

# Untersuchungen zur Synthese von Pentalosa

## Dissertation

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Eberhard Karls Universität Tübingen  
zur Erlangung des grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von  
Axel Daikeler  
aus Sigmaringen

Tübingen  
2021

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Eberhard Karls Universität Tübingen.

Tag der mündlichen Qualifikation:

22.04.2021

Dekan:

Prof. Dr. Thilo Stehle

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. Thomas Ziegler

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. Martin E. Maier

## **Danksagung:**

Für die Teilnahme an internationalen Konferenzen, der fachlichen Betreuung und den hervorragenden Rahmenbedingungen im Arbeitskreis sowie das Einräumen von kreativem Freiraum bei meiner Forschung möchte ich mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. *Thomas Ziegler*, welcher mir das Thema überlassen und die Möglichkeit zur Anfertigung dieser Arbeit gegeben hat, bedanken.

Prof. Dr. *Martin E. Maier* danke ich für die Tätigkeit als zweiter Berichterstatter.

Dr. *Gregor Lemanski* danke ich für die Unterstützung bei der Nomenklatur, der Hilfe bei bürokratischen Herausforderungen und schließlich das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Für die Unterstützung bei EDV-Problemen und technischen Fragen danke ich Dr. *Jochen Neumaier*.

Für die Messungen der Massenspektren und Auswertung der Gaschromatogramme gilt mein Dank Dr. *Dorothee Wistuba*, *Claudia Krause* und Dr. *Peter Haiss*.

Mein Dank gilt ebenso *Priska Kolb*, *Dominik Brzecki* und Dr. *Norbert Grzegorzek* für das Messen von Hochfeld-NMR-Spektren und die Wartung der Routinegeräte.

*Petra Schülzle* danke ich für die Durchführung der Elementaranalyse sowie der Versorgung von Glasgeräten und anderen Dingen auf dem kleinen Dienstweg.

Allen meinen aktuellen und ehemaligen Kollegen des Arbeitskreises danke ich für eine besondere Arbeitsatmosphäre, gute Zusammenarbeit und eine unvergessliche Zeit. Namentlich erwähnt seien hier Dr. *Felix Bächle*, Dr. *Marius Bayer*, *Annette Berroth*, Dr. *Daniel Borowski*, *Katharina Fegert*, *Patricia Hafner*, Dr. *Michael Imrich*, *Jurij Kessler*, *Alexander Klaißer*, *Thomas Klein*, *Dennis Köhn*, *Vincent Mehrmann*, *Florian Menzel*, *Felix Preusch*, *Laura Sršan*, *Simon Stocker* und *Tobias Zweiböhmer*.

Meinen Freunden und Kommilitonen *Carolin Ewald*, *Jürgen Gliebe*, *Lars Hirneise*, *Marc Junge*, *Theo Maulbetsch*, *Fabio Mazzotta*, *Heiko Wetzels* und *Max Widemann* gilt mein Dank für eine schöne Zeit während dem gemeinsamen Studium.

Für zahlreiche gemeinsame Stunden und unvergessliche Momente, sei es beim Erkunden magischer Welten, planloser Überfälle dubioser Import/Export-Firmen oder Abschlachten zahlloser Xenos, möchte ich mich bei meinen Freunden *Axel*, *Sarah*, *Kilian*, *Stäf* und noch vielen anderen für die Rollenspielrunden bedanken.

Mein tiefster Dank gilt meiner Familie und ihre Unterstützung ohne die all diese Arbeit und das Studium nie möglich gewesen wäre. Vielen Dank!



## **Publikationsliste**

Folgende Posterbeiträge wurden auf internationalen Konferenzen präsentiert:

„Synthesis of diuloses via transition metal catalysis“ A. Daikeler, T. Ziegler, *29th International Carbohydrate Symposium 2018*, Lissabon, Portugal.

„Synthetic pathways towards carbohydrate-substituted alpha-diketones“ A. Daikeler, T. Ziegler, *21st European Symposium on Organic Chemistry 2019*, Wien, Österreich.



## Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung und Zielsetzung</b> .....	<b>5</b>
<b>2 Theorie</b> .....	<b>9</b>
<b>2.1 Grubbs-Olefin-Metathese</b> .....	<b>9</b>
<b>2.2 Dihydroxylierung</b> .....	<b>10</b>
<b>2.3 Swern-Oxidation</b> .....	<b>11</b>
<b>2.4 Zink-induzierte Eliminierung</b> .....	<b>12</b>
<b>2.5 Radikalische Decarboxylierung</b> .....	<b>13</b>
<b>2.6 Seyferth-Gilbert-Homologisierung</b> .....	<b>13</b>
<b>3 Ergebnisse und Diskussion</b> .....	<b>15</b>
<b>3.1 Versuche zur Synthese von Undecodiulosen und Tridecodiulosen</b> .....	<b>15</b>
<b>3.2 Synthese geschützter Decodiulosen</b> .....	<b>25</b>
<b>3.3 Alternative Schutzgruppen- und Synthesestrategien</b> .....	<b>43</b>
<b>4 Zusammenfassung</b> .....	<b>53</b>
<b>4.1 Versuche zur Synthese von Undecodiulosen und Tridecodiulosen</b> .....	<b>53</b>
<b>4.2 Synthese benzylich-geschützter Decodiulosen</b> .....	<b>54</b>
<b>4.3 Alternative Schutzgruppen- und Synthesestrategien</b> .....	<b>55</b>
<b>5 Experimenteller Teil</b> .....	<b>57</b>
<b>5.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften</b> .....	<b>58</b>
<b>5.2 Synthese und Charakterisierung der Verbindungen</b> .....	<b>60</b>
5.2.1 Synthese der Verbindungen aus Kapitel 1 .....	60
5.2.2 Synthese der Verbindungen aus Kapitel 2 .....	71
5.2.3 Synthese der Verbindungen aus Kapitel 3 .....	101
<b>6 Abkürzungsverzeichnis</b> .....	<b>117</b>
<b>7 NMR-Spektren</b> .....	<b>119</b>
<b>8 Literatur</b> .....	<b>171</b>



## 1 Einleitung und Zielsetzung

Kohlenhydrate sind ubiquitär in der Natur, schätzungsweise werden nahezu 200 Milliarden Tonnen durch Photosynthese jährlich hergestellt und machen somit über zwei Drittel der weltweiten Biomasse aus.<sup>[1]</sup> Ein überwiegende Teil liegt hierbei nicht als Monosaccharid, sondern in Form von Di- oder Polysaccharide wie beispielsweise Cellulose oder Chitin vor.<sup>[2]</sup> Diese Verbindungen erfüllen nicht nur in der Natur Aufgaben wie Strukturbildung in Pflanzen oder Insekten, sondern können auch chemisch modifiziert und angepasst werden um weitere zahlreiche Anwendungen zu ermöglichen.<sup>[3-4]</sup> Cellulose lässt sich beispielsweise zu Viskose und somit zu Textilien verarbeiten oder findet nach Methylierung als Tapetenkleister, Abföhrmittel oder Emulgator in Lebensmittel Anwendung. Aber nicht nur Cellulose bietet zahllose Anwendungsmöglichkeiten, sondern auch Glucose, das Monosaccharid aus dem Cellulose besteht, spielt eine wichtige Rolle in unserem Leben.<sup>[5]</sup> Neben technischen Anwendungen besteht die wohl wichtigste Aufgabe der Glucose in der Energieversorgung jedes Lebewesens auf dieser Welt.<sup>[6]</sup> Die WHO hat deshalb die medizinische Infusionslösung von Glucose als unentbehrliches Arzneimittel in die Liste der wichtigsten Medikamente der Welt aufgenommen.<sup>[7]</sup> Der Anteil von Glucose im menschlichen Blut wird als Blutzuckerspiegel bezeichnet und hat Konsequenzen auf den ganzen Organismus. Bei einem niedrigen Blutzuckerspiegel spricht man von einer Unterzuckerung welche neben verminderter Hirnleistung und zitternden Händen bis zum lebensbedrohlichen Schock führen kann.<sup>[8]</sup> Ein stark erhöhter Blutzuckerspiegel kann ebenfalls zu Schäden am Körpergewebe führen und ist meist ein Zeichen für Diabetes mellitus, eine chronische Krankheit bei der die Insulinregulierung des Körpers gestört ist.<sup>[9]</sup> Deshalb ist es überlebenswichtig den Blutzuckerspiegel und somit die Glucosekonzentration im Körper in einem engen Rahmen zu halten um langfristige gesundheitliche Schäden zu vermeiden.

Glucose befindet sich entweder in freier Form im Blut oder kann in Form von Glycogen, ein Polysaccharid, als Energiespeicher in Leber und Muskelgewebe gespeichert werden.<sup>[10-12]</sup> Der Blutzuckerspiegel wird von zwei unterschiedlichen Hormonen gesteuert: Glucagon und Insulin. Glucagon wird in den  $\alpha$ -Zellen der Langerhansschen Inseln in der Bauchspeicheldrüse hergestellt und erhöht den Blutzuckerspiegel durch Spaltung von Glycogen zu Glucose in der Leber.<sup>[13]</sup> In den  $\beta$ -Zellen der Langerhansschen Inseln wird dagegen Insulin gebildet, das einzige Hormon, welches die Höhe des Blutzuckerspiegels registrieren und auch senken

kann.<sup>[14-15]</sup> Ist die Produktion von Insulin und, einhergehend damit, die Regulation des Blutzuckerspiegels gestört, so spricht man von Diabetes.

Es lassen sich zwei verschiedene Arten von Diabetes mellitus unterscheiden, Typ 1 und Typ 2 Diabetes. Bei der sogenannten Typ 1 Diabetes zerstört das körpereigenen Immunsystem die  $\beta$ -Zellen. Als Konsequenz ist die körpereigene Insulinproduktion deutlich eingeschränkt und somit nicht ausreichend, um den Blutzucker senken zu können.<sup>[16]</sup> Die Ursache von Typ 1 Diabetes liegt neben verschiedenen Umweltfaktoren auch auf einer genetischen Prädisposition, die betroffenen Personen sind für den Rest ihres Lebens auf die Behandlung mit zusätzlichem Insulin angewiesen.<sup>[17-19]</sup> Mit 90 % der weltweiten Fälle, betrifft Typ 2 Diabetes, im Gegensatz zu Typ 1 Diabetes, einen deutlich größeren Teil der Bevölkerung.<sup>[20]</sup> Bei Typ 2 Diabetes ist die Insulinproduktion zwar nicht gestört, die einzelnen Zellen des Körpers reagieren jedoch deutlich weniger auf Insulin und vermindern so die Effektivität. Man spricht von einer sogenannten Insulinresistenz.<sup>[21]</sup> Die Ursache von Typ 2 Diabetes ist nicht genetisch bedingt sondern, neben anderen Umwelteinflüssen, hauptsächlich eine häufig auftretende Konsequenz von Übergewicht.<sup>[22-23]</sup> Die Behandlung und Prävention erfordert deshalb meist eine Reduktion des Übergewichts mit Ernährungsumstellung und vermehrten sportlichen Aktivitäten, sollte diese Methoden nicht wirksam genug sein kann Typ 2 Diabetes auch mit Medikamenten behandelt werden.<sup>[24-25]</sup> Durch ein Überangebot an Nahrung sowie Bewegungsmangel, beispielsweise durch viel Büroarbeit, ist Übergewicht und somit auch Diabetes ein immer häufiger auftretendes Phänomen der Gesellschaft.<sup>[26]</sup> 2017 waren weltweit 424 Millionen Menschen von Diabetes betroffen, diese Zahl wird sich nach Prognosen bis 2045 auf 628 Millionen Menschen steigern.<sup>[27-28]</sup> Um dieser rasant steigenden Zahl an Patienten und ihrem Bedarf an Arzneimitteln zu begegnen, werden immer neue, effektivere Medikamente entwickelt und erforscht.

Ein möglicher Ansatz zur Behandlung von Typ 2 Diabetes stammt aus der Natur. In Mexiko werden die Wurzeln von *Psacalium peltatum* unter dem Namen „Matarique“ als natürliches Heilmittel zur Behandlung von Diabetes oder Rheuma verwendet.<sup>[29]</sup> *Psacalium peltatum* ist eine bis zu fünfzig Zentimeter große Pflanze mit dicken Wurzel. Diese Wurzel werden gemahlen und als eine Art Tee verwendet. Durch das Aufbrühen mit heißem Wasser wird *Petalosa* aus der Wurzel extrahiert, ein Naturstoff, welcher für die Wirkung gegen Diabetes verantwortlich ist und entzündungshemmend wirkt.<sup>[29-30]</sup> Spektroskopische Untersuchungen zur räumlichen Struktur lieferten bisher nur Hinweise und Vermutungen zur exakten Konfiguration. *Petalosa* wurde als symmetrisches Kohlenhydrat identifiziert, welches

entweder als geschlossenes Halbacetal in Dipyranoseform oder als offenkettige Deco-5,6-diulose vorliegen kann.

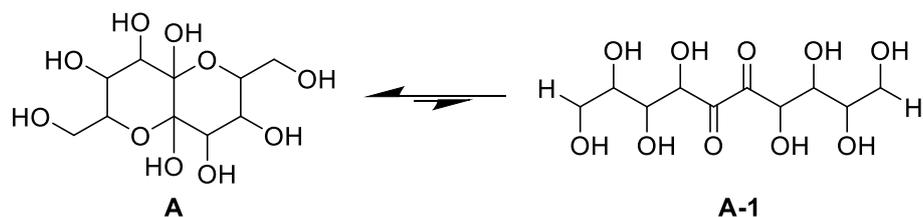
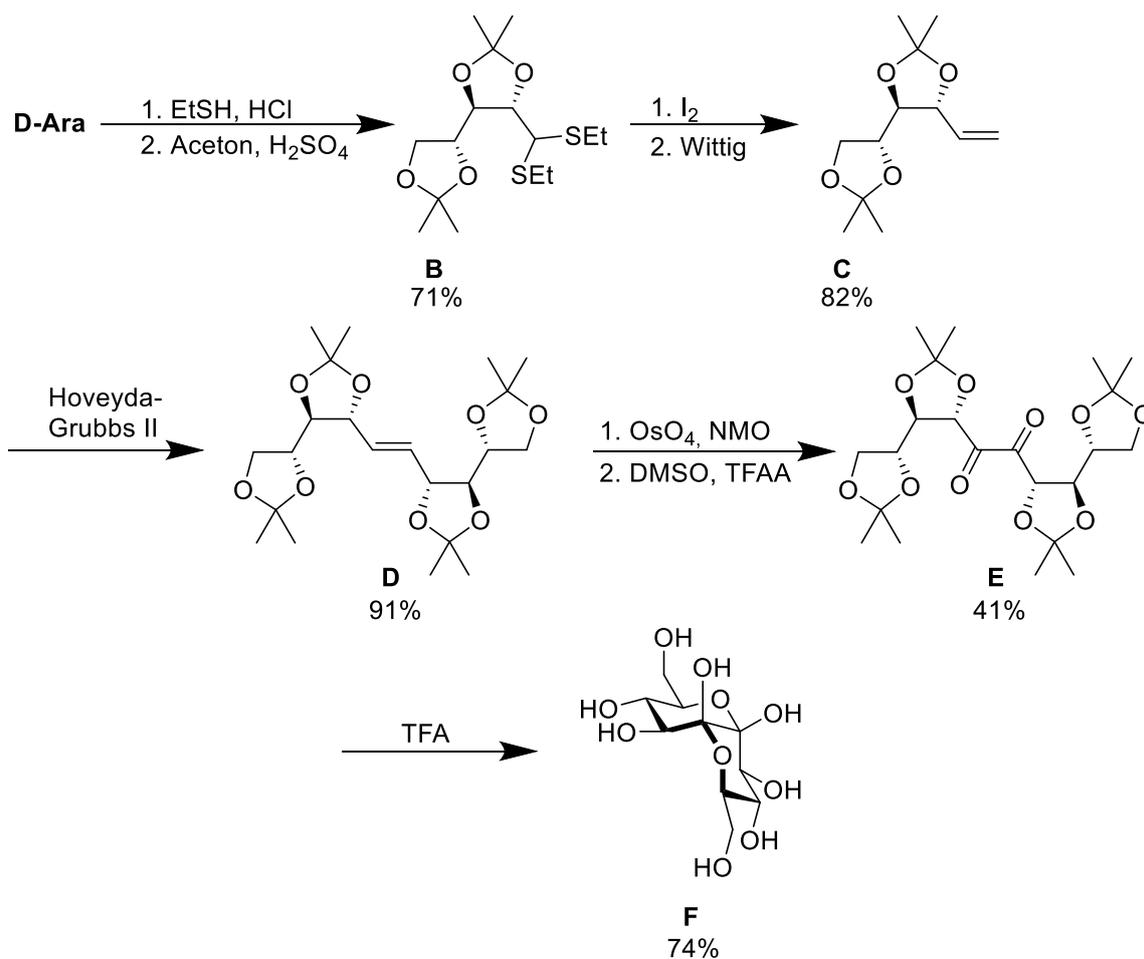


Abbildung 1: Struktur von *Peltalosa*, als geschlossene Halbacetal- und offene Diulose-Form.

Um eine Verwendung als Arzneimittel zu ermöglichen, muss die bisher unbekannte Konfiguration aufgeklärt und gleichzeitig eine mögliche Totalsynthese entwickelt werden. Erste Versuche zur Synthese und Strukturaufklärung wurden im Arbeitskreis schon von Menzel unternommen, hierbei konnten aber nur zwei Konfigurationsisomere von *Peltalosa* isoliert werden.<sup>[31]</sup>



Schema 1: Durchgeführte Synthese von Menzel.

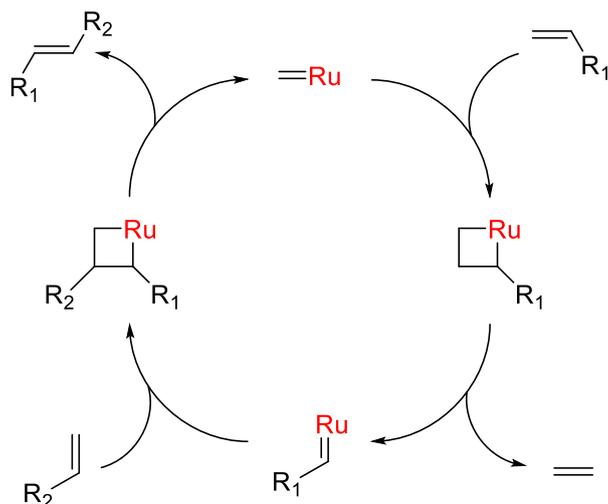
Ziel dieser Arbeit ist, basierend auf den Ergebnissen von Menzel, eine allgemeine Route zur Synthese von Deco-5,6-diulosen zu entwerfen um am Ende *Petalosa* oder *Petalosa*-ähnliche Derivate zu synthetisieren sowie letztendlich die Struktur aufzuklären.

## 2 Theorie

In der Literatur sind bisher nur sehr wenige Synthesen von Diulosen unterschiedlicher Länge veröffentlicht.<sup>[31-33]</sup> Um eine allgemeine Syntheseroute für Decodiulosen und somit für *Pentalosa* zu entwickeln wird sich an den bisher bewährten Methoden von Menzel orientiert. Hierbei sind drei Reaktionen besonders wichtig: die Dimerisierung endständiger Alkene mittels Grubbs-Olefin-Metathese, eine Dihydroxylierung zum vicinalen Diol und anschließender Oxidation unter Swern-Bedingungen zum Diketon. Neben den erwähnten Reaktionen werden noch eine Zink-induzierte Eliminierung und eine radikalische Decarboxylierung hervorgehoben, welche eine zentrale Rolle in der vorliegenden Arbeit und Synthese einnehmen. Die Entwicklung und Mechanismen der Reaktionen sollen im Folgendem deshalb nochmals aufgezeigt werden.

### 2.1 Grubbs-Olefin-Metathese

1964 wurde die erste Olefin-Metathese von Ethen und Buten ausgehend von Propen beschrieben, eine Zufallsentdeckung ohne mechanistische Beschreibung oder wohldefiniertem Katalysator.<sup>[34]</sup> Erst deutlich später, genauer 1990, wurde der erste Metathesekatalysator von Schrock entwickelt und charakterisiert.<sup>[35]</sup> Schrock-Katalysatoren bestehen aus einem Übergangsmetall, meist Molybdän oder Wolfram, stabilisiert von verschiedenen Alkoxid- oder Imid-Liganden. Diese Art von Katalysatoren ist zwar hochreaktiv, gleichzeitig jedoch empfindlich gegenüber Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit. Schrock-Katalysatoren tolerieren, aufgrund ihrer Reaktivität, nur wenige funktionelle Gruppen am umzusetzenden Substrat. 1992 veröffentlichte deshalb Grubbs seine Forschung zu Ruthenium-basierten Katalysatoren. Diese sind zwar weniger reaktiv als Schrock-Katalysatoren, aber toleranter gegenüber funktionellen Gruppen, Luftfeuchtigkeit sowie Sauerstoff.<sup>[36]</sup> Diese Katalysatoren finden Anwendung in einer Vielzahl unterschiedlicher Reaktionen und sind heute in der modernen organischen Synthese nicht mehr wegzudenken. Neben der Kreuz-Metathese zweier Alkene (Cross-Metathesis), lassen sich heutzutage auch Ringschluss- und Ringöffnungsreaktionen (Ring closing metathesis RCM, ring opening metathesis ROM) katalysieren sowie komplexe Polymere synthetisieren (ring opening metathesis polymerisation ROMP). Die Wichtigkeit dieser Katalysatoren und ihre breite Anwendung wird durch die Verleihung des Nobelpreises 2005 an Schrock, Grubbs und Chauvin hervorgehoben, wobei letzterer den Mechanismus der Katalyse untersuchte und beschrieb.<sup>[37]</sup>



Schema 2: Mechanismus der Grubbs-Metathese.

Die von Grubbs entwickelten Katalysatortypen wurden von Hoveyda weiter optimiert. So ist die zweite Generation der jeweiligen Katalysatoren noch reaktiver, selektiver hinsichtlich der Stereochemie des erhaltenen Produkts und toleriert noch mehr funktionelle Gruppen.<sup>[38]</sup>

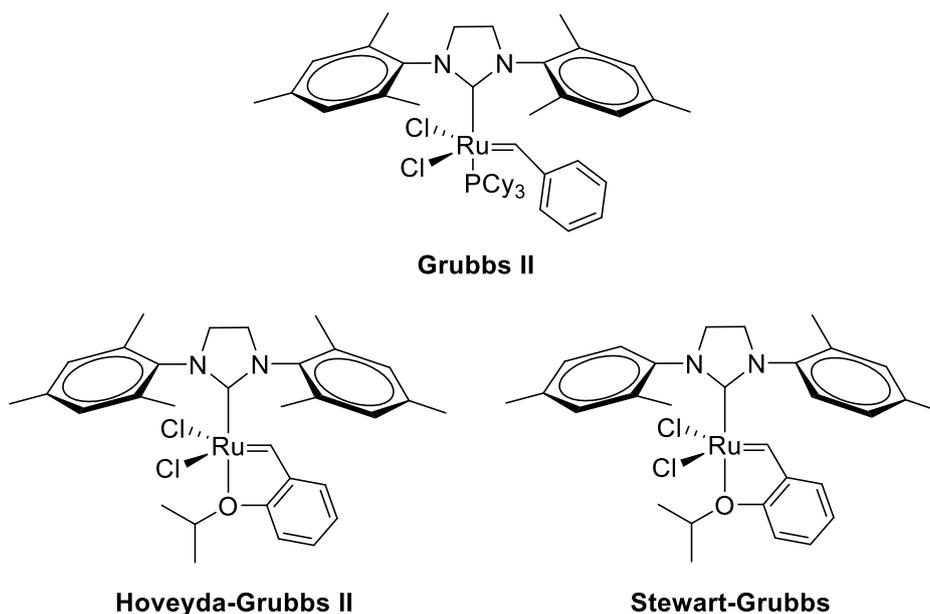
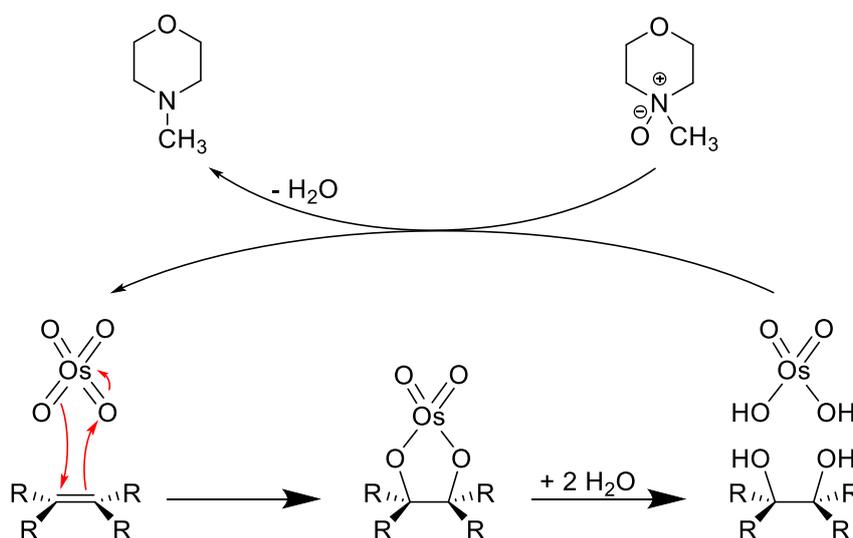


Abbildung 2: Übersicht der in dieser Arbeit verwendeten Katalysatoren.

## 2.2 Dihydroxylierung

Die Dihydroxylierung ist eine verbreitete Methode in der Organischen Chemie um aus einem Alken ein vicinales syn-Diol zu synthetisieren. 1976 beschrieben Mitarbeiter der Upjohn Company die erste Dihydroxylierung unter Verwendung einer katalytischen Menge Osmiumtetroxid und *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid (NMO) als stöchiometrisches Kooxidanz.<sup>[39]</sup>

Wie in Schema 3 gezeigt, erfolgt als erstes eine Cycloaddition des Osmiumtetroxids an das Alken. Es bildet sich eine Dioxolan-Derivat, welche mit Wasser zum syn-Diol geöffnet wird. Die Os<sup>VI</sup>-Spezies wird mit dem Kooxidanz hochoxidiert zum Osmiumtetroxid und der Katalysezyklus erneut gestartet. Diese Methode liefert jedoch häufig ein Gemisch aus zwei Produkten, da die meisten Substrate keine Vorzugsrichtung bei der Cycloaddition besitzen. Um selektiv nur ein Produkt zu erhalten, wurde eine asymmetrische Methode von Sharpless entwickelt. Chirale Liganden ermöglichen stereoselektiv die Bildung nur eines Produktes.<sup>[40-41]</sup> Liganden ermöglichen nicht nur eine stereoselektive Reaktionsführung, auch die Reaktion an sich läuft beispielsweise mit Pyridin im Rahmen einer Ligandenbeschleunigung schneller ab.<sup>[42]</sup> Hierbei bindet das freie Elektronenpaar des Pyridins an das Metallzentrum, es bildet sich dabei eine negative Ladung an einem benachbarten Sauerstoff, welche die Cycloaddition an das gewünschte Alken beschleunigt.

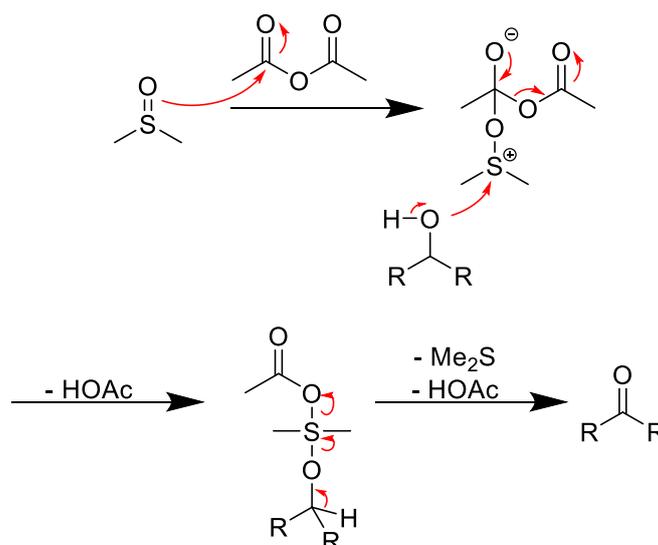


Schema 3: Mechanismus der Upjohn-Dihydroxylierung.

### 2.3 Swern-Oxidation

1978 veröffentlichte Swern eine Methode zur Oxidation von Alkoholen zu Ketonen, respektive Aldehyden.<sup>[43]</sup> Mit Dimethylsulfoxid, Oxalylchlorid und meist einer Aminbase wie Triethylamin, wird die Oxidation unter milden Bedingungen erreicht. Andere starke Oxidationsmittel wie Kaliumpermanganat oder Chromtrioxid können hingegen zu einer unerwünschten Überoxidation oder Zersetzung führen.<sup>[44]</sup> Trotz der Toleranz von zahlreichen funktionellen Gruppen, besitzt die Swern-Oxidation auch einige Nachteile, darunter die Durchführung bei relativ niedrigen Temperaturen von  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Bei diesen Temperaturen soll die Bildung von Nebenprodukten vermieden werden. Die ursprüngliche Swern-Oxidation wurde vielfach modifiziert und angepasst, um das jeweilige Oxidationsproblem zu lösen. In der

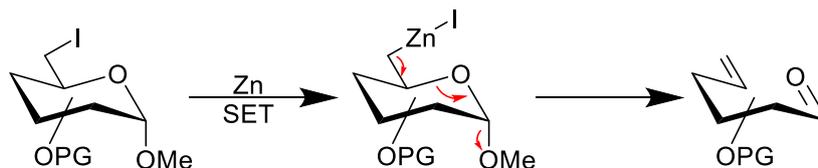
vorliegenden Arbeit wird die Variante nach Albright und Goldman verwendet und besprochen.<sup>[45-46]</sup> Diese Variante zeichnet sich durch ihre präparative Einfachheit aus. Anstelle von hydrolyseempfindlichem Oxalylchlorid und niedrigen Temperaturen wird Essigsäureanhydrid verwendet und die Oxidation bei Raumtemperatur durchgeführt. Diese Methode eignet sich aber nur für wenige Substrate, der jeweilige Alkohol sollte sterisch sehr gehindert sein, da ansonsten die Acetylierung des Alkohols als Konkurrenz zur Oxidation bevorzugt wird.<sup>[47]</sup>



Schema 4: Mechanismus der Swern-Oxidation modifiziert Albright und Goldman.<sup>[48]</sup>

## 2.4 Zink-induzierte Eliminierung

Die von Menzel verwendete Route zur Synthese von endständigen Alkenen unter Wittig-Bedingungen ist aufgrund der verhältnismäßig hohen Kosten von L-Kohlenhydraten auf die Verwendung von D-Kohlenhydraten beschränkt. Um jedoch auch L-Kohlenhydrate in der Synthese verwenden zu können, wird an dieser Stelle der Arbeit eine Zink-induzierte Eliminierung vorgestellt. Von Grob zuerst beschrieben und später von Vasella auf Kohlenhydrate angewendet, erfolgt hierbei eine Insertion von Zink in eine Halogen-Alkyl-Bindung.<sup>[49-50]</sup> Das entstandene Derivat eliminiert unter Abspaltung selbst schlechter Abgangsgruppen wie Alkoholaten zu einem Aldehyd mit terminaler Doppelbindung.<sup>[51]</sup> Als Alternative kann auch mit Vitamin B<sub>12</sub> eine Insertion einer reaktiven Cobalt-Spezies mit folgender Eliminierung stattfinden.<sup>[52]</sup>

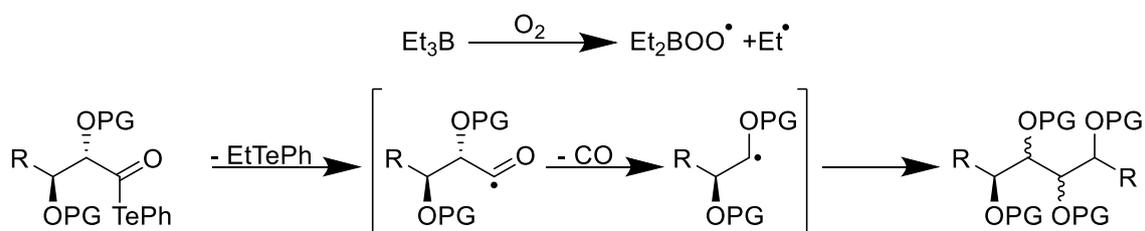


Schema 5: Mechanismus der Eliminierung des Zink-Halogen-Derivats.

Nach anschließender Reduktion des erhaltenen D-konfigurierten Aldehyds, kann der korrespondierende Alkohol in L-Konfiguration isoliert werden.

## 2.5 Radikalische Decarboxylierung

Offenkettige Aldehyde lassen sich radikalisch im Rahmen einer Pinacol- oder McMurry-Kupplung zu Diolen verknüpfen. Versuche von Menzel, diese Reaktionen in der Synthese von *Peltalosa* zu verwenden blieben jedoch ohne Erfolg. Eine Lösung für dieses Problem wurde von Inoue veröffentlicht, hierbei wird mittels radikalischer Decarboxylierung eines Carbonsäuretellurids eine Dimerisierung des Substrats erreicht.<sup>[53]</sup> Als Radikalstarter wird bei dieser Reaktion Triethylboran verwendet, welches bei Kontakt mit Sauerstoff eine Autooxidation zum Monoperoxyradikal unter Abspaltung eines Ethylradikals macht.<sup>[54]</sup> Das Ethylradikal führt zu einer homolytischen Bindungsspaltung am Säuretellurid, welches dann spontan unter Decarboxylierung dimerisiert.<sup>[55]</sup>



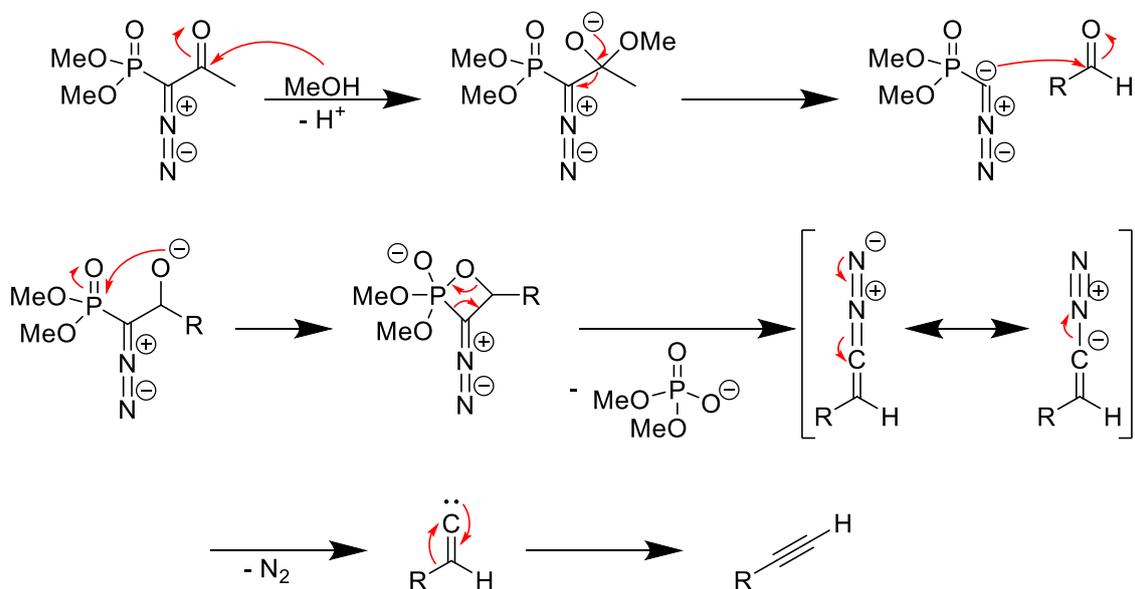
Schema 6: Mechanismus der radikalischen Decarboxylierung.

Durch die Umhybridisierung und der daraus folgenden Racemisierung, geht die stereochemische Information in unmittelbarer Nachbarschaft des Radikals verloren und es bildet sich ein Produktgemisch. Dies sollte man bei der Wahl dieser Reaktion beachten.

## 2.6 Seyferth-Gilbert-Homologisierung

Alkine lassen sich mit verschiedenen Methoden meist ohne großen Aufwand in die entsprechenden Diketone überführen. 1970 veröffentlichte Seyferth seine Methode zur Homologisierung von Aldehyden via Carbenumlagerung.<sup>[56]</sup> Hierbei wird mit einem

Diazophosphorester und einer starken Base, wie *t*-BuOK, zuerst die Diazogruppe auf das Substrat übertragen. Unter Abspaltung von Stickstoff bildet sich *in situ* ein Carben welches zum entsprechenden Alkin umlagert. Erste Untersuchungen der Reaktion und Vorschlag eines Mechanismus wurden von Gilbert veröffentlicht.<sup>[57]</sup> Zwar lassen sich mit dieser Methode sowohl Aldehyde als auch Ketone homologisieren, die verwendete starke Basen toleriert aber nur wenige funktionelle Gruppen. Eine Lösung für dieses Problem bietet die Modifikation des Reagenz nach Ohira und Bestmann.<sup>[58-59]</sup> Durch Einführung einer Acylgruppe in Nachbarschaft zur Diazogruppe läuft die Reaktion unter Verwendung sehr milder Basen wie Kaliumcarbonat ab. Neben einer erhöhten Toleranz verschiedener funktioneller Gruppen, darunter Ester, Ether und Acetale, sind die Ausbeuten gegenüber der ursprünglichen Methode erhöht.<sup>[60]</sup> Diese Variante liefert aber nur hohe Ausbeuten (>70 %) bei Aldehyden, Ketone werden wenig bis gar nicht umgesetzt.



Schema 7: Mechanismus der Homologisierung mit dem Ohira-Bestmann-Reagenz.

### 3 Ergebnisse und Diskussion

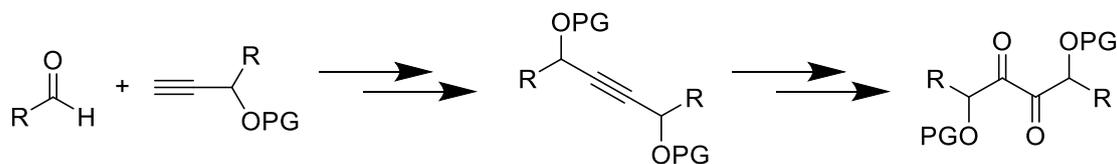
Die vorliegende Arbeit lässt sich in drei Kapitel aufteilen:

- Versuche zur Synthese von Undecodiulosen und Tridecodiulosen
- Synthese benzylich geschützter Decodiulosen
- Alternative Schutzgruppen- und Synthesestrategien

Die einzelnen Ergebnisse werden im Folgenden nun dargestellt und diskutiert.

#### 3.1 Versuche zur Synthese von Undecodiulosen und Tridecodiulosen

Während schon einige Synthesen symmetrischer Diulosen publiziert wurden, sind asymmetrische Diulosen eine eher unerforschte Verbindungsklasse.<sup>[31-33]</sup> Symmetrische Diulosen sind jedoch nicht nur synthetisch besser erforscht, auch ihre potentiellen medizinischen Eigenschaften und Anwendungen sind bereits teilweise untersucht.<sup>[61]</sup> Dieses Kapitel befasst sich daher mit einer möglichen Syntheseroute zur Darstellung von asymmetrischen Diulosen.



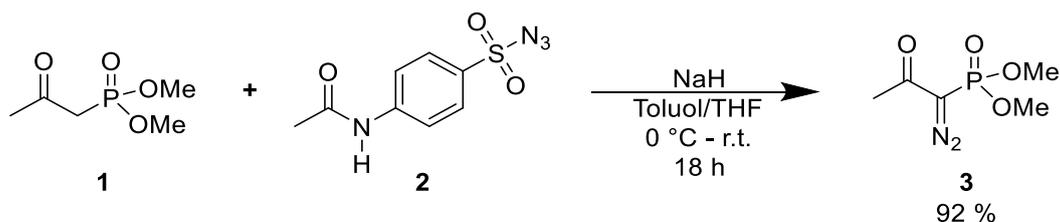
Schema 8: Schematische Darstellung der Synthese von asymmetrischen Diulosen.

R = Kohlenhydrat

Ein einfacher Zugang zu vicinalen Diketonen erfolgt über die Oxidation von internen Alkinen. Im ersten Schritt kann, ausgehend von einem offenkettigen Kohlenhydrat, eine Kettenverlängerung des Aldehyds zum entsprechenden Alkin im Rahmen einer Seyferth-Gilbert Homologisierung durchgeführt werden. Das erhaltene Alkin wird mittels *n*-BuLi deprotoniert und anschließend an einen Aldehyd addiert. Durch geeignete Wahl unterschiedlicher Alkine und Aldehyde lässt sich eine große Auswahl asymmetrischer, interner Alkine synthetisieren. Im letzten Schritt erfolgt dann die Oxidation zur Diulose.

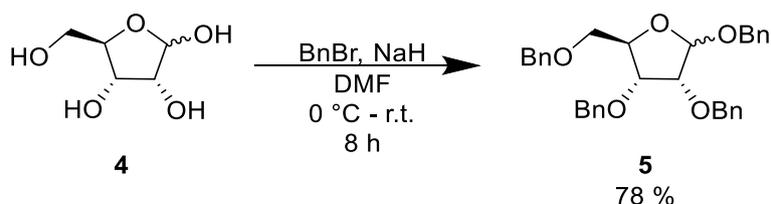
#### Synthese der terminalen Alkine

Um die Homologisierung zu ermöglichen, wurde zuerst das Ohira-Bestmann Reagenz hergestellt.<sup>[62]</sup> Im Anschluss erfolgte die Synthese der Aldehyde.



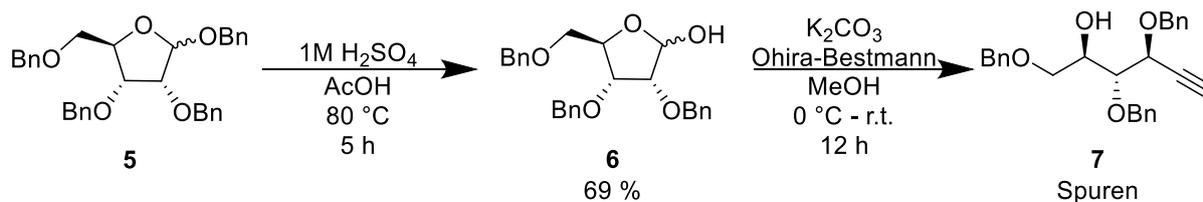
Schema 9: Synthese des Ohira-Bestmann Reagenz (**3**).

Freie Hydroxylgruppen können bei weiteren Reaktionen zu unerwünschten Nebenreaktionen führen und verhindern meist in größerer Anzahl die Löslichkeit der Verbindungen in organischen Lösungsmitteln wie DCM oder Diethylether. Um dies zu verhindern wurde im ersten Schritt D-Ribose (**4**) mit Benzylbromid und Natriumhydrid geschützt. Die vollständig benzylierte Ribose **5** konnte in 78 % Ausbeute erhalten werden. Hierbei wurden Benzylether als Schutzgruppen gewählt, da diese sowohl unter basischen als auch unter sauren Bedingungen beständig sind.<sup>[63]</sup>



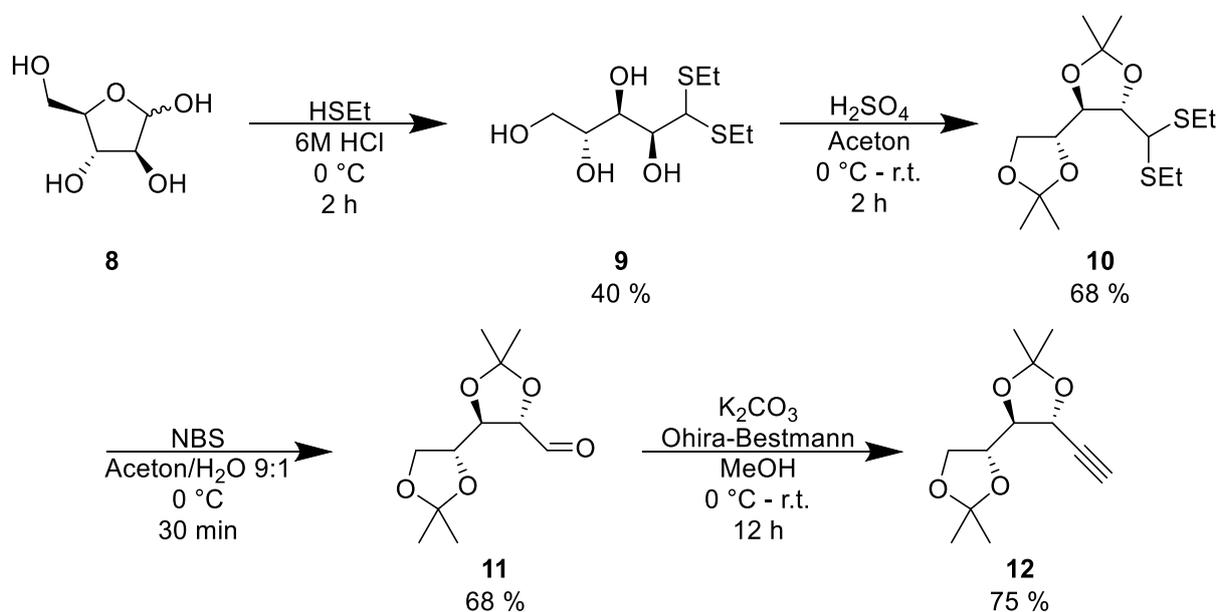
Schema 10: Benzylierung von D-Ribose (**4**).

Für eine Homologisierung zu einem terminalen Alkin wird eine freie Aldehydgruppe benötigt. Kohlenhydrate neigen aber im Allgemeinen dazu, als geschlossenes Halbacetal vorzuliegen. Eine Möglichkeit trotzdem zum freien Aldehyd zu gelangen, besteht in der Maskierung als Dithioacetal, weiteren Funktionalisierungen und anschließender Demaskierung. Um den synthetischen Aufwand und den daraus einhergehenden Ausbeuteverlust über diese Stufen zu verringern, kann die natürlich auftretende Mutarotation ausgenutzt werden. Hierbei befinden sich die ringförmigen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Formen der Kohlenhydrate sowie die offenkettige Aldehyd-Form in Lösung in einem Gleichgewicht.<sup>[64]</sup> Eine Schützung des anomeren Zentrum verhindert das Auftreten der Mutarotation jedoch.<sup>[65]</sup> Um das Gleichgewicht zu ermöglichen, wurde deshalb die perbenzylierte Ribose **5** sauer am anomeren Zentrum in guter Ausbeute von 69 % zum Halbacetal entschützt. Die Umsetzung der partiell entschützten Ribose **6** mit dem Ohira-Bestmann Reagenz ergab anschließend das terminale Alkin **7**. Trotz mehrerer Versuche konnte das Alkin **7** nicht in präparativ zufriedenstellenden Ausbeuten isoliert werden, die Verbindung konnte nur per ESI-MS nachgewiesen werden. Analoge Versuche zur Kettenverlängerung von 1-OH-freier Glucose oder Galactose blieben ebenfalls ohne Erfolg.



Schema 11: Selektive Entschützung am C-1 gefolgt von der Homologisierung.

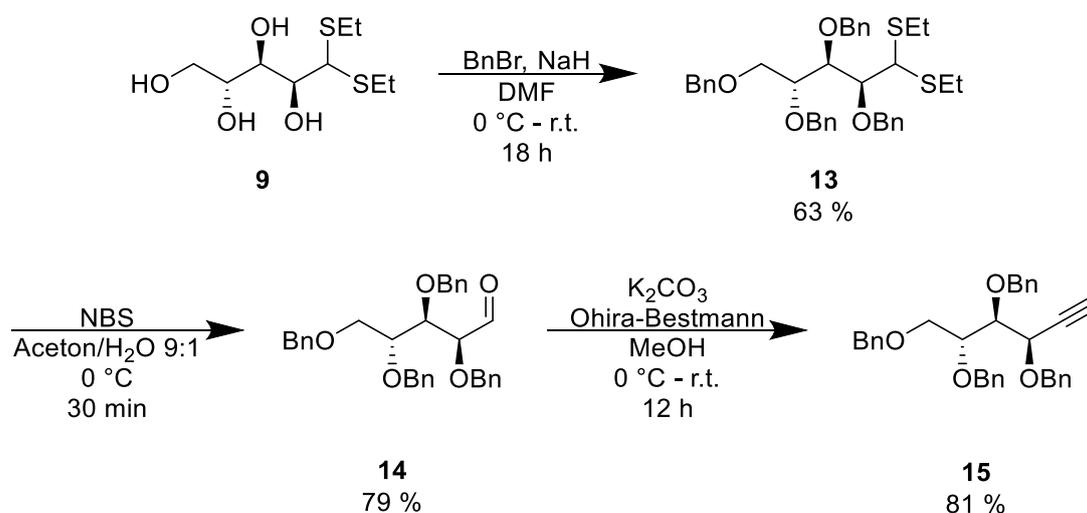
Da bisher keine signifikante Menge des Alkins **7** isoliert werden konnte, ist davon auszugehen, dass der Aldehyd im Gleichgewicht der Mutarotation kaum bis gar nicht vorhanden ist. Um dieses Problem zu umgehen, wurde auf einer längeren Syntheseroute der Aldehyd zuerst als Thioacetal maskiert und später wieder entschützt. Dies garantierte die Existenz des freien Aldehyds. Um eine breitere Auswahl an Kohlenhydraten und Schutzgruppen abzudecken, wurde das literaturbekannte Isopropyliden-geschützte Arabinosederivat **11** synthetisiert. Ausgehend von D-Arabinose (**8**), wurde mithilfe von Ethanthiol das offenkettige Dithioacetal **9** in 68 % Ausbeute erhalten. Umsetzung desselbigen in Aceton unter Säurekatalyse führte zur zweifach Isopropyliden-geschützten Verbindung **10**. Anschließende Demaskierung des Dithioacetals mit *N*-Bromsuccinimid ergibt den freien Aldehyd **11** mit 68 % Ausbeute, welcher zum terminalen Alkin **12** homologisiert wurde. Das gewünschte Produkt **12** konnte dabei in einer guten Ausbeute von 75 % isoliert werden.



Schema 12: Synthese des Isopropyliden-geschützten Ynitolis **12**.

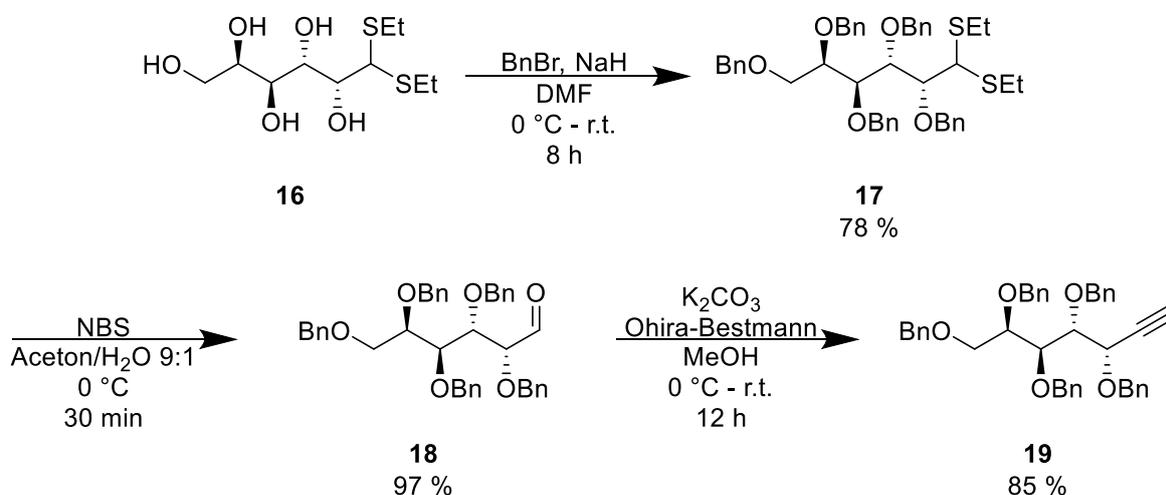
Oxidationen von internen Alkinen zu vicinalen Diketonen finden nicht nur unter basischen oder neutralen Bedingungen statt, einige Methoden erfordern zwingend saure Reaktionsbedingungen. Die hier verwendeten Isopropyliden-Schutzgruppen sind unter

basischen Bedingungen, nicht aber unter sauren Bedingungen, stabil.<sup>[63]</sup> Um im weiteren Verlauf auch Oxidationen unter sauren Bedingungen durchführen zu können, wurde deshalb die Benzylether-Schutzgruppe als Alternative verwendet. Ein Vorteil der Benzylether, neben der Stabilität gegenüber Säuren, ist die relativ leichte Entfernung mittels Hydrierung und meist fast quantitativen Ausbeuten.<sup>[63]</sup> Ausgehend vom Dithioacetal **9** wurden die freien Hydroxylgruppen im Basischen mit Benzylbromid in 63 % Ausbeute verethert. Wie zuvor bei den Isopropyliden-geschützten Derivaten, konnte nach Demaskierung des Aldehyds **14** und Homologisierung mit dem Ohira-Bestmann Reagenz das terminale Alkin **15** erfolgreich isoliert werden.



Schema 13: Synthese des Benzyl-geschützten Inits **15**.

Der Aldehyd **14** konnte mit 79 % Ausbeute erhalten werden, das terminale Alkin **15** mit 81 %. Dies ist eine leichte Steigerung der Ausbeuten um 6 % bis 11 % im direkten Vergleich mit den entsprechenden Isopropylidenderivaten **11** und **12**.

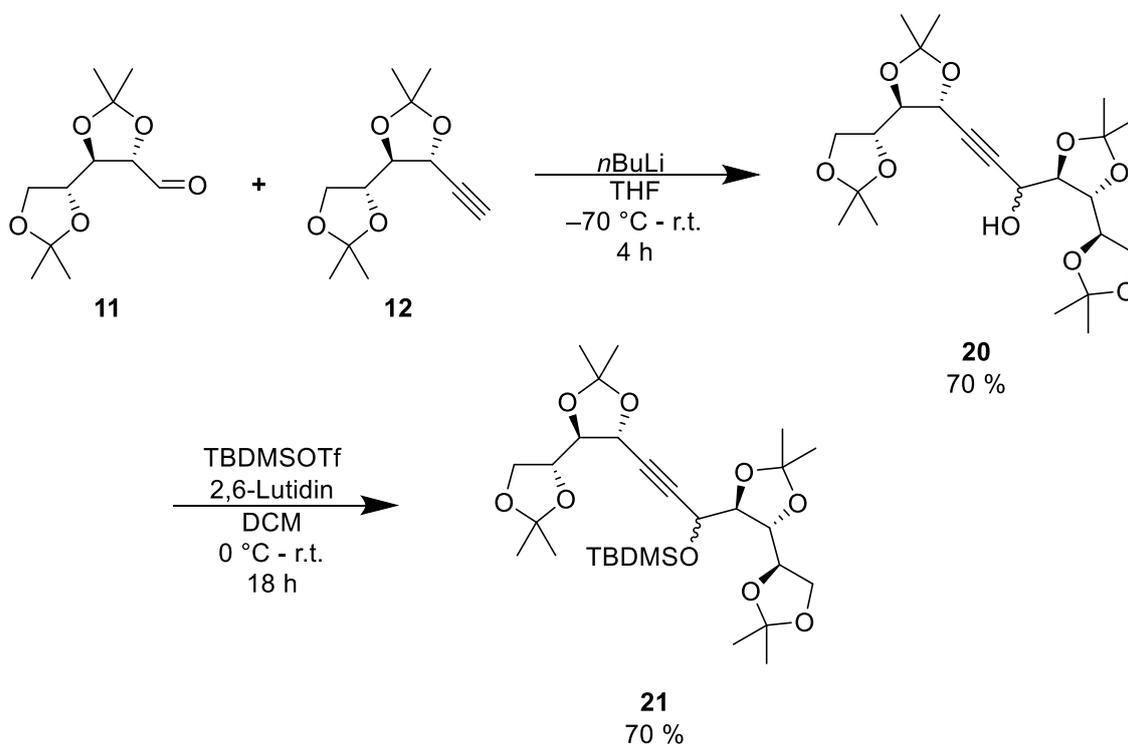


Schema 14: Darstellung des Ynitals **19**.

Als weitere Alternative zu Ribose und Arabinose, wurden die Galactosederivate **17** bis **19** synthetisiert. Ausgangsmaterial war das Dithioacetal **16**, welches bereits im Arbeitskreis in großer Menge vorhanden war. Die Schützung der freien Hydroxylgruppen erfolgte mit Benzylbromid, da die Benzylgruppe die bisher höchsten Ausbeuten während der Synthese der terminalen Alkine lieferte. Das Alkin **19** wurde in 85 % Ausbeute erhalten.

### Tests verschiedener Kupplungsmethoden

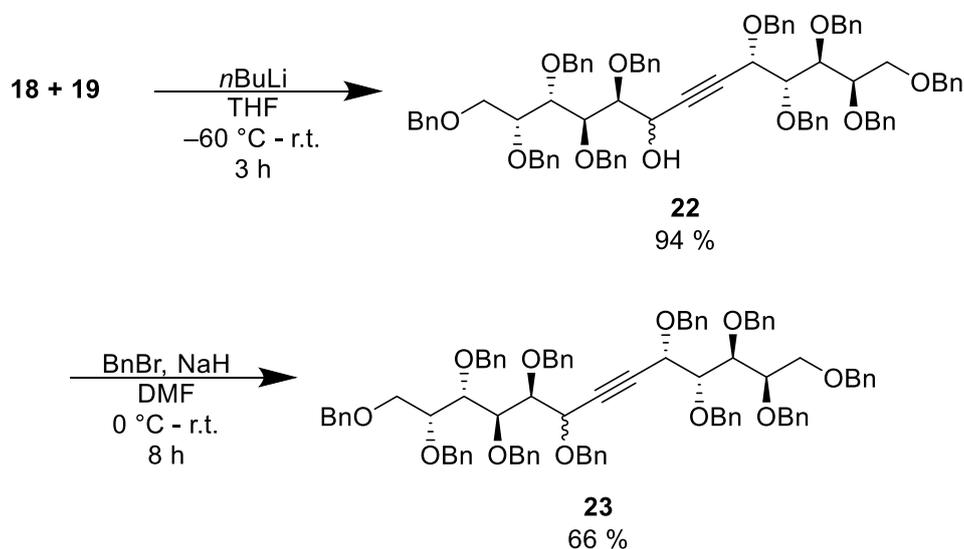
Nach der erfolgreichen Synthese der terminalen Alkine **12**, **15** und **19** werden diese mit den Aldehyden **11**, **14** und **18** umgesetzt um das Kohlenstoffgerüst der gewünschten Undecodiulosen beziehungsweise Tridecodiulosen zu synthetisieren. Ein Beispiel ist in Schema 15 gezeigt. Durch die Addition eines Alkins an einen Aldehyd entsteht zudem ein neues Stereozentrum, es wird deshalb ein Gemisch aus zwei diastereomeren Produkten erhalten. Im Folgenden werden nun drei unterschiedliche Kupplungsmethoden getestet. Als erste Methode wird eine unselektive Addition des lithiierten Alkins an einen Aldehyd vorgestellt. Die beiden anderen Methoden erfolgen stereospezifisch mithilfe chiraler Liganden und werden später im Detail besprochen.



Schema 15: Kupplung des Aldehyds **11** mit dem Alkin **12**.

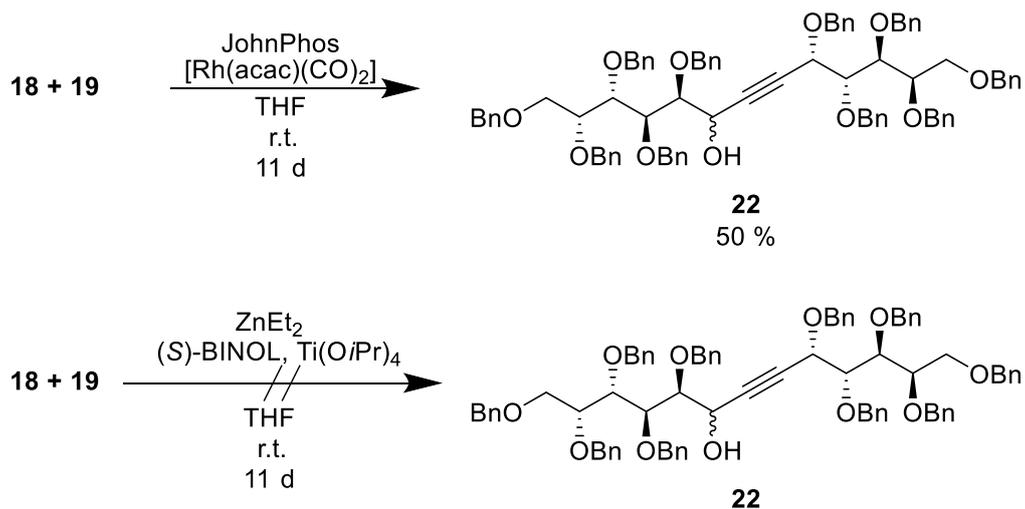
Der erste Versuch mit den Isopropyliden-geschützten Derivaten **11** und **12** verlief mäßig erfolgreich mit einer Ausbeute von 37 %. Die Ausbeute lässt sich mit der geringen Löslichkeit des Substrates in Diethylether erklären, für weitere Untersuchungen wurde deshalb auf THF als

Lösungsmittel gewechselt. Im Gegensatz zu Diethylether sollte die Löslichkeit deutlich zunehmen und eine höhere Ausbeute ermöglichen. In THF stieg die Ausbeute von **20** auf 70 %. Das erhaltene Diastereomergemisch ließ sich präparativ nicht trennen und wurde deshalb direkt in der nachfolgenden Synthese eingesetzt. Die freie Hydroxylgruppe wurde mit TBDMSOTf geschützt um im weiteren Verlauf eine unerwünschte Oxidation derselben zu verhindern. Zusätzlich lässt sich die TBDMS-Schutzgruppe ebenso wie Isopropyliden-Schutzgruppen unter sauren Bedingungen abspalten und benötigt so keinen zusätzlichen Entschützungsschritt.<sup>[63]</sup> Die Addition des benzylgeschützten Alkins **19** an den Aldehyd **18** in THF ergab das Produkt **22** in hervorragender Ausbeute von 94 %. Das erhaltene Diastereomergemisch konnte säulenchromatographisch nicht getrennt werden und wurde deshalb in den nachfolgenden Synthesen ohne Trennung eingesetzt. Die neu entstandene, freie Hydroxylgruppe wurde im Basischen benzylich geschützt, wie in Schema 16 gezeigt.



Schema 16: Kupplung der Galactosederivate **18** und **19**.

Da sich trotz mehrerer Versuche keines der erhaltenen Diastereomergemische trennen lies, wurden nun zwei stereoselektive Ansätze untersucht. Als erstes wird eine Rhodium-katalysierte Variante durchgeführt.<sup>[66]</sup> Durch Verwendung von JohnPhos als chiraler Promotor sollte die Bildung eines Diastereomers bevorzugt werden.<sup>[67-68]</sup> Im NMR wurde jedoch ein 1:1 Gemisch beider Produkte identifiziert. Die Ausbeute von **22** ist mit 50 % zudem deutlich niedriger als die Ausbeute der zuvor durchgeführten Lithiierung. Ein weiterer Ansatz zur stereoselektiven Addition erfolgte mittels Diethylzink,  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$  als Präkatalysator und (*S*)-BINOL als chiraler Promotor. Vergleichbar mit der chiralen Rhodium-Katalyse, entsteht hier zunächst ein chiraler Titankatalysator welcher bevorzugt eines von beiden Produkten bilden soll.<sup>[69]</sup> Mittels DC-Kontrolle konnte jedoch nur die Zersetzung des Aldehyds **18** detektiert werden.



Schema 17: Versuche zur stereoselektive Kupplung.

Ein möglicher Grund für keine oder nur geringe Ausbeuten während der stereoselektiven Reaktion, könnte die lange Reaktionszeit von elf Tagen sein. Der verwendete Aldehyd **18** zersetzt sich langsam bei Raumtemperatur, die mögliche theoretische Ausbeute von **22** sinkt somit kontinuierlich. Eine Kühlung der Reaktion verlangsamt zwar die Zersetzung des Aldehyden **18** und verlängert somit dessen Lebensdauer, jedoch konnte dann kein Umsatz während den Kupplungsreaktionen festgestellt werden. Auf weitere Tests verschiedener stereoselektiver Reaktionen wurde an dieser Stelle verzichtet, es wurde mit den Oxidationsversuchen begonnen.

### Oxidationsversuche

Da die Diastereomerengemische präparativ nicht trennbar waren, wurde versucht, das Produktgemisch **23** zum Diketon **24** zu oxidieren. Eine Übersicht der dabei verwendeten Oxidationsmethoden ist in Tabelle 1 dargestellt.

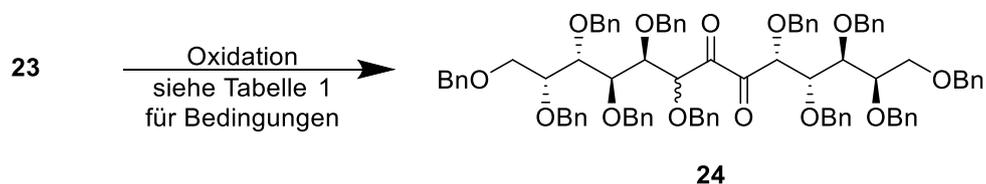
Schema 18: Oxidationsversuche von **23**.

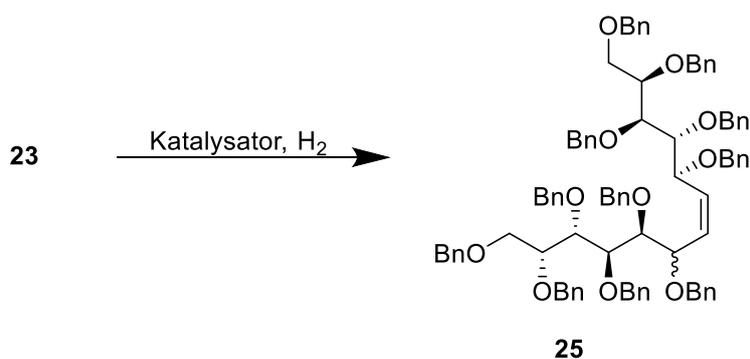
Tabelle 1: Bedingungen der Oxidationsversuche.

Eintrag	Oxidationsmittel	Lösungsmittel	Bedingungen	Ausbeute
<b>1</b> <sup>[70]</sup>	KMnO <sub>4</sub>	Aceton/H <sub>2</sub> O 2:1	r.t., 1 d	-
<b>2</b> <sup>[71]</sup>	KMnO <sub>4</sub> , FeCl <sub>3</sub>	Aceton	-78 °C - r.t., 1 d	-
<b>3</b> <sup>[72]</sup>	KMnO <sub>4</sub>	DCM/Aceton 20:1	45 °C, 1 d	-
<b>4</b> <sup>[73]</sup>	Pd(OAc) <sub>2</sub> , AlCl <sub>3</sub>	DMSO	r.t. - 90 °C, 7 d	-
<b>5</b> <sup>[74]</sup>	PdBr <sub>2</sub> , CuBr <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	Dioxan/H <sub>2</sub> O 5:1	60 °C, 1 d	-
<b>6</b> <sup>[75]</sup>	PdCl <sub>2</sub>	DMSO	60 °C, 32 h	-
<b>7</b> <sup>[76]</sup>	RuO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O, NaIO <sub>4</sub>	MeCN, CCl <sub>4</sub>	r.t., 30 min	-
<b>8</b> <sup>[77]</sup>	Co(OAc) <sub>2</sub> ·4 H <sub>2</sub> O, Mn(OAc) <sub>2</sub> ·4 H <sub>2</sub> O	AcOH/H <sub>2</sub> O 19 :1	r.t., 1d	-
<b>9</b> <sup>[78]</sup>	FeCl <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	MeCN	r.t., 1 d	-
<b>10</b> <sup>[79]</sup>	PPh <sub>3</sub> AuNTf <sub>2</sub> , Selectfluor	MeCN/H <sub>2</sub> O 100:1	80 °C, 1 d	-
<b>11</b> <sup>[80]</sup>	Ph <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> , (NH <sub>4</sub> )S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	MeCN/H <sub>2</sub> O 1:3	60 °C, 2 d	-
<b>12</b> <sup>[81]</sup>	I <sub>2</sub>	DMSO	Mikrowelle 300 W, 15 min	-
<b>13</b> <sup>[82]</sup>	HBr, MesOH	DMSO, Ameisensäure	120 °C, 1 d	-
<b>14</b> <sup>[83]</sup>	Oxon	TFA	0 °C - r.t.	-
<b>15</b> <sup>[84]</sup>	O <sub>3</sub>	DCM	-78 °C, 2 h	-
<b>16</b> <sup>[85]</sup>	Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	DMF	r.t., 1 d	-
<b>17</b> <sup>[86]</sup>	PCC	DCM	r.t. , 14 d	-

Oxidationsversuche mit starken Oxidationsmitteln wie Kaliumpermanganat und Ozon verliefen ebenso erfolglos wie die Versuche zur Oxidation mittels Übergangsmetallkomplexe. Bei allen getesteten Methoden konnte lediglich das Edukt **23** reisoliert werden. Per ESI-MS konnten keinerlei Spuren von Oxidationsprodukten detektiert werden. Selbst unter harschen Bedingungen wie Methansulfonsäure in heißer Ameisensäure konnte weder die Zersetzung des Edukts **23**, noch eine Überoxidation und Spaltung zur entsprechenden Carbonsäure beobachtet werden. Versuche zur Oxidation des Isopropyliden-geschützten Alkins **21** blieben ebenfalls ohne Erfolg.

### Hydrierversuche

Die Oxidation des Alkin **23** zum vicinalen Diketon gestaltete sich problematisch. Eine mögliche Lösung für dieses Problem ist ein synthetischer Umweg über das entsprechende Alken. Alkine lassen sich mit Wasserstoff und Palladium zu den entsprechenden Alkenen reduzieren. Nach Dihydroxylierung mit OsO<sub>4</sub> und Oxidation des erhaltenen Diols, sollte sich die geschützte Diulose isolieren lassen.



Schema 19: Selektive Hydrierung zum cis-Alken **25**.

Für die Hydrierungen wurden verschieden Katalysatoren verwendet, wie in Tabelle 2 beschrieben. Zuerst wurde Palladium auf Calciumcarbonat verwendet, der sogenannte Lindlar-Katalysator.<sup>[87]</sup> Dieser ist bekannt dafür, Alkine selektiv zu cis-Alkenen zu reduzieren aber ist gleichzeitig stark genug deaktiviert, um die Benzyl-Schutzgruppen nicht unerwünschter Weise zu entfernen. Als zweiter „desaktivierter“ Katalysator wurde Palladium auf Bariumsulfat verwendet.<sup>[88]</sup> Dieser Rosenmund-Katalysator ist ebenso wie der Lindlar-Katalysator mit Quinolin vergiftet und sollte erfolgreich Alkine zu cis-Alkenen reduzieren.<sup>[89]</sup>

Tabelle 2: Bedingungen der Hydrierversuche.

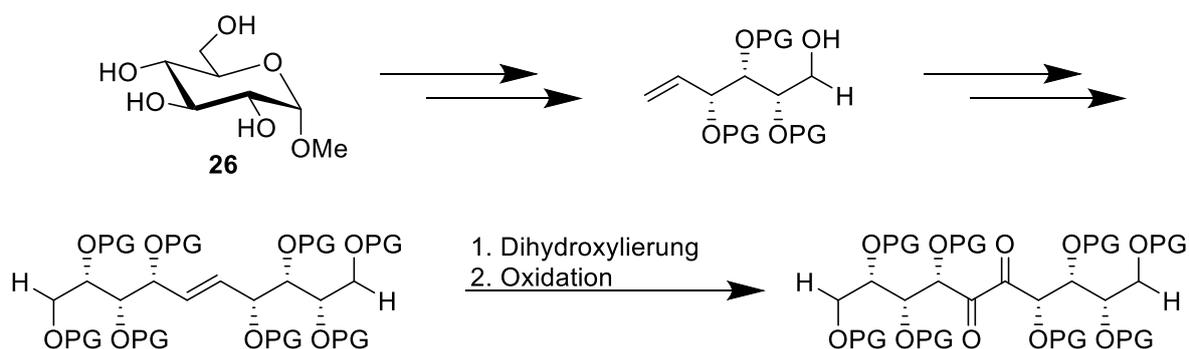
Eintrag	Katalysator	Lösungsmittel	Bedingungen	Ausbeute
<b>1</b> <sup>[87]</sup>	Lindlar	Dioxan	r.t., 2 d	-
<b>2</b> <sup>[90]</sup>	Rosenmund	Toluol	r.t., 2 d	-
<b>3</b> <sup>[91]</sup>	Palladium/C	MeOH	r.t., 5 d	-

Bei beiden „desaktivierten“ Katalysatoren wurden die Schutzgruppen wie erwartet nicht abgespalten, gleichzeitig konnte aber keine Reduktion des Alkins **23** zum Alken **25** per DC-Kontrolle nachgewiesen werden. Da beide verwendeten Katalysatoren zu unreaktiv für die gewünschte Hydrierung waren, wurde Palladium auf Aktivkohle als „aktivierter“ Katalysator verwendet. Trotz mehreren Tagen Reaktionszeit konnte die Reduktion des Alkins per ESI-MS nicht nachgewiesen werden. Da sowohl Reduktion als auch Oxidation des Alkins **23**

ergebnislos verliefen, wurde an dieser Stelle auf weitere Untersuchungen verzichtet und stattdessen eine alternative Syntheseroute gewählt.

### 3.2 Synthese geschützter Decodiulosen

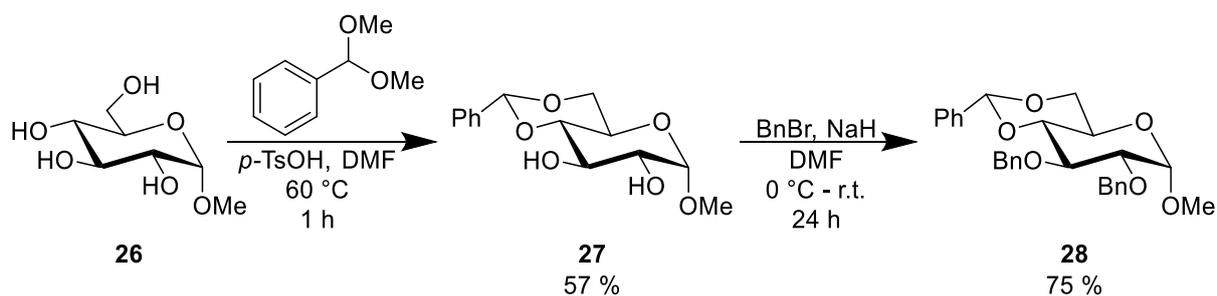
Um die Oxidations- und Reduktionsprobleme der Alkine zu umgehen, wurden verschiedene Alkene synthetisiert. Hierzu wurden verschiedene Glucose-, Galactose- und Mannose-Derivate, geschützt mit Benzyl- oder *para*-Methoxybenzyl-Gruppen, synthetisiert. Diese Verbindungen lassen sich Zink-induziert zu einem terminalen Alken eliminieren und in einer Grubbs-Metathese dimerisieren. Nach Dihydroxylierung und Oxidation können die geschützten symmetrischen Decodiulosen isoliert werden.



Schema 20: Geplante Synthese der geschützten Decodiulosen.

#### Synthese ausgehend von Methylglucopyranosid 26

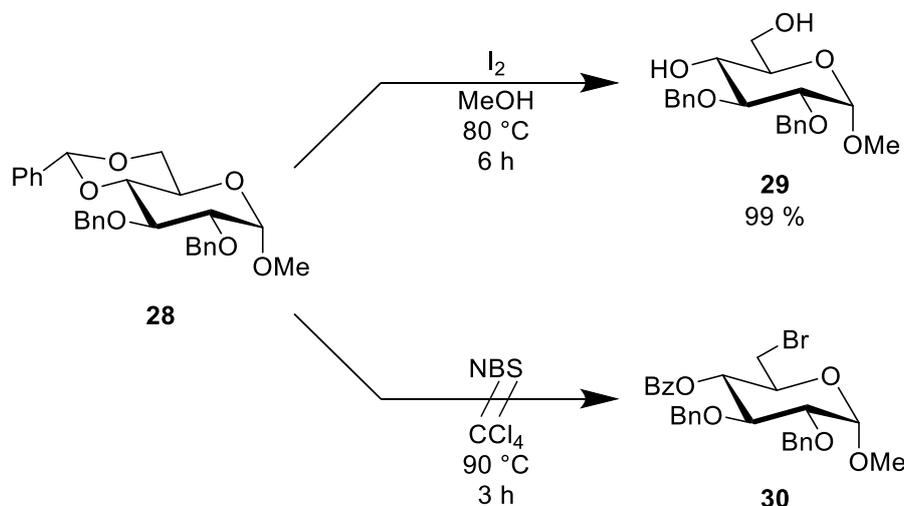
Um zu dem gewünschten terminalen Alken zu gelangen, muss zuvor die Position 6 selektiv halogeniert werden. Dazu wurde im ersten Schritt Methylglucose **26** an den Positionen 4 und 6 Benzyliden-geschützt und anschließend an Positionen 2 und 3 benzyliert. Das komplett geschützte Produkt **28** wird in guter Ausbeute von 75 % erhalten.



Schema 21: Synthese der Benzyl-geschützten Glucose **28**.

Im nächsten Schritt sollte das Benzylidenacetal mit *N*-Bromsuccinimid geöffnet werden, um in nur einem Schritt an C-6 ein Halogen einzuführen und gleichzeitig C-4 zu schützen.<sup>[92-93]</sup> Die getesteten Methoden sind in Tabelle 3 aufgeführt. Auch nach mehreren Versuchen konnte diese

Reaktion nicht erfolgreich reproduziert werden, weshalb dieser Syntheseschritt durch mehrere Stufen ersetzt wurde.

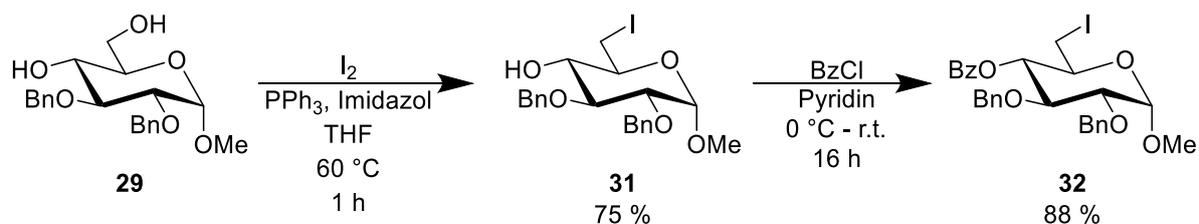


Schema 22: geplante Synthese von **30** und dazugehörige Alternative mit **29**.

Tabelle 3: Versuche zur Synthese von **30**.

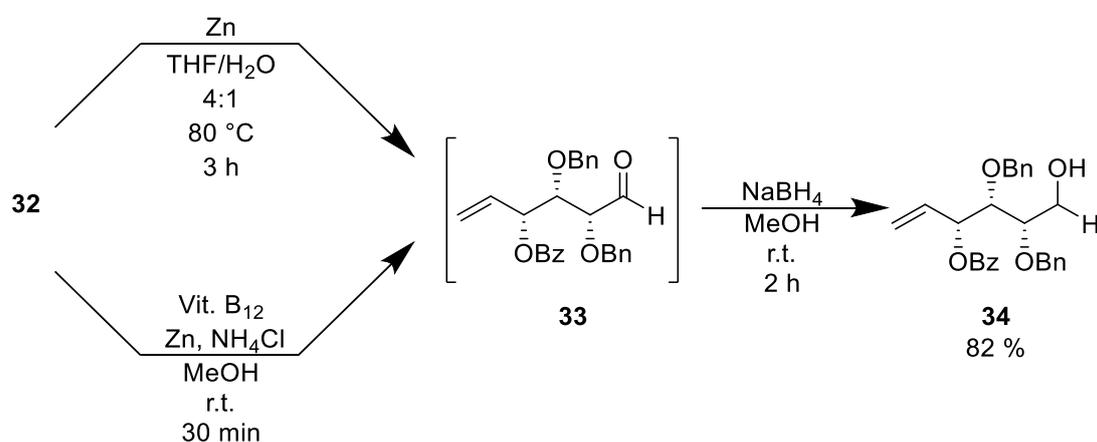
Eintrag	Lösungsmittel	Bedingungen	Modifikation	Ausbeute
<b>1</b>	CHCl <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	4 h, 90 °C	-	-
<b>2</b>	CCl <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	4 h, 90 °C	Lösungsmittel getrocknet	-
<b>3</b>	CCl <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	2 d, 90 °C	Lösungsmittel getrocknet	-
<b>4</b>	CCl <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	4 h, 90 °C	Lösungsmittel getrocknet	-
<b>5</b>	CCl <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	4 h, 90 °C	Frisch kristallisiertes NBS	-
<b>6</b>	CCl <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	4 h, 90 °C	Zusatz von AIBN	-
<b>7</b>	CCl <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	4 h, 90 °C	Lösungsmittel absolutiert und entgast	-

Zuerst wurde mittels Iod katalytisch das Acetal entfernt, in einer Appel-Reaktion ein Halogenid eingeführt und anschließend die letzte freie Position wieder geschützt. Die Entfernung des Benzyliden-Acetals mittels Iod lief in hervorragender Ausbeute mit 99 % ab, die folgende Appel-Reaktion lieferte **31** mit 45 % hingegen in einer mäßigen Ausbeute. Nach einem Wechsel des Lösungsmittels von Toluol auf THF konnte eine Steigerung der Ausbeute auf 75 % erreicht werden. Die anschließende Benzoylierung ist notwendig, um während der Zink-induzierten Eliminierung einen unerwünschten Ringschluß zur Pentose zu vermeiden.<sup>[94-95]</sup> Es konnte das Produkt **32** in sehr guter Ausbeute von 88 % isoliert werden.



