mit 2 M HCl (50 mL) und gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (50 mL) gewaschen, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>), filtriert und i. Vak. eingengt. Die Reinigung des Rückstands durch Chromatographie an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 10:1) ergibt **53** (395 mg, 63%) als farblosen Sirup;  $R_f = 0.87$  (Toluol/Ethylacetat, 4:1).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.40 (s, 6 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.83 (s, 9 H, (SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)), 1.21 (s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.31 (dd, 1 H, 3-H), 3.60 (m, 3 H, 5-H, 6-H<sub>2</sub>), 3.86-4.17 (m, 4 H, 2 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 4.09 (m, 1 H, 4-H), 4.56 (d, 1 H, 1-H), 5.07-5.29 (m, 5 H, 2 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, 2-H), 5.72-5.94 (m, 2 H, 2 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 7.22, 7.46 (2m, 5 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>),  $J_{1,2} = 9.9$ ,  $J_{2,3} = 9.6$ ,  $J_{3,4} = 2.5$  Hz.

<sup>13</sup>C NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -4.1 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 18.5 (SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 26.1 (SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 27.3 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 38.7 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 68.3, 68.5 (C-2, C-4), 68.9 (C-6), 71.9, 72.2 (2 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 78.3 (C-5), 81.7 (C-3), 86.3 (C-1), 117.0, 117.2 (2 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 127.6, 128.7, 132.5, 133.0 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 134.2, 134.5 (2 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 176.4 (PivCO).

(17) *4-Methoxyphenyl-(3,6-di-O-allyl-4-O-t-butyltrimethylsilyl-2-O-pivaloyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)-3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl-β-D-galactopyranosid (54)*:

Zu einer Lösung von **13**<sup>[69]</sup> (420 mg, 0.54 mmol) in DMF (0.5 mL) gibt man TBDMSCl (404 mg, 2.7 mmol) und Imidazol (370 mg, 5.4 mmol) und rührt die Reaktionsmischung für 5 d bei 70 °C. Da kein weiterer Reaktionsfortschritt erkennbar ist, wird mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL) verdünnt, mit 2 M HCl (50 mL) und gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (50 mL) gewaschen, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>), filtriert und i. Vak. eingeengt. Chromatographie an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat 8:1) liefert **54** (60 mg, 12 %) als amorphen Feststoff; *R*<sub>f</sub> = 0.61 in Toluol/Ethylacetat, 4:1;  $[\alpha]_D^{20} = -15.5$  (*c* = 1.0, CHCl<sub>3</sub>).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -0.11, 0.00 (2s, je 3 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.77 (s, 9 H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.04, 1.12 (2s, je 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.17 (dd, 1 H, 3<sub>a</sub>-H), 3.35 (m, 1 H, 3<sub>b</sub>-H), 3.37, 3.51 (2m, je 1 H, 5<sub>a,b</sub>-H), 3.37-3.59 (m, 4 H, 6<sub>a,b</sub>-H<sub>2</sub>), 3.60 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.75-4.07 (m, 8 H, 4 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 3.90 (d, 1 H, 4<sub>a</sub>-H), 4.27 (d, 1 H, 4<sub>b</sub>-H), 4.61 (d, 1 H, 1<sub>b</sub>-H), 4.84 (d, 1 H, 1<sub>a</sub>-H), 4.98, 5.17 (2m, je 1 H, 2<sub>a,b</sub>-H), 4.96-5.20 (m, 8 H, 4 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.62-5.81 (m, 4 H, 4 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 6.61, 6.77 (2m, je 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), *J*<sub>1<sub>a</sub>,2<sub>a</sub></sub> = 7.9, *J*<sub>2<sub>a</sub>,3<sub>a</sub></sub> = 10.1, *J*<sub>3<sub>a</sub>,4<sub>a</sub></sub> = 2.6, *J*<sub>1<sub>b</sub>,2<sub>b</sub></sub> = 7.9, *J*<sub>3<sub>b</sub>,4<sub>b</sub></sub> = 2.6 Hz.

<sup>13</sup>C NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -5.0, -3.7 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 18.7 (SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 26.2 (SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 27.4, 27.5 (2 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 38.9, 39.0 (2 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 55.8 (OCH<sub>3</sub>), 67.8 (C-4<sub>b</sub>), 68.6 (C-4<sub>a</sub>), 69.3, 69.5 (C-6<sub>a,b</sub>), 70.8 (C-2<sub>b</sub>), 71.4 (C-2<sub>a</sub>), 71.2, 72.1, 72.5, 72.8 (4 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 74.3, 74.6 (C-5<sub>a,b</sub>), 80.1 (C-3<sub>a</sub>), 80.3 (C-3<sub>b</sub>), 99.6 (C-1<sub>a</sub>), 101.4 (C-1<sub>b</sub>), 114.6, 118.7, 151.9, 155.4 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 117.0, 117.1, 117.4 (4 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 134.6, 134.7, 135.1 (4 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 176.7, 177.3 (2 PivCO).

MS (FD): *m/z* 890 [M<sup>+</sup>-1], 891 [M<sup>+</sup>]. – C<sub>47</sub>H<sub>74</sub>O<sub>14</sub>Si (M = 891.18): C 63.35, H 8.37, gef. C 63.35, H 8.36.

- (18) Versuch zur Einführung der TBDMS-Gruppe in 4-Methoxyphenyl-(3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl- $\beta$ -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)-(3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl- $\beta$ -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)-3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl- $\beta$ -D-galactopyranosid (**35**):

Zu einer Lösung von **35** (300 mg, 0.27 mmol) in DMF (0.5 mL) gibt man TBDMSCl (204 mg, 1.36 mmol) und Imidazol (186 mg, 2.72 mmol) und rührt die Reaktionsmischung für 5 d bei 70 °C. Nach dieser Zeit ist unter diesen Bedingungen kein Reaktionsfortschritt im DC feststellbar.

- (19) 4-Methoxyphenyl-3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl-4-O-trimethylsilylethoxymethyl- $\beta$ -D-galactopyranosid (**56**):

Eine Lösung von **10**<sup>[69]</sup> (1.0 g, 2.22 mmol), DIPEA (630  $\mu$ L, 3.66 mmol) und SEMCl (430  $\mu$ L, 2.44 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1.1 mL) wird 16 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Verdünnen der Reaktionsmischung mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL) wäscht man mit 2 M HCl (2x100 mL) und gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (100 mL), trocknet (MgSO<sub>4</sub>), filtriert und engt i. Vak. zu einem Sirup ein. Zur Reinigung wird an Kieselgel chromatographiert (Toluol/Ethylacetat, 8:1) und man erhält **56** (1.08 g, 84%) als farblosen Sirup;  $R_f = 0.64$  in Toluol/Ethylacetat, 4:1;  $[\alpha]_D^{20} = -43.3$  ( $c = 1.0$ , CHCl<sub>3</sub>).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.00$  (s, 9 H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si), 0.92 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>Si), 1.19 (s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.48 (dd, 1H, 3-H), 3.56-3.68 (m, 2 H, 6-H<sub>2</sub>), 3.70 (m, 3 H, 5-H, OCH<sub>2</sub>), 3.73 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.93-4.04, 4.12-4.20 (2 m, 4 H, 2 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 4.13 (d, 1 H, 4-H), 4.76 (d, 1 H, OCH<sub>2</sub>O), 4.81 (d, 1 H, 1-H), 4.96 (d, 1 H, OCH<sub>2</sub>O), 5.12-5.30 (m, 4 H, 2 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.45 (dd, 1 H, 2-H), 5.76-5.95 (m, 2 H, 2 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 6.76, 6.94 (2 m, je 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>),  $J_{1,2} = 8.0$ ,  $J_{2,3} = 10.1$ ,  $J_{3,4} = 2.8$ ,  $J_{\text{OCH}_2\text{O}} = 7.1$  Hz.

<sup>13</sup>C NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.0$  ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si), 19.5 (CH<sub>2</sub>Si), 28.6 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 40.2 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 57.0 (OCH<sub>3</sub>), 67.2 (C-6), 70.6 (OCH<sub>2</sub>), 71.8, 71.9 (C-2, C-4), 72.6, 73.9 (2 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 75.8 (C-5), 81.3 (C-3), 96.9 (OCH<sub>2</sub>O), 102.6 (C-1), 115.8, 119.8,

153.1, 156.7 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 118.6, 118.7 (2 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 135.6, 135.9 (2 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 178.1 (PivCO).

MS (FD):  $m/z$  581 [M<sup>+</sup>]. – C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>9</sub>Si (M = 580.79): C 62.04, H 8.33, gef. C 61.96, H 8.54.

(20) *4-Methoxyphenyl-(3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl-4-O-trimethylsilylethoxymethyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)-3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl-β-D-galactopyranosid (57)*:

Eine Lösung von **13**<sup>[69]</sup> (200 mg, 0.26 mmol), DIPEA (134 μL, 0.78 mmol) und SEMCl (92 μL, 0.52 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (150 μL) wird 16 h bei Raumtemp. gerührt. Es wird mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL) verdünnt und anschließend mit 0.5 M HCl (3x50 mL) und gesättigter Kochsalzlösung (2x50 mL) gewaschen, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>), filtriert und i. Vak. konzentriert. Der erhaltene Rückstand wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Toluol/ Ethylacetat, 6:1) gereinigt und ergibt **57** (190 mg, 80%) als farblosen Sirup;  $R_f = 0.58$  in Toluol/Ethylacetat, 4:1;  $[\alpha]_D^{20} = -31.3$  ( $c = 1.0$ , CHCl<sub>3</sub>).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.00$  (s, 9 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.91 (m, 2 H, SiCH<sub>2</sub>), 1.17, 1.25 (2s, je 9 H, 2 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.42 (dd, 1 H, 3<sub>b</sub>-H), 3.49 (dd, 1 H, 3<sub>a</sub>-H), 3.56 (m, 1 H, 5<sub>b</sub>-H), 3.64 (m, 1 H, 5<sub>a</sub>-H), 3.72 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.54-3.75 (m, 6 H, 6<sub>a,b</sub>-H<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>), 3.99 (d, 1 H, 4<sub>b</sub>-H), 3.91-4.23 (m, 8 H, 4 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 4.42 (d, 1 H, 4<sub>a</sub>-H), 4.73 (d, 1 H, OCH<sub>2</sub>O), 4.74 (d, 1 H, 1<sub>a</sub>-H), 4.89 (d, 1 H, OCH<sub>2</sub>O), 5.04 (d, 1 H, 1<sub>b</sub>-H), 5.12 (m, 1 H, 2<sub>b</sub>-H), 5.32 (m, 1 H, 2<sub>a</sub>-H), 5.10-5.29 (m, 8 H, 4 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.74-5.97 (m, 4 H, 4 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 6.74, 6.89 (2m, 4 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>),  $J_{1a,2a} = 7.8$ ,  $J_{2a,3a} = 10.3$ ,  $J_{3a,4a} = 2.7$ ,  $J_{1b,2b} = 7.9$ ,  $J_{2b,3b} = 10.1$ ,  $J_{3b,4b} = 2.9$ ,  $J_{OCH_2O} = 6.9$  Hz.

<sup>13</sup>C NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.0$  (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 19.5 (SiCH<sub>2</sub>), 28.6, 28.7 (2 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 40.2, 40.3 (2 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 57.0 (OCH<sub>3</sub>), 67.2 (CH<sub>2</sub>O), 69.0 (C-4<sub>a</sub>), 70.8, 70.9 (C-6<sub>a,b</sub>), 71.8, 72.5, 72.7 (C-2<sub>a,b</sub>, C-4<sub>b</sub>), 72.3, 72.8, 73.8, 74.0 (4 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 75.5 (C-5<sub>b</sub>), 75.9 (C-5<sub>a</sub>), 81.2 (C-3<sub>b</sub>), 81.7 (C-3<sub>a</sub>), 97.1 (OCH<sub>2</sub>O), 100.6 (C-1<sub>b</sub>), 102.6 (C-1<sub>a</sub>), 115.8,

119.9, 153.1, 156.6 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 118.1, 118.4, 118.5 (4 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 135.7, 135.9, 136.0, 136.5 (4 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 178.0, 178.6 (2 PivCO).

MS (FD): *m/z* 907 [M<sup>+</sup>]. -C<sub>47</sub>H<sub>74</sub>O<sub>15</sub>Si (M = 907.18): C 62.23, H 8.22, gef. C 63.43, H 8.33.

(21) *4-Methoxyphenyl-3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl-β-D-galactopyranosid* (**10**):<sup>[69]</sup>

a.) Abspaltung der SEM-Gruppe mit TBAF:

Eine Lösung von **56** (200 mg, 0.34 mmol) und TBAF·3H<sub>2</sub>O (1.07 g, 3.4 mmol) in THF (2 mL) wird i. Vak. zur Trockne eingengt, mit DMPU (0.35 mL) und frisch geglühtem Molekularsieb (4 Å, 100 mg) versetzt und für 18 h bei 50 °C gerührt. Nach Zugabe von CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL) wird mit Wasser (50 mL) gewaschen, die wässrige Phase mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3x50 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen getrocknet (MgSO<sub>4</sub>), filtriert und i. Vak. eingengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung des Rückstands an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 4:1) erhält man zunächst das als Nebenprodukt gebildete depivaloylierte (<sup>1</sup>H NMR) Produkt **58** (23 mg, 14%). Als nächstes eluiert **10**<sup>[69]</sup> (64 mg, 42%), dessen physikalische Daten mit den literaturbekannten übereinstimmen.

b.) Verwendung von HF/Pyridin-Komplex:

Zu einer Lösung von **56** (200 mg, 0.34 mmol) in THF (2 mL) und frisch geglühtem Molekularsieb (4 Å) wird HF/Pyridin - Komplex (1 mL, 70% HF, 30% Pyridin) zugegeben und die Reaktionsmischung 7 h bei Raumtemp. gerührt. Die entstandene viskose Suspension wird mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL) extrahiert, mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (2x100 mL) gewaschen, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>), filtriert und i. Vak. eingengt. Der erhaltene Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 4:1) gereinigt und liefert **10**<sup>[69]</sup> (120 mg, 78%) als gelbliche Kristalle. Die physikalischen Daten sind identisch mit den von Oberthür beschriebenen.<sup>[69]</sup>

(22) *4-Methoxyphenyl-3,6-di-O-allyl-4-O-trimethylsilylethoxymethyl-β-D-galactopyranosid* (**59**):

Zu einer Lösung von **56** (570 mg, 0.98 mmol) in MeOH (5 mL) wird LiOH·H<sub>2</sub>O (410 mg, 9.8 mmol) zugegeben und die Suspension 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Zugabe von CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL) wird die Mischung mit 2 M HCl (100 mL) und gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (100 mL) gewaschen, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>), filtriert und i. Vak. zu einem Sirup konzentriert. Die chromatographische Reinigung an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 4:1) liefert **59** (445 mg, 91%) als farblosen Hartschaum; *R<sub>f</sub>* = 0.41 in Toluol/Ethylacetat, 4:1;  $[\alpha]_D^{20} = -43.5$  (*c* = 1.0, CHCl<sub>3</sub>).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -0.01 (s, 9 H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si), 0.92 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>Si), 2.60 (br, 1 H, 2-OH), 3.38 (dd, 1 H, 3-H), 3.58-3.73 (m, 5 H, 5-H, 6-H<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>), 3.74 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.94-4.30 (m, 6 H, 2-H, 4-H, 2 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 4.74 (2d, je 1 H, 1-H, OCH<sub>2</sub>O), 4.81 (d, 1 H, 1-H), 4.94 (d, 1 H, OCH<sub>2</sub>O), 5.13-5.35 (m, 4 H, 2 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.80-5.99 (m, 2 H, 2 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 6.77, 7.02 (2m, je 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), *J*<sub>1,2</sub> = 7.9, *J*<sub>2,3</sub> = 10.1, *J*<sub>3,4</sub> = 2.8, *J*<sub>OCH<sub>2</sub>O</sub> = 6.8 Hz.

<sup>13</sup>C NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.0 ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si), 19.5 (CH<sub>2</sub>Si), 57.0 (OCH<sub>3</sub>), 67.2 (C-6), 70.5 (OCH<sub>2</sub>), 71.9, 72.2 (C-2, C-4), 72.5, 73.9 (2 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 75.8 (C-5), 82.6 (C-3), 96.9 (OCH<sub>2</sub>O), 103.9 (C-1), 115.8, 120.1, 152.8, 156.7 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 118.6, 118.9 (2 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 135.9 (2 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>).

MS (FD): *m/z* 497 [M<sup>+</sup>]. – C<sub>25</sub>H<sub>40</sub>O<sub>8</sub>Si (M = 496.67): C 60.46, H 8.12, gef. C 59.48, H 8.30.

(23) *4-Methoxyphenyl-2-O-acetyl-3,6-di-O-allyl-4-O-trimethylsilylethoxymethyl-β-D-galactopyranosid (60)*:

Die 2-OH Gruppe von **59** (228 mg, 0.46 mmol) wird mit Essigsäureanhydrid (88 μL, 0.92 mmol), Pyridin (110 mL, 1.38 mmol), und einer katalytischen Menge an DMAP (20 mg) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 mL) für 1.5 h bei Raumtemp. acetyliert. Man verdünnt mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL), wäscht mit 2 M HCl (100 mL) und gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (100 mL), trocknet (MgSO<sub>4</sub>), filtriert und engt i. Vak. ein. Der erhaltene Rückstand wird durch Chromatographie an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 4:1) gereinigt und führt zu **60** (230 mg, 91%) in Form eines farblosen Hartschaums;  $R_f = 0.58$  in Toluol/Ethylacetat, 4:1;  $[\alpha]_D^{25} = -33.0$  ( $c = 1.0$ , CHCl<sub>3</sub>).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -0.01$  (s, 9 H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si), 0.91 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>Si), 2.06 (s, 3 H, COCH<sub>3</sub>), 3.47 (dd, 1 H, 3-H), 3.57-3.76 (m, 5 H, 5-H, 6-H<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>), 3.73 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.94-4.22 (m, 4 H, 2 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 4.11 (d, 1 H, 4-H), 4.75 (d, 1 H, OCH<sub>2</sub>O), 4.81 (d, 1 H, 1-H), 4.94 (d, 1 H, OCH<sub>2</sub>O), 5.13-5.29 (m, 4 H, 2 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.44 (dd, 1 H, 2-H), 5.76-5.94 (m, 2 H, 2 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 6.77, 6.94 (2m, je 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>),  $J_{1,2} = 7.9$ ,  $J_{2,3} = 10.1$ ,  $J_{3,4} = 2.8$ ,  $J_{\text{OCH}_2\text{O}} = 7.0$  Hz.

<sup>13</sup>C NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -1.4$  ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si), 18.1 (CH<sub>2</sub>Si), 20.9 (COCH<sub>3</sub>), 55.6 (OCH<sub>3</sub>), 65.8 (C-6), 69.1 (OCH<sub>2</sub>), 70.6 (C-4), 70.9, 72.5 (2 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 71.1 (C-2), 74.4 (C-5), 79.7 (C-3), 95.5 (OCH<sub>2</sub>O), 100.9 (C-1), 114.5, 118.5, 151.6, 155.3 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 117.0, 117.2 (2 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 134.3, 134.5 (2 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 169.3 (AcCO).

MS (FD):  $m/z$  539 [M<sup>+</sup>]. – C<sub>27</sub>H<sub>42</sub>O<sub>9</sub>Si (M = 538.71): C 60.20, H 7.86, gef. C 60.14, H 7.88.

(24) 4-Methoxyphenyl-3,6-di-O-allyl-2-O-benzoyl-4-O-trimethylsilylethoxymethyl- $\beta$ -D-galactopyranosid (**61**):

Eine Lösung von **59** (200 mg, 0.40 mmol), Pyridin (96  $\mu$ L, 1.20 mmol), Benzoylchlorid (93  $\mu$ L, 0.80 mmol) und DMAP (10 mg) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 mL) wird 16 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (100 mL) wird mit 2 M HCl (100 mL) und gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung (100 mL) gewaschen, getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ), filtriert und i. Vak. eingedampft. Die Reinigung erfolgt an Kieselgel durch Chromatographie (Toluol/Ethylacetat, 10:1) und liefert **61** (220 mg, 90%) als farblosen Sirup;  $R_f = 0.65$  in Toluol/Ethylacetat, 4:1;  $[\alpha]_D^{20} = -29.9$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0.01$  (s, 9 H,  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ ), 0.93 (m, 2 H,  $\text{CH}_2\text{Si}$ ), 3.58-3.79 (m, 6 H, 3-H, 5-H, 6-H<sub>2</sub>,  $\text{OCH}_2$ ), 3.67 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.92-4.15 (m, 4 H, 2  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 4.17 (d, 1 H, 4-H), 4.79 (d, 1 H,  $\text{OCH}_2\text{O}$ ), 4.96 (d, 1 H, 1-H), 4.99 (d, 1 H,  $\text{OCH}_2\text{O}$ ), 5.01-5.30 (m, 4 H, 2  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.64-5.95 (2m, je 1 H, 2  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.71 (dd, 1 H, 2-H), 6.69, 6.90 (2m, je 2 H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.39, 7.52, 8.03 (3 m, 5 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $J_{1,2} = 8.0$ ,  $J_{2,3} = 10.1$ ,  $J_{3,4} = 2.7$ ,  $J_{\text{OCH}_2\text{O}} = 7.1$  Hz.

$^{13}\text{C}$  NMR (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -1.4$  ( $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ ), 18.1 ( $\text{CH}_2\text{Si}$ ), 55.5 ( $\text{OCH}_3$ ), 65.8 (C-6), 69.2 ( $\text{OCH}_2$ ), 70.8 (C-4), 71.2, 72.5 (2  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 71.7 (C-2), 74.5 (C-5), 79.6 (C-3), 95.6 ( $\text{OCH}_2\text{O}$ ), 101.2 (C-1), 114.4, 118.8, 151.6, 155.3 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 117.2, 117.3 (2  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 128.3, 129.7, 130.2, 132.9 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 134.2, 134.5 (2  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 165.2 (BzCO).

MS (FD):  $m/z$  601 [ $\text{M}^+$ ]. –  $\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{O}_9\text{Si}$  (M = 600.78): C 63.98, H 7.38, gef. C 63.27, H 7.17.

(25) *4-Methoxyphenyl-2-O-acetyl-3,6-di-O-allyl-β-D-galactopyranosid (43)*:

Eine Lösung von **60** (160 mg, 0.30 mmol) in THF (2 mL) wird mit frisch geglühtem Molekularsieb (4Å) und HF/Pyridin (1 mL) versetzt und 4 h bei Raumtemp. gerührt. Die klebrig breiige Reaktionsmischung wird mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL) verdünnt, mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (100 mL) gewaschen, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>), filtriert und i. Vak. konzentriert. Die säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 4:1) liefert **43** (115 mg, 94%) als farblosen amorphen Feststoff mit identischen physikalischen Daten wie das unter (9) erhaltene Produkt.

(26) *4-Methoxyphenyl-3,6-di-O-allyl-2-O-benzoyl-β-D-galactopyranosid (62)*:

Zu einer Lösung von **61** (200 mg, 0.33 mmol) in THF (2 mL) gibt man frisch geglühtes Molekularsieb (4Å) und HF/Pyridin-Komplex (1 mL) und rührt die Reaktionsmischung 4 h bei Raumtemp. Die entstandene viskose Mischung wird mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL) extrahiert, mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (100 mL) gewaschen, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>), filtriert und i. Vak. eingedampft. Nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 4:1) erhält man **62** (123 mg, 79%) als farblosen Sirup;  $R_f = 0.51$  in Toluol/Ethylacetat, 2:1.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.80 (br, 1 H, 4-OH), 3.70 (dd, 1 H, 3-H), 3.71 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.79 (m, 1H, 5-H), 3.76-3.89 (m, 2 H, 6-H<sub>2</sub>), 3.99-4.20 (m, 4 H, 2 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 4.17 (m, 1 H, 4-H), 4.97 (d, 1 H, 1-H), 5.07-5.33 (m, 4 H, 2 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.67 (dd, 1 H, 2-H), 5.71-5.98 (m, 2 H, 2 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 6.73, 6.93 (2m, je 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.44, 7.56, 8.06 (3m, 5 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)  $J_{1,2} = 8.0$ ,  $J_{2,3} = 9.7$ ,  $J_{3,4} = 3.4$  Hz.