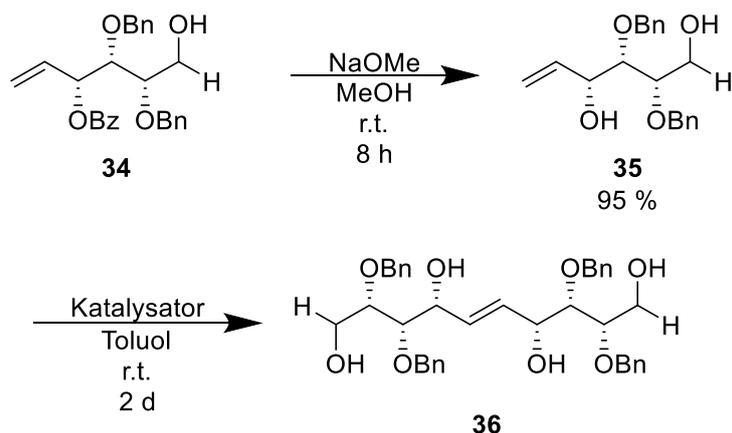
Schema 23: Appel-Reaktion mit anschließender Benzoylierung.

Wie zuvor erwähnt folgt als nächster Schritt eine Zink-induzierte Eliminierung. Hierbei lassen sich zwei Methoden unterscheiden: für die erste Methode wird frisch gemörserter Zinkstaub eingesetzt, die zweite Methode benötigt zusätzlich eine katalytische Menge Vitamin  $B_{12}$ .<sup>[50, 52]</sup> Mit Zinkstaub insertiert Zink in die Alkyl-Halogen-Bindung und bildet *in situ* ein instabiles Zinkalkylhalogenid welches, wie von Grob *et. al* beschrieben, eine konzertierte Eliminierung mit Methanolat als Abgangsgruppe durchläuft.<sup>[49]</sup> Bei Verwendung von Vitamin  $B_{12}$  wird zuerst mithilfe des Zinks das zentrale  $Co^{III}$ -Atom zu  $Co^I$  reduziert, welches ein außerordentlich starkes Nucleophil darstellt.<sup>[96]</sup> Dieses Nucleophil bildet nun ebenso *in situ* das korrespondierende Cobaltalkylhalogenid, welches wiederum zum ungesättigten Aldehyd eliminiert.<sup>[97]</sup> Der Aldehyd **33** wird aufgrund seiner geringen Stabilität ohne weitere Aufreinigung mit  $NaBH_4$  direkt zum Alkohol **34** reduziert. Das terminale Alken **34** wurde über zwei Stufen mit einer Ausbeute von insgesamt 82 % erhalten.



Schema 24: Zink-induzierte Eliminierung von **32** mit anschließender Reduktion.

Durch diese Syntheseroute wird ein günstiges und leicht erhältliches D-Kohlenhydrat in ein L-konfiguriertes Derivat überführt. L-Zucker kommen, im Gegensatz zu D-Zucker, selten in der Natur vor und sind deshalb dementsprechend aufwendig und teuer in der Herstellung und Beschaffung.<sup>[98]</sup> Die Kombination aus Eliminierung und Reduktion ist deshalb ein einfacher und eleganter Weg, um zu den ansonsten schwer zugänglichen und teuren L-Derivaten zu gelangen.



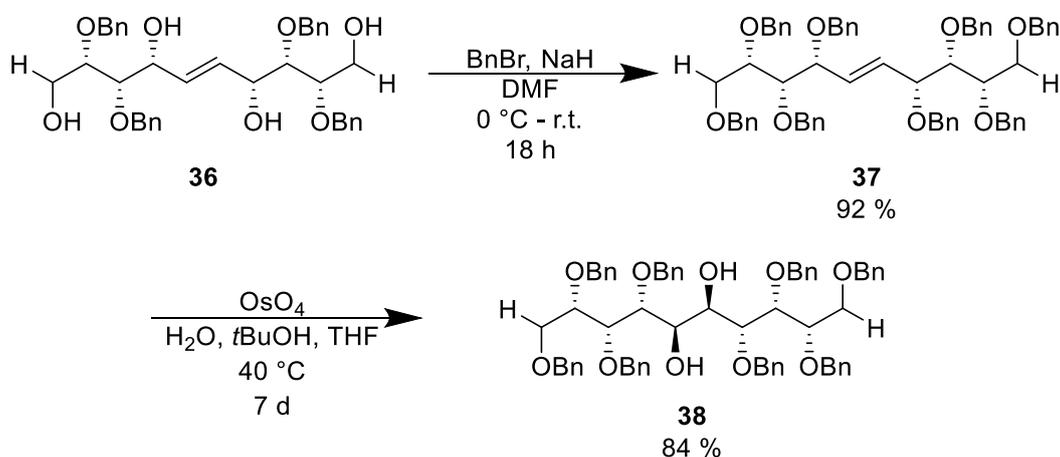
Schema 25: Zemplén-Entschützung und Grubbs-Metathese.<sup>[99]</sup>

Um zu den Decodiulosen zu gelangen, wurde versucht den Aldehyd **33**, das Hexenit **34** und die entschützte Form **35** mittels Grubbs-Olefin-Metathese zu dimerisieren. Zur Metathese wurden verschiedenen Katalysatoren getestet, um den größtmöglichen Umsatz zu erzielen.<sup>[100]</sup> Da in den ersten Versuchen mit DCM keine Reaktion beobachtet werden konnte, wurde auf das höher siedende Toluol gewechselt um die Reaktion mit steigender Temperatur eventuell zu beschleunigen. Trotz verschiedenen Lösungsmitteln und Temperaturen konnte weder für den Aldehyd **33** noch für den Alkohol **34** ein Umsatz detektiert werden. Erst nachdem die Benzoylgruppe entfernt wurde, konnte die Metathese erfolgreich durchgeführt werden. Alle drei getesteten Katalysatoren lieferten mit 65 bis 99 % gute bis hervorragende Ergebnisse, wobei der sterisch anspruchsvollste Hoveyda-Grubbs-II-Katalysator mit seinen Mesitylen-Resten und 99 % Umsatz das beste Resultat lieferte.<sup>[101]</sup> Für alle späteren Metathese-Reaktion wird deshalb ausschließlich dieser Katalysator verwendet

Tabelle 4: Versuche zur Grubbs-Metathese.

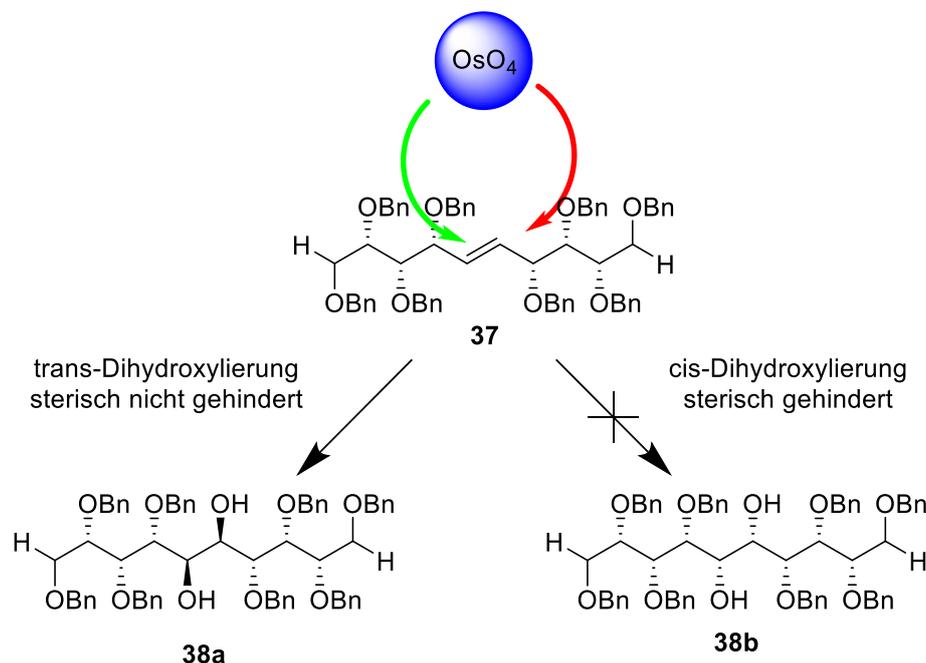
Eintrag	Monomer	Katalysator	Lösungsmittel	Bedingungen	Ausbeute
1	Aldehyd <b>33</b>	Grubbs II	DCM	r.t., 24 h	-
2		Hoveyda-Grubbs II	DCM	r.t. 24 h	-
3		Stewart-Grubbs	DCM	r.t., 24 h	-
4		Grubbs II	Toluol	r.t., 24 h	-
5		Hoveyda-Grubbs II	Toluol	r.t., 24 h	-
6		Stewart-Grubbs	Toluol	r.t., 24 h	-
7		Hoveyda-Grubbs II	Toluol	80 °C, 72 h	-
8	Alkohol <b>34</b>	Grubbs II	Toluol	r.t., 24 h	-
9		Hoveyda-Grubbs II	Toluol	r.t., 24 h	-
10		Stewart-Grubbs	Toluol	r.t., 24 h	-
11	Alkohol <b>35</b>	Grubbs II	Toluol	r.t., 48 h	87 %
12		Hoveyda-Grubbs II	Toluol	r.t., 48 h	99 %
13		Stewart-Grubbs	Toluol	r.t., 48 h	64 %

Die freien Hydroxylgruppen werden als Benzylether geschützt, um im Anschluss Verbindung **38** zu dihydroxylieren. Dies ermöglicht eine selektive Oxidation zur geschützten Diulose **39**.

Schema 26: Benzylierung von **36** mit anschließender Dihydroxylierung.

Obwohl die Dihydroxylierung unter Upjohn-Bedingungen durchgeführt wurde und somit nicht asymmetrisch verlaufen sollte, wurde nur eins von zwei möglichen Diastereomere von **38** mit 84 % Ausbeute erhalten.<sup>[39]</sup> Zwar sind asymmetrische Dihydroxylierungen schon bekannt und finden breite Anwendung, diese benötigen aber einen chiralen Liganden um erfolgreich die stereochemische Information zu übertragen.<sup>[41, 102]</sup> Eine mögliche Erklärung für dieses unerwartete Ergebnis könnte die sterische Hinderung durch die benachbarten

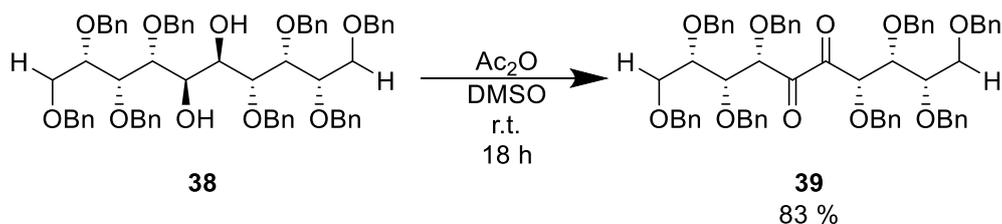
Benzylschutzgruppen sein. Diese stehen beide auf einer Seite des Alkens und verhindern so vermutlich die Cycloaddition des Osmiumtetroxids auf dieser Seite.<sup>[103-104]</sup>



Schema 27: Erklärungsversuch der selektiven Dihydroxylierung.

Um die Reaktionszeit von sieben Tagen zu verkürzen, wurden verschiedene Additive zur Reaktion zugegeben. Diese Additive sollten nicht nur die Ausbeute verbessern, sondern auch mittels Ligandenbeschleunigung die Reaktionszeit drastisch verkürzen.<sup>[42]</sup> Weder die Zugabe von Pyridin noch Zitronensäure verkürzten die Reaktionszeit. Im Gegenteil, die Zugabe der Additive verhinderte den Ablauf der Reaktion an sich.<sup>[105-106]</sup> Weitere Optimierungsversuche mittels Temperaturerhöhung blieben ebenfalls ohne Erfolg, weshalb an dieser Stelle auf weitere Tests verzichtet wurde.

Im nächsten Schritt wurde das erhaltene Diol **38** zum Diketon **39** oxidiert, als Oxidationsmethode wurde hierbei eine Swern-Oxidation verwendet.<sup>[43]</sup> In der Modifikation nach Albright und Goldmann wird hierbei Essigsäure und DMSO verwendet. Beides sind wohlfeile Edukte.<sup>[46]</sup> Diese Methode wurde speziell für sterisch gehinderte Alkohole entwickelt, bei sterisch ungehinderten Alkoholen überwiegt meist die Acetylierung der Hydroxylgruppe oder Bildung des entsprechenden Thiomethylethers.<sup>[107]</sup> Das Oxidationsprodukt **39** kann in sehr guter Ausbeute mit 83 % isoliert werden.

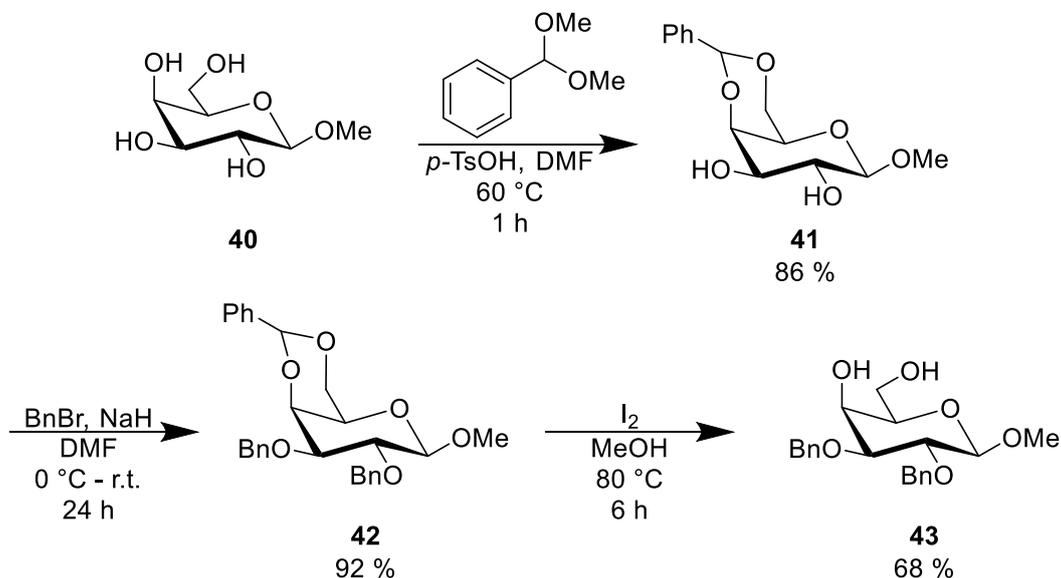


Schema 28: Oxidation des Diols **38** zum Diketon **39**.

Die Decodiulose **39** besitzt nun *L-xylo-D-xylo*-Konfiguration. Um auch andere Konfigurationen zu realisieren, werden nun entsprechende Galactose- und Mannose-Derivat synthetisiert.

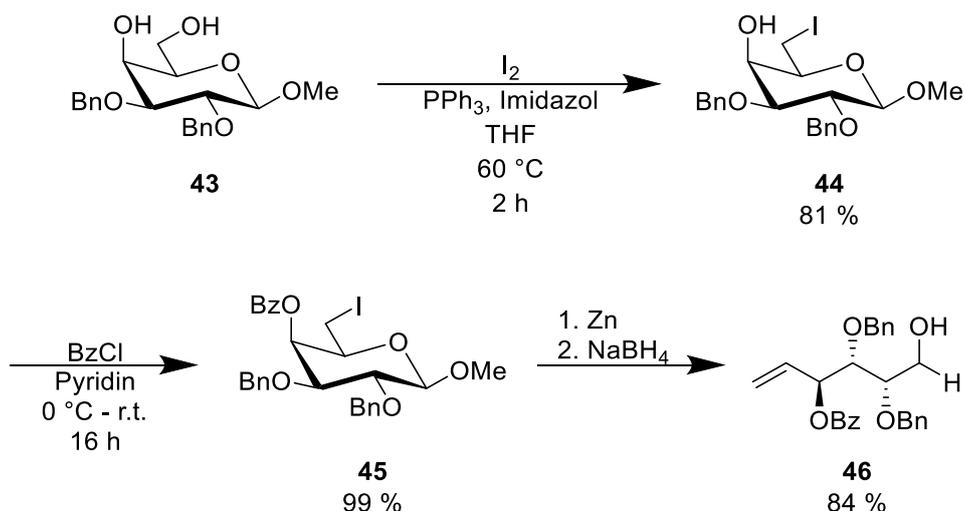
### Synthese ausgehend von Methylgalactopyranosid **40**

Die Synthese der entsprechenden Galactose-Derivate entspricht in großen Teilen der Route, die zuvor für Glucose beschrieben wurde, weshalb auf eine detaillierte Besprechung einzelner Schritte verzichtet wird und nur Unterschiede hervorgehoben werden. Hierbei wurde bewusst das  $\beta$ -Anomer **40** für die Synthese ausgewählt. Dies ermöglicht, im Hinblick auf die Zink-induzierte Eliminierung, eventuell auftretende Unterschiede in Ausbeuten und Reaktionsverlauf zu untersuchen. Die axiale Stellung der Hydroxylgruppe an Position 4 sollte hierbei keinen Einfluss auf die Eliminierung haben.



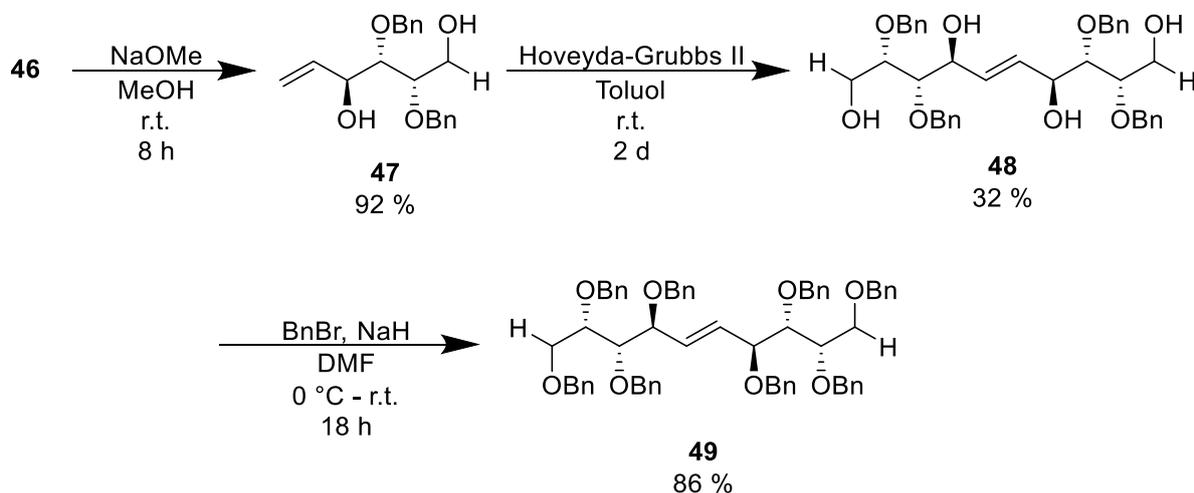
Schema 29: Synthese der teilgeschützten Galactose **43**.

Die Ausbeuten der jeweiligen Schützungen sind im direkten Vergleich mit den entsprechenden Glucosederivate deutlich erhöht (86 statt 57 % für die Benzyliden-, 92 statt 75 % für die Benzyl-Schützungen), lediglich die Iod-katalysierte Entschützungen führt mit 68 % zu einer deutlich geringeren Ausbeute.



Schema 30: Synthese des Hexenits **46**.

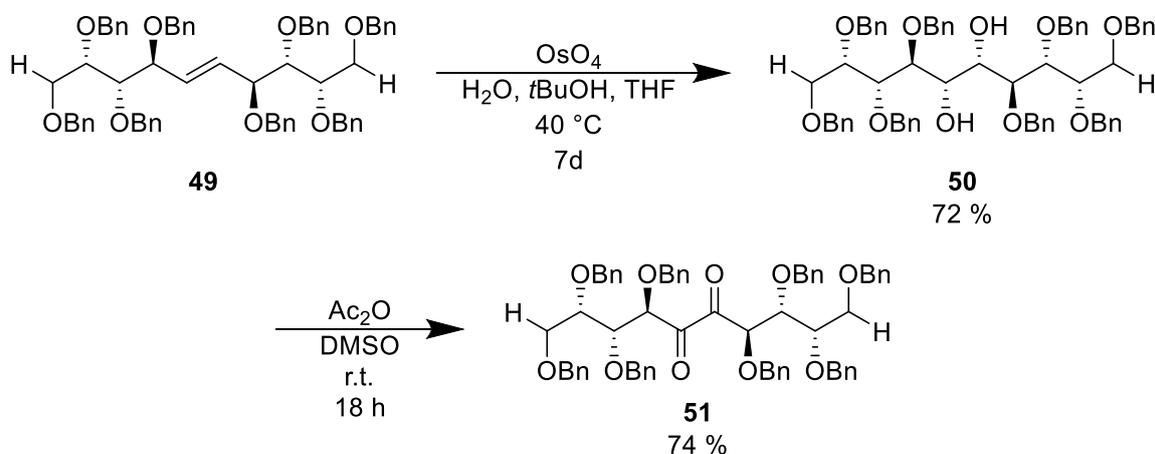
Nach der Appel-Reaktion wird die Verbindung **44** mit 81 % Ausbeute erhalten, die anschließende Benzoyl-Schützung ergibt **45** in hervorragender Ausbeute von 99 %. Nach der Zink-induzierten Eliminierung und Reduktion mit Natriumborhydrid wird das terminale Alken **46** erhalten. Mit 84 % liegt die Ausbeute vergleichbar hoch wie beim entsprechenden Glucosederivat **34** mit 82 %. Die Konfiguration an Position 4 und des anomeren Zentrum scheinen somit einen vernachlässigbar geringen Einfluss auf die Reaktion zu haben.



Schema 31: Synthese des komplett geschützten Dimers **49**.

Während die Benzoyl-Entschützung von **46** in einer sehr guten Ausbeute von 92 % ablief, lag die Ausbeute für die anschließende Grubbs-Metathese mit 32 % deutlich unter dem Ergebnis von 99 % für die entsprechende Glucoseverbindung **36**. Ein möglicher Grund für die geringere Ausbeute könnte die *lyxo*-Konfiguration des Hexenit **47** sein. Hierbei befinden sich nicht alle

Hydroxylgruppen räumlich betrachtet auf derselben Seite des Moleküls. Dies könnte während der Reaktion zu sterischen Problemen bei der Bildung des Metallcyclobutans führen und als Konsequenz die Ausbeute verringern. <sup>[108]</sup>

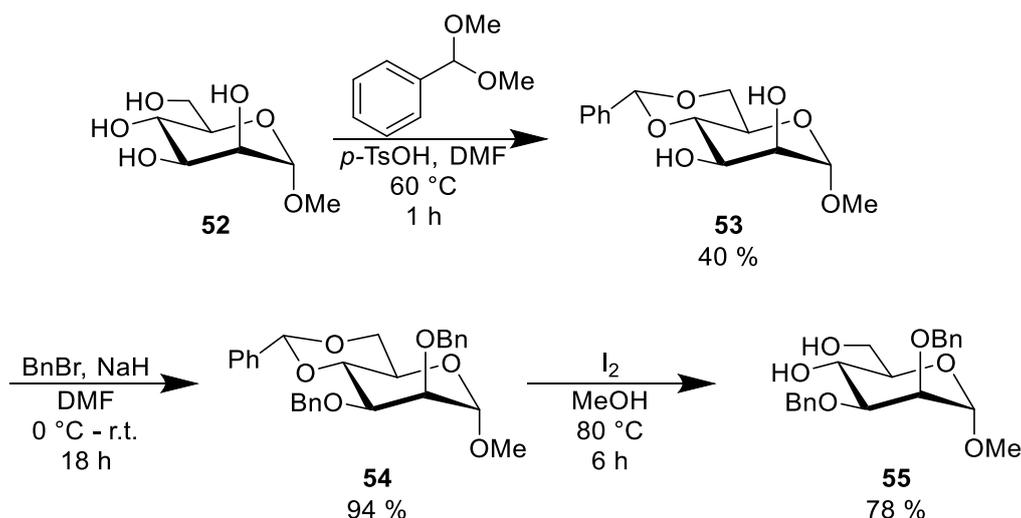


Schema 32: Dihydroxylierung und Oxidation von **49**.

Nach Dihydroxylierung und Oxidation konnte die Decodiulose **51** in *D-lyxo-L-lyxo*-Konfiguration in guter Ausbeute von 74 % isoliert werden.

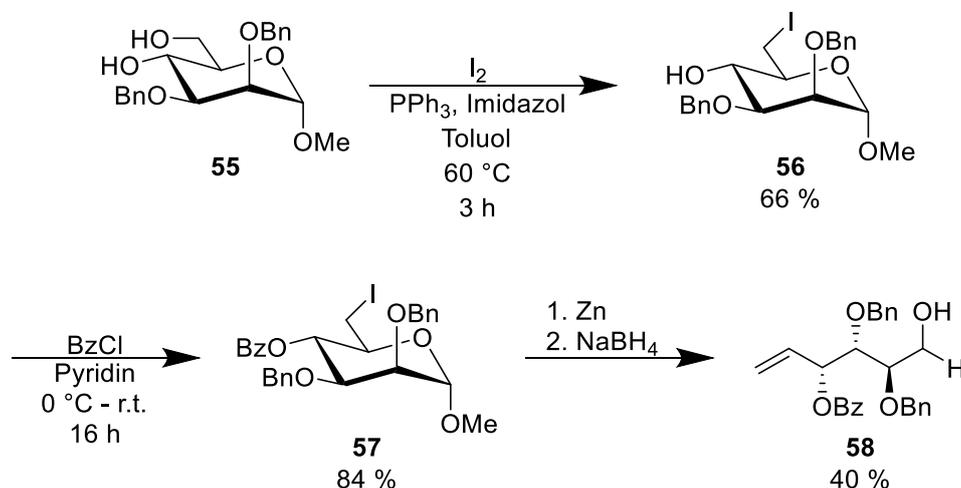
### Synthese ausgehend von Methylmannosid **52**

Wie bei beiden Routen zuvor, wird mit Methylmannosid begonnen und nach Benzyliden- und Benzyl-Schätzung sowie Iod-katalysierter Entschätzung das zweifach benzylierte Derivat **55** in 78 % Ausbeute erhalten. Die isolierten Ausbeuten für Benzylierung und Entschätzung des Benzylidenacetals sind mit 94 % und 78 % gut bis sehr gut, nur die Ausbeute der Benzylidenschätzung von **52** ist mit 40 % geringer als bei den entsprechenden Derivaten von Glucose oder Galactose. Da die verwendeten Edukte aber günstig und breit verfügbar sind, lohnt sich eine Optimierung der Reaktionsbedingungen nur bedingt.



Schema 33: Synthese der zweifach-benzylierten Mannose **55**.

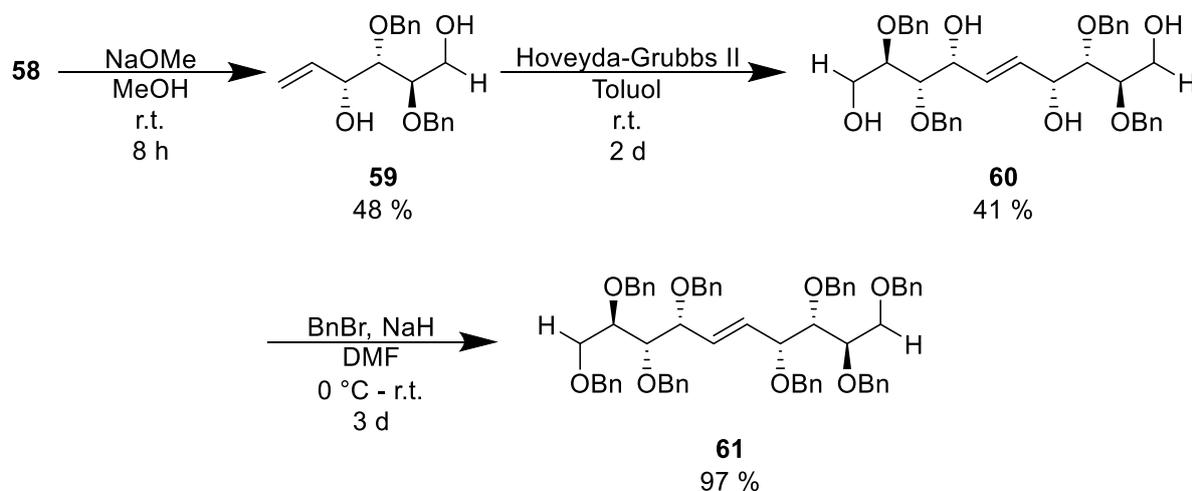
Die Verwendung von Toluol anstelle von THF als Lösungsmittel lieferte beim Glucosederivat **31** deutlich geringere Ausbeuten. Um die maximale Ausbeute zu erhalten, wurde der erste Ansatz für **56** in THF als Lösungsmittel durchgeführt. Es konnte jedoch per DC-Kontrolle keine Produktbildung von **56** beobachtet werden, lediglich das Edukt konnte isoliert werden. Deshalb wurde die Synthese des Iodderivats **56** in Toluol durchgeführt, mit einer guten Ausbeute von 66 %.



Schema 34: Darstellung des Hexenits **58**.

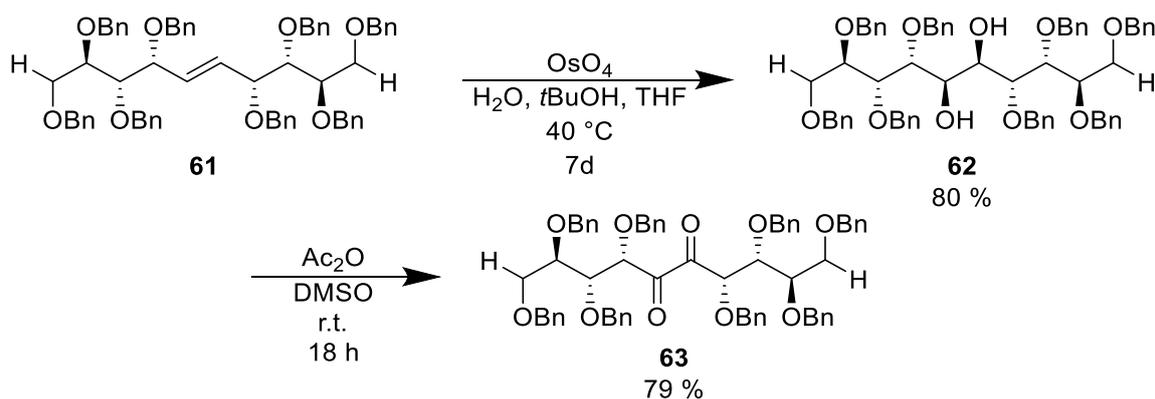
Im Gegensatz zu den entsprechenden Glucose- und Galactosederivaten **34** und **46**, wird nach der Zink-induzierten Eliminierung die Verbindung **58** nur in 40 % Ausbeute erhalten. Ein möglicher Grund für die geringere Ausbeute könnte die axiale Position der Hydroxylgruppe am C-2 sein. Der Benzylether könnte sich über den Ring in Richtung C-6 drehen und somit durch teilweise Abschirmung eine Insertion des Zinks in die Halogen-Alkylbindung erschweren. Ein

Einfluss der Konfiguration des anomeren Zentrums und der Stellung der Hydroxylgruppe an C-4 auf diese Reaktion konnte bereits bei Galactose ausgeschlossen werden.



Schema 35: Synthese des geschützten Dimers **61**.

Vom entschützten Hexenit **59** konnten nur 48 % Ausbeute isoliert werden, ein sehr geringer Wert für eine Entschützung unter Zemplén-Bedingungen.<sup>[99]</sup> Die anschließende Grubbs-Metathese zur Verbindung **61** lief mit 41 % in relativ niedriger Ausbeute ab. Da auch hier, bedingt durch die *arabino*-Konfiguration, eine Hydroxylgruppe in anti-Position zu den übrigen Gruppen steht, wird die geringe Ausbeute wie bei der Galactose vermutlich durch sterische Konflikte verursacht sein.<sup>[108]</sup>

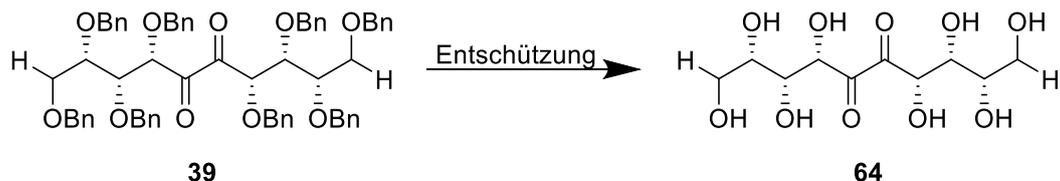


Schema 36: Dihydroxylierung und Oxidation von **61**.

Nach Dihydroxylierung und Oxidation konnte die Decodiulose **63** in *D-arabino-L-arabino*-Konfiguration in guter Ausbeute von 79 % erhalten werden.

### Entschützungsversuche der Decodiulosen

Nachdem nun drei Decodiulosen in unterschiedlichen Konfigurationen erfolgreich synthetisiert werden konnten, wurde nun versucht, die Benzylgruppen zu entfernen. Dies sollte zwei intramolekulare Ringschlüsse des Moleküls ermöglichen und somit könnte *Petalosa* oder eine *Petalosa*-ähnliche Verbindung isoliert werden.<sup>[29]</sup> Um die Ausbeute bei der Entschätzung zu maximieren, wurde versucht die Benzyl-Schutzgruppe zu hydrieren. In der Literatur liefert diese Methode mit geringem präparativen Aufwand sehr gute Ergebnisse und Ausbeuten.<sup>[63]</sup>



Schema 37: Geplante Entschätzung von **39**.

Für die Entschätzungsversuche wurde die Diulose **39** gewählt, da diese bisher mit den höchsten Ausbeuten erhalten wurde. Tabelle 5 zeigt eine Übersicht über die verwendeten Hydrierkatalysatoren, Lösungsmittel sowie die Bedingungen der durchgeführten Reaktionen.

Tabelle 5: Übersicht der getesteten Hydriermethoden.

Eintrag	Katalysator	Lösungsmittel	Bedingungen	Ausbeute
<b>1</b>	Pd/C	MeOH	r.t., 1 bar H <sub>2</sub> , 18 h	-
<b>2</b>	Pd/C	DMF	r.t., 1 bar H <sub>2</sub> , 18 h	-
<b>3</b> <sup>[109]</sup>	Pearlmanns Katalysator	MeOH	r.t., 1 bar H <sub>2</sub> , 18 h	-
<b>4</b> <sup>[110]</sup>	Pd/C (vorbehandelt)	MeOH	r.t., 1 bar H <sub>2</sub> , 18 h	-
<b>5</b>	Pd/C	MeOH	r.t., 12 bar H <sub>2</sub> , 18 h	-
<b>6</b>	Pd/C	MeOH	60 °C, 12 bar H <sub>2</sub> , 5 d	-

Erste Versuche mit Palladium auf Aktivkohle blieben erfolglos, weshalb zunächst das Lösungsmittel von Methanol auf DMF gewechselt wurde. Die Wahl des Lösungsmittels kann einen Einfluss auf den Erfolg der Hydrierung haben.<sup>[111]</sup> Da auch nach dem Wechsel des Lösungsmittels keine erfolgreiche Reaktion beobachtet werden konnte, wurde der reaktivere Pearlmanns Katalysator (Palladiumhydroxid auf Aktivkohle) verwendet.<sup>[112]</sup> Ebenso wurde der ursprüngliche Palladium-Katalysator für gesteigerte Reaktivität mit DMF und konzentrierter Salzsäure behandelt. Dabei entsteht *in situ* Dimethylamin, welches unerwünschte Nebenreaktion wie die Sättigung des aromatischen Rings verhindern soll.<sup>[113-116]</sup> Zusätzlich wurden weitere Tests im Autoklaven bei gesteigerten Wasserstoff-Druck durchgeführt. Alle

getesteten Methoden blieben erfolglos. Als Alternative zu den Hydriermethoden wurden deshalb verschiedene Entschützungen unter stark sauren Bedingungen oder mittels Oxidationsmitteln getestet.

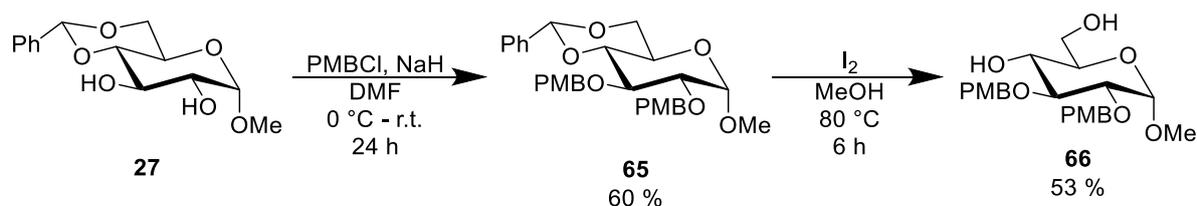
Tabelle 6: Übersicht der getesteten Entschützungsverfahren.

Eintrag	Reagenz	Lösungsmittel	Bedingungen	Ausbeute
<b>1</b> <sup>[117]</sup>	CrO <sub>3</sub>	AcOH	r.t., 18 h	-
<b>2</b> <sup>[118]</sup>	SnCl <sub>4</sub>	DCM	r.t., 18 h	-
<b>3</b> <sup>[119]</sup>	NBS, CaCO <sub>3</sub>	20:1 DCM, H <sub>2</sub> O	r.t., 18 h	-
<b>4</b> <sup>[120]</sup>	TMSOTf	Ac <sub>2</sub> O	0 °C – r.t., 18 h	-
<b>5</b> <sup>[121]</sup>	-	6 N HCl	110 °C, 18 h	-
<b>6</b> <sup>[122]</sup>	NaBrO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1:1 EtOAc, H <sub>2</sub> O	r.t., 18 h	-
<b>7</b> <sup>[123]</sup>	MesOH	DCM	r.t., 18 h	-
<b>8</b> <sup>[124]</sup>	FeCl <sub>3</sub>	DCM	r.t., 18 h	-
<b>9</b> <sup>[125]</sup>	DDQ	20:1 DCM, H <sub>2</sub> O	r.t., 18 h	-
<b>10</b> <sup>[126]</sup>	BF <sub>3</sub> ·Et <sub>2</sub> O, NaI	DCM	0 °C – r.t., 18 h	-
<b>11</b> <sup>[127]</sup>	Na	NH <sub>3</sub>	-80 °C – r.t., 1h	-

Trotz verschiedenster Ansätze zur Entschätzung, konnte das gewünschte Produkt **64** nicht erhalten werden. Bei Entschätzungsversuchen der beiden Diulosen **49** und **63** konnte ebenfalls keine Entschätzung per ESI-MS detektiert werden. Ein Pyrrhussieg konnte mittels Birch-Reduktion erreicht werden. Zwar wurden alle Schutzgruppen entfernt, jedoch wurden dabei beide Carbonyl-Gruppen zu den entsprechenden Alkoholen reduziert. Um die unerwünschte Reduktion zu verhindern, wurde mit Ethanthiol versucht die Keto-Gruppen als Dithioacetal zu maskieren. Die geplante Schätzung verlief erfolglos, vermutlich ist die Bildung zweier vicinaler Acetale durch die benachbarten Schutzgruppen sterisch gehindert. Da keine signifikanten Ergebnisse erhalten wurden, wurde auf eine alternative Schutzgruppenstrategie gewechselt.

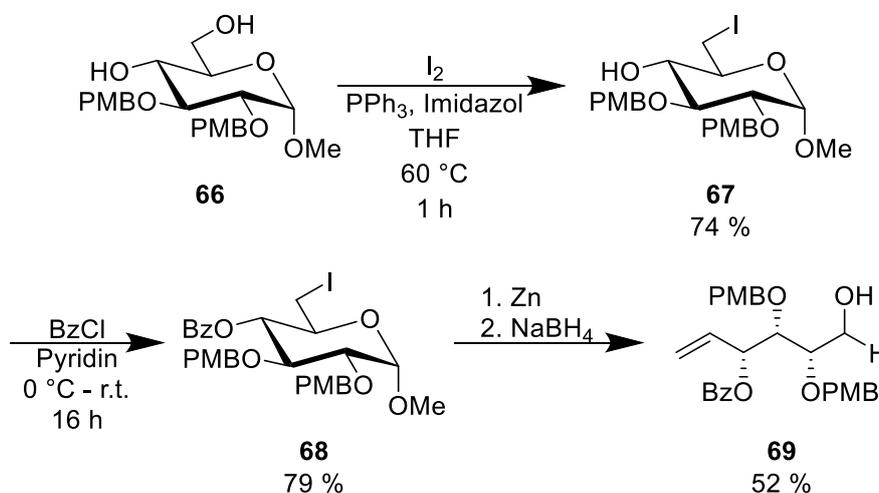
### Synthese der *para*-Methoxybenzyl-Derivate

Da die bisherige Synthese mit Benzyl-Schutzgruppen bis zum jeweiligen Diketon erfolgreicher als die Route von Menzel *et. al* verlief, sollte als weitere Schutzgruppe eine *para*-Methoxy substituierte Benzyl-Schutzgruppe verwendet werden.<sup>[31, 63]</sup> Diese Gruppe bietet die gleiche Beständigkeit unter sauren oder basischen Bedingungen wie die vorherige Benzyl-Gruppe, kann aber deutlich leichter mit milden Oxidationsmitteln wie DDQ entfernt werden.



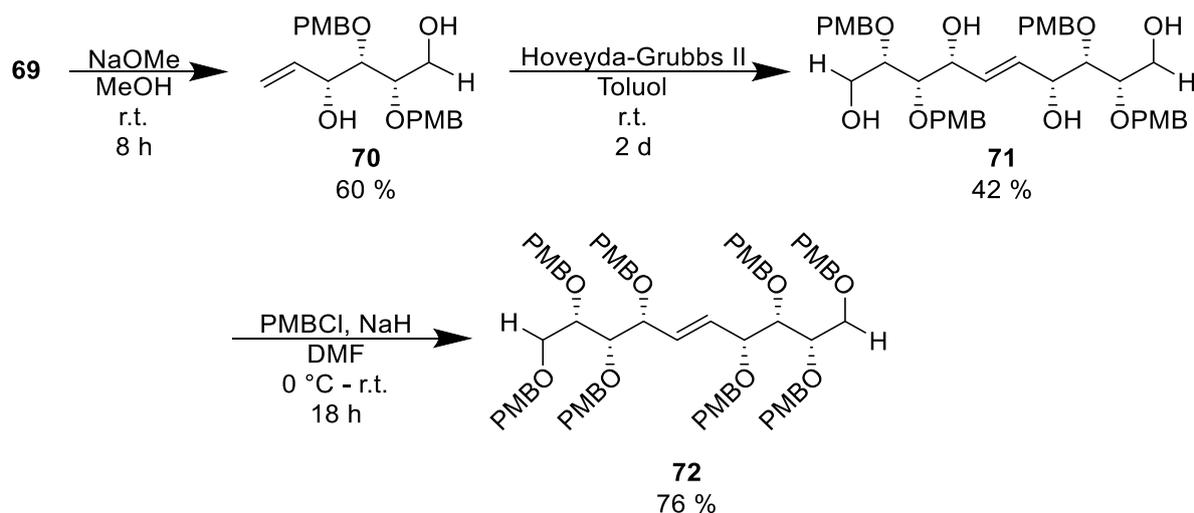
Schema 38: Synthese der PMB-geschützten Glucose **66**.

Die Veretherung der PMB-Gruppe erfolgt analog zur Benzylgruppe mittels Natriumhydrid in DMF. Das zweifach geschützte Derivat **65** wird in guter Ausbeute von 60 % erhalten. Die anschließende Iod-katalysierte Entschützung des Benzylidenacetals ergibt Verbindung **66** in 53 % Ausbeute.

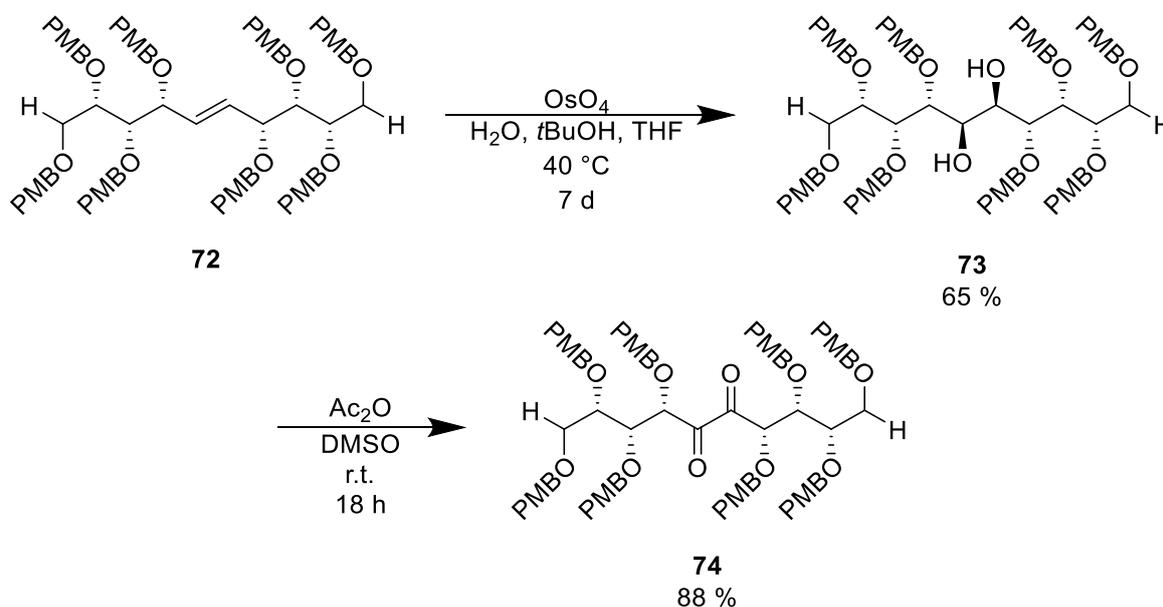


Schema 39: Synthese des Hexenit **69**.

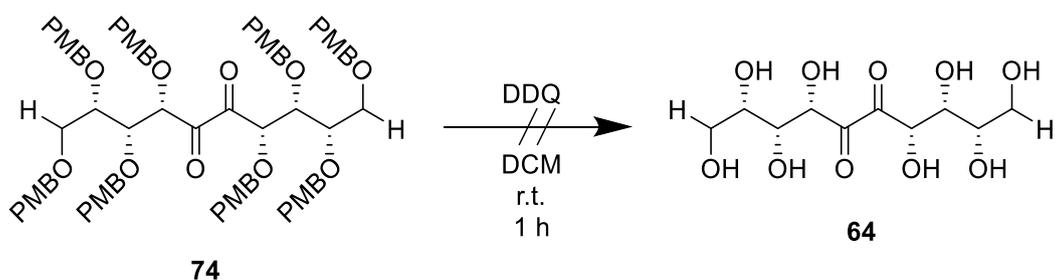
Die Appel-Reaktion ergibt das iodierte Derivat **67** in guter Ausbeute von 74 %. Die anschließende Benzoylschützung in Pyridin liefert mit einer sehr guten Ausbeute von 79 % die Verbindung **68**. Schlußendlich wird das terminale Alken **69** nach Zink-induzierte Eliminierung in 52 % Ausbeute isoliert. Ein möglicher Grund für die mäßige Ausbeute während der Eliminierung, könnten die verwendeten PMB-Schutzgruppen sein. Da sich diese leichter Abspalten lassen als die unsubstituierten Benzylgruppen, wird folglich auch die Bildung unerwünschter Neben- oder Zersetzungsprodukte begünstigt.<sup>[63]</sup>

Schema 40: Darstellung des Dimers **72**.

Nach der Entfernung der Benzoyl-Schutzgruppe und Dimerisierung durch Grubbs-Metathese, wird die Verbindung **71** in 42 % Ausbeute erhalten. Die nachfolgende Schützung der verbliebenen freien Hydroxylgruppen ergibt das komplett PMB-geschützte Derivat **72** in guter bis sehr guter Ausbeute von 76 %.

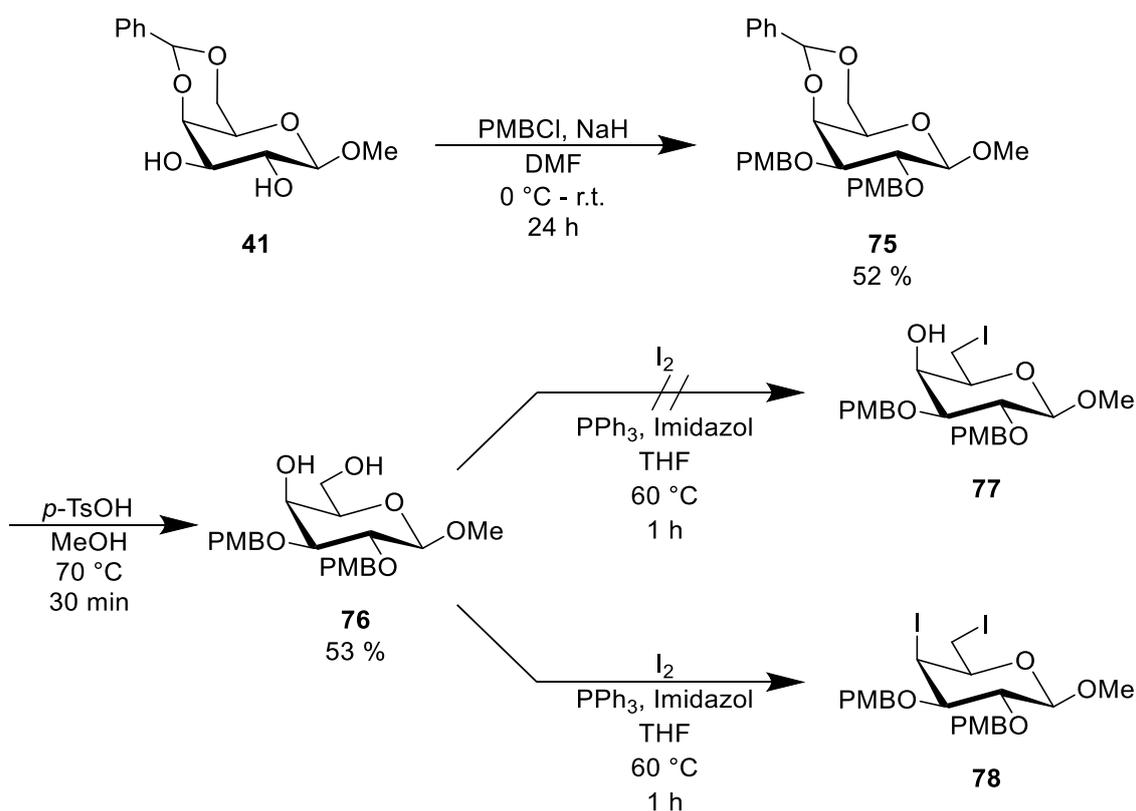
Schema 41: Synthese des Diketons **74**.

Die Dihydroxylierung lieferte wie erwartet nur eines von zwei möglichen Diastereomeren in guter Ausbeute mit 65 %. Das erhaltene Diol **73** wird mit Essigsäureanhydrid zum geschützten Diketon **74** mit sehr guter Ausbeute von 88 % oxidiert. Nachdem die geschützte Diulose **74** erfolgreich isoliert werden konnte, wurde anschließend versucht mittels DDQ als Oxidationsmittel eine Entschützung zu erreichen.



Schema 42: Entschützungsversuch von **74** mit DDQ.

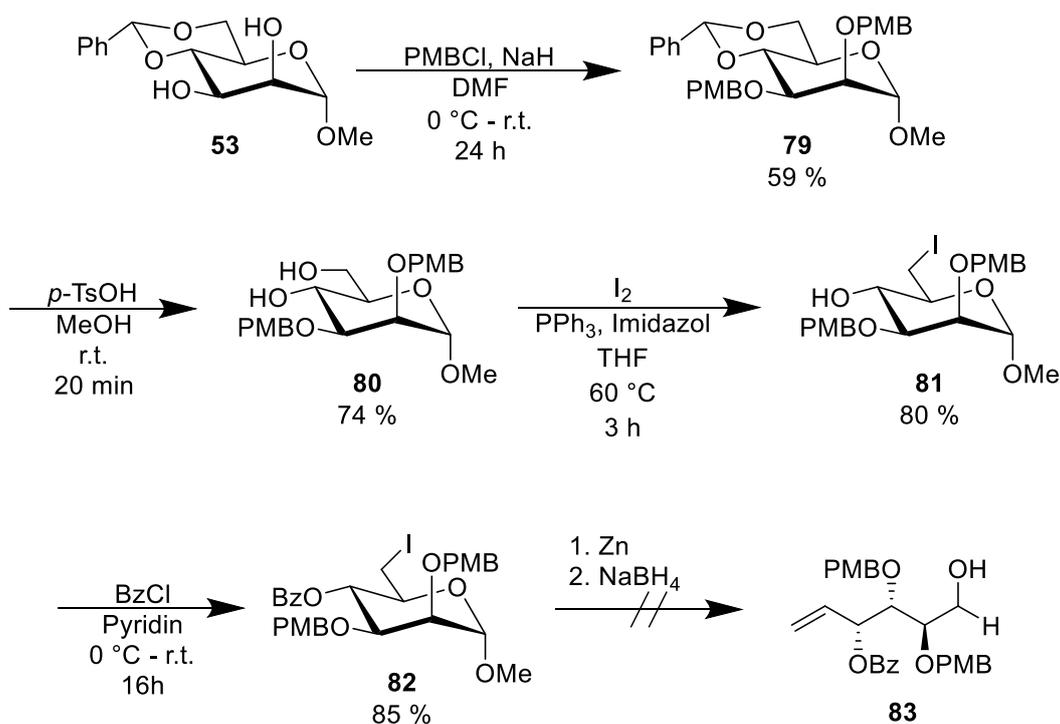
Weder mit DDQ noch mittels Hydrierens konnte eine vollständige Entschützung von **74** beobachtet werden. Per ESI-MS konnten nur eine teilweise Entschützung nachgewiesen werden. Das Gemisch aus mehrfach ungeschützten Verbindungen konnte aber präparativ nicht getrennt werden. Um auf diesen Teilerfolg aufzubauen und weitere Untersuchungen zur Entschützung zu ermöglichen, wurde für Galactose und Mannose die entsprechenden Derivate hergestellt.



Schema 43: Versuchte Synthese der Iodgalactose **77**.

Den Syntheseweg für Glucose folgend, wurde das zweifach PMB-geschützte Derivat **75** in 52 % Ausbeute erhalten. Anstelle von Iod wurde *para*-Toluolsulfonsäure verwendet, um das Benzyliden-Acetal sauer zu entfernen. Der Wechsel verkürzte die Reaktionszeit drastisch von 6 Stunden auf nur 30 Minuten, dabei konnte die Verbindung **76** erfolgreich mit 53 % Ausbeute

isoliert werden. Nach Durchführung der Appel-Reaktion konnte das gewünschte Produkt **77** nicht erhalten werden. Stattdessen wurde die doppelt Iod-substituierte Verbindung **78** isoliert. Verschiedene synthetische Ansätze um doch noch die einfach substituierte Verbindung **77** zu erhalten blieben erfolglos, es konnte stets nur zweifache Iodierung beobachtet werden. An dieser Stelle wurde auf weitere Tests verzichtet und mit der Synthese der Mannosederivate fortgefahren.



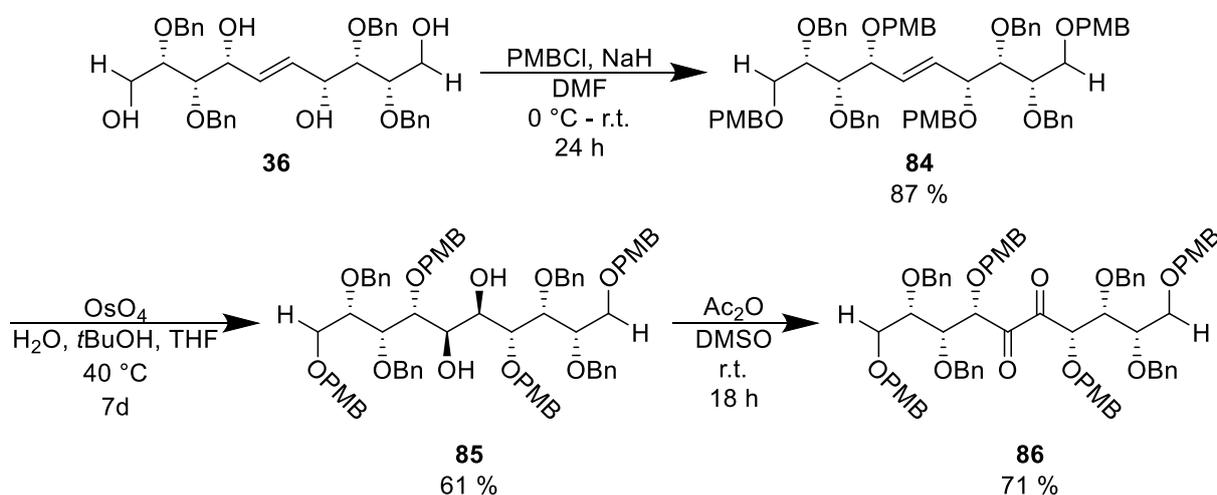
Schema 44: Versuchte Darstellung des Hexenit **83**.

Die Synthese der entsprechenden Mannosederivate erfolgte wie in Schema 44 gezeigt. Ausgehend von Benzyliden-geschütztem Methylmannopyranosid **53** wurde nach Umsetzung mit Natriumhydrid und PMBCl das gemischt geschützte Derivat **79** in 59 % Ausbeute erhalten. Die saure Entschützung des Benzylidenacetals sowie die Iodierung durch die Appel-Reaktion laufen beide in guter bis sehr guter Ausbeute von 74 % beziehungsweise 80 % ab. Nachdem die Benzoyl-geschützte Mannose **82** in 85 % Ausbeute isoliert werden konnte, wurde diese mit Zink umgesetzt. Eine DC-Kontrolle der Reaktion zeigte jedoch keinen Umsatz, es konnte nur das Edukt **82** reisolieren werden. Die axiale Stellung der geschützten Hydroxylgruppe an C-2 sowie der sterische Anspruch der Schutzgruppe scheinen sich beide negativ auf die Reaktion auszuwirken. Während bei dem Substrat mit der unsubstituierten Benzylgruppe noch 40 % Ausbeute erreicht wurden, scheint ein Methoxy-Substituent in para-Stellung die Eliminierung gänzlich zu verhindern.

Da für zwei von drei durchgeführten Syntheserouten keine geschützte Diulose erfolgreich synthetisiert werden konnte, scheint die Verwendung der PMB-Schutzgruppe nur bedingt sinnvoll zu sein. Jedoch konnte ein Teilerfolg bei der Entschützung erzielt werden. Um nun auf den erreichten Teilerfolg weiter aufzubauen und gleichzeitig eine verlässliche Syntheseroute von Diulosen zu entwickeln, wird im Folgendem eine gemischt Benzyl- und PMB-geschützte Verbindung synthetisiert.

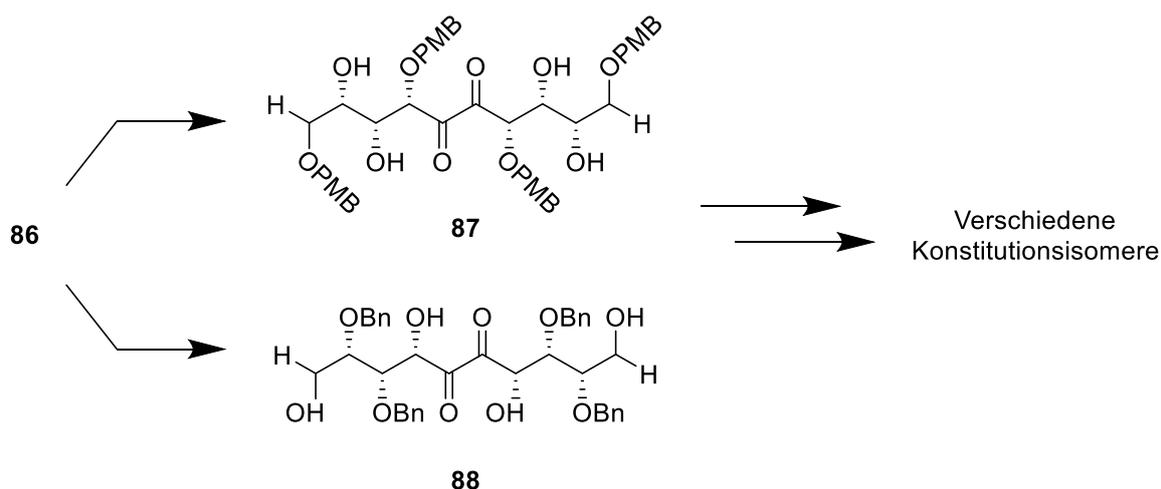
### Synthese gemischt geschützter Verbindungen

Wie in den Abschnitten zuvor bereits gezeigt wurde, konnten unter Verwendung der Benzyl-Schutzgruppe erfolgreich drei verschiedene Diulosen synthetisiert werden. Die einzelnen Ausbeuten der Reaktionen für Glucose liegen im Bereich von 75 % bis 99 %, unter Verwendung der Methoxy-substituierten Schutzgruppe liegen aber die Ausbeuten mit 42 % bis 88 % deutlich niedriger. Aus Galactose und Mannose konnte sogar keine Diulose synthetisiert werden. Zwar konnten Diulosen in sehr guten Ausbeuten isoliert werden, diese widerstanden jedoch allen bisherigen getesteten Entschützungsmethoden. Unter Verwendung der PMB-Gruppe konnte jedoch eine partielle Entschützung nachgewiesen werden. Um nun Diulosen in hohen Ausbeuten zu erhalten und anschließend erfolgreich zu Entschützen, wurde eine gemischt geschützte Verbindung synthetisiert.



Schema 45: Darstellung der gemischt geschützten Verbindung **86**.

Das Dimer **36** wurde mit PMBCl und Natriumhydrid in sehr guter Ausbeute von 84 % geschützt. Nach Dihydroxylierung wird das Diol **85** erhalten, welches anschließend oxidiert wurde. Die Diulose **86** wird dabei in guter Ausbeute von 71 % isoliert. Bei den dabei entstehenden Verbindungen **87** und **88** sollten unterschiedliche intramolekulare Ringschlüsse stattfinden welche schlussendlich zu verschiedenen Konstitutionsisomeren führen.



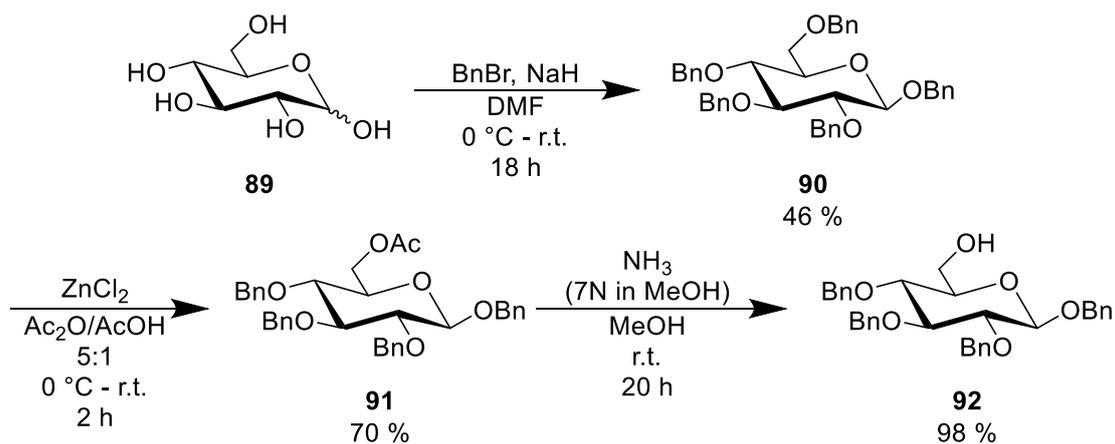
Schema 46: geplante Synthese verschiedener Konstitutionsisomere.

Verschiedene Ansätze zur Entschützung blieben erfolglos. Weder die Benzyl- noch die PMB-Gruppen ließen sich entfernen, auch eine teilweise Entschützung konnte nicht detektiert werden. Eine mögliche Erklärung für die erfolglosen Entschützungsversuche ist die sterische Überfrachtung des Moleküls. Eine selektive Hydrierung einzelner Schutzgruppen wird durch die sterische Abschirmung der jeweils benachbarten Gruppen deutlich erschwert beziehungsweise gänzlich verhindert. Auf weitere Tests mit benzylicchen Schutzgruppen wird an dieser Stelle verzichtet. Es werden nun alternative Synthese- und Schutzgruppen-Strategien entwickelt um zu *Petalosa* oder *Petalosa*-ähnlichen Verbindungen zu gelangen.

### 3.3 Alternative Schutzgruppen- und Synthesestrategien

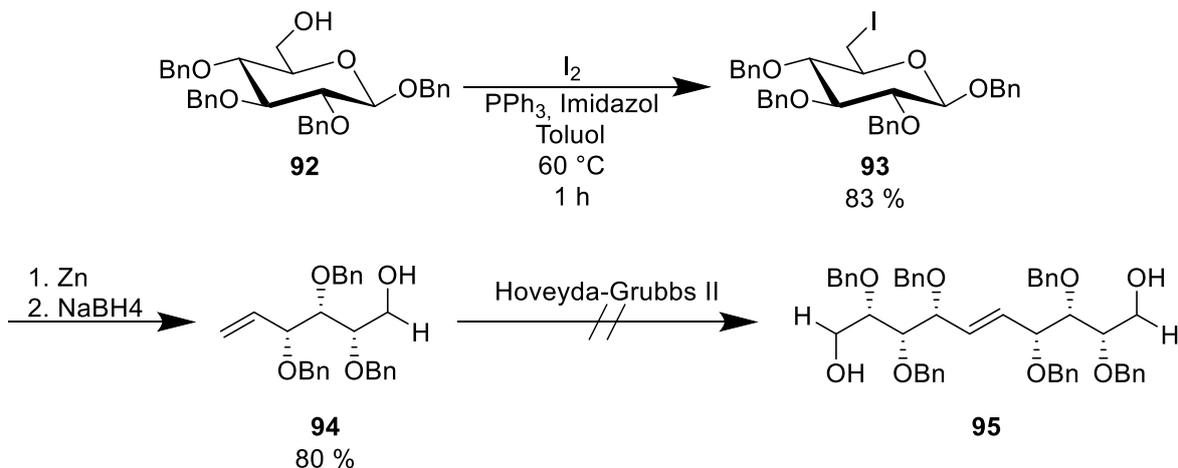
Die bisherigen Synthesen führen zwar zum Diketon, diese linearen Syntheserouten sind jedoch entsprechend lang und die verwendeten benzylicchen Schutzgruppen lassen sich am Ende nur teilweise entfernen. Um diese Probleme zu umgehen, werden in diesem Kapitel verschiedene Änderungen der Syntheseroute und alternative Schutzgruppen getestet, um am Ende zur entschützten Diulose zu gelangen. Diese Untersuchungen wurden parallel zu den in den beiden vorherigen Kapiteln beschriebenen Synthesen durchgeführt.

Als erstes wurde versucht die Syntheseroute zur Darstellung der Diulose **39** zu optimieren. Dazu wurden auf die mehrfachen Ent- und Umschützungen des Benzylidenacetals sowie der Benzoyl-Schutzgruppe verzichtet und direkt eine kürzere Schutzgruppenstrategie verwendet. Hierbei wurde D-Glucose mit Benzylbromid und Natriumhydrid perbenzyliert, es wird ausschließlich das  $\beta$ -Anomer **90** in 46 % Ausbeute erhalten.



Schema 47: Synthese von 6-OH Benzylglucose **92**.

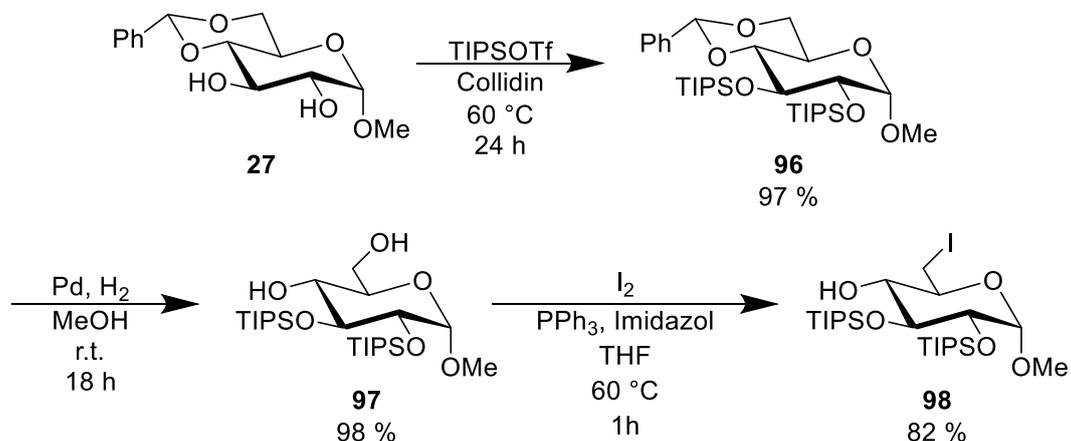
Mit Zinkchlorid, einer Lewisäure wurde selektiv die Hydroxylgruppe an Position 6 umgeschützt. Das nun teilacetylierte Produkt **91** wird mit 70 % in guter Ausbeute erhalten. Nach Verseifung mit Ammoniak in Methanol konnte das 6-OH-freie Derivat **92** in sehr guter Ausbeute von 98 % synthetisiert werden.



Schema 48: Synthese des Hexenit **94** und anschließender Metatheseversuch.

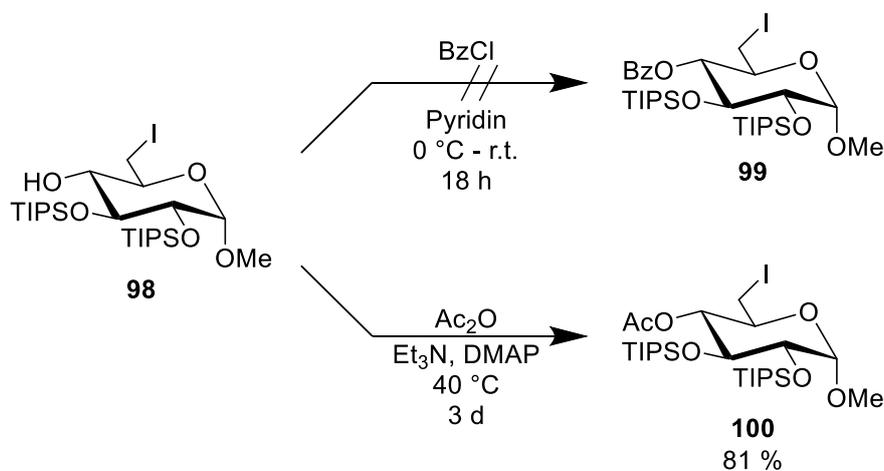
Die Appel-Reaktion liefert das iodierter Derivat **93** in sehr guter Ausbeute von 83 %. Nach Zink-induzierter Eliminierung wurde das dreifach benzylierte Alken **94** ebenfalls in sehr guter Ausbeute von 80 % erhalten werden. Das Derivat **94** konnte somit in weniger Syntheseschritten synthetisiert werden als die entsprechende Benzoyl-geschützte Verbindung **34**.<sup>[94-95]</sup> Versuche zur Dimerisierung mittels Grubbs-Metathese blieben erfolglos, es konnte nur das Edukt **94** reisoliert werden. Eine sterisch anspruchsvolle Schutzgruppe in direkter Nachbarschaft der terminalen Doppelbindung verhindert das erfolgreiche Ablaufen der Reaktion.<sup>[128]</sup> Ebenfalls blieben die Versuche zur Abspaltung der Schutzgruppen ohne Erfolg weshalb an dieser Stelle mit Untersuchungen zur Verwendung alternativer Schutzgruppen begonnen wurde.

Als erste Alternative wurde die TIPS-Schutzgruppe getestet. Diese lässt sich relativ leicht einführen, ist unter basischen Bedingungen stabil und ist sterisch anspruchsvoll genug für die Oxidation unter Albright-Goldman-Bedingungen.<sup>[129]</sup> Umsetzung der Benzyliden-geschützten Glucose **27** mit TIPSOTf in Gegenwart einer Aminbase ergibt das zweifach geschützte Derivat **96** in hervorragender Ausbeute von 97 %.



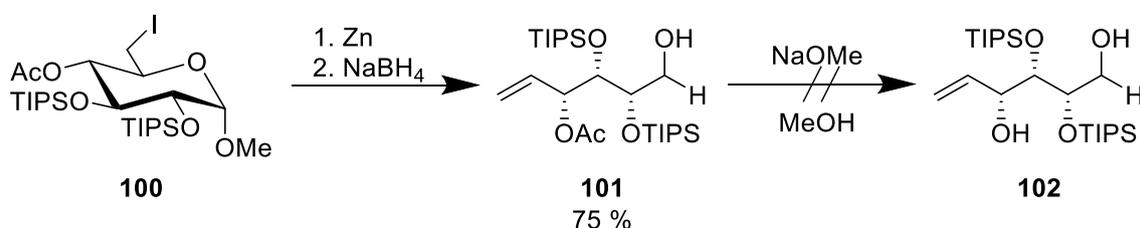
Schema 49: Darstellung der TIPS-geschützten Derivate.

Versuche zur Iod-katalysierten Entschützung des Benzylidenacetals lieferten neben dem gewünschten Produkt **97** in mäßiger Ausbeute von 37 % noch diverse, nicht genauer untersuchte Nebenprodukte. Um die Ausbeute in diesem Reaktionsschritt zu optimieren, wurde nach alternativen Entschützungsverfahren gesucht. Eine Entfernung unter sauren Bedingungen wurde aufgrund der Säurelabilität der TIPS-Schutzgruppe ausgeschlossen, das Benzylidenacetal wurde deshalb reaktiv entfernt. Hierbei konnte das Produkt **97** in hervorragender Ausbeute von 98 % isoliert werden.



Schema 50: Schützung der Hydroxylgruppe an C-4.

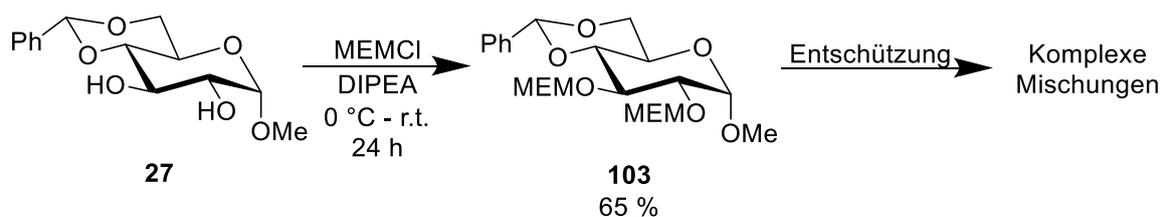
Analog zu den benzylich geschützten Derivaten, sollte im nächsten Schritt die Hydroxylgruppe an C-4 geschützt werden. Ein Versuch zur Schützung mit Benzoylchlorid blieb erfolglos. Eine mögliche Erklärung dafür, liefert die benachbarte TIPS-Gruppe. Diese ist sterisch sehr anspruchsvoll und verhindert dadurch vermutlich die Einführung der Benzoylgruppe in direkter Nachbarschaft. Als alternative Schutzgruppe wurde versucht eine Acetylgruppe einzuführen. Diese kann unter ähnlichen Reaktionsbedingungen wie die Benzoylgruppe eingeführt und entfernt werden, ist aber sterisch betrachtet deutlich kleiner.<sup>[63]</sup> Die Acetylierung von **98** in Pyridin nach Einhorn *et al.* blieb erfolglos, es wurde deshalb auf Triethylamin als Lösungsmittel gewechselt.<sup>[130-131]</sup> Nach mehreren Tagen bei Raumtemperatur konnte keine Schützung beobachtet werden, weshalb die Temperatur erhöht wurde. Nach drei Tagen bei 40 °C konnte schließlich das acetylierte Produkt **100** in sehr guter Ausbeute von 81 % erhalten werden.



Schema 51: Zink-induzierte Eliminierung und Zemplén-Entschützung.

Nach Zink-induzierter Eliminierung konnte das terminale Alken **101** in guter Ausbeute von 75 % isoliert werden. Die Verseifung der Acetylschutzgruppe im nächsten Schritt erfolgte unter Zemplén Bedingungen.<sup>[99]</sup> Unter den stark basischen Bedingungen wurde aber nicht nur die Acetylgruppe entfernt, es konnte auch eine unerwartete Wanderung der TIPS-Gruppen beobachtet werden. Es wird deshalb eine Mischung aus unterschiedlich geschützten Produkten erhalten, welche chromatographisch nicht getrennt werden konnten waren. NMR-Spektroskopische Untersuchungen zeigten eine Wanderung einer TIPS-Gruppe an die ehemalige Position der Acetylgruppe. In Nachbarschaft zur terminalen Doppelbindung verhindert diese TIPS-Gruppe, wie zuvor beim dreifach Benzyl-geschützten Alken **94**, eine erfolgreiche Metathesereaktion durch sterische Hinderung.<sup>[128]</sup>

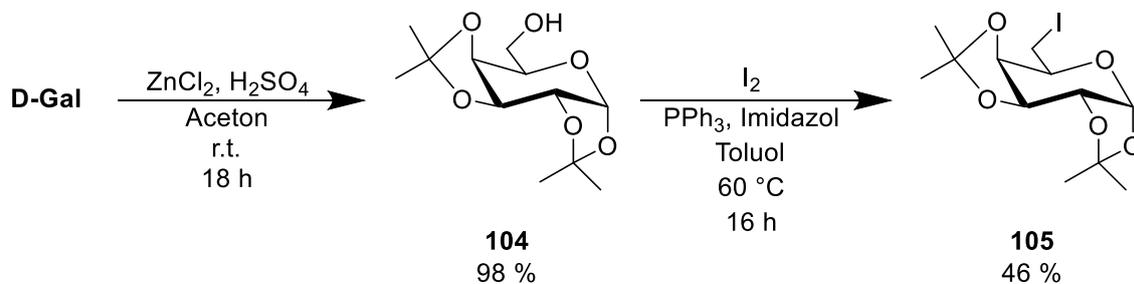
Neben TIPS- wurde die MEM-Gruppe als Schutzgruppe verwendet. Diese bietet, ebenso wie die TIPS-Schutzgruppe, eine gute Stabilität unter basischen Bedingungen und lässt sich leicht unter sauren Bedingungen entfernen.<sup>[63, 132]</sup>



Schema 52: Synthese der MEM-Derivate.

Umsetzung von **27** mit MEMCl und DIPEA als Base ergab das zweifach geschützte Produkt **103** in guter Ausbeute von 65 %. Die Entfernung des Benzylidenacetal stellte sich als schwierig heraus. Eine Entschützung unter sauren Bedingungen entfiel aufgrund der Säurelabilität der MEM-Gruppe. Ansätze zur Iod-katalysierten Entschützung oder milden Hydrierung mit Palladium und Wasserstoff führten jedoch zur teilweisen Abspaltung der MEM-Schutzgruppen. Massenspektroskopische Untersuchungen bewiesen die Existenz einfach oder zweifach ungeschützter Derivate. Aufgrund dieser unerwarteten hohen Labilität der MEM-Schutzgruppe, wurde diese als ungeeignet für die weitere Synthese befunden und auf zusätzliche Tests verzichtet.

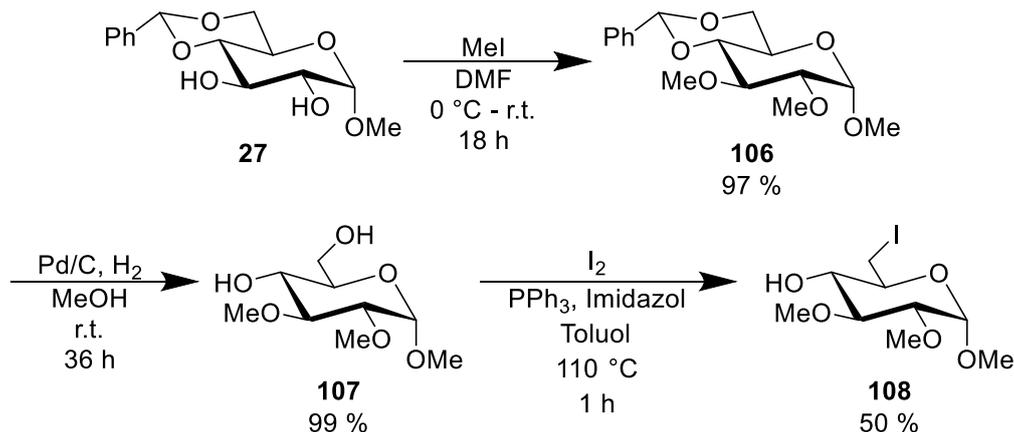
Als weitere Schutzgruppenvariante wurde die Isopropyliden-Gruppe getestet. Mithilfe dieser Schutzgruppe konnte Menzel *et al.* bereits eine geschützte Diulose synthetisieren und erfolgreich entschützen.<sup>[31]</sup> Isopropyliden-Schutzgruppen sind wie TIPS- und MEM-Gruppen unter basischen Bedingungen stabil und lassen sich im sauren Milieu abspalten.

Schema 53: Darstellung isopropyl-geschützter Iodgalactose **105**.

D-Galactose wurde mit Zinkdichlorid und Schwefelsäure in Aceton zweifach Isopropyliden geschützt. Das 6-OH-freie Produkt **104** wurde dabei in hervorragender Ausbeute von 98 % isoliert. Nach der Substitution der freien Hydroxylgruppe mit Iod, wurde das Derivat **105** in 46 % Ausbeute nach nur zwei Syntheseschritten erhalten. Dies ist ein großer Vorteil gegenüber den deutlich längeren Syntheserouten der entsprechenden benzylichen Verbindungen. Beim Versuch das Isopropyliden-geschützte terminale Alken mittels Zink-induzierter Eliminierung zu erhalten, zeigte die DC-Kontrolle jedoch keinen Umsatz. Es konnte lediglich das Edukt **105** reisoliert werden. Ein möglicher Grund für dafür, ist die zu eliminierende Abgangsgruppe.

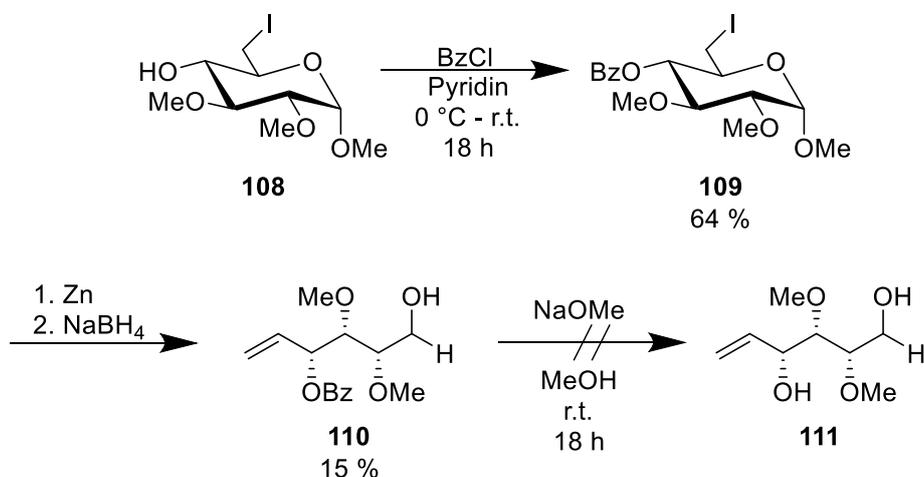
Beim Isopropyliden-geschützten Derivat **105** müsste die Eliminierung des deprotonierten Halbacetals erfolgen, dies ist thermodynamisch betrachtet aber sehr ungünstig und verhindert vermutlich das Ablaufen der Reaktion an sich.

Die bisher getesteten Schutzgruppen führten nicht zu den gewünschten geschützten Diulosen. Als letzte Alternative wurde deshalb das Glucosederivat **27** mit Methyljodid geschützt. Die erhaltenen Methylether bieten eine ähnliche Stabilität unter basischen Bedingungen wie die Benzylether, lassen sich aber unter sauren Bedingungen oder mit Lewissäuren entfernen.<sup>[63]</sup>



Schema 54: Synthese der geschützten 6-Iodglucose **108**.

Nach Umsetzung mit Methyljodid und Natriumhydrid wurde das zweifach geschützte Glucosederivat **106** in hervorragender Ausbeute von 97 % erhalten. Die Benzyliden-Gruppe wurde anschließend reduktiv mit 99 % Ausbeute entfernt. Eine Entschützung katalytisch mit Iod oder sauer mit *para*-Toluolsulfonsäure hätte zu einer unerwünschten Teilentschützung der Methylgruppen geführt weshalb darauf verzichtet wurde.<sup>[63]</sup> Nach der Appel-Reaktion wurde das iodierter Derivat **108** mit 50 % Ausbeute erhalten.

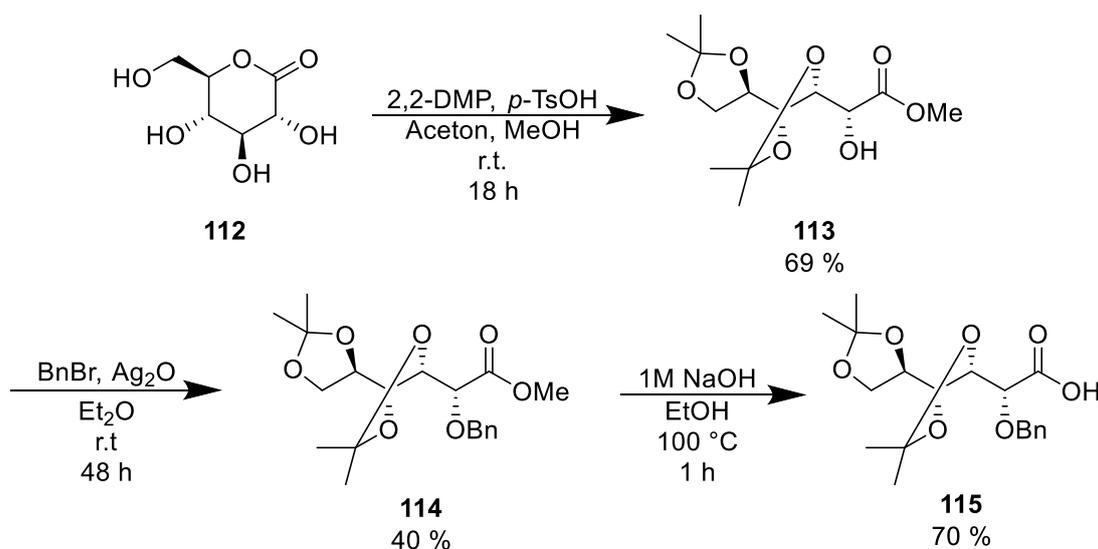


Schema 55: Benzoyl-Schutzung und anschließende Eliminierung.

Das Iodderivat **108** wird mit Benzoylchlorid in Pyridin zum geschützten Produkt **109** mit 64 % Ausbeute umgesetzt. Die anschließende Eliminierung liefert das terminale Alken **110** in 15 % Ausbeute. Die verwendete Methylgruppe scheint ungeeignet für die Eliminierung zu sein, eine DC-Kontrolle zeigte neben dem gewünschten Produkt **110** noch weitere unidentifizierte Nebenprodukte. Die Entschützung der Benzoyl-Gruppe unter stark basischen Bedingungen zeigt einen weiteren unerwarteten negativen Aspekt. Trotz literaturbekannter Basenstabilität der Methylgruppen, konnte nicht das entschützte Produkt **111** erhalten werden. Die DC-Kontrolle der Reaktion zeigte lediglich die Zersetzung des Edukts. Zusammengefasst sprechen die geringe Ausbeute der Eliminierung und die Zersetzung unter basischen Bedingungen gegen die Verwendung von Methylethern als Schutzgruppen. Mit allen getesteten Schutzgruppen, außer den benzylischen, konnten keine geschützte Diulosen erfolgreich synthetisiert werden. Aus diesem Grund wurde deshalb auf weitere Schutzgruppenversuche verzichtet und eine neue Synthesestrategie entwickelt.

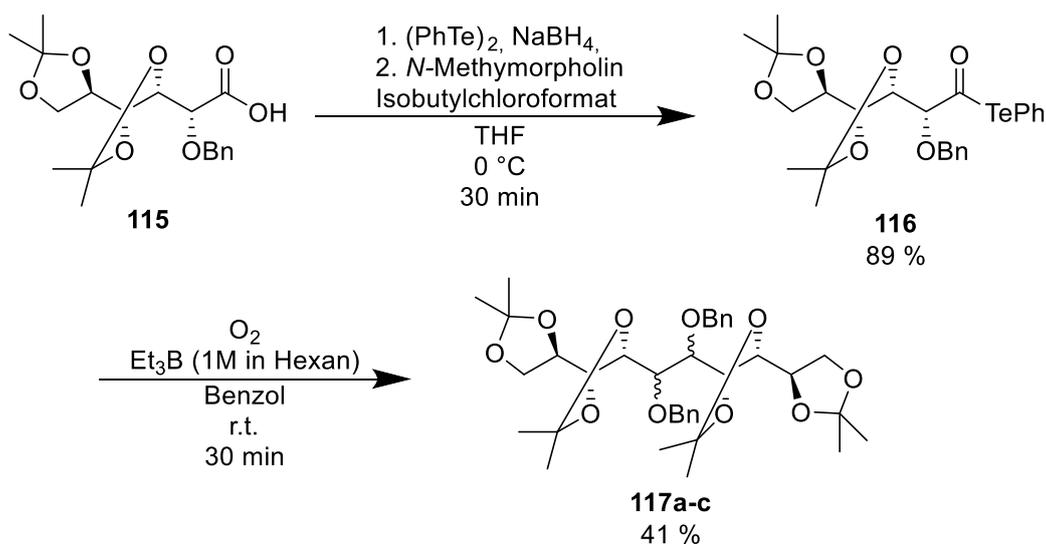
### **Synthese symmetrischer Diulosen via radikalischer Decarboxylierung**

Ein neuer Ansatz zur Synthese von geschützten, symmetrischen Diulosen beginnt mit D-Gluconolacton. Dazu wurde D-Gluconolacton **112** mit 2,2-Dimethoxypropan im Sauren mit Methanol und Aceton in den offenkettigen Isopropyliden-geschützten Methylester **113** überführt. Das Produkt **113** wurde dabei in 69 % Ausbeute erhalten. Hierbei blieb selektiv die Hydroxylgruppe neben dem Ester ungeschützt. Diese freie Position wurde orthogonal zu den Isopropyliden-Schutzgruppen als Benzylether geschützt. Anstelle einer Base wie Natriumhydrid, welche den Ester verseifen würde, wurde Silberoxid verwendet. Unter diesen neutralen Bedingungen blieb der Ester unberührt, das Produkt **114** wurde jedoch nur mit mäßiger Ausbeute von 40 % erhalten. Die Verseifung des Esters erfolgte in ethanolischer Natronlauge. Im Gegensatz zur wässrigen Variante, gestaltete sich die Aufarbeitung und Isolierung der freien Carbonsäure deutlich einfacher. Die Carbonsäure **115** kann in guter Ausbeute von 70 % isoliert werden.



Schema 56: Synthese von **115** ausgehen von D-Gluconolacton (**112**).

Um von der freien Carbonsäure zu einem symmetrischen Diketon zu gelangen, sind zwei Syntheseschritte essentiell. Im ersten Schritt wurde die Carbonsäure **115** mit Diphenylditellurid umgesetzt. Es konnte dabei das Carbonsäuretellurid **116** in sehr guter Ausbeute von 89 % isoliert werden. Wie von Inoue *et al.* beschrieben wurde, lassen sich Säuretelluride unter radikalischer Decarboxylierung dimerisieren.<sup>[53]</sup> Dies ist der zweite essentielle Schritt in der durchgeführten Syntheseroute. Dazu wird das Carbonsäuretellurid **116** in einem offenen Kolben mit Triethylboran als Radikalstarter umgesetzt. Es konnten erfolgreich die Dimerisierungsprodukte **117a-c** in insgesamt 41 % Ausbeute erhalten werden.



Schema 57: Dimerisierung des Säuretellurids **116**.



Säuretellurid konvertieren und dimerisieren, das richtige Schutzgruppenmuster stellt aber eine große synthetische Herausforderung dar. Um selektiv ein vicinales Diol zu erhalten, muss die Hydroxylgruppe neben der Carbonylgruppe zwingend orthogonal zum Rest geschützt werden. Eine Unzahl verschiedener orthogonaler Schutzgruppen ist bereits bekannt, diese aber selektiv an bestimmte Positionen einzuführen ist jedoch nicht trivial.<sup>[63]</sup>

## 4 Zusammenfassung

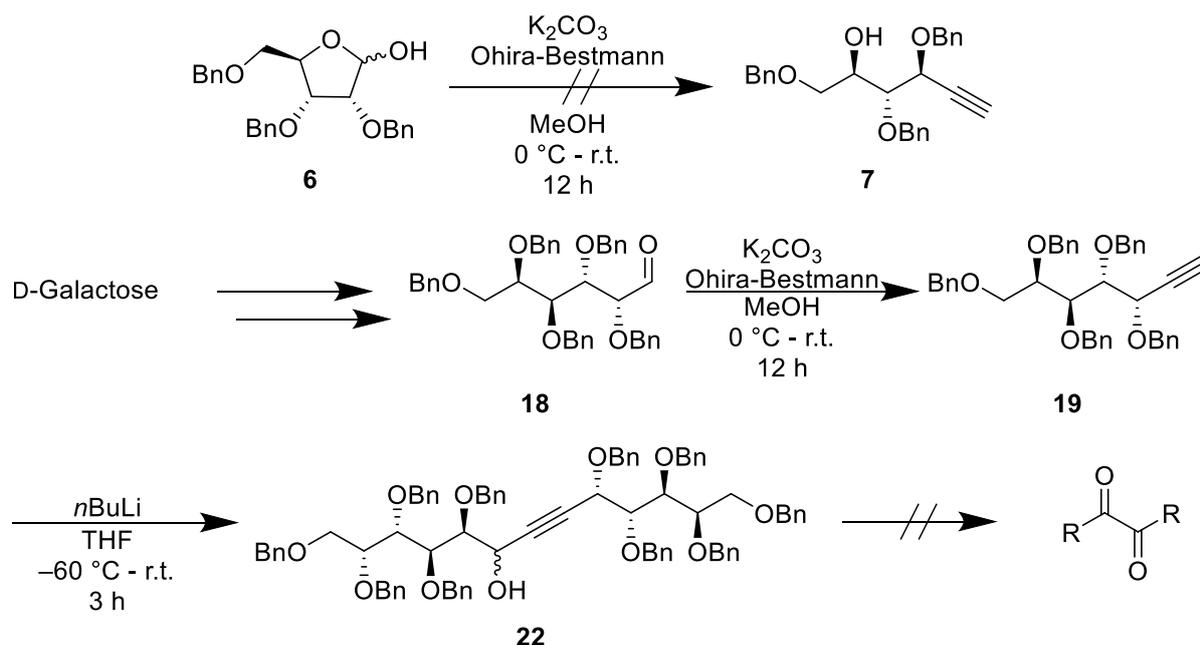
In dieser Arbeit wurden drei verschiedene Themenbereiche bearbeitet:

- Versuche zur Synthese von Undecodiulosen und Tridecodiulosen
- Synthese benzylich geschützter Decodiulosen
- Alternative Schutzgruppen- und Synthesestrategien

Das gemeinsame Ziel der einzelnen Strategien war die Darstellung von *Pentalosa* oder *Pentalosa*-ähnlichen Verbindungen. Hierzu wurden Untersuchungen zur Synthese von asymmetrischen und symmetrischen Diulosen durchgeführt.

### 4.1 Versuche zur Synthese von Undecodiulosen und Tridecodiulosen

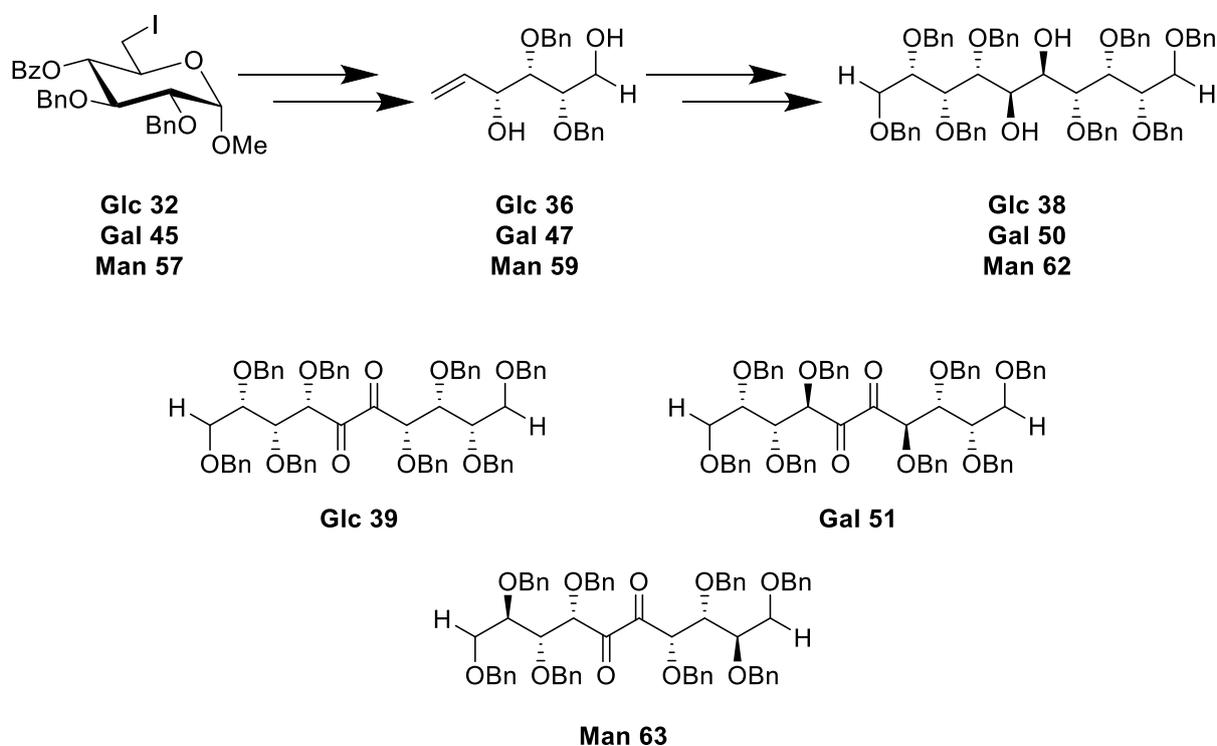
Es konnten mehrere asymmetrische Alkine erfolgreich synthetisiert werden. Erste Versuche zur Kettenverlängerung mit teilweise ungeschützten Kohlenhydraten verliefen ohne Erfolg. Als Alternative wurde mit literaturbekannten Zwischenstufen ein offenkettiger Aldehyd **18** synthetisiert und erfolgreich mit dem Ohira-Bestmann-Reagenz zum Alkin **19** verlängert. Dieses Alkin wurde mit dem entsprechenden Aldehyd in einer Lithiierung zu Verbindung **22** umgesetzt. Das Diastereomergemisch von **22** konnte nicht getrennt werden und Versuche einer stereoselektiven Reaktionsführung blieben ohne Erfolg, es konnte nur ein Produktgemisch erhalten werden. Bei den anschließenden Oxidationsversuchen der asymmetrischen Alkine konnte lediglich das Edukt reisoliert werden.



Schema 60: Syntheseveruche zur Darstellung asymmetrischer Diulosen. R = Kohlenhydrat

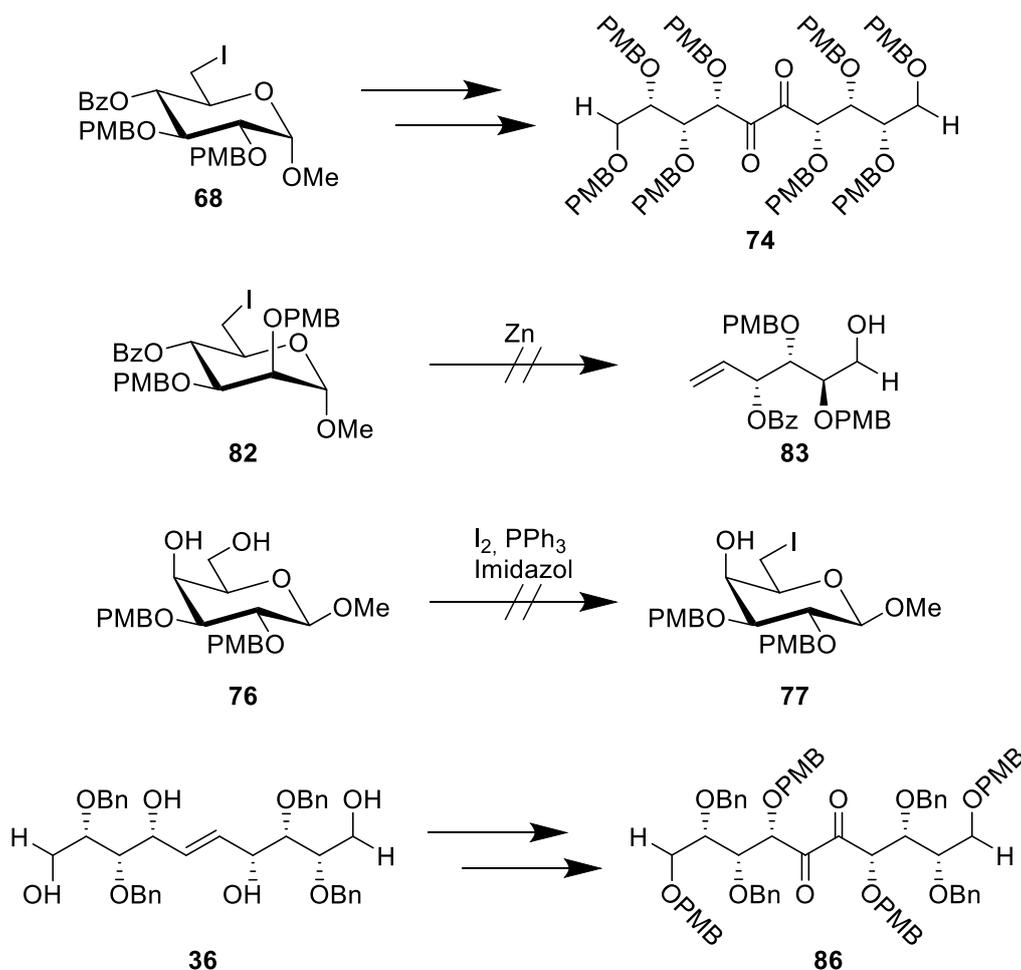
## 4.2 Synthese benzylich-geschützter Decodiulosen

Ausgehend von Methyl-D-Glucopyranosid, Methyl-D-Galactopyranosid und Methyl-D-Mannopyranosid, konnten nach mehreren literaturbekannten Schritten die geschützten 6-Iodderivate **32**, **45** und **57** isoliert werden. Dies wurden mittels einer Zink-induzierten Eliminierung in offenkettige L-Zucker überführt und anschließend mittels Grubbs-Katalysatoren dimerisiert. Nach Dihydroxylierung und Oxidation unter Swern-Bedingungen konnten erfolgreich drei verschiedene geschützte Decodiulosen **39**, **51** und **63** isoliert werden. Bei den anschließenden Entschützungsversuche, um zu den entsprechenden ungeschützten Verbindungen zu gelangen, konnte keine Entschützung detektiert, sondern nur das Edukt reisoliert werden.



Schema 61: Ausgewählte Syntheseschritte dreier Decodiulosen.

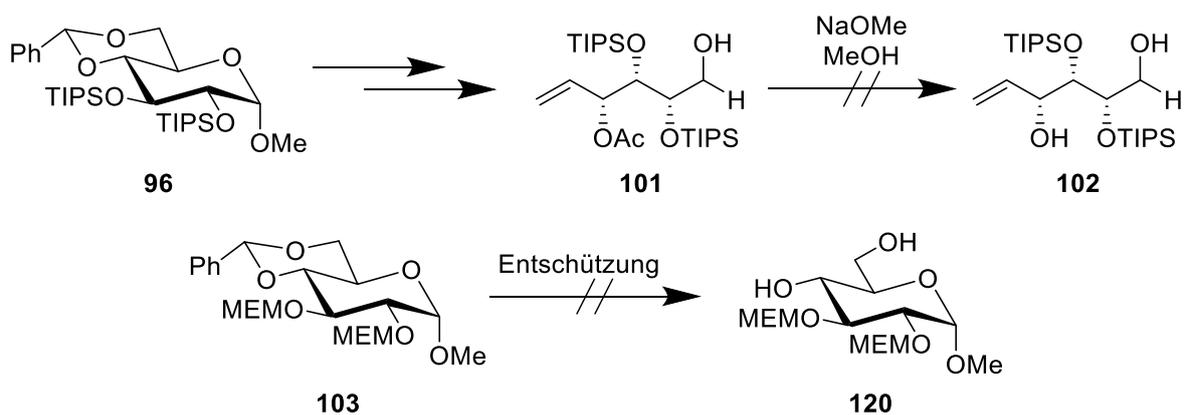
Als leichter entfernbare Alternative wurde eine *para*-Methoxybenzyl-Gruppe als Schutzgruppe verwendet. Für Glucose konnte eine geschützte Decodiulose isoliert werden, für Galactose und Mannose jedoch konnten keine Diulosen synthetisiert werden. Verschiedene Versuche zur Entschützung der PMB-geschützten Decodiulose blieben ohne Erfolg, es konnte nur ein untrennbares Gemisch aus teilentschützten Zwischenprodukten erhalten werden. Um dieses Problem zu umgehen, wurde ein gemischt-geschütztes Derivat synthetisiert, welches sich leichter entschützen lassen sollte. Auch nach mehreren Versuchen konnte jedoch keine Entschützung detektiert werden, lediglich das Edukt wurde reisoliert.

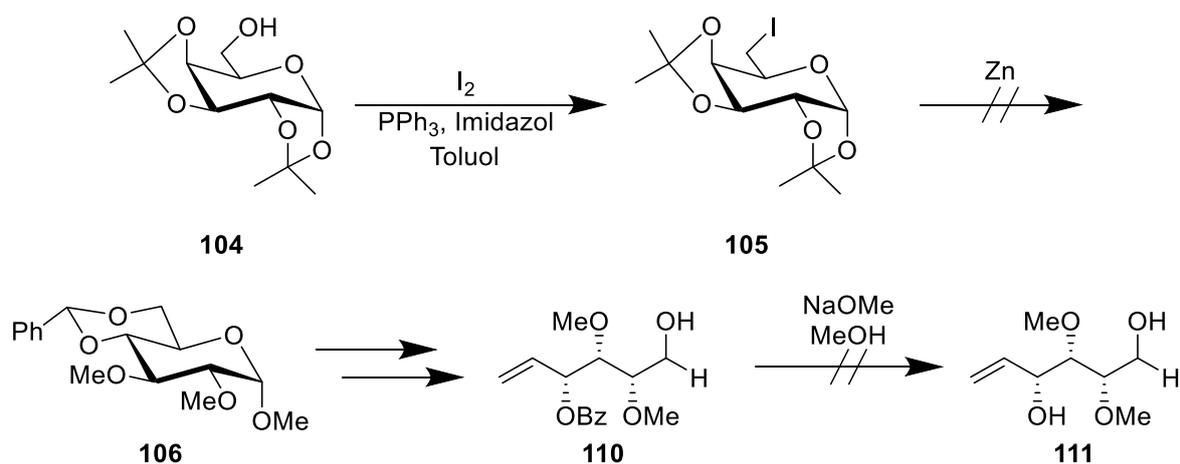


Schema 62: Synthese der PMB-Derivate.

### 4.3 Alternative Schutzgruppen- und Synthesestrategien

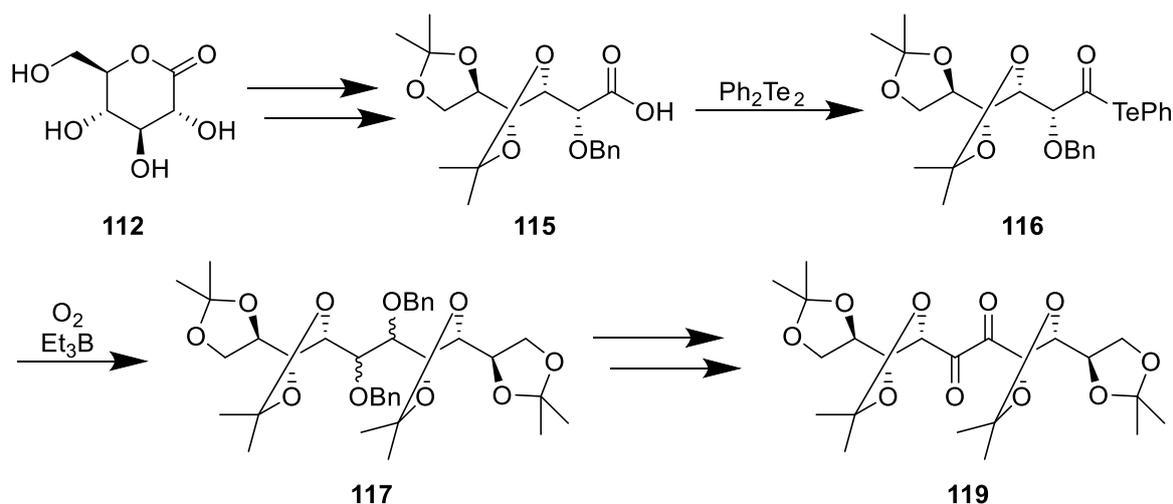
Aufbauend auf der Synthesestrategie für die benzylichen Diulosen, wurden alternative Schutzgruppen getestet. Neben TIPS-, MEM- und Isopropyliden-Schutzgruppen, wurde zusätzlich eine Schützung als Methylether durchgeführt. Es konnten keine Diulosen synthetisiert werden, da bei allen Schutzgruppen im Verlauf der Synthese unerwünschte Nebenreaktionen und Zersetzung die erfolgreiche Synthese verhinderten.





Schema 63: Übersicht der verwendeten Schutzgruppen.

Da mit den getesteten Schutzgruppen keine Diulose erfolgreich synthetisiert werden konnte, wurde an dieser Stelle auf weitere Schutzgruppentests verzichtet und eine neue Syntheseroute entwickelt.



Schema 64: Synthese einer Decodiulose ausgehen von D-Gluconolacton **112**.

Hierbei wurde aus D-Gluconolacton **112** eine geschützte, offenkettige Carbonsäure synthetisiert und in das korrespondierende Carbonsäuretellurid **116** überführt. Das Derivat **116** lässt sich mittels radikalischer Decarboxylierung dimerisieren. Nach Benzylentschutzung des Diols und Oxidation wird die literaturbekannte Decodiulose **119** erhalten.

## 5 Experimenteller Teil

Alle Arbeiten mit luft- oder feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurden, wenn nicht anders angegeben, mit Schlenk-Technik unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Kommerziell erhältliche Chemikalien wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet. Die verwendeten technischen Lösungsmittel wurden vor ihrer Benutzung destilliert oder, falls erforderlich, nach Standardvorschriften absolviert. Die Ausbeuten beziehen sich auf die tatsächlich isolierten Ausbeuten nach präparativer Säulenchromatographie, Umkristallisation oder Destillation.

**Säulenchromatographie:** Für die präparative Säulenchromatographie wurden Glassäulen mit verschiedener Länge und Durchmesser verwendet. Präparative Flashchromatographie erfolgte mit entsprechenden Kunststoffsäulen an HD 2-400 Pumpen der Firma Besta mit angeschlossenen Dynamax Absorptions Detektor der Firma Rainin. Das verwendete Kieselgel wurde von der Firma Macherey & Nagel bezogen und hatte eine Korngröße von 0.032 - 0.063 nm. Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor ihrer Benutzung destilliert, die jeweiligen Laufmittelgemische sind den entsprechenden Arbeitsvorschriften zu entnehmen.

**Dünnschichtchromatographie:** Zur Reaktionskontrolle wurden Polygram Sil G/UV<sub>254</sub> Fertigplatten der Firma Macherey & Nagel verwendet. Detektion erfolgte mit ethanolischer Schwefelsäurelösung (5%), alkalischer Kaliumpermanganatlösung und Fluoreszenzlösung bei 254 nm.

**Massenspektrometrie:** ESI-Massenspektren wurden mit einem Bruker Daltonics ESQUIRE 3000 Plus Massenspektrometer aufgenommen. Hochaufgelöste Massenspektren wurden mittels ESI-TOF-Methode an einem Bruker Daltonics maxis 4G gemessen.

**Gaschromatographie:** Für die Messungen wurde ein Agilent GC 8890 Gaschromatograph verwendet. Die Detektion erfolgte mittels einem angeschlossenen Agilent MSD 5977B Massenspektrometer. Als Trägergas wurde Helium verwendet.

**Elementaranalyse:** Elementaranalysen wurden auf einem Euro EA 3000 Gerät der Firma HEKAtech GmbH durchgeführt.

**Polarimetrie:** Die Bestimmung des spezifischen Drehwerts erfolgte an einem Perkin-Elmer Polarimeter Modell 341. Die Messungen erfolgten bei 25 °C in einer 10 cm langen Glasküvette bei 589 nm.

**NMR- Spektroskopie:** NMR-Proben wurden an einem Bruker Avance 400 mit einem 5 mm ATM Probenkopf bei 400 MHz (<sup>1</sup>H) beziehungsweise 100 MHz (<sup>13</sup>C) vermessen. <sup>13</sup>C-Spektren wurden breitbandenkoppelt aufgenommen. Die chemische Verschiebung  $\delta$  wird in ppm angegeben, die Kopplungskonstanten in Hz. Die Spektren wurden auf das Restprotonensignal des deuterierten Lösungsmittels referenziert. Signalzuordnung erfolgte mittels aufgenommener DEPT- und 2D-Spektren (H,H-COSY, HSQC, HMBC).

## 5.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften

### AAV 1: Einführung der Benzylgruppe/*para*-Methoxybenzylgruppe

Eine Lösung der jeweiligen Verbindung (1.0 eq) in DMF (0.6 M) wird mit dem Benzylhalogenid (1.5 eq pro freier Hydroxylgruppe) bei 0 °C versetzt. Zur Reaktionslösung wird Natriumhydrid (1.5 eq pro freier Hydroxylgruppe, 60 % Dispersion in Mineralöl) portionsweise zugegeben. Nach vollendeter Zugabe wird das Kühlbad entfernt und die Reaktion für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Überschüssiges Natriumhydrid wird mit MeOH gequencht und das Lösemittel am Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in H<sub>2</sub>O und DCM (1:1) aufgenommen. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase noch dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie aufgereinigt.

### AAV 2: Entfernen der Benzyliden Schutzgruppe

Die entsprechende Verbindung (1.0 eq) wird in MeOH (0.5 M) gelöst und mit Iod (0.25 eq) bei 90 °C für 4–8 h gerührt. Sobald die Reaktionskontrolle mittels DC das Ende der Reaktion anzeigt, lässt man die Reaktionsmischung abkühlen und quencht mit ges. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung bis die gelbe Lösung farblos wird. MeOH wird am Vakuum entfernt und die verbleibende wässrige Lösung wird dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt.

**AAV 3: Appel-Reaktion**

Zu einer Lösung aus  $\text{PPh}_3$  (1.5 eq), Imidazol (3.0 eq) und dem 5,6-OH-freien Zucker (1.0 eq, 0.25 M in THF oder Toluol) wird über 1 h Iod (1.5 eq, 0.3 M in THF oder Toluol) zugetropft. Die Reaktionsmischung wird bei 50 °C für eine 1 h gerührt. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle) wird mit ges.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung gequenchet und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Der wässrige Rückstand wird dreimal mit DCM extrahiert und die vereinigte organische Phase über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung kann das Produkt isoliert werden.

**AAV 4: Benzoylierung**

Das Substrat (1.0 eq) wird in Pyridin (0.5 M) gelöst, auf 0 °C gekühlt und langsam mit Benzoylchlorid (2.5 eq) versetzt. Man entfernt das Eisbad und lässt die Reaktion auftauen. Nach 18 h bei Raumtemperatur ist die Reaktion beendet. Das Reaktionsgemisch wird auf Eis gegeben und dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 6 M HCl und danach mit ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung neutralisiert, sowie über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt.

**AAV 5: Zink induzierte Eliminierung und Reduktion mit  $\text{NaBH}_4$** 

Das jeweilige Zuckerderivat (1.0 eq) wird mit frisch gemörsertem Zink-Staub (20 eq) in einer Mischung aus THF und  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst (4:1, 0.04 M). Die Suspension wird bei 90 °C für 3 h erhitzt bis die Reaktion beendet ist (DC-Kontrolle). Anschließend lässt man auf Raumtemperatur abkühlen und filtriert über Celite ab. Der gelbbraune Rückstand wird mit MeOH resuspendiert und mit  $\text{NaBH}_4$  (3.0 eq) reduziert. Nach 30 min bei Raumtemperatur ist die Reaktion beendet und wird mit Essigsäure gequenchet. Das Lösungsmittel wird am Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt.

**AAV 6: Entfernen der Benzoylgruppe nach Zemplén**

Das Enitol (1.0 eq) wird in MeOH (0.2 M) gelöst und katalytisch mit NaOMe versetzt bis pH 14 erreicht ist. Nach 8 h bei Raumtemperatur wurde die basische Reaktion mit Dowex  $\text{H}^+$  Ionentauscher neutralisiert und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Vakuum und säulenchromatographischer Aufreinigung, konnte das Produkt isoliert werden.

### AAV 7: Grubbs-Metathese

Das jeweilige Substrat (1.0 eq) wird mit dem Katalysator (0.1 eq) in Toluol (0.2 M) gelöst und unter Stickstoff-Gegenstrom gerührt. Nach 2 d bei Raumtemperatur ist die Reaktion beendet (DC-Kontrolle) und das Toluol wird am Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt.

### AAV 8: Dihydroxylierung

Das entsprechende Dimer (1.0 eq) wird in einer Mischung aus H<sub>2</sub>O, *t*BuOH und THF (1:1:5, 0.03 M) gelöst und mit OsO<sub>4</sub> (0.1 eq, 2 % in H<sub>2</sub>O) versetzt. Nach Zugabe von NMO (3.0 eq) wird die Reaktion für 7 d bei 40 °C gerührt. Nach Beendigung der Reaktion erfolgt quenchen mit ges. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung. Das Gemisch wird dreimal mit DCM extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Produkt kann nach säulenchromatographischer Aufreinigung isoliert werden.

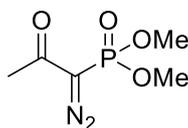
### AAV 9: Swern Oxidation, modifiziert nach Albright und Goldmann

Das jeweilige Diol (1.0 eq) wird in DMSO (0.2 M) und Ac<sub>2</sub>O (30 eq.) gelöst. Nach 18 h wird die nun gelbe Lösung zum Quenchen auf Eis gegeben. Die wässrige Phase wird fünfmal mit DCM extrahiert und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Vakuum entfernt und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt.

## 5.2 Synthese und Charakterisierung der Verbindungen

### 5.2.1 Synthese der Verbindungen aus Kapitel 1

#### Ohira-Bestmann Reagenz (3)



Synthese erfolgte analog zur Literatur.<sup>[62]</sup>

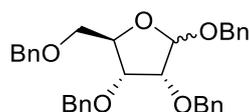
5.00 g (30.0 mmol) 2-Oxopropylphosphonsäuredimethylester werden in einer Mischung aus 27 mL THF und 120 mL Toluol auf 0 °C gekühlt. 1.32 g (33.0 mmol, 60 % in Mineralöl) Natriumhydrid werden über 10 min zugegeben. Die Reaktion wird für 1 h bei 0 °C weiter gerührt und anschließend über 20 min mit 7.93 g (33.0 mmol) 4-Acetamidobenzolsulfonylazid versetzt. Das Kältebad wird entfernt und die Reaktion für weitere

18 h bei Raumtemperatur gerührt. Die zähflüssige Suspension wird mit 100 mL PE verdünnt, über Celite abfiltriert und der Filterkuchen noch dreimal mit 100 mL Toluol und dreimal mit 150 mL EtOAc nachgewaschen. Das Lösungsmittel wird am Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (PE:EA 1:3) aufgereinigt. Das Produkt **3** wird als gelbes Öl isoliert. Ausbeute: 5.32 g, 27.7 mmol, 92 %.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 3.84 (d,  $J$  = 12.0 Hz, 6H), 2.25 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

Spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[133]</sup>

### 1,2,3,4-Tetra-*O*-benzyl-D-ribose (**5**)



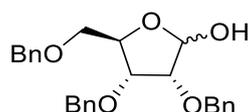
Synthese erfolgte analog zur Literatur.<sup>[134]</sup>

Gemäß AAV 1 wurden 10.0 g (66.6 mmol) D-Ribose in 200 mL DMF mit 43.8 mL (366 mmol) BnBr, 13.1 g (326 mmol) NaH und 422 mg (2.66 mmol) KI gerührt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (PE:EA 8:1) konnte das Produkt **5** als farbloser, amorpher Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 26.2 g, 51.5 mmol, 78 %.

HRMS (ESI-TOF)  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : berechnet für  $\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{O}_5$ : 533.22984, gemessen: 533.2308.

### 2,3,4-Tri-*O*-benzyl-D-ribose (**6**)

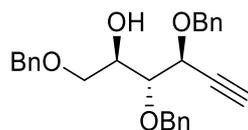


Synthese erfolgte analog zur Literatur.<sup>[134]</sup>

15.6 g (30.6 mmol) der benzylierten Ribose **5** werden in 200 mL AcOH gelöst. Anschließend werden 30.6 mL 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  langsam zugetropft und die Reaktionslösung für 5 h auf 80 °C erhitzt. Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen und tropft 100 mL 1 M NaOH-Lösung zu. Die Phasen werden getrennt, AcOH am Vakuum entfernt und der Rückstand mit NaOH-Lösung auf pH 4 eingestellt. Man extrahiert die wässrige Phase dreimal mit 200 mL EtOAc und wäscht die vereinigten organischen Phasen dreimal mit 100 mL ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung. Nach Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und säulenchromatographischer Aufreinigung (PE:EA 2:1) wird das Produkt **6** als farbloses Öl isoliert.

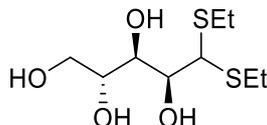
Ausbeute: 8.91 g, 21.2 mmol, 69 %.

HRMS (ESI-TOF)  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : berechnet für  $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{O}_5$ : 443.18289, gemessen: 443.18317.

**1,2-Didesoxy-3,4,6-tri-*O*-benzyl-D-ribo-hex-1-ynit (7)**

100 mg (0.24 mmol) 1-OH freier Ribose **6** werden mit 66.3 mg (0.48 mmol)  $K_2CO_3$  in 10 mL MeOH gelöst und auf 0 °C gekühlt. Über 10 min werden nun 0.10 mL (0.48 mmol) des Ohira-Bestmann-Reagenz **3** zugetropft. Man entfernt das Kältebad und rührt für 18 h bei Raumtemperatur bis die Reaktion mit 50 mL ges.  $NH_4Cl$ -Lösung gequencht wird. Die wässrige Phase wird abgetrennt, viermal mit 40 mL  $CHCl_3$  extrahiert und die organischen Phasen vereint. Nach Waschen mit 40 mL ges.  $NaCl$ -Lösung wird über  $Na_2SO_4$  getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Aufgrund der geringen Ausbeute (<1 %), konnte das entstandene Rohprodukt nicht an Kieselgel aufgereinigt werden. Jedoch konnte die Bildung des Ynitolis **7** per Feinmasse nachgewiesen werden.

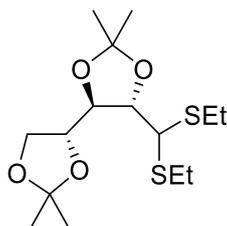
HRMS (ESI-TOF)  $m/z$   $[M+Na]^+$ : berechnet für  $C_{27}H_{28}O_4$ : 439.18798, gemessen: 439.18762.

**D-Arabinose-diethyl-dithioacetal (9)**

Synthese erfolgte analog zur Literatur.<sup>[135]</sup>

23.6 G (157 mmol) D-Arabinose werden in 240 mL 6 M HCl gelöst und 23.6 mL (318 mmol) EtSH über 25 min zugegeben. Man lässt die Reaktion für 90 min bei Raumtemperatur rühren und kühlt dann auf -20 °C ab. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen. Das Produkt **9** wird als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten und ohne Analytik weiter umgesetzt.

Ausbeute: 16.2 g, 63.3 mmol, 40 %.

**(2,3:4,5)-Di-*O*-isopropyliden-D-arabinose-diethyl-dithioacetal (10)**

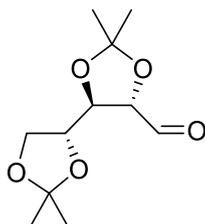
Synthese erfolgte analog zur Literatur.<sup>[136]</sup>

In 125 mL Aceton werden bei 0 °C 10.2 g (39.8 mmol) der geschützten Arabinose **9** gelöst und mit 1.5 mL konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt. Man entfernt das Kältebad und rührt die Reaktionsmischung für weitere 18 h bei Raumtemperatur. Die Reaktion wird mit Ca(OH)<sub>2</sub> neutralisiert. Die Suspension wird anschließend für 90 min gerührt, überschüssiger Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Das Produkt **10** wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (PE:EA 2:1) als gelbliches Öl erhalten.

Ausbeute: 9.09 g, 27.0 mmol, 68 %.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) [ppm] = 4.29 (dd, *J* = 7.32 Hz, *J* = 2.68 Hz, 1H, H-2), 4.17–4.05 (m, 3H, H-5a, H-4, H-3), 4.04 (d, *J* = 2.7 Hz, 1H, H-1), 3.99–3.94 (m, 1H, H-5b), 2.79–2.67 (m, 4H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.45, 1.41, 1.37, 1.33 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-isopropyliden), 1.27 (q, *J* = 7.72 Hz, 6H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) [ppm] = 110.4, 109.8 (quart. C), 84.5 (C-2), 79.2 (C-4), 77.3 (C-3), 67.9 (C-5), 52.5 (C-1), 27.4, 27.2, 26.8, 25.4 (CH<sub>3</sub>-isopropyliden), 25.4, 25.1 (SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.6, 14.5 (SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

Spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[136]</sup>

**(2,3:4,5)-Di-*O*-isopropyliden-D-arabinose (11)**

Synthese erfolgte analog zur Literatur.<sup>[137]</sup>

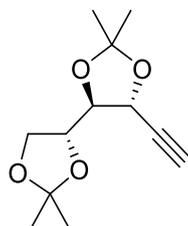
1.51 g (4.50 mmol) des Arabinose-Derivats **10** wird in 60 mL einer Mischung aus Aceton und H<sub>2</sub>O (9:1) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Im Verlauf von 10 min werden 2.02 g (11.4 mmol) NBS zugegeben. Nach 40 min zeigt die DC-Kontrolle (PE:EA 2:1) vollständigen Umsatz und die Reaktion wird mit 4 g NaHCO<sub>3</sub> und 4 g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gequencht. Die Suspension wird für 1 h bei 0 °C gerührt und anschließend das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 250 mL CHCl<sub>3</sub> aufgenommen und dreimal mit 200 mL H<sub>2</sub>O sowie zweimal mit 200 mL ges.

NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Das Produkt **11** wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (PE:EA 2:1) als gelbliches Öl erhalten.

Ausbeute: 702 mg, 3.05 mmol, 68 %.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 9.76 (d,  $J = 1.0$  Hz, 1H, H-1), 4.41 (dd,  $J = 6.1$  Hz,  $J = 0.9$  Hz, 1H, H-2), 4.11–4.19 (m, 2H, H-5a, H-5b), 4.05–4.10 (m, 1H, H-3), 3.95–4.01 (m, 1H, H-4), 1.46–1.49 (m, 3H,  $\text{CH}_3$ -isopropyliden), 1.42, 1.38, 1.35 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ -isopropyliden).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 199.9 (C-1), 111.8, 110.0 (quart. C), 83.2 (C-2), 77.7 (C-3), 76.4 (C-4), 67.0 (C-5), 27.0, 26.7, 26.2, 25.1 ( $\text{CH}_3$ -isopropyliden).

### 1,2-Didesoxy-(3,4:5,6)-di-*O*-isopropyliden-*D*-arabino-hex-1-inal (12)

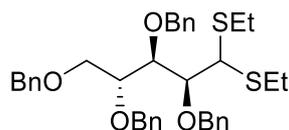


784 mg (3.41 mmol) des Aldehyds **11** werden in 40 mL MeOH gelöst und mit 941 mg (6.81 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  suspendiert. Das Gemisch wird auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt und 800  $\mu\text{L}$  (4.23 mmol) Ohira-Bestmann-Reagenz **3** über 40 min zugegeben. Die Reaktion wird für weitere 3 h bei Raumtemperatur gerührt bis die DC-Kontrolle (PE:EA 2:1) vollständigen Umsatz zeigt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Vakuum entfernt und der Rückstand in einer Mischung aus EtOAc und  $\text{H}_2\text{O}$  (60 mL 1:1) aufgenommen. Die wässrige Phase wird zweimal mit 20 mL EtOAc extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit 70 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (PE:EA 5:1) aufgereinigt. Das Produkt **12** wird als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 579 mg, 2.56 mmol, 75 %.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 4.61–4.64 (m, 1H, H-3), 4.06–4.11 (m, 3H, H-4, H-5, H-6a), 3.94–3.98 (m, 1H, H-6b), 2.54 (d,  $J = 2.1$  Hz, 1H, H-1), 1.49, 1.44, 1.40, 1.34 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ -isopropyliden).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 111.3, 110.1 (quart. C), 82.3 (C-4), 77.4 (C-2), 76.3 (C-5), 74.6 (C-1), 68.2 (C-3), 66.9 (C-6), 27.1, 26.8, 26.2, 25.3, 1.1 ( $\text{CH}_3$ -isopropyliden).

Spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[138]</sup>

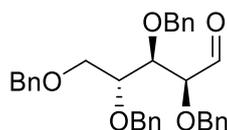
**2,3,4,5-Tetra-*O*-benzyl-D-arabinose-diethyl-dithioacetal (13)**

Nach AAV 1 werden 4.0 g (20.0 mmol) thiogeschützter Arabinose **9** mit 14.3 mL (119.8 mmol) BnBr und 4.8 g (119.8 mmol) NaH in 100 mL DMF umgesetzt. Das Produkt **13** wird nach Säulenchromatographie (PE:EA 10:1) als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 7.74 g, 12.5 mmol, 63%.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 7.27–7.39 (m, 20H, H-aromat.), 4.78–4.85 (m, 1H, CH<sub>2</sub>-Ar), 4.64–4.76 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-Ar), 4.53–4.59 (m, 3H, CH<sub>2</sub>-Ar), 4.50 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-Ar), 4.25 (dd, *J* = 5.7 Hz, *J* = 5.0 Hz, 1H, H-3), 3.98–4.01 (m, 1H, H-1), 3.92–3.96 (m, 1H, H-2), 3.78–3.88 (m, 2H, H-4, H-5a), 3.67 (dd, *J* = 9.8 Hz, *J* = 4.5 Hz, 1H, H-5b), 2.63–2.73 (m, 2H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.52 (qd, *J* = 7.4 Hz, *J* = 3.5 Hz, 2H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.18 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.14 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 139.0, 139.0, 138.7, 138.4, 138.4 (quart. C), 128.6, 128.5, 128.4, 128.3, 128.3, 128.1, 127.9, 127.9, 127.8, 127.8, 127.8, 127.6, 127.5, 127.4 (C-aromat.), 83.2 (C-2), 80.6 (C-3), 79.1 (C-4), 75.4, 75.0, 73.6, 71.9 (CH<sub>2</sub>-Ar), 69.5 (C-5), 54.2 (C-1), 25.4, 25.3 (SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.6, 14.6 (SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

Spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[139]</sup>

**2,3,4,5-Tetra-*O*-benzyl-D-arabinose (14)**

505 mg (0.82 mmol) benzylierter Arabinose **13** werden in 15 mL einer 9:1 Mischung aus Aceton und H<sub>2</sub>O gelöst und auf 0 °C gekühlt. Es erfolgt portionsweise Zugabe von 362 mg (2.03 mmol) NBS über 10 min. Nach 45 min bei 0 °C zeigt die DC-Reaktionskontrolle (PE:EA 4:1) das Ende der Reaktion. Zum Reaktionsgemisch werden 800 mg Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sowie 800 mg NaHCO<sub>3</sub> gegeben und die Suspension für weitere 10 min gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand in 50 mL CHCl<sub>3</sub> aufgenommen. Die organische Phase wird jeweils dreimal mit 50 mL H<sub>2</sub>O und ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknung über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Das Produkt **14** wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (PE:EA 5:1) als farbloses Öl erhalten.

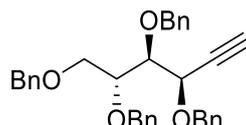
Ausbeute: 333 mg, 0.65 mmol, 79%.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 9.60 (d, *J* = 1.4 Hz, 1H, H-1), 7.32–7.26 (m, 18H, H-arom.), 7.21–7.19 (m, 2H, H-arom.), 4.67 (m, 1H, CH<sub>2</sub>-Ar), 4.61 (m, 1H, CH<sub>2</sub>-Ar), 4.53–4.48 (m,

5H, CH<sub>2</sub>-Ar), 4.35 (1H, CH<sub>2</sub>-Ar), 4.14–4.09 (m, 2H, H-2, H-3), 3.84–3.78 (m, 2H, H-4, H-5a), 3.67 (t,  $J = 3.9$  Hz,  $J = 10.5$  Hz, 1H, H-5b). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 202.3 (C-1), 138.2, 137.7, 137.4 (quart. C), 128.7, 128.6, 128.6, 127.5 (C-aromat.), 84.2 (C-2), 78.4 (C-3), 77.5 (C-4), 74.2, 73.5, 73.4, 72.1 (CH<sub>2</sub>-Ar), 68.3 (C-5).

Spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[139]</sup>

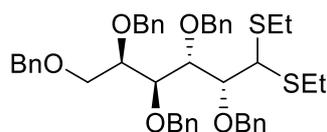
### 1,2-Didesoxy-3,4,5,6-tetra-*O*-benzyl-*D*-arabino-hex-1-inal (15)



449 mg (0.88 mmol) des frisch entschützten Aldehyds **14** werden in 14 mL MeOH gelöst und auf 0 °C gekühlt. Es werden 248 mg (1.80 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zugegeben und anschließend das Ohira-Bestmann-Reagenz **3** (200 µL, 1.32 mmol) über 30 min langsam zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe entfernt man das Kältebad und lässt die Reaktion für weitere 3 h bei Raumtemperatur rühren bis die DC-Kontrolle (PE:EA 4:1) vollständigen Umsatz anzeigt. Das Lösungsmittel wird am Vakuum entfernt und der Rückstand in 50 mL EtOAc sowie H<sub>2</sub>O (1:1) aufgenommen. Die wässrige Phase wird abgetrennt und noch zweimal mit 25 mL EtOAc extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit 65 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Nach Aufreinigung an Kieselgel erhält man das Produkt **15** als farbloses Öl.

Ausbeute: 362 mg, 0.71 mmol, 81 %.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 7.34–7.13 (m, 22H, H-aromat.), 4.90 (d,  $J = 11.2$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub>-Ar), 4.82 (d,  $J = 11.7$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub>-Ar), 4.67 (d,  $J = 11.2$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub>-Ar), 4.57–4.40 (m, 5H, CH<sub>2</sub>-Ar, H-3), 4.34 (d,  $J = 11.4$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub>-Ar), 3.92–3.85 (m, 2H, H-4, H-5), 3.77–3.71 (m, 1H, H-6a), 3.65–3.59 (m, 1H, H-6b), 2.46 (d,  $J = 2.2$  Hz, 1H, H-1). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 138.6, 138.5, 137.8 (quart. C), 128.5, 128.4, 128.3, 127.9, 127.8, 127.7, 127.6 (C-aromat.), 81.3 (C-1), 80.6 (C-3), 77.8 (C-5), 75.9 (C-2), 75.1, 73.4, 72.4, 71.0 (CH<sub>2</sub>-Ar), 69.3 (C-6), 68.5 (C-3). HRMS (ESI-TOF)  $m/z$  [M+Na]<sup>+</sup>: berechnet für C<sub>34</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub>: 529.23493, gemessen: 529.23507. Anal. berechnet für: C<sub>34</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub>: C 80.60, H 6.76, gemessen: C 80.52, H 6.85.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -15.3^\circ$  (CHCl<sub>3</sub>, c=1.0).

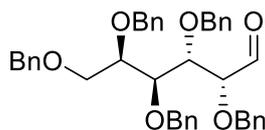
**2,3,4,5-Penta-O-benzyl-D-galactose-diethyl-dithioacetal (17)**

10.0 g (35.0 mmol) thiogeschützte Galactose **16** werden nach AAV 1 mit 30.0 mL (253 mmol) BnBr und 14.0 g (351 mmol) NaH in 200 mL DMF umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung wird das Produkt **17** als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 20.0 g, 27.1 mmol, 78 %.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 7.41–7.22 (m, 28H, H-aromat.), 4.80 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-Ar), 4.77 (d, *J* = 11.9 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>-Ar), 4.74–4.67 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-Ar), 4.63 (d, *J* = 12.0 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>-Ar), 4.51 (d, *J* = 11.9 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>-Ar), 4.45 (d, *J* = 11.9 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>-Ar), 4.31 (dd, *J* = 6.5 Hz, *J* = 4.4 Hz, 1H, H-3), 4.09–4.01 (m, 2H, H-1, H-2), 3.98–3.92 (m, 1H, H-5), 3.88 (dd, *J* = 4.4 Hz, 1H, H-4), 3.84–3.76 (m, 2H, H-6a, H-6b), 2.69 (q, *J* = 7.5 Hz, 2H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.46 (qd, *J* = 7.5 Hz, *J* = 1.2 Hz, 2H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.18 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.10 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 139.1, 138.8, 138.6, 138.4 (quart. C), 128.7, 128.7, 128.6, 128.0, 127.1 (C-aromat.), 83.6 (C-2), 81.6 (C-3), 79.5 (C-4), 79.0 (C-5), 75.3, 74.9, 73.4, 73.3, 73.2 (CH<sub>2</sub>-Ar), 71.0 (C-6), 54.6 (C-1), 25.3, 25.0 (SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.6, 14.5 (SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

Spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[136]</sup>

**2,3,4,5-Penta-O-benzyl-D-galactose (18)**

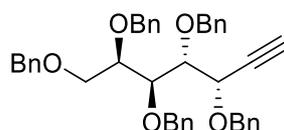
500 mg (0.68 mmol) benzylierter Galactose **17** werden in 10 mL einer Mischung aus Aceton und H<sub>2</sub>O (9:1) gelöst. Anschließend erfolgt die Zugabe von 302 mg (1.69 mmol) NBS bei 0 °C. Nach 30 min zeigt die Reaktionskontrolle (PE:EA 4:1) vollständigen Umsatz an und die Reaktion wird mit jeweils 1 g NaHCO<sub>3</sub> und Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gequenchet. Das Lösungsmittel wird am Vakuum entfernt und der Rückstand in CHCl<sub>3</sub> sowie H<sub>2</sub>O (15 mL, 3:1) aufgenommen. Die wässrige Phase wird abgetrennt und dreimal mit 30 mL CHCl<sub>3</sub> extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden noch jeweils dreimal mit 20 mL H<sub>2</sub>O und ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknung über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt an Kieselgel aufgereinigt (PE:EA 4:1). Das Produkt **18** wird als farbloses Öl isoliert.

Ausbeute: 420 mg, 0.66 mmol, 97 %.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 9.68 (s, 1H, H-1), 7.18–7.32 (m, 25H, H-aromat.), 4.53–4.69 (m, 6H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 4.39–4.49 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 4.07–4.14 (m, 2H, H-2, H-3), 3.95–4.04 (m, 2H, H-4, H-5), 3.62 (t,  $J = 5.0$  Hz, 2H, H-6a, H-6b).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 201.9 (C-1), 138.8, 138.4, 138.2, 137.9, 137.4 (quart. C), 128.6, 128.5, 128.5, 128.4, 128.2, 128.1, 128.0, 127.9, 127.8, 127.8, 127.6 (C-aromat.), 83.7 (C-2), 79.4 (C-3), 79.2 (C-4), 78.2 (C-5), 74.6, 73.5, 73.2, 73.2, 73.1 ( $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 70.1 (C-6).

Spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[136]</sup>

### 1,2-Didesoxy-3,4,5,6,7-penta-*O*-benzyl-*D*-galacto-hept-1-init (**19**)

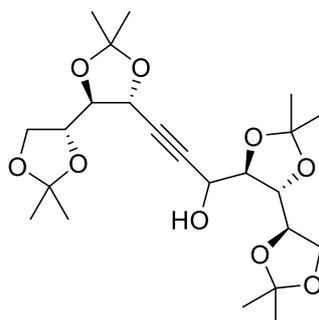


2.19 g (3.47 mmol) des Aldehyds **18** werden mit 965 mg (6.98 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in 100 mL MeOH gelöst und auf 0 °C gekühlt. Über 15 min wird nun das Ohira-Bestmann-Reagenz **3** (800  $\mu\text{L}$ , 5.29 mmol) zugegeben, man entfernt das Kältebad und lässt die Reaktion für weitere 18 h bei Raumtemperatur rühren. Nachdem die Reaktionskontrolle mittels DC vollständigen Umsatz zeigt (PE:EA 5:1), wird das Lösungsmittel am Vakuum entfernt und der Rückstand in 150 mL einer Mischung aus  $\text{Et}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  (2:1) resuspendiert. Die wässrige Phase wird abgetrennt und noch zweimal mit 50 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, mit jeweils 30 mL  $\text{H}_2\text{O}$  und ges. NaCl-Lösung gewaschen und anschließend über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (PE:EA 5:1) wird das Produkt **19** als farbloses Öl isoliert.

Ausbeute: 1.84 g, 2.94 mmol, 85 %.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 7.33–7.23 (m, 25H, H-aromat.), 5.00–5.07 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 4.94 (d,  $J = 11.6$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 4.39–4.76 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 4.01–4.11 (m, 3H, H-4, H-5, H-6), 3.61–3.75 (m, 2H, H-7a, H-7b), 2.55–2.60 (m, 1H, H-1).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 139.0, 138.8, 138.5, 138.4, 137.8 (quart. C), 128.4, 128.4, 128.3, 128.3, 128.0, 128.0, 127.9, 127.9, 127.8, 127.8, 127.6, 127.6, 127.5 (C-aromat.), 81.6 (C-1), 81.0 (C-4), 78.3 (C-5), 78.1 (C-6), 76.2 (C-2), 74.5, 74.0, 73.3, 72.9, 70.8 ( $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 70.6 (C-7), 68.6 (C-3).

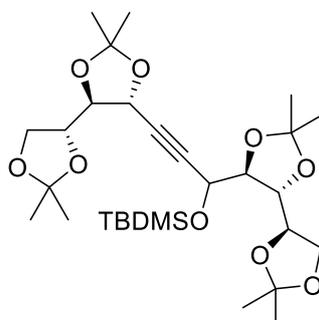
Spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[136]</sup>

**1,2:3,4:8,9:10,11-Tetra-*O*-isopropyliden-5,6-didesoxy-L-ribo-D-manno-6-in-undecit****1,2:3,4:8,9:10,11-Tetra-*O*-isopropyliden-5,6-didesoxy-L-ribo-D-gluco-6-in-undecit (20)**

640 mg (2.83 mmol) des Arabinoinits **12** werden in 7 mL abs. Et<sub>2</sub>O gelöst und auf –70 °C gekühlt. Über 10 min wird nun 1.20 mL (2.83 mmol) *n*BuLi zur Lösung zugegeben bevor die Reaktion für 1 h gerührt wird. Eine Lösung des Aldehyds **11** (326 mg, 1.42 mmol) in 2 mL Et<sub>2</sub>O wird über 10 min zugetropft und das Reaktionsgemisch bei –70 °C für weitere 3 h gerührt. Man entfernt das Kältebad und lässt die Reaktion auf Raumtemperatur auftauen. Nach 2 h wird die Reaktion nach erfolgreicher DC-Kontrolle (PE:EA 2:1) mit 20 mL ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung gequenchet und die wässrige Phase zweimal mit 50 mL Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit 50 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Das Produkt **20** verbleibt als farbloses Öl nach säulenchromatographischer Aufreinigung (PE:EA 3:1).

Ausbeute: 237 mg, 0.52 mmol, 37 %.

HRMS (ESI-TOF) *m/z* [M+Na]<sup>+</sup>: berechnet für C<sub>23</sub>H<sub>36</sub>O<sub>9</sub>: 479.22515, gemessen: 479.22560.

**1,2:3,4:8,9:10,11-Tetra-*O*-isopropyliden-7-*O*-(*tert*-butyldimethylsilyl)-5,6-dideoxy-L-ribo-D-manno-6-in-undecit****1,2:3,4:8,9:10,11-Tetra-*O*-isopropyliden-7-*O*-(*tert*-butyldimethylsilyl)-5,6-dideoxy-L-ribo-D-gluco-6-in-undecit (21)**

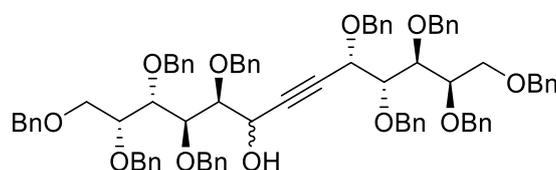
1.19 g (2.60 mmol) des gekuppelten Arabinosederivats **20** werden in 20 mL abs. DCM und 1.80 mL (15.6 mmol) Lutidin gelöst und auf 0 °C gekühlt. Über 15 min wird nun TBDMSOTf (1.20 mL, 5.20 mmol) zugetropft und für 1 h gerührt bevor das Kältebad entfernt wird. Nach

18 h bei Raumtemperatur wird die Reaktion mit 15 mL ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung gequenchet. Die wässrige Phase wird abgetrennt und dreimal mit 30 mL DCM extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (PE:EA 2:1) wird das Produkt **21** als farbloses Öl isoliert.

Ausbeute: 1.04 g, 1.82 mmol, 70 %.

HRMS (ESI-TOF)  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : berechnet für  $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}_9\text{Si}$ : 593.31163, gemessen: 593.31204.

**1,2,3,4,8,9,10,11,12,13-Deco-O-benzyl-6,7-didesoxy-D-glycero-D-galacto-L-gluco-hepto-6-in-tridecit** / **1,2,3,4,8,9,10,11,12,13-Deco-O-benzyl-6,7-didesoxy-D-glycero-D-galacto-L-manno-hepto-6-in-tridecit (22)**



Methode 1:  $n\text{BuLi}$

1.59 g (2.52 mmol) des Ynitol **19** werden in 2 mL abs. THF gelöst und auf  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Über einen Zeitraum von 10 min werden 1.05 mL (2.63 mmol, 2.5 M in Hexan)  $n\text{BuLi}$  langsam zutropft. Nach 30 min bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  wird das Kältebad entfernt und die Reaktion für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Man kühlt wieder auf  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  und gibt den Aldehyd **18** (802 mg, 1.28 mmol, gelöst in 800  $\mu\text{L}$  THF) über 15 min zu und rührt für weitere 90 min bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$ . Man lässt wiederum auf Raumtemperatur auftauen und rührt das Gemisch für eine 1 h. Nachdem die Reaktion beendet ist (PE:EA 5:1) quenchet man die Lösung mit 70 mL ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung und extrahiert die wässrige Phase dreimal mit 80 mL DCM. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 120 mL ges.  $\text{NaCl}$ -Lösung gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Das Produkt **22** kann nach säulenchromatographischer Aufreinigung (PE:EA 5:1) als farbloses Öl isoliert werden.

Ausbeute: 2.97 g, 2.37 mmol, 94 %.

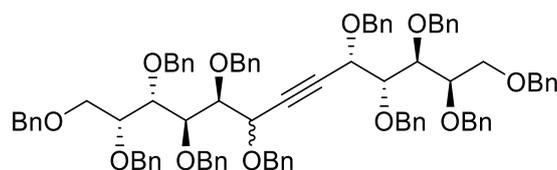
Methode 2: Rh-katalysiert

149 mg (0.24 mmol) des Ynitol **19** und 145 mg (0.24 mmol) Aldehyd **18** werden in 300  $\mu\text{L}$  abs. THF gelöst. Zur Reaktionsmischung werden 2.30 mg (4 mol-%)  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$  und 7.10 mg (10 mol-%) JohnPhos zugegeben. Nach 11 d bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt an Kieselgel aufgereinigt (PE:EA 5:1). Das Produkt **22** kann als farbloses Öl isoliert werden.

Ausbeute: 145 mg, 0.11 mmol, 50 %.

HRMS (ESI-TOF)  $m/z$   $[M+Na]^+$ : berechnet für  $C_{83}H_{84}O_{11}$ : 1279.59058, gemessen: 1279.58873.

**1,2,3,4,5,8,9,10,11,12,13-Undeco-*O*-benzyl-6,7-didesoxy-*D*-glycero-*D*-galacto-*L*-gluco-hepto-6-in-tridecit / 1,2,3,4,5,8,9,10,11,12,13-Undeco-*O*-benzyl-6,7-didesoxy-*D*-glycero-*D*-galacto-*L*-manno-hepto-6-in-tridecit (**23**)**



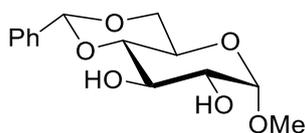
Nach AAV 1 werden 595 mg (0.47 mmol) des gekuppelten Produkts **22** in 5 mL DMF gelöst und 113  $\mu$ L (0.95 mmol) BnBr sowie 38.0 mg (0.95 mmol) NaH zugegeben. Nach Aufarbeitung und Aufreinigung an Kieselgel (PE:EA 7:1) kann das Produkt **23** als farbloses Öl isoliert werden.

Ausbeute: 420 mg, 0.31 mmol, 66 %.

HRMS (ESI-TOF)  $m/z$   $[M+Na]^+$ : berechnet für  $C_{90}H_{90}O_{11}$ : 1369.63753, gemessen: 1369.63579.

### 5.2.2 Synthese der Verbindungen aus Kapitel 2

#### Methyl-4,6-*O*-benzyliden- $\alpha$ -*D*-glucopyranosid (**27**)



Synthese erfolgt analog zur Literatur.<sup>[140]</sup>

10.0 g (51.4 mmol) Methyl- $\alpha$ -*D*-glucopyranosid **26** werden in 80 mL DMF gelöst und mit 8.50 mL (56.6 mmol) Benzaldehyddimethylacetal versetzt. Nach Zugabe von 200 mg *p*-TsOH wird die Reaktionsmischung in einem Rotationsverdampfer bei 60 °C für 1 h gerührt. Anschließend wird die Temperatur auf 80 °C erhöht und das Lösungsmittel entfernt. Man lässt den Rückstand auf Raumtemperatur abkühlen und suspendiert mit 100 mL 0.35 M  $NaHCO_3$ . Die Mischung wird auf 100 °C erhitzt bis sich eine feine Suspension bildet. Das Rohprodukt wird filtriert, mit  $H_2O$  gewaschen und aus Isopropanol kristallisiert. Man erhält das Produkt **27** als farbloser, kristalliner Feststoff.

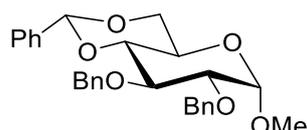
Ausbeute: 8.29 g, 29.4 mmol, 57 %.

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ): [ppm] = 7.47–7.52 (m, 2H, H-aromat.), 7.34–7.40 (m, 3H, H-aromat.), 5.54 (s, 1H, Benzyliden-H), 4.81 (d,  $J = 3.9$  Hz, 1H, H-1), 4.30 (dd,  $J = 9.7$ ,  $J = 4.4$

Hz, 1H, H-6a), 3.94 (dd,  $J = 9,3$  Hz, 1H, H-3), 3.72–3.85 (m, 2H, H-5, H-6b), 3.50 (dd,  $J = 9.2$  Hz, 1H, H-4), 3.47 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 129.4, 128.5, 126.4 (quart. C), 102.1 (Benzyliden-C), 99.9 (C-1), 81.1 (C-4), 73.1 (C-2), 72.0 (C-3), 69.1 (C-6), 62.5 (C-5), 55.8 (OCH<sub>3</sub>).

Spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[141]</sup>

### Methyl-2,3-di-*O*-benzyl-4,6-*O*-benzyliden- $\alpha$ -D-glucopyranosid (**28**)



Synthese erfolgt analog zur Literatur.<sup>[142]</sup>

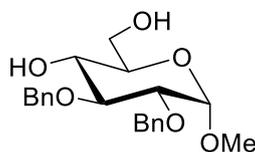
Nach AAV 1 werden 8.29 g (29.4 mmol) Benzylidenglucose **27** mit 10.5 mL (88.2 mmol) BnBr und 3.50 (88.2 mmol) NaH in 100 mL DMF umgesetzt. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographische Aufreinigung wird das Produkt **28** als farbloses Öl isoliert.

Ausbeute: 9.86 g, 21.3 mmol, 75 %.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 7.27–7.49 (m, 15H, H-aromat.), 5.55 (s, 1H, Benzyliden-H), 4.81–4.94 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-Ar), 4.60 (d,  $J = 3.7$  Hz, 1H, H-1), 4.27 (dd,  $J = 10.1$ ,  $J = 4.7$  Hz, 1H, H-6a), 4.05 (dd,  $J = 9.3$  Hz, 1H, H-3), 3.82 (dd,  $J = 9.8$ ,  $J = 4.71$  Hz, 1H, H-5), 3.67–3.74 (m, 1H, H-6b), 3.53–3.64 (m, 2H, H-2, H-4), 3.40 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 138.7, 138.1, 137.4 (quar. C.), 128.9, 128.4, 128.3, 128.2, 128.1, 128.0, 127.9, 127.6, 126.0 (C-aromat.), 101.3 (Benzyliden-C), 99.2 (C-1), 82.1 (C-4), 79.2 (C-2), 78.6 (C-3), 75.3, 73.8 (CH<sub>2</sub>-Ar), 69.1 (C-6), 62.3 (C-5), 55.3 (OCH<sub>3</sub>).

Spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[142]</sup>

### Methyl-2,3-di-*O*-benzyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid (**29**)



Synthese erfolgt analog zur Literatur.<sup>[143]</sup>

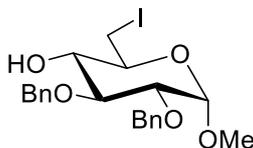
Nach AAV 2 werden 1.00 g (2.16 mmol) benzylgeschützter Glucose **28** mit 137 mg (540  $\mu$ mol) Iod in 30 mL MeOH umgesetzt. Nach erfolgreicher Reaktionskontrolle (PE:EA 4:1) wird das Produkt **29** als farbloser, amorpher Feststoff erhalten.

Ausbeute: 800 mg, 2.14 mmol, 99 %.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 7.27–7.40 (m, 10H, H-aromat.), 5.03 (d,  $J = 11.6$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 4.64–4.80 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 4.61 (d,  $J = 3.4$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ , H-1), 3.71–3.84 (m, 3H, H-6a, H-5, H-4), 3.60–3.65 (m, 1H, H-6b), 3.48–3.54 (m, 2H, H-2, H-3), 3.39 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 128.7, 128.5, 128.1, 128.0, 127.9 (C-aromat.), 98.2 (C-1), 81.3 (C-3), 79.8 (C-2), 75.4, 73.1 ( $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 70.6 (C-4), 70.5 (C-5), 62.6 (C-6), 55.3 ( $\text{OCH}_3$ ).

Spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[143]</sup>

### Methyl-2,3-di-*O*-benzyl-6-desoxy-6-iod- $\alpha$ -D-glucopyranosid (**31**)



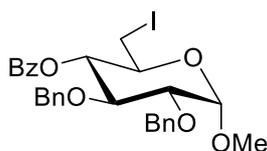
Synthese erfolgt analog zur Literatur.<sup>[143]</sup>

Nach AAV 3 werden 800 mg (2.14 mmol) 6-OH freier Glucose **29** in 30 mL Toluol mit 815 mg (3.21 mmol) Iod, 787 mg (2.99 mmol)  $\text{PPh}_3$  und 437 mg (6.42 mmol) Imidazol umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (PE:EA 6:1) wird das Produkt **31** als farbloser Feststoff isoliert.

Ausbeute: 460 mg, 0.95 mmol, 45 %.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 7.29–7.40 (m, 10H, H-aromat.), 5.03 (d,  $J = 11.6$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 4.77 (d,  $J = 12.1$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 4.68 (d,  $J = 4.8$  Hz, 1H, H-1), 4.65 (dd,  $J = 5.4$ ,  $J = 3.9$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 3.78 (dd,  $J = 9.2$  Hz, 1H, H-3), 3.50–3.55 (m, 2H, H-6a, H-2), 3.44 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.40 (d,  $J = 2.6$  Hz, 1H, H-5), 3.23–3.33 (m, 2H, H-6b, H-4).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 138.7, 138.0 (quart. C), 128.9, 128.7, 128.2, 128.2, 128.2 (C-aromat.), 98.3 (C-1), 80.9 (C-3), 80.0 (C-2), 75.5 ( $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 73.8 (C-4), 73.3 ( $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 69.9 (C-5), 55.7 ( $\text{OCH}_3$ ), 7.1 (C-6).

Spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[143]</sup>

**Methyl-4-O-benzoyl-2,3-di-O-benzyl-6-desoxy-6-iod- $\alpha$ -D-glucopyranosid (32)**

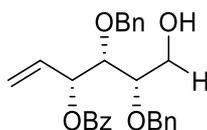
Synthese erfolgt analog Literatur.<sup>[143]</sup>

Gemäß AAV werden 460 mg (0.95 mmol) Iodglucopyranosid **31** in 20 mL Pyridin mit 300  $\mu$ L (2.38 mmol) BzCl umgesetzt. Nach Aufreinigung an Kieselgel (PE:EA 8:1) wird das Produkt **32** als farbloser Feststoff isoliert.

Ausbeute: 490 mg, 0.83 mmol, 88 %.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 7.97–8.01 (m, 2H, H-Benzoylaromat), 7.57–7.62 (m, 1H, H-Benzoylaromat), 7.42–7.48 (m, 2H, H-Benzoylaromat), 7.29–7.39 (m, 5H, H-Benzoylaromat), 7.06–7.13 (m, 5H, H-Benzoylaromat), 5.06 (dd,  $J = 9.5$  Hz, 1H, H-4), 4.79–4.86 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-Ar), 4.59–4.70 (m, 3H, CH<sub>2</sub>-Ar, H-1), 4.06 (dd,  $J = 9.4$  Hz, 1H, H-3), 3.85 (ddd,  $J = 11.9$  Hz,  $J = 9.5$  Hz,  $J = 2.4$  Hz, 1H, H-5), 3.65 (dd,  $J = 9.6$  Hz,  $J = 3.6$  Hz, 1H, H-2), 3.51 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.29 (dd,  $J = 10.4$  Hz,  $J = 2.4$  Hz, 1H, H-6a), 3.13 (dd,  $J = 10.8$  Hz,  $J = 9.2$  Hz, 1H, H-6b). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 165.4 (Carbonyl-C), 138.0, 137.9 (quart. C), 133.4, 129.8, 129.3, 129.0, 128.5, 128.5, 128.2, 128.2, 128.1, 128.0, 127.5 (C-aromat.), 98.3 (C-1), 78.5 (C-3), 75.5 (C-2), 74.2 (CH<sub>2</sub>-Ar), 73.6 (C-4), 72.8 (CH<sub>2</sub>-Ar), 69.5 (C-5), 55.8 (OCH<sub>3</sub>), 4.5 (C-6).

Spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[143]</sup>

**3-O-Benzoyl-4,5-di-O-benzyl-1,2-didesoxy-L-xylo-hex-1-enit (34)**

Methode 1: AAV 5<sup>[95]</sup>

Gemäß AAV 5 werden 103 mg (0.17 mmol) des benzoylierten glucosids **32** in 25 mL einer Mischung aus THF und H<sub>2</sub>O (4:1) gelöst und mit 222 mg (3.40 mmol) Zink versetzt. Nach Reduktion mit 12.9 mg (0.34 mmol) NaBH<sub>4</sub> und säulenchromatographischer Aufreinigung (PE:EA 1:1) wird das Produkt **34** als farbloses Öl erhalten.

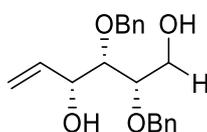
Ausbeute: 45.6 mg, 0.14 mmol, 82 % über zwei Stufen ausgehend von **32**.

Methode 2: Vitamin B<sub>12</sub>-katalysiert<sup>[52]</sup>

Eine Mischung aus 544 mg (8.33 mmol) Zink, 445 mg (8.33 mmol) NH<sub>4</sub>Cl und 5.0 mg Vitamin B<sub>12</sub> wird in 20 mL abs. MeOH suspendiert und für 10 min bei Raumtemperatur gerührt. 490 mg (0.83 mmol) des benzoilylierten glucosids **32**, gelöst in 5 mL abs. MeOH, werden zur Reaktionsmischung zugegeben und für 30 min weiter gerührt. Nach erfolgreicher Reaktionskontrolle (PE:EA 4:1) wird die Lösung filtriert, mit 20 mL EtOAc verdünnt und die organische Phase jeweils mit 5 mL H<sub>2</sub>O sowie ges. NaCl-Lösung gewaschen. Die wässrige Phase wird noch dreimal mit 10 mL EtOAc extrahiert und die vereinigte organische Phase über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Zwischenprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (PE:EA 4:1), das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in 40 mL MeOH resuspendiert. 62.8 mg (1.66 mmol) NaBH<sub>4</sub> werden langsam zugegeben und die Reaktion für 20 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wird mit AcOH gequenchet nachdem die Reaktionskontrolle (PE:EA 1:1) vollständigen Umsatz zeigt. Das Lösungsmittel wird am Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (PE:EA 1:1) aufgereinigt. Das Produkt **34** wird als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 250 mg, 0.58 mmol, 70 % über zwei Stufen ausgehend von **32**.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 8.00–8.05 (m, 2H, H-Benzoylaromat), 7.46–7.52 (m, 1H, H-Benzoylaromat), 7.35–7.40 (m, 2H, H-Benzoylaromat), 7.18–7.29 (m, 10H, H-Benzoylaromat), 5.95 (ddd, *J* = 17.1 Hz, *J* = 10.8 Hz, *J* = 5.9 Hz, 1H, H-2), 5.77–5.82 (m, 1H, H-3), 5.33 (dd, *J* = 17.3 Hz, *J* = 1.3 Hz, 1H, H-1trans), 5.20 (dd, *J*<sub>1cis;2</sub> = 10.6 Hz, *J*<sub>1cis;1trans</sub> = 1.3 Hz, 1H, H-1cis), 4.66–4.75 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-Ar), 4.55–4.64 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-Ar), 3.75–3.84 (m, 2H, H-4, H-6a), 3.59–3.68 (m, 2H, H-5, H-6b), 2.11 (br. s, 1H, OH). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 165.3 (Carbonyl-C), 138.0, 137.8 (quart. C), 133.1 (C-2), 133.0, 129.9, 129.6 (C-Benzoylaromat), 128.4, 128.3, 128.3, 128.0, 127.8, 127.7, 127.7 (C-Benzoylaromat), 117.9 (C-1), 80.2 (C-3), 79.3 (C-4), 74.4 (CH<sub>2</sub>-Ar), 74.3 (C-5), 73.0 (CH<sub>2</sub>-Ar), 61.3 (C-6). HRMS (ESI-TOF) *m/z* [M+Na]<sup>+</sup>: berechnet für C<sub>27</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub>: 455.18283, gemessen: 455.18343. Anal. Berechnet für: C<sub>27</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub>: C 74.98, H 6.53, gemessen: C 74.66, H 6.68. [α]<sup>20</sup><sub>D</sub> = +42.5° (CHCl<sub>3</sub>, *c*=1.0).