<sup>13</sup>C NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 55.6 (OCH<sub>3</sub>), 66.5 (C-4), 68.9 (C-6), 71.0, 72.6 (2 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 71.4 (C-2), 74.0 (C-5), 78.7 (C-3), 101.2 (C-1), 114.5, 118.9, 151.5, 155.5 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 117.3, 118.0 (2 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 128.4, 129.7, 130.1, 133.1 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 134.1, 134.5 (2 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 165.4 (BzCO).

(27) 4-Methoxyphenyl-(3,6-di-O-allyl-4-O-trimethylsilylethoxymethyl- $\beta$ -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)-3,6-di-O-allyl- $\beta$ -D-galactopyranosid (**63**):

Zu einer Lösung von **57** (122 mg, 0.13 mmol) in MeOH (3 mL) gibt man LiOH $\cdot$ H<sub>2</sub>O (112 mg, 2.68 mmol) und erhitzt die erhaltene Suspension für 30 h unter Rückfluss. Nach Absaugen und Nachspülen mit MeOH (30 mL) wird das Filtrat mit saurem Ionenaustauscher (Amberlite IR 120) neutralisiert und i. Vak. eingedampft. Nach Säulenchromatographie des Rückstandes an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 1:1) erhält man **63** (90 mg, 90%) als amorphen Feststoff;  $R_f = 0.44$  in Toluol/Ethylacetat 1:1;  $[\alpha]_D^{20} = -34.7$  ( $c = 1.0$ , CHCl<sub>3</sub>).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.00$  (s, 9 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.91 (m, 2 H, SiCH<sub>2</sub>), 2.75 (br, 1 H, OH), 3.30 (dd, 1 H, 3<sub>a</sub>-H), 3.41 (dd, 1 H, 3<sub>b</sub>-H), 3.54-3.72 (m, 7 H, 5<sub>a,b</sub>-H, 6-H, 6-H<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>), 3.74 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.80-3.88 (m, 2 H, 2<sub>a</sub>-H, 6-H), 3.97 (d, 1 H, 4<sub>a</sub>-H), 4.01 (m, 1 H, 2<sub>b</sub>-H), 4.09 (d, 1H, 4<sub>b</sub>-H), 3.96-4.07, 4.18-4.29 (2m, 9 H, 4 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, OH), 4.35 (d, 1 H, 1<sub>a</sub>-H), 4.67 (d, 1H, 1<sub>b</sub>-H), 4.70, 4.92 (2d, je 1 H, OCH<sub>2</sub>O), 5.11-5.36 (m, 8 H, 4 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.81-6.00 (m, 4 H, 4 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 6.77, 6.99 (2m, je 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>),  $J_{1a,2a} = 7.6$ ,  $J_{2a,3a} = 9.8$ ,  $J_{3a,4a} = 2.9$ ,  $J_{1b,2b} = 7.8$ ,  $J_{2b,3b} = 9.7$ ,  $J_{3a,4a} = 3.1$ ,  $J_{OCH_2O} = 6.9$  Hz.

<sup>13</sup>C NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.0$  (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 19.5 (SiCH<sub>2</sub>), 57.0 (OCH<sub>3</sub>), 67.1 (CH<sub>2</sub>O), 70.2, 71.0 (C-6<sub>a,b</sub>), 72.7, 73.6, 73.8 (4 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 72.8, 73.5 (C-2<sub>a,b</sub>, C-4<sub>a</sub>), 75.1, 75.6 (C-5<sub>a,b</sub>), 78.0 (C-4<sub>b</sub>), 81.7 (C-3<sub>b</sub>), 82.5 (C-3<sub>a</sub>), 97.0 (OCH<sub>2</sub>O), 103.9 (C-1<sub>b</sub>), 107.6 (C-1<sub>a</sub>), 115.8, 120.2, 152.7, 156.8 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 118.0, 118.2, 118.6, 118.8 (4 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 135.5, 135.9, 136.3, 136.4 (4 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>).

MS (FD):  $m/z$  738 [M<sup>+</sup>-1]. – C<sub>37</sub>H<sub>58</sub>O<sub>13</sub>Si (M = 738.94): C 60.14, H 7.91, gef. C 59.95, H 7.94.

- (28) *4-Methoxyphenyl-(3,6-di-O-allyl-2-O-benzoyl-4-O-trimethylsilylethoxymethyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)-3,6-di-O-allyl-2-O-benzoyl-β-D-galactopyranosid (64)*:

Eine Lösung des 2-OH-freien Disaccharids **63** (720 mg, 0.97 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (12 mL) wird mit Pyridin (730 μL, 8.73 mmol), Benzoylchlorid (170 μL, 5.82 mmol) und DMAP (10 mg) versetzt und 7 h bei Raumtemp. gerührt. Zum Verdünnen wird CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL) zugegeben und mit 2 M HCl (2x50 mL) und gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (50 mL) gewaschen, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>), filtriert und i. Vak. zur Trockne eingengt. Nach Chromatographie an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 6:1) erhält man **64** (808 mg, 88%) als farblosen Hartschaum;  $R_f = 0.47$  in Toluol/Ethylacetat 4:1;  $[\alpha]_D^{20} = -25.0$  ( $c = 1.0$ , CHCl<sub>3</sub>).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.00$  (s, 9 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.92 (m, 2 H, SiCH<sub>2</sub>), 3.57-3.85 (m, 10 H, 3<sub>a,b</sub>-H, 5<sub>a,b</sub>-H, 6<sub>a,b</sub>-H<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>), 3.64 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.87-4.12 (m, 8 H, 4 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 4.05 (d, 1 H, 4<sub>a</sub>-H), 4.30 (d, 1 H, 4<sub>b</sub>-H), 4.77 (d, 1 H, OCH<sub>2</sub>O), 4.84 (d, 1 H, 1<sub>b</sub>-H), 4.94 (d, 1 H, OCH<sub>2</sub>O), 4.98-5.29 (m, 8 H, 4 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.10 (d, 1 H, 1<sub>a</sub>-H), 5.40 (2dd, je 1 H, 2<sub>a,b</sub>-H), 5.56-5.95 (m, 4 H, 4 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 6.62, 6.74 (2m, je 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.32-7.57 (m, 6H, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.90, 8.13 (2m, je 2 H, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>),  $J_{1a,2a} = 8.0$ ,  $J_{2a,3a} = 10.1$ ,  $J_{3a,4a} = 2.3$ ,  $J_{1b,2b} = 7.9$ ,  $J_{2b,3b} = 10.1$ ,  $J_{3a,4a} = 2.6$ ,  $J_{OCH_2O} = 7.0$  Hz.

<sup>13</sup>C NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -1.3$  (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 18.2 (SiCH<sub>2</sub>), 55.6 (OCH<sub>3</sub>), 65.8 (CH<sub>2</sub>O), 69.55, 69.60 (C-6<sub>a,b</sub>), 71.1, 71.6 (C-4<sub>a,b</sub>), 71.3, 71.4, 72.4, 72.5 (4 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 71.8, 72.3 (C-2<sub>a,b</sub>), 74.1, 74.6 (C-5<sub>a,b</sub>), 79.77, 79.84 (C-3<sub>a,b</sub>), 95.8 (OCH<sub>2</sub>O), 100.7 (C-1<sub>a</sub>), 101.0 (C-1<sub>b</sub>), 114.3, 118.8, 151.5, 155.2 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 116.8, 117.1, 117.2, 117.3 (4 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 128.0, 128.3, 129.6, 130.2, 130.3, 130.8, 132.3, 132.8 (2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 134.4 134.5 134.6, 135.1 (4 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 164.6, 165.8 (2 BzCO).

MS (FD):  $m/z$  947 [M<sup>+</sup>]. – C<sub>51</sub>H<sub>66</sub>O<sub>15</sub>Si (M = 947.16): C 64.67, H 7.02, gef. C 64.23, H 6.90.

(29) 4-Methoxyphenyl-(3,6-di-O-allyl-2-O-benzoyl- $\beta$ -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)-3,6-di-O-allyl-2-O-benzoyl- $\beta$ -D-galactopyranosid (**65**):

Eine Lösung von **64** (600 mg, 0.63 mmol) in THF (2 mL) und frisch geglühtem Molekularsieb (4 Å) wird mit HF/Pyridin (2 mL, 70% HF, 30% Pyridin) versetzt und für 4 h bei Raumtemp. gerührt. Der entstandene Reaktionsbrei wird mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL) verdünnt, mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (2x100 mL) gewaschen, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>), filtriert und i. Vak. zur Trockne eingedampft. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 4:1) und ergibt **65** (410 mg, 80%) als farblosen Sirup;  $R_f = 0.16$  in Toluol/Ethylacetat, 4:1;  $[\alpha]_D^{20} = -11.0$  ( $c = 1.0$ , CHCl<sub>3</sub>).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.50$  (br, 1 H, 4<sub>b</sub>-OH), 3.67-3.85 (m, 8 H, 3<sub>a</sub>-H, 3<sub>b</sub>-H, 5<sub>a</sub>-H, 5<sub>b</sub>-H, 6<sub>a</sub>-H<sub>2</sub>, 6<sub>b</sub>-H<sub>2</sub>), 3.68 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.89-4.16 (m, 8 H, 4 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 4.08 (m, 1 H, 4<sub>b</sub>-H), 4.35 (br.d, 1 H, 4<sub>a</sub>-H), 4.87 (d, 1 H, 1<sub>a</sub>-H), 5.04-5.34 (m, 8 H, 4 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.14 (d, 1 H, 1<sub>b</sub>-H), 5.38 (2<sub>b</sub>-H), 5.43 (2<sub>a</sub>-H), 5.64-5.98 (m, 4 H, 4 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 6.65, 6.77 (2m, je 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) 7.36-7.56 (m, 6 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.94, 8.17 (2 m, je 2 H, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>),  $J_{1a,2a} = 7.9$ ,  $J_{2a,3a} = 10.2$ ,  $J_{3a,4a} = 2.3$ ,  $J_{1b,2b} = 8.3$ ,  $J_{2b,3b} = 9.8$  Hz.

<sup>13</sup>C NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 55.8$  (OCH<sub>3</sub>), 67.0 (C-4<sub>b</sub>), 69.2, 69.7 (C-6<sub>a</sub>, C-6<sub>b</sub>), 71.2 (C-4<sub>a</sub>), 71.2, 71.6, 72.7, 72.8 (4 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 71.9, 72.1 (C-2<sub>a</sub>, C-2<sub>b</sub>), 73.8, 74.7 (C-5<sub>a</sub>, C-5<sub>b</sub>), 79.0, 80.0 (C-3<sub>a</sub>, C-3<sub>b</sub>), 100.5 (C-1<sub>b</sub>), 101.2 (C-1<sub>a</sub>), 114.4, 118.9, 151.7, 155.4 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 117.0, 117.3, 117.5, 118.0 (4 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 128.3, 128.5, 129.8, 130.4, 130.5, 130.6, 132.6, 133.0 (2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 134.4, 134.6, 134.7, 135.1 (4 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 164.8, 166.1 (2 BzCO).

MS (FD):  $m/z$  817 [M<sup>+</sup>]. – C<sub>45</sub>H<sub>52</sub>O<sub>14</sub> (M = 816.90): C 66.16, H 6.42, gef. C 66.03, H 6.53.

(30) *Phenyl-3,6-di-O-allyl-2-O-benzoyl-β-D-galactopyranosid (66)*:

Zu einer Lösung von **65** (360 mg, 0.44 mmol) und PhSTMS (332 μL, 1.76 mmol) in 1,2-Dichlorethan (8 mL) gibt man BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O (39 μL, 0.31 mmol) und rührt die Reaktionsmischung für 8 h bei 45 °C. Dann verdünnt man mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL) und wäscht mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub> (50 mL), extrahiert die NaHCO<sub>3</sub> – Phase mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL) und trocknet die vereinigten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub>. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wird der verbleibende Rückstand an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 4:1) gereinigt und ergibt **66** (135 mg, 38%) als farblosen Sirup;  $R_f = 0.54$  in Toluol/Ethylacetat, 2:1;  $[\alpha]_D^{20} = +16.5$  ( $c = 1.0$ , CHCl<sub>3</sub>).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.40-2.60 (br, 1 H, 4-OH), 3.66 (dd, 1 H, 3-H), 3.73 (m, 1 H, 5-H), 3.80 (m, 2 H, 6-H<sub>2</sub>), 3.96-4.25 (m, 4 H, 2 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 4.16 (d, 1 H, 4-H), 4.81 (d, 1 H, 1-H), 5.06-5.34 (m, 4 H, 2 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.47 (t „dd“, 1 H, 2-H), 5.65-5.79, 5.86-5.99 (2m, 2 H, 2 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 7.25, 7.46, 7.58, 8.07 (4m, 10 H, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>),  $J_{1,2} = 10.1$ ,  $J_{2,3} = 9.7$ ,  $J_{3,4} = 2.9$  Hz.

<sup>13</sup>C NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 66.9 (C-4), 69.2 (C-6), 70.0 (C-2), 71.2, 72.8 (2 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 77.7 (C-5), 79.8 (C-3), 86.9 (C-1), 117.5, 118.3 (2 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 127.8, 128.6, 129.0, 130.0, 130.2, 132.3, 133.4, 133.7 (2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 134.2, 134.7 (2 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 165.5 (BzCO).

C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub>S (M = 456.55): C 65.77, H 6.18, gef. C 65.87, H 6.21.

(31) *Phenyl-(3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)-3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl-1-thio-β-D-galactopyranosid (67)*:

Eine Lösung von **12**<sup>[69]</sup> (1.31 g, 1.63 mmol) und NaOMe (660 μL, 0.33 mmol, 0.5 M in MeOH) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 4:1 (20 mL) wird 20 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend neutralisiert man mit saurem Ionentauscher (Amberlite IR 120), filtriert und engt i. Vak.

ein. Nach Chromatographie an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 4:1) erhält man **67** (1.15 g, 92%) als farblosen Hartschaum;  $R_f = 0.31$  in Toluol/Ethylacetat, 4:1;  $[\alpha]_D^{20} = -10.6$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.22, 1.27$  (2 s, je 9 H, 2  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.40 (br, 1 H,  $4_b\text{-OH}$ ), 3.47 (dd, 1 H,  $3_b\text{-H}$ ), 3.51 (dd, 1 H,  $3_a\text{-H}$ ), 3.53-3.62 (m, 2 H,  $5_a\text{-H}, 5_b\text{-H}$ ), 3.63-3.78 (m, 4 H,  $6_a\text{-H}_2, 6_b\text{-H}_2$ ), 3.94-4.19 (m, 9 H,  $4_b\text{-H}, 4 \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 4.43 (br.d, 1 H,  $4_a\text{-H}$ ), 4.64 (d, 1 H,  $1_a\text{-H}$ ), 5.00 (d, 1 H,  $1_b\text{-H}$ ), 5.08 (dd, 1 H,  $2_b\text{-H}$ ), 5.13-5.32 (m, 9 H,  $2_a\text{-H}, 4 \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.77-5.97 (m, 4 H,  $4 \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 7.24, 7.45 (2 m, 3 H und 2 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $J_{1a,2a} = 10.0$ ,  $J_{2a,3a} = 9.7$ ,  $J_{3a,4a} = 3.4$ ,  $J_{1b,2b} = 8.1$ ,  $J_{2b,3b} = 9.8$ ,  $J_{3b,4b} = 2.9$  Hz.

$^{13}\text{C}$  NMR (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 27.3, 27.6$  (2  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 38.9, 39.1 (2  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 66.7 ( $\text{C-}4_b$ ), 68.6 ( $\text{C-}4_a$ ), 69.2, 69.9 ( $\text{C-}6_a, \text{C-}6_b$ ), 69.3 ( $\text{C-}2_a$ ), 70.8 ( $\text{C-}2_b$ ), 71.2, 71.3, 72.6, 72.7 (4  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 73.7, 78.3 ( $\text{C-}5_a, \text{C-}5_b$ ), 79.1 ( $\text{C-}3_b$ ), 81.6 ( $\text{C-}3_a$ ), 87.8 ( $\text{C-}1_a$ ), 99.4 ( $\text{C-}1_b$ ), 116.9, 117.2, 117.4, 118.0 (4  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 127.3, 129.0, 131.3, 135.2 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 134.2, 134.6, 134.7, 135.1 (4  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 176.8, 177.4 (2 PivCO).

MS (FD):  $m/z$  763 [ $\text{M}^+$ ], 654 [ $\text{M}^+ - \text{SPh}$ ]. –  $\text{C}_{40}\text{H}_{58}\text{O}_{12}\text{S}$  ( $M = 762.95$ ): C 62.93, H 7.84, gef. C 62.76, H 7.77.

(32) *Phenyl-(3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl-4-O-trimethylsilylethoxymethyl- $\beta$ -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)-3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl-1-thio- $\beta$ -D-galactopyranosid (68)*:

Zu einer Lösung von **67** (1.07 g, 1.40 mmol) und DIPEA (433  $\mu\text{L}$ , 2.52 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1 mL) wird SEMCl (297  $\mu\text{L}$ , 1.68 mmol) gegeben und die Reaktionsmischung 22 h bei Raumtemp. gerührt. Dichlormethan (100 mL) wird zugegeben, mit 2 M HCl (2x100 mL) und gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung (100 mL) gewaschen, getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ), filtriert und i. Vak. zur Trockne eingedampft. Chromatographie an Kieselgel

(Toluol/Ethylacetat, 6:1) liefert **68** (1.11 g, 89%) als farblosen Sirup;  $R_f = 0.67$  in Toluol/Ethylacetat, 4:1;  $[\alpha]_D^{20} = -26.3$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.00$  (s, 9 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.91 (m, 2 H,  $\text{SiCH}_2$ ), 1.20, 1.24 (2 s, je 9 H, 2  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 3.38 (dd, 1 H,  $3_b\text{-H}$ ), 3.48 (dd, 1 H,  $3_a\text{-H}$ ), 3.52-3.74 (m, 6 H,  $5_{a,b}\text{-H}$ ,  $6_{a,b}\text{-H}_2$ ,  $\text{OCH}_2$ ), 3.89-4.17 (m, 8 H, 4  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 3.98 (m, 1 H,  $4_b\text{-H}$ ), 4.40 (d, 1 H,  $4_a\text{-H}$ ), 4.61 (d, 1 H,  $1_a\text{-H}$ ), 4.73, 4.88 (2 d, je 1 H,  $\text{OCH}_2\text{O}$ ), 4.96 (d, 1 H,  $1_b\text{-H}$ ), 5.09-5.29 (m, 10 H,  $2_{a,b}\text{-H}$ , 4  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.74-5.96 (m, 4 H, 4  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 7.22, 7.43 (2 m, 3 H and 2 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $J_{1a,2a} = 10.0$ ,  $J_{2a,3a} = 9.7$ ,  $J_{3a,4a} = 2.8$ ,  $J_{1b,2b} = 7.9$ ,  $J_{2b,3b} = 10.2$ ,  $J_{3b,4b} = 2.9$ ,  $J_{\text{OCH}_2\text{O}} = 7.0$  Hz.

$^{13}\text{C NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.0$  ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 19.5 ( $\text{SiCH}_2$ ), 28.6, 28.8 (2  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 40.1, 40.2 (2  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 67.1 ( $\text{OCH}_2$ ), 69.8 ( $\text{C-4}_a$ ), 70.5, 72.4, 72.6 ( $\text{C-2}_{a,b}$ ,  $\text{C-4}_b$ ), 70.9, 71.1 ( $\text{C-6}_{a,b}$ ), 72.7, 73.8, 73.9 (4  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 75.4, 79.6 ( $\text{C-5}_{a,b}$ ), 81.3 ( $\text{C-3}_a$ ), 82.8 ( $\text{C-3}_b$ ), 89.0 ( $\text{C-1}_a$ ), 97.0 ( $\text{OCH}_2\text{O}$ ), 100.9 ( $\text{C-1}_b$ ), 118.0, 118.4, 118.5 (4  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 128.5, 130.2, 132.5 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 135.7, 135.9, 136.0, 136.5 (4  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 178.0, 178.5 (2  $\text{PivCO}$ ).

MS (FD):  $m/z$  892 [ $\text{M}^+ - 1$ ]. –  $\text{C}_{46}\text{H}_{72}\text{O}_{13}\text{SSi}$  ( $\text{M} = 893.21$ ): C 61.40, H 8.24, gef. C 61.34, H 8.20.

(33) *Phenyl-(3,6-di-O-allyl-4-O-trimethylsilylethoxymethyl- $\beta$ -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)-3,6-di-O-allyl-1-thio- $\beta$ -D-galactopyranosid (69):*

Eine Suspension von **68** (900 mg, 1.01 mmol) und  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (845 mg, 20.2 mmol) in MeOH (10 mL) wird für 16 h unter Rückfluss erhitzt, mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (100 mL) verdünnt, mit 2 M HCl (100 mL) gewaschen, getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ), filtriert und i. Vak. konzentriert. Die Reinigung erfolgt durch Chromatographie an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 4:1) und liefert **69** (608 mg, 83%) als farblosen amorphen Feststoff;  $R_f = 0.24$  in Toluol/Ethylacetat, 2:1;  $[\alpha]_D^{20} = -30.4$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -0.01 (s, 9 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.91 (m, 2 H,  $\text{SiCH}_2$ ), 2.60-3.00 (b, 1 H, 2-OH), 3.27 (dd, 1 H,  $3_b\text{-H}$ ), 3.40 (dd, 1 H,  $3_a\text{-H}$ ), 3.51-3.84 (m, 10 H,  $2_{a,b}\text{-H}$ ,  $5_{a,b}\text{-H}$ ,  $6_{a,b}\text{-H}_2$ ,  $\text{OCH}_2$ ), 3.92-4.06 (m, 5 H,  $4_b\text{-H}$ , 2  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 3.98 (m, 1 H,  $4_b\text{-H}$ ), 4.09 (d, 1 H,  $4_a\text{-H}$ ), 4.16-4.27 (m, 4 H, 2  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 4.32 (d, 1 H,  $1_b\text{-H}$ ), 4.47 (d, 1 H,  $1_a\text{-H}$ ), 4.72 (d, 1 H,  $\text{OCH}_2\text{O}$ ), 4.93 (d, 1 H,  $\text{OCH}_2\text{O}$ ), 5.11-5.32 (m, 8 H, 4  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.80-5.97 (m, 4 H, 4  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 7.25, 7.51 (2 m, 3 H and 2 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $J_{1a,2a} = 9.7$ ,  $J_{2a,3a} = 9.1$ ,  $J_{3a,4a} = 3.0$ ,  $J_{1b,2b} = 7.6$ ,  $J_{2b,3b} = 9.8$ ,  $J_{3b,4b} = 2.9$ ,  $J_{\text{OCH}_2\text{O}} = 6.9$  Hz.

$^{13}\text{C}$  NMR (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -1.3 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 18.1 ( $\text{SiCH}_2$ ), 65.8 ( $\text{OCH}_2$ ), 69.0, 69.6 (C- $6_{a,b}$ ), 69.7 (C- $2_a$ ), 71.4, 72.3, 72.4 (4  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 72.1 (C- $2_b$ ), 72.2 (C- $4_b$ ), 74.2, 77.6 (C- $5_{a,b}$ ), 81.1 (C- $3_b$ ), 81.7 (C- $3_a$ ), 89.0 (C- $1_a$ ), 95.7 ( $\text{OCH}_2\text{O}$ ), 106.1 (C- $1_b$ ), 116.8, 116.9, 117.3, 118.4 (4  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 127.8, 128.9, 132.2, 132.9 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 134.1, 134.5, 134.9, 135.0 (4  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ).

MS (FD):  $m/z$  725 [ $\text{M}^+$ ]. –  $\text{C}_{36}\text{H}_{56}\text{O}_{11}\text{SSi}$  (M = 724.98): C 59.64, H 7.79, gef. C 58.70, H 7.82.

(34) *Phenyl-(2-O-acetyl-3,6-di-O-allyl-4-O-trimethylsilylethoxymethyl- $\beta$ -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)-2-O-acetyl-3,6-di-O-allyl-1-thio- $\beta$ -D-galactopyranosid (70)*:

Eine Lösung von **69** (580 mg, 0.80 mmol), Pyridin (5 mL), Essigsäureanhydrid (5 mL) und einer katalytischen Menge DMAP (20 mg) wird 16 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Verdünnen mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (100 mL) wird die Mischung mit 2 M HCl (100 mL) und gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung (100 mL) gewaschen, getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ), filtriert und i. Vak. eingedampft. Der erhaltene Rückstand wird durch Chromatographie an Kieselgel gereinigt (Toluol/Ethylacetat, 4:1) und führt zu **70** (517 mg, 80%) als farblosen Sirup;  $R_f = 0.38$  in Toluol/Ethylacetat, 4:1;  $[\alpha]_D^{20} = -28.6$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0.01$  (s, 9 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.91 (m, 2 H,  $\text{SiCH}_2$ ), 2.05, 2.06 (2s, je 3 H,  $\text{COCH}_3$ ), 3.37-3.44 (m, 2 H,  $3_{\text{a,b-H}}$ ), 3.49-3.75 (m, 8 H,  $5_{\text{a,b-H}}$ ,  $6_{\text{a,b-H}_2}$ ,  $\text{OCH}_2$ ), 3.92-4.14 (m, 8 H, 4  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 4.00 (m, 1 H,  $4_{\text{b-H}}$ ), 4.20 (m, 1 H,  $4_{\text{a-H}}$ ), 4.56 (d, 1 H,  $1_{\text{a-H}}$ ), 4.74 (d, 1 H,  $\text{OCH}_2\text{O}$ ), 4.77 (d, 1 H,  $1_{\text{b-H}}$ ), 4.89 (d, 1 H,  $\text{OCH}_2\text{O}$ ), 5.09-5.33 (m, 8 H, 4  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.11 (m, 1 H,  $2_{\text{b-H}}$ ), 5.14 (m, 1 H,  $2_{\text{a-H}}$ ), 5.74-6.00 (m, 4 H, 4  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 7.24, 7.44 (2 m, 3 H and 2 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $J_{1_{\text{a}},2_{\text{a}}} = 10.0$ ,  $J_{2_{\text{a}},3_{\text{a}}} = 2.1$ ,  $J_{1_{\text{b}},2_{\text{b}}} = 8.0$ ,  $J_{\text{OCH}_2\text{O}} = 7.0$  Hz.

$^{13}\text{C}$  NMR (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -1.35$  ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 18.1 ( $\text{SiCH}_2$ ), 20.9, 21.1 (2  $\text{COCH}_3$ ), 65.8 ( $\text{OCH}_2$ ), 69.2, 70.9, 71.2, 71.3 (C- $2_{\text{a,b}}$ , C- $4_{\text{a,b}}$ ), 69.3, 69.7 (C- $6_{\text{a,b}}$ ), 71.1, 72.4 (4  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 73.9, 78.2 (C- $5_{\text{a,b}}$ ), 79.5 (C- $3_{\text{a}}$ ), 81.1 (C- $3_{\text{b}}$ ), 86.6 (C- $1_{\text{a}}$ ), 95.7 ( $\text{OCH}_2\text{O}$ ), 100.8 (C- $1_{\text{b}}$ ), 116.8, 116.9, 117.0, 117.3 (4  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 127.3, 128.9, 131.4, 133.8 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 134.3, 134.5, 135.0 (4  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 169.4, 170.0 (2  $\text{AcCO}$ ).

$\text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{O}_{13}\text{SSi}$  (M = 809.05): C 59.38, H 7.47, gef. C 58.64, H 7.29.

(35) *Phenyl-(3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl- $\beta$ -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)-3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl-1-thio- $\beta$ -D-galactopyranosid (71)*:

Eine Lösung von **70** (384 mg, 0.47 mmol) in THF (4 mL) wird mit frisch geglühtem Molekularsieb (4Å) und HF/Pyridin (2 mL) versetzt und 4 h bei Raumtemp. gerührt. Die dabei entstehende viskose Reaktionsmischung wird mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (100 mL) extrahiert, mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung (100 mL) gewaschen, getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ) und filtriert. Nach Eindampfen i. Vak. wird der Rückstand chromatographisch gereinigt (Toluol/Ethylacetat, 4:1) und man erhält **71** (296 mg, 93%) als farblosen Sirup;  $R_f = 0.42$  in Toluol/Ethylacetat, 2:1.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.09$ , 2.12 (2 s, je 9 H, 2  $\text{COCH}_3$ ), 2.25 (br, 1 H,  $4_{\text{b-OH}}$ ), 3.44-3.51 (m, 2 H,  $3_{\text{a,b-H}}$ ), 3.51-3.79 (m, 6 H,  $5_{\text{a,b-H}}$ ,  $6_{\text{a,b-H}_2}$ ), 4.01 (m, 1 H,  $4_{\text{b-H}}$ ), 4.00-4.19 (m, 8 H, 4  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 4.24 (d, 1 H,  $4_{\text{a-H}}$ ), 4.59 (d, 1 H,  $1_{\text{a-H}}$ ), 4.82

(d, 1 H, 1<sub>b</sub>-H), 5.08 (dd, 1 H, 2<sub>b</sub>-H), 5.16 (m, 1 H, 2<sub>a</sub>-H), 5.13-5.35 (m, 8 H, 4 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.77-5.98 (m, 4 H, 4 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 7.27, 7.47 (2 m, 3 H and 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>),  $J_{1a,2a} = 10.0$ ,  $J_{3a,4a} = 2.3$ ,  $J_{1b,2b} = 8.1$ ,  $J_{2b,3b} = 9.8$ , Hz.

<sup>13</sup>C NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 21.1, 21.2$  (2 COCH<sub>3</sub>), 66.7 (C-4<sub>b</sub>), 69.0, 69.8 (C-6<sub>a,b</sub>), 69.2 (C-2<sub>a</sub>), 70.97, 71.03 (C-2<sub>b</sub>, C-4<sub>a</sub>), 71.1, 71.2, 72.6, 72.7 (4 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 73.5, 78.3 (C-5<sub>a,b</sub>), 78.7 (C-3<sub>b</sub>), 81.3 (C-3<sub>a</sub>), 86.8 (C-1<sub>a</sub>), 100.6 (C-1<sub>b</sub>), 117.1, 117.6, 117.9, (4 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 127.5, 129.1, 131.6, 134.0 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 134.3, 134.4, 134.6, 135.0 (4 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 169.6, 170.3 (2 AcCO).

MS (FD):  $m/z$  678 [M<sup>+</sup>]. – C<sub>34</sub>H<sub>46</sub>O<sub>12</sub>S (M = 678.79): C 60.16, H 6.83, gef. C 59.96, H 6.82.

(36) *Phenyl-(3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl-4-O-trimethylsilyloxyethyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)-[(3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)]<sub>5</sub>-3,6-di-O-allyl-2-O-pivaloyl-1-thio-β-D-galactopyranosid (72)*:

Eine Lösung von Heptasaccharid **41** (1.36 g, 0.57 mmol), DIPEA (175  $\mu$ L, 1.02 mmol) und SEMCl (121  $\mu$ L, 0.68 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1 mL) wird 24 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (250 mL) verdünnt und mit 2 M HCl (250 mL) und gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (250 mL) gewaschen, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>), filtriert und i. Vak. zur Trockne eingedampft. Nach chromatographischer Reinigung (Toluol/Ethylacetat, 5:1) erhält man **72** (1.23 g, 86%) als farblosen Sirup;  $R_f = 0.80$  in Toluol/Ethylacetat, 2:1;  $[\alpha]_D^{20} = -11.9$  ( $c = 1.0$ , CHCl<sub>3</sub>).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -0.01$  (s, 9 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.90 (m, 2 H, SiCH<sub>2</sub>), 1.17, 1.18, 1.21, 1.22, 1.24 (5 s, 63 H, 7 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.33-3.73 (m, 30 H, 3<sub>a-g</sub>-H, 5<sub>a-g</sub>-H, 6<sub>a-g</sub>-H<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>), 3.85-4.14 (m, 29 H, 4<sub>g</sub>-H, 14 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 4.23-4.34 (m, 6 H, 4<sub>a-f</sub>-H), 4.59 (d, 1 H, 1<sub>a</sub>-H), 4.72 (d, 1 H, OCH<sub>2</sub>O), 4.81-5.00 (m, 13 H, 1<sub>b-g</sub>-H, 2<sub>b-g</sub>-H, OCH<sub>2</sub>O),

5.04-5.34 (m, 29 H, 2<sub>a</sub>-H, 14 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.72-5.97 (m, 14 H, 14 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 7.22, 7.43 (2 m, 3 H and 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>),  $J_{1a,2a} = 9.8$ ,  $J_{OCH_2O} = 6.8$  Hz.

<sup>13</sup>C NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -1.4$  (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 17.8 (SiCH<sub>2</sub>), 27.2, 27.3, 27.4 (7 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 38.7 (7 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 65.7 (OCH<sub>2</sub>), 67.8, 68.0, 68.3, 68.7, 69.0, 69.2 (C-4<sub>a-g</sub>), 70.8 (C-2<sub>a-g</sub>), 69.5, 69.9, 70.2, 70.3, 70.9, 71.0, 71.3, 72.4 (C-6<sub>a-g</sub>, 14 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 73.9, 74.1, 74.2, 74.3 (C-5<sub>a-g</sub>), 78.5, 79.8, 80.0, 80.3, 81.0 (C-3<sub>a-g</sub>), 87.1 (C-1<sub>a</sub>), 95.6 (OCH<sub>2</sub>O), 99.4, 99.5, 99.8 (C-1<sub>b-g</sub>), 116.5, 116.6, 116.8, 116.9, 117.2, 117.3 (14 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 127.0, 128.8, 130.9 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 134.2, 134.5, 135.0 (14 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 176.5, 176.6, 176.7 (7 PivCO).

MS (ESI):  $m/z$  2548.2 [(M+Na)<sup>+</sup>]. – C<sub>131</sub>H<sub>202</sub>O<sub>43</sub>SSi (M = 2525.16): C 62.31, H 8.06, gef. C 61.45, H 7.94.

(37) *Phenyl-(3,6-di-O-allyl-4-O-trimethylsilylethoxymethyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)-[(3,6-di-O-allyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)]<sub>5</sub>-3,6-di-O-allyl-1-thio-β-D-galactopyranosid (73)*:

In einer Lösung von **72** (1.19 g, 0.47 mmol) in MeOH (10 mL) wird LiOH·H<sub>2</sub>O (1.38 g, 32.9 mmol) suspendiert und die Mischung 18 h unter Rückfluss erhitzt. Der feste Rückstand wird abgesaugt und mit MeOH (50 mL) nachgespült. Das Filtrat wird anschließend mit saurem Ionentauscher (Amberlite IR 120) neutralisiert, filtriert und i. Vak. eingedampft. Durch Chromatographie an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 2:1) wird **73** (631 mg, 70%) als farbloser Sirup gewonnen;  $R_f = 0.34$  in Toluol/Ethylacetat, 1:1;  $[\alpha]_D^{20} = +4.7$  ( $c = 1.0$ , CHCl<sub>3</sub>).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.00$  (s, 9 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.92 (m, 2 H, SiCH<sub>2</sub>), 3.28-3.87 (m, 44 H, 2<sub>a-g</sub>-H, 3<sub>a-g</sub>-H, 5<sub>a-g</sub>-H, 6<sub>a-g</sub>-H<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>, 7 OH), 3.90-4.42 (m, 41 H, 1<sub>b-g</sub>-H, 4<sub>a-g</sub>-H, 14 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 4.47 (d, 1 H, 1<sub>a</sub>-H), 4.72, 4.96 (2 d, je 1 H, OCH<sub>2</sub>O),

5.11-5.35 (m, 28 H, 14 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.81-5.99 (m, 14 H, 14 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 7.29, 7.55 (2 m, 3 H and 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>),  $J_{1a,2a} = 9.6$ ,  $J_{OCH_2O} = 7.0$  Hz.

<sup>13</sup>C NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -1.4$  (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 18.1 (SiCH<sub>2</sub>), 65.7 (OCH<sub>2</sub>), 68.8, 69.0, 69.2, 69.3, 69.7 (C-6<sub>a-g</sub>), 70.4, 72.0, 72.1, 72.2, 72.3, 72.6 (14 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 69.4, 72.8, 73.4, 73.6, 73.8, 74.2, 75.4, 76.8, 76.6, 76.7, 77.0, 77.5, 78.5, 80.3, 80.4, 80.6, 81.2, 81.8 (C-2<sub>a-g</sub>, C-3<sub>a-g</sub>, C-4<sub>a-g</sub>, C-5<sub>a-g</sub>), 88.5 (C-1<sub>a</sub>), 95.6 (OCH<sub>2</sub>O), 105.0, 105.4, 105.7, 105.78, 105.8, 107.0 (C-1<sub>b-g</sub>), 116.6, 116.7, 116.9, 117.0, 117.1, 117.4, 117.5, 117.6, 117.7, 117.9, 118.1 (14 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 128.0, 128.9, 132.5, 132.6 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 134.1, 134.6, 134.8, 134.9, 135.1 (14 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>).

MS (ESI):  $m/z$  1959.7 [(M+Na)<sup>+</sup>]. – C<sub>96</sub>H<sub>146</sub>O<sub>36</sub>SSi (M = 1936.33): C 59.55, H 7.60, gef. C 58.84, H 7.52.

(38) *Phenyl-(2-O-acetyl-3,6-di-O-allyl-4-O-trimethylsilylethoxymethyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)-[(2-O-acetyl-3,6-di-O-allyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)]<sub>5</sub>-2-O-acetyl-3,6-di-O-allyl-1-thio-β-D-galactopyranosid (74):*

Eine Lösung von **73** (596 mg, 0.31 mmol), Pyridin (778 μL, 9.77 mmol), Essigsäureanhydrid (624 μL, 6.51 mmol) und einer katalytischen Menge DMAP (20 mg) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4 mL) wird 18 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Verdünnen mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL) wird mit 2 M HCl (100 mL) und gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (100 mL) gewaschen, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>), filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. eingedampft. Chromatographie des Rückstands an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 2:1) führt zu **74** (537 mg, 77%) als farblosen Sirup;  $R_f = 0.79$  in Toluol/Ethylacetat, 1:1;  $[\alpha]_D^{20} = -24.6$  ( $c = 1.0$ , CHCl<sub>3</sub>).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.00$  (s, 9 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.91 (m, 2 H, SiCH<sub>2</sub>), 2.04, 2.06, 2.14, 2.15, 2.16 (5 s, 21 H, 7 COCH<sub>3</sub>), 3.35-3.73 (m, 30 H, 3<sub>a-g</sub>-H, 5<sub>a-g</sub>-H, 6<sub>a-g</sub>-H<sub>2</sub>,

OCH<sub>2</sub>), 3.93-4.15 (m, 29 H, 4-H, 14 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 4.17-4.23 (m, 6 H, 6 4-H), 4.55 (d, 1 H, 1<sub>a</sub>-H), 4.72 (d, 2 H, 1-H, OCH<sub>2</sub>O), 4.82-4.91 (m, 6 H, 5 1-H, OCH<sub>2</sub>O), 5.09-5.34 (m, 35 H, 2<sub>a-g</sub>-H, 14 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.73-5.97 (m, 14 H, 14 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 7.23, 7.43 (2 m, 3 H und 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>),  $J_{1a,2a} = 10.0$ ,  $J_{1,2} = 7.2$ ,  $J_{OCH_2O} = 7.2$  Hz.

<sup>13</sup>C NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -1.4$  (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 18.1 (SiCH<sub>2</sub>), 20.8, 20.9 (7 COCH<sub>3</sub>), 65.7 (OCH<sub>2</sub>), 68.7, 69.1, 69.3, 69.9, 70.2, 71.1, 71.6 (C-2<sub>a-g</sub>, C-4<sub>a-g</sub>), 69.2, 69.4, 69.5, 69.6 (C-6<sub>a-g</sub>), 70.8, 70.9, 71.0, 72.4, 72.5 (14 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 73.8, 73.9, 78.2, 79.5, 79.7, 79.9, 80.0, 81.1 (C-3<sub>a-g</sub>, C-5<sub>a-g</sub>), 86.4 (C-1<sub>a</sub>), 95.7 (OCH<sub>2</sub>O), 99.5, 99.8, 100.2 (C-1<sub>b-g</sub>), 116.7, 116.8, 117.1 (14 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 125.8, 127.4, 130.0, 132.5 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 132.9, 133.1, 133.2, 136.6, 133.7 (14 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 169.3, 169.8, 169.9, 170.0 (7 AcCO).

MS (ESI):  $m/z$  2253.2 [(M+Na)<sup>+</sup>]. – C<sub>110</sub>H<sub>160</sub>O<sub>43</sub>SSi (M = 2230.59): C 59.23, H 7.23, gef. C 59.09, H 7.30.

(39) *Phenyl-(2-O-acetyl-3,6-di-O-allyl- $\beta$ -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)-[(2-O-acetyl-3,6-di-O-allyl- $\beta$ -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)-]5-2-O-acetyl-3,6-di-O-allyl-1-thio- $\beta$ -D-galactopyranosid (75):*

Eine Lösung von **74** (451 mg, 0.20 mmol) in THF (0.5 mL) wird mit frisch geglühtem Molekularsieb (4Å) versetzt und HF/Pyridin - Komplex (3 mL) zugegeben. Nach 1 h bei Raumtemp. (DC-Kontrolle) ist kein weiteres Edukt mehr vorhanden und die entstandene viskose Reaktionsmischung wird mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL) verdünnt, mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (100 mL) gewaschen, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) und filtriert. Nach Konzentration i. Vak. wird der erhaltenen Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 3:2) gereinigt und man erhält **75** (349 mg, 77%) als farblosen Sirup;  $R_f = 0.53$  in Toluol/Ethylacetat, 1:1;  $[\alpha]_D^{20} = -19.0$  ( $c = 1.0$ , CHCl<sub>3</sub>).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.06$ , 2.08, 2.16, 2.18, 2.19, 2.22 (6s, 21 H, 7 COCH<sub>3</sub>), 2.30 (b, 1 H, 4<sub>g</sub>-OH), 3.36-3.79 (m, 28 H, 3<sub>a-g</sub>-H, 5<sub>a-g</sub>-H, 6<sub>a-g</sub>-H<sub>2</sub>), 3.95-4.18

(m, 29 H, 4-H, 14 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 4.19-4.24 (m, 6 H, sechs 4-H), 4.56 (d, 1 H, 1<sub>a</sub>-H), 4.75 (d, 1 H, 1-H), 4.84-4.94 (m, 5 H, 5 1-H), 5.00-5.09 (m, 6 H, 2<sub>b-g</sub>-H), 5.11-5.34 (m, 29 H, 2<sub>a</sub>-H, 14 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.74-5.97 (m, 14 H, 14 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 7.25, 7.45 (2 m, 3 H und 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>),  $J_{1a,2a} = 10.0$ ,  $J_{1,2} = 7.8$  Hz.

<sup>13</sup>C NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 21.0, 21.1, 21.2$  (7 COCH<sub>3</sub>), 66.8, 68.9, 69.2, 69.5, 70.1, 70.3, 71.3 (C-2<sub>a-g</sub>, C-4<sub>a-g</sub>), 69.1, 69.3, 69.5, 69.6, 69.8 (C-6<sub>a-g</sub>), 71.0, 71.1, 71.2, 72.6, 72.7 (14 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 73.6, 73.8, 73.9, 78.4, 78.6, 79.9, 80.0, 80.2, 81.3 (C-3<sub>a-g</sub>, C-5<sub>a-g</sub>), 86.4 (C-1<sub>a</sub>), 99.7, 99.8, 99.9, 100.1, 100.4 (C-1<sub>b-g</sub>), 116.8, 116.9, 117.0, 117.3, 117.7 (14 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 127.4, 129.0, 131.6, 134.1 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 134.4, 134.5, 134.7, 135.2 (14 CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 169.5, 170.0, 170.1, 170.2 (7 AcCO).

MS (ESI):  $m/z$  2122.8 [(M-H+Na)<sup>+</sup>], 2123.7 [(M+Na)<sup>+</sup>]. – C<sub>104</sub>H<sub>146</sub>O<sub>42</sub>S (M = 2100.33): C 59.47, H 7.01, gef. C 59.23, H 7.07.

- (40) Versuch zur Cyclisierung von Phenyl-(2-O-acetyl-3,6-di-O-allyl- $\beta$ -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)-[(2-O-acetyl-3,6-di-O-allyl- $\beta$ -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)]<sub>5</sub>-2-O-acetyl-3,6-di-O-allyl-1-thio- $\beta$ -D-galactopyranosid (**75**):

Eine Lösung von **75** (44 mg, 0.021 mmol) und DTBP (12  $\mu$ L, 0.053 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (21 mL) wird mit frisch geglühtem Molekularsieb (4Å) für 15 min gerührt. Der Promotor MeOTf (4.6  $\mu$ L, 0.042 mmol) wird zugesetzt und die Reaktionsmischung 24 h bei Raumtemp. gerührt. Während dieser Zeit ist kein Reaktionsfortschritt feststellbar. Erst eine Vervierfachung der Menge an MeOTf auf 18.5  $\mu$ L (0.17 mmol) und DTBP (48  $\mu$ L, 0.212 mmol), führt zu einem erkennbaren Reaktionsfortschritt. Allerdings bilden sich ausschließlich tieflaufende Produkte, die auf die Bildung von länger-kettigen Oligomeren hindeuten.

In konzentrierteren Lösungen (2.1 ml oder 210  $\mu$ L CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) setzt eine Aktivierung bereits ohne weitere Aktivatorzugabe ein, allerdings werden auch hier die gleichen Beobachtungen (tieferlaufende Produkte) im DC gemacht.

Erhöht man die Temperatur von 20 auf 40 °C, so hat dies keinen Einfluss auf die Richtung der Reaktion.

(41) *2,3,4,6-Tetra-O-acetyl-D-galactopyranose (79)*:<sup>[147]</sup>

Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von *p*MP-Galactosid **78**<sup>[146]</sup> (500 mg, 1.1 mmol) in CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O 2:1 (10 mL) wird CAN (2.44 g, 4.4 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung 15 min bei dieser Temperatur gerührt. Dann wird Wasser (30 mL) zugesetzt und die Mischung mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2x30 mL) extrahiert. Die organischen Phasen werden mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (50 mL), gesättigter Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lösung (2x50 mL) und erneut mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (50 mL) gewaschen. Man versetzt mit Aktivkohle (2 g) und rührt für 30 min, filtriert, trocknet (MgSO<sub>4</sub>) und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der so erhaltene Rückstand wird durch Säulenchromatographie gereinigt (Toluol/Ethylacetat, 2:1) und liefert **79**<sup>[147]</sup> (326 mg, 85%) als roten Sirup in Form eines α/β Gemisch von 3:1 (<sup>1</sup>H NMR); *R*<sub>f</sub> = 0.23 in Toluol/Ethylacetat, 2:1. Dieser wird zwecks Reinigung benzoiliert.

(42) *2,3,4,6-Tetra-O-acetyl-1-O-benzoyl-D-galactopyranose (80)*:<sup>[148]</sup>

Eine Lösung von **79**<sup>[147]</sup> (250 mg, 0.71 mmol), Benzoylchlorid (165 μL, 1.42 mmol), Pyridin (170 μL, 2.13 mmol) und DMAP (10 mg) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird 6 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL) verdünnt und die Mischung mit 2 M HCl (50 mL) und gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (50 mL) gewaschen, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) und i. Vak. eingedampft. Nach Chromatographie an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 2:1) erhält man ein 5:2 α/β-Gemisch von **80**<sup>[148]</sup> (276 mg, 87%) als hellgelben Sirup; *R*<sub>f</sub> = 0.51 in Toluol/Ethylacetat, 2:1.