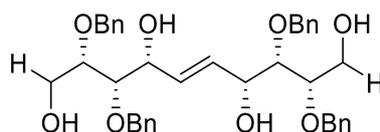
**4,5-Di-O-benzyl-1,2-didesoxy-L-xylo-hex-1-enit (35)**

Gemäß AAV 6 werden 130 mg (0.30 mmol) des Hexenit **34** in 10 mL MeOH umgesetzt. Nach Aufreinigung an Kieselgel wird das Produkt **35** als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 95.2 mg, 0.29 mmol, 95 %.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 7.19–7.32 (m, 10H, H-aromat.), 5.86 (ddd,  $J_{2;1\text{trans}} = 17.2$  Hz,  $J_{2;1\text{cis}} = 10.5$  Hz,  $J = 5.3$  Hz, 1H, H-2), 5.29 (dd,  $J_{1\text{trans};2} = 17.2$  Hz,  $J_{1\text{trans};1\text{cis}} = 1.6$  Hz, 1H, H-1trans), 5.13 (dd,  $J_{1\text{cis};2} = 10.5$  Hz,  $J_{1\text{cis};1\text{trans}} = 1.5$  Hz, 1H, H-1cis), 4.51–4.64 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 4.29–4.34 (m, 1H, H-3), 3.69–3.80 (m, 2H, H-6a, H-6b), 3.59 (dd,  $J = 5.7$  Hz,  $J = 4.0$  Hz, 1H, H-5), 3.53 (dd,  $J = 5.7$  Hz,  $J = 2.6$  Hz, 1H, H-4), 2.38 (br. s, 2H, OH).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 138.5 (C-2), 138.1, 137.8 (quart. C), 128.5, 128.4, 128.2, 128.0, 127.9 (C-aromat.), 115.7 (C-1), 80.8 (C-4), 79.0 (C-5), 74.5, 72.5 ( $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 71.0 (C-3), 60.6 (C-6). HRMS (ESI-TOF)  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : berechnet für  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4$ : 351.15668, gemessen: 351.15701. Anal. Berechnet für:  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4$ : C 73.15, H 7.37, gemessen: C 73.03, H 7.44.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +30.2^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ,  $c=1.0$ ).

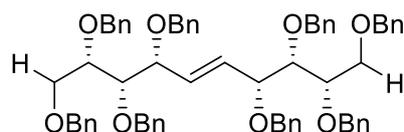
### 2,3,8,9-Tetra-*O*-benzyl-5,6-didesoxy-D-xylo-L-xylo-dec-5-enit (**36**)



Nach AAV 7 werden 100 mg (0.30 mmol) des benzoylfreien Hexenits **35** mit 5 mg Katalysator in 10 mL abs. Toluol gelöst. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (PE:EA 4:1  $\rightarrow$  1:1) wird das Produkt **36** als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 94.3 mg, 0.15 mmol, 99 %.

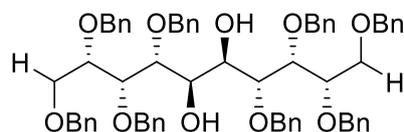
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 7.18–7.31 (m, 20H, H-aromat.), 5.76 (dd,  $J = 2.8$  Hz,  $J = 0.9$  Hz, 2H, H-5, H-6), 4.48–4.63 (m, 10H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 4.31 (s, 2H, H-4, H-7), 3.72 (d,  $J = 4.0$  Hz, 4H, H-1a, H-1b, H-10a, H-10b), 3.53–3.59 (m, 2H, H-2, H-9), 3.48 (dd,  $J = 5.6$  Hz,  $J = 2.9$  Hz, 2H, H-3, H-8), 3.24 (br. s, 4H, OH).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 138.0, 137.7 (quart. C), 131.8 (C-5, C-6), 128.5, 128.5, 128.2, 128.0, 127.9 (C-aromat.), 80.9 (C-3, C-8), 78.7 (C-2, C-9), 74.3, 72.4 ( $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 70.4 (C-4, C-7), 60.5 (C-1, C-10). HRMS (ESI-TOF)  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : berechnet für  $\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{O}_8$ : 651.29284, gemessen: 651.29266. Anal. Berechnet für:  $\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{O}_8$ : C 80.13, H 6.93, gemessen: C 80.02, H 7.13.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +15.7^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ,  $c=1.0$ ).

**1,2,3,4,7,8,9,10-Octa-O-benzyl-5,6-dideoxy-D-xylo-L-xylo-dec-5-enit (37)**

Nach AAV 1 werden 794 mg (1.26 mmol) des Dimers **36** mit 750  $\mu$ L (6.32 mmol) BnBr mit 300 mg (0.63 mmol) NaH in 20 mL abs. DMF umgesetzt. Nach Aufreinigung an Kieselgel kann das Produkt **37** als farbloses Öl isoliert werden.

Ausbeute: 1.15 g, 1.16 mmol, 92 %.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 7.09–7.16 (m, 40H, H-aromat.), 5.57 (dd, 2H,  $J = 4.4$  Hz,  $J = 2.2$  Hz, H-5, H-6), 4.37–4.63 (m, 12H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 4.15–4.29 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 3.92–3.97 (m, 2H, H-2, H-9), 3.67 (d,  $J = 4.8$  Hz, 2H, H-4, H-7), 3.42–3.50 (m, 4H, H-1a, H-10a, H-3, H-8), 3.34–3.42 (m, 2H, H-1b, H-10b).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 138.7, 138.6, 138.2 (quart. C), 131.8 (C-5, C-6), 128.3, 128.2, 128.0, 127.7 (C-aromat.), 81.5 (C-3, C-8), 79.9 (C-2, C-9), 78.5 (C-4, C-7), 75.0, 73.2, 72.8, 72.1, 70.8 ( $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 69.9 (C-1, C-10). HRMS (ESI-TOF)  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : berechnet für  $\text{C}_{66}\text{H}_{68}\text{O}_8$ : 1011.48064, gemessen: 1011.48106. Anal. Berechnet für:  $\text{C}_{66}\text{H}_{68}\text{O}_8$ : C 72.59, H 7.05, gemessen: C 72.30, H 7.10.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -10.9^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ,  $c=1.0$ ).

**1,2,3,4,7,8,9,10-Octa-O-benzyl-D-altro-L-altro-5,6-decosit (38)**

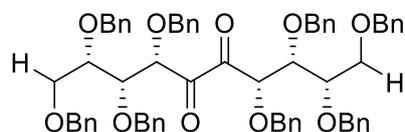
Gemäß AAV 9 werden 101 mg (0.10 mmol) des benzylierten Derivats **37** in 3.50 mL einer Mischung aus  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $t\text{BuOH}$  und THF (1:1:5) gelöst. Es werden 130  $\mu$ L  $\text{OsO}_4$  (2 % in  $\text{H}_2\text{O}$ ) sowie 36.1 mg (0.31 mmol) NMO zugegeben und die Reaktion gerührt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (PE:EA 4:1) verbleibt das Produkt **38** als farbloses Öl.

Ausbeute: 86.8 mg, 0.84 mmol, 84 %.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 7.13–7.34 (m, 40H, H-aromat.), 4.59–4.72 (m, 6H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 4.45–4.59 (m, 6H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 4.36–4.42 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 4.05 (d,  $J = 6.5$  Hz, 2H, H-5, H-6), 3.88–3.96 (m, 4H, H-2, H-9, H-3, H-8), 3.82 (dd,  $J = 8.1$  Hz,  $J = 3.7$  Hz, 2H, H-4, H-7), 3.62 (dd,  $J = 10.1$  Hz,  $J = 3.9$  Hz, 2H, H-1a, H-10a), 3.47–3.54 (m, 2H, H-1b, H-10b), 3.21 (br. s, 2H, OH).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 138.5, 138.3, 128.3, 128.2, 127.8, 127.6, 127.5, 127.4 (C-aromat.), 78.7 (C-2, C-9), 78.1 (C-3, C-8), 77.3 (C-4, C-7), 74.2, 73.4, 73.1, 72.9 ( $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 69.9 (C-1, C-10), 69.6 (C-5, C-6). HRMS (ESI-TOF)  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : berechnet

für C<sub>66</sub>H<sub>70</sub>O<sub>10</sub>: 1045.48612, gemessen: 1045.48537. Anal. Berechnet für: C<sub>66</sub>H<sub>70</sub>O<sub>10</sub>: C 77.47, H 6.90, gemessen: C 77.41, H 6.95.  $[\alpha]_{D=20}^{20} = +3.9^\circ$  (CHCl<sub>3</sub>, c=1.0).

### 1,2,3,4,7,8,9,10-Octa-*O*-benzyl-D-xylo-L-xylo-5,6-decodiulose (39)

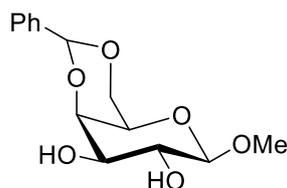


Nach AAV 10 werden 100 mg (0.97 mmol) des Diols **38** in 0.5 mL abs. DMSO und 280  $\mu$ L (3.00 mmol) Ac<sub>2</sub>O gelöst. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (PE:EA 4:1) wird das Produkt **39** als gelbes Öl isoliert.

Ausbeute: 82.6 mg, 0.81 mmol, 83 %.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 7.21–7.38 (m, 40H, H-aromat.), 4.90 (d, *J* = 5.1 Hz, 2H, H-4, H-7), 4.43–4.66 (m, 12H, CH<sub>2</sub>-Ar), 4.30–4.37 (m, 6H, CH<sub>2</sub>-Ar), 4.20 (dd, *J* = 5.0 Hz, 2H, H-3, H-8), 3.82–3.89 (m, 2H, H-2, H-9), 3.58 (dd, *J* = 10.3 Hz, *J* = 4.0 Hz, 2H, H-1a, H-10a), 3.46 (dd, *J* = 10.2 Hz, *J* = 6.1 Hz, 2H, H-1b, 10b). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 199.1 (C-5, C-6), 138.4, 138.1, 138.0, 137.2, 128.2, 128.2, 128.2, 128.1, 128.1, 127.9, 127.7, 127.6, 127.5, 127.4, 127.4 (C-aromat.), 79.5 (C-4, C-7), 78.3 (C-3, C-8), 77.6 (C-2, C-9), 73.7, 73.4, 73.0, 72.8 (CH<sub>2</sub>-Ar), 69.9 (C-1, C-10). HRMS (ESI-TOF) *m/z* [M+Na]<sup>+</sup>: berechnet für C<sub>66</sub>H<sub>66</sub>O<sub>10</sub>: 1041.45482, gemessen: 1041.45463.  $[\alpha]_{D=20}^{20} = +6.4^\circ$  (CHCl<sub>3</sub>, c=1.0).

### Methyl-4,6-*O*-benzyliden- $\beta$ -D-galactopyranosid (41)



Synthese erfolgt analog zur Literatur.<sup>[144]</sup>

Zu einer Lösung von 10.0 g (51.5 mmol) Methyl- $\beta$ -D-galactopyranosid **40** in 250 mL MeCN werden 15.6 mL (103 mmol) Benzaldehyddimethylacetal und 1.19 g (5.15 mmol) Camphersulfonsäure zugegeben. Die Reaktion wird für 30 min bei Raumtemperatur gerührt bis die trübe Lösung aufklart. Die überschüssige Säure wird mit 1 mL Et<sub>3</sub>N neutralisiert und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Kristallisation aus MeOH ergibt das Produkt **41** als farbloser, kristalliner Feststoff.

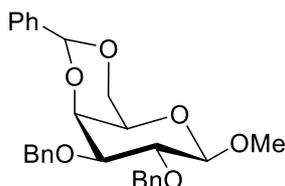
Ausbeute: 12.5 g, 44.4 mmol, 86 %.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 7.46–7.54 (m, 2H, H-aromat.), 7.33–7.40 (m, 3H, H-aromat.), 5.55 (s, 1H, Benzyliden-H), 4.35 (dd, *J* = 12.5 Hz, *J* = 1.5 Hz, 1H, H-6a), 4.19–4.24

(m, 2H, H-1, H-5), 4.09 (dd,  $J = 12.5$  Hz,  $J = 1.9$  Hz, 1H, H-6b), 3.64–3.79 (m, 1H, H-4), 3.58 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.44–3.50 (m, 2H, H-2, H-3). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 137.6 (quart. C), 129.4, 128.4, 126.5 (C-aromat.), 103.9 (Benzyliden -C), 101.6 (C-1), 75.4 (C-4), 72.9 (C-2), 71.9 (C-3), 69.3 (C-6), 66.8 (C-5), 57.3 (OCH<sub>3</sub>).

Spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[145]</sup>

### Methyl-2,3-di-*O*-benzyl-4,6-*O*-benzyliden-β-D-galactopyranosid (42)



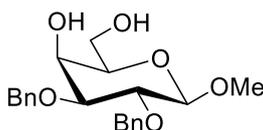
Synthese erfolgt analog zur Literatur.<sup>[146]</sup>

Gemäß AAV 1 werden 2.99 g (10.6 mmol) benzyliden-geschützter Galactose **41** mit 3.79 mL (31.9 mmol) BnBr und 1.53 g (31.9 mmol) NaH in 60 mL DMF umgesetzt. Das Produkt **42** kann nach Aufreinigung an Kieselgel (PE:EA 2:1) als farbloser, amorpher Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 4.50 g, 9.74 mmol, 92 %.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 7.56 (dd,  $J = 7.6$  Hz,  $J = 1.8$  Hz, 2H, H-aromat.), 7.27–7.41 (m, 13H, H-aromat.), 5.50 (s, 1H, Benzyliden-H), 4.88–4.94 (m, 1H, CH<sub>2</sub>-Ar), 4.72–4.82 (m, 3H, CH<sub>2</sub>-Ar), 4.28–4.36 (m, 2H, H-1, H-6a), 4.12 (d,  $J = 3.1$  Hz, 1H, H-5), 4.02 (dd,  $J = 12.3$  Hz,  $J = 1.8$  Hz, 1H, H-6b), 3.84 (dd,  $J = 9.7$  Hz,  $J = 7.7$  Hz, 1H, H-2), 3.54–3.58 (m, 4H, H-3, OCH<sub>3</sub>), 3.33 (d,  $J = 1.0$  Hz, 1 H, H-4). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 139.1 (quart. C.), 129.1, 128.5, 128.4, 128.3, 128.2, 127.9, 127.8, 127.7, 126.7 (C-aromat.), 104.9 (C-1), 101.5 (Benzyliden-C), 79.3 (C-3), 78.6 (C-2), 75.4 (CH<sub>2</sub>-Ar), 74.1 (C-5), 72.2 (CH<sub>2</sub>-Ar), 69.4 (C-6), 66.6 (C-4), 57.2 (OCH<sub>3</sub>).

### Methyl-2,3-di-*O*-benzyl-β-D-galactopyranosid (43)

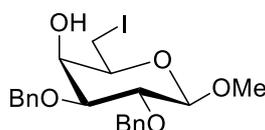


Nach AAV 2 werden 3.79 g (8.21 mmol) benzyl-geschützter Galactose **42** mit 520 mg (2.05 mmol) Iod in 50 mL MeOH umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung wird das Produkt **43** als farbloser, amorpher Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.09 g, 5.59 mmol, 68 %.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 7.16–7.34 (m, 10H, H-aromat.), 4.83 (d,  $J = 11.0$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 4.62–4.71 (m, 3H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 4.23 (d,  $J = 7.7$  Hz, 1H, H-1), 3.90–3.94 (m, 2H, H-4, H-6b), 3.76 (dd,  $J = 11.7$  Hz,  $J = 4.7$  Hz, 1H, H-6a), 3.57 (dd,  $J = 9.3$  Hz,  $J = 7.7$  Hz, 1H, H-2), 3.51 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.44 (dd,  $J = 9.4$  Hz,  $J = 3.5$  Hz, 1H, H-3), 3.40 (ddd,  $J = 6.3$  Hz,  $J = 4.9$  Hz,  $J = 1.0$  Hz, 1H, H-5), 2.03–2.39 (m, 2H, OH).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 138.6, 137.7 (quart. C), 128.5, 128.3, 128.0, 127.8, 127.6 (C-aromat.), 104.8 (C-1), 80.3 (C-3), 78.9 (C-2), 75.1 ( $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 73.9 (C-5), 72.6 ( $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 67.5 (C-4), 62.6 (C-6), 57.1 ( $\text{OCH}_3$ ).

### Methyl-2,3-di-*O*-benzyl-6-deoxy-6-iod- $\beta$ -D-galactopyranosid (**44**)



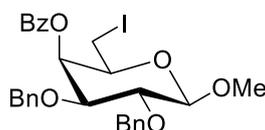
Synthese erfolgt analog Literatur.<sup>[147]</sup>

1.00 g (2.07 mmol) OH-freier Galactose **43** werden nach AAV 3 mit 789 mg (3.11 mmol) Iod, 815 mg (3.11 mmol)  $\text{PPH}_3$  und 422 mg (6.21 mmol) Imidazol in 50 mL THF umgesetzt. Nach Aufreinigung an Kieselgel (PE:EA 1:1) wird das Produkt **44** als farbloser, amorpher Feststoff isoliert.

Ausbeute: 812 mg, 1.68 mmol, 81 %.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 7.27–7.39 (m, 10H, H-aromat.), 4.89 (d,  $J = 11.0$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 4.68–4.78 (m, 3H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 4.26 (d,  $J = 7.6$  Hz, 1H, H-1), 4.12 (d,  $J = 2.8$  Hz, 1H, H-4), 3.54–3.62 (m, 5H,  $\text{OCH}_3$ , H-2, H-5), 3.48–3.53 (m, 1H, H-3), 3.39–3.45 (m, 2H, H-6a, H-6b), 2.42 (br. s, 1H, OH).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 138.6, 137.8 (quart. C), 128.7, 128.5, 128.2, 128.0, 127.8 (C-aromat.), 104.6 (C-1), 80.5 (C-3), 78.6 (C-2), 75.2 ( $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 74.8 (C-5), 72.9 ( $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 67.3 (C-4), 57.2 ( $\text{OCH}_3$ ), 2.6 (C-6).

### Methyl-2,3-di-*O*-benzyl-6-deoxy-6-iod- $\beta$ -D-galactopyranosid (**45**)



AAV 4 folgend werden 2.93 g (4.98 mmol) des Galactosederivats **44** in 30 mL Pyridin mit 1.43 mL (12.5 mmol)  $\text{BzCl}$  umgesetzt. Das Produkt **45** wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (PE:EA 4:1) als farbloser, amorpher Feststoff erhalten.

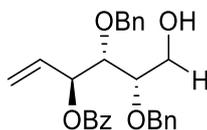
Ausbeute: 2.97 g, 5.0 mmol, 99 %.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 8.10–8.22 (m, 2H, H-aromat.), 7.53–7.65 (m, 1H, H-aromat.), 7.45–7.52 (m, 2H, H-aromat.), 7.24–7.40 (m, 10H, H-aromat.), 5.85–5.89 (m, 1H, H-

4), 4.81–4.92 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-Ar), 4.76 (d,  $J = 10.9$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub>-Ar), 4.60 (d,  $J = 11.6$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub>-Ar), 4.34–4.43 (m, 1H, H-1), 3.82 (td,  $J = 6.8$  Hz,  $J = 0.8$  Hz, 1H, H-5), 3.66–3.72 (m, 5H, OCH<sub>3</sub>, H-2, H-3), 3.29 (dd,  $J = 6.8$  Hz,  $J = 2.1$  Hz, 2H, H-6a, H-6b). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 166.0 (C-Carbonyl), 138.6, 137.8, 133.5, 130.7, 130.2, 129.5, 129.0, 128.6, 128.4, 128.4, 128.2, 128.1, 127.8, 127.7 (C-aromat.), 104.9 (C-1), 79.1 (C-2)\*, 78.7 (C-3)\*, 75.4 (CH<sub>2</sub>-Ar), 74.4 (C-5), 72.3 (CH<sub>2</sub>-Ar), 68.5 (C-4), 57.7 (CH<sub>3</sub>), 1.6 (C-6). HRMS (ESI-TOF)  $m/z$  [M+Na]<sup>+</sup>: berechnet für C<sub>28</sub>H<sub>29</sub>O<sub>6</sub>I: 611.09011, gemessen: 611.09009. Anal. Berechnet für: C<sub>28</sub>H<sub>29</sub>O<sub>6</sub>I: C 57.15, H 4.97, gemessen: C 57.38, H 5.21.  $[\alpha]_{D}^{20} = -13.6^{\circ}$  (CHCl<sub>3</sub>, c=1.0).

\*Signale können vertauscht sein.

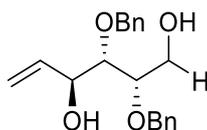
### 3-*O*-Benzoyl-4,5-*O*-di-benzyl-1,2-didesoxy-*L*-lyxo-hex-1-enit (**46**)



Gemäß AAV 5 werden 2.92 g (4.97 mmol) des Iodderivats **45** in 50 mL einer Mischung aus THF und H<sub>2</sub>O (4:1) mit 6.49 g (99.3 mmol) Zinkstaub suspendiert. Nach Aufreinigung an Kieselgel (PE:EA 3:1) wird das Produkt **46** als farbloses Öl erhalten

Ausbeute: 1.80 g, 4.15 mmol, 84 %.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 8.05–8.12 (m, 2H, H-aromat.), 7.55–7.62 (m, 1H, H-aromat.), 7.41–7.49 (m, 2H, H-aromat.), 7.24–7.39 (m, 10H, H-aromat.), 6.04 (ddd,  $J = 17.1$  Hz,  $J = 10.7$  Hz,  $J = 6.2$  Hz, 1H, H-2), 5.87 (ddt,  $J = 6.1$  Hz,  $J = 3.7$  Hz,  $J = 1.2$  Hz, 1H, H-3), 5.47 (dt,  $J = 17.3$  Hz,  $J = 1.3$  Hz, 1H, H-1<sub>trans</sub>), 5.31 (dt,  $J = 10.5$  Hz,  $J = 1.3$  Hz, 1H, H-1<sub>cis</sub>), 4.68–4.83 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-Ar), 4.45–4.57 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-Ar), 3.81–3.96 (m, 3H, H-4, H-6a, H-6b), 3.68 (dt,  $J = 7.2$  Hz,  $J = 3.5$  Hz, 1H, H-5). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 165.7 (C-Carbonyl), 138.0, 137.6, 133.8 (C-aromat.), 133.2 (C-2), 130.2, 129.9, 128.6, 128.5, 128.3, 128.1, 128.1, 128.0 (C-aromat.), 118.3 (C-1), 79.7 (C-4), 78.5 (C-5), 74.9 (CH<sub>2</sub>-Ar), 74.6 (C-3), 72.2 (CH<sub>2</sub>-Ar), 60.5 (C-6). HRMS (ESI-TOF)  $m/z$  [M+Na]<sup>+</sup>: berechnet für C<sub>27</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub>: 455.18289, gemessen: 455.18335. Anal. Berechnet für: C<sub>27</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub>: C 74.98, H 6.53, gemessen: C 74.65, H 6.79.  $[\alpha]_{D}^{20} = +46.6^{\circ}$  (CHCl<sub>3</sub>, c=1.0).

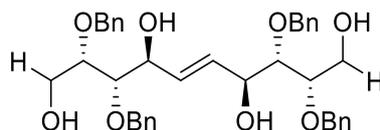
**4,5-Di-O-benzyl-1,2-dideoxy-L-lyxo-hex-1-enit (47)**

1.80 g (4.15 mmol) des Hexenit **46** werden wie in AAV 6 beschrieben in 25 mL MeOH gelöst und mit einer katalytischen Menge NaOMe versetzt. Säulenchromatographische Aufreinigung (PE:EA 1:1) ergibt das Produkt **47** als farbloses Öl.

Ausbeute: 1.25 g, 3.81 mmol, 92 %.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 7.27–7.41 (m, 10H, H-aromat.), 6.01 (ddd,  $J = 17.2$  Hz,  $J = 10.6$  Hz,  $J = 4.8$  Hz, 1H, H-2), 5.42 (dt,  $J = 17.2$  Hz,  $J = 1.7$  Hz, 1H, H-1<sub>trans</sub>), 5.26 (dt,  $J = 10.6$  Hz,  $J = 1.6$  Hz, 1H, H-1<sub>cis</sub>), 4.57–4.74 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 4.38 (dd,  $J = 4.6$  Hz,  $J = 2.5$  Hz, 1H, H-3), 3.84–3.92 (m, 1H, H-6a), 3.66–3.80 (m, 3H, H-4, H-5, H-6b).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 138.4 (C-aromat.), 137.8 (C-2), 128.8, 128.7, 128.3, 128.3, 128.2, 128.2 (C-aromat.), 116.0 (C-1), 79.9 (C-4)\*, 79.5 (C-5)\*, 74.6 ( $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 72.5 ( $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 71.7 (C-3), 60.7 (C-6). HRMS (ESI-TOF)  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : berechnet für  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4$ : 351.15668, gemessen: 351.15717. Anal. Berechnet für:  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4$ : C 73.15, H 7.37, gemessen: C 73.34, H 7.62.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +25.9^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ,  $c=1.0$ ).

\*Signale können vertauscht sein.

**2,3,8,9-Tetra-O-benzyl-5,6-dideoxy-D-lyxo-L-lyxo-dec-5-enit (48)**

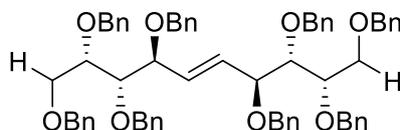
Gemäß AAV 7 werden 1.22 g (3.81 mmol) des Galactosederivats **47** in 20 mL Toluol und 5 mg Katalysator umgesetzt. Das Produkt **48** verbleibt nach Aufreinigung an Kieselgel (PE:EA 1:1 → 1:5) als farbloses Öl.

Ausbeute: 766 mg, 1.22 mmol, 32 %.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 7.27–7.37 (m, 20H, H-aromat.), 5.89 (dd,  $J = 2.9$  Hz,  $J = 1.2$  Hz, 2H, H-5, H-6), 4.69–4.75 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 4.58–4.67 (m, 6H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 4.35 (m, 2H, H-2, H-9), 3.82–3.89 (m, 2H, H-1a, H-10a), 3.72–3.79 (m, 2H, H-1b, H-10b), 3.68 (d,  $J = 1.2$  Hz, 4H, H-3, H-4, H-7, H-8).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 137.8, 137.7 (C-aromat.), 132.1 (C-5, C-6), 128.8, 128.7, 128.4, 128.2, 128.1 (C-aromat.), 80.1 (C-3, C-8)\*, 79.6 (C-4, C-7)\*, 74.6 ( $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 72.4 ( $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 71.3 (C-2, C-9), 60.7 (C-1, C-10). HRMS (ESI-TOF)  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : berechnet für  $\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{O}_8$ : 651.29284, gemessen: 651.29256. Anal. Berechnet für:  $\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{O}_8$ : C 72.59, H 7.05, gemessen: C 72.53, H 7.22.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +1.1^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ,  $c=1.0$ ).

\*Signale können vertauscht sein.

### 1,2,3,4,7,8,9,10-Octa-*O*-benzyl-5,6-didesoxy-D-lyxo-L-lyxo-dec-5-enit (**49**)

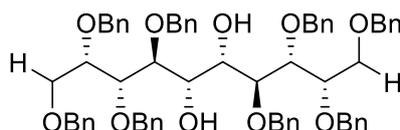


Wie in AAV 1 beschrieben werden 766 mg (1.22 mmol) des Dimers **48** mit 870  $\mu$ L (7.32 mmol) BnBr und 292 mg (7.32 mmol) NaH in 25 mL DMF umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung wird das Produkt **49** als farbloses Öl isoliert.

Ausbeute: 1.04 g, 1.05 mmol, 86 %.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 7.17–7.43 (m, 40H, H-aromat.), 5.80 (dd,  $J = 5.0$  Hz,  $J = 2.4$  Hz, 2H, H-5, H-6), 4.56–4.70 (m, 12H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 4.44–4.54 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 4.28–4.41 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 4.07–4.13 (m, 2H, H-4, H-7), 3.87–3.93 (m, 2H, H-2, H-9), 3.79–3.84 (m, 2H, H-1a, H-10a), 3.64–3.73 (m, 4H, H-1b, H-10b, H-3, H-8).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 138.8, 138.5, 138.5 (C-aromat.), 132.6 (C-5, C-6), 128.6, 128.5, 128.4, 128.4, 128.3, 128.1, 127.9, 127.8, 127.8, 127.6, 127.6 (C-aromat.), 81.3 (C-3, C-8), 79.6 (C-4, C-7), 78.5 (C-2, C-9), 74.8, 73.5, 72.3, 72.3, 70.7 ( $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 69.5 (C-1, C-10). HRMS (ESI-TOF)  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : berechnet für  $\text{C}_{66}\text{H}_{68}\text{O}_8$ : 1011.48064, gemessen: 1011.48101. Anal. Berechnet für:  $\text{C}_{66}\text{H}_{68}\text{O}_8$ : C 80.13, H 6.93, gemessen: C 80.13, H 6.93.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -49.5^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ,  $c=1.0$ ).

### 1,2,3,4,7,8,9,10-Octa-*O*-benzyl-D-talo-L-talo-5,6-decosit (**50**)



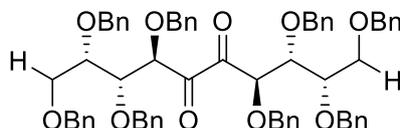
1.04 g (1.05 mmol) des Substrats **49** werden gemäß AAV 8 mit 369 mg (3.15 mmol) NMO und 0.10 mL  $\text{OsO}_4$  (2 % in  $\text{H}_2\text{O}$ ) in einer Mischung aus 5 mL  $\text{H}_2\text{O}$ , 5 mL  $t\text{BuOH}$  und 25 mL THF umgesetzt. Aufreinigung an Kieselgel (PE:EA 4:1) ergibt das Produkt **50** als farbloses Öl.

Ausbeute: 774 mg, 0.76 mmol, 72 %.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{DCM-d}_2$ ): [ppm] = 7.20–7.36 (m, 40H, H-aromat.), 4.59–4.74 (m, 6H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 4.43–4.56 (m, 10H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 4.05–4.12 (m, 2H, H-5, H-6), 4.01 (dd,  $J = 5.6$  Hz,  $J = 3.4$  Hz, 2H, H-3, H-8), 3.85–3.95 (m, 6H, H-1a, H-2, H-4, H-7, H-9, H-10a), 3.73 (dd,  $J = 10.1$  Hz,  $J = 4.6$  Hz, 2H, H-1b, H-10b), 2.94 (d,  $J = 6.7$  Hz, 2H, OH).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{DCM-d}_2$ ): [ppm] = 139.2, 139.1, 139.1, 139.0, 128.8, 128.8, 128.4, 128.4, 128.3, 128.3, 128.1, 128.1, 128.0, 128.0 (C-aromat.), 79.4 (C-3, C-8), 79.3 (C-2, C-9), 79.2 (C-4, C-7), 74.7, 74.6, 73.8, 72.6 ( $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 70.0 (C-1, C-10), 69.9 (C-5, C-6). HRMS (ESI-TOF)  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : berechnet

für C<sub>66</sub>H<sub>70</sub>O<sub>10</sub>: 1045.48612, gemessen: 1045.48491. Anal. Berechnet für: C<sub>66</sub>H<sub>70</sub>O<sub>10</sub>: C 77.47, H 6.90, gemessen: C 77.37, H 7.01.  $[\alpha]_{D}^{20} = +3.9^{\circ}$  (CHCl<sub>3</sub>, c=1.0).

### 1,2,3,4,7,8,9,10-Octa-*O*-benzyl-D-lyxo-L-lyxo-5,6-decodiulose (51)

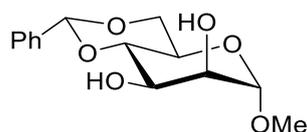


Wie in AAV 9 beschrieben werden 130 mg (0.13 mmol) des Diols **50** in 650  $\mu$ L abs. DMSO und 360  $\mu$ L Ac<sub>2</sub>O gelöst und gerührt. Das Produkt **51** verbleibt als gelbes Öl nach säulenchromatographischer Aufreinigung (PE:EA 3:1).

Ausbeute: 98.4 mg, 0.09 mmol, 74 %.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DCM-d<sub>2</sub>): [ppm] = 7.09–7.38 (m, 40H, H-aromat.), 4.33–4.72 (m, 18H, CH<sub>2</sub>-Ar, H-4, H-7), 4.11 (d,  $J = 11.2$  Hz, 2H, H-3, H-8), 3.73–3.88 (m, 4H, H-1a, H-10a, H-2, H-9), 3.57–3.65 (m, 2H, H-1b, H-10b). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DCM-d<sub>2</sub>): [ppm] = 198.8 (C-5, C-6), 138.7, 138.1, 128.8, 128.8, 128.7, 128.5, 128.4, 128.3, 128.2, 128.1, 128.1 (C-aromat.), 83.6 (C-4, C-7), 78.6 (C-3, C-8), 78.4 (C-2, C-9), 74.2, 73.8, 72.6 (CH<sub>2</sub>-Ar), 69.5 (C-1, C-10). HRMS (ESI-TOF)  $m/z$  [M+Na]<sup>+</sup>: berechnet für C<sub>66</sub>H<sub>66</sub>O<sub>10</sub>: 1041.45482, gemessen: 1041.45290.  $[\alpha]_{D}^{20} = +2.1^{\circ}$  (CHCl<sub>3</sub>, c=1.0).

### Methyl-4,6-*O*-benzyliden- $\alpha$ -D-mannopyranosid (53)



Synthese erfolgt analog zur Literatur.<sup>[148]</sup>

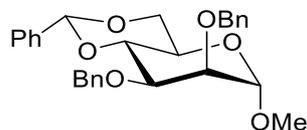
10.0 g (51.5 mmol) Methyl- $\alpha$ -D-mannopyranosid **52** und 8.51 mL (56.7 mmol) Benzaldehyddimethylacetal werden in 50 mL abs. DMF gelöst und mit 887 mg (5.15 mmol) *p*-TsOH versetzt. Nach 48 h bei Raumtemperatur wird die Reaktion mit 1 mL Et<sub>3</sub>N gequench und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (PE:EA 1:1). Das Produkt **53** wird als farbloser, amorpher Feststoff erhalten.

Ausbeute: 5.85 g, 20.7 mmol, 40 %.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 7.45–7.52 (m, 2H, H-aromat.), 7.34–7.42 (m, 4H, H-aromat.), 5.56 (s, 1H, Benzyliden-H), 4.73 (d,  $J = 1.3$  Hz, 1H, H-1), 4.26–4.31 (m, 1H, H-6a), 4.02–4.07 (m, 1H, H-3), 4.00 (dd,  $J = 3.5$  Hz,  $J = 1.3$  Hz, 1H, H-2), 3.90 (t,  $J = 9.2$  Hz, 1H, H-4), 3.78–3.86 (m, 2H, H-5, H-6), 3.37–3.41 (m, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.81 (br. s, 2H, OH). <sup>13</sup>C-NMR

(100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 137.3, 129.4, 128.5, 126.4 (C-aromat.), 102.4 (Benzyliden-C), 101.4 (C-1), 79.0 (C-4), 71.0 (C-2), 69.0 (C-6), 68.8 (C-3), 63.0 (C-6), 55.2 (OCH<sub>3</sub>).

### Methyl-2,3-di-*O*-benzyl-4,6-*O*-benzyliden- $\alpha$ -D-mannopyranosid (**54**)



Synthese erfolgt analog Literatur.<sup>[149]</sup>

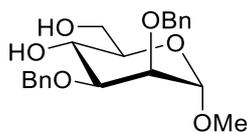
5.85 g (20.7 mmol) des Mannosederivats **53** werden, wie in AAV 1 beschrieben, mit 7.40 mL (62.2 mmol) BnBr und 2.49 g (62.2 mmol) NaH in 100 mL DMF umgesetzt. Nach Aufreinigung an Kieselgel wird das Produkt **54** als farbloser, amorpher Feststoff isoliert.

Ausbeute: 9.00 g, 19.5 mmol, 94 %.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 7.50–7.55 (m, 2H, H-aromat.), 7.28–7.44 (m, 13H, H-aromat.), 5.66 (s, 1H, Benzyliden-H), 4.64–4.88 (m, 5H, CH<sub>2</sub>-Ar, H-1), 4.23–4.32 (m, 2H, H-4, H-6a), 3.88–3.99 (m, 2H, H-3, H-6b), 3.85 (dd, *J* = 3.2 Hz, *J* = 1.7 Hz, 1H, H-2), 3.75–3.83 (m, 1H, H-5), 3.33 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 138.8, 138.2, 137.8, 128.9, 128.5, 128.4, 128.3, 128.2, 127.9, 127.6, 126.2 (C-aromat.), 101.6 (Benzyliden-C), 100.6 (C-1), 79.3 (C-4), 76.5 (C-3)\*, 76.4 (C-2)\*, 73.7 (CH<sub>2</sub>-Ar), 73.2 (CH<sub>2</sub>-Ar), 69.0 (C-6), 64.2 (C-5), 54.9 (OCH<sub>3</sub>).

\*Signale können vertauscht sein.

### Methyl-2,3-di-*O*-benzyl- $\alpha$ -D-mannopyranosid (**55**)



Synthese erfolgt analog Literatur.<sup>[150]</sup>

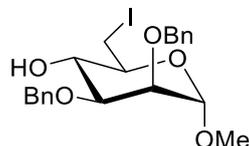
Gemäß AAV 2 werden 9.00 g (19.49 mmol) der benzylierte Mannose **54** mit 1.24 g (4.87 mmol) Iod in 100 mL MeOH erhitzt. Das Produkt **55** wird als farbloser, amorpher Feststoff nach säulenchromatographischer Aufreinigung (PE:EA 1:1) erhalten.

Ausbeute: 5.67 g, 15.2 mmol, 78 %.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 7.26–7.39 (m, 10H, H-aromat.), 4.75 (s, 1H, H-1), 4.67 (s, 1H, CH<sub>2</sub>-Ar), 4.56–4.62 (m, 1H, CH<sub>2</sub>-Ar), 4.44–4.51 (m, 1H, CH<sub>2</sub>-Ar), 4.03 (t, *J* = 9.5 Hz, 1H, H-4), 3.78–3.92 (m, 3H, H-2, H-6a, H-6b), 3.70 (dd, *J* = 9.5 Hz, *J* = 3.1 Hz, 1H, H-3), 3.60 (dt, *J* = 9.2 Hz, *J* = 4.4 Hz, 1H, H-5), 3.34 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.21–2.84 (m, 2H, OH). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 138.1, 128.7, 128.5, 128.0, 127.9, 127.9 (C-aromat.), 99.5 (C-1),

79.8 (C-3), 73.9 (C-2), 72.9 (CH<sub>2</sub>-Ar), 72.3 (C-5), 71.8 (CH<sub>2</sub>-Ar), 67.4 (C-4), 63.0 (C-6), 55.0 (OCH<sub>3</sub>).

### Methyl-2,3-di-*O*-benzyl-6-desoxy-6-iod- $\alpha$ -D-mannopyranosid (**56**)



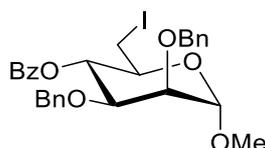
Synthese erfolgt analog Literatur.<sup>[94]</sup>

AAV 3 folgend werden 5.67 g (15.2 mmol) des Mannosederivats **55** in 100 mL abs. Toluol gelöst und mit 5.77 g (22.7 mmol) Iod, 5.56 g (21.2 mmol) PPh<sub>3</sub> und 3.09 g (45.5 mmol) Imidazol umgesetzt. Nach Aufreinigung an Kieselgel (PE:EA 3:1) kann das Produkt **56** als farbloser, amorpher Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 5.18 g, 10.7 mmol, 66 %.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 7.27–7.39 (m, 10H, H-aromat.), 4.81 (d, *J* = 1.5 Hz, 1H, H-1), 4.54–4.72 (m, 3H, CH<sub>2</sub>-Ar), 4.40 (d, *J* = 11.6 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>-Ar), 3.77–3.87 (m, 2H, H-4, H-2), 3.60–3.70 (m, 2H, H-3, H-6a), 3.52 (td, *J* = 9.0 Hz, *J* = 2.1 Hz, 1H, H-5), 3.42 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.30 (dd, *J* = 10.5 Hz, *J* = 8.7 Hz, 1H, H-6b), 2.37 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, OH). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 138.1, 137.9, 128.7, 128.5, 128.1, 128.0, 127.9, 127.9 (C-aromat.), 99.2 (C-1), 79.4 (C-3), 73.7 (C-2), 72.7 (CH<sub>2</sub>-Ar), 72.2 (C-5), 71.7 (CH<sub>2</sub>-Ar), 70.5 (C-4), 55.3 (OCH<sub>3</sub>), 6.7 (C-6).

### Methyl-4-*O*-benzoyl-2,3-di-*O*-benzyl-6-desoxy-6-iod- $\alpha$ -D-mannopyranosid (**57**)



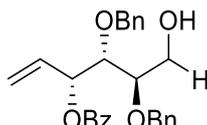
Wie in AAV 4 beschrieben werden 5.18 g (10.7 mmol) der Iodmannose **56** in 50 mL Pyridin mit 2.90 mL (25.2 mmol) BzCl umgesetzt. Säulenchromatographische Aufreinigung (PE:EA 4:1) ergibt das Produkt **57** als farblosen, amorphen Feststoff.

Ausbeute: 4.95 g, 8.41 mmol, 84 %.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 7.51–7.63 (m, 3H, H-aromat.), 7.43–7.49 (m, 2H, H-aromat.), 7.27–7.40 (m, 5H, H-aromat.), 7.11–7.22 (m, 5H, H-aromat.), 5.49 (t, *J* = 9.7 Hz, 1H, H-4), 4.69–4.84 (m, 3H, CH<sub>2</sub>-Ar, H-1), 4.51–4.59 (m, 1H, CH<sub>2</sub>-Ar), 4.37–4.47 (m, 1H, CH<sub>2</sub>-Ar), 3.92 (dd, *J* = 9.7 Hz, *J* = 3.1 Hz, 1H, H-3), 3.82–3.88 (m, 2H, H-2, H-5), 3.45 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.31–3.36 (m, 1H, H-6a), 3.23–3.30 (m, 1H, H-6b). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

[ppm] = 165.7 (C-Carbonyl), 138.2, 137.9, 133.5, 130.7, 130.0, 129.7, 129.0, 128.6, 128.5, 128.4, 128.1, 127.9, 127.8, 127.7 (C-aromat.), 99.7 (C-1), 77.4 (C-3), 74.1 (C-2), 73.2 (CH<sub>2</sub>-Ar), 72.4 (C-4), 72.0 (CH<sub>2</sub>-Ar), 71.5 (C-5), 55.5 (OCH<sub>3</sub>), 4.8 (C-6). HRMS (ESI-TOF) m/z [M+Na]<sup>+</sup>: berechnet für C<sub>28</sub>H<sub>29</sub>O<sub>6</sub>I: 611.09011, gemessen: 611.08946. Anal. Berechnet für: C<sub>28</sub>H<sub>29</sub>O<sub>6</sub>I: C 57.15, H 4.97, gemessen: C 57.31, H 5.10.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -5.3^{\circ}$  (CHCl<sub>3</sub>, c=1.0).

### 3-O-Benzoyl-4,5-di-O-benzyl-1,2,-didesoxy-L-arabino-hex-1-enit (**58**)

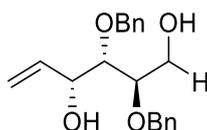


Gemäß AAV 5 werden 1.00 g (1.70 mmol) des Derivats **57** mit 2.22 g (34.0 mmol) Zinkstaub in 50 mL einer Mischung aus THF und H<sub>2</sub>O (4:1) suspendiert. Nach Aufreinigung an Kieselgel (PE:EA 3:1) wird das Produkt **58** als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 1.43 g, 3.30 mmol, 40 %.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 8.01–8.05 (m, 2H, H-aromat.), 7.55–7.62 (m, 1H, H-aromat.), 7.41–7.49 (m, 2H, H-aromat.), 7.27–7.40 (m, 10H, H-aromat.), 6.18 (ddd, *J* = 17.3 Hz, *J* = 10.5 Hz, *J* = 6.7 Hz, 1H, H-2), 5.75–5.81 (m, 1H, H-3), 5.49 (dt, *J* = 17.4 Hz, *J* = 1.2 Hz, 1H, H-1<sub>trans</sub>), 5.38 (dt, *J* = 10.5 Hz, *J* = 1.1 Hz, 1H, H-1<sub>cis</sub>), 4.73–4.88 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-Ar), 4.45–4.63 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-Ar), 3.80–3.99 (m, 2H, H-4, H-6a), 3.65–3.76 (m, 2H, H-5, H-6b). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 165.5 (C-Carbonyl), 138.1, 138.1, 133.3, 133.0 (C-aromat.), 130.2 (C-2), 129.9, 129.8, 128.6, 128.6, 128.5, 128.3, 128.3, 128.2, 128.1, 128.0 (C-aromat.), 119.5 (C-1), 80.8 (C-4), 79.7 (C-5), 75.2 (C-3), 74.5 (CH<sub>2</sub>-Ar), 73.5 (CH<sub>2</sub>-Ar), 61.9 (C-6). HRMS (ESI-TOF) m/z [M+Na]<sup>+</sup>: berechnet für C<sub>27</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub>: 455.18289, gemessen: 455.18358. Anal. Berechnet für: C<sub>27</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub>: C 74.98, H 6.53, gemessen: C 74.66, H 6.68.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +42.5^{\circ}$  (CHCl<sub>3</sub>, c=1.0).

### 4,5-Di-O-benzyl-1,2,-dideoxy-L-arabino-hex-1-enit (**59**)

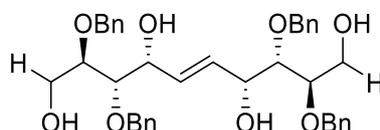


AAV 6 folgend werden 1.43 g (3.30 mmol) des Hexenit **58** in 25 mL MeOH gelöst und mit einer katalytischen Menge NaOMe versetzt. Säulenchromatographische Aufreinigung (PE:EA 2:1) ergibt das Produkt **59** als farbloses Öl.

Ausbeute: 527 mg, 1.60 mmol, 48 %.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 7.27–7.40 (m, 10H, H-aromat.), 5.94 (ddd,  $J = 17.2$  Hz,  $J = 10.5$  Hz,  $J = 5.7$  Hz, 1H, H-2), 5.39 (dt,  $J = 17.1$  Hz,  $J = 1.6$  Hz, 1H, H-1<sub>trans</sub>), 5.23 (dt,  $J = 10.5$  Hz,  $J = 1.5$  Hz, 1H, H-1<sub>cis</sub>), 4.58–4.76 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 4.41 (t,  $J = 5.5$  Hz, 1H, H-3), 3.81–3.90 (m, 1H, H-6a), 3.69–3.77 (m, 2H, H-5, H-6b), 3.59 (dd,  $J = 5.4$  Hz,  $J = 4.2$  Hz, 1H, H-4).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 137.8, 137.7 (C-aromat.), 137.5 (C-2), 128.7, 128.7, 128.4, 128.3, 128.3, 128.2 (C-aromat.), 116.7 (C-1), 80.7 (C-4), 79.3 (C-5), 73.2 ( $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 72.7 ( $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 72.3 (C-3), 61.6 (C-6). HRMS (ESI-TOF)  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : berechnet für  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4$ : 351.15668, gemessen: 351.15711. Anal. Berechnet für:  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4$ : C 73.15, H 7.37, gemessen: C 73.45, H 7.37.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +24.8^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ,  $c=1.0$ ).

### 2,3,8,9-Tetra-*O*-benzyl-5,6-didesoxy-D-arabino-L-arabino-dec-5-enit (60)

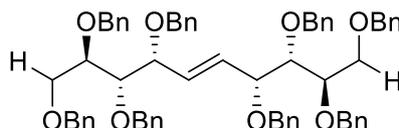


Wie in AAV 7 beschrieben werden 527 mg (1.60 mmol) des Mannosederivats **59** in 20 mL abs. Toluol mit 5 mg Katalysator umgesetzt. Das Produkt **60** wird nach Aufreinigung an Kieselgel (PE:EA 1:1) als farbloses Öl isoliert.

Ausbeute: 406 mg, 0.65 mmol, 41 %.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 7.27–7.37 (m, 20H, H-aromat.), 5.86 (dd,  $J = 2.8$  Hz,  $J = 1.0$  Hz, 2H, H-5, H-6), 4.55–4.70 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 4.40 (m, 2H, H-2, H-9), 3.73–3.80 (m, 2H, H-1a, H-10a), 3.65–3.71 (m, 4H, H-4, H-7, H-1b, H-10b), 3.56 (t,  $J = 4.6$  Hz, 2H, H-3, H-8), 3.09–3.27 (m, 2H, OH).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 137.8, 137.8 (C-aromat.), 131.2 (C-5, C-6), 128.7, 128.7, 128.3, 128.2, 128.2 (C-aromat.), 80.8 (C-3, C-8), 79.4 (C-4, C-7), 73.2 ( $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 72.7 ( $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 71.6 (C-2, C-9), 61.3 (C-1, C-10). HRMS (ESI-TOF)  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : berechnet für  $\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{O}_8$ : 651.29284, gemessen: 651.29293. Anal. Berechnet für:  $\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{O}_8$ : C 80.13, H 6.93, gemessen: C 80.02, H 7.13.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +15.7^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ,  $c=1.0$ ).

### 1,2,3,4,7,8,9,10-Octa-*O*-benzyl-D-arabino-L-arabino-dec-5-enit (61)

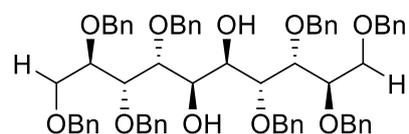


AAV 1 folgend werden 406 mg (0.65 mmol) des Dimers **60** mit 460  $\mu\text{L}$  (3.90 mmol) BnBr und 156 mg (3.90 mmol) NaH in 25 mL DMF umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (PE:EA 4:1) wird das Produkt **61** als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 619 mg, 0.63 mmol, 97 %.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 7.16–7.43 (m, 40H, H-aromat.), 5.93 (dd,  $J = 4.2$  Hz,  $J = 2.1$  Hz, 2H, H-5, H-6), 4.74 (d,  $J = 11.6$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 4.48–4.65 (m, 14H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ , H-1a, H-10a), 4.40 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 4.21 (d,  $J = 11.7$  Hz, 2H, H-1b, H-10b), 4.09–4.15 (m, 2H, H-4, H-7), 3.76–3.85 (m, 2H, H-3, H-8), 3.53 (d,  $J = 4.9$  Hz, 2H, H-2, H-9).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 138.9, 138.8, 138.6, 138.4, 138.2 (C-aromat.), 132.2 (C-5, C-6), 128.6, 128.5, 128.4, 128.3, 128.3, 128.0, 128.0, 127.9, 127.9, 127.8, 127.7, 127.7, 127.6, 127.5, 127.5 (C-aromat.), 81.8 (C-3, C-8), 79.3 (C-4, C-7), 78.5 (C-2, C-9), 74.5, 73.4, 72.3, 70.5 ( $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 70.1 (C-1, C-10). HRMS (ESI-TOF)  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : berechnet für  $\text{C}_{66}\text{H}_{68}\text{O}_8$ : 1011.48064, gemessen: 1011.48004. Anal. Berechnet für:  $\text{C}_{66}\text{H}_{68}\text{O}_8$ : C 72.59, H 7.05, gemessen: C 72.30, H 7.10.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +22.0^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ,  $c=1.0$ ).

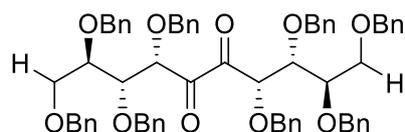
### 1,2,3,4,7,8,9,10-Octa-*O*-benzyl-*D*-manno-*L*-manno-5,6-decosit (**62**)



619 mg (0.63 mmol) des geschützten Dimers **61** werden in einer Mischung aus 5 mL  $\text{H}_2\text{O}$ , 5 mL  $t\text{BuOH}$  und 25 mL THF gelöst und mit 221 mg (1.89 mmol) NMO sowie 0.1 mL  $\text{OsO}_4$  (2 % in  $\text{H}_2\text{O}$ ) versetzt. Das Produkt **62** kann nach Aufreinigung an Kieselgel (PE:EA 4:1) als farbloses Öl isoliert werden.

Ausbeute: 516 mg, 0.50 mmol, 80 %.

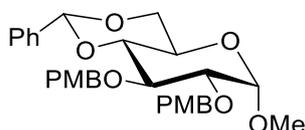
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{DCM-d}_2$ ): [ppm] = 7.19–7.36 (m, 40H, H-aromat.), 4.59–4.78 (m, 10H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 4.43–4.55 (m, 6H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 4.19 (dd,  $J = 7.9$  Hz,  $J = 6.4$  Hz, 2H, H-5, H-6), 4.03 (dd,  $J = 5.7$  Hz,  $J = 2.8$  Hz, 2H, H-3, H-8), 3.83–3.94 (m, 4H, H-2, H-4, H-7, H-9), 3.67 (d,  $J = 4.6$  Hz, 4H, H-1a, H-1b, H-10a, H-10b), 3.03 (d,  $J = 6.1$  Hz, 2H, OH).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{DCM-d}_2$ ): [ppm] = 139.3, 139.3, 139.2, 138.9, 128.8, 128.8, 128.8, 128.7, 128.5, 128.4, 128.4, 128.3, 128.1, 128.0, 128.0, 128.0 (C-aromat.), 81.5 (C-3, C-8), 80.3 (C-2, C-9), 80.3 (C-4, C-7), 75.0, 73.9, 73.9, 73.7 ( $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 70.9 (C-1, C-10), 70.0 (C-5, C-6). HRMS (ESI-TOF)  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : berechnet für  $\text{C}_{66}\text{H}_{70}\text{O}_{10}$ : 1045.48612, gemessen: 1045.48560. Anal. Berechnet für:  $\text{C}_{66}\text{H}_{70}\text{O}_{10}$ : C 77.47, H 6.90, gemessen: C 77.41, H 6.95.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +1.4^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ,  $c=1.0$ ).

**1,2,3,4,7,8,9,10-Octa-O-benzyl-D-arabino-L-arabino-5,6-decodiulose (63)**

Wie in AAV 9 beschrieben werden 172 mg (0.17 mmol) des Diols **62** in 850  $\mu\text{L}$  abs. DMSO gelöst und mit 460  $\mu\text{L}$   $\text{Ac}_2\text{O}$  gerührt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (PE:EA 3:1) wird das Produkt **63** als gelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 137 mg, 0.13 mmol, 79 %.

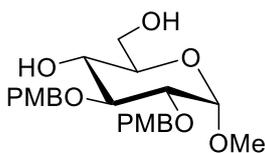
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{DCM-d}_2$ ): [ppm] = 7.12–7.36 (m, 40H, H-aromat.), 4.81 (d,  $J = 5.6$  Hz, 2H, H-4, H-7), 4.33–4.58 (m, 14H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 4.23 (d,  $J = 11.5$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 4.09–4.14 (m, 2H, H-3, H-8), 3.85 (q,  $J = 5.0$  Hz, 2H, H-2, H-9), 3.63 (d,  $J = 5.1$  Hz, 4H, H-1a, H-10a, H-1b, H-10b).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{DCM-d}_2$ ): [ppm] = 198.8 (C-5, C-6), 139.3, 138.8, 138.5, 138.2, 128.8, 128.7, 128.7, 128.3, 128.3, 128.3, 128.2, 128.1, 128.1, 128.0 (C-aromat.), 80.8 (C-4, C-7), 80.4 (C-3, C-8), 78.8 (C-2, C-9), 74.5, 73.6, 73.3, 73.3 ( $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 69.9 (C-1, C-10). HRMS (ESI-TOF)  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : berechnet für  $\text{C}_{66}\text{H}_{66}\text{O}_{10}$ : 1041.45728, gemessen: 1041.45278.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +105.6^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ,  $c=1.0$ ).

**Methyl-2,3-di-O-(4-methoxybenzyl)-4,6-O-benzyliden- $\alpha$ -D-glucopyranosid (65)**

4.00 g (14.1 mmol) des Glucopyranosids **27** werden wie in AAV 1 beschrieben mit 1.41 g (35.2 mmol) NaH und 4.8 mL (35.2 mmol) PMBCl in 50 mL DMF umgesetzt. Das Produkt **65** wird nach Aufreinigung an Kieselgel (PE:EA 3:1) als farbloser amorpher Feststoff erhalten.

Ausbeute: 4.42 g, 8.45 mmol, 60 %.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 7.47–7.51 (m, 2H, H-aromat.), 7.35–7.42 (m, 3H, H-aromat.), 7.27–7.33 (m, 4H, H-aromat), 6.82–6.89 (m, 4H, H-aromat), 5.54 (s, 1H, Benzyliden-H), 4.73–4.86 (m, 3H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 4.63 (d,  $J = 11.9$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 4.53 (d,  $J = 3.7$  Hz, 1H, H-1), 4.26 (dd,  $J = 10.0$  Hz,  $J = 4.8$  Hz, 1H, H-6a), 4.00 (t,  $J = 9.4$  Hz, 1H, H-3), 3.77–3.85 (m, 7H, H-5, Ar- $\text{OCH}_3$ ), 3.66–3.73 (m, 1H, H-6b), 3.54–3.62 (m, 1H, H-4), 3.51 (dd,  $J = 9.4$  Hz,  $J = 3.7$  Hz, 1H, H-2), 3.39 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 159.5, 159.3 (quart C), 137.6, 131.0, 130.4, 129.9, 129.9, 129.0, 128.3, 126.2, 114.0, 113.9 (C-aromat.), 101.4 (Benzyliden-C), 99.5 (C-1), 82.2 (C-4), 78.8 (C-2), 78.4 (C-3), 75.2, 73.6 ( $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 69.2 (C-6), 62.5 (C-5), 55.5, 55.4 ( $\text{OCH}_3$ ).

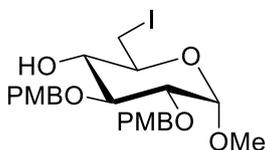
**Methyl-2,3-di-O-(4-methoxybenzyl)- $\alpha$ -D-glucopyranosid (66)**

AAV 2 folgend werden 23.9 g (45.8 mmol) des Glucosederivats **65** in 200 mL MeOH gelöst und mit 2.90 g (11.4 mmol) Iod umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (PE:EA 5:1) wird das Produkt **66** als farbloser, amorpher Feststoff erhalten.

Ausbeute: 10.5 g, 24.3 mmol, 53 %.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 7.24–7.32 (m, 4H, H-aromat.), 6.85–6.91 (m, 4H, H-aromat.), 4.93 (d,  $J = 11.2$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 4.69–4.74 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 4.57–4.64 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 4.53 (d,  $J = 3.5$  Hz, 1H, H-1), 3.80 (d,  $J = 2.6$  Hz, 6H, Ar- $\text{OCH}_3$ ), 3.70–3.78 (m, 3H, H-3, H-6a, H-6b), 3.56–3.63 (m, 1H, H-5), 3.43–3.50 (m, 2H, H-2, H-4), 3.36 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 159.6, 159.5 (quart. C), 130.9, 130.2, 129.9, 129.8, 114.2, 114.0 (C-aromat.), 98.4 (C-1), 81.0 (C-3), 79.5 (C-2), 75.1, 72.9 ( $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 70.8 (C-5), 70.5 (C-4), 62.6 (C-6), 55.4, 55.4 ( $\text{OCH}_3$ ). HRMS (ESI-TOF)  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : berechnet für  $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_8$ : 457.18329, gemessen: 457.18318.

**Methyl-2,3-di-O-(4-methoxybenzyl)-6-desoxy-6-iod- $\alpha$ -D-glucopyranosid (67)**

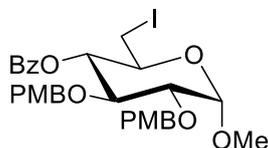
Wie in AAV 3 beschrieben werden 2.30 g (5.29 mmol) des Substrats **66** in 40 mL THF gelöst und mit 2.02 g (7.94 mmol) Iod, 2.08 g (7.94 mmol)  $\text{PPh}_3$  und 1.08 g (15.9 mmol) Imidazol umgesetzt. Das Produkt **67** wird als farbloser Feststoff nach Aufreinigung an Kieselgel (PE:EA 2:1) erhalten.

Ausbeute: 2.13 g, 3.91 mmol, 74 %.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 7.24–7.33 (m, 4H, H-aromat.), 6.84–6.93 (m, 4H, H-aromat.), 4.94 (d,  $J = 11.2$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 4.68–4.76 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 4.55–4.62 (m, 3H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ , H-1), 3.80 (d,  $J = 2.3$  Hz, 6H, Ar- $\text{OCH}_3$ ), 3.69–3.76 (m, 1H, H-3), 3.46–3.54 (m, 2H, H-2, H-6a), 3.42 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.37–3.41 (m, 1H, H-5), 3.20–3.29 (m, 2H, H-4, H-6b).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 159.6 (quart. C), 130.8, 129.8, 129.8, 114.2, 114.0 (C-aromat.), 98.3 (C-1), 80.4 (C-3), 79.6 (C-2), 75.1 ( $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 73.7 (C-4), 72.9 ( $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 69.9 (C-5), 55.7, 55.4 ( $\text{OCH}_3$ ), 7.2 (C-6). HRMS (ESI-TOF)  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : berechnet für  $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{O}_7\text{I}$ :

567.08502, gemessen: 567.08489. Anal. Berechnet für: C<sub>23</sub>H<sub>29</sub>O<sub>7</sub>I: C 50.75, H 5.37, gemessen: C 50.62, H 5.46.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +7.8^\circ$  (CHCl<sub>3</sub>, c=1.0).

### Methyl-4-*O*-benzoyl-2,3-di-*O*-(4-methoxybenzyl)-6-desoxy-6-iod- $\alpha$ -D-glucopyranosid (**68**)

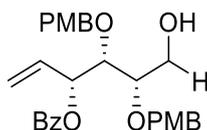


2.00 g (3.67 mmol) des Glucosederivats **67** gemäß AAV 4 mit 1.06 mL (9.18 mmol) BzCl in 30 mL Pyridin gelöst. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (PE:EA 2:1) wird das Produkt **68** als farbloser, amorpher Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.88 g, 2.89 mmol, 79 %.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 7.96 (dd,  $J = 8.3$  Hz,  $J = 1.2$  Hz, 2H, H-Benzoyl), 7.56–7.63 (m, 1H, H-Benzoyl), 7.42–7.51 (m, 2H, H-Benzoyl), 7.27–7.34 (m, 2H, H-Benzyl), 6.99–7.04 (m, 2H, H-Benzyl), 6.85–6.91 (m, 2H, H-Benzyl), 6.56–6.63 (m, 2H, H-Benzyl), 5.01 (t,  $J = 9.5$  Hz, 1H, H-4), 4.76 (dd,  $J = 14.3$  Hz,  $J = 11.5$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>-Ar), 4.51–4.63 (m, 3H, CH<sub>2</sub>-Ar, H-1), 4.02 (t,  $J = 9.4$  Hz, 1H, H-3), 3.79–3.88 (m, 4H, Ar-OCH<sub>3</sub>, H-5), 3.68 (s, 3H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 3.61 (dd,  $J = 9.6$  Hz,  $J = 3.6$  Hz, 1H, H-2), 3.50 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.27 (dd,  $J = 10.8$  Hz,  $J = 2.4$  Hz, 1H, H-6a), 3.11 (dd,  $J = 10.9$  Hz,  $J = 9.3$  Hz, 1H, H-6b). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 165.5 (C-Carbonyl), 159.6, 159.1 (quart. C), 133.5, 130.3, 130.1, 130.0, 129.8, 129.5, 128.6, 128.6, 114.0, 113.7 (C-aromat), 98.5 (C-1), 79.3 (C-2), 78.2 (C-3), 75.1 (CH<sub>2</sub>-Ar), 74.2 (C-4), 73.4 (CH<sub>2</sub>-Ar), 69.6 (C-5), 56.0, 55.4, 55.2 (OCH<sub>3</sub>), 4.7 (C-6). HRMS (ESI-TOF)  $m/z$  [M+Na]<sup>+</sup>: berechnet für C<sub>30</sub>H<sub>33</sub>O<sub>8</sub>I: 671.11124, gemessen: 671.11157. Anal. Berechnet für: C<sub>30</sub>H<sub>33</sub>O<sub>8</sub>I: C 55.56, H 5.13, gemessen: C 55.48, H 5.30.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -35.9^\circ$  (CHCl<sub>3</sub>, c=1.0).

### 3-*O*-Benzoyl-4,5-di-*O*-(4-methoxybenzyl)-1,2-didesoxy-L-xylo-hex-1-enit (**69**)

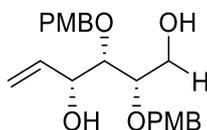


AAV 5 folgend werden 1.89 g (2.91 mmol) des Iodglycosids **68** in einer Mischung aus 40 mL THF und 10 mL H<sub>2</sub>O mit 3.80 g (58.1 mmol) Zinkstaub suspendiert. Das Produkt **69** wird nach Aufreinigung an Kieselgel (PE:EA 2:1) als farbloses Öl isoliert.

Ausbeute: 743 mg, 1.51 mmol, 52 %.

HRMS (ESI-TOF)  $m/z$   $[M+Na]^+$ : berechnet für  $C_{29}H_{32}O_7$ : 515.20402, gemessen: 515.20420. Anal. Berechnet für:  $C_{29}H_{32}O_7$ : C 70.71, H 6.55, gemessen: C 70.60, H 6.78.  $[\alpha]^{20}_D = +55.6^\circ$  ( $CHCl_3$ ,  $c=1.0$ ).

#### 4,5-Di-*O*-(4-methoxybenzyl)-1,2-dideoxy-L-xylo-hex-1-enit (**70**)

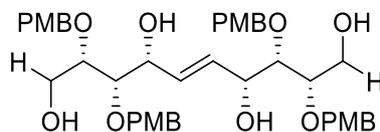


Gemäß AAV 6 werden 743 mg (1.51 mmol) des Hexenits **69** in 20 mL MeOH gelöst und mit einer katalytischen Menge NaOMe versetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (PE:EA 1:1) wird das Produkt **70** als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 352 mg, 0.90 mmol, 60 %.

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ): [ppm] = 7.21–7.30 (m, 4H, H-aromat.), 6.87–6.94 (m, 4H, H-aromat.), 5.89–5.99 (m, 1H, H-2), 5.37 (dt,  $J = 17.2$  Hz,  $J = 1.6$  Hz, 1H, H-1<sub>cis</sub>), 5.22 (dt,  $J = 10.5$  Hz,  $J = 1.6$  Hz, 1H, H-1<sub>trans</sub>), 4.53–4.65 (m, 4H,  $CH_2$ -Ar), 4.36–4.40 (m, 1H, H-3), 3.84 (s, 6H, Ar- $OCH_3$ ), 3.80 (dd,  $J = 4.0$  Hz,  $J = 2.3$  Hz, 2H, H-6a, H-6b), 3.62–3.68 (m, 1H, H-5), 3.58 (dd,  $J = 5.7$  Hz,  $J = 2.6$  Hz, 1H, H-4).  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ): [ppm] = 159.5, 159.5 (quart. C), 138.7 (C-2), 130.3, 130.0, 130.0, 129.6 (C-aromat.), 115.7 (C-1), 114.0, 113.9 (C-aromat.), 80.4 (C-4), 78.6 (C-5), 74.2, 72.2 ( $CH_2$ -Ar), 71.1 (C-3), 60.7 (C-6), 55.4 ( $OCH_3$ ). HRMS (ESI-TOF)  $m/z$   $[M+Na]^+$ : berechnet für  $C_{22}H_{28}O_6$ : 411.17781, gemessen: 411.17749. Anal. Berechnet für:  $C_{22}H_{28}O_6$ : C 68.02, H 7.27, gemessen: C 67.99, H 7.33.  $[\alpha]^{20}_D = +33.4^\circ$  ( $CHCl_3$ ,  $c=1.0$ ).

#### 2,3,8,9-Tetra-*O*-(4-methoxybenzyl)-5,6-dideoxy-D-xylo-L-xylo-dec-5-enit (**71**)



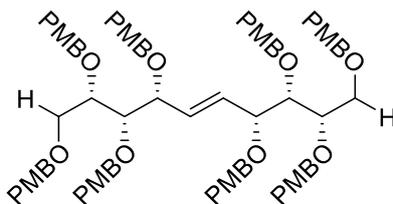
AAV 7 folgend werden 352 mg (0.90 mmol) des benzoyl-freien Hexenits **70** mit 5 mg Katalysator in 20 mL abs. Toluol umgesetzt. Nach Aufreinigung an Kieselgel wird das Produkt **71** als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 285 mg, 0.38 mmol, 42 %.

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ): [ppm] = 7.16–7.25 (m, 8H, H-aromat.), 6.81–6.90 (m, 8H, H-aromat.), 5.76 (dd,  $J = 2.7$  Hz,  $J = 1.0$  Hz, 2H, H-5, H-6), 4.47–4.62 (m, 8H,  $CH_2$ -Ar), 4.32 (br. s, 2H, H-4, H-7), 3.79 (d,  $J = 4.4$  Hz, 12H,  $OCH_3$ ), 3.75 (dd,  $J = 4.0$  Hz,  $J = 1.8$  Hz, 4H, H-1a, H-1b, H-10a, H-10b), 3.56–3.61 (m, 2H, H-2, H-9), 3.48 (dd,  $J = 5.5$  Hz,  $J = 2.8$  Hz, 2H, H-3,

H-8).  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 159.6 (quart. C), 131.9 (C-5, C-6), 130.3, 130.1, 130.0, 129.7, 114.0, 114.0 (C-aromat.), 80.6 (C-3, C-8), 78.4 (C-2, C-9), 74.1, 72.1 ( $\text{CH}_2$ -Ar), 70.5 (C-4, C-7), 60.6 (C-1, C-10), 55.4 ( $\text{OCH}_3$ ). HRMS (ESI-TOF)  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : berechnet für  $\text{C}_{42}\text{H}_{52}\text{O}_{12}$ : 771.33510, gemessen: 771.33362. Anal. Berechnet für:  $\text{C}_{42}\text{H}_{52}\text{O}_{12}$ : C 37.36, H 7.00, gemessen: C 67.32, H 7.06.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +22.5^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ,  $c=1.0$ ).

### 1,2,3,4,7,8,9,10-Octa-*O*-(4-methoxybenzyl)-5,6-dideoxy-D-xylo-L-xylo-dec-5-enit (**72**)

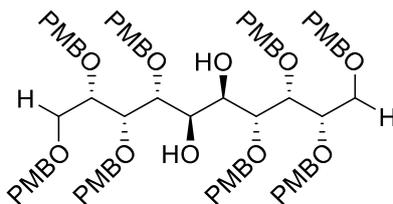


Wie in AAV 1 beschrieben werden 285 mg (0.38 mmol) des Dimers **71** in 30 mL DMF mit 260  $\mu\text{L}$  (1.90 mmol)  $\text{PMBCl}$  und 76.0 mg (1.90 mmol)  $\text{NaH}$  umgesetzt. Das Produkt **72** wird als farbloses Öl isoliert nach säulenchromatographischer Aufreinigung (PE:EA 2:1).

Ausbeute: 353 mg, 0.29 mmol, 76 %.

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 7.12–7.21 (m, 16H, H-aromat.), 6.72–6.85 (m, 16H, H-aromat.), 5.69 (dd,  $J = 4.4$  Hz,  $J = 2.2$  Hz, 2H, H-5, H-6), 4.53–4.64 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ -Ar), 4.46 (t,  $J = 12.3$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ -Ar), 4.21–4.31 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ -Ar), 4.01 (d,  $J = 1.5$  Hz, 2H, H-4, H-7), 3.72–3.78 (m, 26H,  $\text{OCH}_3$ , H-2, H-9), 3.49–3.56 (m, 4H, H-1a, H-10a, H-3, H-8), 3.41 (dd,  $J = 10.0$  Hz,  $J = 5.4$  Hz, 2H, H-1b, H-10b).  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 159.2 (quart. C), 132.1 (C-5, C-6), 131.0, 131.0, 130.6, 130.5, 130.0, 129.8, 129.6, 129.4, 113.8, 113.7, 113.7 (C-aromat.), 81.1 (C-3, C-8), 79.7 (C-4, C-7), 78.4 (C-2, C-9), 74.6, 73.0, 72.6, 70.4 ( $\text{CH}_2$ -Ar), 69.7 (C-1, C-10), 55.4, 55.3 ( $\text{OCH}_3$ ). HRMS (ESI-TOF)  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : berechnet für  $\text{C}_{74}\text{H}_{84}\text{O}_{16}$ : 1251.56516, gemessen: 1251.56350. Anal. Berechnet für:  $\text{C}_{74}\text{H}_{84}\text{O}_{16}$ : C 72.29, H 6.89, gemessen: C 72.25, H 6.90.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -7.4^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ,  $c=1.0$ ).

### 1,2,3,4,7,8,9,10-Octa-*O*-(4-methoxybenzyl)-D-altro-L-altro-5,6-decosit (**73**)



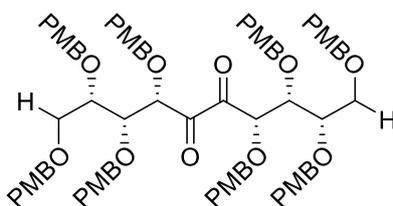
317 mg (0.26 mmol) des geschützten Dimers **72** werden nach AAV 8 in einer Mischung aus 5 mL  $\text{H}_2\text{O}$ , 5 mL  $t\text{BuOH}$  und 25 mL THF gelöst und mit 91.0 mg (0.78 mmol)  $\text{NMO}$  und 100

$\mu\text{L OsO}_4$  (2 % in  $\text{H}_2\text{O}$ ) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (PE:EA 3:1) wird das Produkt **73** als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 214 mg, 0.17 mmol, 65 %.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 7.05–7.23 (m, 16H, H-aromat.), 6.68–6.89 (m, 16H, H-aromat.), 4.40–4.67 (m, 12H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 4.00 (dd,  $J = 7.7$  Hz,  $J = 5.9$  Hz, 2H, H-4, H-7), 3.82–3.89 (m, 2H, H-5, H-6), 3.66–3.80 (m, 26H, Ar- $\text{OCH}_3$ , H-2, H-9), 3.52 (dd,  $J = 10.1$  Hz,  $J = 4.0$  Hz, 2H, H-1a, H-10a), 3.38–3.45 (m, 2H, H-1b, H-10b), 3.24 (d,  $J = 5.6$  Hz, 1H, H-3, H-8). HRMS (ESI-TOF)  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : berechnet für  $\text{C}_{74}\text{H}_{86}\text{O}_{18}$ : 1285.57064, gemessen: 1285.56826. Anal. Berechnet für:  $\text{C}_{74}\text{H}_{86}\text{O}_{18}$ : C 70.35, H 6.86, gemessen: C 70.21, H 6.90.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +3.6^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ,  $c=1.0$ ).

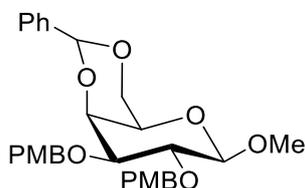
### 1,2,3,4,7,8,9,10-Octa-*O*-(4-methoxybenzyl)-*D*-xylo-*L*-xylo-5,6-decodiulose (**74**)



AAV 9 folgend werden 214 mg (0.17 mmol) des Diols **73** in 850  $\mu\text{L}$  DMSO gelöst und mit 480  $\mu\text{L}$   $\text{Ac}_2\text{O}$  versetzt. Aufreinigung an Kieselgel (PE:EA 2:1) ergibt das Produkt **74** als gelbes Öl. Ausbeute: 184 mg, 0.15 mmol, 88 %.

HRMS (ESI-TOF)  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : berechnet für  $\text{C}_{74}\text{H}_{82}\text{O}_{18}$ : 1281.53934, gemessen: 1281.53715. Anal. Berechnet für:  $\text{C}_{74}\text{H}_{82}\text{O}_{18}$ : C 70.57, H 6.56, gemessen: C 69.73, H 6.78.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +3.5^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ,  $c=1.0$ ).

### Methyl-2,3-di-*O*-(4-methoxybenzyl)-4,6-*O*-benzyliden- $\beta$ -*D*-galactopyranosid (**75**)

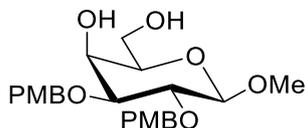


Wie in AAV 1 beschrieben werden 10.2 g (36.2 mmol) benzyliden-geschützte Galactose **41** mit 12.3 mL (90.4 mmol)  $\text{PMBCl}$  und 3.60 g (90.4 mmol)  $\text{NaH}$  in 100 mL DMF umgesetzt. Das Produkt **75** wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (PE:EA 2:1) als farbloser, amorpher Feststoff erhalten.

Ausbeute: 9.84 g, 18.8 mmol, 52 %.

HRMS (ESI-TOF)  $m/z$   $[M+Na]^+$ : berechnet für  $C_{30}H_{34}O_8$ : 545.21459, gemessen: 545.21485. Anal. Berechnet für:  $C_{30}H_{34}O_8$ : C 68.95, H 6.56, gemessen: C 68.87, H 6.57.  $[\alpha]_{D}^{20} = +47.5^\circ$  ( $CHCl_3$ ,  $c=1.0$ ).

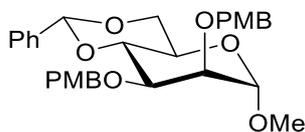
### Methyl-2,3-di-*O*-(4-methoxybenzyl)- $\beta$ -D-galactopyranosid (**76**)



9.84 g (18.8 mmol) des Galactosederivats **75** werden in 100 mL MeOH gelöst und mit 324 mg (0.19 mmol) *p*-TsOH versetzt. Die Suspension wird für 30 min bei 70 °C gerührt bis diese klar wird. Die Reaktion wird mit 1 mL  $Et_3N$  gequencht und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Nach Aufreinigung an Kieselgel wird ein farbloser, amorpher Feststoff als Produkt **76** erhalten. Ausbeute: 4.31g, 9.92 mmol, 53 %.

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ): [ppm] = 7.21–7.33 (m, 4H, H-aromat.), 6.83–6.90 (m, 4H, H-aromat.), 4.81 (d,  $J = 10.6$  Hz, 1H,  $CH_2$ -Ar), 4.59–4.70 (m, 3H,  $CH_2$ -Ar), 4.27 (d,  $J = 7.7$  Hz, 1H, H-1), 3.91–4.00 (m, 2H, H-4, H-6a), 3.77–3.85 (m, 7H, Ar- $OCH_3$ , H-6b), 3.55–3.63 (m, 4H,  $OCH_3$ , H-2), 3.41–3.50 (m, 2H, H-3, H-5).  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ): [ppm] = 159.5, 159.3 (quart. C), 130.9, 130.0, 129.9, 129.6, 114.0, 113.9 (C-aromat.), 105.0 (C-1), 80.1 (C-5), 78.7 (C-2), 74.9 ( $CH_2$ -Ar), 74.0 (C-3), 72.4 ( $CH_2$ -Ar), 67.6 (C-4), 62.7 (C-6), 57.2, 55.4 ( $OCH_3$ ). HRMS (ESI-TOF)  $m/z$   $[M+Na]^+$ : berechnet für  $C_{23}H_{30}O_8$ : 457.18329, gemessen: 457.18372. Anal. Berechnet für:  $C_{23}H_{30}O_8$ : C 63.58, H 6.96, gemessen: C 63.64, H 7.04.  $[\alpha]_{D}^{20} = +13.1^\circ$  ( $CHCl_3$ ,  $c=1.0$ ).

### Methyl-2,3-di-*O*-(4-methoxybenzyl)-4,6-*O*-benzyliden- $\alpha$ -D-mannopyranosid (**79**)



AAV 1 folgend werden 22.2 g (78.7 mmol) benzyliden-geschützter Mannose **53** in 150 mL DMF mit 27 mL (196 mmol)  $PMBCl$  und 7.87 g (196 mmol)  $NaH$  umgesetzt. Das Produkt **79** wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (PE:EA 2:1) als farbloser, amorpher Feststoff erhalten.

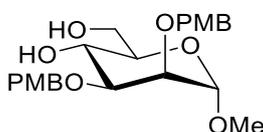
Ausbeute: 24.2 g, 46.4 mmol, 59 %.

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ): [ppm] = 7.51 (dd,  $J = 7.6$  Hz,  $J = 1.7$  Hz, 2H, H-aromat.), 7.34–7.42 (m, 3H, H-aromat.), 7.27–7.34 (m, 3H, H-aromat), 6.82–6.92 (m, 5H, H-aromat.), 5.64 (s, 1H, Benzyliden-H), 4.55–4.77 (m, 5H,  $CH_2$ -Ar, H-1), 4.18–4.29 (m, 2H, H-4\*, H-6a), 3.85–

3.95 (m, 2H, H-3\*, H-6b), 3.72–3.83 (m, 8H, Ar-OCH<sub>3</sub>, H-2, H-5), 3.32 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 159.4, 159.2 (quart. C), 137.9, 130.9, 130.3, 129.9, 129.3, 128.9, 128.3, 126.2, 113.9, 113.8 (C-aromat.), 101.6 (Benzyliden-C), 100.7 (C-1), 79.2 (C-4\*), 76.1 (C-3\*), 75.8 (C-2), 73.3, 72.8 (CH<sub>2</sub>-Ar), 69.0 (C-6), 64.1 (C-5), 55.4, 55.4, 54.9 (OCH<sub>3</sub>). HRMS (ESI-TOF) m/z [M+Na]<sup>+</sup>: berechnet für C<sub>30</sub>H<sub>34</sub>O<sub>8</sub>: 545.21459, gemessen: 545.21512. Anal. Berechnet für: C<sub>30</sub>H<sub>34</sub>O<sub>8</sub>: C 68.95, H 6.56, gemessen: C 68.69, H 6.63. [α]<sup>20</sup><sub>D</sub> = +34.7° (CHCl<sub>3</sub>, c=1.0).

\*Signale können vertauscht sein.