Die chemischen Verschiebungen des <sup>1</sup>H NMR Spektrums von **80β** entsprechen den in der Literatur beschriebenen.<sup>[148]</sup>

**80 $\alpha$** :  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.99, 2.01, 2.02, 2.18$  (4s, je 3 H,  $\text{COCH}_3$ ), 4.10 (dd, 1 H, 6-H), 4.19 (m, 1 H, 6-H'), 4.47 (td, 1 H, 5-H), 5.47 (m, 2 H, 2-H, 3-H), 5.59 (dd, 1 H, 4-H), 6.65 (d, 1 H, 1-H), 7.44-7.52, 7.58-7.65, 8.07 (3m, 5 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $J_{1,2} = 3.2$ ,  $J_{3,4} = 2.9$ ,  $J_{4,5} = 1.0$ ,  $J_{5,6} = 6.6$ ,  $J_{6,6'} = 11.3$  Hz.

**80 $\beta$** :  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.98, 2.02, 2.04, 2.19$  (4s, je 3 H,  $\text{COCH}_3$ ), 4.14-4.21 (m, 3 H, 5-H, 6-H<sub>2</sub>), 5.19 (dd, 1 H, 3-H), 5.48 (m, 1 H, 4-H), 5.54 (dd, 1 H, 2-H), 5.92 (d, 1 H, 1-H), 7.44-7.52, 7.58-7.65, 8.07 (3m, 5 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $J_{1,2} = 8.3$ ,  $J_{2,3} = 10.5$ ,  $J_{3,4} = 3.5$  Hz.

**80 $\alpha$** :  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 21.7, 21.8$ , ( $\text{COCH}_3$ ), 62.4 (C-6), 67.8, 68.7, 68.8 (C-2, C-3, C-4), 70.2 (C-5), 91.5 (C-1), 130.0, 130.8, 131.3 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 165.7 (BzCO), 171.2, 171.3 (AcCO).

**80 $\beta$** :  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 21.7, 21.8$ , ( $\text{COCH}_3$ ), 62.2 (C-6), 68.1, 69.1 (C-2, C-4), 71.9 (C-3), 73.0 (C-5), 94.0 (C-1), 129.9, 130.9, 131.5 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 165.7 (BzCO), 171.2, 171.3 (AcCO).

(43) *D*-Galactose:

Eine Lösung von **80**<sup>[148]</sup> (250 mg, 0.55 mmol) wird in Methanol (5 mL) gelöst und mit NaOMe (22  $\mu\text{L}$ , 0.11  $\mu\text{mol}$ , 0.5 M in MeOH) versetzt. Nach 2 h wird mit saurem Ionentauscher (Amberlite IR 120) neutralisiert, filtriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Das erhaltene Produkt wird durch Chromatographie an Kieselgel (Methanol/Dichlormethan, 2:1) gereinigt und man erhält *D*-Galactose (84 mg, 85%).

Die  $^1\text{H}$  NMR Daten entsprechen den in der Literatur beschriebenen.<sup>[150]</sup>

- (44) (2,3,4,6-Tetra-O-acetyl- $\beta$ -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)-2,3,6-tri-O-acetyl-D-galactopyranose (**82**):

Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von pMP-Galactoside **81**<sup>[69]</sup> (300 mg, 0.42 mmol) in CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O 2:1 (6 mL) gibt man CAN (932 g, 1.68 mmol) hinzu und rührt die Reaktionsmischung 15 min bei 0 °C. Die Aufarbeitung erfolgt wie in Vorschrift (41) beschrieben und nach Chromatographie an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 1:2) erhält man ein 2:1  $\alpha/\beta$ -Gemisch an **82** (315 mg, 86%) als gelben Sirup;  $R_f$  = 0.34 in Toluol/Ethylacetat, 1:2;

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.99-2.16 (m, 21 H, 7 COCH<sub>3</sub>), 3.50 (br, 1 H, 1a-OH $_{\alpha/\beta}$ ), 3.76 (ddd, 0.3 H, 5 $_{a\beta}$ -H), 3.85 (t, 1 H, 5 $_{b\alpha/\beta}$ -H), 4.10 (d, 2.3 H, 4 $_{a\beta}$ -H, 6 $_{b\alpha/\beta}$ -H<sub>2</sub>), 4.16 (dd, 0.7 H, 6 $_{a\alpha}$ -H), 4.21 (m, 1 H, 4 $_{a\alpha}$ -H, 6 $_{a\beta}$ -H), 4.31 (br.t, 0.7 H, 5 $_{a\alpha}$ -H), 4.37 (dd, 1 H, 6 $_{a\alpha/\beta}$ -H'), 4.43 (d, 0.3 H, 1 $_{b\beta}$ -H), 4.45 (d, 0.7 H, 1 $_{b\alpha}$ -H), 4.62 (d, 0.3 H, 1 $_{a\beta}$ -H), 4.92 (dd, 0.3 H, 3 $_{a\beta}$ -H), 4.98 (dd, 0.3 H, 2 $_{a\beta}$ -H), 4.99-5.03 (m, 1 H, 3 $_{b\alpha/\beta}$ -H), 5.17 (dd, 0.7 H, 2 $_{a\alpha}$ -H), 5.22 (dd, 1 H, 2 $_{b\alpha/\beta}$ -H), 5.29 (dd, 0.7 H, 3 $_{a\alpha}$ -H), 5.37 (dd, 1 H, 4 $_{b\alpha/\beta}$ -H), 5.38 (d, 0.7 H, 1 $_{a\alpha}$ -H);  $J_{1a,2a\alpha}$  = 3.7,  $J_{2a,3a\alpha}$  = 10.7,  $J_{3a,4a\alpha}$  = 3.0,  $J_{5a,6a\alpha}$  = 4.5,  $J_{5a,6'a\alpha}$  = 6.9,  $J_{6a,6'a\alpha}$  = 11.7,  $J_{1a,2a\beta}$  = 7.5,  $J_{2a,3a\beta}$  = 10.3,  $J_{3a,4a\beta}$  = 2.9,  $J_{4a,5a\beta}$  = 0.8,  $J_{5a,6a\beta}$  = 4.5,  $J_{5a,6'a\beta}$  = 6.9,  $J_{1b,2b\alpha}$  = 8.0,  $J_{1b,2b\beta}$  = 7.9,  $J_{2b,3b\alpha/\beta}$  = 10.6,  $J_{3b,4b\alpha/\beta}$  = 3.3,  $J_{4b,5b\alpha/\beta}$  = 1.0 Hz

<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 20.6-20.9 (COCH<sub>3</sub>), 61.3, 61.4, 63.7, 63.9 (C-6), 67.0 (C-4 $_{b\beta}$ ), 67.1 (C-4 $_{b\alpha}$ ), 67.9 (C-5 $_{a\alpha}$ ), 68.1 (C-2 $_{a\alpha}$ ), 68.9 (C-2 $_{b\beta}$ ), 70.0 (C-3 $_{a\alpha}$ ), 70.7, 70.8 (C-3 $_{b\alpha/\beta}$ , C-5 $_{b\alpha/\beta}$ ), 71.4 (C-2 $_{a\beta}$ ), 72.4 (C-5 $_{a\beta}$ ), 73.0 (C-3 $_{a\beta}$ ), 74.8 (C-4 $_{a\beta}$ ), 75.3 (C-4 $_{a\alpha}$ ), 90.9 (C-1 $_{a\alpha}$ ), 95.7 (C-1 $_{a\beta}$ ), 101.9 (C-1 $_{b\alpha}$ ), 102.0 (C-1 $_{b\beta}$ ), 169.5-170.7 (AcCO).

- (45) (2,3,4,6-Tetra-O-acetyl- $\beta$ -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)-1,2,3,6-tetra-O-acetyl-D-galactopyranose (**83**):<sup>[149]</sup>

Eine Lösung von **82** (180 mg, 0.30 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 mL) wird mit Essigsäureanhydrid (58  $\mu$ L, 0.60 mmol), Pyridin (72  $\mu$ L, 0.9 mmol), und DMAP (10 mg) versetzt. Nach 5 h wird Eis (5 g) zugesetzt und 15 min gerührt, um

überschüssiges Essigsäureanhydrid zu vernichten. Dann verdünnt man mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (50 mL), wäscht mit 2 M HCl (50 mL) und gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung (50 mL), trocknet ( $\text{MgSO}_4$ ) und engt i. Vak. ein. Der erhaltene Rückstand wird durch Chromatographie an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 1:1) gereinigt und führt zu **83**<sup>[149]</sup> (161 mg, 83%) als ein Gemisch der  $\alpha/\beta$ -Isomere im Verhältnis 2:1. Kristallisation aus EtOH liefert **83 $\alpha$** <sup>[149]</sup> als farblose Kristalle;  $R_f = 0.31$  in Toluol/Ethylacetat, 1:1;  $[\alpha]_D^{20} = +55.0$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ ); Schmp. 192-193°C.

Lit.:<sup>[149a]</sup>  $[\alpha]_D^{20} = +54.0$  ( $c = 1.8$ ,  $\text{CHCl}_3$ ); Schmp. 189-190°C.

**83 $\alpha$** :  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.99, 2.00, 2.04, 2.07, 2.11, 2.12, 2.13, 2.17$  (8s, je 3 H, 8  $\text{COCH}_3$ ), 3.85 (td, 1 H,  $5_b\text{-H}$ ), 4.10 (dd, 2 H,  $6_b\text{-H}_2$ ), 4.13-4.18 (m, 1 H,  $6_a\text{-H}$ ), 4.18 (m, 1 H,  $5_a\text{-H}$ ), 4.24 (d, 1 H,  $4_a\text{-H}$ ), 4.35 (dd, 1 H,  $6_a\text{-H}'$ ), 4.46 (d, 1 H,  $1_b\text{-H}$ ), 5.01 (dd, 1 H,  $3_b\text{-H}$ ), 5.19-5.23 (m, 2 H,  $2_b\text{-H}, 3_a\text{-H}$ ), 5.33 (dd, 1 H,  $2_a\text{-H}$ ), 5.37 (dd, 1 H,  $4_b\text{-H}$ ), 6.29 (d, 1 H,  $1_a\text{-H}$ ),  $J_{1a,2a} = 3.8$ ,  $J_{2a,3a} = 10.7$ ,  $J_{3a,4a} = 2.3$ ,  $J_{5a,6a} = 3.8$ ,  $J_{6a,6a'} = 11.1$ ,  $J_{1b,2b} = 7.9$ ,  $J_{2b,3b} = 10.5$ ,  $J_{3b,4b} = 3.5$ ,  $J_{4b,5b} = 1.1$ ,  $J_{5b,6b} = 6.5$  Hz.

$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 20.8\text{-}21.2$  (8  $\text{COCH}_3$ ), 61.7 (C- $6_b$ ), 63.8 (C- $6_a$ ), 66.6 (C- $2_a$ ), 67.3 (C- $4_b$ ), 69.1, 70.4 (C- $2_b, 3_a$ ), 70.7 (C- $5_a$ ), 71.1 (C- $3_b$ ), 71.2 (C- $5_b$ ), 74.8, (C- $4_a$ ), 90.3 (C- $1_a$ ), 102.1 (C- $1_b$ ), 169.3-170.9 (8 AcCO).

**83 $\beta$** :  $R_f = 0.27$  in Toluol/Ethylacetat, 1:1;

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.99, 2.01, 2.04, 2.06, 2.10, 2.11, 2.14, 2.17$  (8s, je 3 H, 8  $\text{COCH}_3$ ), 3.85 (m, 2 H,  $5_{a,b}\text{-H}$ ), 4.08 (m, 2 H,  $6\text{-H}_2$ ), 4.14 (d, 1 H,  $4_a\text{-H}$ ), 4.18 (dd, 1 H,  $6\text{-H}$ ), 4.38 (dd, 1 H,  $6\text{-H}'$ ), 4.46 (d, 1 H,  $1_b\text{-H}$ ), 4.95 (dd, 1 H,  $3_a\text{-H}$ ), 5.02 (dd, 1 H,  $3_b\text{-H}$ ), 5.21 (dd, 1 H,  $2_a\text{-H}$ ), 5.25 (dd, 1 H,  $2_b\text{-H}$ ), 5.37 (dd, 1 H,  $4_b\text{-H}$ ), 5.65 (d, 1 H,  $1_a\text{-H}$ ),  $J_{1a,2a} = 8.2$ ,  $J_{2a,3a} = 10.2$ ,  $J_{3a,4a} = 3.0$ ,  $J_{1b,2b} = 7.9$ ,  $J_{2b,3b} = 10.5$ ,  $J_{3b,4b} = 3.4$ ,  $J_{4b,5b} = 1.1$ ,  $J_{5,6} = 4.5$ ,  $J_{5,6'} = 7.1$ ,  $J_{6,6'} = 12.1$ , Hz.

$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 20.8-21.2 (8  $\text{COCH}_3$ ), 61.7, 63.6 (C-6<sub>a,b</sub>) 67.3 (C-4<sub>b</sub>), 68.7 (C-2<sub>a</sub>), 69.0 (C-2<sub>b</sub>), 71.1, 71.2 (C-3<sub>b</sub>, C-5), 73.4, 73.5 (C-3<sub>a</sub>, C-5), 74.5 (C-4<sub>a</sub>), 92.3 (C-1<sub>a</sub>), 102.3 (C-1<sub>b</sub>), 169.3-170.9 (8  $\text{AcCO}$ ).

(46) ( $\beta$ -D-Galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)-D-galactopyranose (**84**): <sup>[149a,150]</sup>

Zu einer Lösung von **83**<sup>[149]</sup> (178 mg, 0.28 mmol) in MeOH (4mL) wird NaOMe (56  $\mu\text{L}$ , 28  $\mu\text{mol}$ , 0.5 M in MeOH) zugegeben und die Mischung 16 h bei Raumtemp. gerührt. Durch Zugabe von saurem Ionentauscher (Amberlite IR 120) wird neutralisiert, filtriert, i. Vak. eingedampft und der erhaltene Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  2:1) gereinigt: **84**<sup>[149a,150]</sup> (64 mg, 66%) als farbloses Pulver in einem 2:3  $\alpha/\beta$ -Gemisch;  $R_f$  = 0.27 in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  1:2;  $[\alpha]_D^{20}$  = +66.2 ( $c$  = 1.15,  $\text{H}_2\text{O}$ ); Schmp. 204-205°C (Zersetzung).

Lit.:<sup>[149a]</sup>  $[\alpha]_D^{20}$  = +69 ( $c$  = 1.1,  $\text{H}_2\text{O}$ ); Schmp. 204-206°C.

Lit.:<sup>[150]</sup>  $^1\text{H}$  NMR-Daten stimmen mit den hier berichteten überein.

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  = 3.58 (dd, 0.6 H, 2<sub>a $\beta$</sub> -H), 3.61 (m, 1 H, 2<sub>b $\alpha/\beta$</sub> -H), 3.67 (m, 1 H, 3<sub>b $\alpha/\beta$</sub> -H), 3.69 (m, 1 H, 5<sub>b $\alpha/\beta$</sub> -H), 3.70 (m, 0.4 H, 6<sub>a $\alpha$</sub> -H), 3.72-3.87 (m, 3.8 H, 3<sub>a $\beta$</sub> -H, 5<sub>a $\beta$</sub> -H, 6<sub>a $\beta$</sub> -H<sub>2</sub>, 6<sub>a $\alpha$</sub> -H', 6<sub>b $\alpha/\beta$</sub> -H<sub>2</sub>), 3.89 (dd, 0.4 H, 2<sub>a $\alpha$</sub> -H), 3.92 (d, 1 H, 4<sub>b $\alpha/\beta$</sub> -H), 3.96 (dd, 0.4 H, 3<sub>a $\alpha$</sub> -H), 4.13 (t, 0.4 H, 5<sub>a $\alpha$</sub> -H), 4.18 (d, 0.6 H, 4<sub>a $\beta$</sub> -H), 4.23 (d, 0.4 H, 4<sub>a $\alpha$</sub> -H), 4.60 (d, 1 H, 1<sub>b $\alpha/\beta$</sub> -H), 4.62 (d, 0.6 H, 1<sub>a $\beta$</sub> -H), 5.27 (d, 0.4 H, 1<sub>a $\alpha$</sub> -H),  $J_{1a,2a\alpha}$  = 3.8,  $J_{2a,3a\alpha}$  = 10.4,  $J_{3a,4a\alpha}$  = 2.7,  $J_{5a,6a\alpha}$  = 6.5,  $J_{1a,2a\beta}$  = 8.1,  $J_{2a,3a\beta}$  = 9.9,  $J_{3a,4a\beta}$  = 3.2,  $J_{1b,2b\alpha/\beta}$  = 8.2,  $J_{3b,4b\alpha/\beta}$  = 3.3 Hz.

$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  = 61.1, 61.3, 61.5 (C-6), 69.2 (C-4<sub>b $\alpha/\beta$</sub> ), 69.4 (C-2<sub>a $\alpha$</sub> ), 70.2, 70.3 (C-3<sub>a $\alpha$</sub> , C-5<sub>a $\alpha$</sub> ), 71.9, 72.0 (C-2<sub>b $\alpha/\beta$</sub> ), 72.8 (C-2<sub>a $\beta$</sub> ), 73.3, 73.4 (C-3<sub>b $\alpha/\beta$</sub> ), 78.8 (C-3<sub>a $\beta$</sub> ), 74.8 (C-5<sub>a $\beta$</sub> ), 75.7 (C-5<sub>b $\alpha/\beta$</sub> ), 77.9 (C-4<sub>a $\beta$</sub> ), 78.9 (C-4<sub>a $\alpha$</sub> ), 92.9 (C-1<sub>a $\alpha$</sub> ), 97.0 (C-1<sub>a $\beta$</sub> ), 104.8 (C-1<sub>b $\alpha$</sub> ), 104.9, 105.0 (C-1<sub>b $\alpha/\beta$</sub> ).

MS (ESI):  $m/z$  365.2  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .

- (47) *4-Methoxyphenyl-(2,3,4,6-tetra-O-benzoyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)-(2,3,6-tri-O-benzoyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)-2,3,6-tri-O-benzoyl-β-D-galactopyranosid (86)*:

Trisaccharid **85**<sup>[69]</sup> (175 mg, 0.29 mmol) wird bei Raumtemp. 24 h mit Benzoylchlorid (3.37 mL, 29.0 mmol), Pyridin (3.49 mL, 43.5 mmol) und DMAP (50 mg) behandelt, dann wird Methanol zugesetzt und für weitere 15 min gerührt. Nach Verdünnen mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL) wird mit 2 M HCl (50 mL) und gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (50 mL) gewaschen, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Die Reinigung erfolgt durch Chromatographie an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 8:1) und liefert **86** (420 mg, 88%) als farblosen Hartschaum;  $R_f = 0.61$  in Toluol/Ethylacetat, 8:1;  $[\alpha]_D^{20} = +98.1$  ( $c = 1.0$ , CHCl<sub>3</sub>).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 3.66$  (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.82 (br.t, 1 H, 5<sub>c</sub>-H), 3.93 (br.t, 1 H, 5<sub>a</sub>-H), 4.14 (m, 1 H, 5<sub>b</sub>-H), 4.11-4.21 (m, 2 H, 6<sub>c</sub>-H<sub>2</sub>), 4.37 (dd, 1 H, 6<sub>b</sub>-H), 4.50 (dd, 1 H, 6<sub>a</sub>-H), 4.58 (d, 1 H, 4<sub>b</sub>-H), 4.72 (br.s, 1 H, 4<sub>a</sub>-H), 4.68-4.75 (m, 1 H, 6<sub>b</sub>-H'), 4.84 (dd, 1 H, 6<sub>a</sub>-H'), 4.99 (d, 1 H, 1<sub>a</sub>-H), 5.00 (d, 1 H, 1<sub>b</sub>-H), 5.25 (d, 1 H, 1<sub>c</sub>-H), 5.37 (dd, 1 H, 3<sub>a</sub>-H), 5.40 (dd, 1 H, 3<sub>b</sub>-H), 5.48 (dd, 1 H, 3<sub>c</sub>-H), 5.66 (dd, 1 H, 2<sub>a</sub>-H), 5.72 (dd, 1 H, 2<sub>b</sub>-H), 5.82 (dd, 1 H, 4<sub>c</sub>-H), 5.85 (dd, 1 H, 2<sub>c</sub>-H), 6.57, 6.87 (2 m, je 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.13-8.17 (m, 50 H, 10 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>),  $J_{1a,2a} = 7.7$ ,  $J_{2a,3a} = 10.6$ ,  $J_{3a,4a} = 2.7$ ,  $J_{5a,6a} = 6.3$ ,  $J_{6a,6a'} = 11.3$ ,  $J_{1b,2b} = 7.8$ ,  $J_{2b,3b} = 10.4$ ,  $J_{3b,4b} = 2.9$ ,  $J_{5b,6b} = 8.2$ ,  $J_{6b,6b'} = 11.9$ ,  $J_{1c,2c} = 7.8$ ,  $J_{2c,3c} = 10.5$ ,  $J_{3c,4c} = 3.4$  Hz.

<sup>13</sup>C NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 55.7$  (OCH<sub>3</sub>), 61.8 (C-6<sub>c</sub>), 63.0 (C-6<sub>a</sub>), 64.0 (C-6<sub>b</sub>), 68.2 (C-4<sub>c</sub>), 69.8 (C-2<sub>b</sub>), 70.2 (C-4<sub>b</sub>), 72.5, 72.6 (C-5<sub>a</sub>, C-5<sub>b</sub>), 74.2, 74.5 (C-3<sub>a</sub>, C-3<sub>b</sub>), 100.3 (C-1<sub>c</sub>), 100.8, 101.1 (C-1<sub>a</sub>, C-1<sub>b</sub>), 114.5, 118.9, 151.6, 155.6 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 127.0-132.1 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 165.0-166.5 (BzCO).

MS (ESI):  $m/z$  1674.5 [M+Na]<sup>+</sup>.

- (48) (2,3,4,6-Tetra-O-benzoyl- $\beta$ -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)-(2,3,6-tri-O-benzoyl- $\beta$ -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)-2,3,6-tri-O-benzoyl-D-galactopyranose (**87**):

Zu einer kalten (0 °C) Lösung von **86** (410 mg, 0.25 mmol) in CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O 2:1 (6 mL) wird CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1 mL) und CAN (0.97 g, 2.5 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung 1 h bei Raumtemp. gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie in Vorschrift (41) beschrieben und das erhaltene Rohprodukt wird durch Chromatographie an Kieselgel gereinigt (Toluol/Ethylacetat, 8:1): **87** (353 mg, 86%) als gelber Sirup;  $R_f = 0.26$  in Toluol/Ethylacetat, 8:1.

- (49) (2,3,4,6-Tetra-O-benzoyl- $\beta$ -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)-(2,3,6-tri-O-benzoyl- $\beta$ -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)-1,2,3,6-tri-O-benzoyl-D-galactopyranose (**88**):

Zu einer Lösung von **87** (322 mg, 0.21 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL) gibt man Benzoylchlorid (72  $\mu$ L, 1.25 mmol), Pyridin (150  $\mu$ L, 1.87 mmol) und DMAP (20 mg) und rührt die Mischung für 5 h bei Raumtemperatur. Zur Zerstörung überschüssigen Benzoylchlorids wird MeOH (15 mL) zugegeben und weitere 15 min gerührt. Dann verdünnt man mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL), wäscht mit 2 M HCl (50 mL) und gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (50 mL), trocknet (MgSO<sub>4</sub>), filtriert und zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab. Die chromatographische Reinigung (Toluol/Ethylacetat, 8:1) liefert **88** (296 mg, 85%) als farblosen Sirup eines  $\alpha/\beta$  3:1 Gemisches;  $R_f = 0.32$  in Toluol/Ethylacetat, 15:1.

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 3.82$  (br.t, 0.25 H, 5 $\beta$ -H), 3.87 (br.t, 1 H, 5 $\alpha\beta$ -H), 3.94 (br.t, 0.75 H, 5 $\alpha$ -H), 4.21-4.24 (m, 1 H, 6 $\alpha\beta$ -H), 4.27 (m, 0.25 H, 5 $\beta$ -H), 4.31 (dd, 0.75 H, 6 $\alpha$ -H), 4.40 (m, 0.25 H, 6 $\beta$ -H), 4.45 (dd, 0.75 H, 6 $\alpha$ -H), 4.52 (br.t, 0.75 H, 5 $\alpha$ -H), 4.61 (dd, 0.25 H, 6 $\beta$ -H), 4.63 (dd, 0.75 H, 6 $\alpha$ -H), 4.68 (br.d, 1 H, 4 $\alpha\alpha$ -H, 4 $\beta\beta$ -H), 4.69 (m, 0.25 H, 4 $\alpha\beta$ -H), 4.71 (d, 0.75 H, 4 $\beta\alpha$ -H), 4.82 (dd, 0.25 H, 6 $\beta$ -H), 4.83 (dd, 0.75 H, 6 $\alpha$ -H), 5.07 (d, 0.75 H, 1 $\beta\alpha$ -H), 5.13 (d, 0.25 H, 1 $\beta\beta$ -H), 5.22 (d, 0.25 H, 1 $c\beta$ -H), 5.27 (d, 0.75 H, 1 $c\alpha$ -H), 5.37 (dd, 0.25 H, 3 $\beta\beta$ -H), 5.43 (dd, 0.75 H, 3 $\beta\alpha$ -H), 5.48 (dd, 0.25 H, 3 $\alpha\beta$ -H), 5.51 (dd, 0.75 H, 3 $c\alpha$ -H), 5.52 (dd, 0.25 H, 3 $c\beta$ -H), 5.59 (dd, 0.75 H, 2 $\alpha\alpha$ -H), 5.67 (dd, 0.25 H, 2 $\beta\beta$ -H), 5.71 (dd, 0.75 H, 2 $\beta\alpha$ -H), 5.80-5.87 (m, 1.25 H, 2 $c\alpha$ -H, 2 $\alpha\beta$ -H, 2 $c\beta$ -H), 5.88-5.91 (m, 1 H, 3 $\alpha\alpha$ -H, 4 $c\beta$ -H), 5.92 (d, 0.75 H, 4 $c\alpha$ -H), 6.10 (d, 0.25 H, 1 $\alpha\beta$ -H), 6.70 (d, 0.75 H, 1 $c\alpha$ -H), 7.15-8.20 (m, 55 H, 11 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>),  $J_{1a,2a\alpha} = 3.7$ ,

$J_{2a,3a\alpha} = 10.8$ ,  $J_{1b,2b\alpha} = 7.7$ ,  $J_{2b,3b\alpha} = 10.6$ ,  $J_{3b,4b\alpha} = 2.8$ ,  $J_{1c,2c\alpha} = 7.8$ ,  $J_{2c,3c\alpha} = 10.4$ ,  
 $J_{3c,4c\alpha} = 3.5$ ,  $J_{1a,2a\beta} = 7.9$ ,  $J_{1b,2b\beta} = 7.7$ ,  $J_{2b,3b\beta} = 10.6$ ,  $J_{1c,2c\beta} = 7.8$ ,  $J_{5,6} = 6.3$ , 4.8, 6.2, 6.9,  
 $J_{6,6'} = 11.4$ , 11.8 Hz.

$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 62.0$ , 63.2, 63.7, 63.9 (C-6), 68.3 (C-2<sub>a</sub>  $\alpha$ ), 68.4 (C-2<sub>c</sub>  $\alpha$ ), 69.2 (C-2<sub>a</sub>  $\beta$ ), 70.5, 70.6, 71.2, 71.3, 71.4 (C-2<sub>c</sub>  $\beta$ , C-2<sub>b</sub>  $\alpha$ , C-2<sub>b</sub>  $\beta$ , C-3<sub>c</sub>  $\alpha$ , C-4<sub>c</sub>  $\alpha$ , C-4<sub>c</sub>  $\beta$ , C-4), 71.7 (C-4), 71.9, 72.0 (C-3<sub>a</sub>  $\alpha$ , C-3<sub>c</sub>  $\beta$ , C-5), 72.8, 72.9 (C-5), 73.4 (C-4), 73.8 (C-5), 74.4 (C-3<sub>a</sub>  $\alpha$ ), 74.5 (C-3<sub>b</sub>  $\beta$ ), 91.2 (C-1<sub>a</sub>  $\alpha$ ), 93.3 (C-1<sub>a</sub>  $\beta$ ), 100.6 (C-1<sub>b</sub>  $\beta$ , C-1<sub>c</sub>  $\beta$ , C-1<sub>c</sub>  $\alpha$ ), 101.2 (C-1<sub>b</sub>  $\alpha$ ), 128.1-133.2 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 164.5-166.2 (BzCO).

MS (ESI):  $m/z$  1672.5  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .

(50) ( $\beta$ -D-Galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)-( $\beta$ -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)-D-galactopyranose  
**(89)**.<sup>[36,150]</sup>

Eine Lösung von **88** (288 mg, 0.18 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  1:3 wird mit NaOMe (180  $\mu\text{L}$ , 90  $\mu\text{mol}$ , 0.5 M in MeOH) versetzt und 24 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird mit saurem Ionentauscher (Amberlite IR 120) neutralisiert, filtriert und i. Vak. zur Trockne eingedampft. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  2:1) und liefert Galactobiose **84**<sup>[149a,150]</sup> (25 mg, 41 %) und Galactotriose **89**<sup>[36,150]</sup> (32 mg, 35 %) als farblose Feststoffe; die Galactotriose **89**<sup>[36,150]</sup> ist dabei ein 1:2  $\alpha/\beta$ -Gemisch ( $^1\text{H}$  NMR) mit  $R_f = 0.44$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  1:2;  $[\alpha]_D^{20} = +53.0$  ( $c = 0.95$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Lit.<sup>[36]</sup>:  $[\alpha]_D^{25} = +58.0$  ( $c = 1.5$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) für ein amorphes Produkt isoliert aus Fichtenholz.

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 3.57$  (dd, 0.7 H, 2<sub>a $\beta$</sub> -H), 3.61 (m, 1 H, 2<sub>c</sub>-H), 3.68 (m, 2 H, 2<sub>b</sub>-H, 3<sub>c</sub>-H), 3.73 (m, 0.3 H, 6<sub>a $\alpha$</sub> -H), 3.75 (m, 0.7 H, 3<sub>a $\beta$</sub> -H), 3.79 (m, 1 H, 3<sub>b</sub>-H), 3.82 (m, 0.3 H, 6<sub>a $\alpha$</sub> -H), 3.66-3.88 (m, 8.1 H, 5<sub>a $\beta$</sub> -H, 5<sub>b,c</sub>-H, 6<sub>a $\beta$</sub> -H<sub>2</sub>, 6<sub>b,c</sub>-H<sub>2</sub>), 3.91 (m, 0.3 H, 2<sub>a $\alpha$</sub> -H), 3.92 (d, 1 H, 4<sub>c</sub>-H), 3.96 (dd, 0.3 H, 3<sub>a $\alpha$</sub> -H), 4.13 (br.t, 0.3 H, 5<sub>a $\alpha$</sub> -H), 4.17 (m, 0.7 H, 4<sub>a $\beta$</sub> -H), 4.18 (m, 1 H, 4<sub>b</sub>-H), 4.23 (d, 0.3 H, 4<sub>a $\alpha$</sub> -H), 4.60 (d, 1 H, 1<sub>c</sub>-H), 4.62 (m, 0.7 H, 1<sub>a $\beta$</sub> -H), 4.63 (m, 1 H, 1<sub>b</sub>-H), 5.28 (d, 0.3 H, 1<sub>a $\alpha$</sub> -H); Die  $^1\text{H}$  NMR Daten

stimmen hervorragend mit denen für eine aus Soja Arabinogalactan erhaltene Galactotriose überein;<sup>[150]</sup>  $J_{1a,2a\alpha} = 3.8$ ,  $J_{2a,3a\alpha} = 10.5$ ,  $J_{3a,4a\alpha} = 2.5$ ,  $J_{5a,6a\alpha} = 6.5$ ,  $J_{1a,2a\beta} = 7.9$ ,  $J_{2a,3a\beta} = 9.8$ ,  $J_{1c,2c\alpha/\beta} = 7.8$ ,  $J_{3c,4c\alpha/\beta} = 3.2$  Hz.

$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 61.1, 61.3, 61.4, 61.5$  (C-6), 69.2 (C-4<sub>c</sub>), 69.4 (C-2<sub>a\alpha</sub>), 70.3 (C-3<sub>a\alpha</sub>), 70.4 (C-5<sub>a\alpha</sub>), 72.0 (C-2<sub>c</sub>), 72.4, 72.5, 72.8, 73.3, 73.8, 73.9, 74.9, 75.0 (C-2<sub>a\beta</sub>, C-2<sub>c</sub>, C-3<sub>b</sub>, C-3<sub>c</sub>, C-3<sub>a\beta</sub>, C-5<sub>a\beta</sub>, C-5<sub>b,c</sub>), 77.7 (C-4<sub>b</sub>), 78.4 (C-4<sub>a\beta</sub>), 79.3 (C-4<sub>a\alpha</sub>), 92.9 (C-1<sub>a\alpha</sub>), 97.0 (C-1<sub>a\beta</sub>), 104.8, 104.9, 105.0 (C-1<sub>b,c</sub>).

MS (ESI):  $m/z$  527.4 [(M+Na)<sup>+</sup>].

(51) *Cyclohexyl-3,4,6-Tri-O-pivaloyl-β-D-arabino-hexopyranosid-2-ulose* (**91**)

Eine Suspension von Cyclohexanol (0.45 mL, 5.0 mmol), Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.1 g, 4.1 mmol) und Molekularsieb (3 Å, 1 g) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL) wird bei Raumtemp. 30 min gerührt und anschließend Ulosylbromid **100**<sup>[95]</sup> (2.0 g, 4.1 mmol) zugegeben. Nach 2 h wird die Reaktionsmischung filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. eingedampft: 1.89 g (91%) des Ulosids **91** als amorpher Feststoff.  $R_f = 0.39$  (Toluol/Ethylacetat, 4:1);

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.19, 1.23, 1.24$  (3 s, je 9 H, 3 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.35-1.98 (5 m, je 2 H, 5 CH<sub>2</sub>), 3.70 (m, 1 H, CH), 4.12 (m, 1 H, 5-H), 4.15 (m, 1 H, 6-H), 4.30 (dd, 1 H, 6-H'), 5.05 (s, 1 H, 1-H), 5.34 (t, 1 H, 4-H), 5.47 (dd, 1 H, 3-H),  $J_{1,3} = 0.4$ ,  $J_{3,4} = 10.0$ ,  $J_{4,5} = 9.5$ ,  $J_{5,6'} = 1.7$ ,  $J_{6,6'} = 11.7$  Hz.

<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 24.2, 24.3, 25.8, 32.0, 33.5$  (5 CH<sub>2</sub>), 27.2, 27.3, 27.4 (3 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 39.1, 39.2 (3 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 62.9 (C-6), 70.1 (C-4), 73.2 (C-5), 76.7 (C-3), 78.8 (CH), 98.5 (C-1), 176.5, 177.7, 178.4 (3 PivCO), 192.2 (C-2).

MS(ESI):  $m/z$  567.3 [(M+Na+MeOH)<sup>+</sup>].

**Allgemeine Vorschriften zur Reduktion von 2-Ulosiden:**

**A:** NaBH<sub>4</sub> (150 mg, 4 mmol) wird zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 2-Ulosid (1 mmol) in einem Gemisch von CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 1:1 (10 mL) gegeben und für 30 min gerührt. Nach Quenchen mit H<sub>2</sub>O (5 mL) und Essigsäure (0.2 mL) wird mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 mL) verdünnt, mit 2 M HCl (30 mL) und gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (30 mL) gewaschen, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) und i. Vak. eingedampft.

**B:** Bu<sub>4</sub>NBH<sub>4</sub> (520 mg, 2 mmol) wird bei Raumtemp. zu einer Lösung von 2-Ulosid (1 mmol) in THF (5 mL) gegeben und die Mischung nach 1 min mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (1 mL) gequencht. Nach Verdünnen mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 mL), Waschen mit 2 M HCl (30 mL) sowie gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (30 mL) und Trocknen (MgSO<sub>4</sub>) wird i. Vak. das Lösungsmittel abgezogen.

**C:** DMSO (4 mL) und Acetanhydrid (2 mL) werden 16 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend mit Toluol (3 x 10 mL) eingedampft. Das so erhaltene Acetoxymethylsulfoniumacetat (3 mL) sowie  $Bu_4NBH_4$  (520 mg, 2 mmol) werden bei Raumtemp. zu einer Lösung von 2-Ulosid (1 mmol) in THF (3 mL) gegeben. Nach einer Minute wird mit ges.  $NaHCO_3$ -Lösung (1 mL) gequench, mit  $CH_2Cl_2$  (30 mL) verdünnt und im Anschluss mit 2 M HCl (30 mL) sowie mit gesättigter  $NaHCO_3$ -Lösung (30 mL) gewaschen, mit  $MgSO_4$  getrocknet und i. Vak. bis zur Trockne eingedampft.

**D:** *K-Selectrid* / *L-Selectrid*\* (1 mL, 1 mmol, 1 M in THF) wird bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  und unter Argon zu einer Lösung von 2-Ulosid (1 mmol) in THF (3 mL) gegeben. Nach 1 min wird die Reaktionsmischung sofort mit gesättigter  $NaHCO_3$ -Lösung (1 mL) gequench, mit  $CH_2Cl_2$  (30 mL) verdünnt, mit 2 M HCl (30 mL) sowie gesättigter  $NaHCO_3$ -Lösung (30 mL) gewaschen und nach dem Trocknen ( $MgSO_4$ ) i. Vak. eingengt.

*Isopropyl-3,4,6-tri-O-benzyl- $\beta$ -D-mannopyranosid (92):*<sup>[96]</sup>

(52a) *NaBH<sub>4</sub>*: Das benzylierte 2-Ulosid **90**<sup>[96]</sup> (490 mg, 1 mmol) wird wie in Vorschrift A beschrieben mit  $NaBH_4$  reduziert und das erhaltene Rohprodukt durch Elution an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 8:1) gereinigt. Nach Eindampfen der Fraktionen mit  $R_f = 0.33$  (Toluol/Ethylacetat, 4:1) erhält man 400 mg (81%) des *manno*-Produkts **92**<sup>[96]</sup>.

(52b) *K-Selectrid*, *L-Selectrid*: Analog der allgemeinen Vorschrift D wird 2-Ulosid **90**<sup>[96]</sup> (490 mg, 1 mmol) mit *K-* bzw. *L-Selectrid* reduziert. Zur Reinigung wird das Produkt säulenchromatographisch an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 8:1) getrennt und man erhält das *manno*-Produkt **92**:<sup>[96]</sup> 374 mg (76%, *K-Selectrid*) bzw. 364 mg (74%, *L-Selectrid*).

Die physikalischen Daten von **92** sind identisch mit den in der Literatur beschriebenen.<sup>[96]</sup>

---

\* *K-* bzw. *L-Selectrid* sind Markennamen der Fa. Aldrich für Kalium- bzw. Lithium-tri-*sec*-borhydrid

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.16, 1.22 (2 d, 6 H, 2  $\text{CH}_3$ ), 2.46 (s, 1 H, 2-OH), 3.41 (m, 1 H, 5-H), 3.56 (dd, 1 H, 3-H), 3.68 (dd, 1 H, 6-H), 3.77 (dd, 1 H, 6'-H), 3.83 (dd, 1 H, 4-H), 4.00 (m, 2 H,  $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ , 2-H), 4.49 (br.s, 1 H, 1-H), 4.50, 4.56, 4.65, 4.76, 4.89 (5 d, je 1 H,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4.57 (s, 1 H,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.15-7.35 (m, 15 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 5.36 (t, 1 H, 4-H);  $J_{1,2} < 1.0$ ,  $J_{2,3} = 3.1$ ,  $J_{3,4} = J_{4,5} = 9.4$ ,  $J_{5,6} = 2.0$ ,  $J_{5,6'} = 5.4$ ,  $J_{6,6'} = 10.8$ ,  $J_{\text{CH}_2} = 10.8, 12.0, 12.2$  Hz.

*Isopropyl-2,3,4,6-tetra-O-benzoyl- $\beta$ -D-mannopyranosid (93)* und *Isopropyl-2,3,4,6-tetra-O-benzoyl- $\beta$ -D-glucopyranosid (97)*:<sup>[128]</sup>

(53a)  $\text{NaBH}_4$ : 2-Ulosid **24**<sup>[96]</sup> (530 mg, 1 mmol) wird nach Vorschrift A umgesetzt und der erhaltene Sirup in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 mL) aufgenommen, mit Pyridin (300  $\mu\text{L}$ , 3.7 mmol), Benzoylchlorid (290  $\mu\text{L}$ , 2.5 mmol) und DMAP (20 mg) versetzt und 3 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von MeOH (5 mL) wird für weitere 15 min gerührt, mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30 mL) verdünnt und mit 2 M HCl (30 mL) und gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung (30 mL) gewaschen, sowie getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ). Der nach Eindampfen i. Vak. erhaltene Rückstand wird durch Elution an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 20:1) gereinigt: 420 mg (79%) eines farblosen Sirups, der nach  $^1\text{H}$  NMR ein *manno/gluco*-Verhältnis (**93+97**)<sup>[128]</sup> von 3:1 aufweist.

(53b)  $\text{Bu}_4\text{NBH}_4$ : 2-Ulosid **24**<sup>[96]</sup> (530 mg, 1 mmol) wird analog Vorschrift B umgesetzt und, wie bei der  $\text{NaBH}_4$ -Reduktion beschrieben, benzoyliert und gereinigt. Das isolierte Produkt (326 mg, 61%) weist nach  $^1\text{H}$  NMR ein *manno/gluco*-Verhältnis an **93+97**<sup>[128]</sup> von 2:1 auf.

(53c)  $\text{DMSO}/\text{Ac}_2\text{O}/\text{Bu}_4\text{NBH}_4$ : Unter den in Vorschrift C beschriebenen Bedingungen wird 2-Ulosid **24**<sup>[96]</sup> (530 mg, 1 mmol) reduziert und der erhaltene Rückstand in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und 3 h benzoyliert: Benzoylchlorid (290  $\mu\text{L}$ , 2.5 mmol), Pyridin (300  $\mu\text{L}$ , 3.7 mmol) und DMAP (20 mg). Aufarbeitung sowie die Reinigung an Kieselgel erfolgen wie bei der  $\text{NaBH}_4$ -Reduktion beschrieben und liefern als Produkt (384 mg, 72%) eines farblosen Sirups an (**93+97**)<sup>[128]</sup> in einem *manno/gluco*-Verhältnis von 10:1 ( $^1\text{H}$  NMR).

(53d) *K-Selectrid*, *L-Selectrid*: 2-Ulosid **24**<sup>[96]</sup> (530 mg, 1 mmol) wird wie in allgemeiner Vorschrift D beschrieben reduziert und das erhaltene Rohprodukt in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL) gelöst, mit Benzoylchlorid (290 µL, 2.5 mmol) in Gegenwart von Pyridin (300 µL, 3.7 mmol) und DMAP (20 mg) in 3 h benzyliert. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei der NaBH<sub>4</sub>-Reduktion beschrieben und nach Reinigung an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 20:1) erhält man ausschließlich das *manno*-Produkt **93**<sup>[128]</sup> (<sup>1</sup>H NMR): 357 mg (67%, *K-Selectrid*); 373 mg (70%, *L-Selectrid*).

Die physikalischen Daten von **93** und **97** stimmen mit den Literaturbekannten überein.<sup>[128]</sup>

**93**:  $R_f = 0.25$  (Toluol/Ethylacetat, 20:1); Schmp. 83-84 °C;  $[\alpha]_D^{20} = -146.0$  (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.18$  ("t", 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 4.07 (qq, 1 H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.17 (ddd, 1 H, 5-H), 4.56 (dd, 1 H, 6-H), 4.76 (dd, 1 H, 6'-H), 5.05 (d, 1 H, 1-H), 5.68 (dd, 1 H, 3-H), 5.90 (dd, 1 H, 2-H), 6.01 (dd, 1 H, 4-H), 7.15-8.10 (m, 20 H, 4 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>);  $J_{1,2} = 0.6$ ,  $J_{2,3} = 3.2$ ,  $J_{3,4} = 9.8$ ,  $J_{4,5} = 9.8$ ,  $J_{5,6} = 5.1$ ,  $J_{5,6'} = 3.1$ ,  $J_{6,6'} = 12.0$ ,  $J_{CH,CH_3} = 6.2$  Hz.

**97**:  $R_f = 0.30$  (Toluol/Ethylacetat, 20:1).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.08$ , 1.23 (2d, je 3 H, 2 CH<sub>3</sub>), 3.99 (qq, 1 H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.14 (ddd, 1 H, 5-H), 4.50 (dd, 1 H, 6-H), 4.64 (dd, 1 H, 6'-H), 4.91 (d, 1 H, 1-H), 5.49 (dd, 1 H, 2-H), 5.66 (dd, 1 H, 3-H), 5.90 (dd, 1 H, 4-H), 7.15-8.10 (m, 20 H, 4 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>);  $J_{1,2} = 7.9$ ,  $J_{2,3} = J_{3,4} = J_{4,5} = 9.7$ ,  $J_{5,6} = 3.4$ ,  $J_{6,6'} = 12.0$ ,  $J_{CH,CH_3} = 6.2$  Hz.

*Isopropyl-3,4,6-tri-O-pivaloyl-β-D-mannopyranosid* (**94**) und *Isopropyl-3,4,6-tri-O-pivaloyl-β-D-glucopyranosid* (**98**):<sup>[131]</sup>

(54a) NaBH<sub>4</sub>: 2-Ulosid **27**<sup>[96]</sup> (470 mg, 1 mmol) wird wie in Vorschrift A beschrieben mit NaBH<sub>4</sub> reduziert und das erhaltene Rohprodukt durch Elution an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 8:1) gereinigt. Nach Eindampfen der Fraktionen mit  $R_f = 0.54$

- (Toluol/Ethylacetat, 4:1) erhält man 337 mg (71%) eines 5:1 – Gemisches ( $^1\text{H NMR}$ ) der *manno*- und *gluco*-Glycoside (**94+98**)<sup>[131]</sup>.
- (54b)  $\text{Bu}_4\text{NBH}_4$ : 2-Ulosid **27**<sup>[96]</sup> (470 mg, 1 mmol) wird analog Vorschrift B umgesetzt. Chromatographische Reinigung an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 8:1) ergibt 270 mg (57%) eines amorphen Rückstandes: eine 6:1 – *manno*/*gluco*-Mischung ( $^1\text{H NMR}$ ) von **94**<sup>[131]</sup> und **98**.<sup>[131]</sup>
- (54c)  $\text{NaBH}_3\text{OAc}$ : Zu einer Suspension von  $\text{NaBH}_4$  (76 mg, 2 mmol) in THF (3 mL) wird Essigsäure (126  $\mu\text{L}$ , 2 mmol) gegeben und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Eine Lösung von 2-Ulosid **27**<sup>[96]</sup> (470 mg, 1 mmol) in THF (4 mL) wird zugegeben und nach 1 min wird die Reaktionsmischung mit ges.  $\text{NaHCO}_3$  – Lösung (1 mL) gequencht, mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30 mL) verdünnt und mit 2 M HCl (30 mL) und gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung (30 mL) gewaschen. Nach Trocknen ( $\text{MgSO}_4$ ) wird i. Vak. eingedampft und der erhaltene Sirup säulenchromatographisch an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 8:1) gereinigt und ergibt 330 mg (70%) eines 6:1 – Gemisches an *manno*- **7**<sup>[131]</sup> und *gluco*-Produkt **98**<sup>[131]</sup>.
- (54d)  $\text{NaBH}(\text{OAc})_3$ : Essigsäure (378  $\mu\text{L}$ , 6 mmol) wird zu einer Suspension von  $\text{NaBH}_4$  (76 mg, 2 mmol) in THF (3 mL) gegeben und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe einer Lösung von 2-Ulosid **27**<sup>[96]</sup> (470 mg, 1 mmol) in THF (4 mL) wird die Reaktionsmischung 30 min gerührt, mit ges.  $\text{NaHCO}_3$  – Lösung (1 mL) gequencht und mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30 mL) verdünnt. Waschen mit 2 M HCl (30 mL) und gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung (30 mL), Trocknen ( $\text{MgSO}_4$ ) und Eindampfen i. Vak. ergibt einen Sirup, der durch Elution an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 8:1) gereinigt wird: 308 mg (65%) eines 2:1 – Gemisches von Mannosid **94**<sup>[131]</sup> und Glucosid **98**.<sup>[131]</sup>
- (54e)  $\text{Bu}_4\text{NBH}_3\text{OAc}$ : Zu einer Lösung von  $\text{Bu}_4\text{NBH}_4$  (519 mg, 2 mmol) in THF (4 mL) wird Essigsäure (126  $\mu\text{L}$ , 2 mmol) zugegeben und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Man gibt eine Lösung von 2-Ulosid **27**<sup>[96]</sup> (470 mg, 1 mmol) in THF (4 mL) zu und quencht die Reaktionsmischung nach 1 min mit ges.  $\text{NaHCO}_3$  – Lösung (1 mL), verdünnt mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30 mL) und wäscht mit 2 M HCl (30 mL) und gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung (30 mL). Nach Trocknen ( $\text{MgSO}_4$ ) und Eindampfen i. Vak. erhält man einen Sirup, der durch Elution an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 8:1) gereinigt wird: 289 mg (61%) eines 6:1 – Gemisches von *manno*- **94**<sup>[131]</sup> und *gluco*-Produkt **98**.<sup>[131]</sup>

(54f)  $Bu_4NBH(OAc)_3$ : Zu einer Lösung von  $Bu_4NBH_4$  (1.56 g, 6 mmol) in THF (10 mL) wird Essigsäure (378  $\mu$ L, 6 mmol) zugegeben und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Man gibt eine Lösung von 2-Ulosid **27**<sup>[96]</sup> (470 mg, 1 mmol) in THF (4 mL) zu und quencht die Reaktionsmischung nach 1 min mit ges.  $NaHCO_3$  – Lösung (1 mL), verdünnt mit  $CH_2Cl_2$  (30 mL) und wäscht mit 2 M HCl (30 mL) und gesättigter  $NaHCO_3$ -Lösung (30 mL). Nach Trocknen ( $MgSO_4$ ) und Eindampfen i. Vak. erhält man einen Sirup, der durch Elution an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 8:1) gereinigt wird: 304 mg (61%) eines 3:1 – *manno/gluco*-Gemisches (**94+98**)<sup>[131]</sup>.