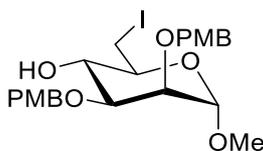
### Methyl-2,3-di-*O*-(4-methoxybenzyl)-α-D-mannopyranosid (**80**)



24.2 g (46.4 mmol) des Mannosederivats **79** werden in 100 mL MeOH gelöst und mit 800 mg (4.64 mmol) *p*-TsOH versetzt. Die Suspension wird für 20 min bei Raumtemperatur gerührt bis die Lösung klar wird. Die Reaktion wird mit 1 mL Et<sub>3</sub>N gequench und das Lösungsmittel wird am Vakuum entfernt. Nach Aufreinigung an Kieselgel (PE:EA 1:3) wird das Produkt **80** als farbloser, amorpher Feststoff isoliert.

Ausbeute: 14.9 g, 34.2 mmol, 74 %.

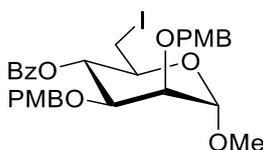
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 7.21–7.32 (m, 4H, H-aromat.), 6.80–6.93 (m, 4H, H-aromat.), 4.69–4.74 (m, 1H, H-1), 4.59–4.65 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-Ar), 4.51 (d, *J* = 11.4 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>-Ar), 4.37 (d, *J* = 11.4 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>-Ar), 3.94–4.02 (m, 1H, H-4), 3.84–3.91 (m, 1H, H-6a), 3.74–3.83 (m, 8H, Ar-OCH<sub>3</sub>, H-2, H-6b), 3.63–3.70 (m, 1H, H-3), 3.55–3.63 (m, 1H, H-5), 3.32–3.37 (m, 3H, OCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 159.5, 159.4 (quart. C), 130.2, 129.7, 129.5, 114.0, 113.9 (C-aromat.), 99.5 (C-1), 79.4 (C-3), 73.3 (C-2), 72.5 (CH<sub>2</sub>-Ar), 72.2 (C-5), 71.4 (CH<sub>2</sub>-Ar), 67.4 (C-4), 63.1 (C-6), 55.4, 55.0 (OCH<sub>3</sub>). HRMS (ESI-TOF) m/z [M+Na]<sup>+</sup>: berechnet für C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>O<sub>8</sub>: 457.18329, gemessen: 457.18294. Anal. Berechnet für: C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>O<sub>8</sub>: C 63.58, H 6.96, gemessen: C 63.48, H 7.05. [α]<sup>20</sup><sub>D</sub> = +4.1° (CHCl<sub>3</sub>, c=1.0).

**Methyl-2,3-di-*O*-(4-methoxybenzyl)-6-desoxy-6-iod- $\alpha$ -D-mannopyranosid (81)**


Wie in AAV 3 beschrieben werden 14.9 g (34.2 mmol) der OH-freien Mannose **80** mit 13.0 g (51.3 mmol) Iod, 13.5 g (51.3 mmol) PPh<sub>3</sub> und 6.98 g (103 mmol) Imidazol in 80 mL THF umgesetzt. Das Produkt **81** verbleibt als farbloser, amorpher Feststoff nach säulenchromatographischer Aufreinigung (PE:EA 1:1).

Ausbeute: 14.8 g, 27.2 mmol, 80 %.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 7.26–7.32 (m, 2H, H-aromat.), 7.18–7.24 (m, 2H, H-aromat.), 6.83–6.91 (m, 4H, H-aromat.), 4.76 (d, *J* = 1.2 Hz, 1H, H-1), 4.54–4.66 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-Ar), 4.48 (d, *J* = 11.4 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>-Ar), 4.30 (d, *J* = 11.4 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>-Ar), 3.78–3.83 (m, 6H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 3.73–3.77 (m, 2H, H-2, H-4), 3.59–3.65 (m, 2H, H-3, H-6a), 3.51 (td, *J* = 9.0 Hz, *J* = 2.0 Hz, 1H, H-5), 3.41 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.27 (dd, *J* = 10.5 Hz, *J* = 8.7 Hz, 1H, H-6a). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 159.5, 159.4 (quart: C), 130.1, 130.0, 129.6, 129.6, 114.1, 113.9 (C-aromat.), 99.3 (C-1), 79.0 (C-3), 73.2 (C-2\*), 72.3 (CH<sub>2</sub>-Ar), 72.2 (C-5), 71.2 (CH<sub>2</sub>-Ar), 70.5 (C-4\*), 55.4, 55.3 (OCH<sub>3</sub>), 6.7 (C-6). HRMS (ESI-TOF) *m/z* [M+Na]<sup>+</sup>: berechnet für C<sub>23</sub>H<sub>29</sub>O<sub>7</sub>I: 567.08502, gemessen: 567.08551. Anal. Berechnet für: C<sub>23</sub>H<sub>29</sub>O<sub>7</sub>I: C 50.75, H 5.37, gemessen: C 50.33, H 5.44. [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -1.9° (CHCl<sub>3</sub>, *c*=1.0).

**Methyl-4-*O*-benzoyl-2,3-di-*O*-(4-methoxybenzyl)-6-desoxy-6-iod- $\alpha$ -D-mannopyranosid (82)**


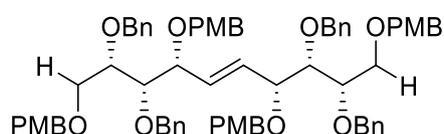
14.8 g (27.2 mmol) des Derivats **81** werden nach AAV 4 mit 7.84 mL (68.1 mmol) BzCl in 100 mL Pyridin umgesetzt. Nach Aufreinigung an Kieselgel (PE:EA 2:1) wird das Produkt **82** als farbloser, amorpher Feststoff isoliert.

Ausbeute: 15.0 g, 23.1 mmol, 85 %.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 8.10–8.16 (m, 3H, H-aromat.), 7.94–8.04 (m, 2H, H-aromat.), 7.57–7.66 (m, 2H, H-aromat.), 7.40–7.53 (m, 5H, H-aromat.), 7.27–7.34 (m, 2H, H-aromat.), 7.00–7.09 (m, 2H, H-aromat.), 6.83–6.90 (m, 2H, H-aromat.), 6.63–6.72 (m, 2H, H-aromat.), 5.45 (t, *J* = 9.7 Hz, 1H, H-1), 4.60–4.82 (m, 3H, CH<sub>2</sub>-Ar, H-4), 4.48 (d, *J* = 11.9 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>-Ar), 4.33 (d, *J* = 11.9 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>-Ar), 3.83–3.91 (m, 2H, H-2, H-5), 3.78–3.82 (m,

4H, Ar-OCH<sub>3</sub>, H-3), 3.74 (s, 3H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 3.44 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.21–3.36 (m, 2H, H-6a, H-6b). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 172.1, 165.7, 159.4, 159.2, 133.9, 133.4, 130.3, 130.2, 130.0, 129.7, 129.5, 129.4, 128.6, 128.5, 113.9, 113.7 (C-aromat), 99.8 (C-1), 76.3 (C-2), 73.6 (C-3), 72.8 (CH<sub>2</sub>-Ar), 72.4 (C-4), 71.6 (CH<sub>2</sub>-Ar), 71.5 (C-5), 55.4, 55.4, 55.3 (OCH<sub>3</sub>), 4.8 (C-6). HRMS (ESI-TOF) m/z [M+Na]<sup>+</sup>: berechnet für C<sub>30</sub>H<sub>33</sub>O<sub>8</sub>I: 671.11124, gemessen: 671.11190. Anal. Berechnet für: C<sub>30</sub>H<sub>33</sub>O<sub>8</sub>I: C 55.56, H 5.13, gemessen: C 55.76, H 5.24. [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -2.2° (CHCl<sub>3</sub>, c=1.0).

### 1,4,7,10-Tetra-*O*-(4-methoxybenzyl)-2,3,8,9-tetra-*O*-benzyl-5,6-dideoxy-D-xylo-L-xylo-dec-5-enit (**84**)

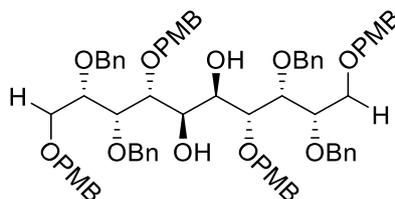


AAV 1 folgend werden 862 mg (1.37 mmol) des benzyl-geschützten Glucosederivats **36** mit 1.12 mL (8.23 mmol) PMBCl und 330 mg (8.23 mmol) NaH in 30 mL DMF umgesetzt. Säulenchromatographische Aufreinigung (PE:EA 3:1) ergibt das gemischt-geschützte Produkt **84** als farbloses Öl.

Ausbeute: 1.38 g, 1.19 mmol, 87 %.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 7.25–7.34 (m, 20H, H-aromat.), 7.15–7.23 (m, 8H, H-aromat.), 6.80–6.90 (m, 8H, H-aromat.), 5.72 (dd, *J* = 4.3 Hz, *J* = 2.1 Hz, 2H, H-5, H-6), 4.63–4.77 (m, 6H, CH<sub>2</sub>-Ar), 4.49–4.59 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-Ar), 4.34 (s, 4H, CH<sub>2</sub>-Ar), 4.27 (d, *J* = 11.4 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>-Ar), 4.04–4.11 (m, 2H, H-4, H-7), 3.76–3.86 (m, 14H, Ar-OCH<sub>3</sub>, H-2, H-9), 3.55–3.65 (m, 4H, H-1a, H-10a, H-3, H-8), 3.46–3.52 (m, 2H, H-1b, H-10b). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 159.2, 159.2, 138.9, 138.8 (C-aromat.), 132.0 (C-5, C-6), 130.5, 130.4, 129.7, 129.4, 128.3, 128.3, 128.3, 128.0, 127.6, 127.6, 113.8, 113.8 (C-aromat.), 81.7 (C-3, C-8), 79.6 (C-4, C-7), 78.7 (C-2, C-9), 75.1, 73.0, 72.9, 70.4 (CH<sub>2</sub>-Ar), 69.6 (C-1, C-10), 55.3 (OCH<sub>3</sub>). HRMS (ESI-TOF) m/z [M+Na]<sup>+</sup>: berechnet für C<sub>70</sub>H<sub>76</sub>O<sub>12</sub>: 1131.52290, gemessen: 1131.52155. Anal. Berechnet für: C<sub>70</sub>H<sub>76</sub>O<sub>12</sub>: C 75.79, H 6.91, gemessen: C 75.68, H 7.09. [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -21.1° (CHCl<sub>3</sub>, c=1.0).

**1,4,7,10-Tetra-*O*-(4-methoxybenzyl)-2,3,8,9-tetra-*O*-benzyl-*D*-altro-*L*-altro-5,6-decosit (85)**



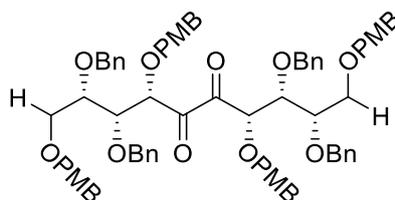
AAV 8 folgend werden 1.33 g (1.19 mmol) des Derivats **84** in einer Mischung aus 5 mL H<sub>2</sub>O, 5 mL *t*BuOH und 25 mL THF mit 800  $\mu$ L OsO<sub>4</sub> (2 % in H<sub>2</sub>O) versetzt. Es werden 418 mg (3.57 mmol) NMO zur Reaktionslösung zugegeben und für 8 d gerührt. Das Produkt **85** wird nach Aufreinigung an Kieselgel (PE:EA 2:1) als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 837 mg, 0.73 mmol, 61 %.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 7.21–7.35 (m, 20H, H-aromat.), 7.14–7.20 (m, 4H, H-aromat.), 7.07 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H, H-aromat.), 6.80–6.86 (m, 4H, H-aromat.), 6.66–6.75 (m, 4H, H-aromat.), 4.59–4.73 (m, 6H, CH<sub>2</sub>-Ar), 4.52–4.57 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-Ar), 4.39–4.50 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-Ar), 4.32 (s, 4H, CH<sub>2</sub>-Ar), 4.01 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H, H-5, H-6), 3.84–3.91 (m, 4H, H-2, H-3, H-8, H-9), 3.69–3.81 (m, 14H, Ar-OCH<sub>3</sub>, H-4, H-7), 3.56 (dd, *J* = 10.0 Hz, *J* = 3.5 Hz, 2H, H-1a, H-10a), 3.40–3.48 (m, 2H, H-1b, H-10b). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 159.2, 159.2, 138.7, 138.5, 130.6, 130.5, 129.7, 129.4, 128.4, 128.4, 128.4, 127.9, 127.8, 127.6, 113.8, 113.8 (C-aromat.), 78.9 (C-2\*, C-9\*), 78.2 (C-3\*, C-8\*), 74.4 (C-4, C-7), 73.2, 73.1, 72.9 (CH<sub>2</sub>-Ar), 69.8 (C-5, C-6), 69.7 (C-1, C-10), 55.4, 55.3 (OCH<sub>3</sub>). HRMS (ESI-TOF) *m/z* [M+Na]<sup>+</sup>: berechnet für C<sub>70</sub>H<sub>78</sub>O<sub>14</sub>: 1165.52838, gemessen: 1165.52682. Anal. Berechnet für: C<sub>70</sub>H<sub>78</sub>O<sub>14</sub>: C 73.53, H 6.88, gemessen: C 72.56, H 7.09. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +0.3° (CHCl<sub>3</sub>, c=1.0).

\*Signale können vertauscht sein.

**1,4,7,10-Tetra-*O*-(4-methoxybenzyl)-2,3,8,9-tetra-*O*-benzyl-*D*-xylo-*L*-xylo-5,6-decodiulose (86)**



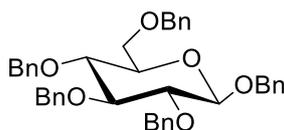
Wie in AAV 9 beschrieben werden 837 (0.73 mmol) des Diols **85** in 370  $\mu$ L DMSO gelöst und mit 2.07 mL Ac<sub>2</sub>O versetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (PE:EA 3:1) wird das Produkt **86** als gelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 596 mg, 0.52 mmol, 71 %.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 7.04–7.37 (m, 20H, H-aromat.), 6.79–6.88 (m, 8H, H-aromat.), 6.67–6.78 (m, 8H, H-aromat.), 4.84 (d,  $J = 5.0$  Hz, 2H, H-4, H-7), 4.21–4.62 (m, 12H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 4.07–4.16 (m, 2H, H-3, H-8), 3.68–3.83 (m, 14H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ , H-2, H-9), 3.48–3.55 (m, 2H, H-1a, H-10a), 3.34–3.42 (m, 2H, H-1b, H-10b).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 199.7 (C-5, C-6), 159.4, 159.2, 138.7, 138.3, 130.5, 130.2, 130.0, 129.5, 129.4, 128.3, 128.3, 128.1, 128.1, 128.0, 128.0, 127.8, 127.6, 127.5, 113.8, 113.8, 113.7 (C-aromat.), 79.2 (C-4, C-7), 78.5 (C-3, C-8), 77.9 (C-2, C-9), 73.9, 73.3, 73.0, 72.9, 69.8 ( $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 55.4, 55.3 ( $\text{OCH}_3$ ). HRMS (ESI-TOF)  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : berechnet für  $\text{C}_{70}\text{H}_{74}\text{O}_{14}$ : 1161.49708, gemessen: 1161.49591. Anal. Berechnet für:  $\text{C}_{70}\text{H}_{74}\text{O}_{14}$ : C 73.79, H 6.55, gemessen: C 71.87, H 6.82.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -1.2^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ,  $c=1.0$ ).

### 5.2.3 Synthese der Verbindungen aus Kapitel 3

#### 1,2,3,4,6-Penta-*O*-benzyl- $\beta$ -D-glucopyranosid (**90**)



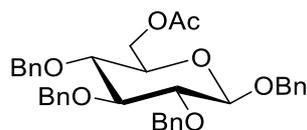
Synthese erfolgt analog Literatur.<sup>[151]</sup>

7.5 g (41.6 mmol) D-Glucose werden mit 27 mL (227 mmol) BnBr in 50 mL DMF gelöst und auf 0 °C gekühlt. Es werden 8.33 g (208 mmol) NaH portionsweise zugegeben und anschließend das Kältebad entfernt. Das Reaktionsgemisch wird für 18 h bei Raumtemperatur gerührt und überschüssiges NaH mit MeOH gequenchet. Das Lösungsmittel wird am Vakuum entfernt und der verbliebene Feststoff mit MeOH gewaschen. Das Produkt **90** verbleibt als farbloser, amorpher Feststoff.

Ausbeute: 12.1 g, 19.2 mmol, 46 %.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 7.10–7.38 (m, 25H, H-aromat.), 4.46–4.97 (m, 12H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 3.41–3.76 (m, 7H, H-1, H-2, H-3, H-4, H-5, H-6a, H-6b).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 138.8, 138.6, 138.4, 138.3, 137.6 (quart. C.), 128.5, 128.5, 128.5, 128.3, 128.1, 128.0, 127.9, 127.9, 127.8, 127.8 (C-aromat.), 102.8 (C-1), 84.9 (C-3), 82.5 (C-5), 78.1 (C-2), 75.8, 75.1, 75.1, 75.0, 73.6 ( $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 71.3 (C-4), 69.1 (C-6).

Spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[152]</sup>

**1,2,3,4,-Tetra-*O*-benzyl-6-*O*-acetyl- $\beta$ -D-glucopyranosid (91)**

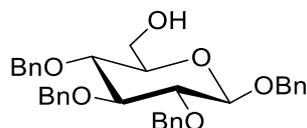
Synthese erfolgt analog Literatur.<sup>[151]</sup>

In 30 mL einer Mischung aus Ac<sub>2</sub>O und AcOH (5:1) werden 3.24 g (23.8 mmol) wasserfreies ZnCl<sub>2</sub> gelöst und auf 0 °C gekühlt. Zu der Suspension werden 3.00 g (4.76 mmol) der Benzylglucose **90**, gelöst in 30 mL einer Mischung aus Ac<sub>2</sub>O und AcOH, zugetropft. Nach Ende der Zugabe wird das Kältebad entfernt und die Reaktion für weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem die Reaktion beendet ist (PE:EA 3:1), wird die Lösung auf 200 mL Eiswasser geben. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und mit H<sub>2</sub>O gewaschen. Das Produkt **91** verbleibt als farbloser, amorpher Feststoff.

Ausbeute: 1.94 g, 3.33 mmol, 70 %.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 7.24–7.39 (m, 20H, H-aromat.), 4.92–4.98 (m, 3H, CH<sub>2</sub>-Ar), 4.86 (d, *J* = 10.8 Hz, 1H, H-1), 4.63–4.80 (m, 3H, CH<sub>2</sub>-Ar), 4.49–4.59 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-Ar), 4.35 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, H-6a), 4.25 (s, 1H, H-6b), 3.65 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H, H-3), 3.47–3.59 (m, 3H, H-2, H-4, H-5), 2.06 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 170.9 (C-Carbonyl), 138.6, 137.9, 137.3 (quart. C), 128.6, 128.6, 128.6, 128.5, 128.3, 128.2, 128.2, 128.1, 128.0, 127.8 (C-aromat.), 102.6 (C-1), 84.8 (C-3), 82.4 (C-5), 77.6 (C-2), 75.9, 75.2, 75.0 (CH<sub>2</sub>-Ar), 73.0 (C-4), 71.3 (CH<sub>2</sub>-Ar), 63.3 (C-6), 21.0 (CH<sub>3</sub>).

Spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[151]</sup>

**1,2,3,4,-Tetra-*O*-benzyl- $\beta$ -D-glucopyranosid (92)**

1.00 g (1.72 mmol) der acetylierten Glucose **91** werden in 50 mL MeOH gelöst und mit 10 mL NH<sub>3</sub> (7 N in MeOH) versetzt. Nach 18 h bei Raumtemperatur ist die Lösung klar und die Reaktion ist beendet (PE: EA 2:1). Das Lösungsmittel wird am Vakuum entfernt und das Produkt **92** als farbloser, amorpher Feststoff erhalten.

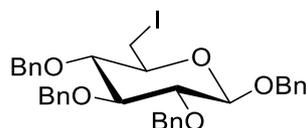
Ausbeute: 910 mg, 1.68 mmol, 98 %.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 7.27–7.40 (m, 20H, H-aromat.), 4.91–4.98 (m, 3H, CH<sub>2</sub>-Ar), 4.79–4.89 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-Ar), 4.63–4.76 (m, 3H, CH<sub>2</sub>-Ar), 4.58 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H, H-1), 3.88 (dd, *J* = 11.9 Hz, *J* = 2.8 Hz, 1H, H-6a), 3.65–3.74 (m, 2H, H-4, H-6b), 3.58 (t, *J* = 9.3 Hz, 1H, H-3), 3.50 (dd, *J* = 9.0 Hz, *J* = 7.8 Hz, 1H, H-2), 3.34–3.40 (m, 1H, H-5), 1.73 (br. s, 1H,

OH).  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 138.7, 138.5, 138.1, 137.4 (quart. C), 128.6, 128.5, 128.5, 128.3, 128.2, 128.1, 128.0, 127.8, 127.8 (C-aromat.), 103.0 (C-1), 84.7 (C-3), 82.5 (C-2), 77.7 (C-4), 75.9, 75.2 ( $\text{CH}_2$ -Ar), 75.1 (C-5), 71.8 ( $\text{CH}_2$ -Ar), 62.2 (C-6).

Spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[153]</sup>

### 1,2,3,4,-Tetra-*O*-benzyl-6-desoxy-6-iod- $\beta$ -D-glucopyranosid (**93**)

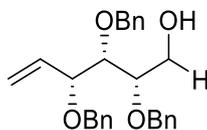


910 mg (1.68 mmol) des Glucosederivats **92** werden wie in AAV 4 beschrieben in 20 mL Toluol gelöst und mit 639 mg (2.52 mmol) Iod, 660 mg (2.52 mmol)  $\text{PPh}_3$ , und 345 mg (5.04 mmol) Imidazol umgesetzt. Nach Aufreinigung an Kieselgel (PE:EA 5:1) wird das Produkt **93** als farbloser, amorpher Feststoff erhalten.

Ausbeute: 909 mg, 1.40 mmol, 83 %.

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 7.27–7.44 (m, 20H, H-aromat.), 4.88–5.03 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ -Ar), 4.65–4.79 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ -Ar), 4.54 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1H, H-1), 3.63–3.70 (m, 1H, H-3), 3.50–3.57 (m, 2H, H-2, H-6a), 3.36–3.43 (m, 1H, H-4), 3.19–3.28 (m, 2H, H-5, H-6a).  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 138.5, 138.4, 138.0, 137.3 (quart. C), 128.7, 128.6, 128.6, 128.5, 128.4, 128.3, 128.2, 128.2, 128.1, 127.9 (C-aromat.), 102.0 (C-1), 84.4 (C-3), 82.5 (C-2), 81.4 (C-4), 75.9, 75.4, 75.0 ( $\text{CH}_2$ -Ar), 74.2 (C-5), 71.2 ( $\text{CH}_2$ -Ar), 6.4 (C-6). HRMS (ESI-TOF)  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : berechnet für  $\text{C}_{34}\text{H}_{35}\text{O}_5\text{I}$ : 673.14214, gemessen: 673.14184. Anal. Berechnet für:  $\text{C}_{34}\text{H}_{35}\text{O}_5\text{I}$ : C 62.77, H 5.42, gemessen: C 62.78, H 5.46.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -6.1^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ,  $c=1.0$ ).

### 3,4,5-Tri-*O*-benzyl-1,2-didesoxy-L-xyllo-hex-1-enit (**94**)



Wie in AAV 6 beschrieben, werden 500 mg (0.77 mmol) des Iodderivats **93** in 25 mL einer Mischung aus THF und  $\text{H}_2\text{O}$  (4:1) gelöst und mit 1.00 g (15.4 mmol) Zinkstaub suspendiert. Nach Reduktion und säulenchromatographischer Aufreinigung (PE:EA 1:1) wird das Produkt **94** als farbloses Öl erhalten.

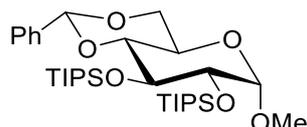
Ausbeute: 258 mg, 0.62 mmol, 80 %.

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] 7.16–7.32 (m, 15H, H-aromat.), 5.78–5.89 (m, 1H, H-2), 5.22–5.29 (m, 2H, H-1a, H-1b), 4.68 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ -Ar), 4.53–4.60 (m, 3H,  $\text{CH}_2$ -Ar), 4.32 (d,  $J = 11.7$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ -Ar), 4.05 (dd,  $J = 7.3$  Hz,  $J = 4.2$  Hz, 1H, H-3), 3.58–3.69 (m, 3H, H-4, H-

5, H-6a), 3.50 (dd,  $J = 11.3$  Hz,  $J = 3.2$  Hz, 1H, H-6b), 2.09–2.27 (br. s, 1H, OH).  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 138.5, 138.4, 138.1 (quart. C), 135.2 (C-2), 128.5, 128.5, 128.4, 128.1, 128.0, 127.9, 127.8, 127.8 (C-aromat.), 119.0 (C-1), 81.8 (C-4\*), 80.5 (C-3), 79.6 (C-5\*), 74.9, 72.9, 70.8 ( $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 61.6 (C-6).

\*Signale können vertauscht sein.

### Methyl-2,3-di-*O*-triisopropylsilyl-4,6-*O*-benzyliden- $\alpha$ -D-glucopyranosid (**96**)

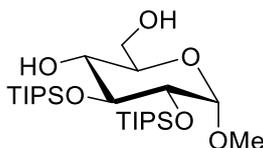


7.00 g (24.8 mmol) der Benzyliden-geschützten Glucose **27** werden in 100 mL Collidin gelöst und langsam mit 20.0 mL (74.4 mmol) TIPSOTf versetzt. Nachdem die Zugabe beendet ist, wird das Reaktionsgemisch auf 80 °C erhitzt und für 18 h gerührt. Man lässt die Lösung abkühlen und verdünnt mit 500 mL DCM. Die organische Phase wird mit jeweils mit 200 mL  $\text{H}_2\text{O}$ , 1 M  $\text{KHSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  sowie  $\text{NaHCO}_3$  gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Vakuum entfernt und der Rückstand an Kieselgel aufgereinigt (PE:EA 7:1). Das Produkt **96** verbleibt als gelbliches Öl.

Ausbeute: 14.3 g, 24.0 mmol, 97 %.

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 7.40–7.47 (m, 2H, H-aromat.), 7.30–7.37 (m, 3H, H-aromat.), 5.39 (s, 1H, Benzyliden-H), 4.70 (m, 1H, H-1), 4.20–4.26 (m, 1H, H-6a), 4.10–4.18 (m, 1H, H-3), 3.77–3.86 (m, 2H, H-2, H-5), 3.66–3.74 (m, 1H, H-6b), 3.32–3.40 (m, 4H,  $\text{OCH}_3$ , H-4), 1.04–1.15 (m, 30H, TIPS), 0.94–0.98 (m, 12H, TIPS).  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 137.4 (quart. C), 129.3, 128.2, 126.6 (C-aromat.), 102.8 (Benzyliden-C), 101.3 (C-1), 83.0 (C-4), 75.4 (C-2), 72.9 (C-3), 69.5 (C-6), 62.4 (C-5), 54.9 ( $\text{OCH}_3$ ), 18.4, 18.4, 18.3, 18.2, 18.2, 17.8, 13.5, 12.4 (TIPS). HRMS (ESI-TOF)  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : berechnet für  $\text{C}_{32}\text{H}_{58}\text{O}_6\text{Si}_2$ : 617.36641, gemessen: 617.36645. Anal. Berechnet für:  $\text{C}_{32}\text{H}_{58}\text{O}_6\text{Si}_2$ : C 59.24, H 10.74, gemessen: C 59.11, H 10.25.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +36.4^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ,  $c=1.0$ ).

### Methyl-2,3-di-*O*-triisopropylsilyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid (**97**)



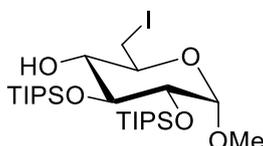
14.8 g (24.9 mmol) des Silyl-geschützten Derivats **96** werden in 100 mL MeOH gelöst und mit 5 g Palladium auf Aktivkohle versetzt. Nach 3 d bei Raumtemperatur ist die Reaktion beendet

(PE:EA 2:1) und die Lösung wird über Celite filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Vakuum verbleibt das Produkt **97** als gelbliches Öl.

Ausbeute: 12.4 g, 24.5, 98 %.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 4.73 (d,  $J = 2.9$  Hz, 1H, H-1), 4.06 (t,  $J = 7.0$  Hz, 1H, H-3), 3.82–3.91 (m, 1H, H-6a), 3.74–3.82 (m, 3H, H-2, H-5, H-6b), 3.47 (d,  $J = 7.6$  Hz, 1H, H-4), 3.38 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 1.01–1.19 (m, 42H, TIPS).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 99.1 (C-1), 75.0 (C-3), 74.0 (C-5\*), 73.6 (C-2\*), 72.0 (C-4), 62.7 (C-6), 55.1 ( $\text{OCH}_3$ ), 18.4, 18.4, 18.4, 18.3, 18.2, 17.8, 13.5, 13.4, 13.4 (TIPS). HRMS (ESI-TOF)  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : berechnet für  $\text{C}_{25}\text{H}_{54}\text{O}_6$ : 529.33511, gemessen: 529.33560. Anal. Berechnet für:  $\text{C}_{25}\text{H}_{54}\text{O}_6$ : C 52.08, H 5.20, gemessen: C 52.08, H 5.15.

### Methyl-2,3-di-*O*-triisopropylsilyl-6-desoxy-6-iod- $\alpha$ -D-glucopyranosid (**98**)

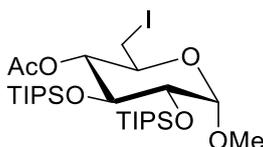


Wie in AAV 3 beschrieben werden 3.70 g (7.30 mmol) des entschützten Glucopyranosids **97** in 50 mL THF gelöst und mit 2.80 g (11.0 mmol) Iod, 2.90 g (11.1 mmol)  $\text{PPh}_3$  und 1.50 g (22.0 mmol) Imidazol umgesetzt. Nach Aufreinigung an Kieselgel (PE:EA 7:1) wird das Produkt **98** als farbloser, amorpher Feststoff erhalten.

Ausbeute: 3.70 g, 6.00 mmol, 82 %.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 4.72 (d,  $J = 2.4$  Hz, 1H, H-1), 4.11 (d,  $J = 5.9$  Hz, 1H, H-3), 3.83 (dd,  $J = 6.4$  Hz,  $J = 2.2$  Hz, 2H, H-2, H-5), 3.37–3.58 (m, 6H,  $\text{OCH}_3$ , H-4, H-6a, H-6b), 2.97 (d,  $J = 7.9$  Hz, 1H, OH), 1.04–1.16 (m, 42H, TIPS).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 97.3 (C-1), 75.1 (C-5), 74.3 (C-3), 73.4 (C-4), 73.4 (C-2), 55.7 ( $\text{OCH}_3$ ), 18.4, 18.3, 18.2, 13.2, 13.1 (TIPS), 6.4 (C-6). Anal. Berechnet für:  $\text{C}_{25}\text{H}_{53}\text{O}_5\text{ISi}_2$ : C 48.69, H 8.66, gemessen: C 48.76, H 8.65.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +53.1^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ,  $c=1.0$ ).

### Methyl-4-*O*-acetyl-2,3-di-*O*-triisopropylsilyl-6-desoxy-6-iod- $\alpha$ -D-glucopyranosid (**100**)



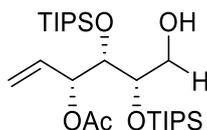
In 30 mL  $\text{Et}_3\text{N}$  werden 1.00 g (1.62 mmol) des Derivats **98** und 100 mg DMAP gelöst. Zur Lösung werden 310  $\mu\text{L}$  (3.24 mmol)  $\text{Ac}_2\text{O}$  zugegeben und die Reaktion für 2 d bei 40  $^\circ\text{C}$  gerührt. Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen und gibt das Gemisch auf 200 mL

Eiswasser. Die wässrige Phase wird dreimal mit 70 mL DCM extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Vakuum entfernt und das Produkt **100** nach säulenchromatographischer Aufreinigung (PE:EA 7:1) als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 861 mg, 1.31 mmol, 81 %.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 4.76 (d,  $J = 3.4$  Hz, 1H, H-1), 4.65 (dd,  $J = 9.3$  Hz,  $J = 6.8$  Hz, 1H, H-4), 4.16 (t,  $J = 7.3$  Hz, 1H, H-3), 3.84 (td,  $J = 8.5$  Hz,  $J = 2.9$  Hz, 2H, H-2, H-5), 3.43–3.49 (m, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.19–3.25 (m, 1H, H-6a), 3.06–3.15 (m, 1H, H-6b), 2.09 (s, 3H,  $\text{Ac-CH}_3$ ), 1.00–1.15 (m, 42H, TIPS).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 170.4 (C-Carbonyl), 99.4 (C-1), 75.8 (C-4), 74.1 (C-2), 72.7 (C-3), 70.8 (C-5), 55.3 ( $\text{OCH}_3$ ), 21.4 ( $\text{Ac-CH}_3$ ), 18.4, 18.4, 18.3, 18.3, 18.2, 13.7, 13.6, 13.5 (TIPS), 5.8 (C-6). HRMS (ESI-TOF)  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : berechnet für  $\text{C}_{27}\text{H}_{56}\text{O}_6\text{ISi}_2$ : 681.24741, gemessen: 681.24751. Anal. Berechnet für:  $\text{C}_{27}\text{H}_{56}\text{O}_6\text{ISi}_2$ : C 49.23, H 8.42, gemessen: C 49.31, H 8.50.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +41.6^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ,  $c=1.0$ ).

### 3-O-Acetyl-4,5-di-O-triisopropylsilyl-1,2-dideoxy-L-xyllo-hex-1-enit (**101**)

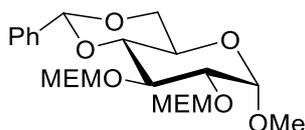


AAV 5 folgend werden 861 mg (1.31 mmol) des Iodglucopyranosids **100** werden in 50 mL einer Mischung aus THF und  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst (4:1) und mit 1.71 g (26.1 mmol) Zinkstaub suspendiert. Nach Aufreinigung an Kieselgel (PE:EA 5:1) wird das Produkt **101** als farbloses Öl isoliert.

Ausbeute: 494 mg, 0.98 mmol, 75 %.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 5.91 (m, 1H, H-2), 5.50–5.57 (m, 1H, H-3), 5.15–5.30 (m, 2H, H-1<sub>cis</sub>, H-1<sub>trans</sub>), 4.07 (d,  $J = 4.4$  Hz, 2H, H-4, H-5), 3.76 (d,  $J = 4.8$  Hz, 2H, H-6a, H-6b), 2.08 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.01–1.13 (m, 42H, M08).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 170.1 (C-Carbonyl), 135.1 (C-2), 117.3 (C-1), 76.7 (C-5\*), 74.0 (C-4\*), 73.6 (C-3), 63.5 (C-6), 21.5 ( $\text{CH}_3$ ), 18.2, 18.2, 12.9, 12.5 (TIPS). HRMS (ESI-TOF)  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : berechnet für  $\text{C}_{26}\text{H}_{54}\text{O}_5\text{Si}_2$ : 525.34020, gemessen: 525.34065. Anal. Berechnet für:  $\text{C}_{26}\text{H}_{54}\text{O}_5\text{Si}_2$ : C 62.10, H 10.82, gemessen: C 62.15, H 10.80.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -4.4^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ,  $c=1.0$ ).

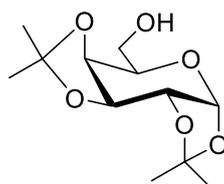
\*Signale können vertauscht sein.

**Methyl-2,3-di-*O*-[(2-methoxyethoxy)methyl]-4,6-*O*-benzyliden- $\alpha$ -D-glucopyranosid (103)**

In 100 mL abs. DCM werden 5.00 g (17.7 mmol) Benzyliden-geschützte Glucose **27** gelöst und mit 15.1 mL (88.5 mmol) DIPEA versetzt. Die Reaktionsmischung wird auf 0 °C gekühlt und 610  $\mu$ L (53.2 mmol) MEMCl über 20 min langsam zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wird das Kältebad entfernt und die Reaktion für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem die Reaktionskontrolle (PE:EA 3:1) vollständigen Umsatz anzeigt, wird die Reaktion mit 100 mL ges. NH<sub>4</sub>Cl gequencht und für weiter 15 min gerührt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit 100 mL DCM extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt und zweimal mit 50 mL H<sub>2</sub>O und ges. NaCl Lösung gewaschen. Es wird über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (PE:EA 3:1) verbleibt das Produkt **103** als farbloses Öl.

Ausbeute: 5.30 g, 11.6 mmol, 65 %.

HRMS (ESI-TOF)  $m/z$  [M+Na]<sup>+</sup>: berechnet für C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>O<sub>10</sub>: 481.20442, gemessen: 481.20494.

**1,2:3,4-Di-*O*-isopropyliden- $\alpha$ -D-galactopyranosid (104)**

Synthese erfolgt analog Literatur.<sup>[154]</sup>

4.90 g (27.2 mmol) D-Galactose werden in 100 mL Aceton gelöst und mit 1.00 mL konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt. Die Reaktion wird für 18 h bei Raumtemperatur gerührt bevor sie mit 1.00 g NaCO<sub>3</sub> gequencht wird. Unlöslicher Feststoff wird über Celite abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt. Nach Aufreinigung an Kieselgel (PE:EA 1:1) verbleibt das Produkt **104** als farbloses Öl.

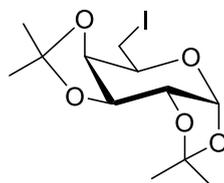
Ausbeute: 6.94 g, 26.6 mmol, 98 %.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 5.57 (d,  $J$  = 5.0 Hz, 1H, H-1), 4.63 (dd,  $J$  = 7.9 Hz,  $J$  = 2.4 Hz, 1H, H-3), 4.35 (dd,  $J$  = 5.0 Hz,  $J$  = 2.4 Hz, 1H, H-2), 4.27 (dd,  $J$  = 7.9 Hz,  $J$  = 1.6 Hz, 1H, H-4), 3.70–3.88 (m, 4H, H-5, H-6a, H-6b, OH), 1.54 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.47 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.34

(s, 6H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 109.4, 108.6 (quart. C), 96.2 (C-1), 71.5 (C-2), 70.7 (C-3), 70.4 (C-4), 68.0 (C-5), 62.3 (C-6), 26.0, 24.9, 24.3 (CH<sub>3</sub>).

Spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[155]</sup>

### 1,2:3,4-Di-*O*-isopropyliden-6-desoxy-6-iod- $\alpha$ -D-galactopyranosid (**105**)



Synthese erfolgt analog Literatur.<sup>[156]</sup>

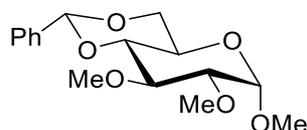
AAV 3 folgend, werden zu einer Lösung aus 3.00 g (12.3 mmol) Isopropylidengeschützter Galactose **104** in 20 mL abs. Toluol 6.10 g (4.80 mmol) Iod, 7.00 (26.9 mmol) PPh<sub>3</sub> und 3.70 g (5.40 mmol) Imidazol gegeben. Säulenchromatographische Aufreinigung (PE:EA 6:1) ergibt das Produkt **105** als farbloses Öl.

Ausbeute: 2.10 g, 5.70 mmol, 46 %.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 5.54 (d, *J* = 5.0 Hz, 1H, H-1), 4.61 (dd, *J* = 7.8 Hz, *J* = 2.4 Hz, 1H, H-3), 4.40 (dd, *J* = 7.9 Hz, *J* = 1.9 Hz, 1H, H-4), 4.30 (dd, *J* = 5.0 Hz, *J* = 2.4 Hz, 1H, H-2), 3.94 (td, *J* = 7.0 Hz, *J* = 1.7 Hz, 1H, H-5), 3.28–3.36 (m, 1H, H-6a), 3.18–3.24 (m, 1H, H-6b), 1.52–1.58 (m, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.44 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.34 (d, *J* = 7.8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 109.7, 109.0 (quart. C), 96.9 (C-1), 71.7 (C-3), 71.3 (C-4), 70.7 (C-2), 69.1 (C-5), 26.2, 26.1, 25.0, 24.6 (CH<sub>3</sub>), 2.5 (C-6).

Spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[156]</sup>

### Methyl-2,3-di-*O*-methyl-4,6-*O*-benzyliden- $\alpha$ -D-glucopyranosid (**106**)



Synthese erfolgt analog Literatur.<sup>[157]</sup>

Zu einer Mischung aus 3.60 mL (58.0 mmol) MeI und 6.54 g (23.2 mmol) Benzylidengeschützter Glucose **27** in 100 mL DMF wird bei 0 °C portionsweise 2.30 g (58.0 mmol) NaH zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wird das Kältebad entfernt und die Reaktion für weitere 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Überschüssiges NaH wird mit MeOH gequencht und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 100 mL einer Mischung aus DCM und H<sub>2</sub>O (1:1) aufgenommen und die Phasen werden getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit 50 mL DCM extrahiert und die organischen Phasen werden vereinigt und über

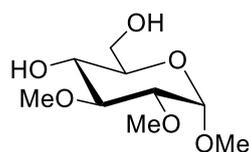
Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Kristallisation aus PE/CHCl<sub>3</sub> ergibt das Produkt **106** als farblosen, kristallinen Feststoff.

Ausbeute: 7.00 g, 22.6 mmol, 97 %.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 7.45–7.54 (m, 2H, H-aromat.), 7.33–7.41 (m, 3H, H-aromat.), 5.54 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-Ar), 4.86 (d, *J* = 3.7 Hz, 1H, H-1), 4.28 (dd, *J* = 9.9 Hz, *J* = 4.5 Hz, 1H, H-6a), 3.80 (dd, *J* = 9.5 Hz, *J* = 4.5 Hz, 1H, H-5), 3.66–3.76 (m, 2H, H-3, H-6b), 3.63 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.55 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.50–3.54 (m, 1H, H-4), 3.45 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.30 (dd, *J* = 9.2 Hz, *J* = 3.7 Hz, 1H, H-2). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 137.5 (quart. C), 129.1, 128.4, 126.2 (C-aromat.), 101.5 (Benzyliden-C), 98.5 (C-1), 82.3 (C-4), 81.5 (C-2), 80.0 (C-3), 69.2 (C-6), 62.4 (C-5), 61.2, 59.5, 55.4 (OCH<sub>3</sub>).

Spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[157]</sup>

### Methyl-2,3-di-*O*-methyl- $\alpha$ -D-glucoopyranosid (**107**)



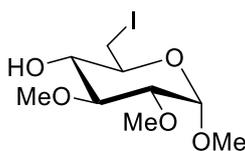
Synthese erfolgt analog Literatur.<sup>[157]</sup>

7.00 g (22.6 mmol) der methylierten Glucose **106** werden in 150 mL MeOH gelöst und mit 10 m% Palladium auf Aktivkohle unter Wasserstoffatmosphäre gerührt. Nach 18 h ist die Reaktion beendet. Der Katalysator wird über Celite abfiltriert und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Das Produkt **107** wird als farbloser, amorpher Feststoff isoliert.

Ausbeute: 4.97 g, 22.4 mmol, 99 %.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 4.85 (d, *J* = 3.5 Hz, 1H, H-1), 3.83 (dd, *J* = 9.2 Hz, *J* = 3.5 Hz, 2H, H-6a, H-6b), 3.61–3.68 (m, 4H, OCH<sub>3</sub>, H-4), 3.46–3.54 (m, 5H, OCH<sub>3</sub>, H-3, H-5), 3.41–3.45 (m, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.19–3.26 (m, 1H, H-2), 2.73 (br. s, 1H, OH), 2.10 (br. s, 1H, OH). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 97.7 (C-1), 82.9 (C-5\*), 82.1 (C-2), 70.8 (C-4), 70.6 (C-3\*), 62.6 (C-6), 61.4, 58.7, 55.4 (OCH<sub>3</sub>).

\*Signale können vertauscht sein.

**Methyl-2,3-di-*O*-methyl-6-desoxy-6-iod- $\alpha$ -D-glucopyranosid (108)**

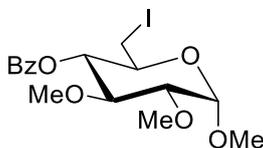
Synthese erfolgt analog Literatur.<sup>[158]</sup>

Wie in AAV 3 beschrieben, werden 7.18 g (32.3 mmol) des Derivats **107** in 100 mL Toluol mit 12.3 g (48.4 mmol) Iod, 12.7 g (48.4 mmol) PPh<sub>3</sub> und 6.59 g (96.9 mmol) Imidazol umgesetzt. Nach Aufreinigung an Kieselgel (PE:EA 2:1) wird das Produkt **108** als farbloser, amorpher Feststoff erhalten.

Ausbeute: 5.25 g, 16.3 mmol, 50 %.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 4.85 (d, *J* = 3.5 Hz, 1H, H-1), 3.60 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.57 (dd, *J* = 10.6 Hz, *J* = 2.4 Hz, 1H, H-6a), 3.45–3.49 (m, 6H, OCH<sub>3</sub>), 3.40–3.45 (m, 2H, H-3, H-4\*), 3.20–3.30 (m, 4H, H-2, H-5\*, H-6a, H-6b). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 97.5 (C-1), 82.4 (C-4\*), 81.9 (C-2), 73.8 (C-5\*), 70.1 (C-3), 61.3, 58.6, 55.6 (OCH<sub>3</sub>), 7.5 (C-6).

\*Signale können vertauscht sein.

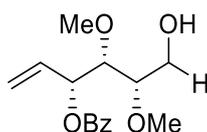
**Methyl-2,3-di-*O*-methyl-4-*O*-benzoyl-6-desoxy-6-iod- $\alpha$ -D-glucopyranosid (109)**

Synthese erfolgt analog Literatur.<sup>[159]</sup>

AAV 4 folgend werden 5.25 g (16.3 mmol) des Iodglucopyranosids **108** in 100 mL Pyridin gelöst und bei 0 °C mit 4.70 mL (40.7 mmol) BzCl versetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (PE:EA 4:1) wird das Produkt **109** als farbloser, amorpher Feststoff erhalten.

Ausbeute: 4.53 g, 10.4 mmol, 64 %.

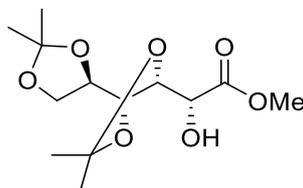
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 7.57–7.65 (m, 2H, H-aromat.), 7.43–7.52 (m, 3H, H-aromat.), 5.00 (t, *J* = 9.5 Hz, 1H, H-4), 4.92 (d, *J* = 3.7 Hz, 1H, H-1), 3.84 (td, *J* = 9.4 Hz, *J* = 2.4 Hz, 1H, H-5), 3.73 (t, *J* = 9.4 Hz, 1H, H-3), 3.55 (d, *J* = 1.1 Hz, 6H, OCH<sub>3</sub>), 3.46–3.48 (m, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.38 (dd, *J* = 9.7 Hz, *J* = 3.7 Hz, 1H, H-2), 3.31 (dd, *J* = 10.9 Hz, *J* = 2.4 Hz, 1H, H-6a), 3.15 (dd, *J* = 10.9 Hz, *J* = 9.0 Hz, 1H, H-6b). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 171.5 (C-Carbonyl), 165.6 (quart. C), 133.7, 133.7, 130.2, 130.0, 129.4, 128.7, 128.6 (C-aromat.), 97.7 (C-1), 81.5 (C-2), 80.7 (C-3), 74.4 (C-4), 69.6 (C-5), 61.2, 59.5, 55.9 (OCH<sub>3</sub>), 4.7 (C-6).

**3-*O*-Benzoyl-4,5-di-*O*-methyl-1,2-dideoxy-L-xylo-hex-1-enit (110)**

Gemäß AAV 5 werden 4.53 g (10.4 mmol) des Substrats **109** in 100 mL einer Mischung aus THF und H<sub>2</sub>O (4:1) gelöst und mit 13.6 g (207 mmol) Zinkstaub suspendiert. Aufreinigung an Kieselgel (PE:EA 1:1) ergibt das Produkt **110** als farbloses Öl.

Ausbeute: 430 mg, 1.53 mmol, 15 %.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 8.04–8.13 (m, 2H, H-aromat.), 7.53–7.63 (m, 1H, H-aromat.), 7.39–7.48 (m, 2H, H-aromat.), 6.00 (ddd,  $J = 17.1$  Hz,  $J = 10.7$  Hz,  $J = 6.2$  Hz, 1H, H-2), 5.74–5.79 (m, 1H, H-3), 5.43 (dt,  $J = 17.2$  Hz,  $J = 1.3$  Hz, 1H, H-1<sub>trans</sub>), 5.31 (dt,  $J = 10.6$  Hz,  $J = 1.3$  Hz, 1H, H-1<sub>cis</sub>), 3.87 (dd,  $J = 11.6$  Hz,  $J = 4.6$  Hz, 1H, H-6a), 3.70 (dd,  $J = 11.6$  Hz,  $J = 5.0$  Hz, 1H, H-6b), 3.54–3.60 (m, 4H, OCH<sub>3</sub>, H-4), 3.48–3.52 (m, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.42–3.47 (m, 1H, H-5). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 165.5 (C-Carbonyl), 133.3 (C-2), 133.2, 130.2, 129.8, 128.6 (C-Ar), 118.4 (C-1), 83.2 (C-4), 80.8 (C-5), 74.8 (C-3), 61.3 (C-6), 60.9, 58.8 (OCH<sub>3</sub>). HRMS (ESI-TOF)  $m/z$  [M+Na]<sup>+</sup>: berechnet für C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>: 303.12029, gemessen: 303.12073.

**Methyl-3,4:5,6-di-*O*-isopropyliden-D-gluconat (113)**

Synthese erfolgt analog Literatur.<sup>[160]</sup>

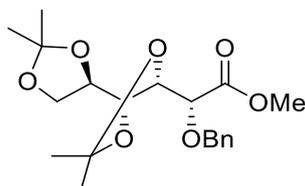
In einer Mischung aus 10 mL Aceton, 30 mL DMP und 3 mL MeOH werden 17.8 g (99.9 mmol) D-Gluconolactone (**112**) gelöst und mit 200 mg (kat.) *p*-TsOH versetzt. Nach 18 h bei Raumtemperatur wird die Reaktion mit 2 g NaHCO<sub>3</sub> neutralisiert, unlöslicher Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 150 mL DCM aufgenommen und die organische Phase wird mit 50 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknung über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird das Lösungsmittel am Vakuum entfernt und das Rohprodukt unter Vakuum destilliert (150 °C, 1·10<sup>-3</sup> mmbar). Das Produkt **113** wird als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 20.0 g, 68.9 mmol, 69 %.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 4.32 (d,  $J = 1.0$  Hz, 1H, H-2), 4.20 (dd,  $J = 7.6$  Hz,  $J = 1.6$  Hz, 1H, H-4), 3.94–4.15 (m, 4H, H-6a, H-6b, H-3, H-5), 3.81 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 1.31–1.41 (m,

12H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 173.1 (C-1), 110.2, 110.0 (quart. C), 81.0 (C-6), 77.4 (C-4), 76.6 (C-5), 69.5 (C-3), 68.0 (C-2), 52.8 (OCH<sub>3</sub>), 27.3, 26.8, 26.6, 25.4 (CH<sub>3</sub>). Spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[161]</sup>

### Methyl-2-*O*-benzyl-3,4:5,6-di-*O*-isopropyliden-D-gluconat (**114**)



Synthese erfolgt analog Literatur.<sup>[162]</sup>

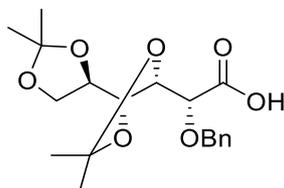
1.00 g (3.45 mmol) des Esters **113** werden in 40 mL abs. DCM gelöst und mit 490 µL (4.13 mmol) BnBr versetzt. Zum Reaktionsgemisch werden 957 mg (4.13 mmol) Ag<sub>2</sub>O gegeben und die Suspension für 2 d bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird über Celite filtriert und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Nach Aufreinigung an Kieselgel (PE:EA 3:1) wird das Produkt **114** als farbloses Öl isoliert.

Ausbeute: 525 mg, 1.38 mmol, 40 %.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 7.29–7.39 (m, 5H, H-aromat.), 4.80 (d, *J* = 11.4 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>-Ar), 4.36 (d, *J* = 11.5 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>-Ar), 4.26–4.30 (m, 1H, H-3), 4.08 (d, *J* = 2.6 Hz, 1H, H-2), 3.95–4.06 (m, 3H, H-4, H-5, H-6a), 3.77–3.83 (m, 1H, H-6b), 3.70–3.75 (m, 3H, OCH<sub>3</sub>), 1.32 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.29 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.24 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.23 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 170.8 (C-1), 137.3, 128.4, 128.1, 128.0 (C-aromat.), 110.4, 109.7 (quart. C), 80.8 (C-3), 77.2 (C-2), 76.9 (C-4, C-5), 73.2 (CH<sub>2</sub>-Ar), 67.8 (C-6), 52.2 (OCH<sub>3</sub>), 27.3, 26.6, 25.3 (CH<sub>3</sub>).

Spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[163]</sup>

### 2-*O*-Benzyl-3,4:5,6-di-*O*-isopropyliden-D-gluconsäure (**115**)



In einer Mischung aus 40 mL EtOH und 10 mL H<sub>2</sub>O werden 1.00 g (2.63 mmol) des Derivats **114** gelöst und 116 mg (2.89 mmol) NaOH zugegeben. Die Reaktion wird für 1 h auf 100 °C erhitzt bis die Reaktionskontrolle (PE:EA 1:1) vollständigen Umsatz zeigt. Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen, entfernt das Lösungsmittel am Vakuum und nimmt den Rückstand in 30 mL DCM sowie 10 mL H<sub>2</sub>O auf. Mit 0.5 M HCl wird der pH-Wert auf 2 eingestellt und

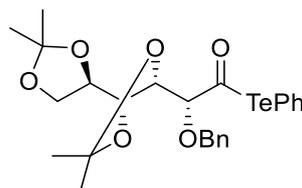
die Phasen werden getrennt. Die wässrige Phase wird noch dreimal mit 50 mL DCM extrahiert, die organischen Phasen vereinigt und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (PE:EA 1:4). Man erhält das Produkt **115** als farbloses Öl.

Ausbeute: 675 mg, 1.84 mmol, 70 %.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 7.29–7.39 (m, 5H, H-aromat.), 4.82 (d,  $J = 11.4$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 4.53 (d,  $J = 11.2$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 4.35 (dd,  $J = 7.1$  Hz,  $J = 2.1$  Hz, 1H, H-3), 4.21 (d,  $J = 2.1$  Hz, 1H, H-2), 4.11–4.17 (m, 1H, H-6a), 4.00–4.10 (m, 2H, H-4, H-5), 3.88 (dd,  $J = 8.4$  Hz,  $J = 4.8$  Hz, 1H, H-6b), 1.31–1.42 (m, 12H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 173.5 (C-1), 136.7 (quart. C), 128.8, 128.4, 128.2 (C-aromat.), 110.7, 109.9 (quart. C), 80.7 (C-3), 77.1 (C-4\*), 77.0 (C-2), 76.9 (C-5), 73.8 ( $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 68.0 (C-6), 27.3, 26.7, 26.6, 25.2 ( $\text{CH}_3$ ).

\*Signale können vertauscht sein.

#### *Te*-Phenyl-2-*O*-benzyl-3,4:5,6-di-*O*-isopropyliden-*D*-gluco-tellursäure (**116**)



Lösung 1:

225 mg (0.55 mmol)  $(\text{PhTe})_2$  werden in 5 mL abs. THF gelöst und bei 0 °C mit 62.0 mg (1.65 mmol)  $\text{NaBH}_4$  versetzt. Nachdem 500  $\mu\text{L}$  MeOH zugetropft wurden, wird die Lösung für weitere 30 min bei 0 °C gerührt.

Lösung 2:

200 mg (0.55 mmol) der gluconsäure **115** werden in 73.0  $\mu\text{L}$  (0.66 mmol) *N*-Methylmorpholin, 86.0  $\mu\text{L}$  (0.66 mmol) Isobutylchloroformat und 8 mL abs. THF gelöst und auf 0 °C gekühlt.

Lösung 1 wird zur Lösung 2 gegeben und das Kältebad entfernt. Nach 30 min bei Raumtemperatur wird die Suspension über Celite filtriert und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Nach Aufreinigung an Kieselgel (PE:EA 6:1) wird das Produkt **116** als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 270 mg, 0.49 mmol, 89 %.

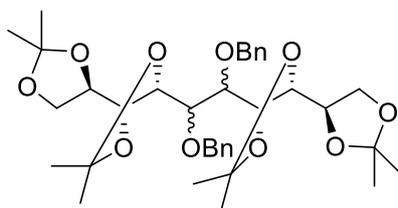
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 7.68–7.73 (m, 2H, H-aromat.), 7.28–7.51 (m, 8H, H-aromat.), 5.00 (d,  $J = 11.1$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 4.74 (d,  $J = 11.1$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 4.28 (dd,  $J =$

7.2 Hz,  $J = 2.5$  Hz, 1H, H-3), 4.13 (dd,  $J = 8.4$  Hz,  $J = 6.2$  Hz, 1H, H-6a), 4.00–4.06 (m, 1H, H-5), 3.92–3.97 (m, 1H, H-4), 3.80–3.87 (m, 2H, H-2, H-6b), 1.30–1.42 (m, 12H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 210.8 (C-1), 139.9, 136.6, 129.5, 128.8, 128.6, 128.5, 128.2 (C-aromat.), 110.8, 109.9 (quart. C), 88.0 (C-2), 80.8 (C-3), 77.5 (C-4), 76.3 (C-5), 68.0 (CH<sub>2</sub>-Ar), 27.4, 26.8, 26.7, 25.2 (CH<sub>3</sub>). HRMS (ESI-TOF)  $m/z$  [M+Na]<sup>+</sup>: berechnet für C<sub>25</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>Te: 579.09968, gemessen: 579.09923. Anal. Berechnet für: C<sub>25</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>Te: C 53.77, H 5.52, gemessen: C 54.19, H 5.46.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +105.6^\circ$  (CHCl<sub>3</sub>,  $c=1.0$ ).

**1,2:3,4:7,8:9,10-Tetra-*O*-isopropyliden-5,6-*O*-benzyl-D-manno-L-manno-5,6-decosit (117a)**

**1,2:3,4:7,8:9,10-Tetra-*O*-isopropyliden-5,6-*O*-benzyl-D-manno-L-gluco-5,6-decosit (117b)**

**1,2:3,4:7,8:9,10-Tetra-*O*-isopropyliden-5,6-*O*-benzyl-D-gluco-L-gluco-5,6-decosit (117c)**



In 2.45 mL Benzol werden 270 mg (0.49 mmol) des Säuretellurids **116** mit 2.45 mL (1 M in Hexan) Et<sub>3</sub>B für 30 min bei Raumtemperatur in einem offenen Rundkolben gerührt. Nachdem die Reaktionskontrolle (PE:EA 2:1) vollständigen Umsatz anzeigt, wird die Lösung über Celite filtriert. Säulenchromatographische Aufreinigung (PE:EA 2:1) ergibt eine Mischung aus den Produkten **117a-c** als farbloses Öl.

Ausbeute (kombiniert): 129 mg, 0.20 mmol, 41 %.

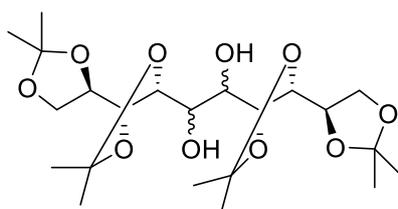
HRMS (ESI-TOF)  $m/z$  [M+Na]<sup>+</sup>: berechnet für C<sub>36</sub>H<sub>50</sub>O<sub>10</sub>: 665.31296, gemessen: 665.32896.

Anal. Berechnet für: C<sub>36</sub>H<sub>50</sub>O<sub>10</sub>: C 67.27, H 7.84, gemessen: C 67.49, H 7.96.

**1,2:3,4:7,8:9,10-Tetra-*O*-isopropyliden-D-manno-L-manno-5,6-decosit (118a)**

**1,2:3,4:7,8:9,10-Tetra-*O*-isopropyliden-D-manno-L-gluco-5,6-decosit (118b)**

**1,2:3,4:7,8:9,10-Tetra-*O*-isopropyliden-D-gluco-L-gluco-5,6-decosit (118c)**



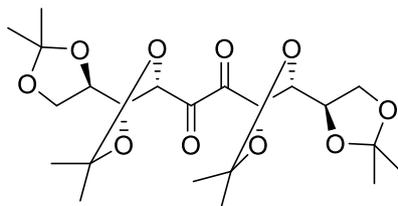
50.0 mg (0.08 mmol) einer Mischung aus den Dimeren **117a-c** wird mit 50 m% Palladium auf Aktivkohle in 30 mL MeOH suspendiert und für 3 h bei Raumtemperatur unter

Wasserstoffatmosphäre gerührt. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle, PE:EA 2:1) wird die Lösung über Celite filtriert und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt, um eine Mischung der Produkte **118a-c** als farbloses Öl zu erhalten.

Ausbeute (kombiniert): 37.0 mg, 0.08 mmol, 99 %.

HRMS (ESI-TOF)  $m/z$   $[M+Na]^+$ : berechnet für  $C_{22}H_{38}O_{10}$ : 485.23572, gemessen: 485.23633.

### 1,2:3,4:7,8:9,10-Tetra-*O*-isopropyliden-L-arabino-D-arabino-deco-5,6-diulose (**119**)



Gemäß AAV 9 werden 60.0 mg (0.13 mmol) einer Mischung der Diole **118a-c** in 650  $\mu$ L DMSO gelöst und mit 370  $\mu$ L (3.89 mmol)  $Ac_2O$  umgesetzt. Nach Aufreinigung an Kieselgel wird das Produkt **119** als gelbes Öl isoliert.

Ausbeute: 47.7 mg, 0.10 mmol, 80 %.

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ): [ppm] = 4.90 (d,  $J$  = 6.0 Hz, 2H, H-4, H-7), 4.34 (dd,  $J$  = 7.0 Hz,  $J$  = 6.1 Hz, 2H, H-3, H-8), 4.07–4.26 (m, 2H, H-2, H-9), 3.92–4.01 (m, 4H, H-1a, H-1b, H-10a, H-10b), 1.28–1.49 (m, 24H,  $CH_3$ ).  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ): [ppm] = 199.5 (C-5, C-6), 112.5, 110.2 (4xC, quart. C), 80.3 (C-4, C-7), 78.4 (C-3, C-8), 76.4 (C-2, C-9), 66.9 (C-1, C-10), 27.3, 26.6, 26.2, 25.3 (8C,  $CH_3$ ). HRMS (ESI-TOF)  $m/z$   $[M+Na]^+$ : berechnet für  $C_{22}H_{34}O_{10}$ : 513.23063, gemessen: 513.23035.

Spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[31]</sup>



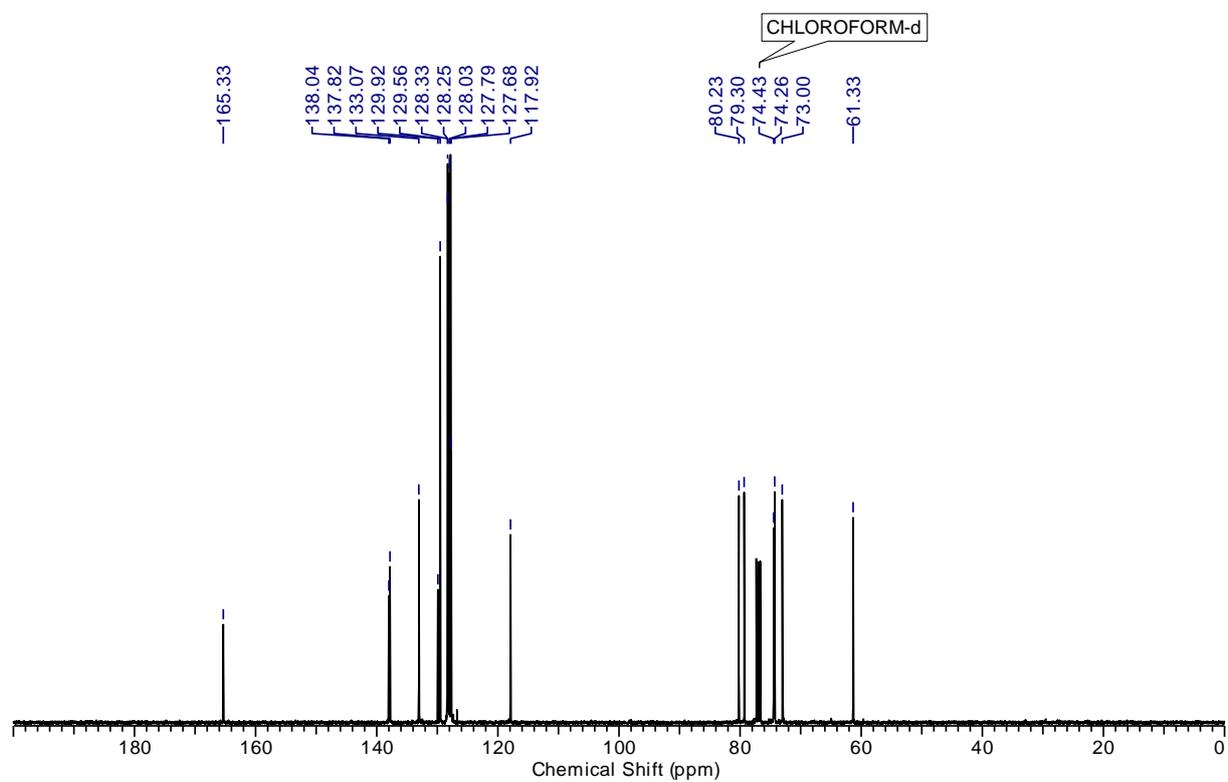
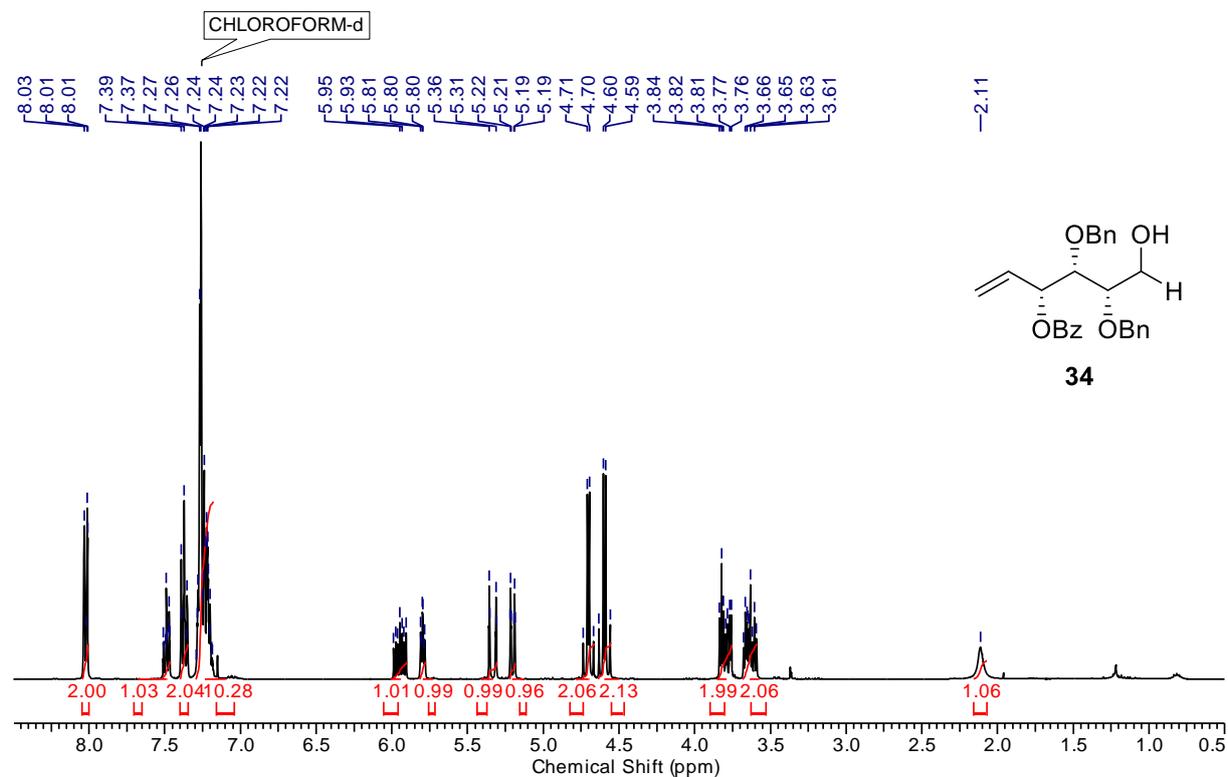
## 6 Abkürzungsverzeichnis

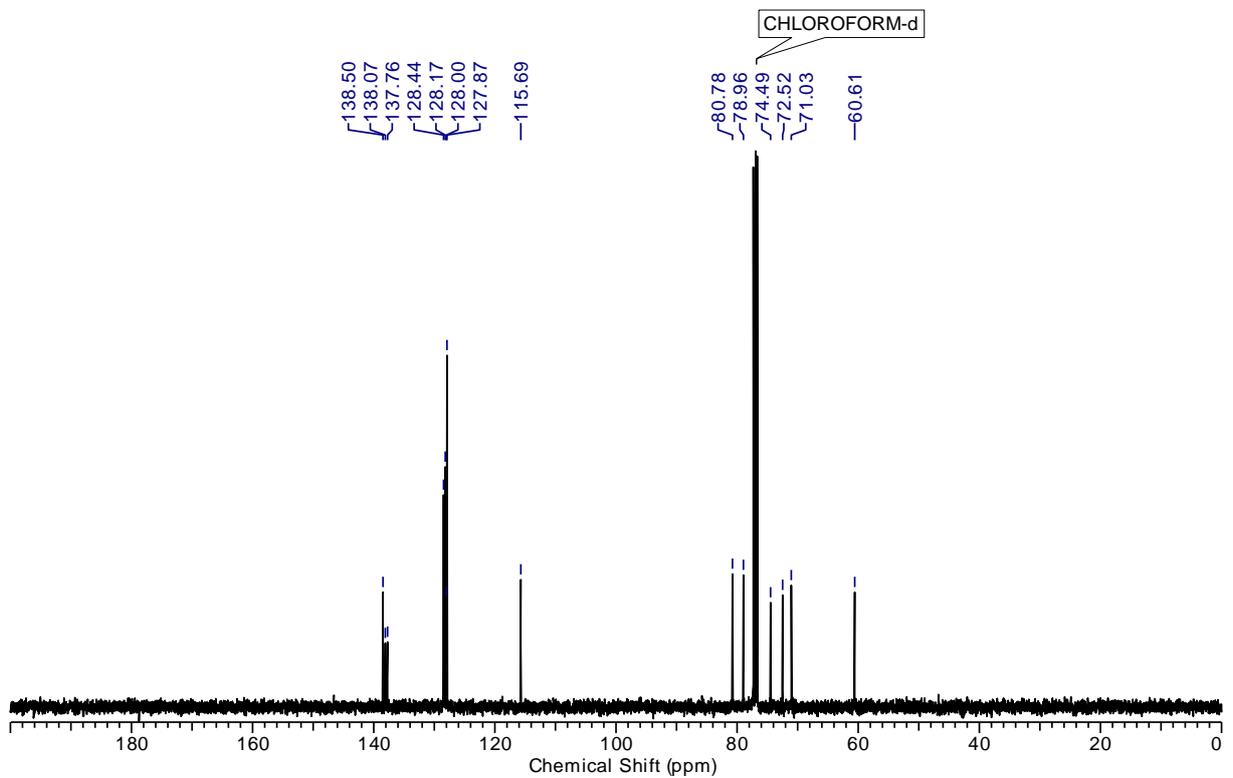
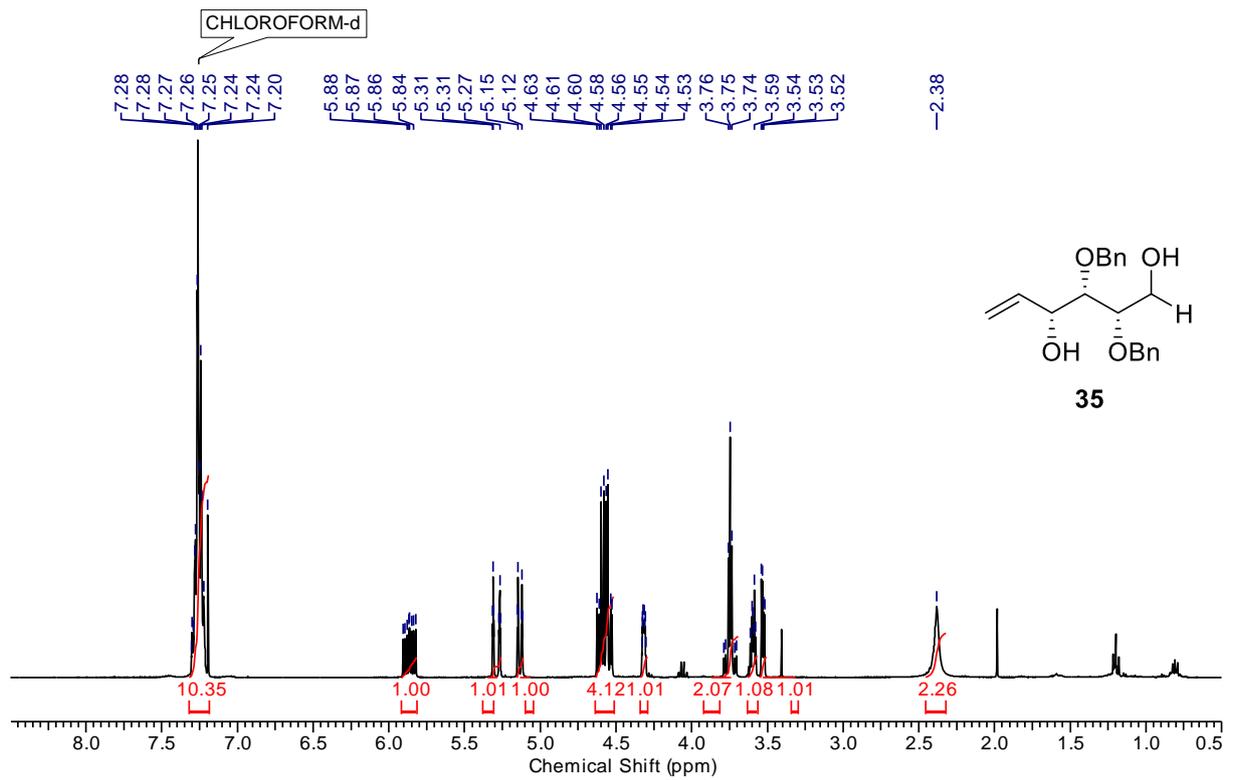
AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
abs.	absolutiert
Ac	Acetyl
acac	Acetylaceton
anal	analytisch
BINOL	1,1'-Bi-2-naphthol
Bn	Benzyl
BuLi	Buthyllithium
Bz	Benzoyl
COSY	Correlation Spectroscopy
CSS	Camphersulfonsäure
d	Tage
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DDQ	2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzochinon
DEPT	Distorsionless Enhancement by Polarisation Transfer
DMAP	4- <i>N,N</i> -Dimethylaminopyridin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EA	Ethylacetat
EI	Elektronische Ionisierung
ESI	Elektronensprayionisierung
gef.	gefunden
ges.	gesättigt
h	Stunden
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HRMS	Hochaufgelöste Massenspektrometrie
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
J	Kopplungskonstante
JohnPhos	(2-Biphenyl)-di- <i>tert</i> -butylphosphin
Me	Methyl
MeCn	Acetonitril

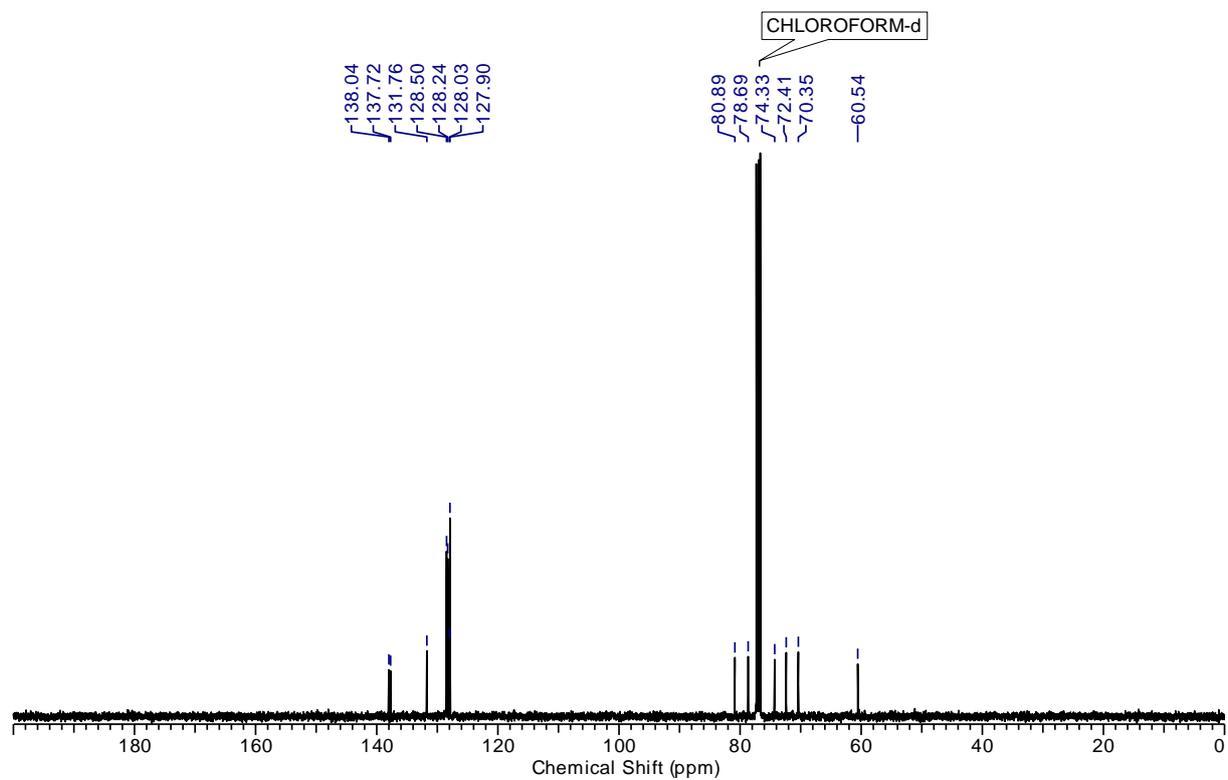
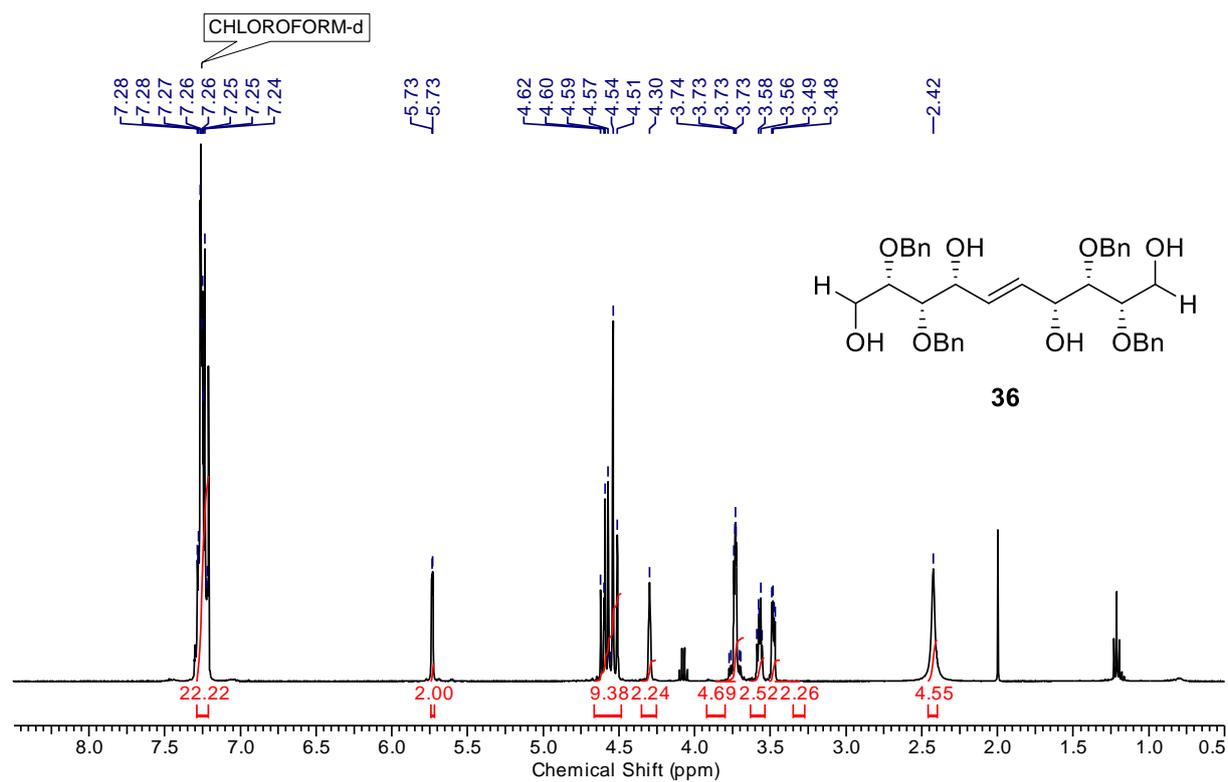
---