(54g)  $DMSO/Ac_2O/Bu_4NBH_4$ : Unter den in Vorschrift C beschriebenen Bedingungen wird 2-Ulosid **27**<sup>[96]</sup> (470 mg, 1 mmol) reduziert und der nach Aufarbeitung erhaltene Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 8:1) gereinigt: 351 mg (74%) eines 16:1 – Gemischs an *manno*- **94**<sup>[131]</sup> und *gluco*-Glycosid **98**.<sup>[131]</sup>

(54h) *K-Selectrid*, *L-Selectrid*: Analog der allgemeinen Vorschrift D wird 2-Ulosid **27**<sup>[96]</sup> (470 mg, 1 mmol) mit *K*- bzw. *L*-Selectrid reduziert. Zur Reinigung wird das Produkt säulenchromatographisch an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 8:1) getrennt und man erhält ausschließlich das *manno*-Produkt **94**<sup>[131]</sup>: 327 mg (69%, *K*-Selectrid) bzw. 313 mg (66%, *L*-Selectrid).

Die physikalischen Daten des erhaltenen *manno*-Glycosids **94** sowie die des Glucosids **98** entsprechen den literaturbekannten Werten.<sup>[131]</sup>

**98**:  $R_f = 0.54$  (Toluol/Ethylacetat, 4:1)

$^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.16-1.22$  (m, 33 H, 2  $CH_3$ , 3  $C(CH_3)_3$ ), 2.69 (br.s, 1 H, 2-OH), 3.51 (dd, 1 H, 2-H), 3.72 (ddd, 1 H, 5-H), 3.96-4.10 (m, 2 H, 6-H,  $OCH(CH_3)_2$ ), 4.20 (dd, 1 H, 6-H'), 4.45 (d, 1 H, 1-H), 5.01 ("t", 1 H, 4-H), 5.19 ("t", 1 H, 3-H);  $J_{1,2} = 7.8$ ,  $J_{2,3} = J_{3,4} = 9.5$ ,  $J_{4,5} = 10.0$ ,  $J_{5,6} = 6.7$ ,  $J_{5,6'} = 2.0$ ,  $J_{6,6'} = 12.1$  Hz.

$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 21.9, 23.4$  (2  $\text{CH}_3$ ), 27.4 (3  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 38.1-38.9 (3  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 62.5 (C-6), 68.1 (C-4), 72.4, 72.5 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , C-5), 73.0 (C-2), 74.0 (C-3), 101.3 (C-1), 176.7-178.3 (3 PivCO).

**94**:  $R_f = 0.54$  (Toluol/Ethylacetat, 4:1)

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.16$ -1.22 (m, 33 H, 2  $\text{CH}_3$ , 3  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.39 (br.s, 1 H, 2-OH), 3.67 (m, 1 H, 5-H), 3.96-4.10 (m, 2 H, 6-H,  $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 4.04 (d, 1 H, 2-H), 4.25 (dd, 1 H, 6-H'), 4.68 (d, 1 H, 1-H), 4.95 (dd, 1 H, 3-H), 5.36 (t, 1 H, 4-H);  $J_{1,2} = 1.1$ ,  $J_{2,3} = 3.1$ ,  $J_{3,4} = 9.7$ ,  $J_{4,5} = 9.6$ ,  $J_{5,6'} = 2.3$ ,  $J_{6,6'} = 12.0$  Hz.

$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 21.6, 23.3$  (2  $\text{CH}_3$ ), 27.1 (3  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 38.1-38.9 (3  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 62.7 (C-6), 65.7 (C-4), 69.3 (C-2), 71.5 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 72.7 (C-5), 73.1 (C-3), 97.3 (C-1), 176.7-178.3 (3 PivCO).

*Cyclohexyl-3,4,6-tri-O-pivaloyl- $\beta$ -D-mannopyranosid (95)* und *Cyclohexyl-3,4,6-tri-O-pivaloyl- $\beta$ -D-glucopyranosid (99)*:<sup>[151]</sup>

(55a)  $\text{NaBH}_4$ : 2-Ulosid **91** (513 mg, 1 mmol) wird wie in Vorschrift A beschrieben mit  $\text{NaBH}_4$  reduziert und das erhaltene Rohprodukt durch Elution an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 8:1) gereinigt. Nach Eindampfen der Fraktionen mit  $R_f = 0.61$  (Toluol/Ethylacetat, 4:1) erhält man 391 mg (76%) eines 4:1 – Gemisches ( $^1\text{H}$  NMR) der *manno*-**95** und *gluco*-Glycoside **99**.<sup>[151]</sup>

(55b)  $\text{Bu}_4\text{NBH}_4$ : Analog Vorschrift B wird 2-Ulosid **91** (513 mg, 1 mmol) mit  $\text{Bu}_4\text{NBH}_4$  umgesetzt. Chromatographische Reinigung an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 8:1) ergibt einen amorphen Rückstand, der aus einer 5:1 – Mischung ( $^1\text{H}$  NMR) des *manno*-Produkts **95** und des Glucosids **99**<sup>[151]</sup> besteht: 278 mg (54%).

(55c)  $\text{NaBH}_3\text{OAc}$ : Zu einer Suspension von  $\text{NaBH}_4$  (76 mg, 2 mmol) in THF (3 mL) wird Essigsäure (126  $\mu\text{L}$ , 2 mmol) gegeben und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Eine Lösung von 2-Ulosid **91** (513 mg, 1 mmol) in THF (4 mL) wird zugegeben und nach 1 min wird die Reaktionsmischung mit ges.  $\text{NaHCO}_3$  – Lösung (1 mL) gequencht, mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30 mL) verdünnt und mit 2 M HCl (30 mL) und gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung (30 mL)

- gewaschen. Nach Trocknen ( $\text{MgSO}_4$ ) wird i. Vak. eingedampft und der erhaltene Sirup säulenchromatographisch an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 8:1) gereinigt. Eindampfen der Fraktionen mit  $R_f = 0.61$  (Toluol/Ethylacetat, 4:1) liefert 350 mg (68%) eines 5:1-Gemisches an *manno*- **95** und *gluco*-Produkt **99**.<sup>[151]</sup>
- (55d)  $\text{NaBH}(\text{OAc})_3$ : Essigsäure (378  $\mu\text{L}$ , 6 mmol) wird zu einer Suspension von  $\text{NaBH}_4$  (76 mg, 2 mmol) in THF (3 mL) gegeben und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe einer Lösung von 2-Ulosid **91** (513 mg, 1 mmol) in THF (4 mL) wird die Reaktionsmischung 30 min gerührt, mit ges.  $\text{NaHCO}_3$  – Lösung (1 mL) gequencht und mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30 mL) verdünnt. Waschen mit 2 M HCl (30 mL) und gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung (30 mL), Trocknen ( $\text{MgSO}_4$ ) und Eindampfen i. Vak. ergibt einen Sirup, der durch Elution an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 8:1) gereinigt wird: 365 mg (71%) eines 3:1 – Gemisches von Mannosid **95** und Glucosid **99**.<sup>[151]</sup>
- (55e)  $\text{Bu}_4\text{NBH}_3\text{OAc}$ : Zu einer Lösung von  $\text{Bu}_4\text{NBH}_4$  (519 mg, 2 mmol) in THF (4 mL) wird Essigsäure (126  $\mu\text{L}$ , 2 mmol) zugegeben und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Man gibt eine Lösung von 2-Ulosid **91** (513 mg, 1 mmol) in THF (4 mL) zu und quencht die Reaktionsmischung nach 1 min mit ges.  $\text{NaHCO}_3$  – Lösung (1 mL), verdünnt mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30 mL) und wäscht mit 2 M HCl (30 mL) und gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung (30 mL). Nach Trocknen ( $\text{MgSO}_4$ ) und Eindampfen i. Vak. erhält man einen Sirup, der durch Elution an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 8:1) gereinigt wird: 324 mg (63%) eines 6:1 – Gemisches von *manno*- **95** und *gluco*-Produkt **99**.<sup>[151]</sup>
- (55f)  $\text{Bu}_4\text{NBH}(\text{OAc})_3$ : Zu einer Lösung von  $\text{Bu}_4\text{NBH}_4$  (1.56 g, 6 mmol) in THF (10 mL) wird Essigsäure (378  $\mu\text{L}$ , 6 mmol) zugegeben und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Man gibt eine Lösung von 2-Ulosid **91** (513 mg, 1 mmol) in THF (4 mL) zu und quencht die Reaktionsmischung nach 1 min mit ges.  $\text{NaHCO}_3$  – Lösung (1 mL), verdünnt mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30 mL) und wäscht mit 2 M HCl (30 mL) und gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung (30 mL). Nach Trocknen ( $\text{MgSO}_4$ ) und Eindampfen i. Vak. erhält man einen Sirup, der durch Elution an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 8:1) gereinigt wird: 334 mg (65%) eines 2:1 – *manno*/*gluco*-Gemisches von **95** und **99**.<sup>[151]</sup>
- (55g)  $\text{DMSO}/\text{Ac}_2\text{O}/\text{Bu}_4\text{NBH}_4$ : Unter den in Vorschrift C beschriebenen Bedingungen wird 2-Ulosid **91** (513 mg, 1 mmol) reduziert und der nach Aufarbeitung erhaltene

Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 8:1) gereinigt: 386 mg (75%) eines 8:1 – Gemisches an *manno*- **95** und *gluco*-Glycosid **99**.<sup>[151]</sup>

(55h) *K*-Selectrid, *L*-Selectrid: Analog der allgemeinen Vorschrift D wird 2-Ulosid **91** (513 mg, 1 mmol) mit *L*- bzw. *K*-Selectrid reduziert. Zur Reinigung wird das Produkt säulenchromatographisch an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 8:1) getrennt und man erhält ausschließlich das *manno*-Produkt **95**: 350 mg (68%, *K*-Selectrid) bzw. 355 mg (69%, *L*-Selectrid).

**99**<sup>[151]</sup> :  $R_f = 0.61$  (Toluol/Ethylacetat, 4:1)

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.16, 1.21, 1.23$  (3 s, je 9 H, 3 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.38-1.96 (5 m, je 2 H, 5 CH<sub>2</sub>), 2.38 (br.s, 1 H, 2-OH), 3.53 (dd, 1 H, 2-H), 3.64-3.74 (m, 2 H, 5-H, CH), 4.00-4.08 (m, 1 H, 6-H), 4.18 (dd, 1 H, 6-H'), 4.47 (d, 1 H, 1-H), 5.00 ("t", 1 H, 4-H), 5.17 ("t", 1 H, 3-H);  $J_{1,2} = 7.8, J_{2,3} = J_{3,4} = 9.5, J_{4,5} = 9.7, J_{5,6'} = 2.0, J_{6,6'} = 12.0$  Hz.

<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 25.6, 25.7, 27.3, 33.6, 35.3$  (5 CH<sub>2</sub>), 28.7 (3 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 40.5-40.7 (3 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 64.3 (C-6), 69.9 (C-4), 74.1 (CH), 74.5 (C-2), 75.7 (C-3), 79.9 (C-5), 102.9 (C-1), 177.9-179.8 (3 PivCO).

**95**:  $R_f = 0.61$  (Toluol/Ethylacetat, 4:1);  $[\alpha]_D^{20} = -27.3^\circ$  ( $c = 1.0, \text{CHCl}_3$ );

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.17, 1.19, 1.22$  (3 s, je 9 H, 3 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.38-1.96 (5 m, je 2 H, 5 CH<sub>2</sub>), 2.28 (br.s, 1 H, 2-OH), 3.64-3.74 (m, 2 H, 5-H, CH), 4.00-4.08 (m, 2 H, 2-H, 6-H), 4.25 (dd, 1 H, 6-H'), 4.71 (d, 1 H, 1-H), 4.94 (dd, 1 H, 3-H), 5.34 (t, 1 H, 4-H);  $J_{1,2} = 1.0, J_{2,3} = 3.1, J_{3,4} = J_{4,5} = 9.6, J_{5,6'} = 2.4, J_{6,6'} = 11.9$  Hz.

<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 25.6, 25.7, 27.3, 33.3, 35.1$  (5 CH<sub>2</sub>), 28.8 (3 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 40.5-40.7 (3 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 64.5 (C-6), 67.5 (C-4), 71.0 (C-2), 74.2 (C-5), 74.7 (C-3), 78.7 (CH), 98.8 (C-1), 176.7-178.3 (3 PivCO).

MS(ESI):  $m/z$  537.3 [(M+Na)<sup>+</sup>]; – C<sub>27</sub>H<sub>46</sub>O<sub>9</sub> (514.66): ber. C, 63.01; H, 9.01, gef. C, 63.13; H, 9.11.

- (56) 2,3:4,5-Di-O-isopropyliden-1-O-(3,4,6-tri-O-benzoyl-β-D-arabino-hexopyranos-2-ulosyl)-α-D-fructopyranose (**105**) und 2,3:4,5-Di-O-isopropyliden-1-O-(3,6-di-O-benzoyl-4-desoxy-β-D-glycero-hex-3-enopyranos-2-ulosyl)-α-D-fructopyranose (**109**):

Zu einer Lösung von Ulosylbromid **107**<sup>[95]</sup> (416 mg, 0.75 mmol) in trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL) wird Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (207 mg, 0.75 mmol) und frisch geglühtes Molekularsieb (3 Å, 100 mg) gegeben und die Reaktionsmischung für 30 min bei Raumtemp. gerührt. Diisopropylidenfructose **108** (130 mg, 0.5 mmol) wird zugegeben und für weitere 4 h gerührt. Nach Filtration über Kieselgur wird das Filtrat i. Vak. eingengt und ergibt das Disaccharid **105** (468 mg, 85%) als farblosen Schaum, der noch mit Diisopropylidenfructose **108** verunreinigt ist. Das so erhaltene Rohprodukt wird ohne weitere Reinigung für die Reduktionsreaktionen genutzt.

Bei Verlängerung der Reaktionszeit auf 2 d erhält man das durch Elimination von Benzoesäure gebildete Enolon **109**, welches nach Elution an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 8:1) als farbloser Sirup isoliert werden kann: 183 mg (40%).  $R_f = 0.49$  (Toluol/Ethylacetat, 4:1);  $[\alpha]_D^{20} = -50.8^\circ$  ( $c = 1.0$ , CHCl<sub>3</sub>);

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.30$  (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 1.53 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3.74 (d, 1 H, 1b-H), 3.90 (d, 1 H, 6b-H), 3.95 (m, 2 H, 1b-H', 6b-H'), 4.21 (dd, 1 H, 5b-H), 4.47 (d, 1 H, 3b-H), 4.57 (dd, 1 H, 4b-H), 4.64 (dd, 2 H, 6a-H), 4.68 (dd, 1 H, 6a-H'), 4.95 ("td", 1 H, 5a-H), 5.31 (s, 1 H, 1a-H), 6.87 (d, 1 H, 4a-H), 7.46, 7.60, 8.08 (3m, 10 H, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>);  $J_{4a,5a} = 3.2$ ,  $J_{5a,6a} = 6.6$ ,  $J_{5a,6a'} = 5.9$ ,  $J_{6a,6a'} = 11.3$ ,  $J_{1b,1b'} = 11.4$ ,  $J_{3b,4b} = 2.7$ ,  $J_{4b,5b} = 7.9$ ,  $J_{5b,6b} = 1.1$ ,  $J_{6b,6b'} = 12.9$  Hz.

<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 24.4$ , 25.9, 26.2, 27.0 (4 CH<sub>3</sub>), 61.7 (C-1b), 66.3 (C-6a), 69.5 (C-6b), 70.2 (C-3b), 70.5 (C-4b), 71.4, 71.5 (C-5a, C-5b), 99.6 (C-1a), 102.4 (C-3a), 109.4, 109.5 (2 C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 128.8-142.8 (2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 132.6 (C-4a), 164.0, 166.3 (2 BzCO), 182.2 (C-2a).

MS(ESI):  $m/z = 633.2$  [(M + Na)<sup>+</sup>]; – C<sub>32</sub>H<sub>34</sub>O<sub>12</sub> (610.61): ber. C, 62.95; H, 5.61, gef. C, 62.86; H, 5.69.

2,3:4,5-Di-O-isopropyliden-1-O-(2,3,4,6-tetra-O-benzoyl- $\beta$ -D-mannopyranosyl)- $\alpha$ -D-fructopyranose (**110**) und 2,3:4,5-Di-O-isopropyliden-1-O-(2,3,4,6-tetra-O-benzoyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl)- $\alpha$ -D-fructopyranose (**112**):

(57a)  $\text{NaBH}_4$ : 2-Ulosid **105** (730 g, 1 mmol) wird nach Vorschrift A mit  $\text{NaBH}_4$  umgesetzt und der erhaltene Sirup in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 mL) aufgenommen, mit Pyridin (300  $\mu\text{L}$ , 3.7 mmol), Benzoylchlorid (290  $\mu\text{L}$ , 2.5 mmol) und DMAP (20 mg) versetzt und 3 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von MeOH (5 mL) wird für weitere 15 min gerührt, mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30 mL) verdünnt und mit 2 M HCl (30 mL) und gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung (30 mL) gewaschen und getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ). Der nach Eindampfen i. Vak. erhaltene Rückstand wird durch Elution an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 4:1) getrennt.

Zunächst eluiert benzoylierte Di-isopropylidenfructose **108** ( $R_f = 0.44$  in Toluol/Ethylacetat, 4:1).

Nach Eindampfen der Fraktionen mit  $R_f = 0.35$  (Toluol/Ethylacetat, 4:1) erhält man 252 mg (30%) des *gluco*-Produkts **112**;  $[\alpha]_D^{20} = +2.2^\circ$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ );

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

Glucose-Teil:  $\delta = 4.16$  (m, 1 H, 5-H), 4.51 (m, 1 H, 6-H), 4.63 (dd, 1 H, 6-H'), 5.00 (d, 1 H, 1-H), 5.60 (dd, 1 H, 2-H), 5.68 (t, 1 H, 4-H), 5.89 (t, 1 H, 3-H) 7.10-8.05 (m, 20 H, 4  $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $J_{1,2} = 7.8$ ,  $J_{2,3} = J_{3,4} = J_{4,5} = 9.6$ ,  $J_{5,6} = 4.4$ ,  $J_{5,6'} = 3.3$ ,  $J_{6,6'} = 12.1$  Hz.

Fructose-Teil:  $\delta = 1.14$ , 1.27, 1.37, 1.38 (4s, je 3 H, 4  $\text{CH}_3$ ), 3.67 (dd, 1 H, 6-H), 3.77 (d, 1 H, 1-H), 3.85 (dd, 1 H, 6-H'), 4.01 (d, 1 H, 1-H'), 4.16 (m, 1 H, 5-H), 4.45 (d, 1 H, 3-H), 4.51 (m, 1 H, 4-H);  $J_{1,1'} = 10.6$ ,  $J_{3,4} = 2.7$ ,  $J_{5,6} = 4.5$ ,  $J_{5,6'} = 1.8$ ,  $J_{6,6'} = 12.9$  Hz.

$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

Glucose-Teil:  $\delta = 62.3$  (C-6), 68.9 (C-4), 70.0 (C-5), 71.0 (C-2), 72.3 (C-3), 99.8 (C-1), 124.4-132.4 (4  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 164.3-165.5 (4 BzCO).

Fructose-Teil:  $\delta = 23.0$ , 24.3, 24.9, 25.5 (4  $\text{CH}_3$ ), 60.2 (C-6), 67.7 (C-3), 68.9 (C-1), 69.2 (C-4), 70.4 (C-5), 100.9 (C-2), 107.7, 108.0 (2  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ).

MS(ESI):  $m/z = 861.3 [(M+Na)^+]$ ; –  $C_{46}H_{46}O_{15}$  (838.86): ber. C, 65.86; H, 5.53, gef. C, 65.64; H, 5.23.

Als nächstes eluiert das Mannosid **110** (388 mg, 46%) mit  $R_f = 0.29$  (Toluol/Ethylacetat, 4:1);  $[\alpha]_D^{20} = -103.2^\circ$  ( $c = 1.0$ ,  $CHCl_3$ );

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

Mannose-Teil:  $\delta = 4.13$  (ddd, 1 H, 5-H), 4.55 (dd, 1 H, 6-H), 4.73 (dd, 1 H, 6-H'), 5.14 (d, 1 H, 1-H), 5.62 (dd, 1 H, 3-H), 6.04 (m, 2 H, 2-H, 4-H), 7.14-8.13 (m, 20 H, 4  $C_6H_5$ );  $J_{1,2} = 0.6$ ,  $J_{2,3} = 3.2$ ,  $J_{3,4} = 10.1$ ,  $J_{4,5} = 9.9$ ,  $J_{5,6} = 4.4$ ,  $J_{5,6'} = 2.9$ ,  $J_{6,6'} = 12.1$  Hz.

Fructose-Teil:  $\delta = 1.26$ , 1.32, 1.38, 1.50 (4s, je 3 H, 4  $CH_3$ ), 3.71 (d, 1 H, 6-H), 3.85 (d, 1 H, 1-H), 3.91 (dd, 1 H, 6-H'), 3.98 (d, 1 H, 1-H'), 4.17 (dd, 1 H, 5-H), 4.38 (d, 1 H, 3-H), 4.50 (dd, 1 H, 4-H);  $J_{1,1'} = 11.6$ ,  $J_{3,4} = 2.7$ ,  $J_{4,5} = 7.9$ ,  $J_{5,6'} = 1.9$ ,  $J_{6,6'} = 12.9$  Hz.

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

Mannose-Teil  $\delta = 63.5$  (C-6), 67.4, 69.8 (C-2, C-4), 72.6 (C-3), 73.0 (C-5), 99.7 (C-1), 125.7-133.8 (4  $C_6H_5$ ), 165.7, 165.9, 166.0, 166.6 (4 BzCO).

Fructose-Teil  $\delta = 24.3$ , 25.8, 26.3, 27.0 (4  $CH_3$ ), 61.7 (C-6), 70.0 (C-1), 70.2 (C-3), 70.5 (C-4), 71.4 (C-5), 102.6 (C-2), 109.3, 109.4 (2  $C(CH_3)_2$ ).

MS(ESI):  $m/z = 861.3 [(M+Na)^+]$ ; –  $C_{46}H_{46}O_{15}$  (838.86): ber. C, 65.86; H, 5.53, gef. C, 65.97; H, 5.63.

(57b)  $Bu_4NBH_4$ : 2-Ulosid **105** (730 mg, 1 mmol) wird analog Vorschrift B umgesetzt und wie in Vorschrift (29) beschrieben benzyliert und chromatographiert: 477 mg (56%) eines amorphen Feststoffs bestehend aus einer 2:1 – Mischung ( $^1H$  NMR) des *manno*-Produkts **110** und des Glucosids **112**.

(57c)  $DMSO/AC_2O/Bu_4NBH_4$ : Unter den in Vorschrift C beschriebenen Bedingungen wird 2-Ulosid **105** (730 mg, 1 mmol) reduziert und analog (29) benzyliert und gereinigt. Der erhaltene Rückstand (607 mg, 72%) erweist sich als 9:1 – Gemisch von *manno*- **111** und *gluco*-Glycosid **112**.

2,3:4,5-Di-O-isopropyliden-1-O-(3,4,6-tri-O-benzoyl- $\beta$ -D-mannopyranosyl)- $\alpha$ -D-fructopyranose (**111**):

(57d) *K-Selectrid*, *L-Selectrid*: 2-Ulosid **105** (730 g, 1 mmol) wird wie in allgemeiner Vorschrift D beschrieben reduziert und das erhaltene Rohprodukt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 4:1) gereinigt. Man erhält ausschließlich das *manno*-Produkt **111** ( $^1\text{H NMR}$ ): 492 mg (67%, *K-Selectrid*); 522 mg (71%, *L-Selectrid*);  $R_f = 0.39$  (Toluol/Ethylacetat, 2:1);  $[\alpha]_D^{20} = -42.3^\circ$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ );

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

Mannose-Teil:  $\delta = 2.60$  (br.s, 1 H, 2-OH), 4.03 (ddd, 1 H, 5-H), 4.45 (d, 1 H, 2-H) 4.50 (dd, 1 H, 6-H), 4.58 (dd, 1 H, 4-H), 4.62 (dd, 1 H, 6-H'), 4.97 (d, 1 H, 1-H), 5.57 (dd, 1 H, 3-H), 5.98 (t, 1 H, 4-H), 7.30-8.05 (m, 15 H, 3  $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $J_{1,2} = 0.5$ ,  $J_{2,3} = 3.0$ ,  $J_{3,4} = 9.9$ ,  $J_{4,5} = 9.8$ ,  $J_{5,6} = 5.4$ ,  $J_{5,6'} = 3.2$ ,  $J_{6,6'} = 12.0$  Hz.

Fructose-Teil:  $\delta = 1.31$ , 1.41, 1.42, 1.55 (4s, je 3 H, 4  $\text{CH}_3$ ), 3.75 (d, 1 H, 6-H), 3.88 (d, 1 H, 1-H), 3.92 (dd, 1 H, 6-H'), 3.99 (d, 1 H, 1-H'), 4.21 (dd, 1 H, 5-H), 4.40 (d, 1 H, 3-H), 4.58 (dd, 1 H, 4-H);  $J_{1,1'} = 11.7$ ,  $J_{3,4} = 2.7$ ,  $J_{4,5} = 7.9$ ,  $J_{5,6'} = 1.8$ ,  $J_{6,6'} = 12.9$  Hz.

$^{13}\text{C NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

Mannose-Teil:  $\delta = 63.9$  (C-6), 67.3 (C-4), 69.4 (C-2), 72.9 (C-5), 74.3 (C-3), 100.5 (C-1), 128.6-133.7 (4  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 165.8, 166.4, 166.6 (3 BzCO).

Fructose-Teil:  $\delta = 24.4$ , 25.9, 26.2, 27.0 (4  $\text{CH}_3$ ), 61.7 (C-6), 70.2 (C-1), 70.4, 70.5 (C-3, C-4), 71.3 (C-5), 102.6 (C-2), 109.2, 109.5 (2  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ).

MS(ESI):  $m/z = 757.3$   $[(\text{M}+\text{Na})^+]$ , 773.2  $[(\text{M}+\text{K})^+]$ ;  $-\text{C}_{39}\text{H}_{42}\text{O}_{14}$  (734.75): ber. C, 63.75; H, 5.76, gef. C, 63.60; H, 5.87.

*Dihydrocholesteryl-3,4,6-tri-O-benzoyl- $\beta$ -D-mannopyranosid (114)* und  
*Dihydrocholesteryl-3,4,6-tri-O-benzoyl- $\beta$ -D-glucopyranosid (115)*:

(58a) *NaBH<sub>4</sub>*: Die Reduktion von Ulosid **106**<sup>[157]</sup> (200 mg, 0.23 mmol) mit NaBH<sub>4</sub> wurde wie in Vorschrift A beschrieben durchgeführt. Nach chromatographischer Trennung an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat 15:1) erhält man zunächst das *gluco*-Produkt **115** (45 mg, 23 %);  $R_f = 0.64$  (Toluol/Ethylacetat, 20:1);  $[\alpha]_D^{20} = -8.3^\circ$  ( $c = 1.0$ , CHCl<sub>3</sub>);

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.55$ -2.00, 3.66 (45 *hol*-H), 2.53 (br.s, 1 H, 2-OH), 3.78 (dd, 1 H, 2-H), 4.05 (hept, 1 H, 5-H), 4.49 (dd, 1 H, 6-H), 4.55 (dd, 1 H, 6-H'), 4.65 (d, 1 H, 1-H), 5.51 (t, 1 H, 4-H), 5.61 (t, 1 H, 3-H), 7.30-8.05 (m, 15 H, 3 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>),  $J_{1,2} = 7.7$ ,  $J_{2,3} = 9.3$ ,  $J_{3,4} = J_{4,5} = 9.6$ ,  $J_{5,6} = 6.3$ ,  $J_{5,6'} = 3.5$ ,  $J_{6,6'} = 12.0$  Hz.

<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 12.5$ -56.9, 80.0 (C-*DHchol*), 63.9 (C-6), 70.4 (C-4), 72.5 (C-2), 73.1 (C-5), 75.4 (C-3), 101.8 (C-1), 128.7-133.8 (3 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 165.8, 166.4, 166.7 (3 BzCO).

Als nächstes eluiert das  $\beta$ -D-Mannosid **114** (107 mg, 54%);  $R_f = 0.56$  (Toluol/Ethylacetat, 20:1); Schmp. 160-162 °C;  $[\alpha]_D^{20} = -31.2^\circ$  ( $c = 1.0$ , CHCl<sub>3</sub>);

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.57$ -2.00, 3.72 (45 *DHchol*-H), 2.49 (br.s, 1 H, 2-OH), 4.03 (hept, 1 H, 5-H), 4.31 (br.s, 1 H, 2-H), 4.54 (dd, 1 H, 6-H), 4.60 (dd, 1 H, 6-H'), 4.90 (d, 1 H, 1-H), 5.38 (dd, 1 H, 3-H), 5.89 (t, 1 H, 4-H), 7.30-8.05 (m, 15 H, 3 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>),  $J_{1,2} = 0.6$ ,  $J_{2,3} = 3.0$ ,  $J_{3,4} = J_{4,5} = 9.8$ ,  $J_{5,6} = 6.4$ ,  $J_{5,6'} = 3.6$ ,  $J_{6,6'} = 11.9$  Hz.

<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 12.5$ -56.9, 79.0 (C-*DHchol*), 64.3 (C-6), 67.9 (C-4), 71.1 (C-2), 72.6 (C-5), 74.3 (C-3), 97.7 (C-1), 128.7-133.7 (3 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 165.8, 166.4, 166.5 (3 BzCO).

MS(ESI):  $m/z$  885.5 [(M+Na)<sup>+</sup>]. – C<sub>54</sub>H<sub>68</sub>O<sub>9</sub> (863.14): C, 75.14; H, 8.17, gef. C, 75.24; H, 7.82.

(58b) *K-Selectrid, L-Selectrid*: 2-Ulosid **106**<sup>[157]</sup> (200 g, 0.23 mmol) wird wie in allgemeiner Vorschrift D beschrieben reduziert und das erhaltene Rohprodukt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 15:1) gereinigt: *manno*-Produkt **114** (<sup>1</sup>H NMR): 135 mg (68%, *K-Selectrid*), 143 mg (72%, *L-Selectrid*).

(59) *Cyclohexyl-3,4,6-tri-O-benzoyl-2-(E/Z)-oximino-β-D-arabino-hexopyranosid (120)*:

Eine Lösung von Cyclohexylulosid **25** (3 g, 5.24 mmol) und Hydroxylamin-Hydrochlorid (730 mg, 10.5 mmol) in Pyridin (10 mL) und Methanol (10 mL) wird 24 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Verdünnen mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL) wäscht man mit 2 M HCl (100 mL), ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (100 mL) und Wasser (100 mL), trocknet (MgSO<sub>4</sub>) und dampft i. Vak. ein. Der erhaltene Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 20:1) gereinigt und ergibt ein 1:1-Gemisch an (*E/Z*)-**120** (2.19 g, 72%): *R*<sub>f</sub> = 0.62 (Toluol/Ethylacetat, 4:1);

(*Z*)-**120**: <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.13-1.97 (5 m, je 2 H, 5 *cHex-CH*<sub>2</sub>), 3.87 (m, 1 H, *cHex-CH*), 4.42 (m, 1 H, 5-H), 4.84 (m, 2 H, 6-H<sub>2</sub>), 5.84 (t, 1 H, 4-H), 5.97 (d, 1 H, 3-H), 6.10 (s, 1 H, 1-H), 7.30-8.05 (m, 15 H, 3 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 8.58 (br.s, 1 H, OH); *J*<sub>3,4</sub> = 5.5, *J*<sub>4,5</sub> = 5.4 11.6 Hz.

(*Z*)-**120**: <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 23.7, 23.9, 25.6, 31.2, 33.0 (5 *cHex-CH*<sub>2</sub>), 65.2 (C-6), 68.7 (C-3), 69.4 (C-4), 72.6 (C-5), 76.8 (*cHex-CH*), 89.1 (C-1), 128.2-133.5 (3 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 149.5 (C-2), 165.1, 165.2, 166.2 (3 BzCO).

(*E*)-**120**: <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.13-1.97 (5 m, je 2 H, 5 *cHex-CH*<sub>2</sub>), 3.81 (m, 1 H, *cHex-CH*), 4.30 (m, 1 H, 5-H), 4.62 (dd, 1 H, 6-H), 4.79 (dd, 1 H, 6-H'), 5.44 (s, 1 H, 1-H), 5.09 (dd, 1 H, 4-H), 6.57 (d, 1 H, 3-H), 7.30-8.05 (m, 15 H, 3 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 8.28 (br.s, 1 H, OH); *J*<sub>3,4</sub> = 6.6, *J*<sub>4,5</sub> = 7.3, *J*<sub>5,6</sub> = 5.6, *J*<sub>5,6'</sub> = 4.9, *J*<sub>6,6'</sub> = 11.8 Hz.

(*E*)-**120**: <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 23.7, 23.9, 25.6, 31.2, 33.0 (5 *cHex-CH*<sub>2</sub>), 63.6 (C-3), 64.4 (C-6), 69.5 (C-4), 72.2 (C-5), 75.4 (*cHex-CH*), 94.8 (C-1), 128.2-133.5 (3 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 149.7 (C-2), 165.1, 165.2, 166.2 (3 BzCO).

MS(ESI):  $m/z$  610.3 [(M+Na)<sup>+</sup>]; – C<sub>33</sub>H<sub>33</sub>O<sub>9</sub>N (587.63): C, 67.45; H, 5.66; N, 2.38, gef. C, 67.34; H, 5.72; N 2.19.

(60) *Cyclohexyl-2-(E/Z)-oximino-3,4,6-tri-O-pivaloyl-β-D-arabino-hexopyranosid (122)*:

Eine Lösung von Cyclohexylulosid **27** (513 mg, 1 mmol) und Hydroxylamin-Hydrochlorid (139 mg, 2 mmol) in Pyridin (2 mL) und Methanol (2 mL) wird 24 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Verdünnen mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 mL) wäscht man mit 2 M HCl (30 mL), ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (30 mL) und Wasser (30 mL), trocknet (MgSO<sub>4</sub>) und dampft i. Vak. ein. Die Reinigung erfolgt durch Chromatographie an einer Kieselgelsäule (Toluol/Ethylacetat, 20:1) und führt zu einem 2:1-Gemisch der *E/Z*-Isomere: 374 mg (71%) in Form eines farblosen Hartschaums.  $R_f = 0.42$  (Toluol/Ethylacetat, 8:1).

(*Z*)-**122**: <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.19, 1.20, 1.23 (3 s, je 9 H, 3 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.20-1.95 (5 m, je 2 H, 5 *c*Hex-CH<sub>2</sub>), 3.79 (m, 2 H, *c*Hex-CH), 4.03 (m, 1 H, 5-H), 4.45 (dd, 1 H, 6-H), 4.54 (dd, 1 H, 6-H'), 5.24 (t, 1 H, 4-H), 5.42 (d, 1 H, 3-H), 6.02 (s, 1 H, 1-H), 8.65 (s, 1 H, OH);  $J_{3,4} = 4.7$ ,  $J_{4,5} = 4.5$ ,  $J_{5,6} = 6.0$ ,  $J_{5,6'} = 7.3$ ,  $J_{6,6'} = 11.6$  Hz.

(*Z*)-**122**: <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 24.1, 24.4, 26.0, 31.5, 33.5 (5 *c*Hex-CH<sub>2</sub>), 27.4, 27.5 (3 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 39.1, 39.2 (3 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 64.7 (C-6), 68.2 (C-3), 68.2 (C-4), 72.6 (C-5), 76.7 (*c*Hex-CH), 88.1 (C-1), 149.3 (C-2), 177.1, 177.5 (3 PivCO).

(*E*)-**122**: <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.17, 1.18, 1.22 (3 s, je 9 H, 3 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.20-1.95 (5 m, je 2 H, 5 *c*Hex-CH<sub>2</sub>), 3.75 (m, 2 H, *c*Hex-CH), 3.94 (m, 1 H, 5-H), 4.28 (dd, 1 H, 6-H), 4.34 (dd, 1 H, 6-H'), 5.31 (s, 1 H, 1-H), 5.61 (dd, 1 H, 4-H), 6.09 (d, 1 H, 3-H), 8.34 (s, 1 H, OH);  $J_{3,4} = 6.7$ ,  $J_{4,5} = 7.9$ ,  $J_{5,6} = 3.8$ ,  $J_{5,6'} = 5.2$ ,  $J_{6,6'} = 12.0$  Hz.

(*E*)-**122**: <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 24.0, 24.2, 26.0, 31.7, 33.3 (5 *c*Hex-CH<sub>2</sub>), 27.5, 27.6 (3 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 39.1, 39.2 (3 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 63.6 (C-3), 63.8 (C-6), 68.4 (C-4), 72.3 (C-5), 75.2 (*c*Hex-CH), 95.0 (C-1), 150.3 (C-2), 177.0, 178.6 (3 PivCO).

MS(ESI):  $m/z$  550.3 [(M+Na)<sup>+</sup>]; – C<sub>27</sub>H<sub>45</sub>O<sub>9</sub>N (527.65): C, 61.46; H, 8.60; N, 2.65, gef. C, 61.57; H, 8.72; N 2.68.

(61) *Cyclohexyl-3,4,6-tri-O-benzoyl-2-(E/Z)-benzoyloximino-β-D-arabino-hexopyranosid*  
(**121**):<sup>[158]</sup>

Eine 1:1-Mischung der (*E/Z*)-Oxime **120** (1.0 g, 1.7 mmol) wird in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL) gelöst und nach Zugabe von Pyridin (513 μL, 6.38 mmol) und Benzoylchlorid (506 μL, 4.25 mmol) 24 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von MeOH (15 mL) wird 15 min weiter gerührt, mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 mL) verdünnt und mit 2 M HCl (30 mL) sowie ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (30 mL) gewaschen. Nach Trocknen (MgSO<sub>4</sub>) und Eindampfen i. Vak. wird der verbleibende Rückstand an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 20:1) gereinigt und ergibt ein 1:1-Gemisch (<sup>1</sup>H-NMR) an (*E/Z*)-**121**<sup>[158]</sup>;  $R_f = 0.38$  (Toluol/Ethylacetat, 20:1);

Die <sup>1</sup>H NMR-Daten von (*Z*)-**121**<sup>[158]</sup> sind in guter Übereinstimmung mit den in der Literatur beschriebenen.

(*Z*)-**121**<sup>[158]</sup>: <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.15-1.96 (5 m, je 2 H, 5 *c*Hex-CH<sub>2</sub>), 3.99 (m, 1 H, *c*Hex-CH), 4.56 (m, 1 H, 5-H), 4.68 (dd, 1 H, 6-H), 4.68 (dd, 1 H, 6-H'), 5.91 (t, 1 H, 4-H), 6.21 (d, 1 H, 3-H), 6.24 (s, 1 H, 1-H), 7.32-8.10 (m, 20 H, 4 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>);  $J_{3,4} = 4.9$ ,  $J_{4,5} = 4.7$ ,  $J_{5,6} = 6.6$ ,  $J_{5,6'} = 6.7$ ,  $J_{6,6'} = 11.6$  Hz.

(*Z*)-**121**: <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 24.0, 24.1, 25.9, 31.8, 33.4 (5 *c*Hex-CH<sub>2</sub>), 65.2 (C-6), 69.1, 69.7 (C-3, C-4), 73.1 (C-5), 77.2 (*c*Hex-CH), 90.5 (C-1), 128.6-134.0 (4 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 157.3 (C-2), 163.4, 165.3, 166.6 (3 BzCO).

(*E*)-**121**: <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.15-1.96 (5 m, je 2 H, 5 *c*Hex-CH<sub>2</sub>), 3.75 (m, 2 H, *c*Hex-CH), 4.42 (m, 1 H, 5-H), 4.67 (dd, 1 H, 6-H), 4.86 (dd, 1 H, 6-H'), 5.74 (s, 1 H, 1-H), 6.21 (t, 1 H, 4-H), 6.73 (d, 1 H, 3-H), 7.32-8.10 (m, 20 H, 4 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>);  $J_{3,4} = 6.7$ ,  $J_{4,5} = 7.5$ ,  $J_{5,6} = 5.5$ ,  $J_{5,6'} = 4.9$ ,  $J_{6,6'} = 11.8$  Hz.

(*E*)-**121**:  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 24.0, 24.1, 25.9, 31.8, 33.4$  (5 *c*Hex- $\text{CH}_2$ ), 64.7 (C-6), 65.0 (C-3), 70.0 (C-4), 72.6 (C-5), 76.8 (*c*Hex-CH), 95.2 (C-1), 128.6-134.0 (4  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 156.7 (C-2), 163.6, 165.4, 166.5 (3 BzCO).

MS(ESI):  $m/z$  714.5 [(M+Na) $^+$ ]; –  $\text{C}_{40}\text{H}_{37}\text{O}_{10}\text{N}$  (691.73): C, 69.45; H, 5.39; N, 2.02, gef. C, 69.51; H, 5.46; N 2.15.

(62) *Cyclohexyl-2-(E/Z)-benzoyloximino-3,4,6-tri-O-pivaloyl- $\beta$ -D-arabino-hexopyranosid*  
(**123**):

Eine 2:1 (*E/Z*)-Mischung des Oxims **122** (300 mg, 0.47 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 mL) wird mit Pyridin (172  $\mu\text{L}$ , 2.14 mmol) und Benzoylchlorid (170  $\mu\text{L}$ , 1.43 mmol) versetzt und 24 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von MeOH (10 mL) wird weitere 15 min gerührt, um überschüssiges Benzoylchlorid zu zerstören, anschließend mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30 mL) verdünnt und mit 2 M HCl (30 mL) sowie ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung (30 mL) gewaschen und getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ). Nach Eindampfen i. Vak. wird der verbleibende Rückstand an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 20:1) gereinigt: 276 mg (93%) eines 2:1-Gemisches an (*E/Z*)-**123** als farbloser amorpher Feststoff;  $R_f = 0.63$  (Toluol/Ethylacetat, 8:1);

(*Z*)-**123**:  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.21, 1.24, 1.26$  (3 s, je 9 H, 3  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.20-1.95 (5 m, je 2 H, 5 *c*Hex- $\text{CH}_2$ ), 3.85 (m, 2 H, *c*Hex-CH), 4.08 (m, 1 H, 5-H), 4.43 (dd, 1 H, 6-H), 4.52 (dd, 1 H, 6-H'), 5.34 (dd, 1 H, 4-H), 5.73 (dd, 1 H, 3-H), 6.09 (d, 1 H, 1-H), 7.45-8.10 (m, 5 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $J_{3,4} = 5.2, J_{4,5} = 5.1, J_{5,6} = 5.7, J_{5,6'} = 7.6, J_{6,6'} = 11.6$  Hz.

(*Z*)-**123**:  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 22.5, 22.6, 24.3, 30.3, 31.9$  (5 *c*Hex- $\text{CH}_2$ ), 25.8, 25.9 (3  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 37.6, 37.7 (3  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 63.3 (C-6), 66.9 (C-3, C-4), 71.9 (C-5), 75.8 (*c*Hex-CH), 88.6 (C-1), 126.6-132.7 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 155.6 (C-2), 161.6 (BzCO), 175.2, 175.5, 176.9 (3 PivCO).

(*E*)-**123**:  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.13, 1.16, 1.24$  (3 s, je 9 H, 3  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.20-1.95 (5 m, je 2 H, 5 *c*Hex- $\text{CH}_2$ ), 3.85 (m, 2 H, *c*Hex-CH), 4.02 (ddd, 1 H, 5-H),

4.33 (dd, 1 H, 6-H), 4.37 (dd, 1 H, 6-H'), 5.60 (s, 1 H, 1-H), 5.73 (dd, 1 H, 4-H), 6.31 (dd, 1 H, 3-H), 7.45-8.10 (m, 5 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>);  $J_{1,3} = 0.4$ ,  $J_{3,4} = 6.7$ ,  $J_{4,5} = 8.3$ ,  $J_{5,6} = 3.6$ ,  $J_{5,6'} = 5.1$ ,  $J_{6,6'} = 12.1$  Hz.

(*E*)-**123**: <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 22.5, 22.6, 24.3, 30.4, 31.8$  (5 *c*Hex-CH<sub>2</sub>), 25.8, 25.9 (3 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 37.6, 37.7 (3 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 62.3 (C-6), 63.4 (C-3), 67.2 (C-4), 71.0 (C-5), 75.0 (*c*Hex-CH), 93.6 (C-1), 126.6-132.7 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 155.4 (C-2), 162.0 (BzCO), 175.2, 175.5, 176.9 (3 PivCO).

MS(ESI):  $m/z$  653.5 [(M+Na)<sup>+</sup>]; – C<sub>34</sub>H<sub>49</sub>O<sub>10</sub>N (631.76): C, 64.64; H, 7.82; N, 2.22, gef. C, 64.51; H, 7.86; N 2.33.

*Untersuchungen zur Reduktion von Oximino- und Benzoyloximino-Verbindungen mit K- und L- Selectrid:*

- (63) Die Oximino-Verbindungen (*E/Z*)- **116**,<sup>[130]</sup> **118**,<sup>[131]</sup> **120**, und **122** (1 mmol) werden in THF (10 mL) gelöst und unter Argon bei –78 °C mit K- bzw. L-Selectrid (1 mL, 1 mmol, 1 M in THF) versetzt. Unter ständigem Rühren lässt man die Reaktionsmischung innerhalb einer Stunde auf Raumtemp. erwärmen und setzt die Reaktion für 15 h fort. Aufgrund der Vielzahl der neugebildeten Produkte (DC-Kontrolle) wird auf eine Aufarbeitung oder gar Acetylierung des komplexen Gemisches verzichtet.
- (64) Die gleichen unbefriedigenden Ergebnisse werden bei der Reduktion der Benzoyloximino-Verbindungen (*E/Z*)- **117**,<sup>[130]</sup> **119**,<sup>[130]</sup> **121**,<sup>[158]</sup> und **123** (1 mmol) mit K- bzw. L-Selectrid (1 mL, 1 mmol, 1 M in THF) unter den in (40) beschriebenen Bedingungen erzielt.