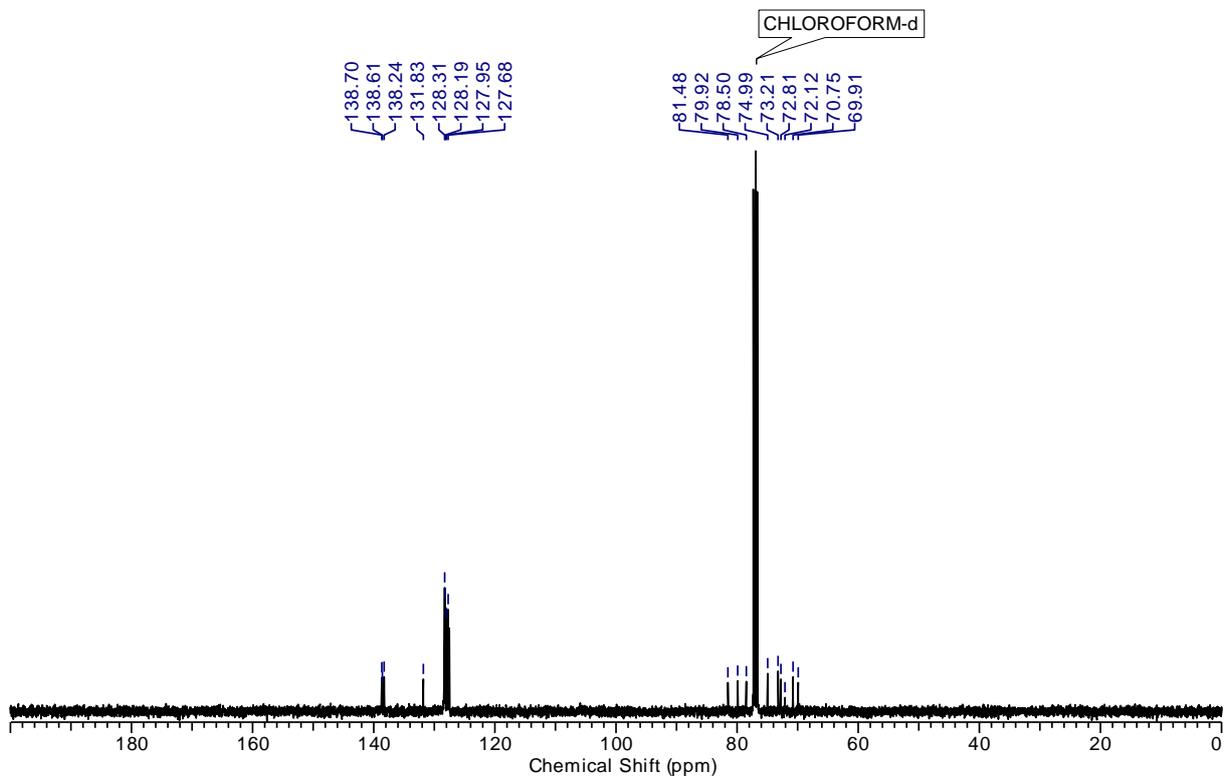
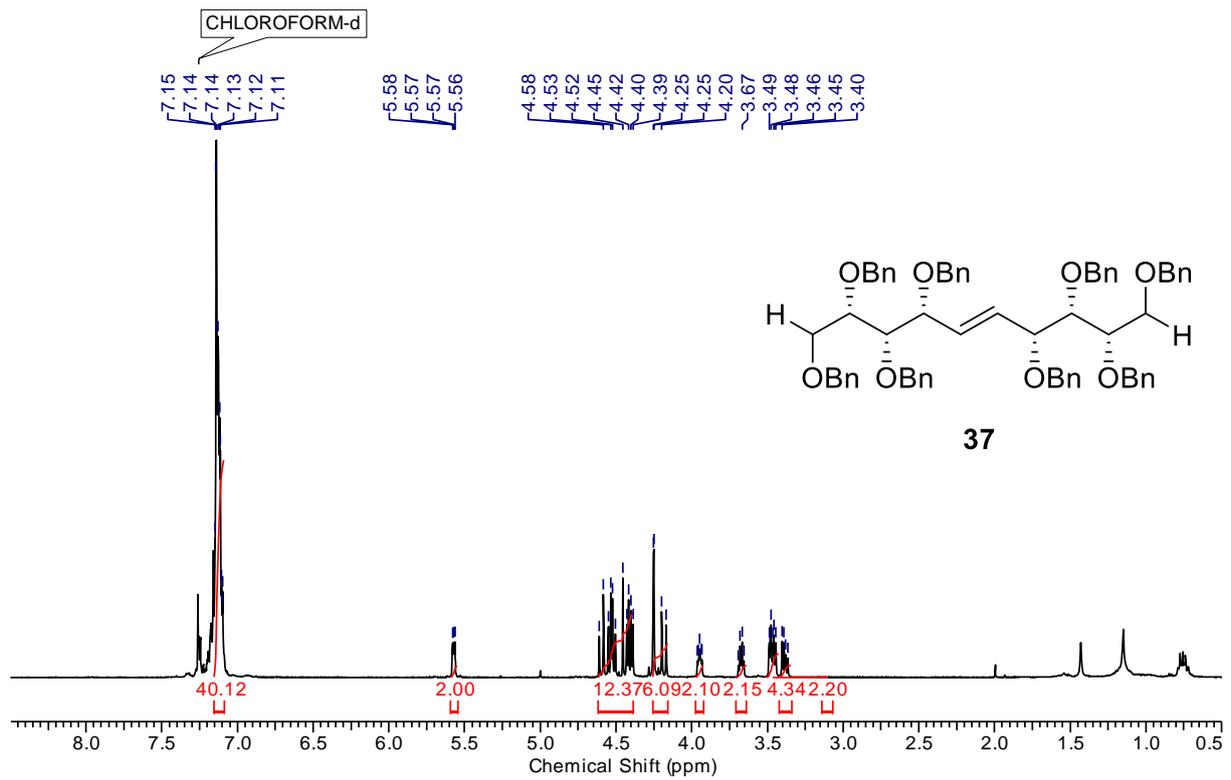
MEM	Methoxyethoxymethyl
min	Minuten
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NMO	<i>N</i> -Methylmorpholin- <i>N</i> -oxid
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
PE	Petrolether
PG	Protection group = Schutzgruppe
Ph	Phenyl
PMB	<i>para</i> -Methoxybenzyl
ppm	Parts per million
R	organischer Rest
r.t.	Raumtemperatur
Selectfluor	<i>N</i> -Chlormethyl- <i>N'</i> -fluortriethylendiammoniumbis(tetrafluoroborat)
TBDMS	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl
<i>t</i> -BuOH	<i>tert</i> -Butanol
Tf	Trifluormethansulfonat, Triflat
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TIPS	Triisopropylsilyl

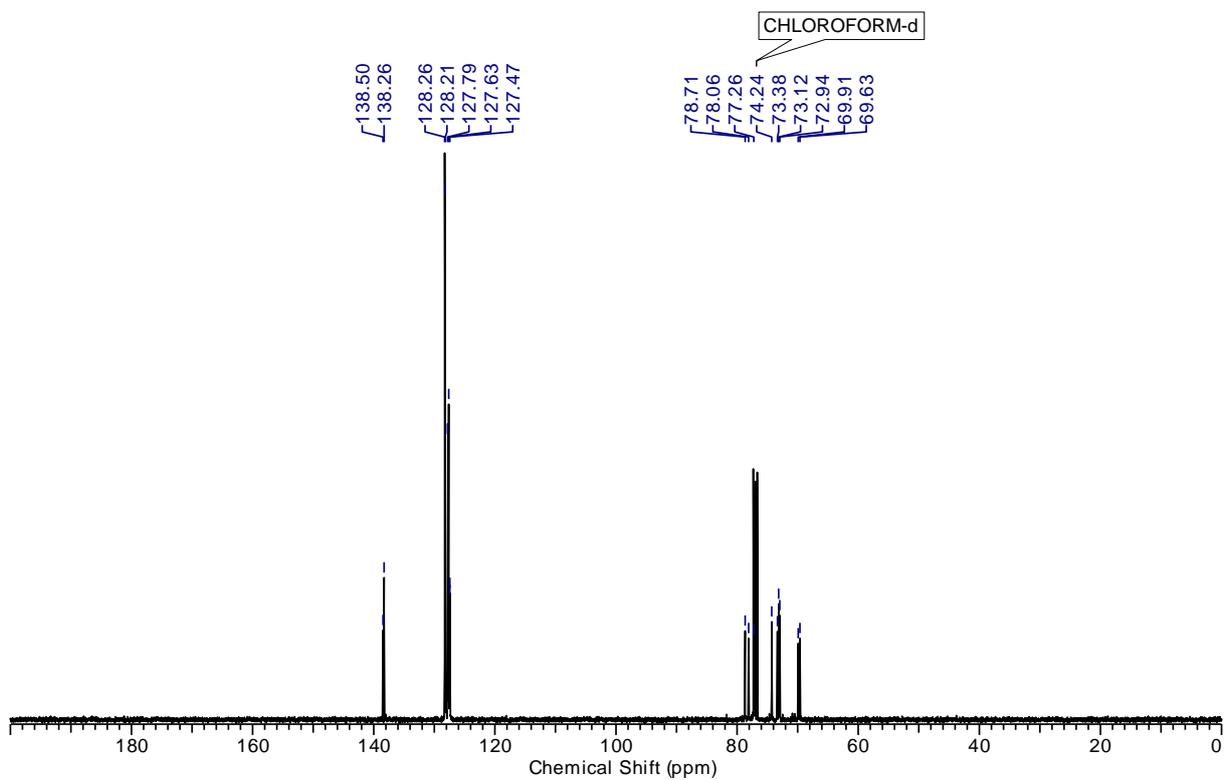
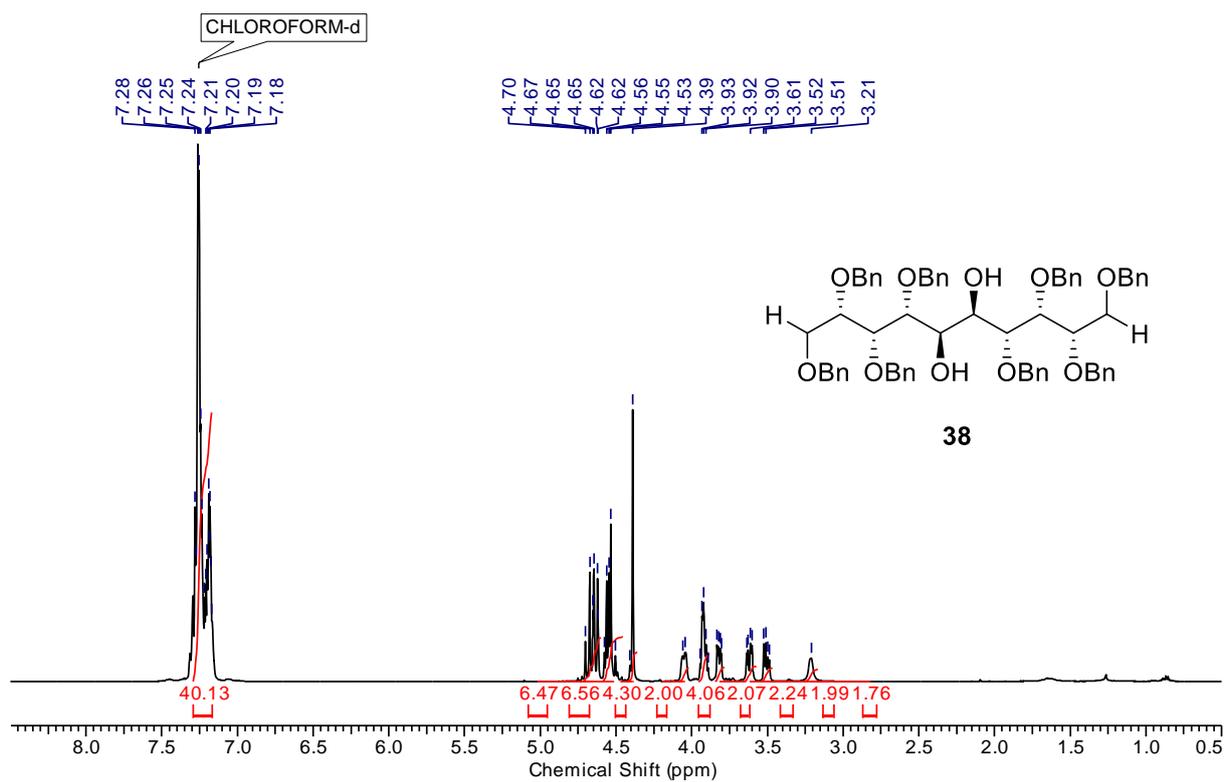
## 7 NMR-Spektren

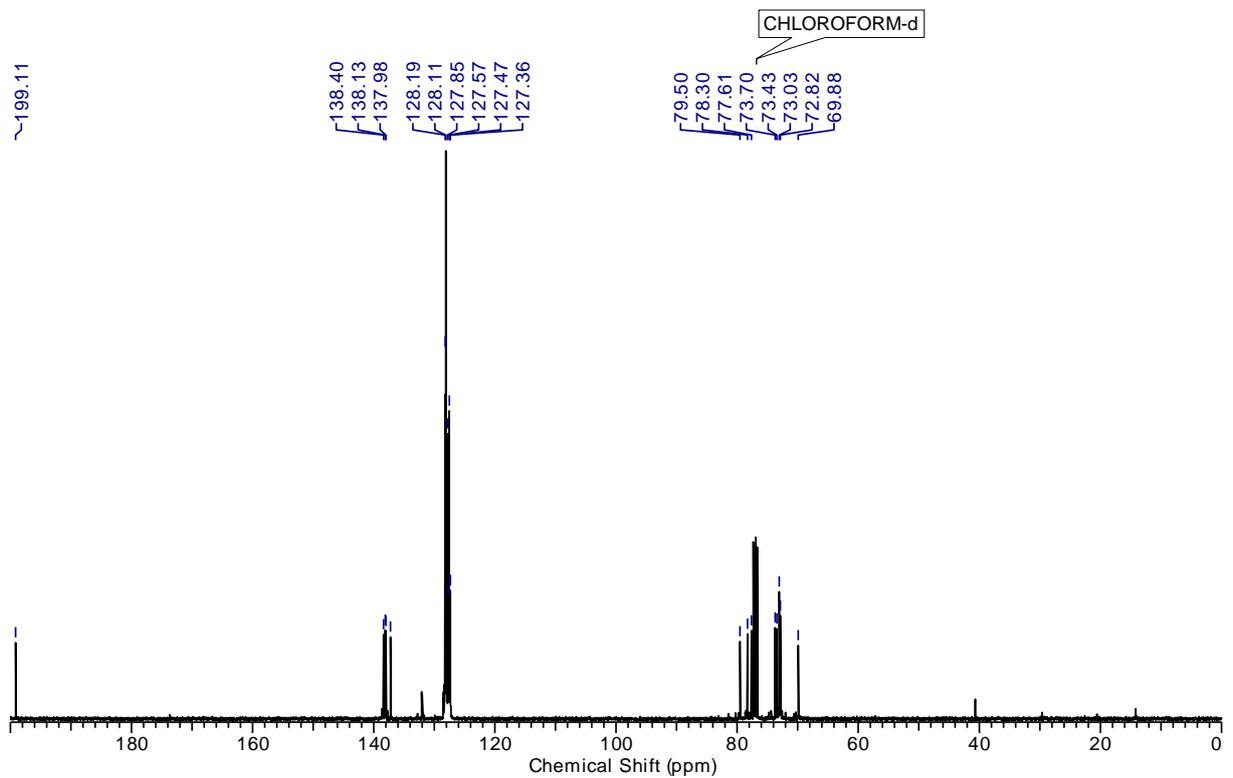
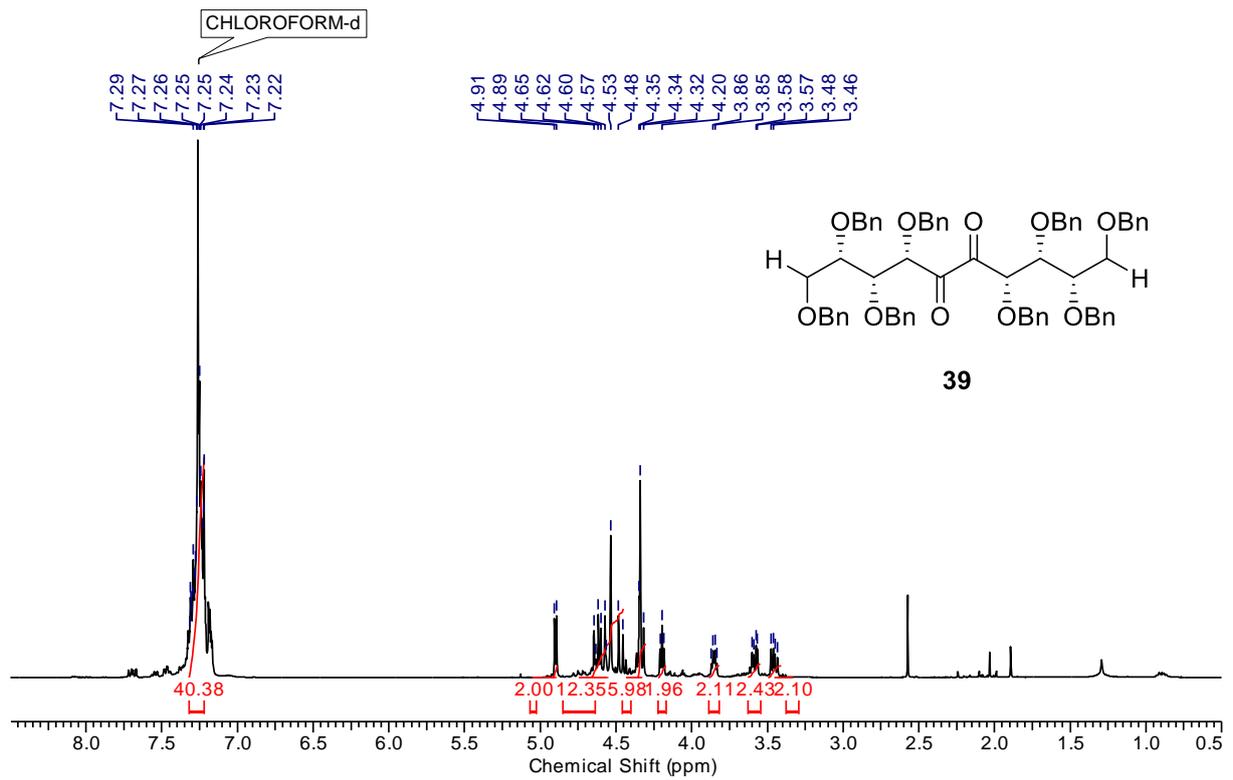


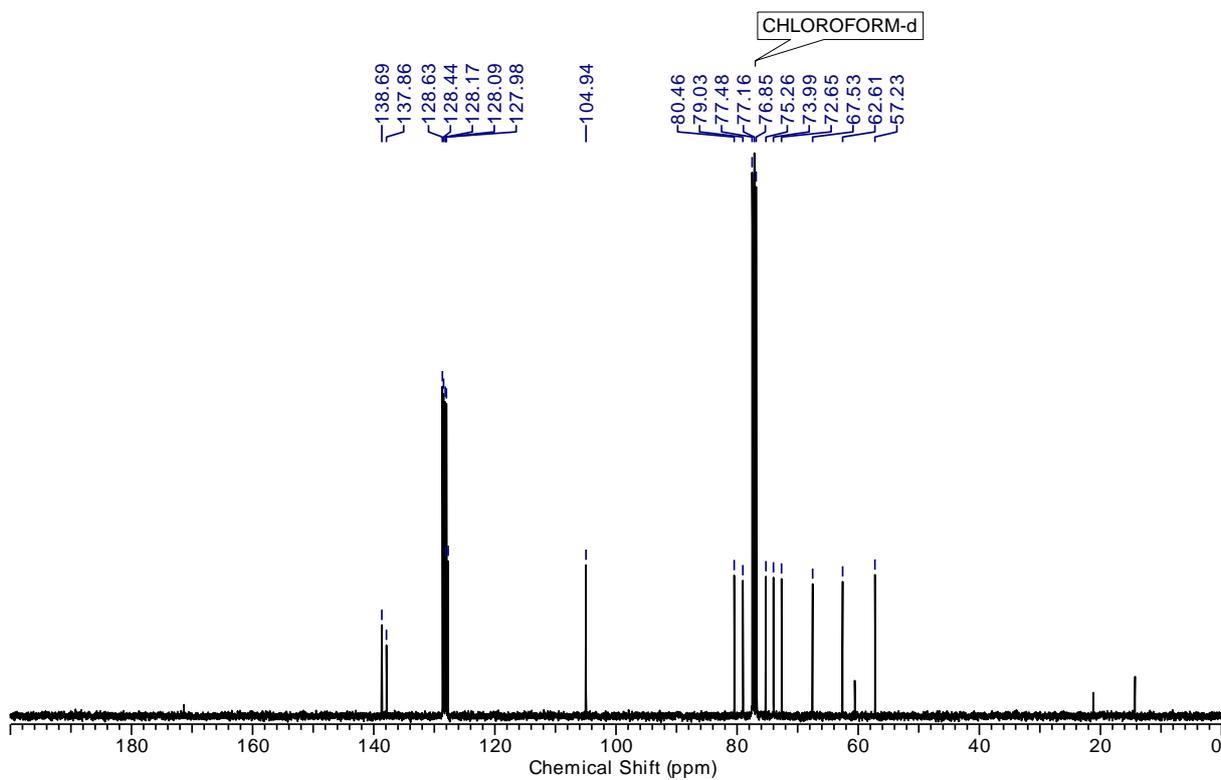
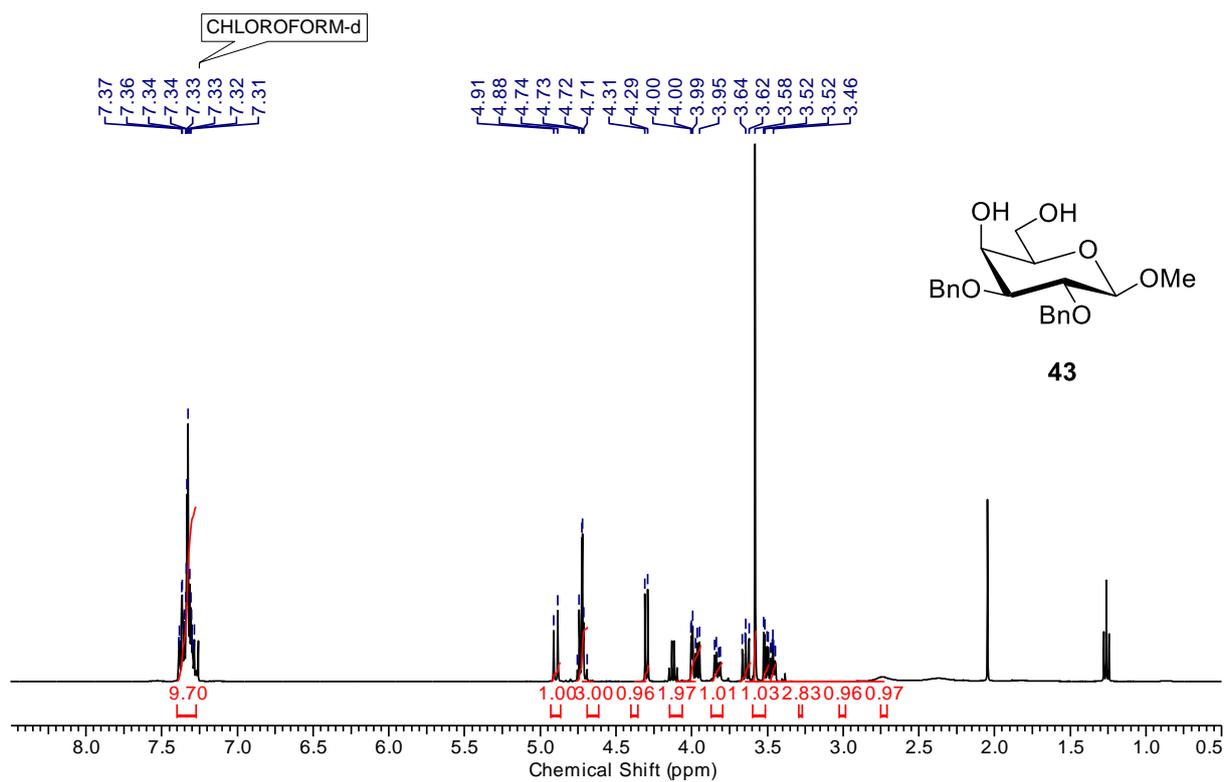


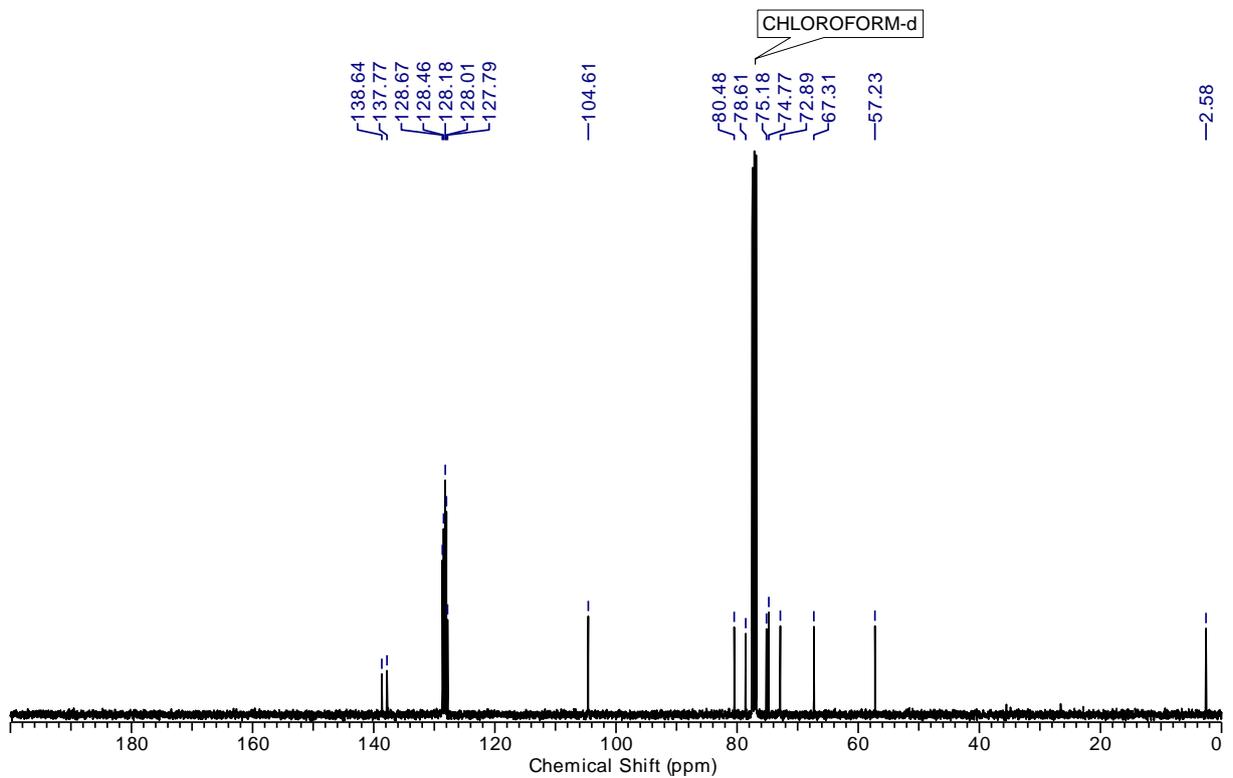
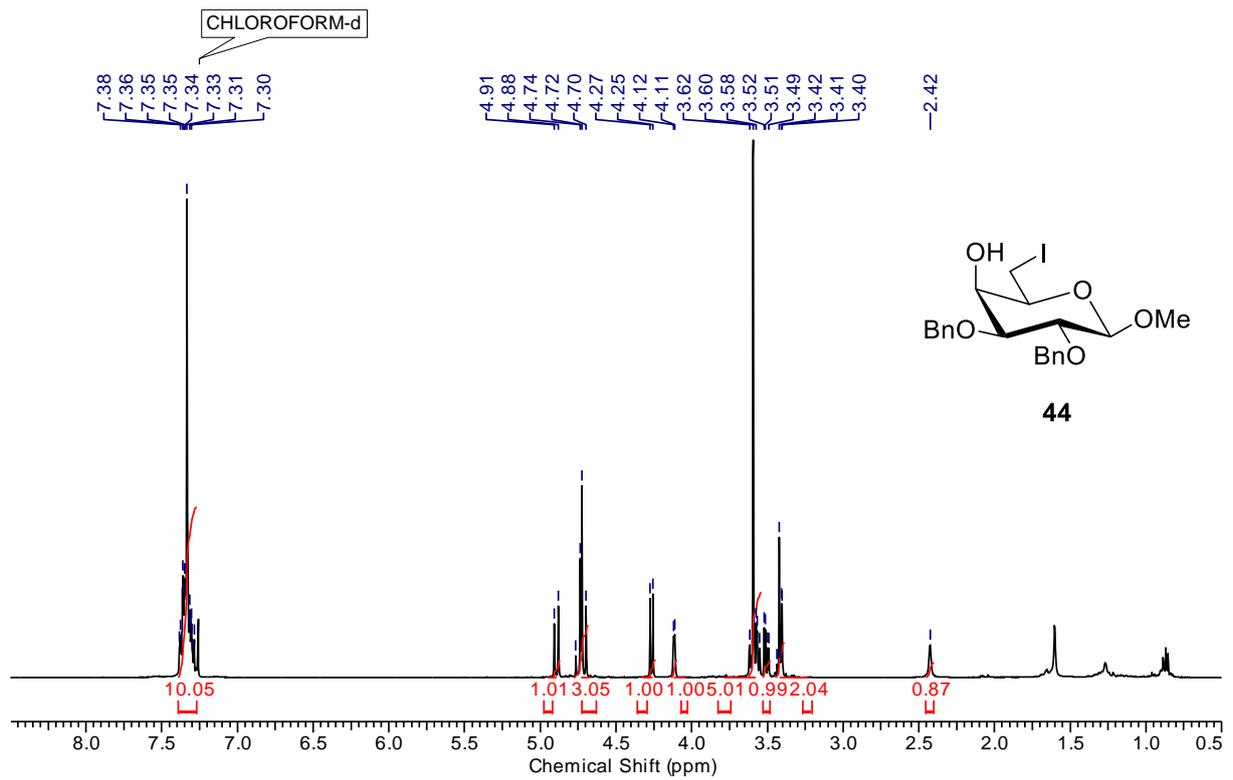


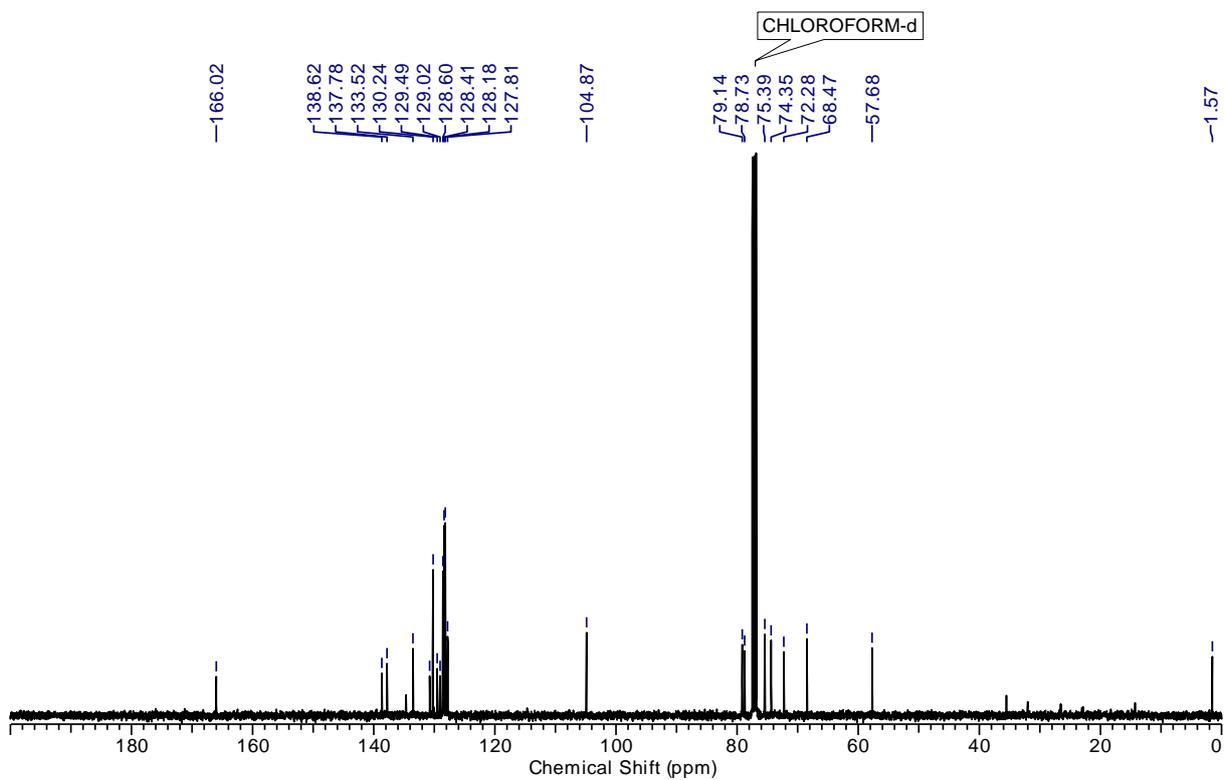
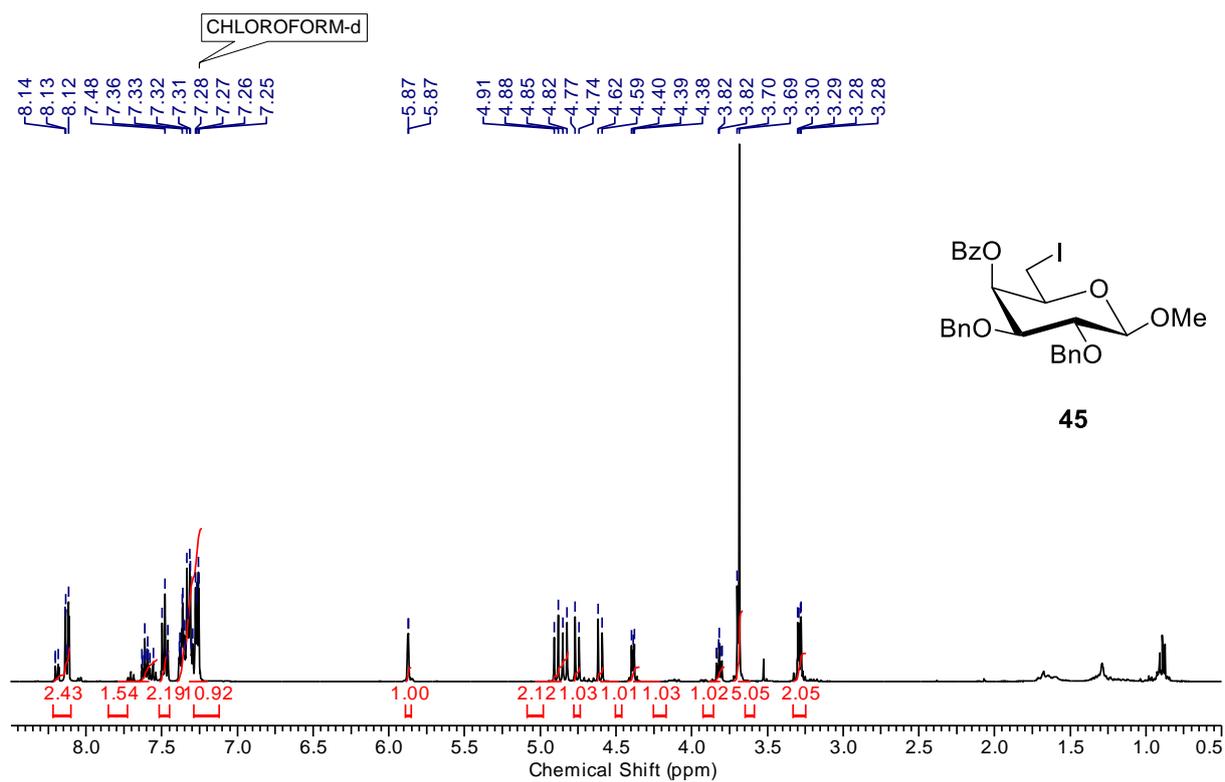


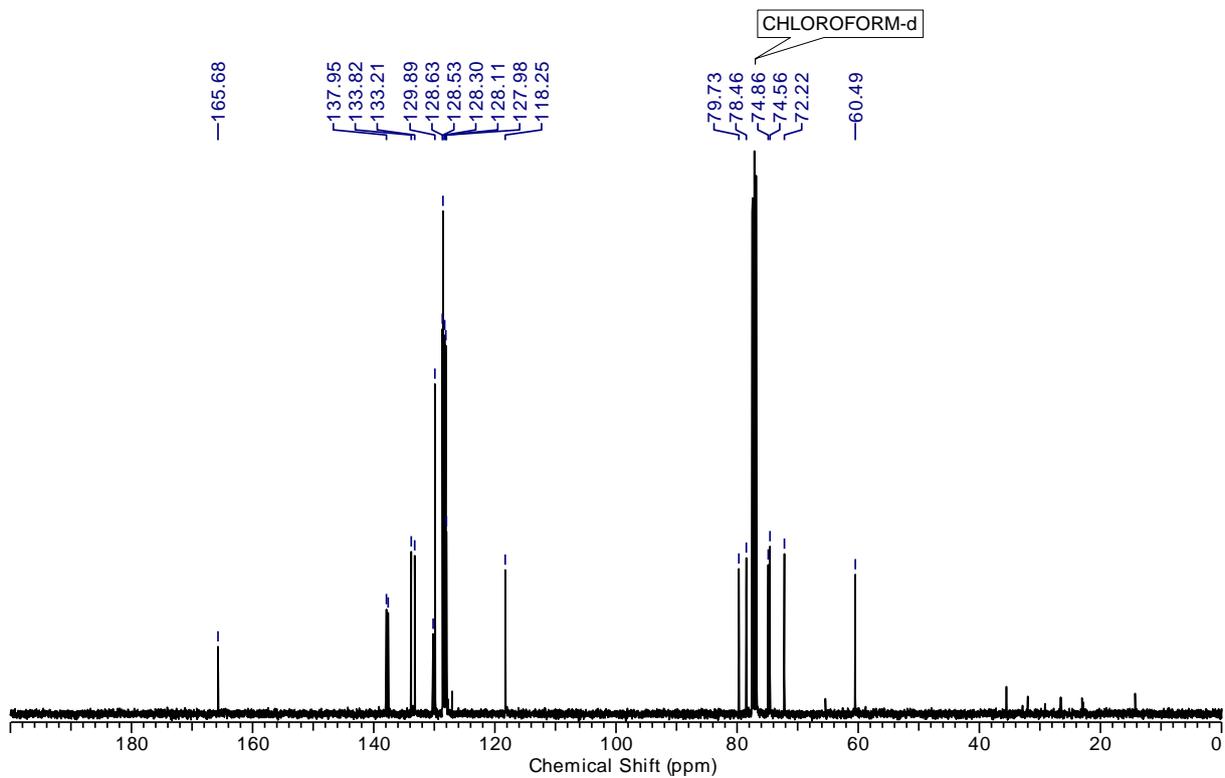
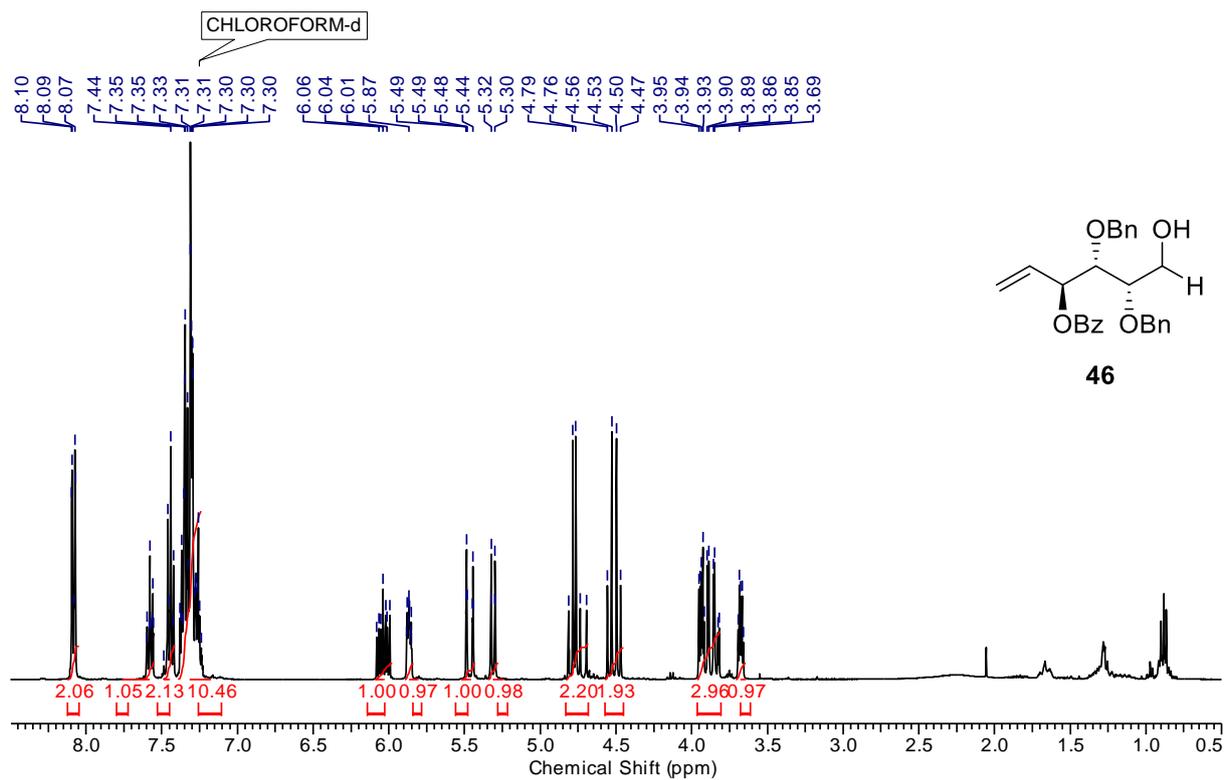


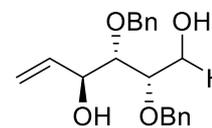
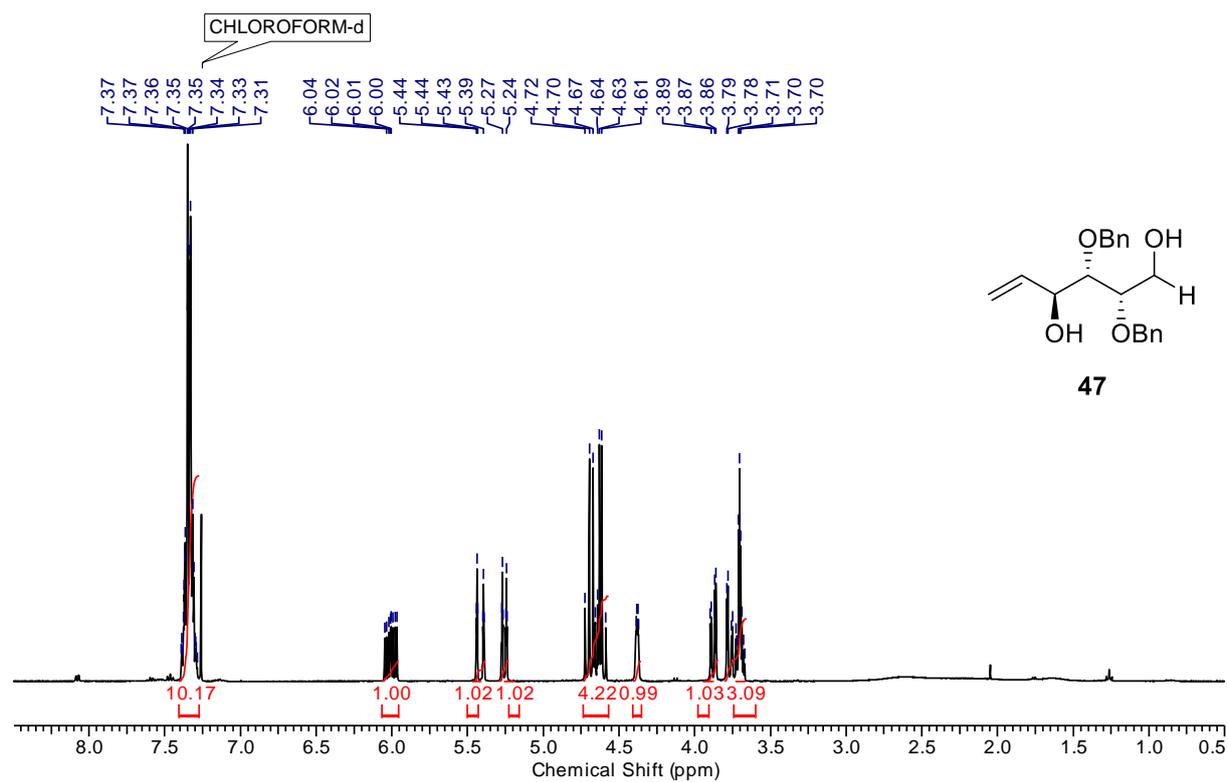




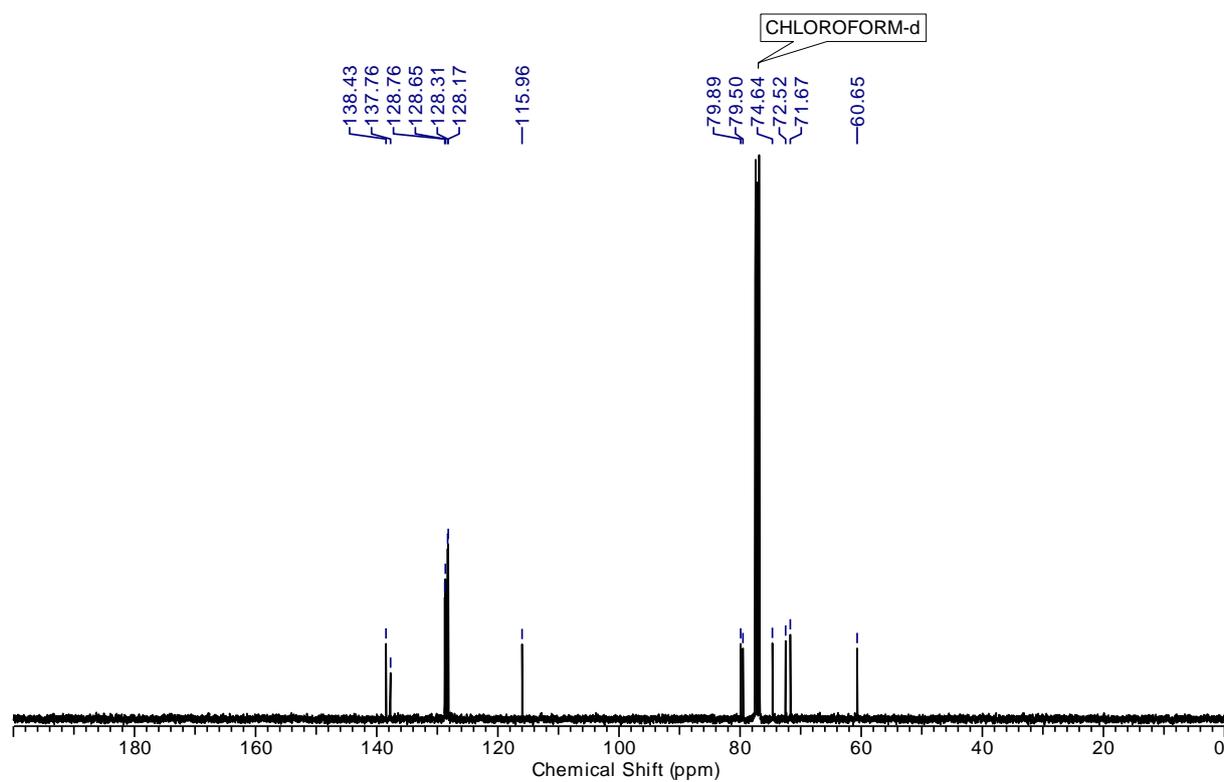


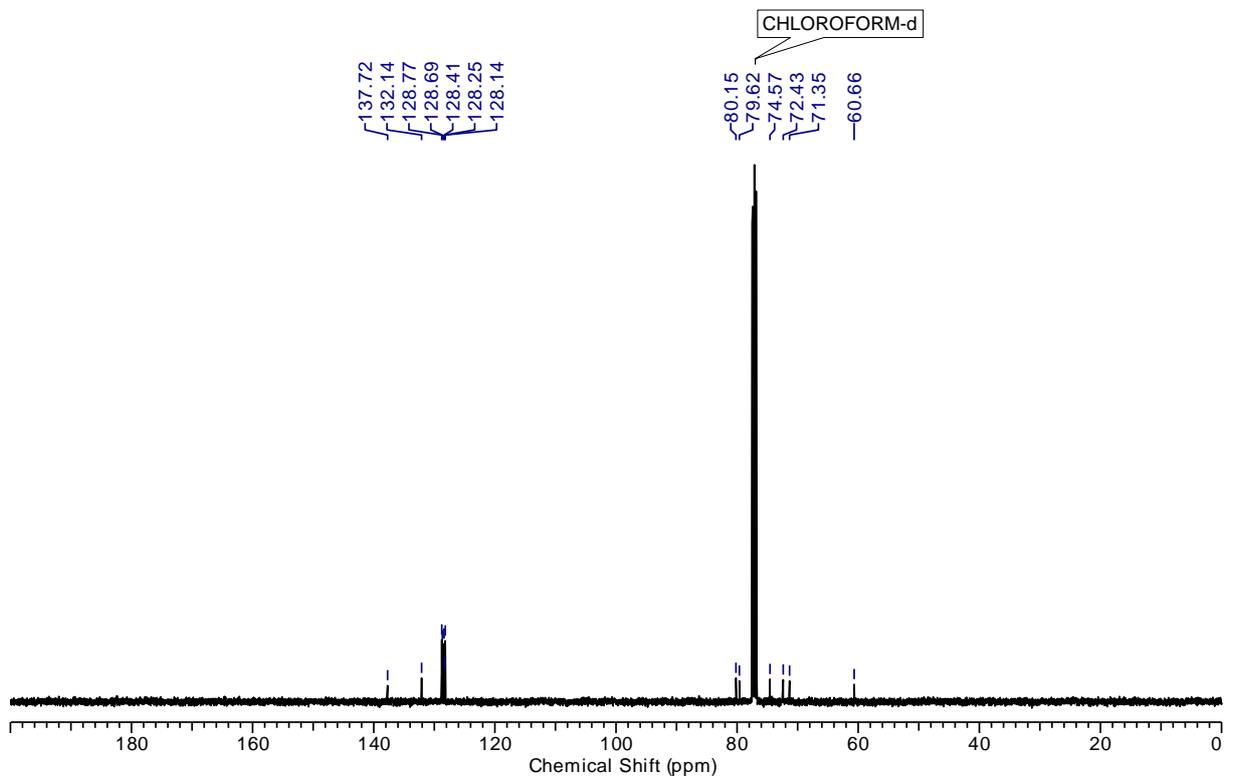
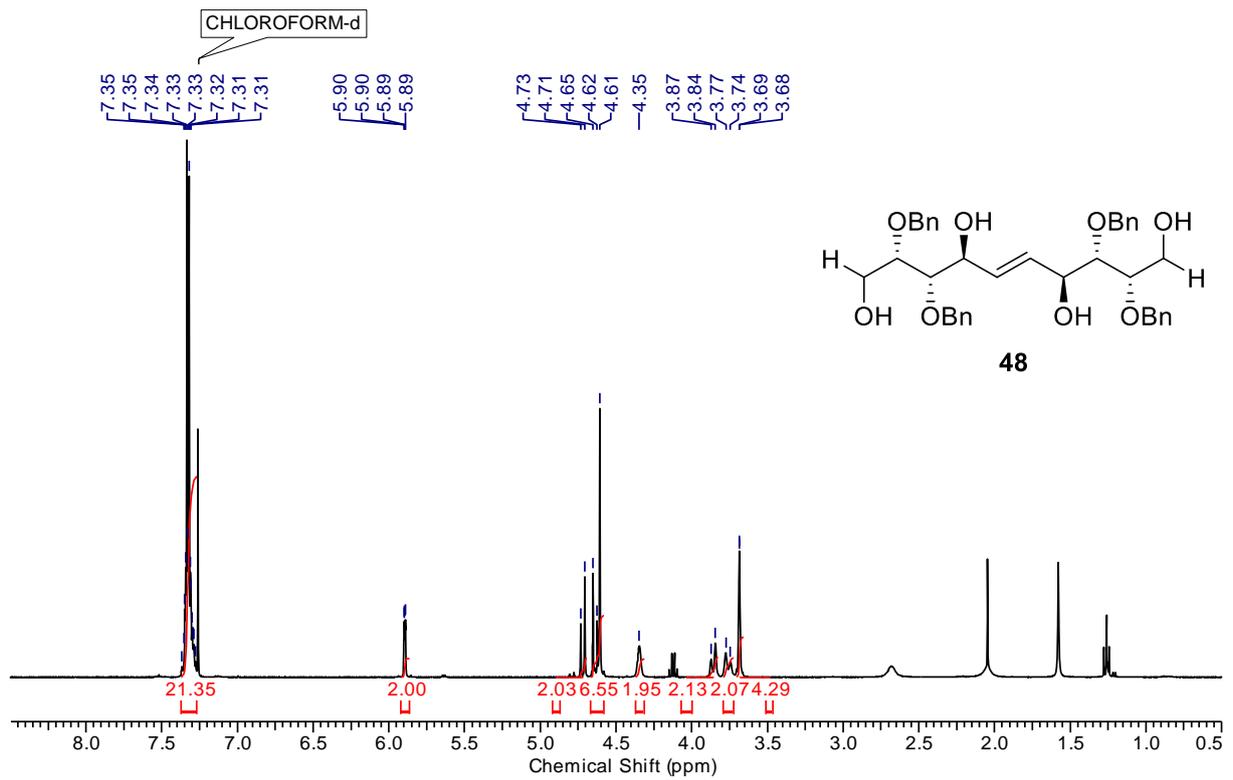


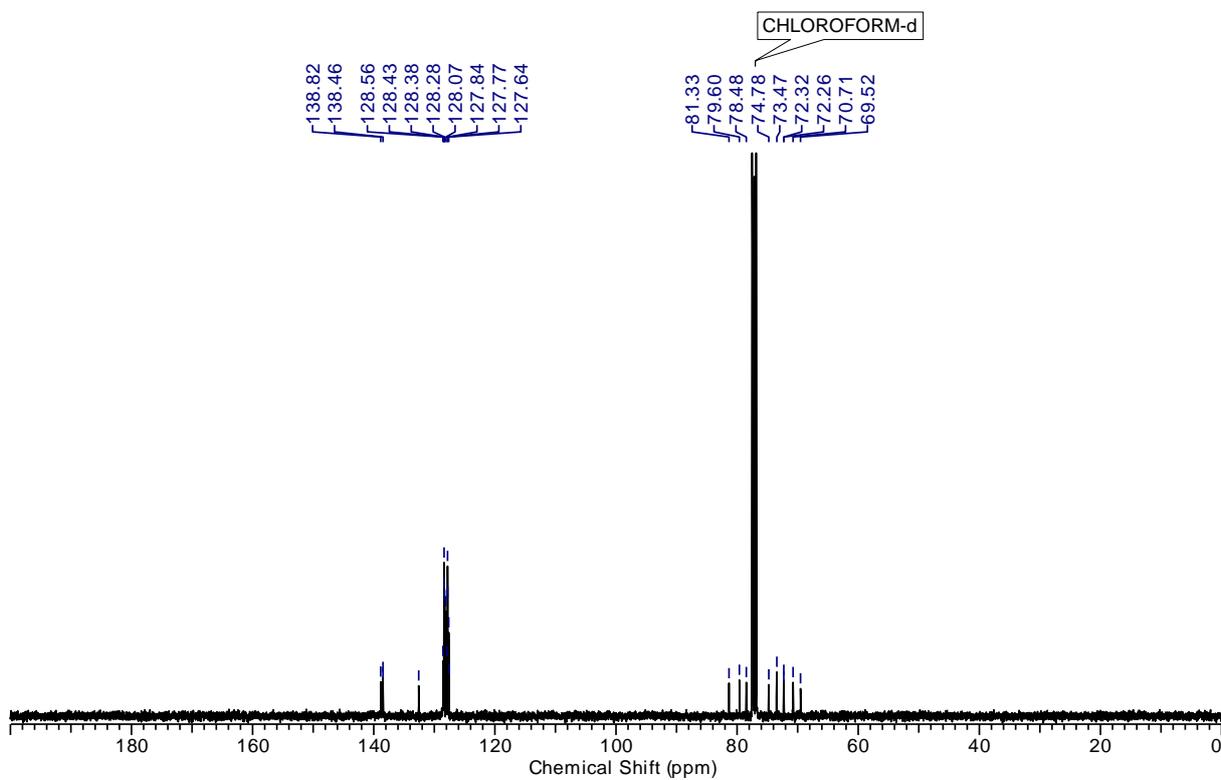
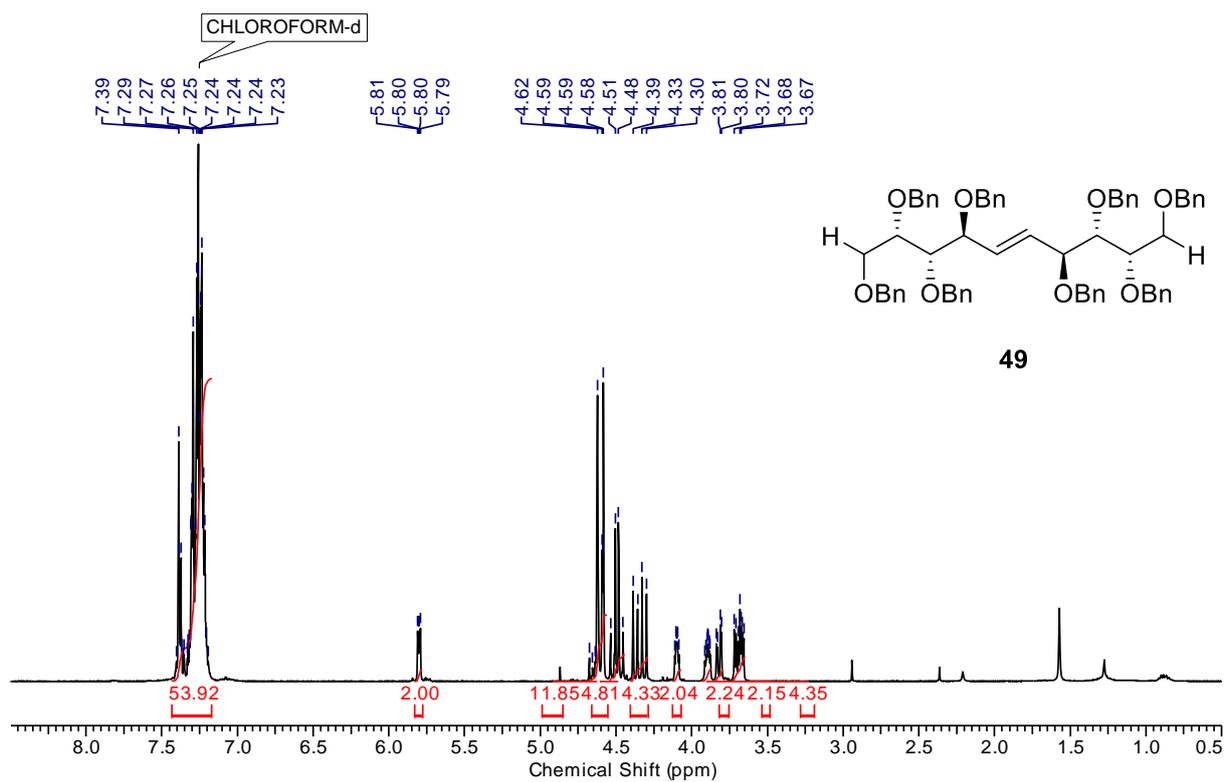


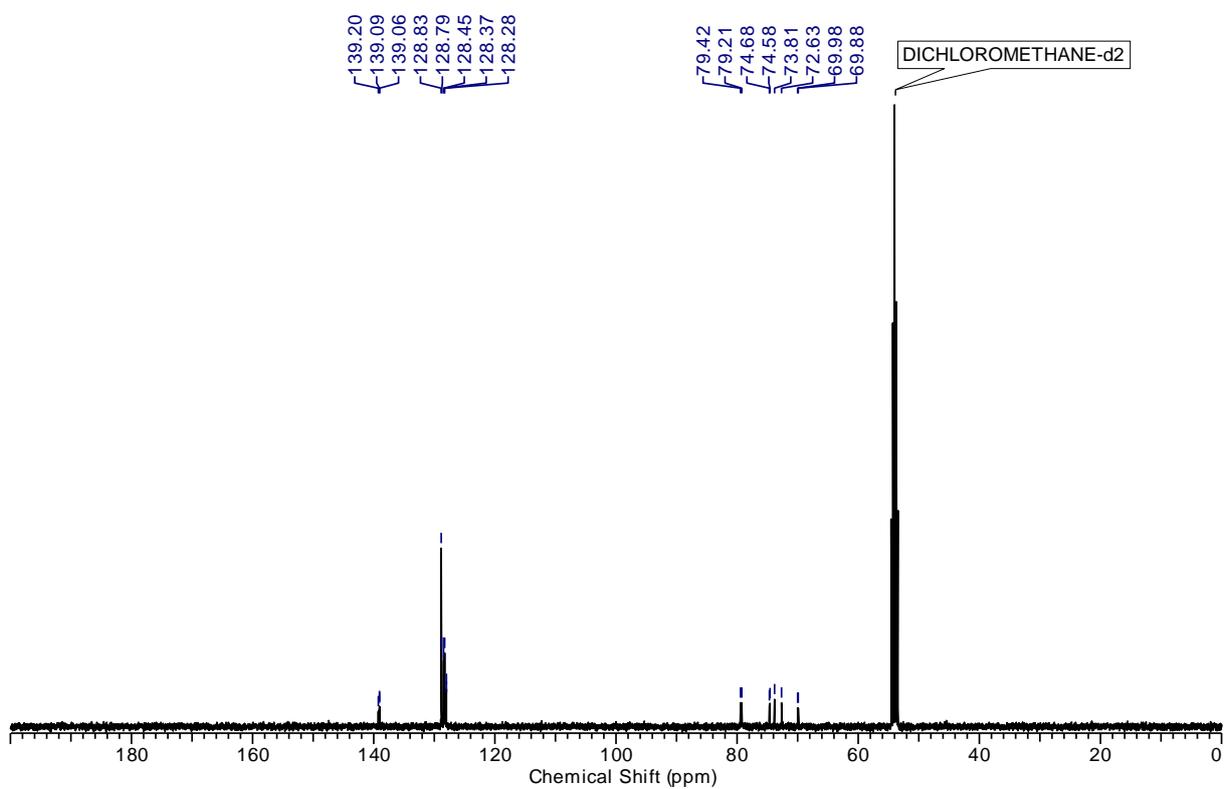
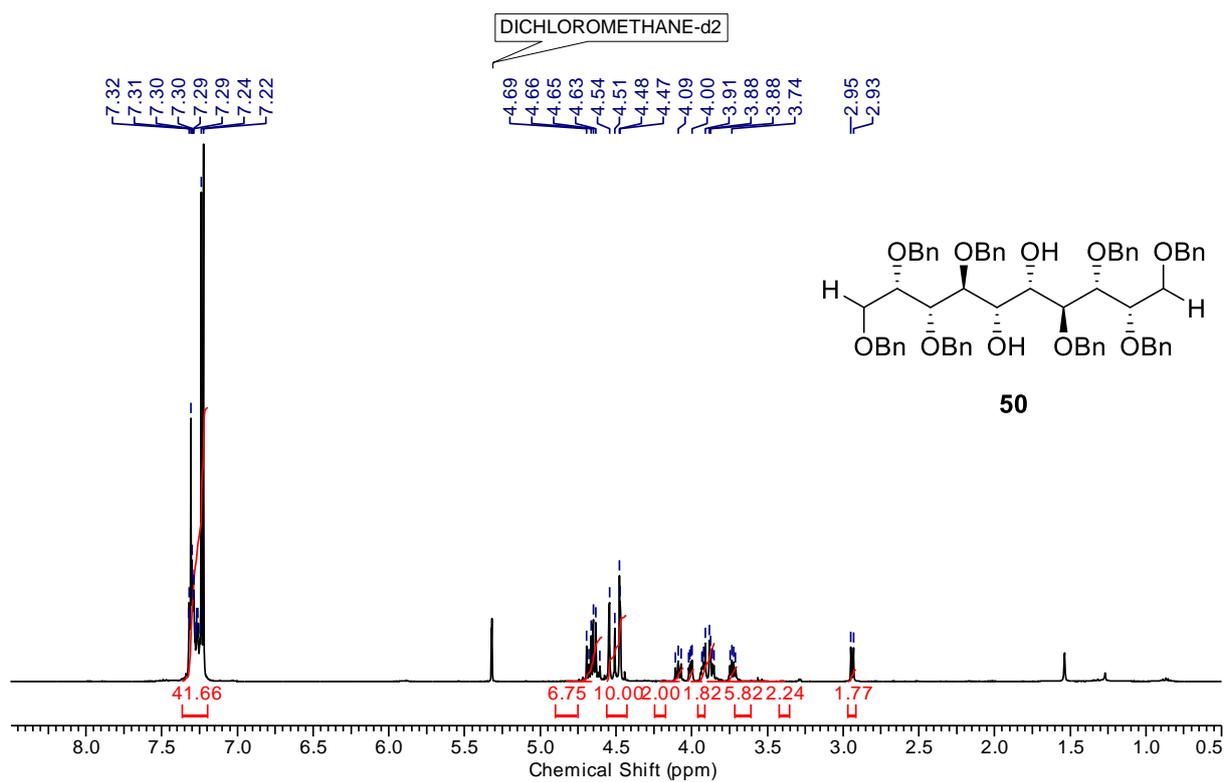


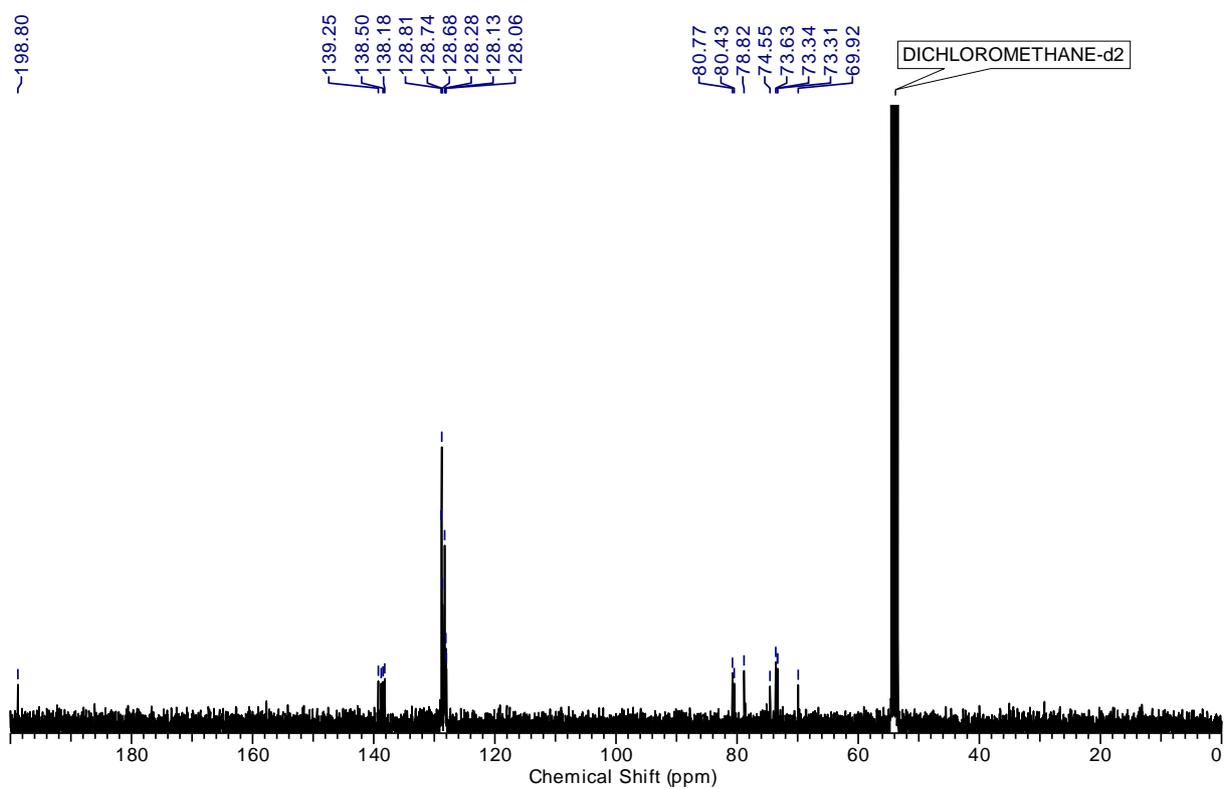
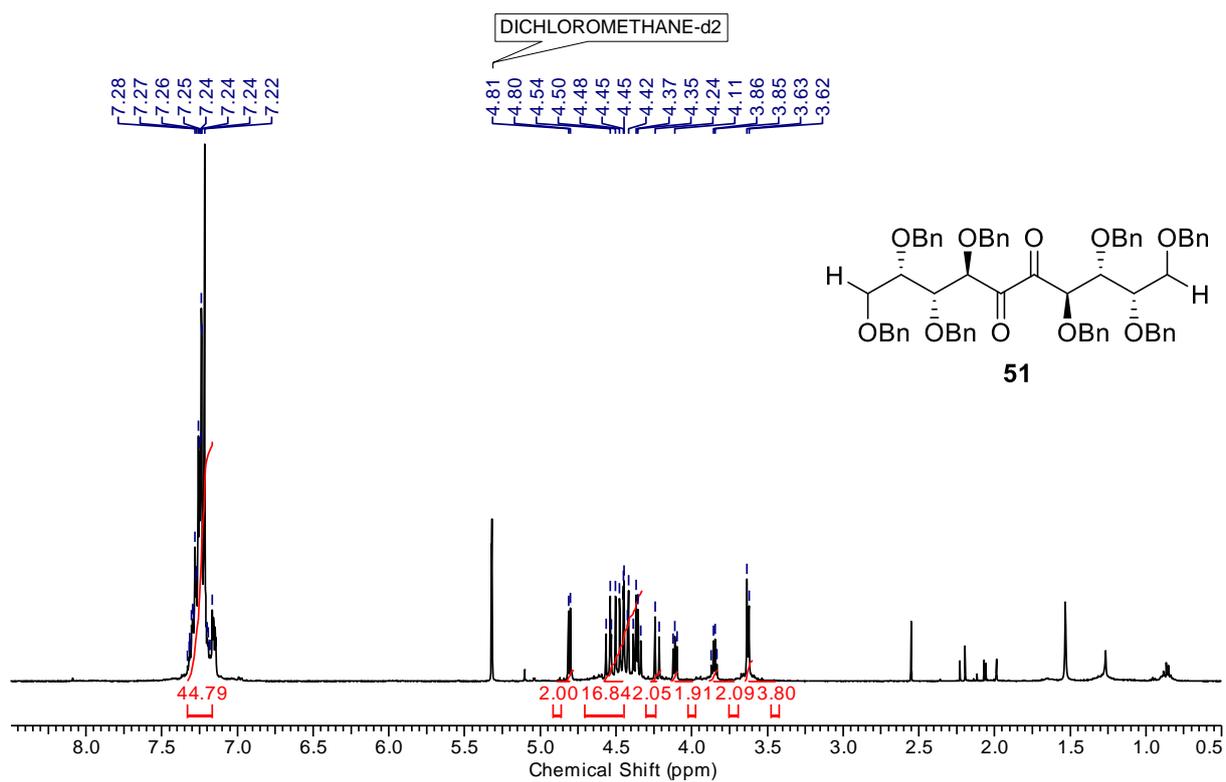
47

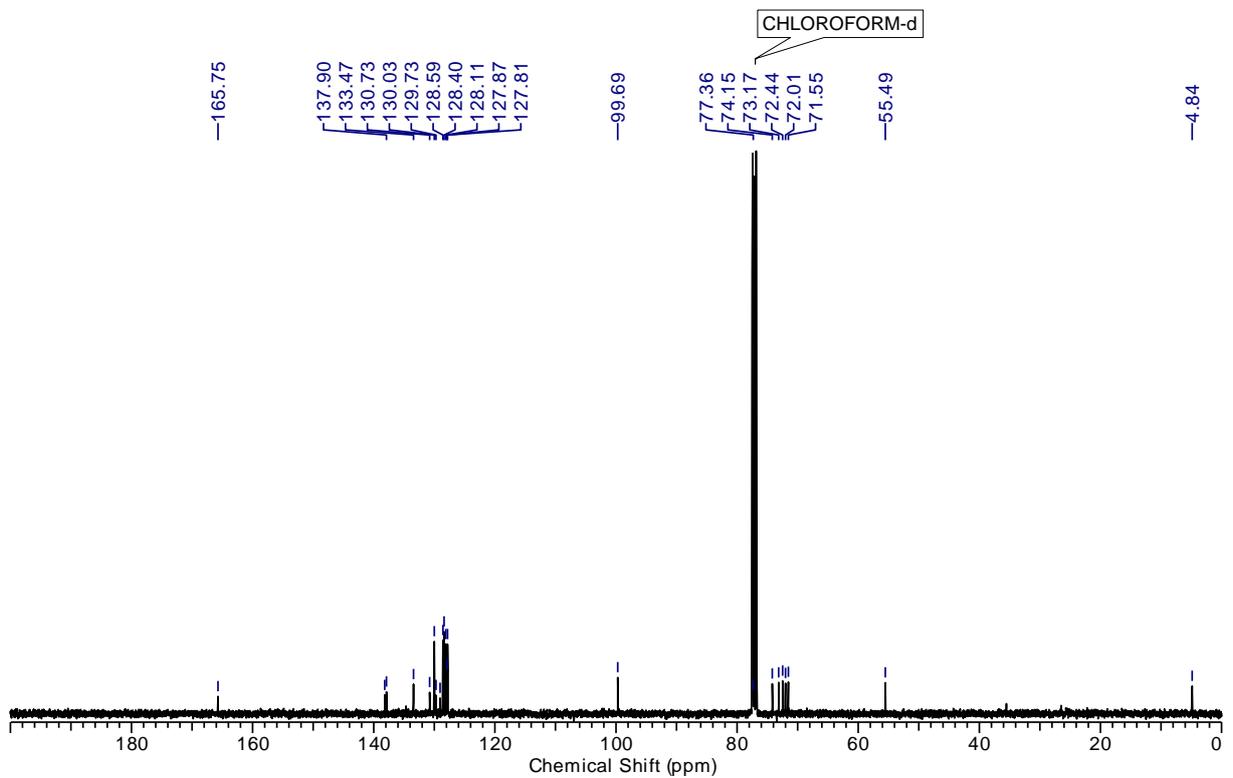
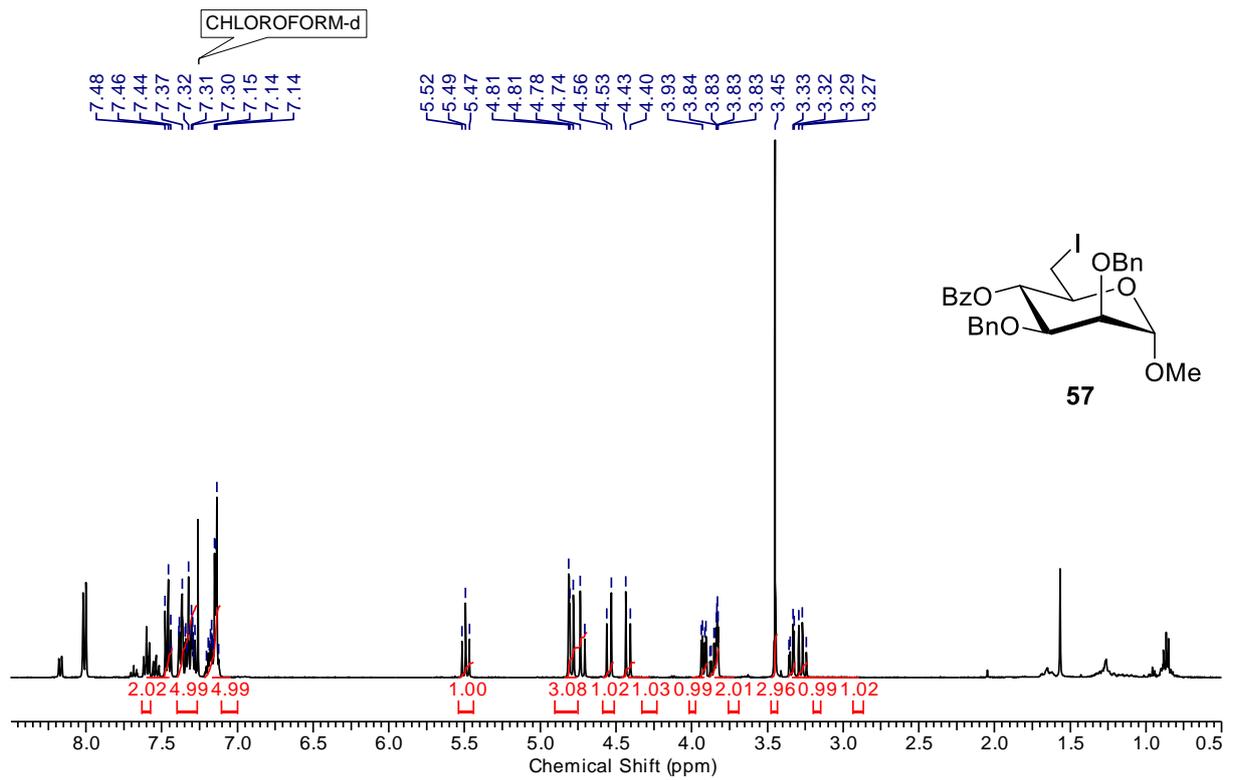


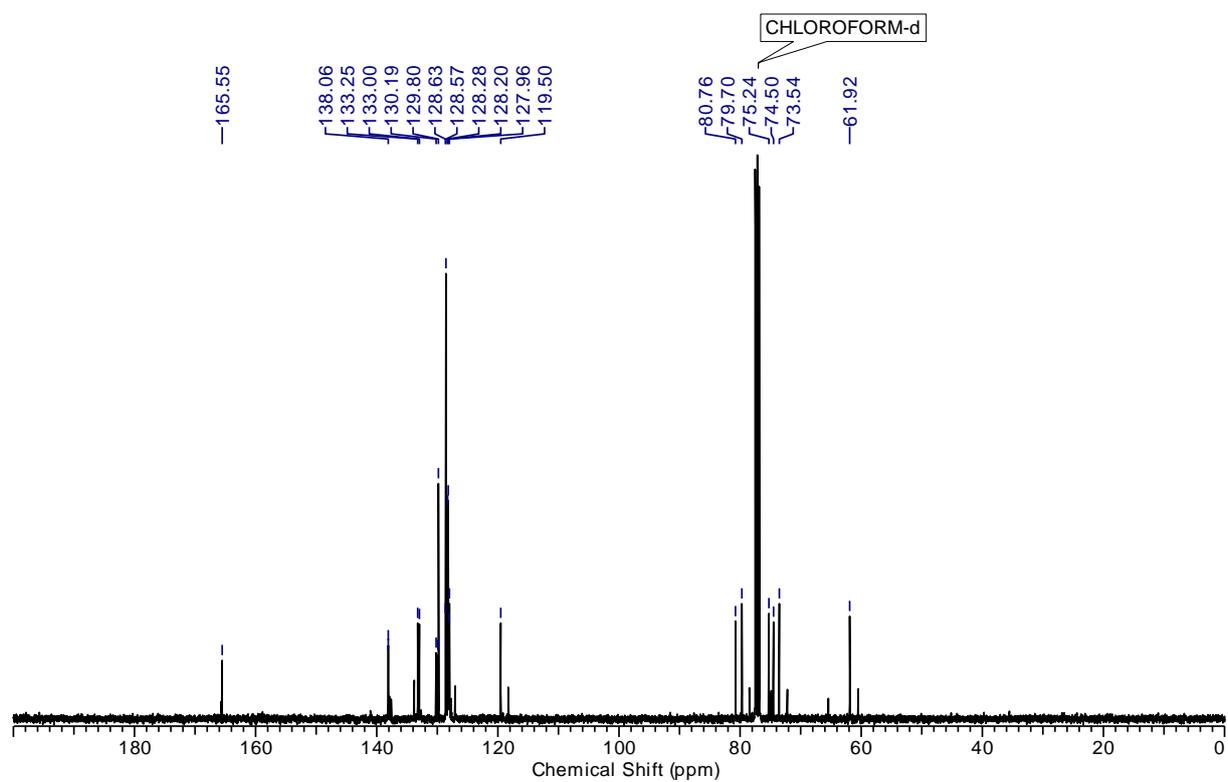
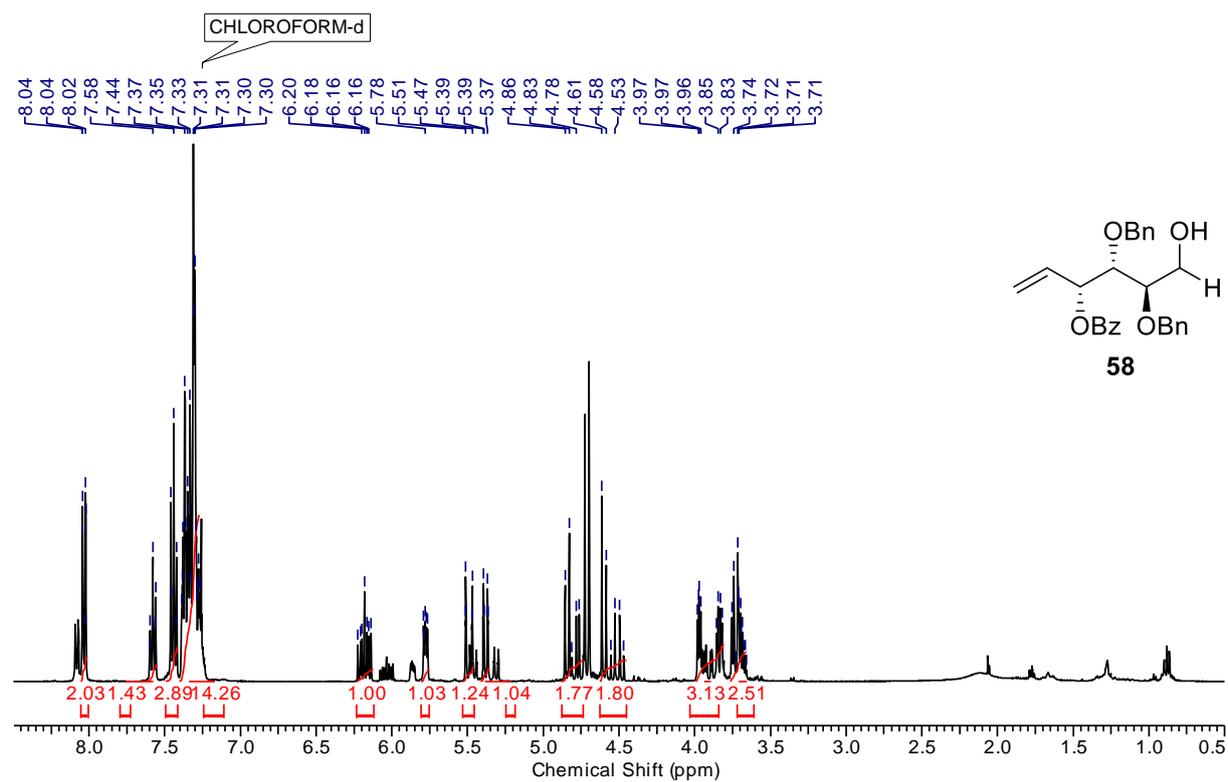


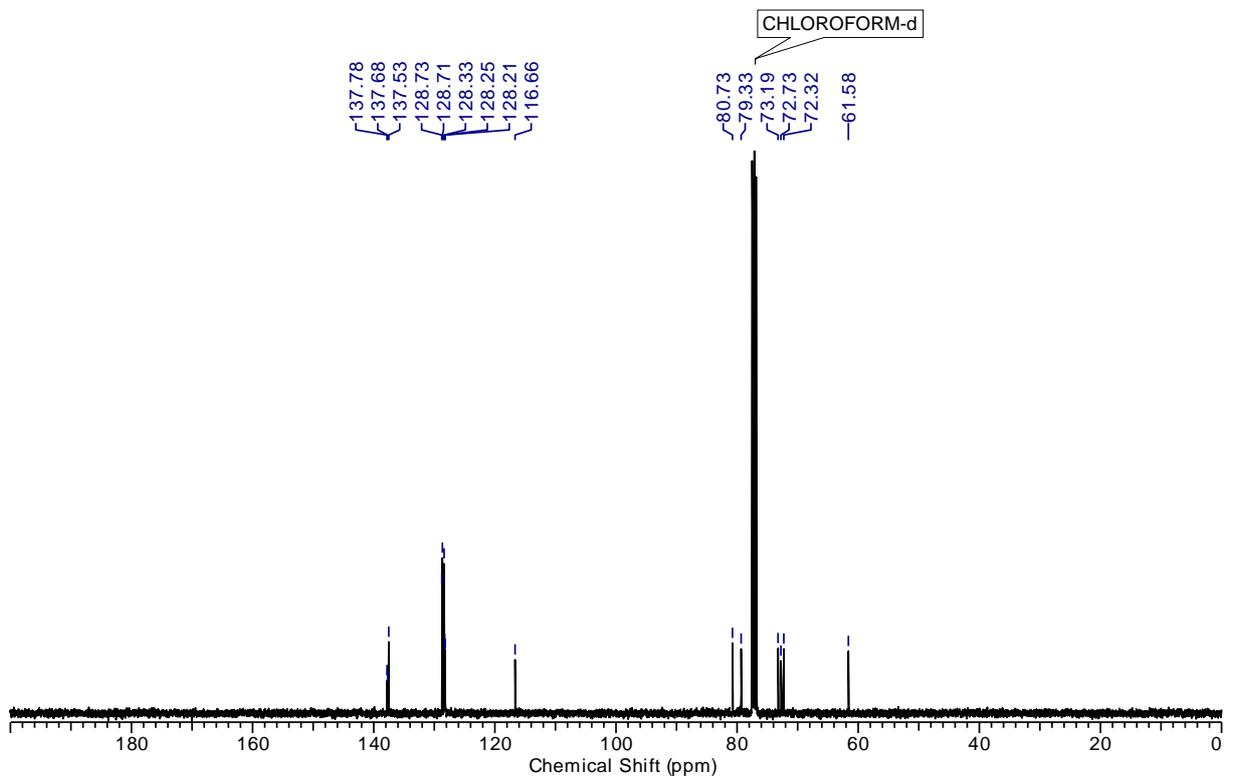
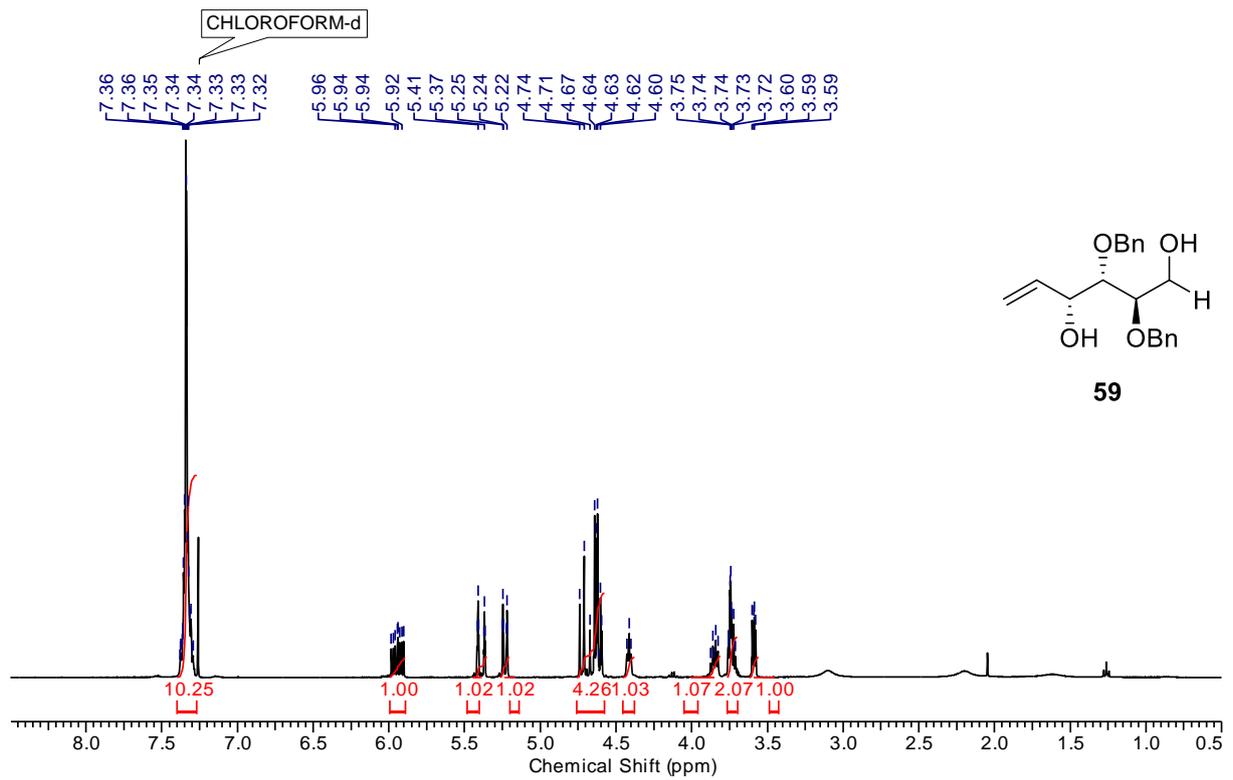


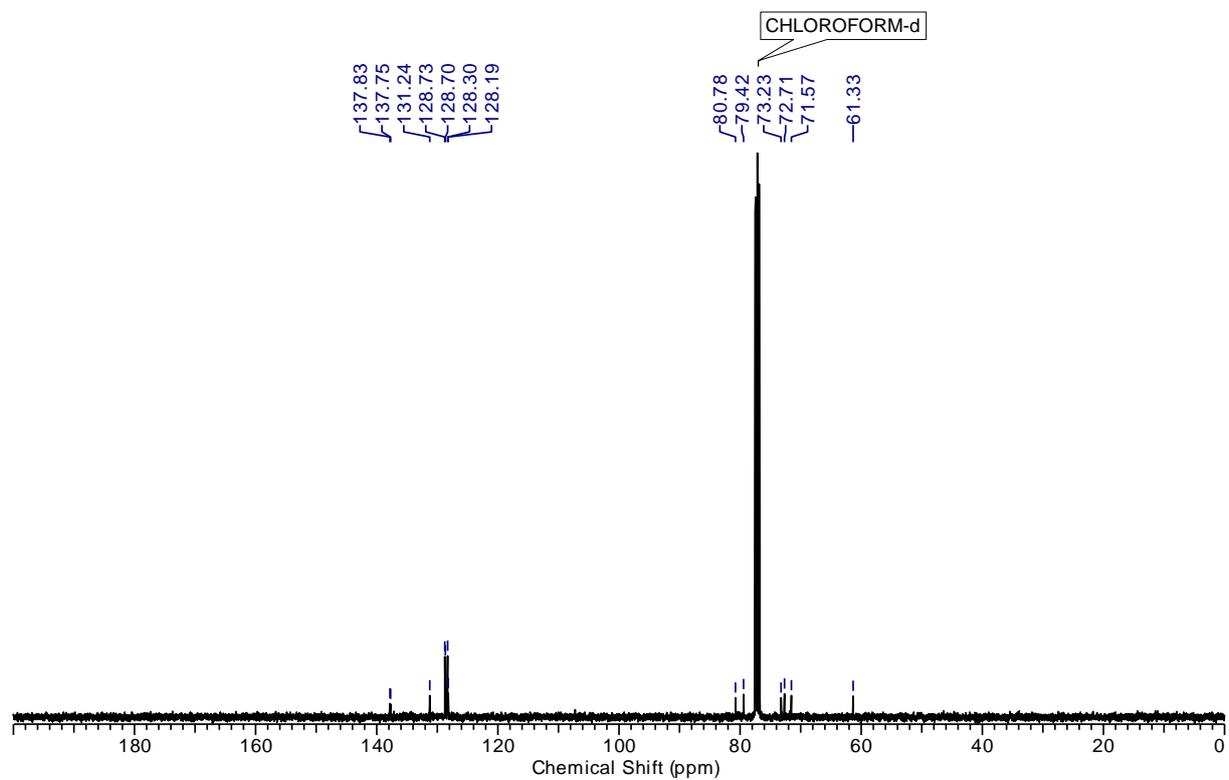
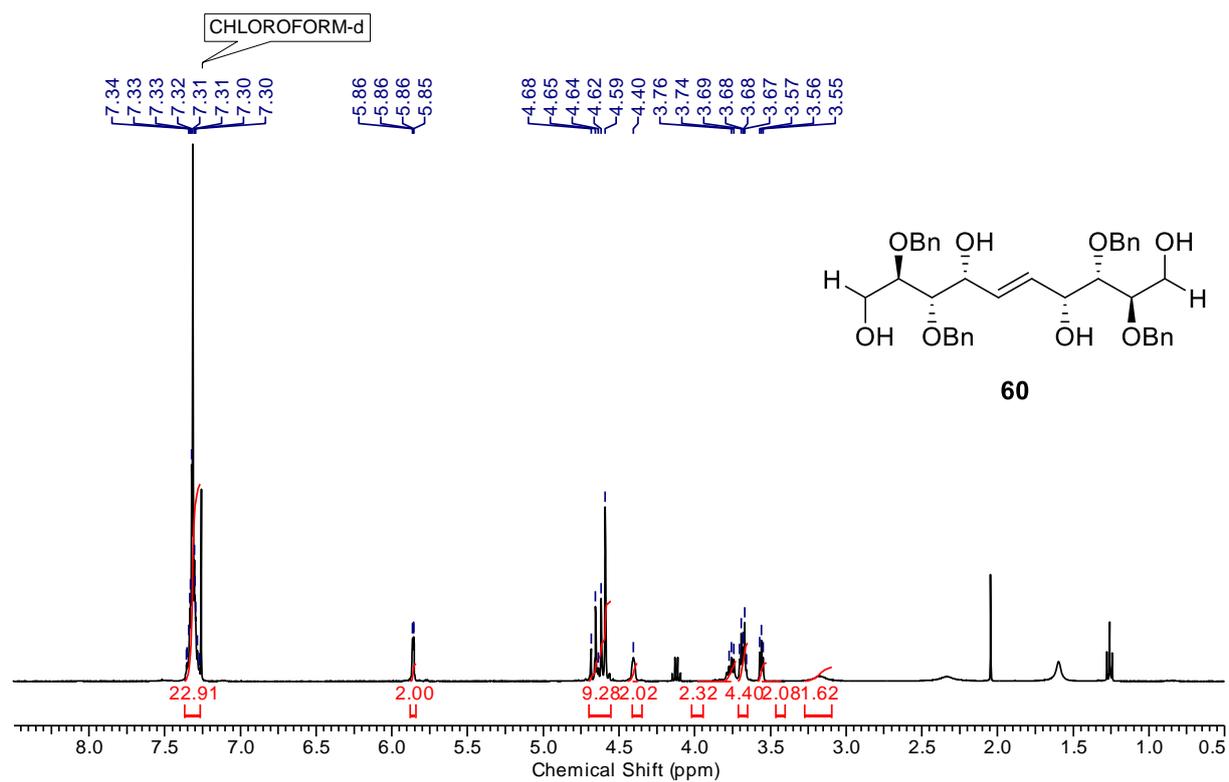


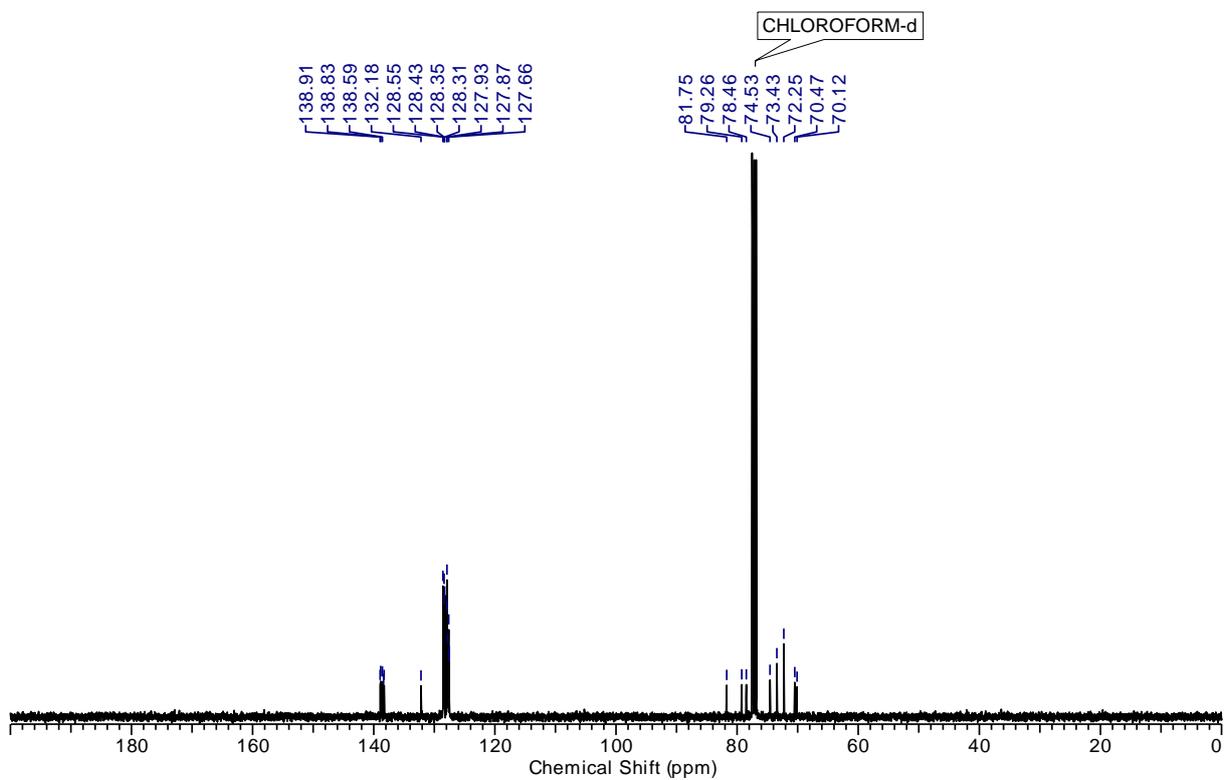
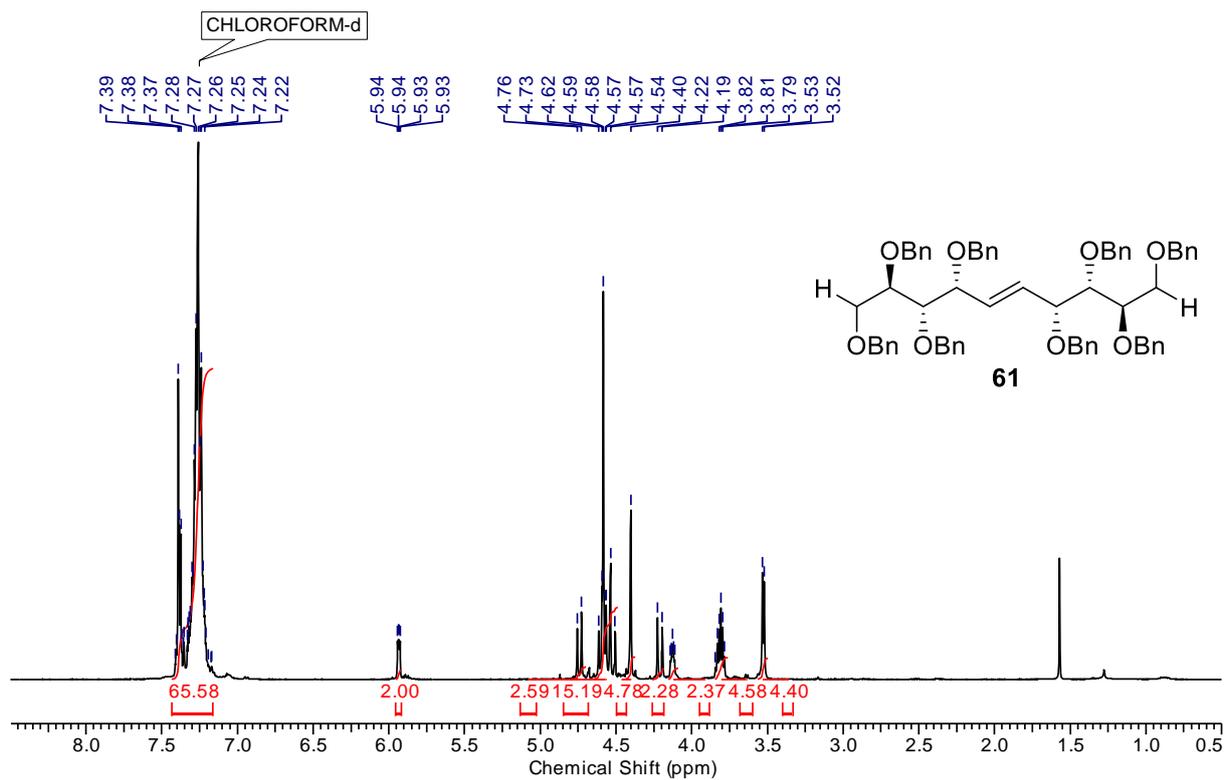


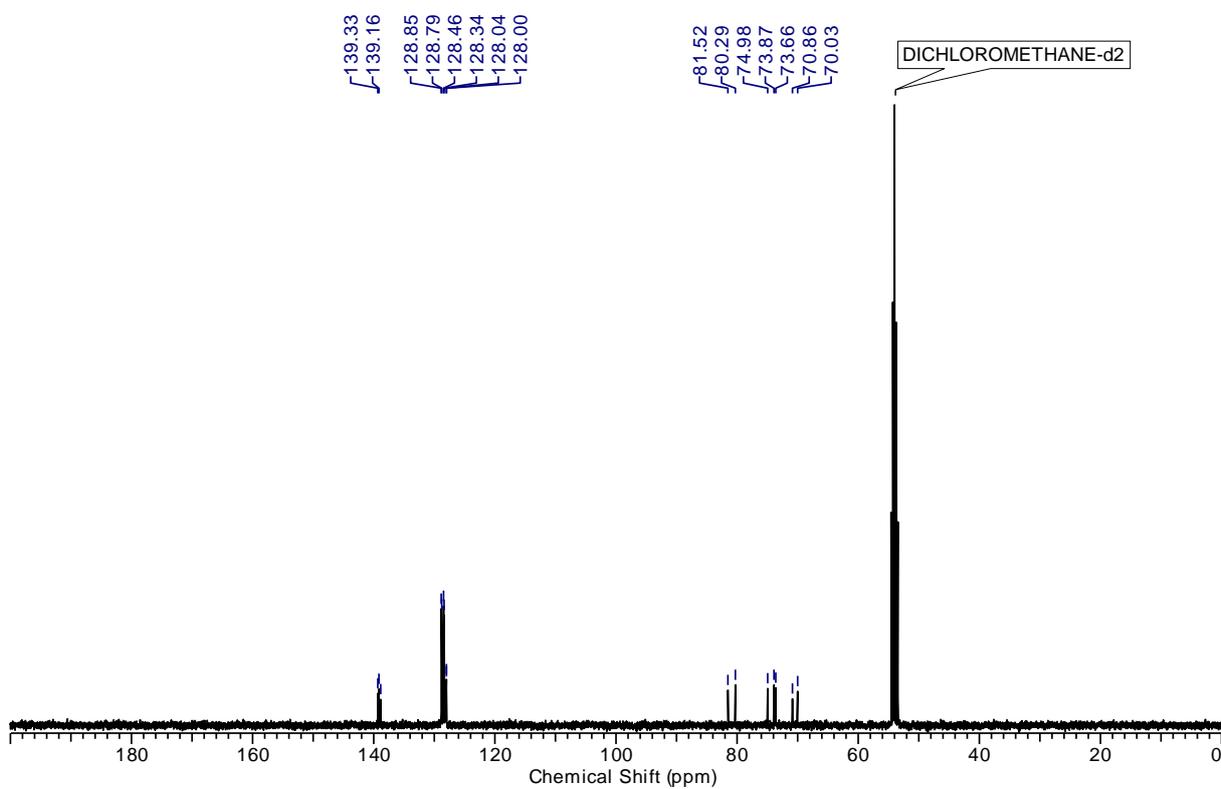
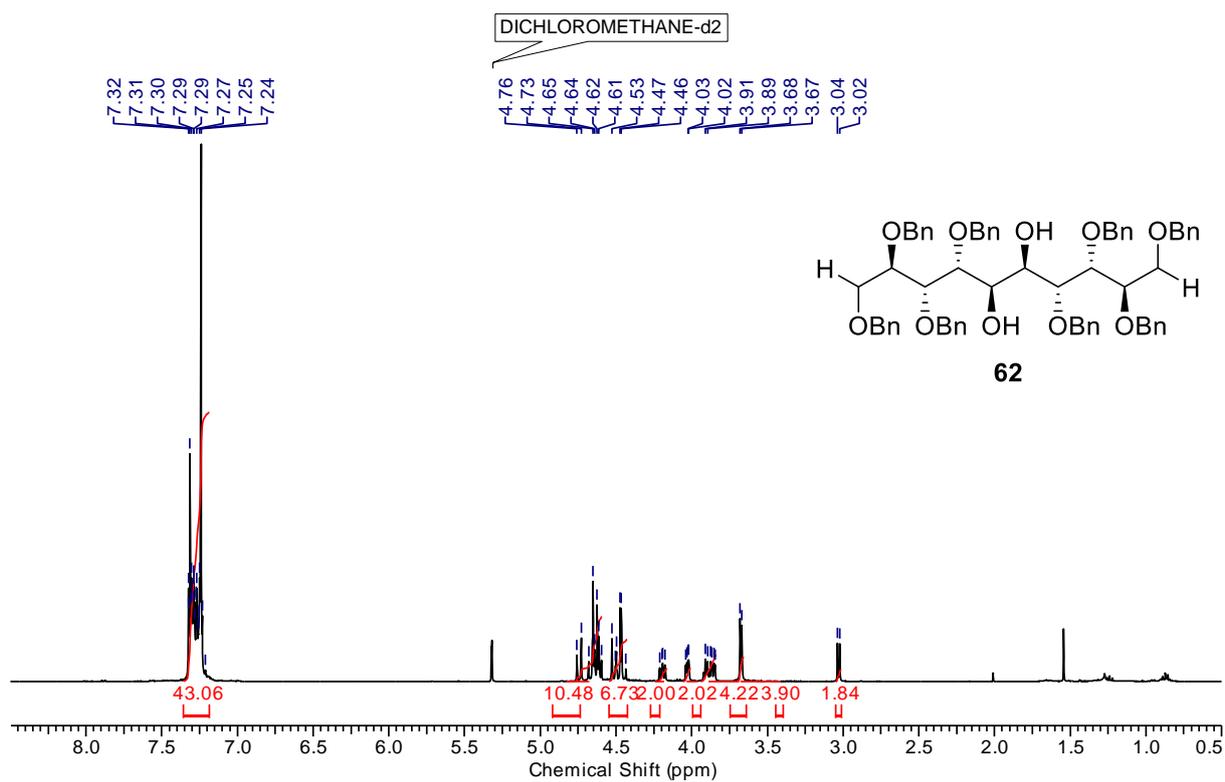


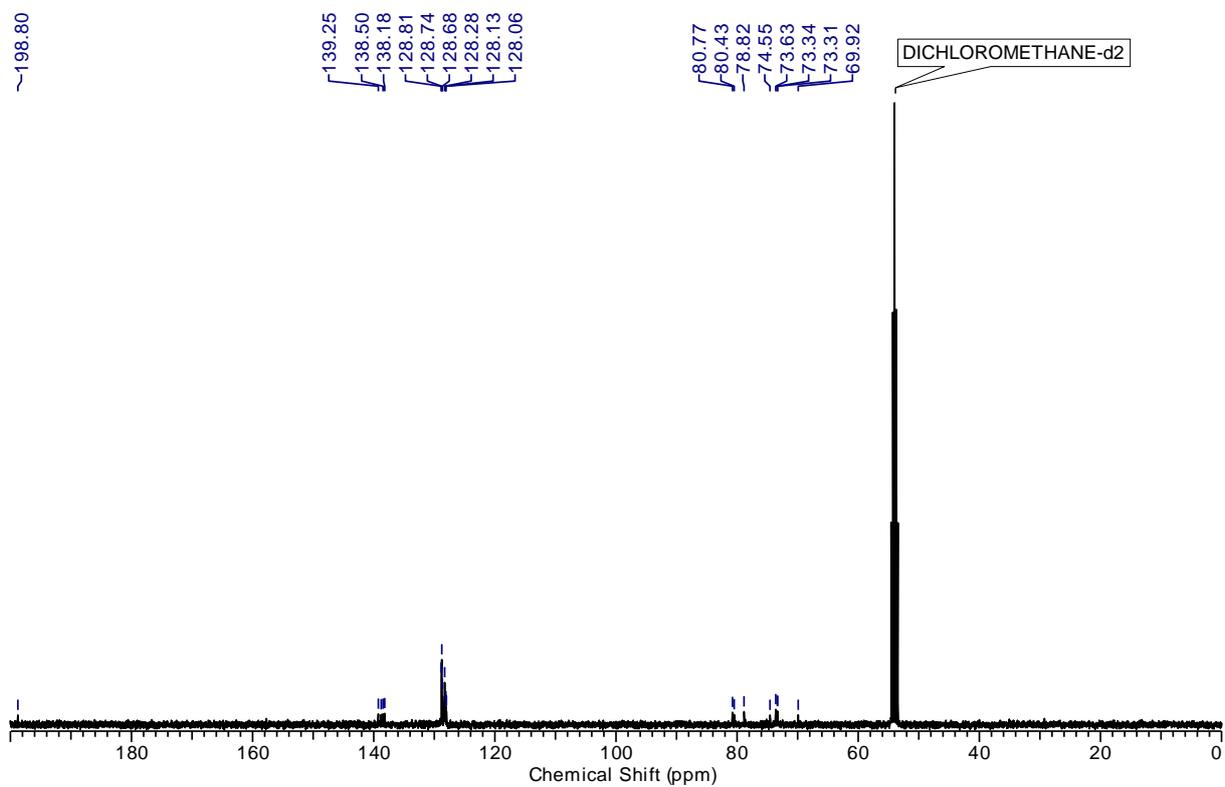
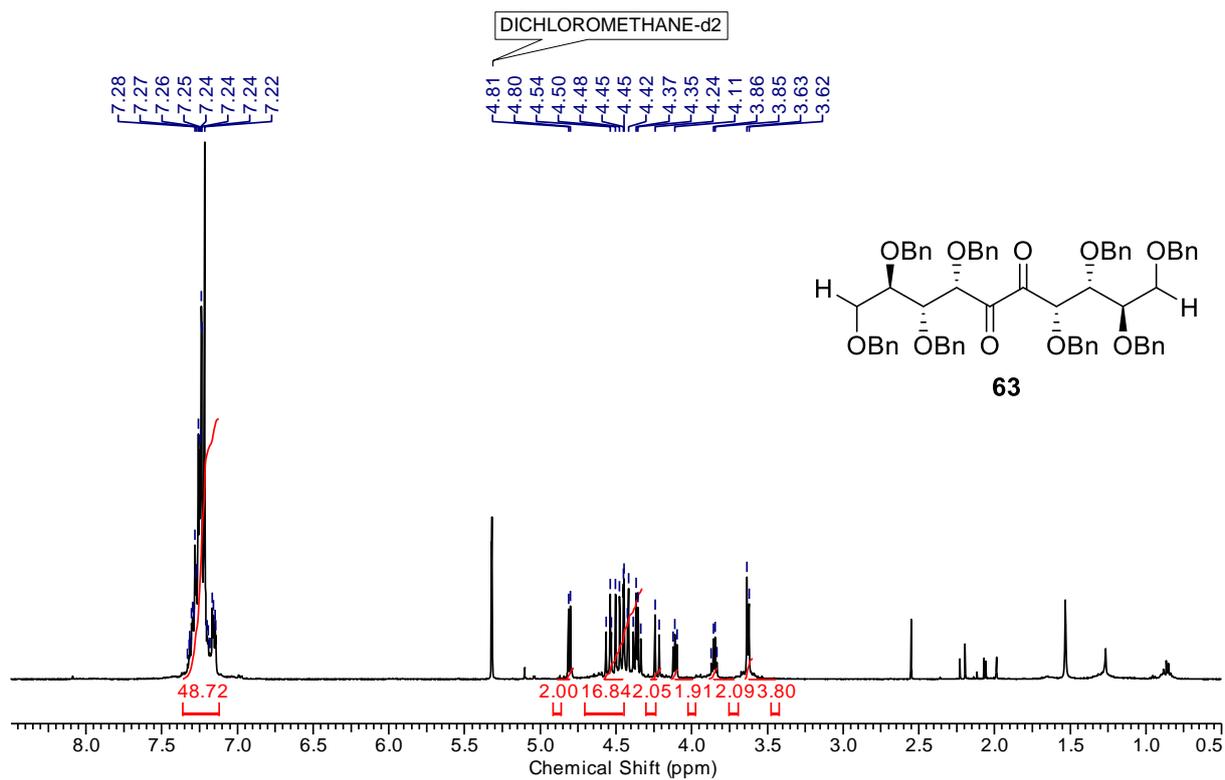


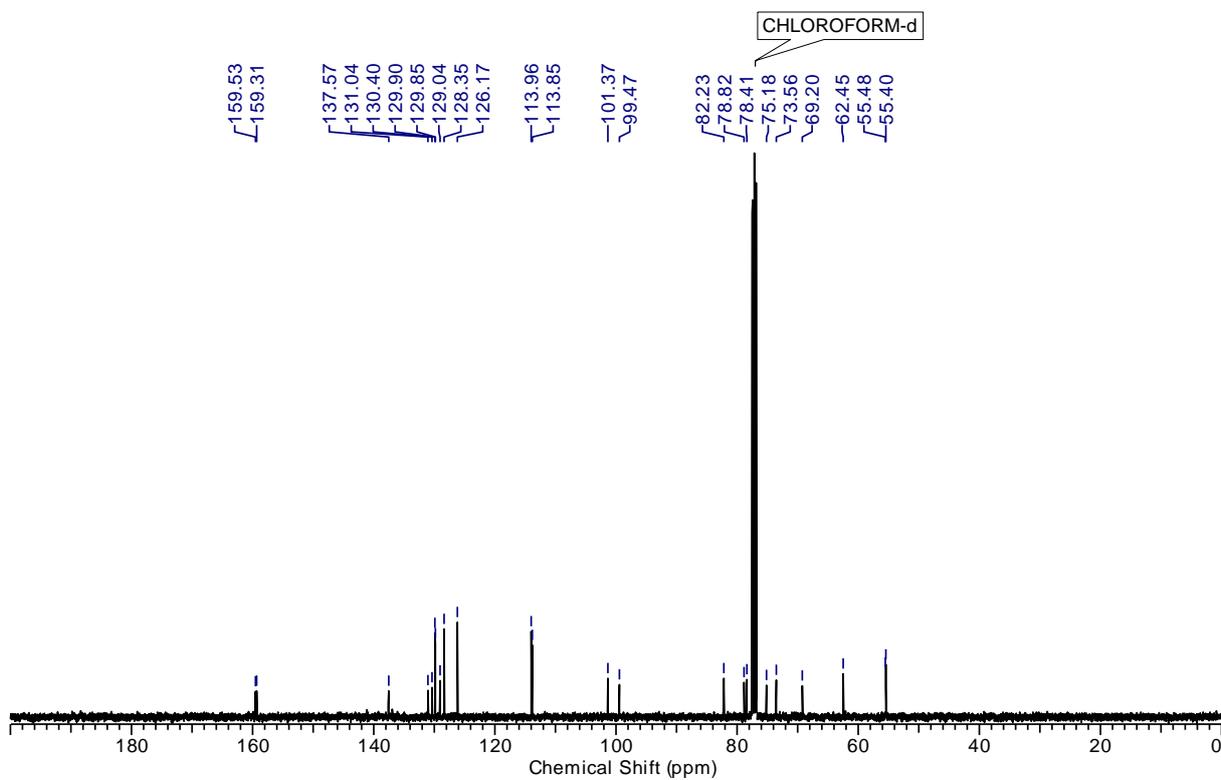
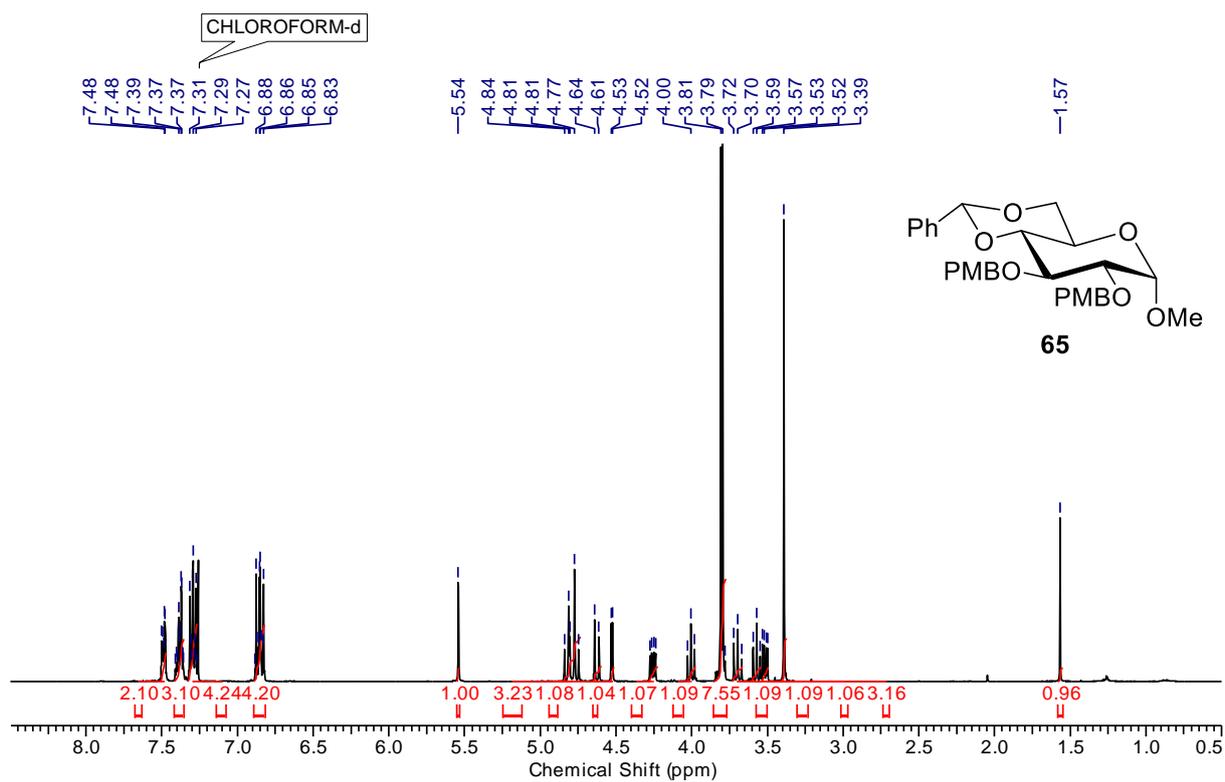


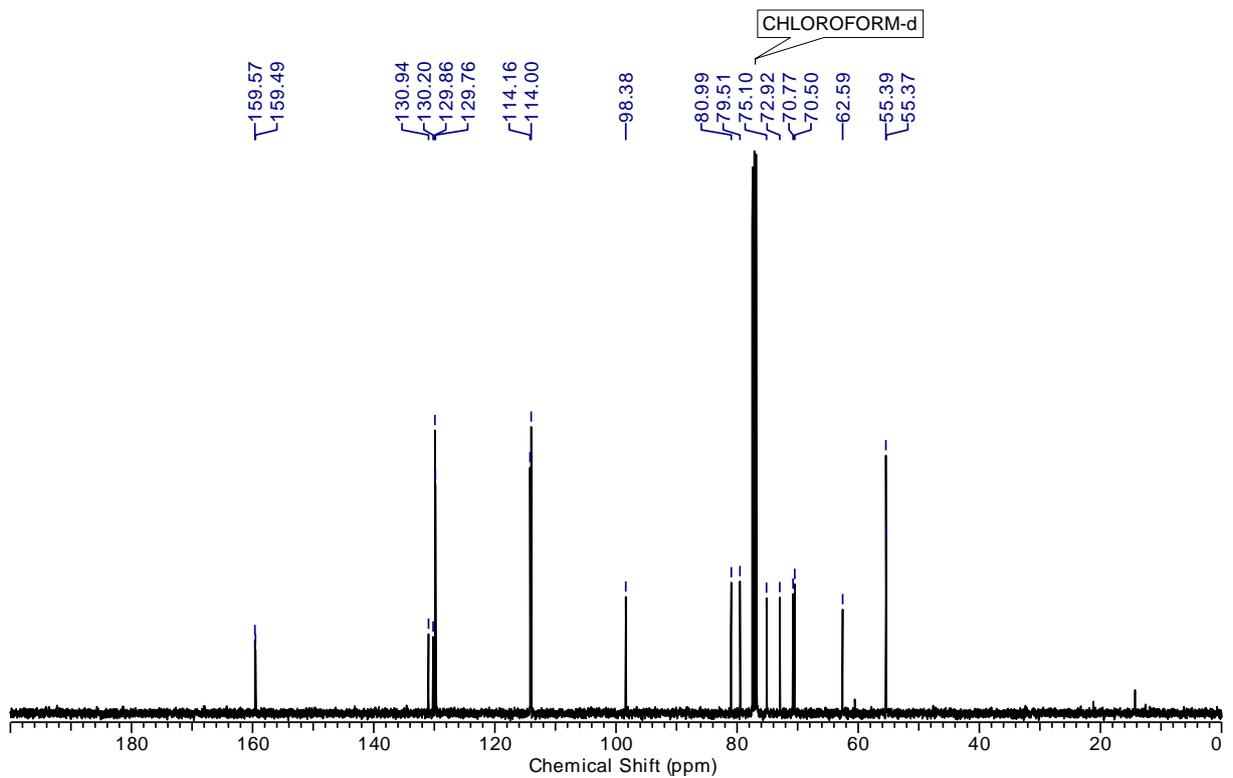
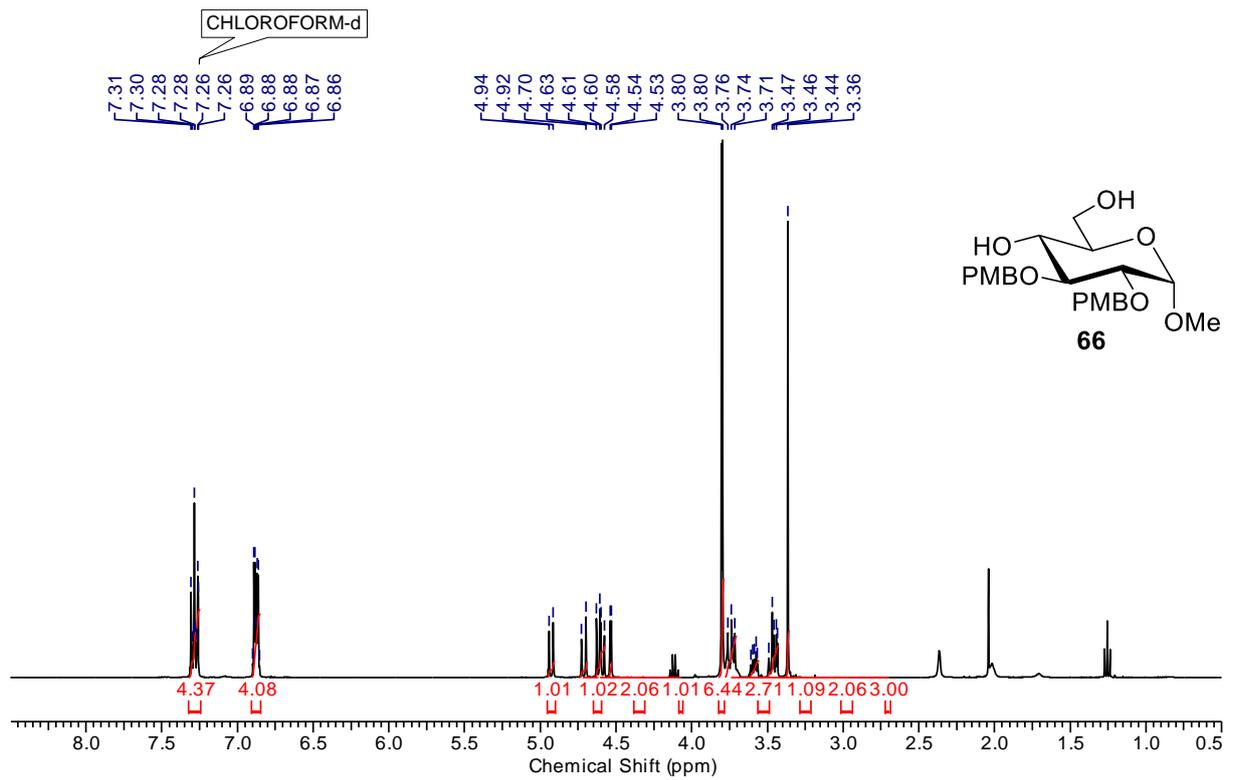


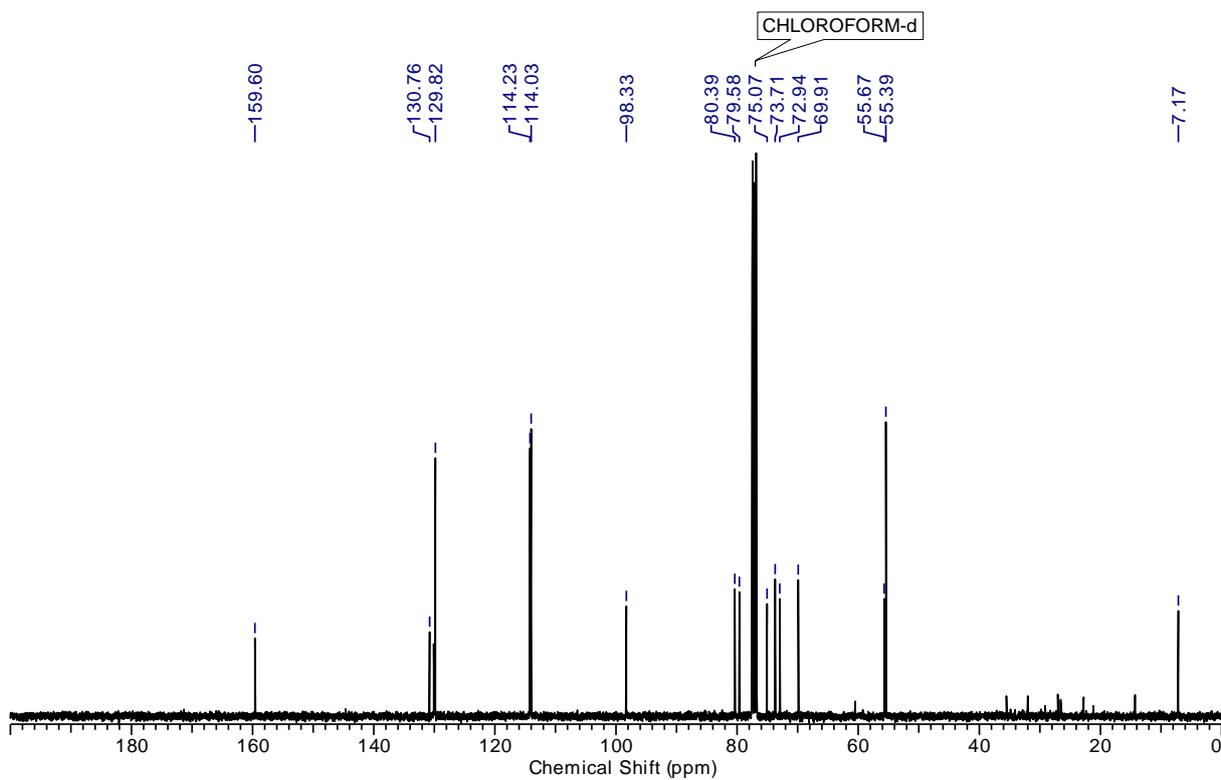
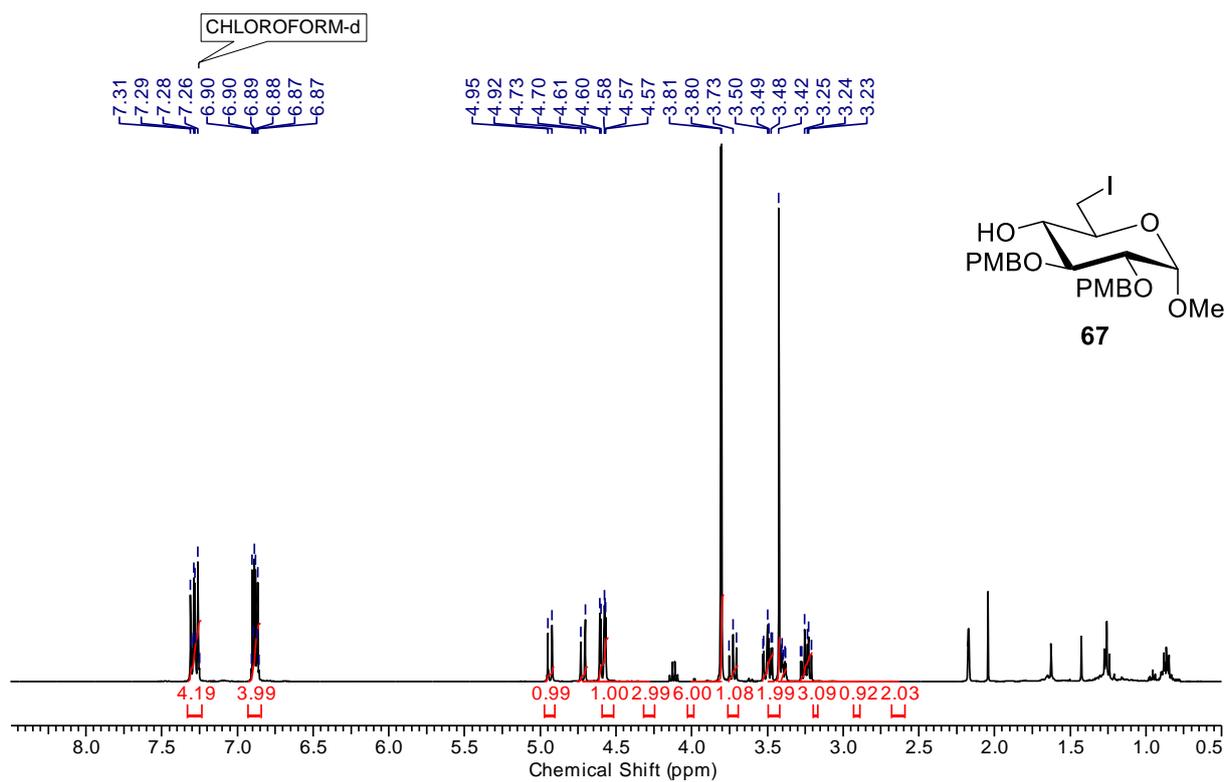


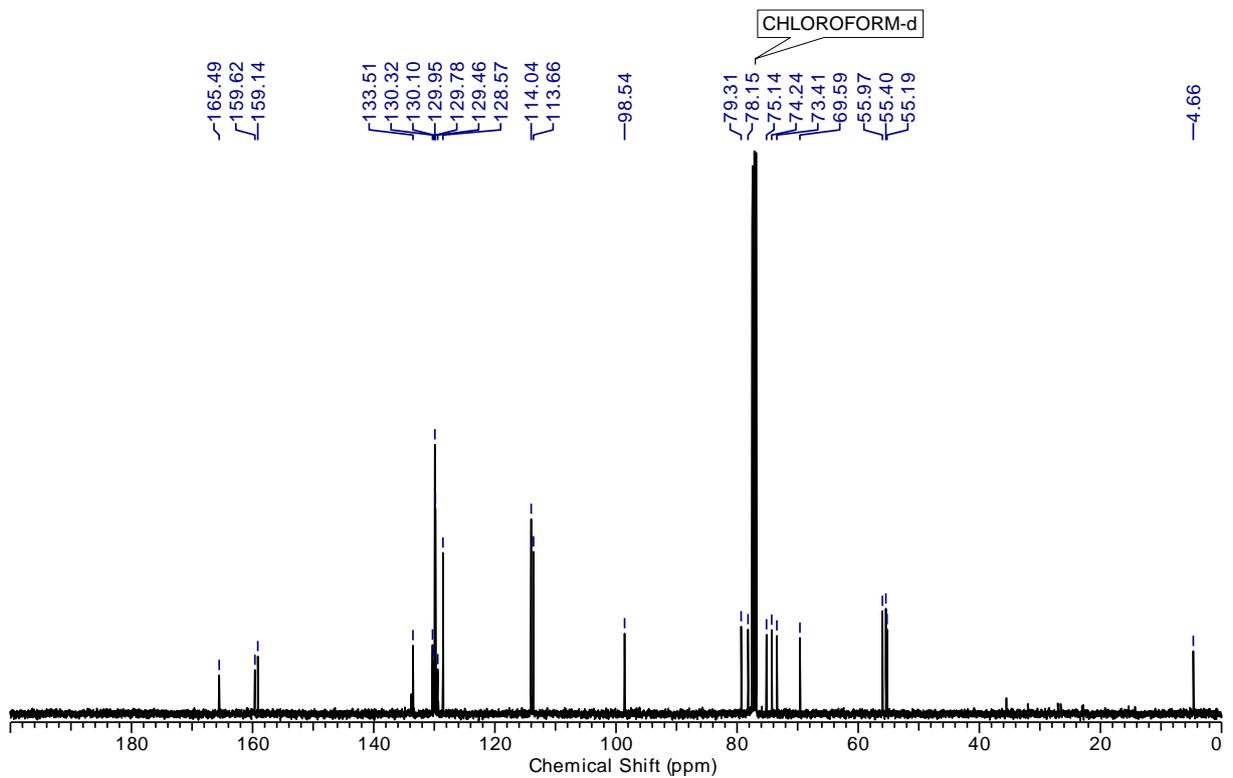
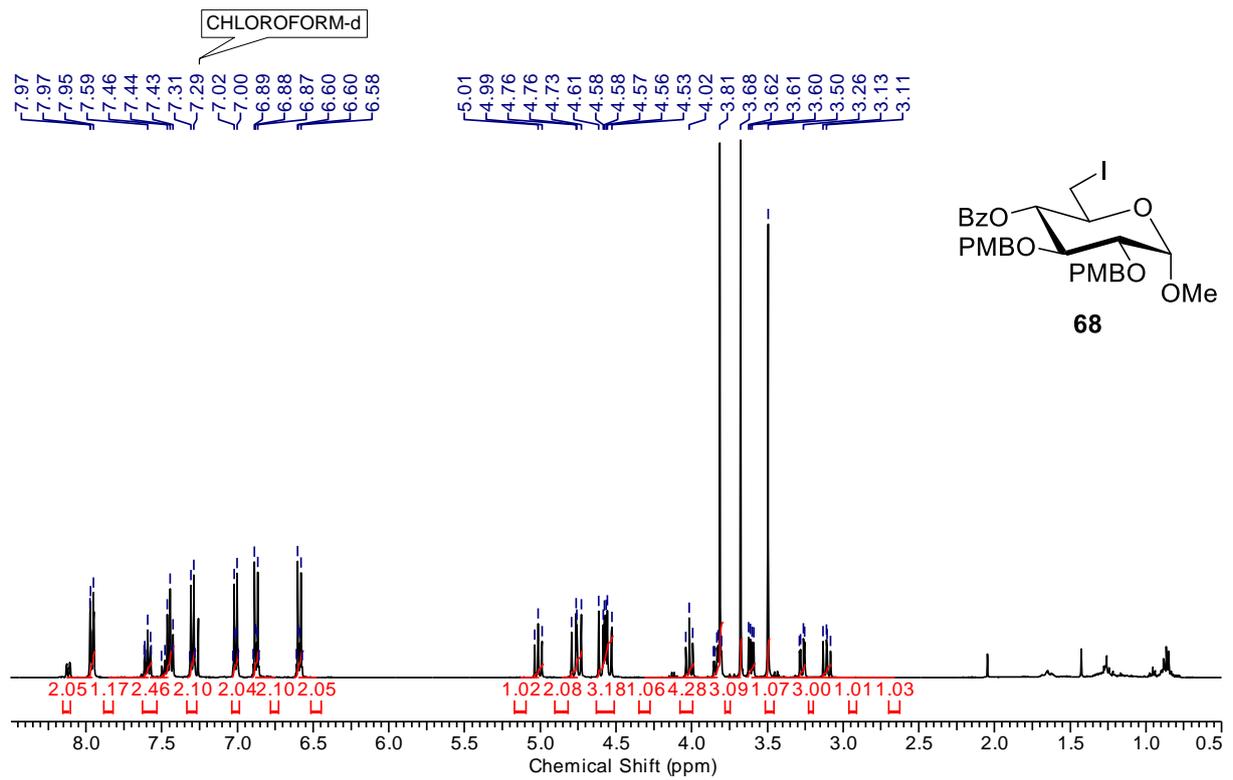


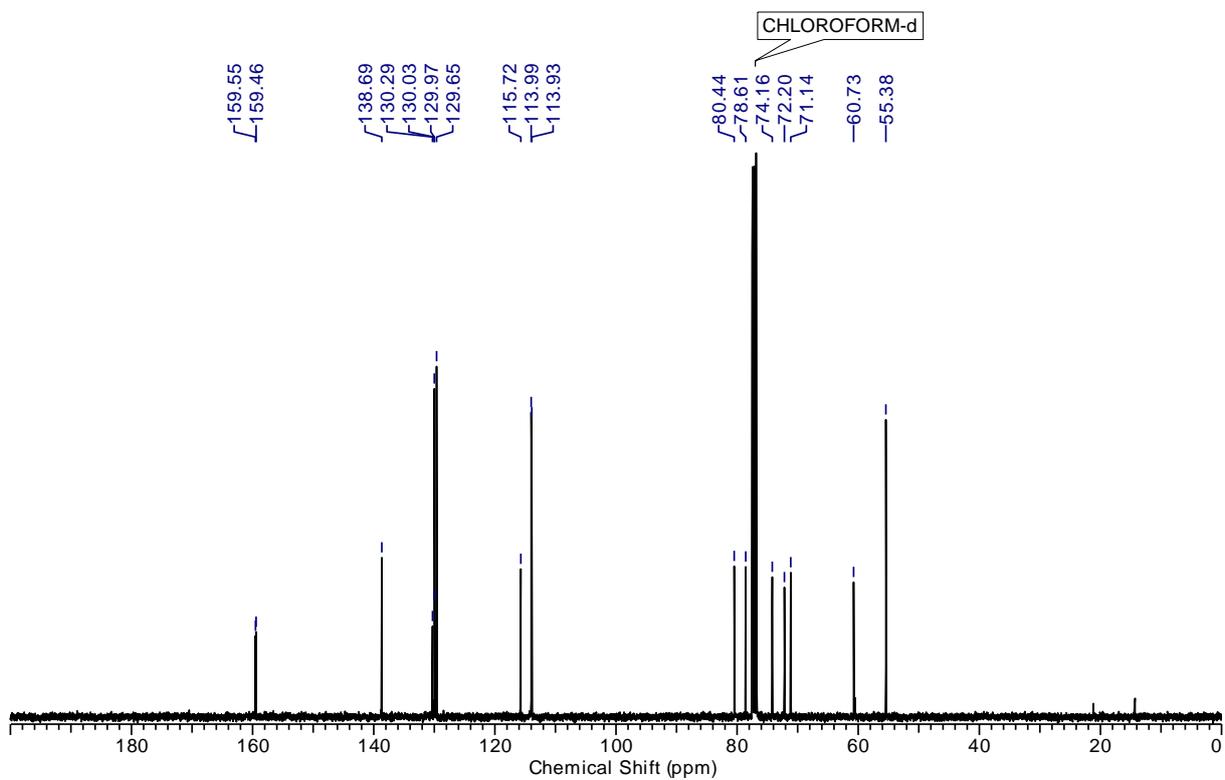
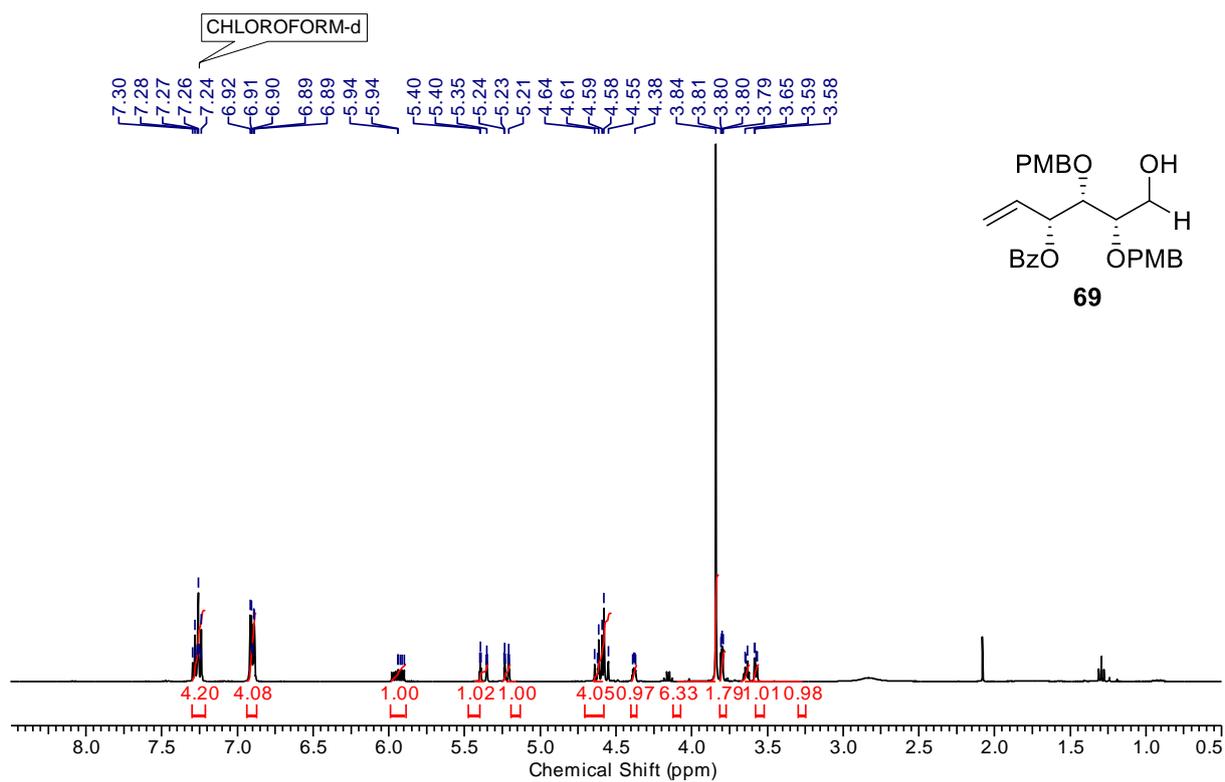


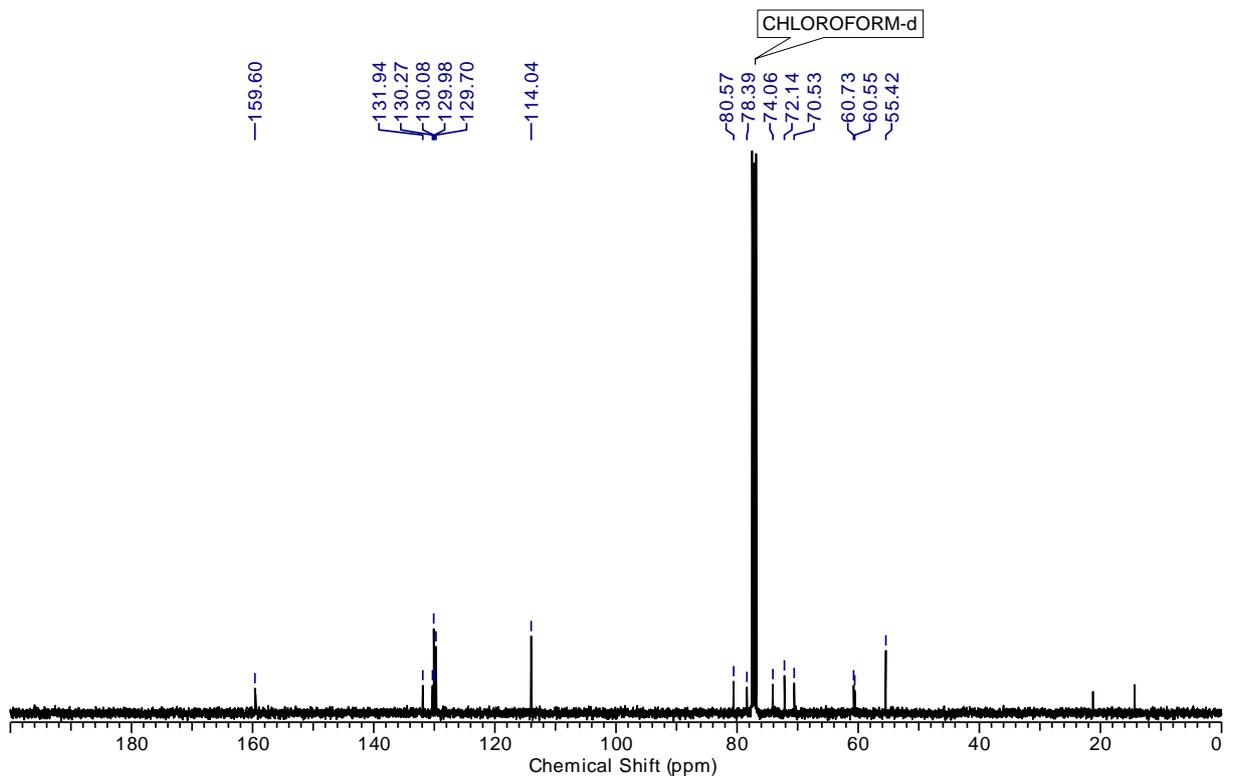
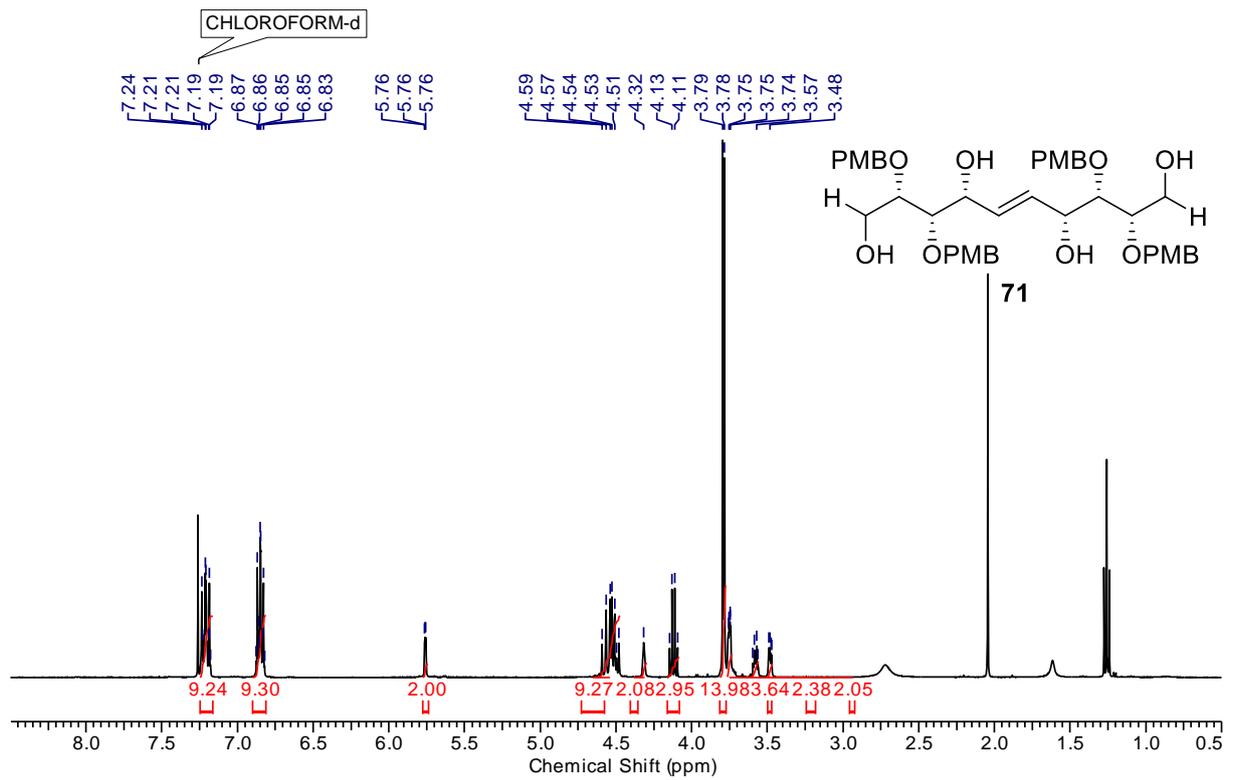


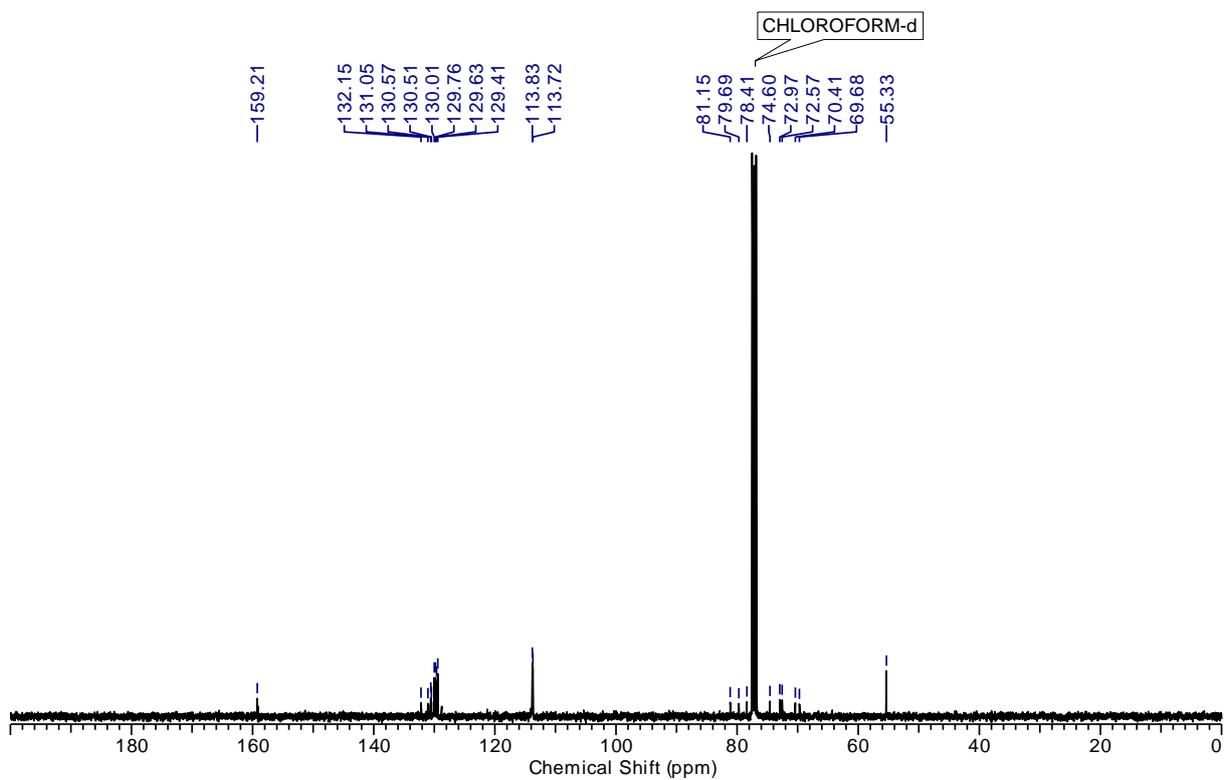
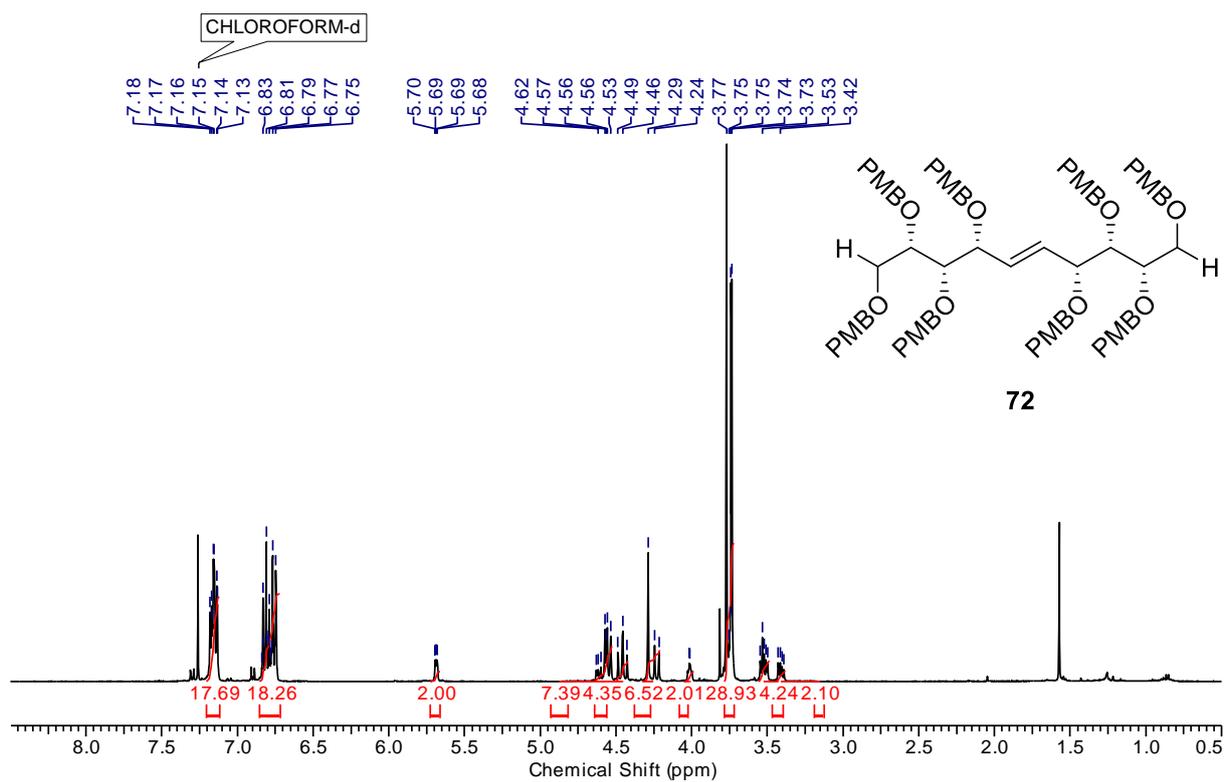


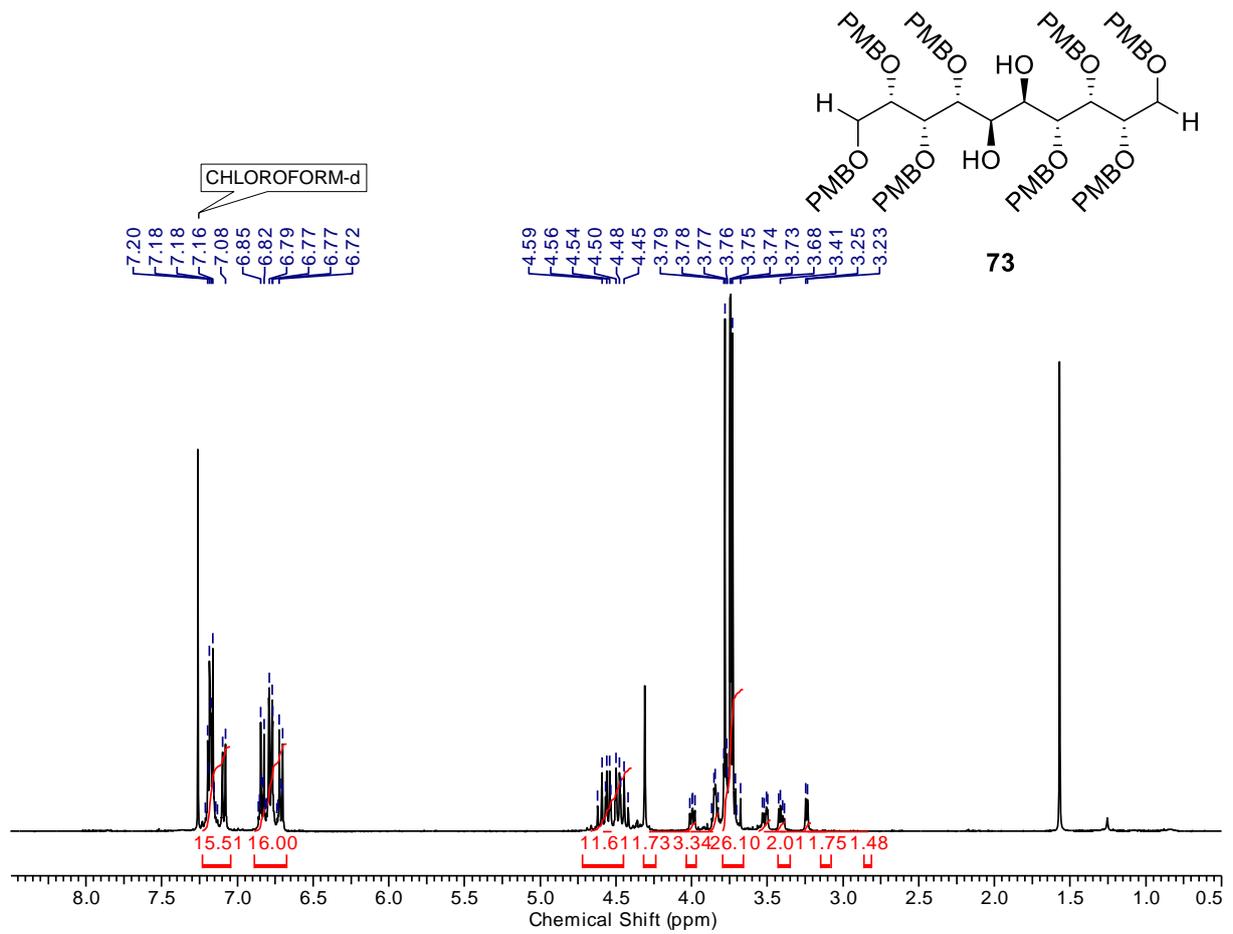


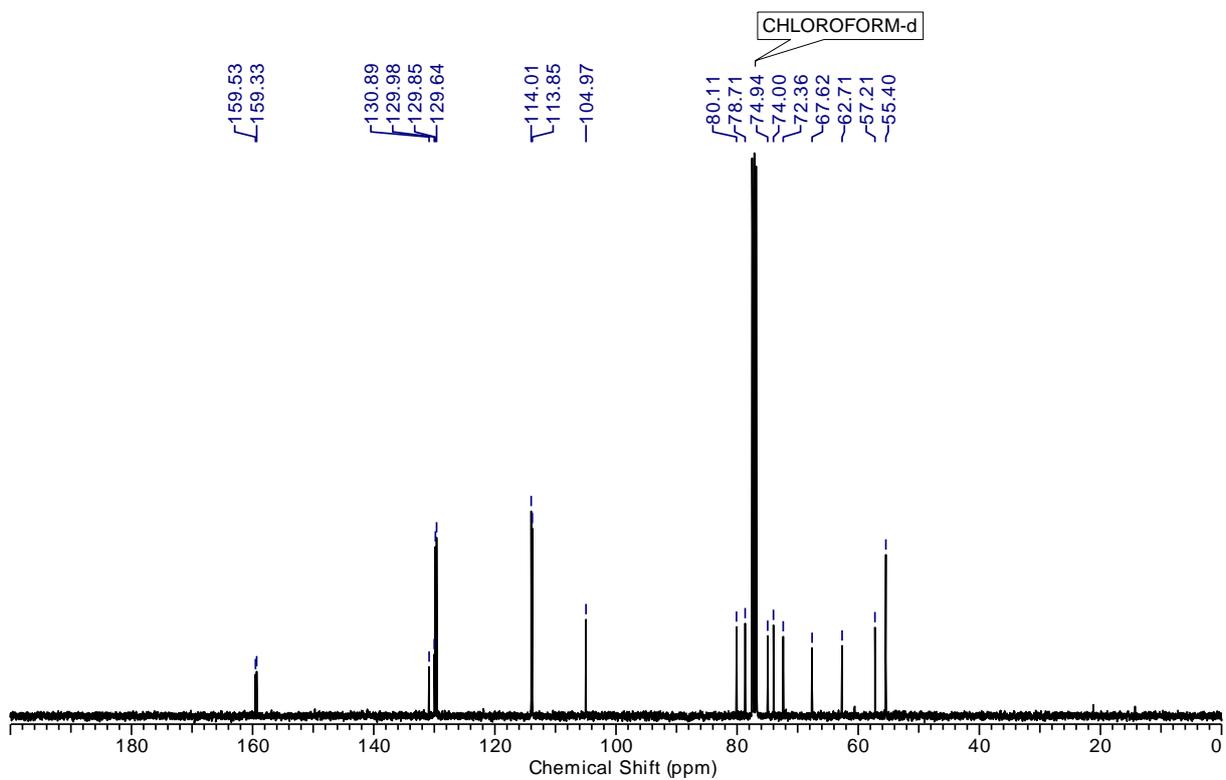
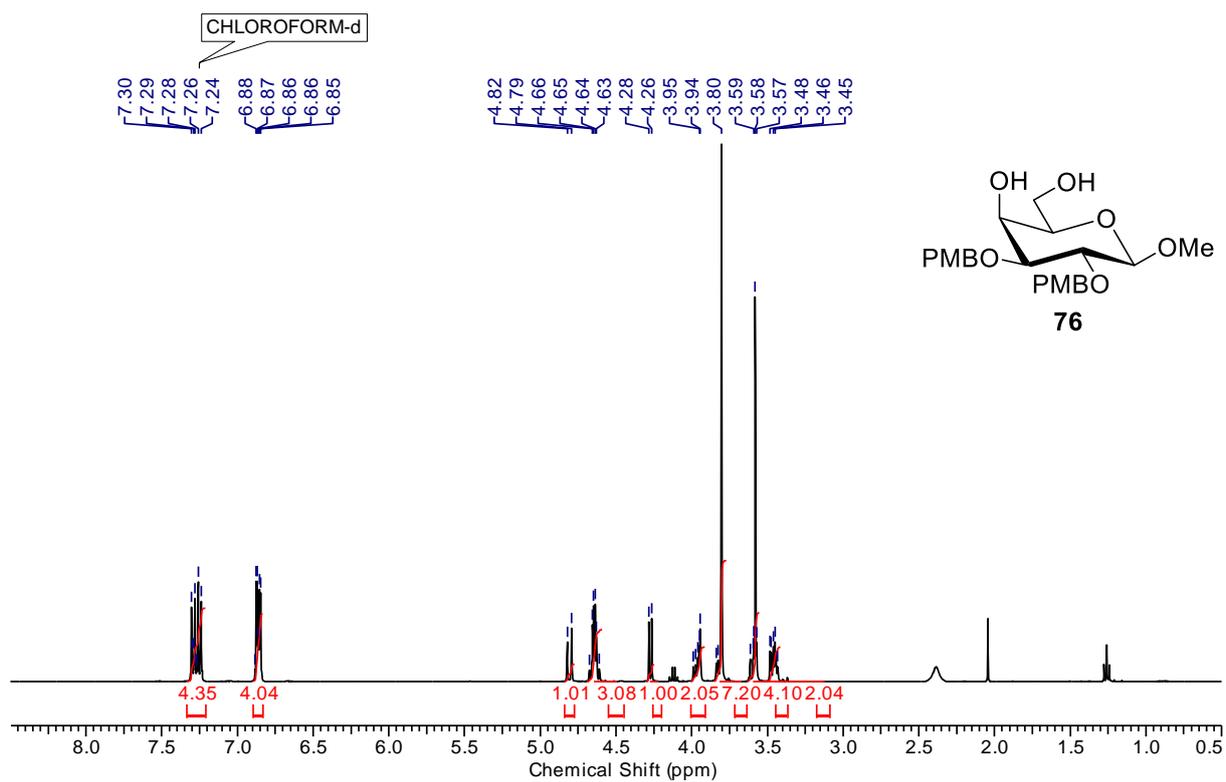