Auch die Verwendung von bis zu 5 Molequiv. an K- bzw. L-Selectrid, sowohl bei der Reduktion der Oxime als auch der Benzoyloxime, kann den Reaktionsverlauf nicht positiv beeinflussen.

## IV Literaturverzeichnis

**Literaturverzeichnis**

- [1] Lehmann, J., *Kohlenhydrate: Chemie und Biologie*, 2. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1996**.
- [2] *Carbohydrates: Structure and Function* (Hrsg.: Preiss, J), Vol. 3 der Reihe *The Biochemistry of Plants* (Hrsg.: Stumpf, P. K; Conn, E.E.), Acad. Press, New York, **1980**.
- [3] *Carbohydrates* (Hrsg.: Preiss, J), Vol. 14 der Reihe *The Biochemistry of Plants* (Hrsg.: Stumpf, P. K; Conn, E.E.), Acad. Press, New York, **1986**.
- [4] *The Polysaccharides, Vol. 1* (Hrsg.: Aspinall, G. O.), Acad. Press, New York, **1982**.
- [5] Lit.<sup>[1]</sup>, S. 161-186.
- [6] Muzzarelli, R. A. A. *Chitin*, Pergamon: Oxford, **1977**.
- [7] a.) Voet, D.; Voet, J.G. *Biochemistry*, Wiley, New York, **1995**, S. 258-263. – b.) Stryer, L. *Biochemie*, 5. Aufl., Spektrum-Verlag, Heidelberg, **1990**, S. 467-485.
- [8] Lit.<sup>[1]</sup>, S. 186-193, S. 263-326.
- [9] Zhao, Y.; Kent, S. B. H.; Chait, B. T. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1997**, 94, 1629-1633.
- [10] Mechref, Y.; Novotny, M. V. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 321-369.
- [11] Varki, A. *Glycobiology* **1993**, 3, 97-130.
- [12] Feizi, T. *Curr. Opin. Struct. Biol.* **1993**, 3, 701-710.
- [13] Bertozzi, C. R. *Chem. Biol.* **1995**, 2, 703-708.
- [14] Dwek, R. A. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 683-720.
- [15] Lis, H.; Sharon, N. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 637-674.
- [16] Simanek, E. A.; McGarvey, G. J.; Jablonowski, J. A.; Wong, C.-H. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 833-862.

- [17] Alberts, B.; Bray, D.; Johnson, A.; Lewis, J.; Raff, M.; Roberts, K.; Walter, P. *Essential Cell Biology*, Garland, New York **1998**, pp. 481-512.
- [18] Lit.<sup>[1]</sup>, S. 223-256.
- [19] a) Lindhorst, T. K. *Essentials of Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, S. 153-193. – b) Lindhorst, T. K. *Chem. Unserer Zeit* **2000**, *34*, 38-52.
- [20] Sharon, N.; Lis, H. *Spektrum Wiss.* **1993**, *3*, 66-74.
- [21] Waffenschmidt, S.; Jaenicke, L. *Chem. Unserer Zeit* **1991**, *1*, 29-43.
- [22] Lit.<sup>[1]</sup>, S. 155-159.
- [23] Aspinall, G. O. in: *The Biochemistry of Plants, Vol. 3. Chemistry of Cell Wall Polysaccharides* (Hrsg.: Preiss, J.), Acad. Press, New York, **1980**, pp 473-500.
- [24] Stephen, A. M. in: *The Polysaccharides, Vol. 2* (Hrsg.: Aspinall, G. O.), Acad. Press, New York, **1983**, 122-193.
- [25] a) Keegstra, K.; Talmadge, K. W.; Bauer, W. D.; Albersheim, P. *Plant Physiol.* **1973**, *51*, 188-196. – b) Albersheim, P. *Scient. American* **1975**, *232*, 81-95.
- [26] Labavitch, J. M.; Freeman, L. E.; Albersheim, P. *J. Biol. Chem.* **1976**, *251*, 5904-5910.
- [27] Pressey, R.; Himmelsbach, D. S. *Carbohydr. Res.* **1984**, *127*, 356-359.
- [28] Hirst, E. L.; Jones, J. K. N.; Walder, W. O. *J. Chem. Soc.* **1947**, 1225-1230.
- [29] Al-Kaisey, M. T.; Wilkie, K. C. B. *Carbohydr. Res.* **1992**, *227*, 147-161.
- [30] Eda, S.; Kato, K. *Agric. Biol. Chem.* **1978**, *42*, 2253-2257.
- [31] Eda, S.; Miyabe, K.; Akiyama, Y.; Ohnishi, A.; Kato, K. *Carbohydr. Res.* **1986**, *158*, 205-216.
- [32] a) Davies, E. A.; Derouet, C.; Hervé du Penhoat, C.; Morvan, C. *Carbohydr. Res.* **1990**, *197*, 205-215. – b) Goubet, F.; Morvan, C. *Plant Cell Physiol.* **1993**, *34*, 1297-1303.
- [33] Girault, R.; Bert, F.; Rihouey, C.; Jauneau, A.; Morvan, C.; Jarvis, M. *Int. J. Biol. Macromol.* **1997**, *21*, 179-188.

- [34] Toman, R.; Karácsonyi, S.; Kubacková, M. *Carbohydr. Res.* **1975**, *43*, 111-116.
- [35] Gillham, J. K.; Perlin, A. S.; Timell, T. E. *Can. J. Chem.* **1958**, *36*, 1741-1743.
- [36] Bouveng, H. O.; Meier, H. *Acta Chem. Scand.* **1959**, *13*, 1884-1889.
- [37] Meier, H. *Acta Chem. Scand.* **1962**, *16*, 2275-2283.
- [38] Scheuder, H. R.; Côté, W. A.; Timell, T. E. *Svensk Papperstidn.* **1966**, *69*, 641-647.
- [39] Mandal, G.; Das, A. *Carbohydr. Res.* **1980**, *86*, 247-257.
- [40] Das, N. N.; Das, A.; Mukherjee, A. K. *Carbohydr. Res.* **1977**, *56*, 337-349.
- [41] Crawshaw, L. A.; Reid, J. S. G. *Planta* **1984**, *160*, 449-454.
- [42] Rao, V. S. R.; Qasba, P. K.; Balaji, P. V.; Chandrasekaran, R. *Conformation of Carbohydrates*, Harwood Acad. Publ., Amsterdam, **1998**, S. 191-220.
- [43] Sundararajan, P. R.; Rao, V. S. R. *Biopolymers* **1970**, *9*, 1239-1247.
- [44] Rees, D. A.; Scott, W. E. *J. Chem. Soc. B* **1971**, 469-479.
- [45] Brant, D. A. in: *The Biochemistry of Plants, Vol. 3. Structure and Function of Carbohydrates* (Hrsg.: Preiss, J.), Acad. Press, New York, **1980**, pp. 425-472.
- [46] Burton, B. A.; Brant, D. A. *Biopolymers* **1983**, *22*, 1784-1786.
- [47] Tanaka, F.; Mizoguchi, Y.; Shuto, Y.; Okamura, K.; Ogawa, K.; Koshijima, T. *Mokuzai Kenkyu Shiryo (Wood Res. Notes)* **1986**, *22*, 37-45 [*Chem. Abstr.* **1987**, *107*, 35367e].
- [48] Duda, C. A.; Stevens, E. S.; Reid, J. S. G. *Macromolecules* **1991**, *24*, 431-435.
- [49] Rappenecker, G.; Zugenmaier, P. *Carbohydr. Res.* **1981**, *89*, 11-19.
- [50] Immel, S.; Lichtenthaler, F. W. *Starch/Stärke* **2000**, *52*, 1-8, und dort zitierte Literatur.
- [51] Szejtli, J. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1743-1753.
- [52] Lipkowitz, K. B. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1829-1873.
- [53] Immel, S.; Lichtenthaler, F. W. *Liebigs Ann. Chem.* **1996**, 27-37.
- [54] Lichtenthaler, F. W.; Immel, S. *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, *5*, 2045-2060.

- [55] Lichtenthaler, F. W.; Immel, S. *J. Inclusion Phenom. Mol. Recogn. Chem.* **1996**, *25*, 3-16.
- [56] a) Wenz, G. *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 851-870; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 803-822. – b) Hedges, A. R. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2035-2044.
- [57] a) Ogawa, T.; Takahashi, Y. *Carbohydr. Res.* **1985**, *138*, C5-C9. – b) Takahashi, Y.; Ogawa, T. *Carbohydr. Res.* **1987**, *164*, 277-296. – c) Mukaiyama, T.; Murai, Y.; Shoda, S. *Chem. Lett.* **1981**, 431-432. – d) Takahashi, Y.; Ogawa, T. *ACS Symp. Ser.* **1989**, *386*, 150-158.
- [58] a) Nakagawa, T.; Ueno, K.; Kashiwa, M.; Watanabe, J. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 1921-1924. – b) Nakagawa, T.; Ueno, K.; Kashiwa, M.; Watanabe, J. in *Proceedings 7<sup>th</sup> Internat. Symp. Cyclodextrins* (Hrsg.: Osa, T.), Publication Office, Business Center for Academic Societies Japan, Tokyo, **1994**, S. 114-117. – c) Nakagawa, T.; Ueno, K.; Fujita, M.; Koga, Y.; Kajihara, Y. in *Proceedings 8<sup>th</sup> Internat. Symp. Cyclodextrins* (Hrsg.: Szejtli, J.; Szente, L.), Kluwer Academic Publ., Dordrecht, The Netherlands, **1996**, S. 67-70.
- [59] Sundararajan, P. R.; Rao, V. S. R. *Carbohydr. Res.* **1970**, *13*, 351-358.
- [60] Gattuso, G.; Nepogodiev, S. A.; Stoddart, J. F. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1919-1958.
- [61] a) Cramer, F. *Einschlußverbindungen*, Springer-Verlag, Berlin / Heidelberg **1954**. – b) Saenger, W. *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 343-361; Saenger, W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 803-822.
- [62] Richards, F. M. *Ann. Rev. Biophys. Bioeng.* **1977**, *6*, 151-176; *Carlsberg. Res. Commun.* **1979**, *44*, 47-63. – b) Connolly, M. L. *J. Appl. Cryst.* **1983**, *16*, 548-558; *Science* **1983**, *221*, 709-713.
- [63] Blokzijl, W.; Engberts, J. B. F. N. *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1610-1648; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1545-1579.
- [64] Farkas, E.; Thiem, J. *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 3073-3077.
- [65] Hart, J.; Falshaw, A.; Farkas, E.; Thiem, J. *Synlet* **2001**, 329-332.
- [66] a) Vic, G.; Hastings, J. J.; Howarth, O. W.; Crout, D. H. G. *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, *7*, 709-720. – b) MacManus, D. A.; Grabowska, U.; Biggadike,

- K.; Bird, M. I.; Davies, S.; Vulfson, E. N.; Gallagher, T. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1999**, 295-305.
- [67] a) El-Shenawy, H. A.; Schuerch, C. *Carbohydr. Res.* **1984**, *131*, 239-246. – b) El-Shenawy, H. A.; Schuerch, C. *Carbohydr. Res.* **1984**, *131*, 227-238.
- [68] Kovác, P.; Taylor, R. B. *Carbohydr. Res.* **1987**, *167*, 153-157.
- [69] Oberthür, M. *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **1999**.
- [70] Whitfield, D. M.; Douglas, S. P. *Glycoconjugate J.* **1996**, *13*, 5-17.
- [71] Fraser-Reid, B.; Udong, U. E.; Wu, Z.; Ottosson, H.; Merrit, J. R.; Rao, C. S.; Roberts, C.; Madsen, R. *Synlett* **1992**, 927-942.
- [72] Gridley, J. J.; Osborn, H. M. I. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 1471-1491.
- [73] Paulson, J. C. *Trends Biol. Sci.* **1989**, *14*, 272-276.
- [74] Lis, H.; Sharon, N. *Eur. J. Biochem.* **1993**, *218*, 1-27.
- [75] Kobata, A. *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 319-324.
- [76] Lasky, L. A. *Science* **1992**, *258*, 964-969.
- [77] Lee, Y. C.; Lee, R. T. *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 321-327.
- [78] Lasky, L. A. *Annu. Rev. Biochem.* **1995**, *64*, 113-139.
- [79] Weis, W. I. *Annu. Rev. Biochem.* **1996**, *65*, 441-473.
- [80] Springer, T. A. *Nature (London)* **1990**, *346*, 425-434.
- [81] Lit<sup>[1]</sup>, S. 247-248.
- [82] Davis, B. G. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 579-601.
- [83] Montreuil, J. *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1980**, *37*, 157-223.
- [84] Barresi, F.; Hindsgaul, O. in: *Modern Methods in Carbohydrate Synthesis*; (Hrsg.: Khan, S. H.; O'Neil, R. A.), Harwood Academic Publishers: Amsterdam, 1996; pp 251-276.
- [85] Kaji, E.; Lichtenthaler, F. W. *Trends Glycosci. Glycotechnol.* **1993**, *5*, 121-142.
- [86] Paulsen, H. *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 184-201; *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1982**, *21*, 155-172.

- 
- [87] Lemieux, R. U.; Koto, S. *Tetrahedron* **1974**, *30*, 1933-1944.
- [88] Koenigs, W.; Knorr, E. *Chem. Ber.* **1901**, *34*, 957-981.
- [89] Ekborg, G.; Lindberg, B.; Lönnngren, J. *Acta. Chem. Scan.* **1972**, *26*, 3287-3292.
- [90] Boren, H.; Ekborg, G.; Ekling, K.; Garegg, P.J.; Pilotti, A.; Swahn, C.; Carl, G. *Acta. Chem. Scan.* **1973**, *27*, 2639-2644.
- [91] Theander, O. *Acta. Chem. Scan.* **1958**, *12*, 1883-1885.
- [92] Lichtenthaler, F. W.; Cuny, E.; Weprek, S. *Angew. Chem.* **1983**, *96*, 905-907; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 891-892.
- [93] Lichtenthaler, F. W.; Kaji, E.; Weprek, S. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 3505-3515.
- [94] Lichtenthaler, F. W.; Kaji, E.; *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 1659-1668.
- [95] Lichtenthaler, F. W.; Kläres, U.; Lergenmüller, M.; Schwidetzky, S. *Synthesis* **1992**, 179-184.
- [96] Lichtenthaler, F. W.; Schneider-Adams, T. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6728-6734.
- [97] Miljkovic, M.; Gligorijevic, M.; Glisin, O. *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 3223-3226.
- [98] David, S.; Fernandez-Mayoralas, A. *Carbohydr. Res.* **1987**, *165*, C11-C13.
- [99] David, S.; Malleron, A.; Dini, C. *Carbohydr. Res.* **1989**, *188*, 193-200.
- [100] Alais, J.; David, S. *Carbohydr. Res.* **1990**, *201*, 69-77.
- [101] Kleine, H.P.; Sidhu, R. *Carbohydr. Res.* **1988**, *182*, 307-312.
- [102] Günther, W.; Kunz, H. *Carbohydr. Res.* **1992**, *228*, 217-241.
- [103] Günther, W.; Kunz, H. *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1068-1069; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1050-1051.
- [104] Günther, W.; Kunz, H. *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1118-1119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1086-1087.
- [105] Barresi, F.; Hindsgaul, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9376-9377.
- [106] Barresi, F.; Hindsgaul, O. *Synlett* **1992**, 759-761.
- [107] Barresi, F.; Hindsgaul, O. *Can. J. Chem.* **1994**, *72*, 1447-1465.

- [108] Ito, Y.; Ogawa, T. *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1843-1845; *Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1765-1767.
- [109] Stork, G.; Kirn, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1087-1088.
- [110] Lichtenthaler, F. W.; Schneider-Adams, T.; Immel, S. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6735-6738.
- [111] Lichtenthaler, F. W.; Kläres, U.; Szurmai, Z.; Werner, B. *Carbohydr. Res.* **1998**, *305*, 293-303.
- [112] Nitz, M.; Bundle, D. R. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8411-8423.
- [113] Fürstner, A.; Konetzki, I. *Tetrahedron* **1996**, 15071-15078.
- [114] Lichtenthaler, F. W.; Metz, T. W. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5477-5480.
- [115] Packard, G. K.; Rychnovsky, S. D. *Org. Lett.* **2001**, *3*(21), 3393-3396.
- [116] van Boeckel, C. A. A.; Beetz, T.; van Aelst, S. F. *Tetrahedron* **1984**, *40*, 4097-4107.
- [117] van Boeckel, C. A. A.; Beetz, T. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1985**, *104*, 171-173; 174-176.
- [118] van Boeckel, C. A. A.; Beetz, T.; Kock-van Dalen, A. C.; van Bekkum, H. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1987**, *106*, 596-598.
- [119] Spijker, N. M.; Zuurmond, H.; Westerduin, P.; van Boeckel, C. A. A. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1989**, *108*, 360-368.
- [120] van Boeckel, C. A. A. in: *Modern Synthetic Methods 1992* (Hrsg.: Scheffold, R.), VCH Publ., Weinheim, New York, **1992**, p.454.
- [121] Chang, C.-W. T.; Hui, Y.; Elchert, B. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 7019-7023.
- [122] Lemieux, R. U.; James, K.; Nagabhushan, T.L. *Can J. Chem.* **1974**, *51*, 27-32.
- [123] Kondo, Y.; Kashimura, N.; Onodera, K. *Agric. Biol. Chem.* **1974**, *38*, 2553-2558.
- [124] Miljkovic, M.; Gligarjevich, M.; Miljkovic, D. *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 2118-2120.
- [125] Lee, E. E.; Keaveney, G.; O'Colla, P. S. *Carbohydr. Res.* **1977**, *59*, 268-273.
- [126] May, H. U. *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **1999**.

- [127] Werner, B. *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **1999**.
- [128] Schwidetzky, S. *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt, **1988**.
- [129] Kondo, Y; Kashimura, N.; Onadera, K. *Agric. Biol. Chem.* **1974**, *38*, 2553-2560.
- [130] Lergenmüller, M. *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt, **1994**.
- [131] Kläres, U. *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt, **1994**.
- [132] Takahashi, Y. ; Ogawa, T. *Carbohydr. Res.* **1987**, *169*, 127-149.
- [133] Mori, M.; Ito, Y.; Ogawa, T. *Carbohydr. Res.* **1989**, *192*, 131-146.
- [134] Mori, M.; Ito, Y.; Ogawa, T. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 1273-1276.
- [135] Fujita, K.; Shimada, H.; Ohta, K.; Nogami, Y.; Nasu, K.; Koga, T. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1783-1784; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1621-1622.
- [136] Nogami, Y.; Nasu, K.; Koga, T.; Ohta, K.; Fujita, K.; Immel, S.; Lindner, H. J.; Schmitt, G. E.; Lichtenthaler, F. W. *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1987-1991; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1899-1902.
- [137] Kunz, H.; Harreus, A. *Liebigs Ann. Chem.* **1982**, 41-48.
- [138] Greene, T. W.; Wuts, P. G. M. *Protective Groups in Organic Synthesis*, 2. Aufl., Wiley, New York, 1991.
- [139] Lipshutz, B. H.; Pegram, J. J. *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 3343-3346.
- [140] Lipshutz, B. H.; Pegram, J. J.; Morey, M. C. *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 4603-4606.
- [141] Immel, S. *Cyclodextrin News* (Hrsg.: J. Szeitli), Cyclolab, Budapest, **2001**, *15*, 226-228.
- [142] Iacubucci, S.; Filippova, N.; d'Alarco, M. *Carbohydr. Res.* **1995**, *277*, 321-325.
- [143] Petitou, M.; Duchaussoy, P.; Choay, J. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 1389-1390.
- [144] Murakata, C.; Ogawa, T. *Carbohydr. Res.* **1992**, *235*, 95-114.
- [145] Fukuyama, T.; Laird, A. A.; Hotchkiss, L. M. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26(51)*, 6291-6292.
- [146] Zhang, Z.; Magnusson, G. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2383-2393.
- [147] Mikamo, M. *Carbohydr. Res.* **1989**, *191*, 150-153.

- [148] Pozsgay, V.; Jennings, H. J. *J. Carbohydr. Chem.* **1990**, *9*, 333-343.
- [149] a) Chacón-Fuertes, M. E.; Martín-Lomas, M. *Carbohydr. Res.* **1975**, *43*, 51-56. –  
b) Foces-Foces, C.; Cano, F. H.; Garcia-Blanco, S. *Acta Cryst.* **1981**, *B37*, 1270-1275.
- [150] Fransen, C. T. M. ; Van Laere, K. M. J. ; van Wijk, A. A. V. ; Brüll, L. P. ; Dignum, M. ; Thomas-Oates, J. E. ; Haverkamp, J. ; Schols, H. A. ; Voragen, A. G. J. ; Kamerling, J. P. ; Vliegthart, J. F. G. *Carbohydr. Res.* **1998**, *314*, 101-114.
- [151] Matsushita, Y.; Sugamoto, K.; Kita, Y.; Matsui, T. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 8709-8712.
- [152] Kerékgyártó, J.; Agoston, K.; Batta, Gy.; Kamerling, J. P.; Vliegthart, J. F. G. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 7189-7192.
- [153] Kerékgyártó, J.; Rákó, J.; Ágoston, K.; Gyémónt, Gy.; Szurmai, Z. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 3931-3935.
- [154] Nutaitis, C. F.; Gribble, G.W. *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 4287-4290.
- [155] Nutaitis, C. F.; Bernardo, J.E. *J. Org Chem.* **1989**, *54*, 5629-5630.
- [156] Ekborg, E. Lönngrén, J. Svensson, S. *Acta. Chem. Scand.* **1975**, *B29*, 1031-1035.
- [157] Lergenmüller, M. unveröffentlichte Ergebnisse.
- [158] Banaszek, A.; Karpiesiuk, W. *Carbohydr. Res* **1994**, *251*, 233-242.

## Lebenslauf

Name: Siegfried Peters

Geburtstag: 02.09.1972

Geburtsort: Zesis (Lettland)

Eltern: Abram Peters  
Luzia Peters, geb. Konrad

Familienstand: ledig

Aug. 1979-Juni 1983 Wilhelm-Hauff-Grundschule, Darmstadt-Eberstadt

Aug. 1983-Juli 1985 Ludwig-Schwamb-Schule, Förderstufe, Darmstadt-Eberstadt

Aug. 1985-Juni 1992 Goethe-Gymnasium, Bensheim

Juni 1992 Zeugnis der allgemeinen Hochschulreife

Juli 1992-Sept. 1993 Zivildienst

Okt. 1993 Immatrikulation im Studiengang Chemie an der Technischen Universität  
Darmstadt

Sept. 1995 Diplom-Vorexamen

Mai 1998 Diplom-Hauptexamen

Juni 1998-Dez. 1998 Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. Dr. h.c. F. W. Lichtenthaler:  
*Aufbau  $\beta(1 \rightarrow 4)$ -verknüpfter Galactooligosaccharide als Vorstufen für  
Cyclogalactine*

Dez. 1998 Dipl.-Ing.

seit Jan. 1999 Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. Dr. h.c. F. W. Lichtenthaler

Sept./Okt. 1999 Forschungsaufenthalt an der Kossuth Lajos Universität, Debrecen,  
Ungarn

Febr. 2000 Preisträger der Dr. Anton Keller Stiftung

April 2000 Wissenschaftlicher Assistent im organisch-chemischen Praktikum

Darmstadt, 26. März 2002

Siegfried Peters  
Alsbacherstraße 40  
64673 Zwingenberg

Zwingenberg, 26. März 2002

#### Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Siegfried Peters  
Alsbacherstraße 40  
64673 Zwingenberg

Zwingenberg, 26. März 2002

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.