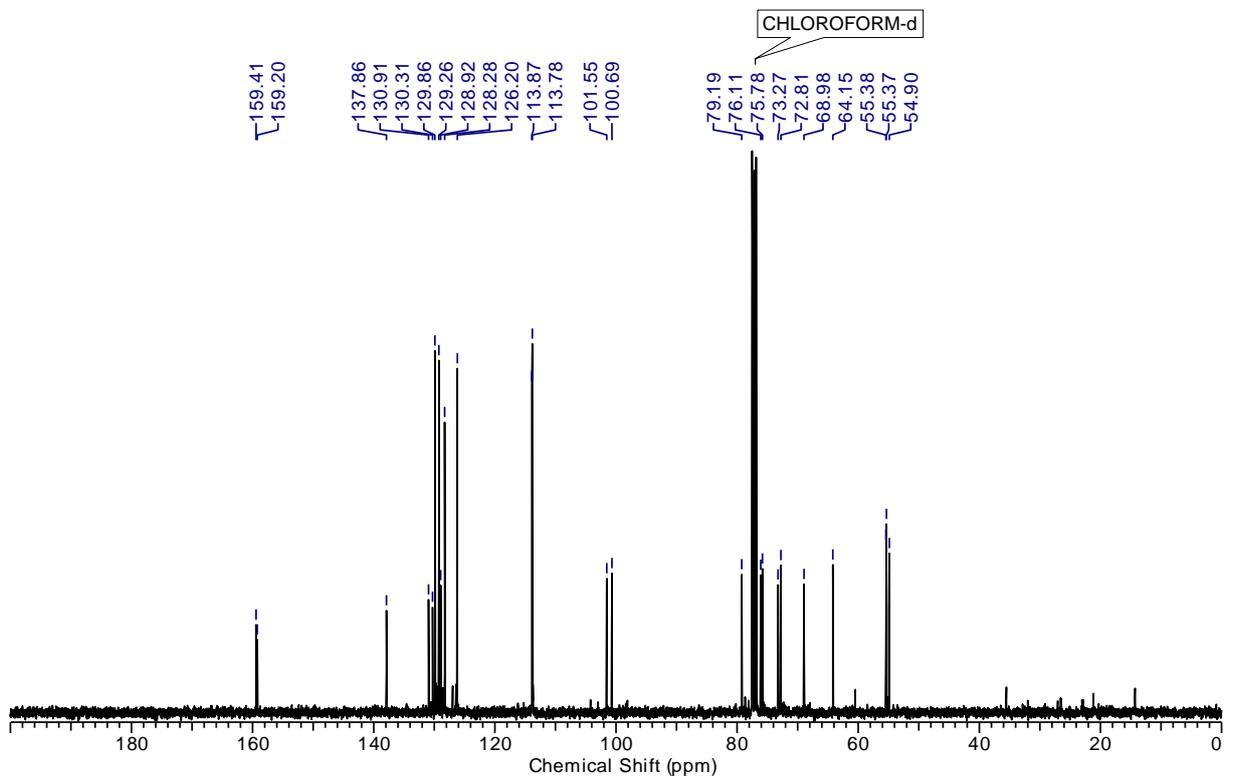
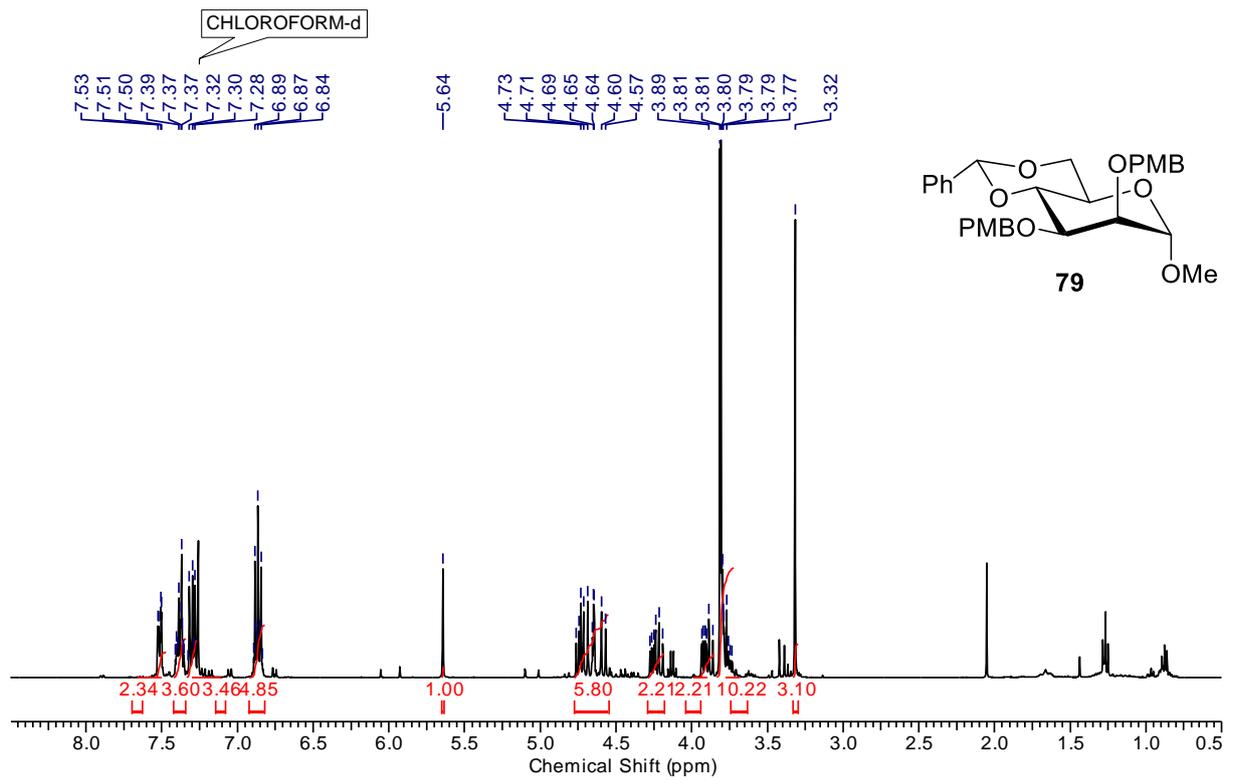


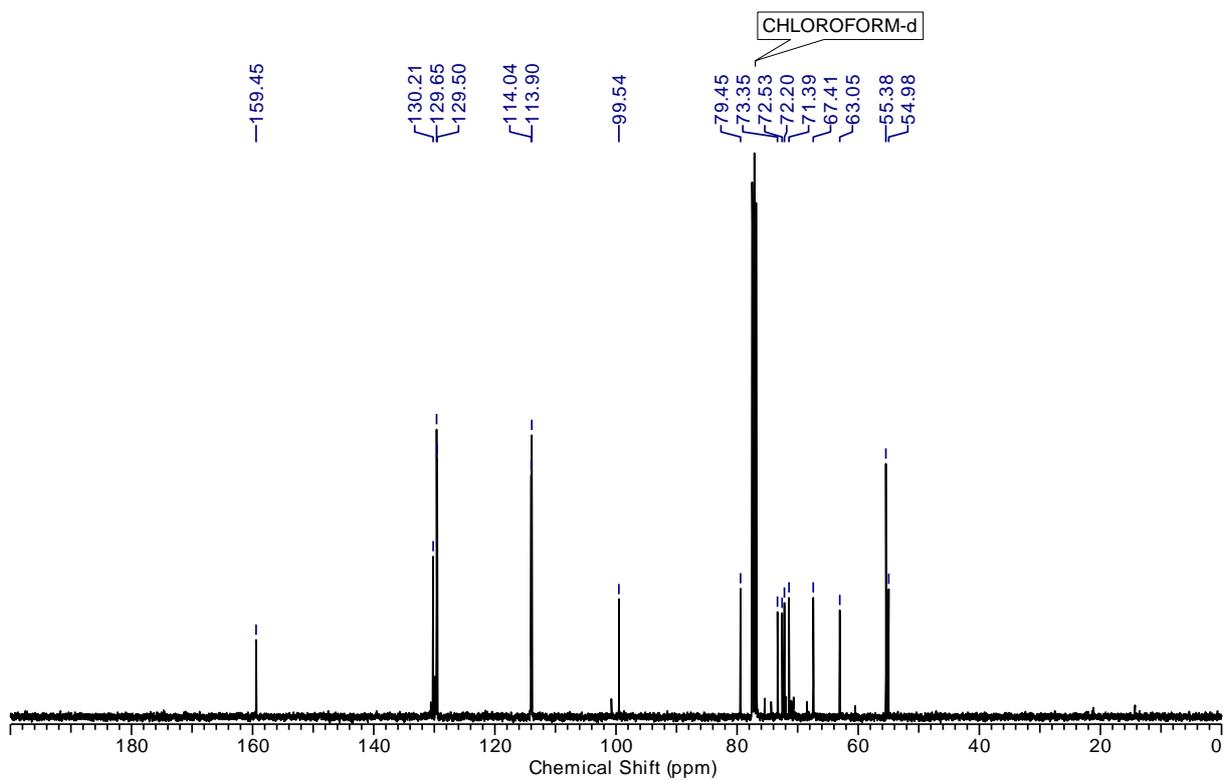
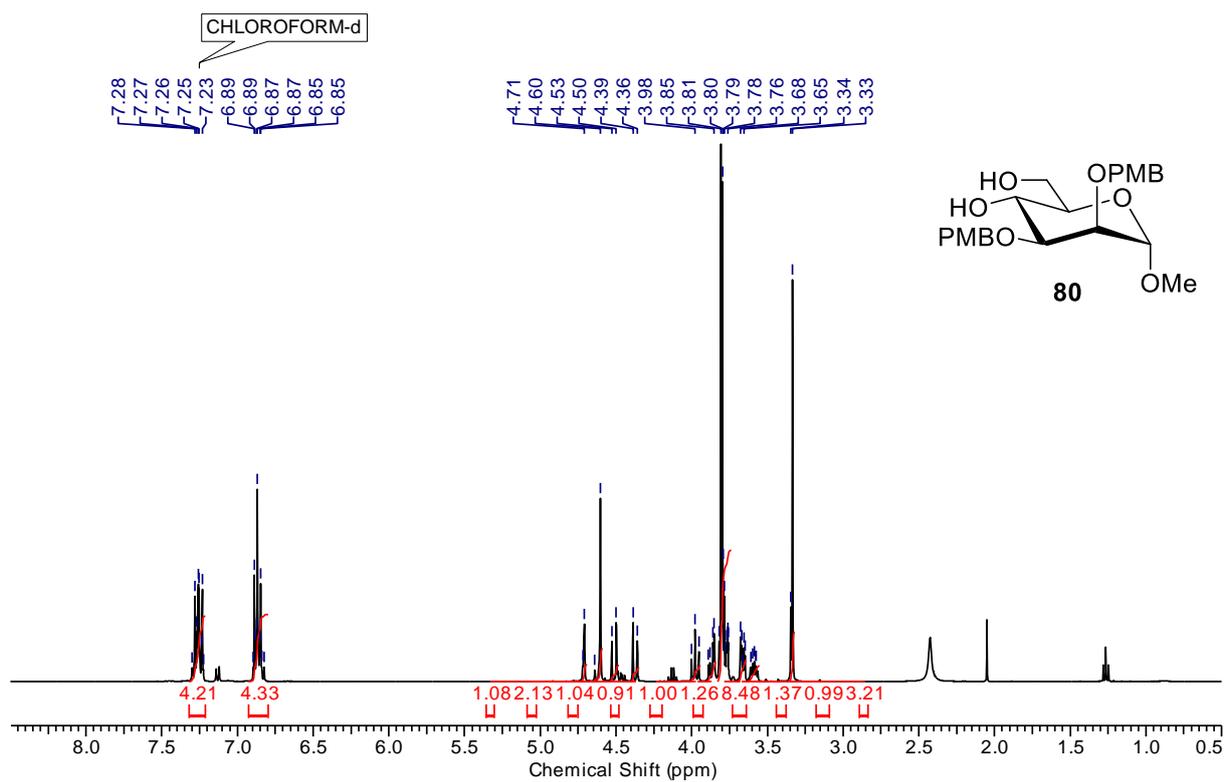


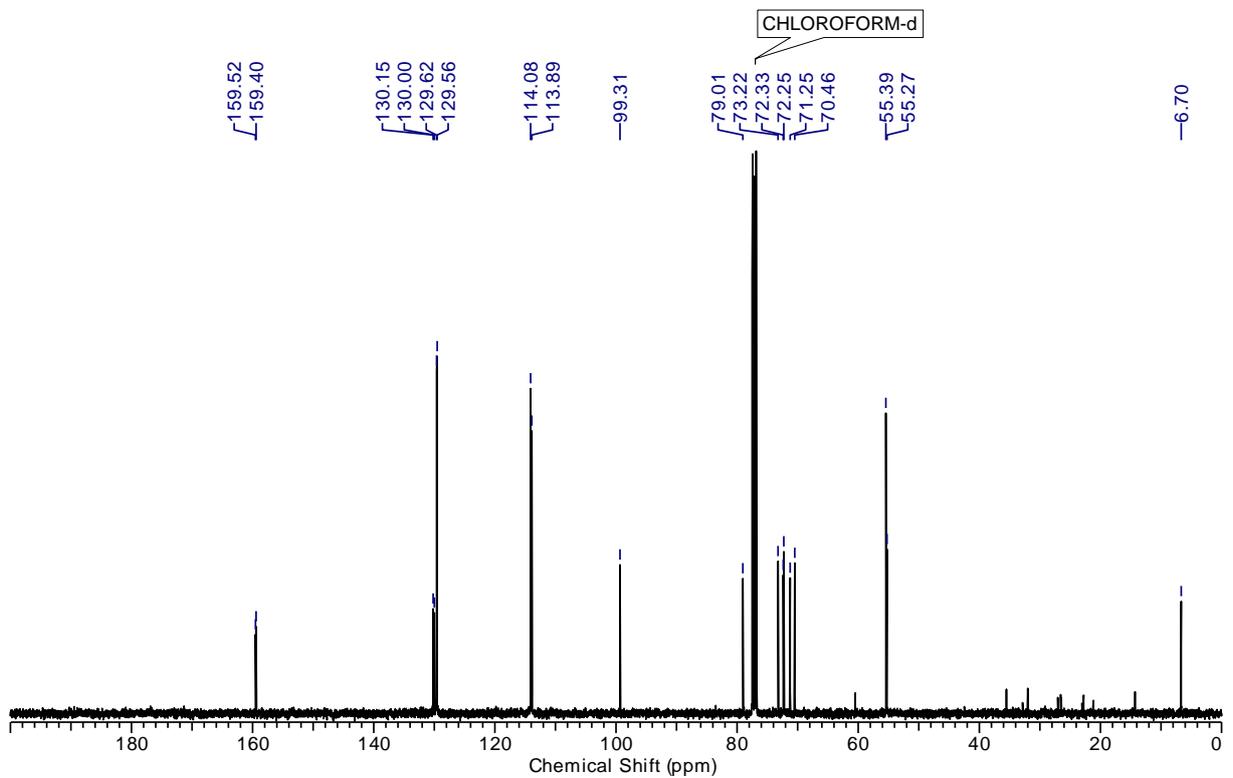
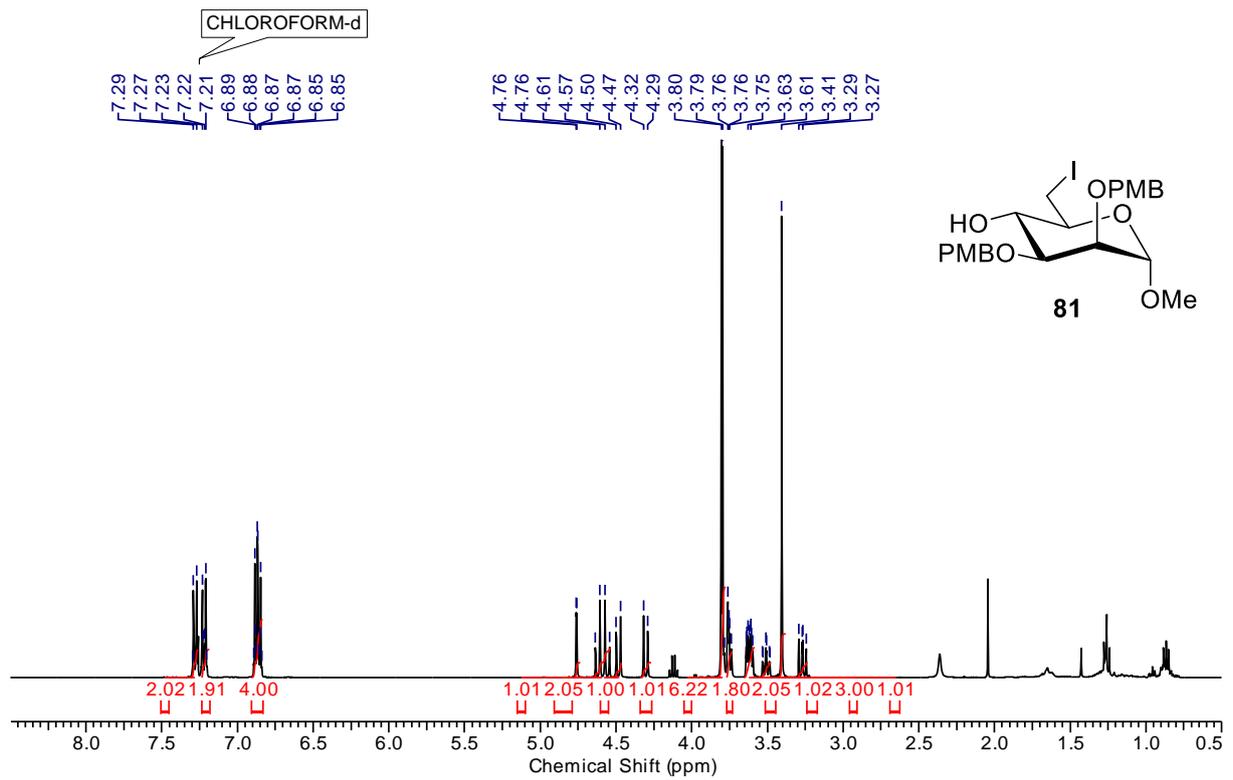


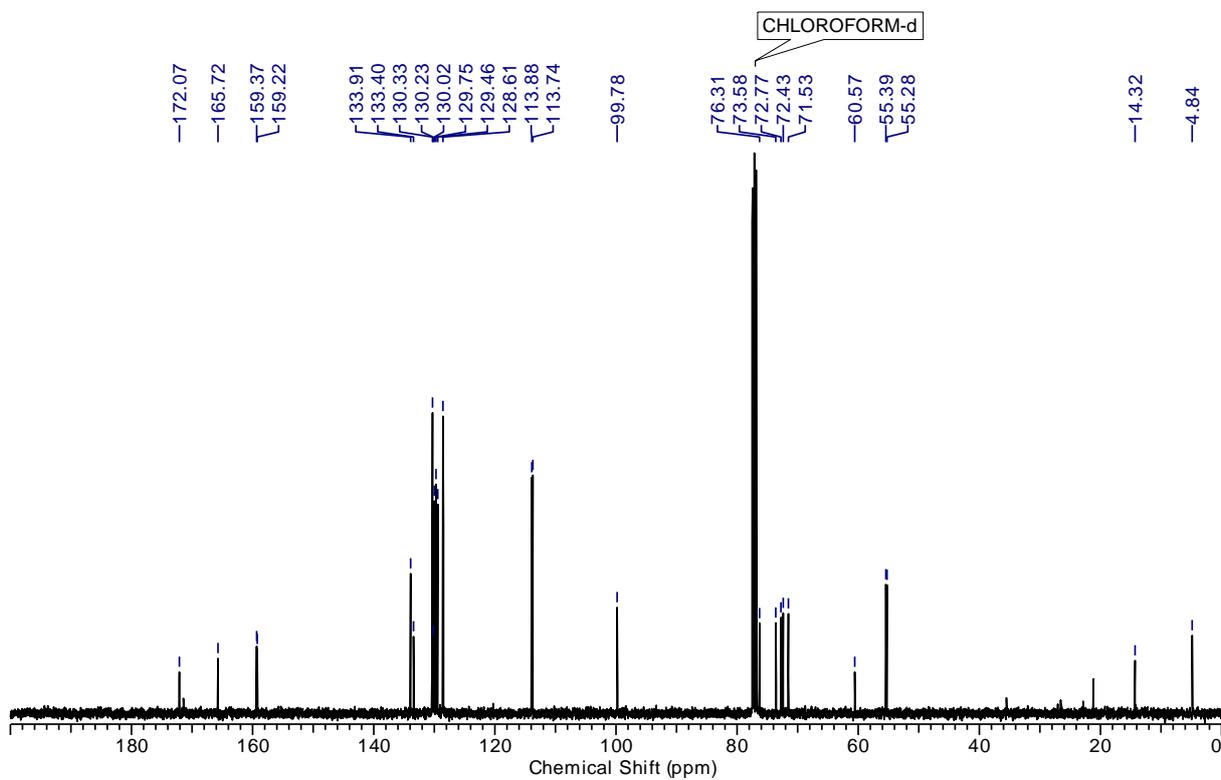
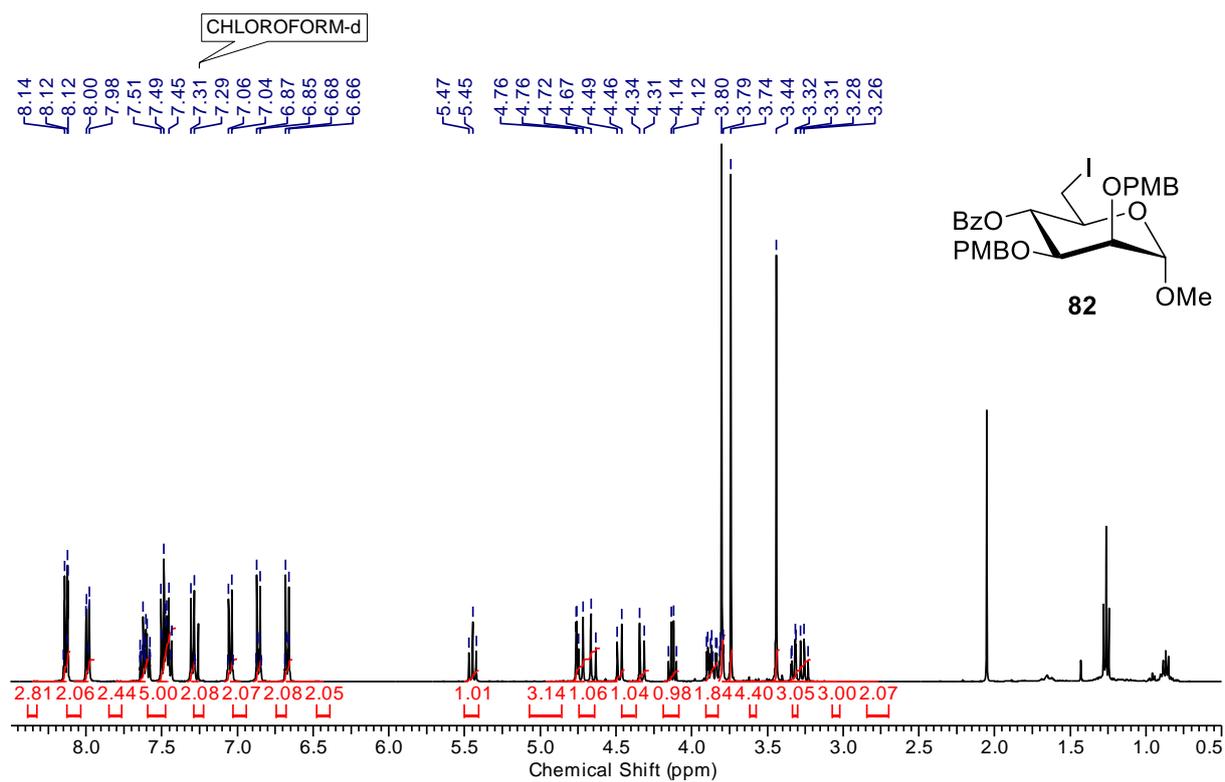


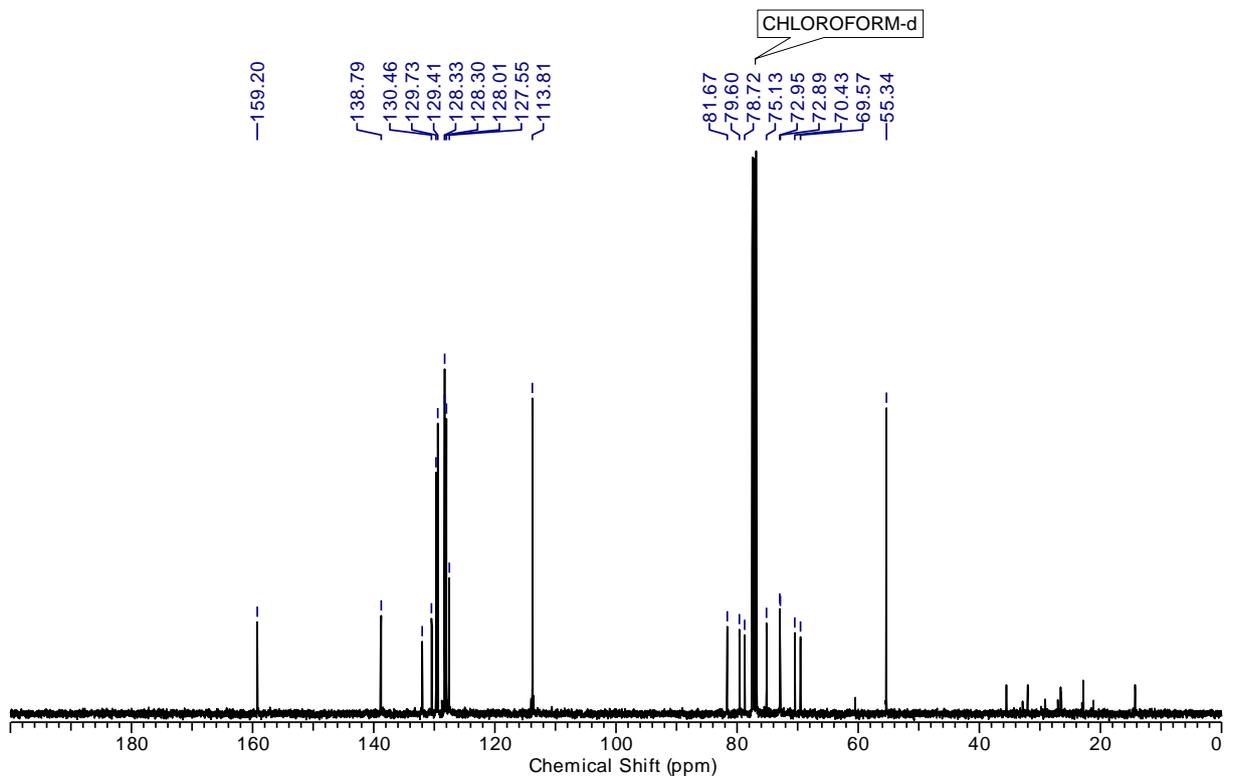
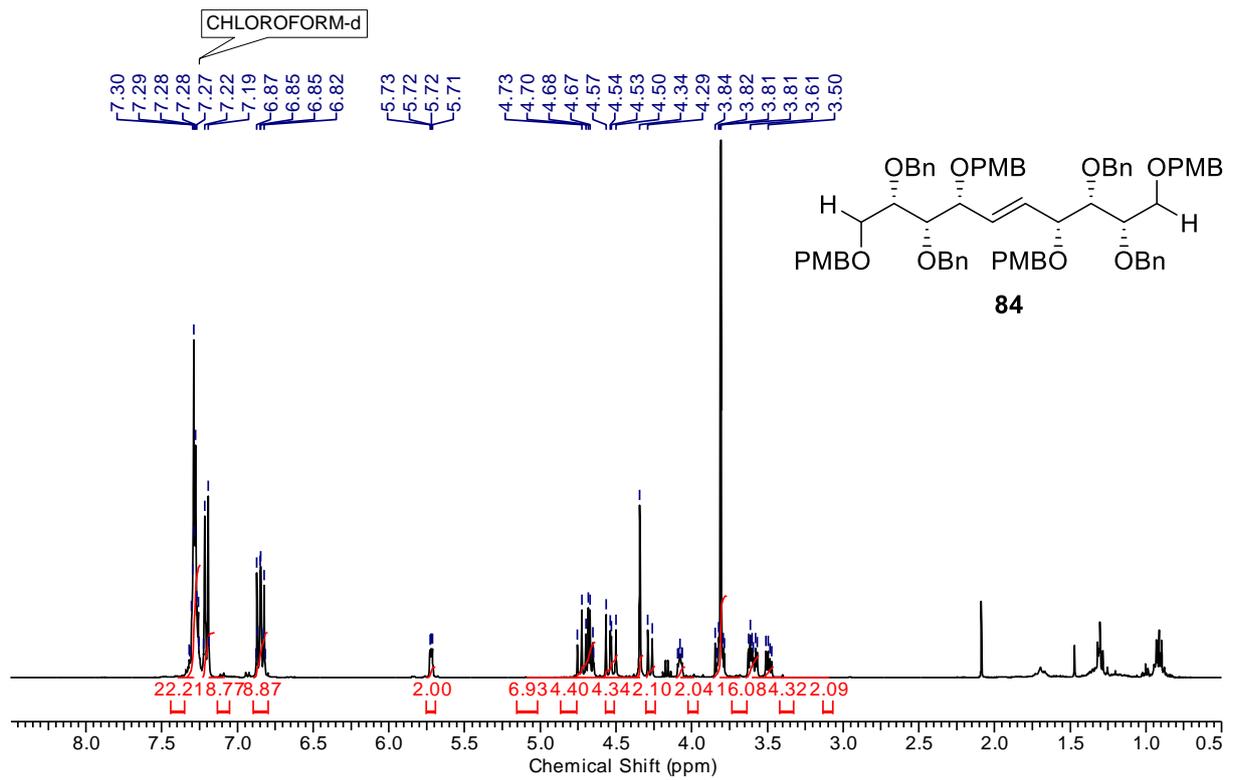


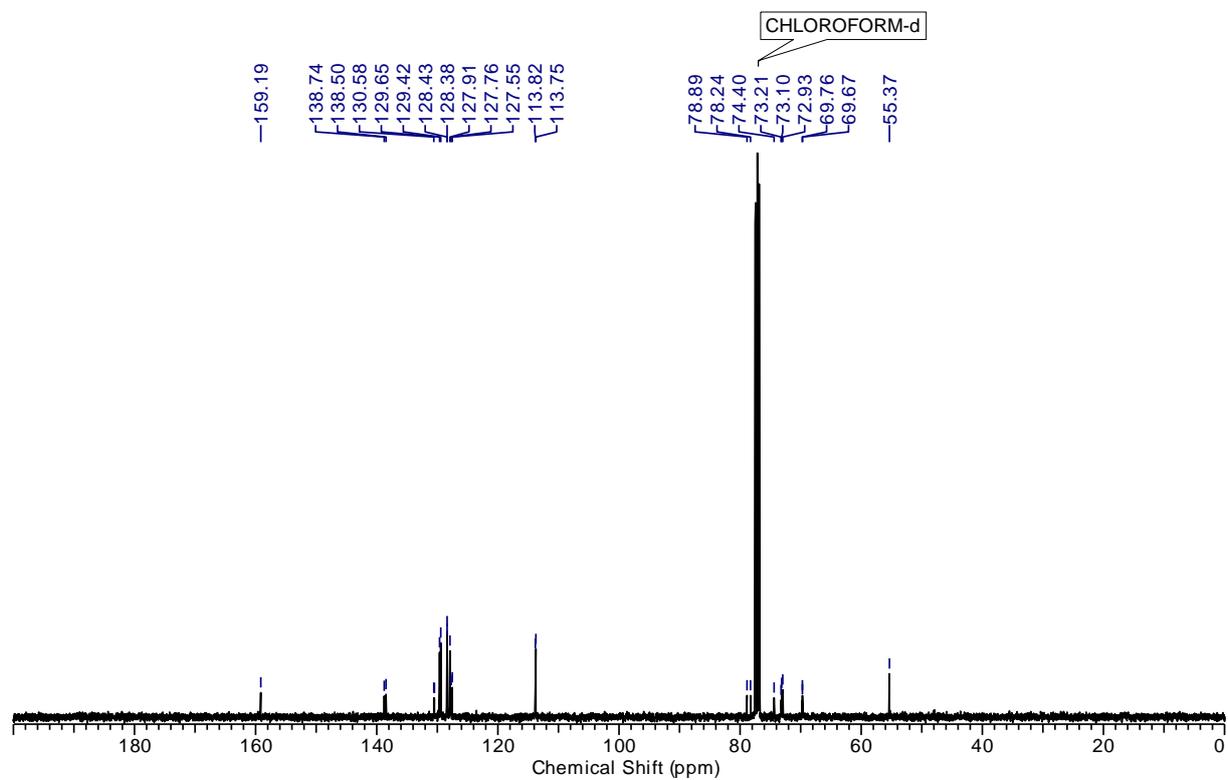
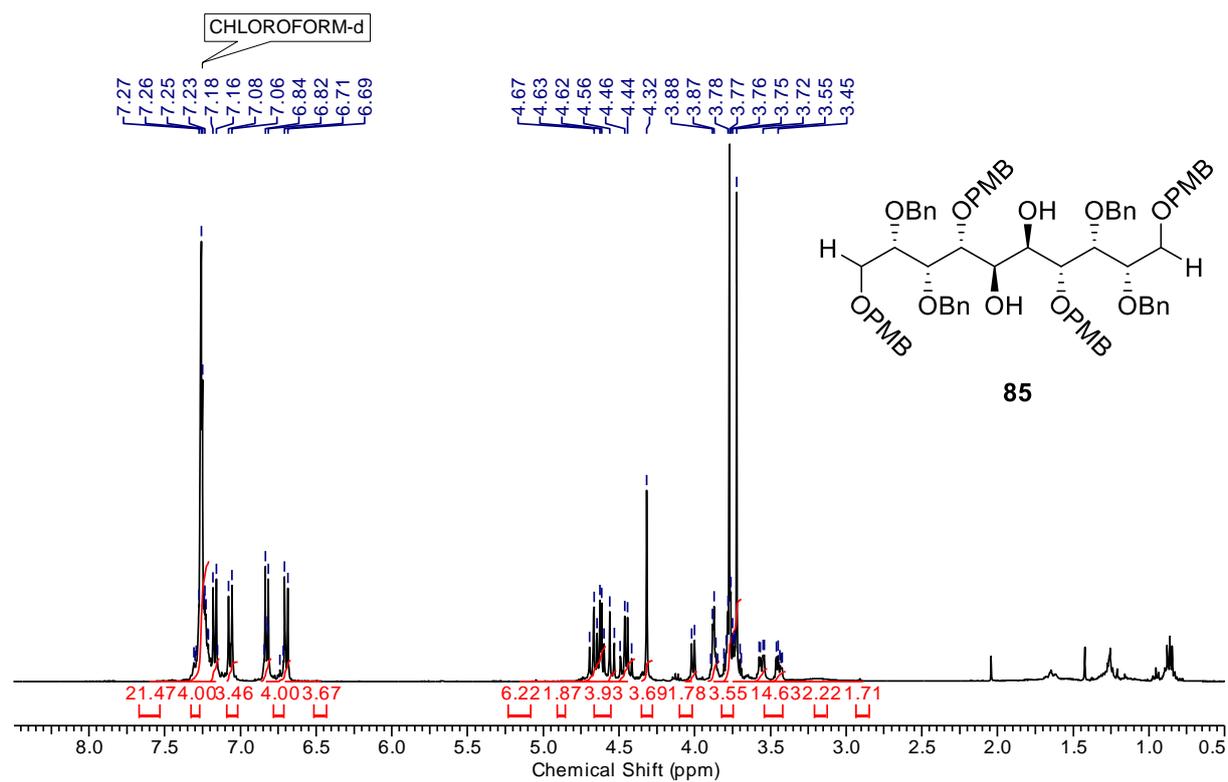


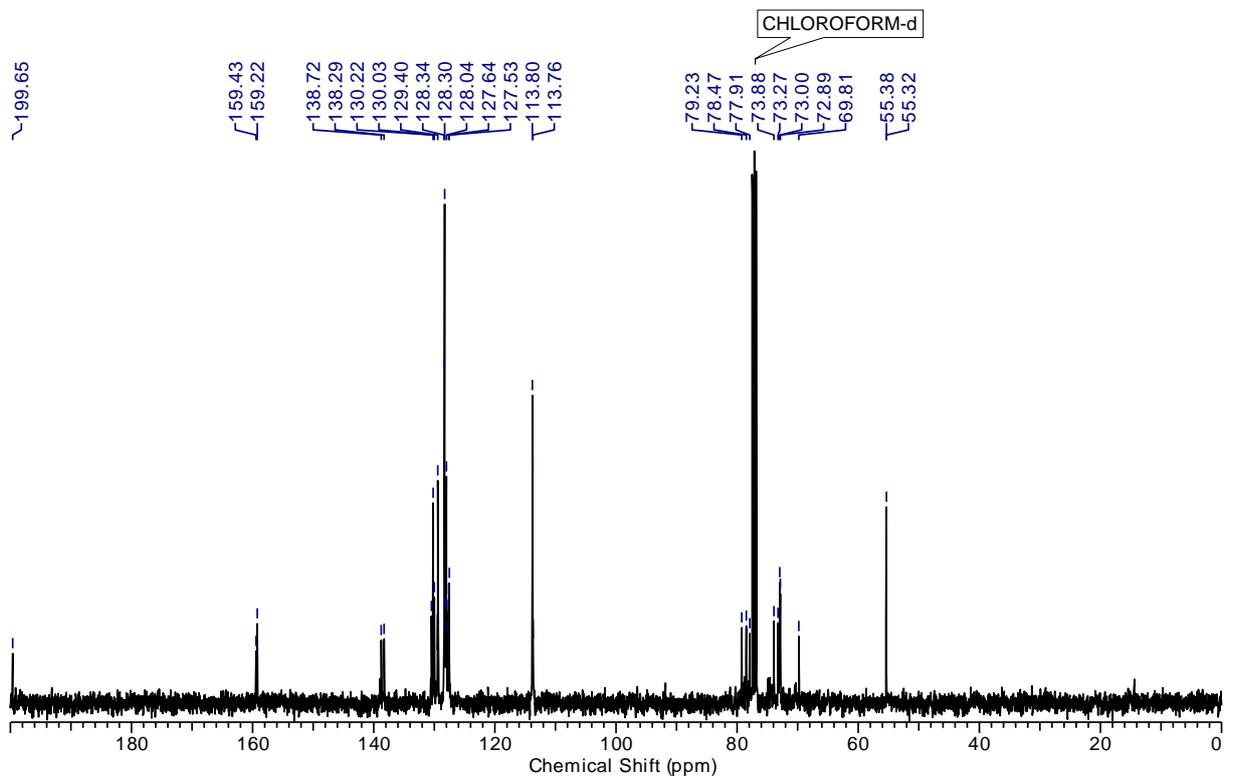
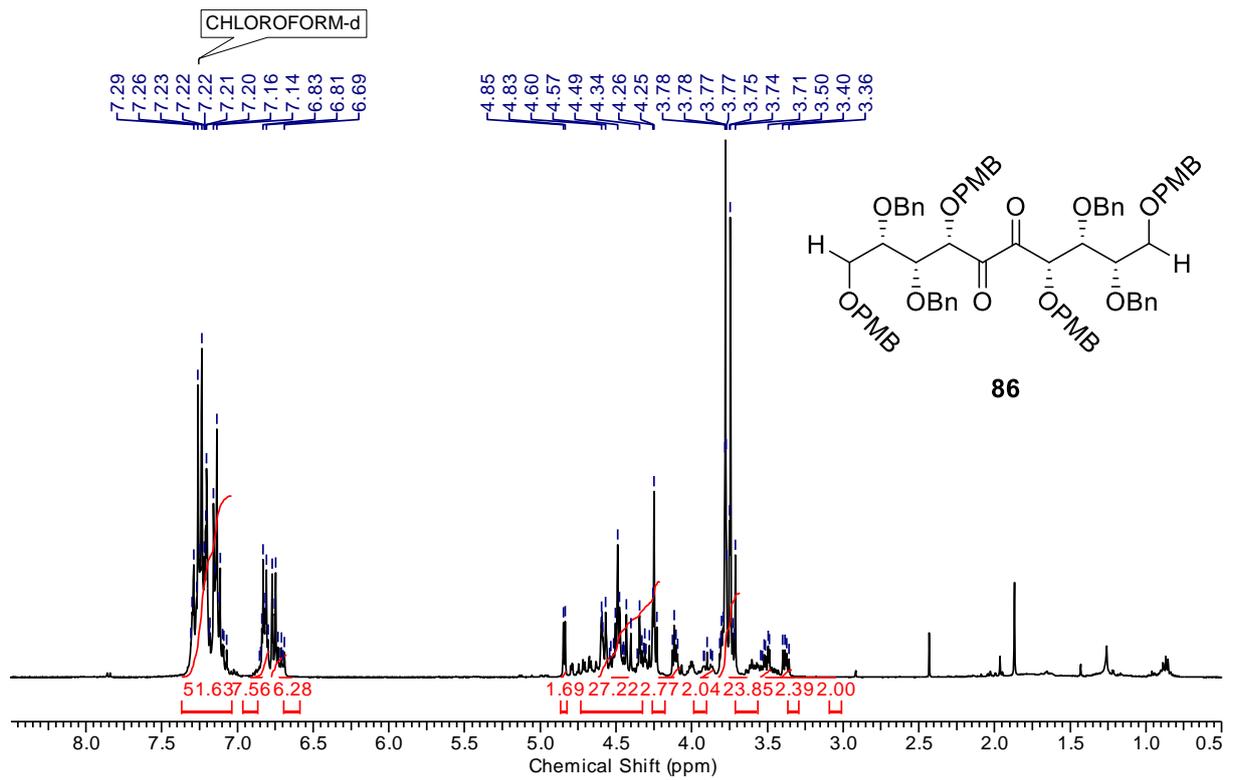


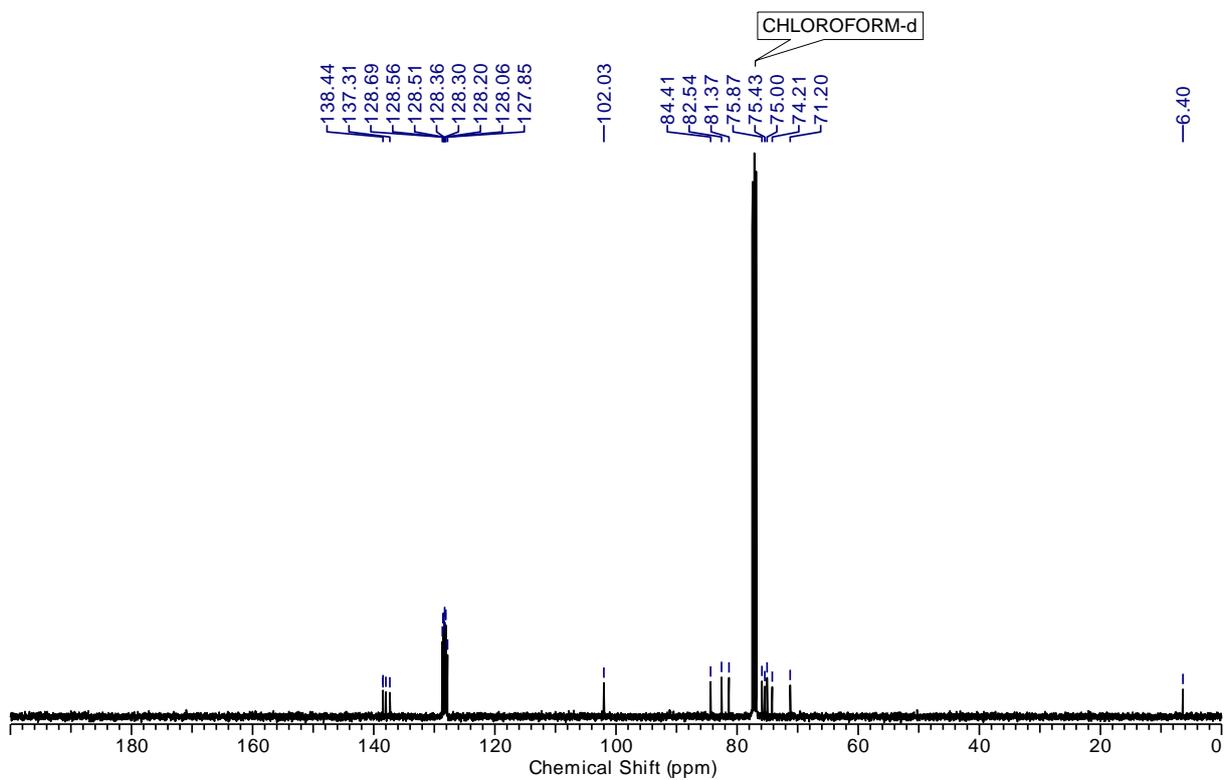
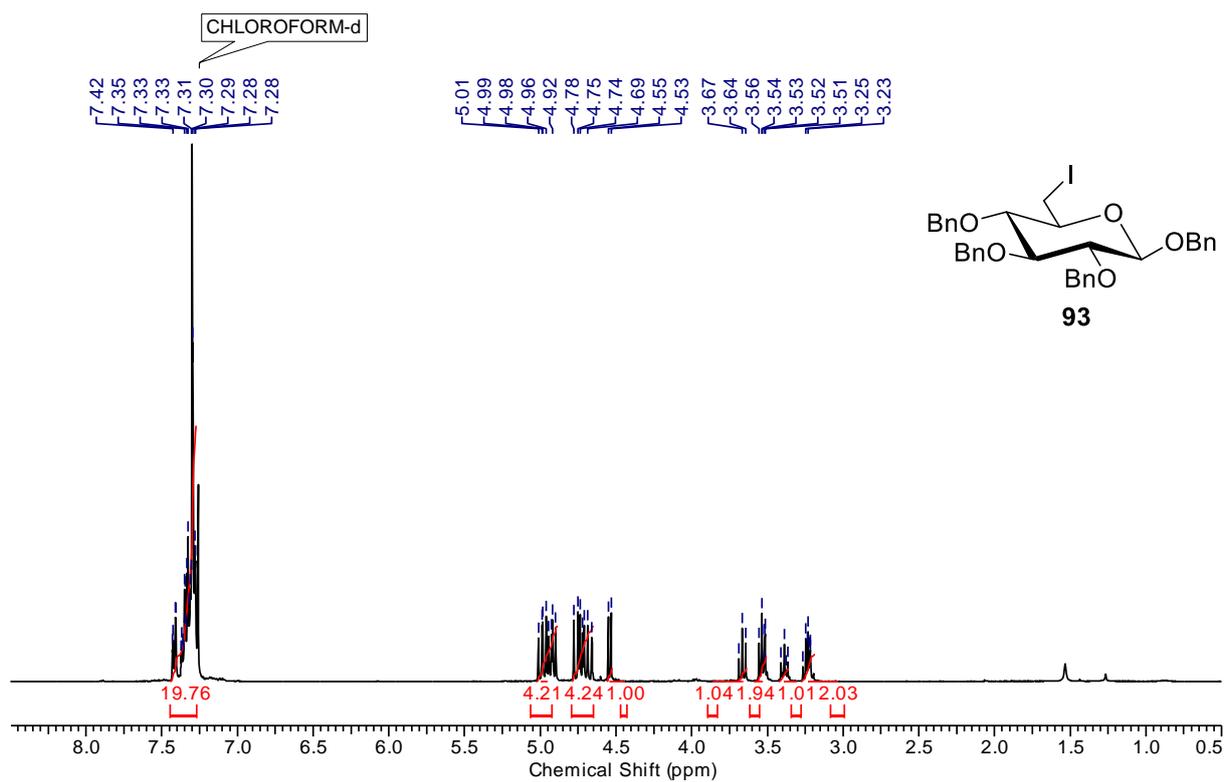


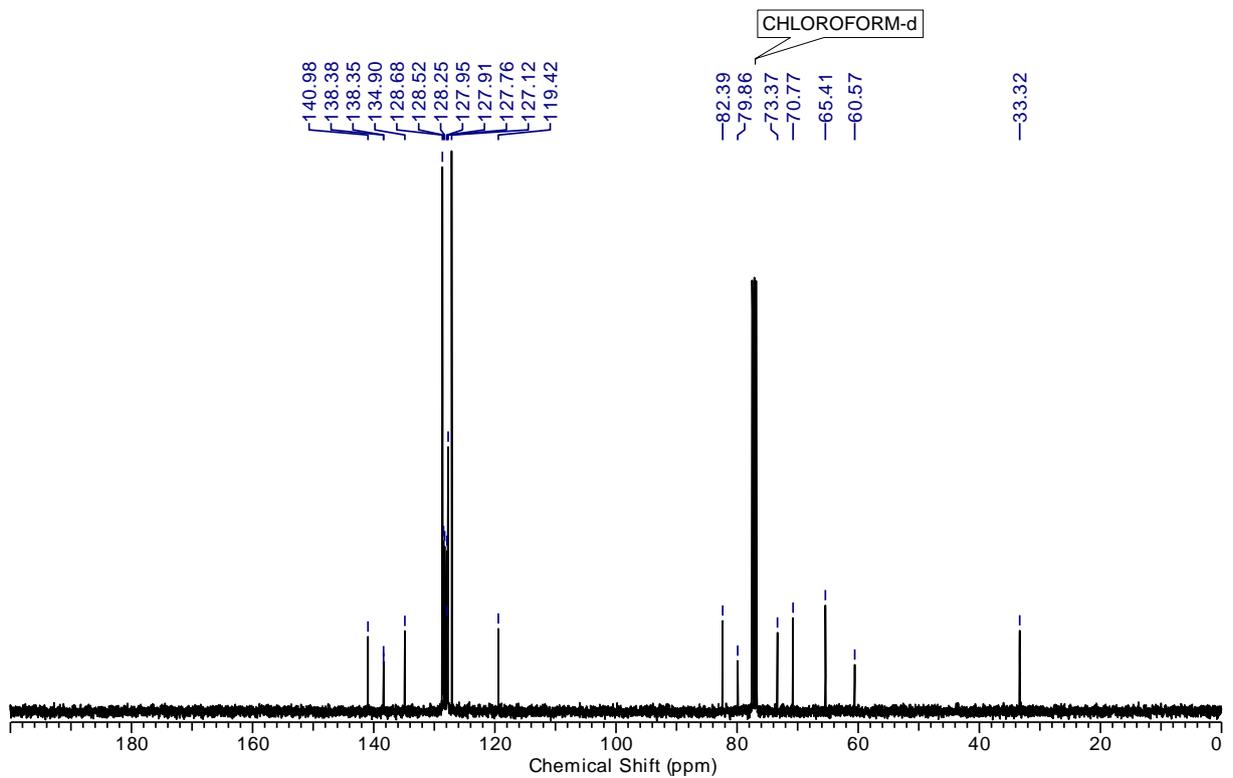
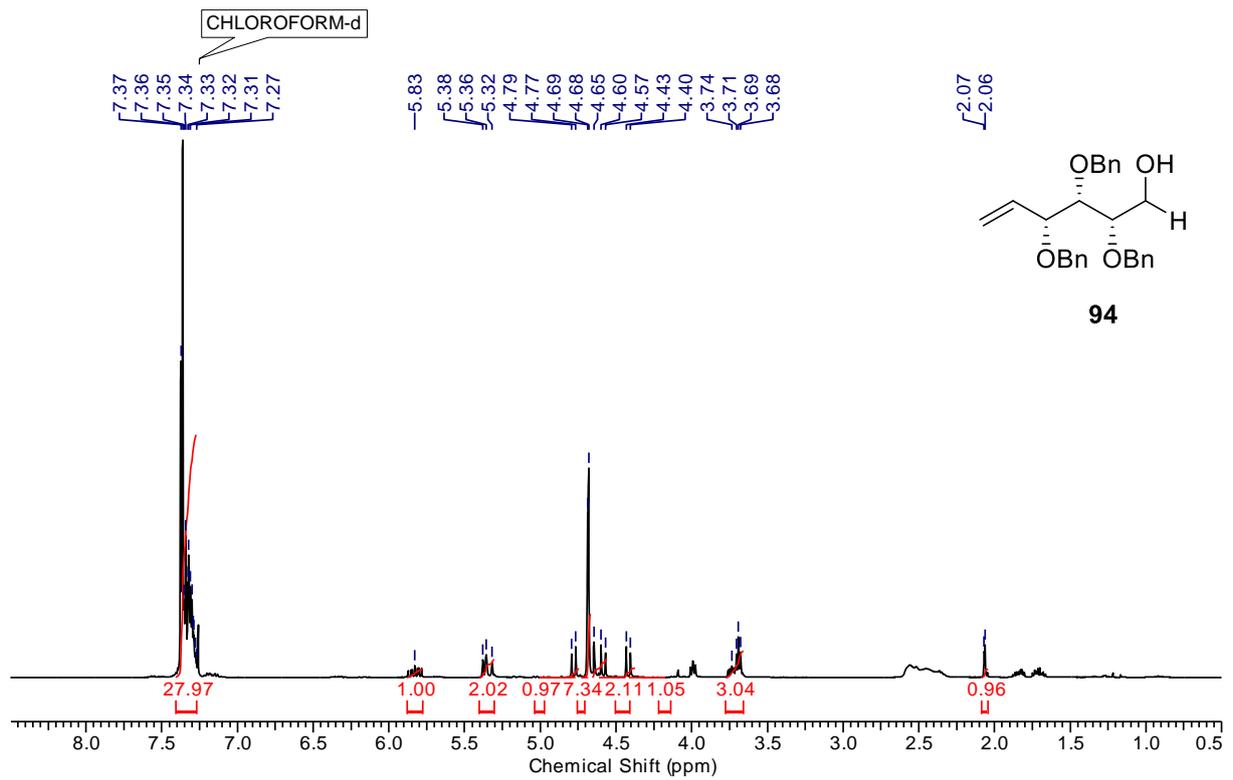


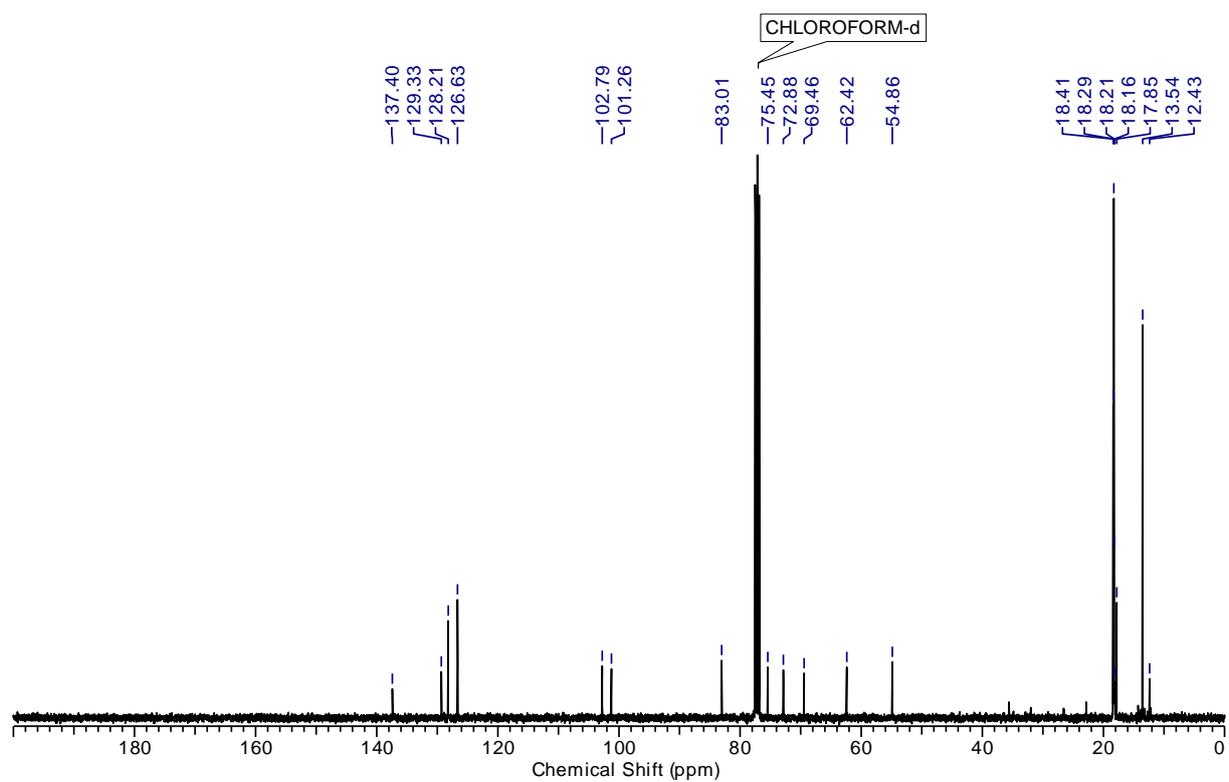
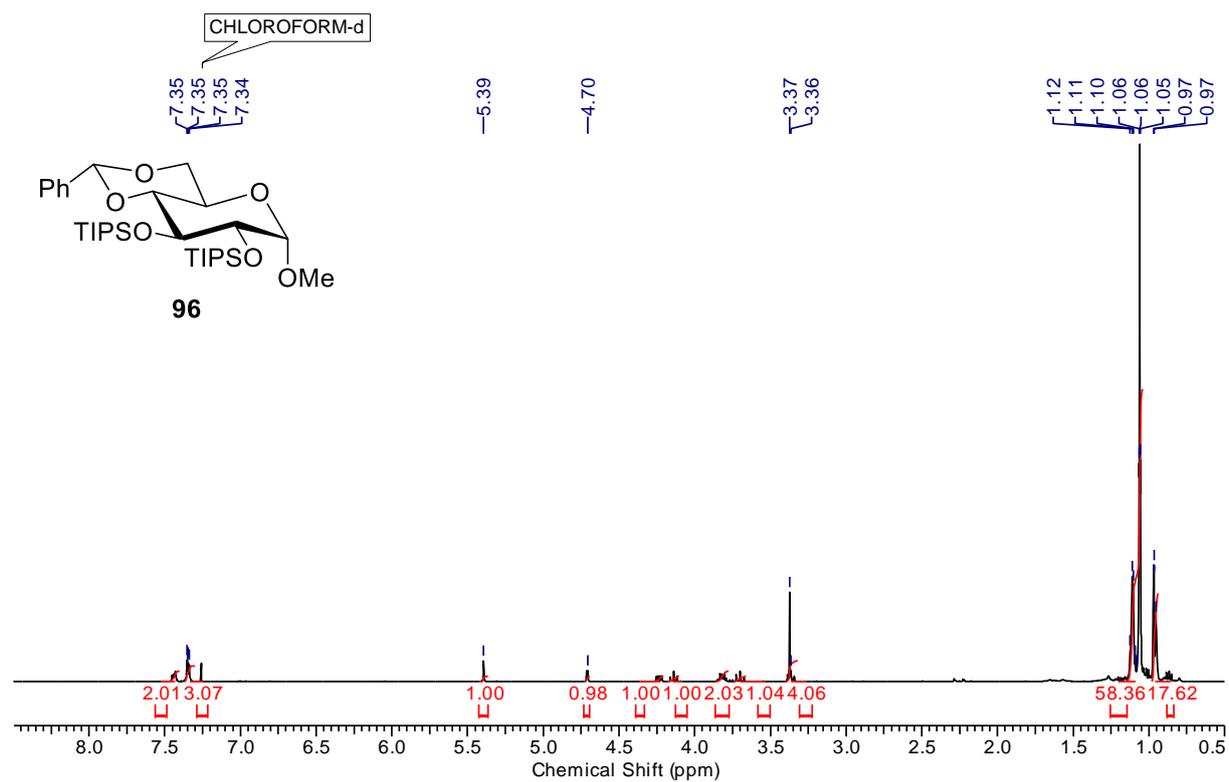


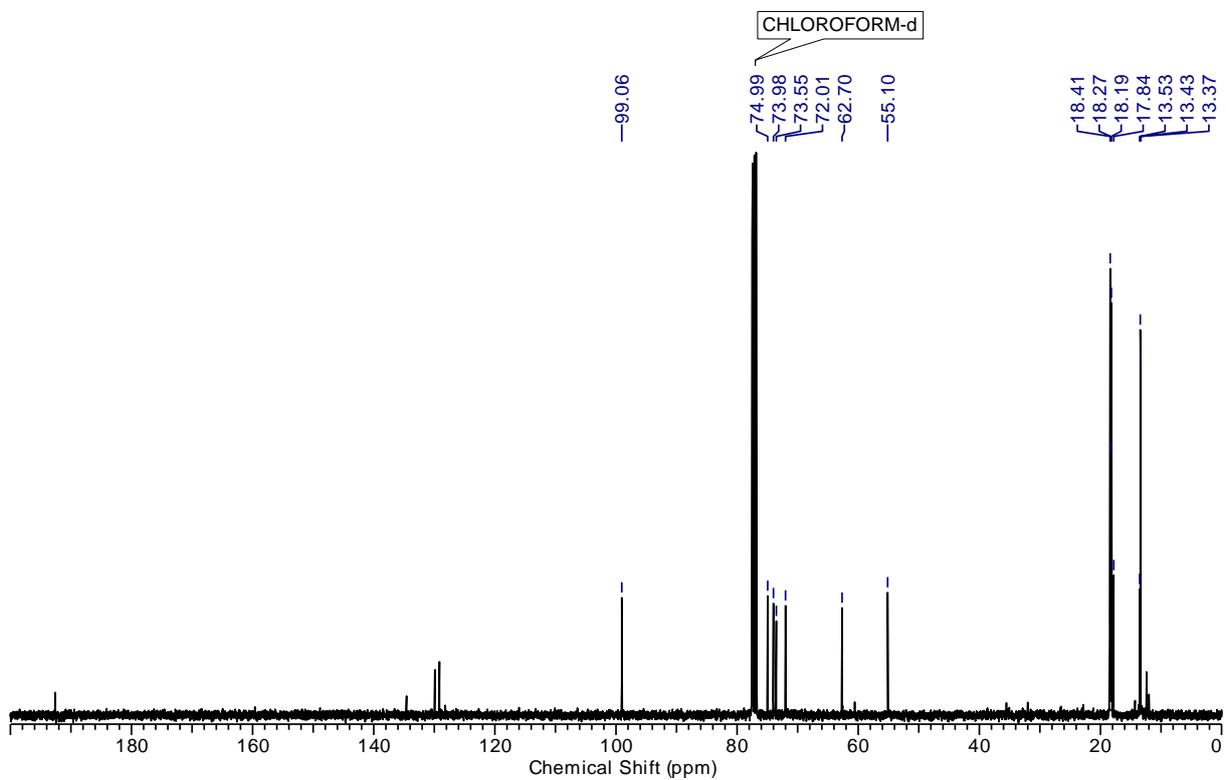
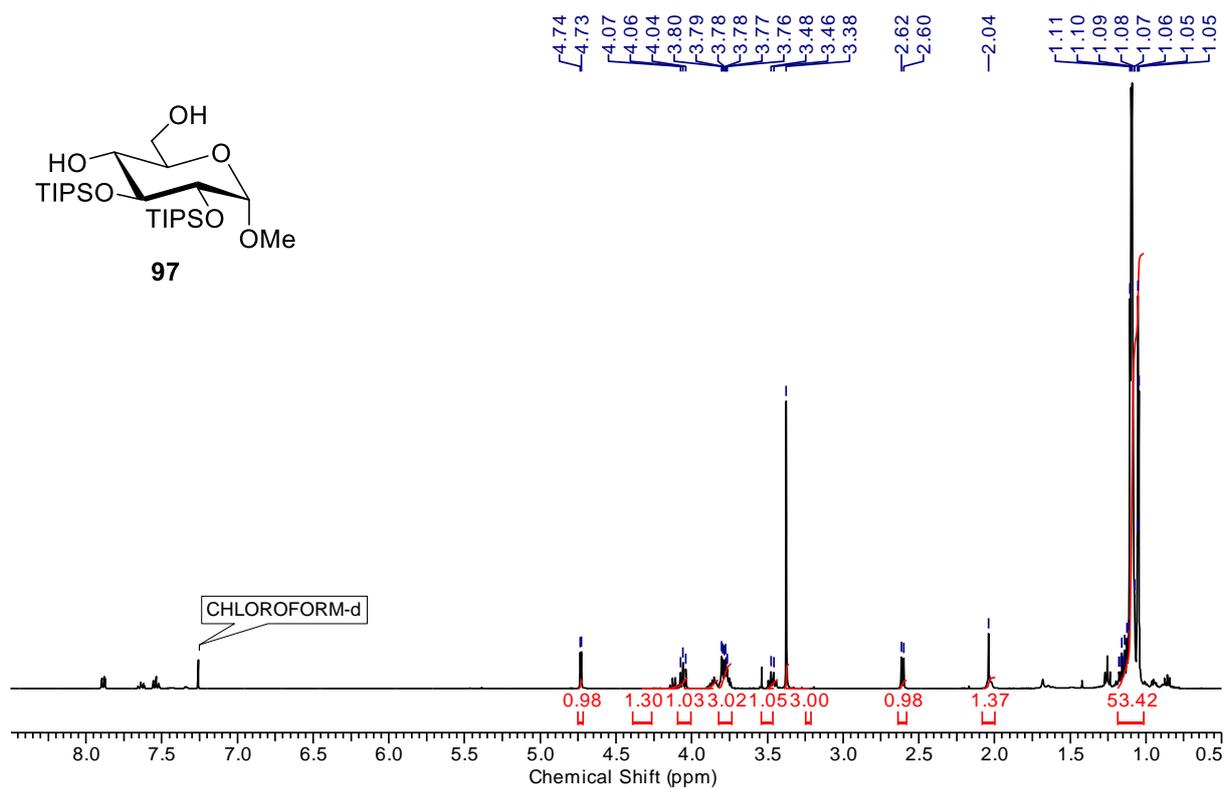


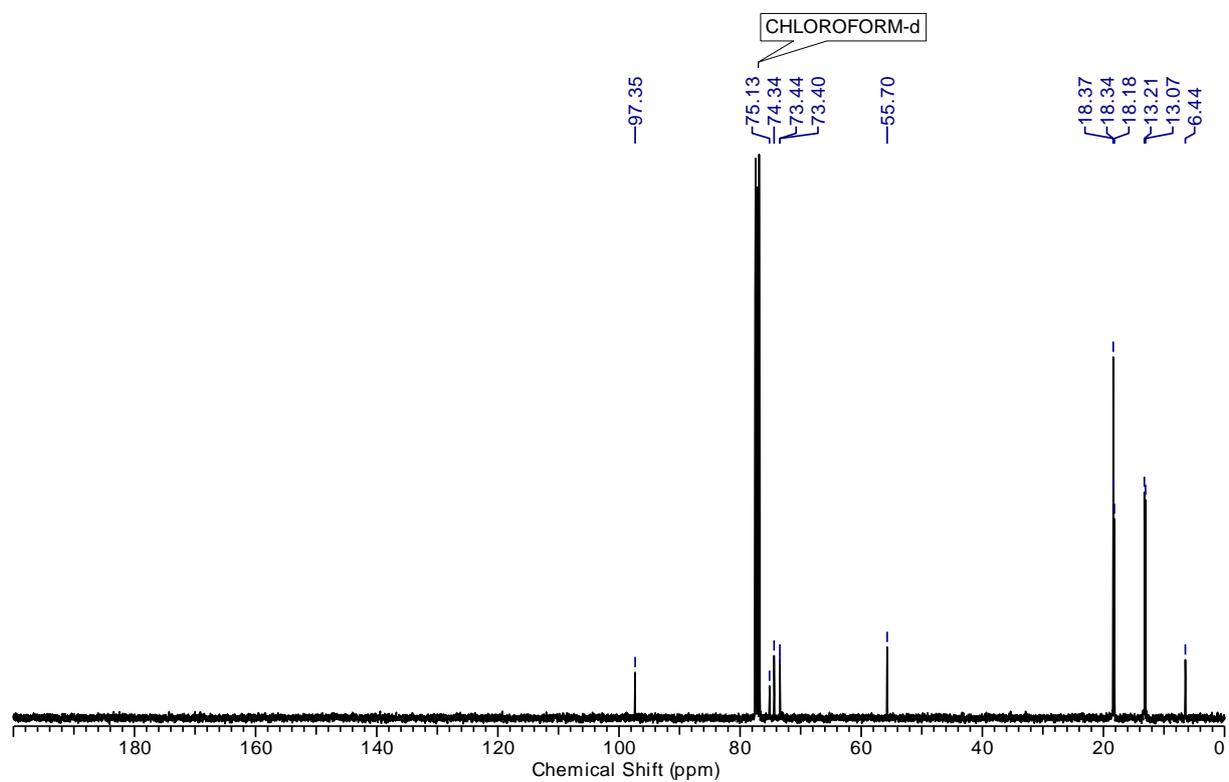
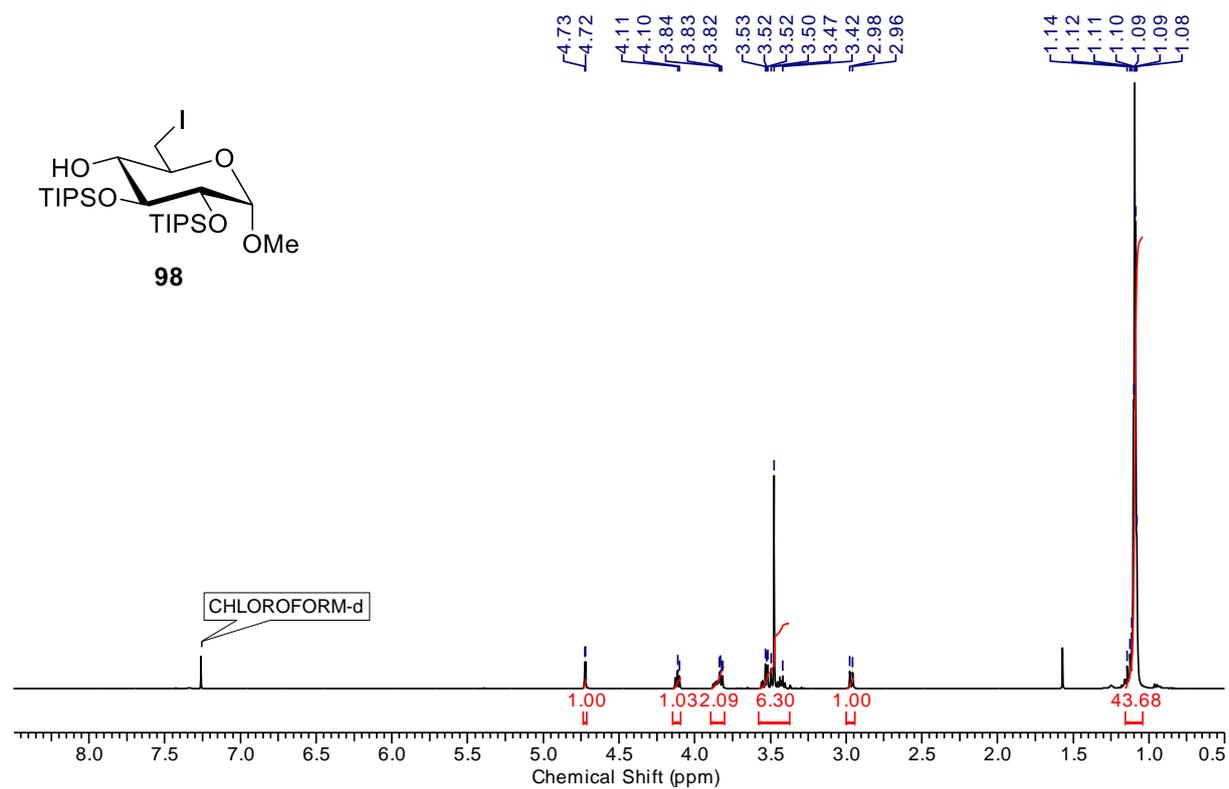


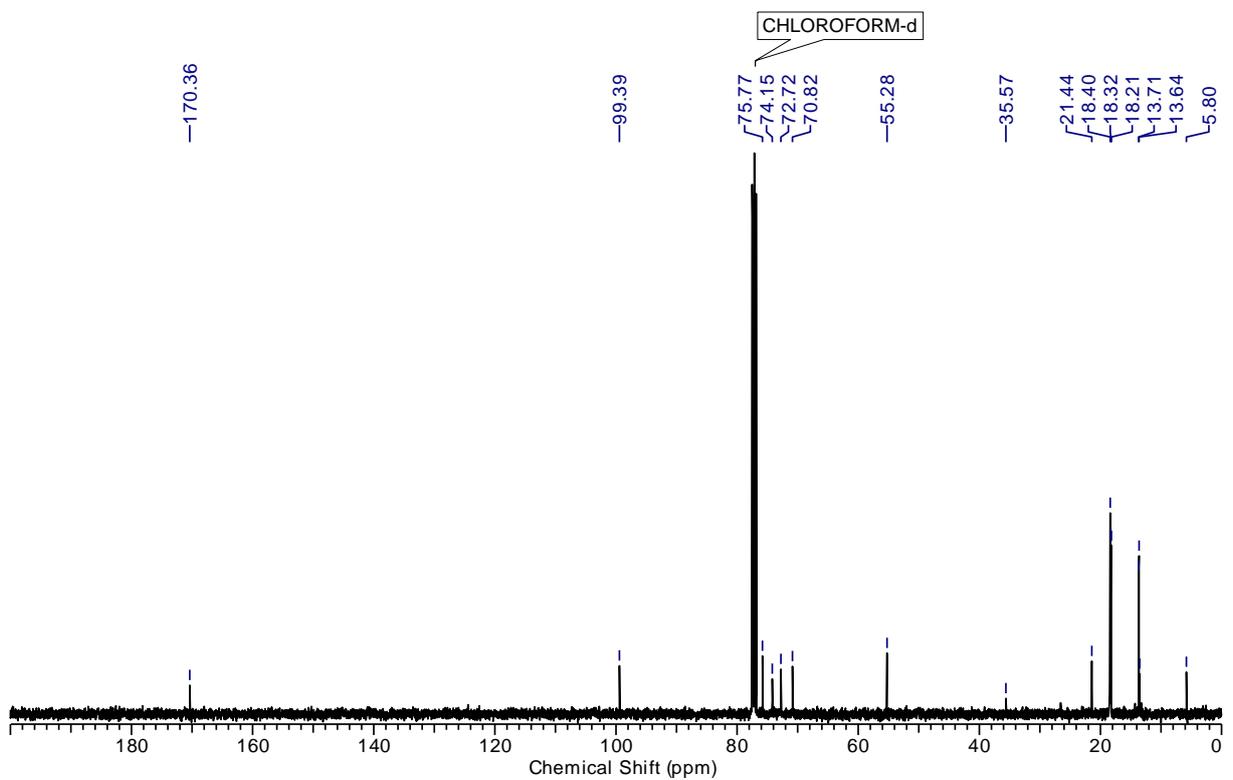
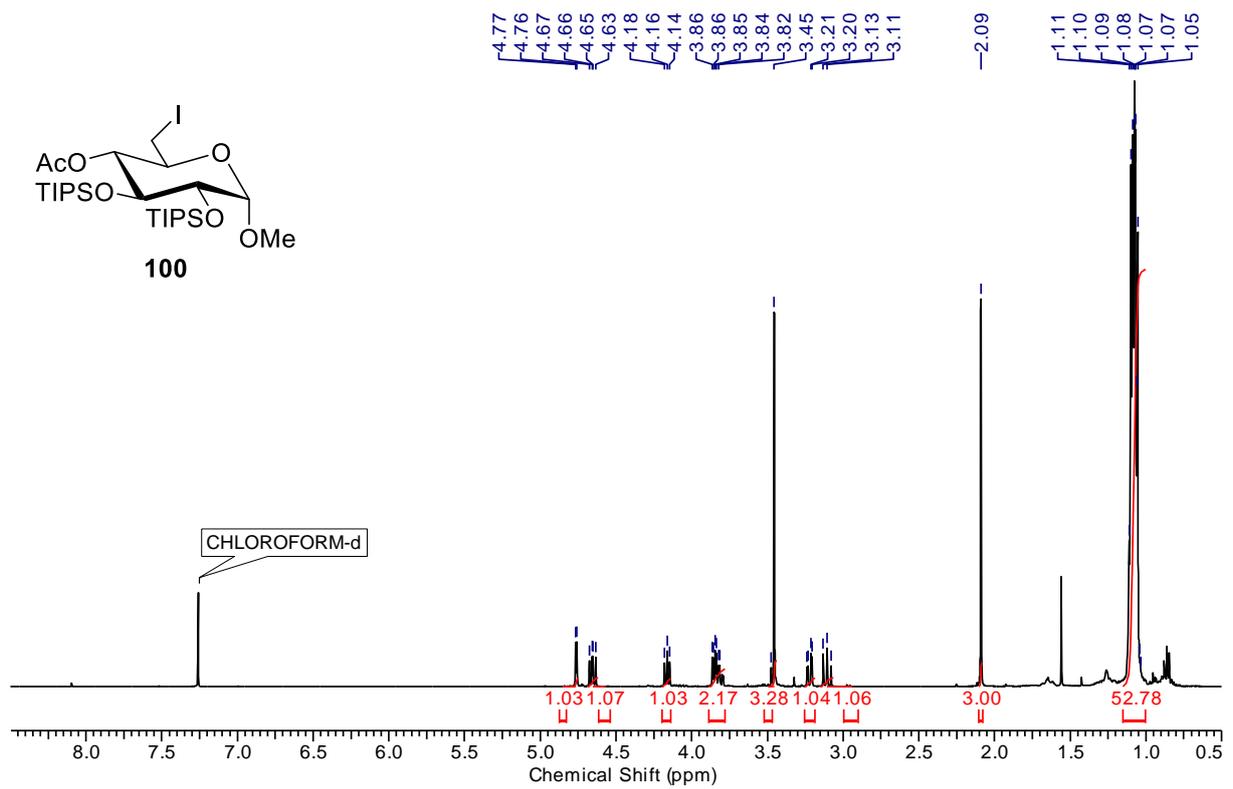


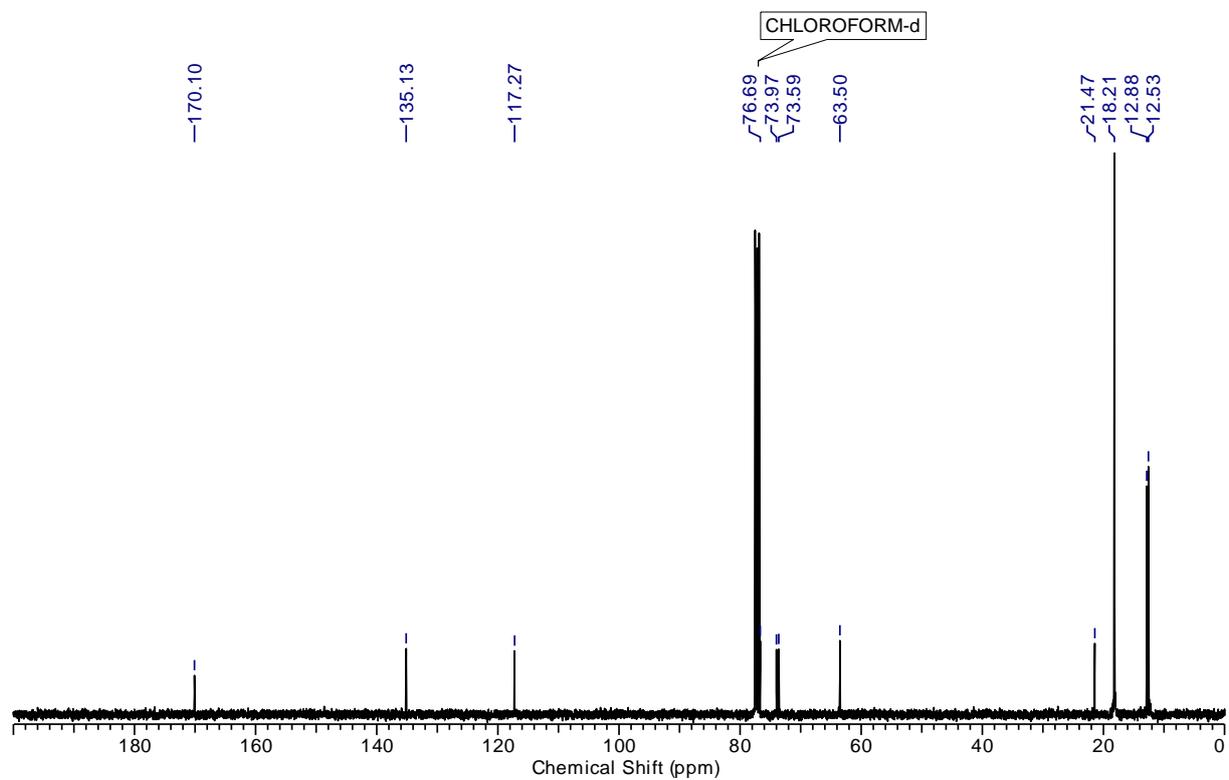
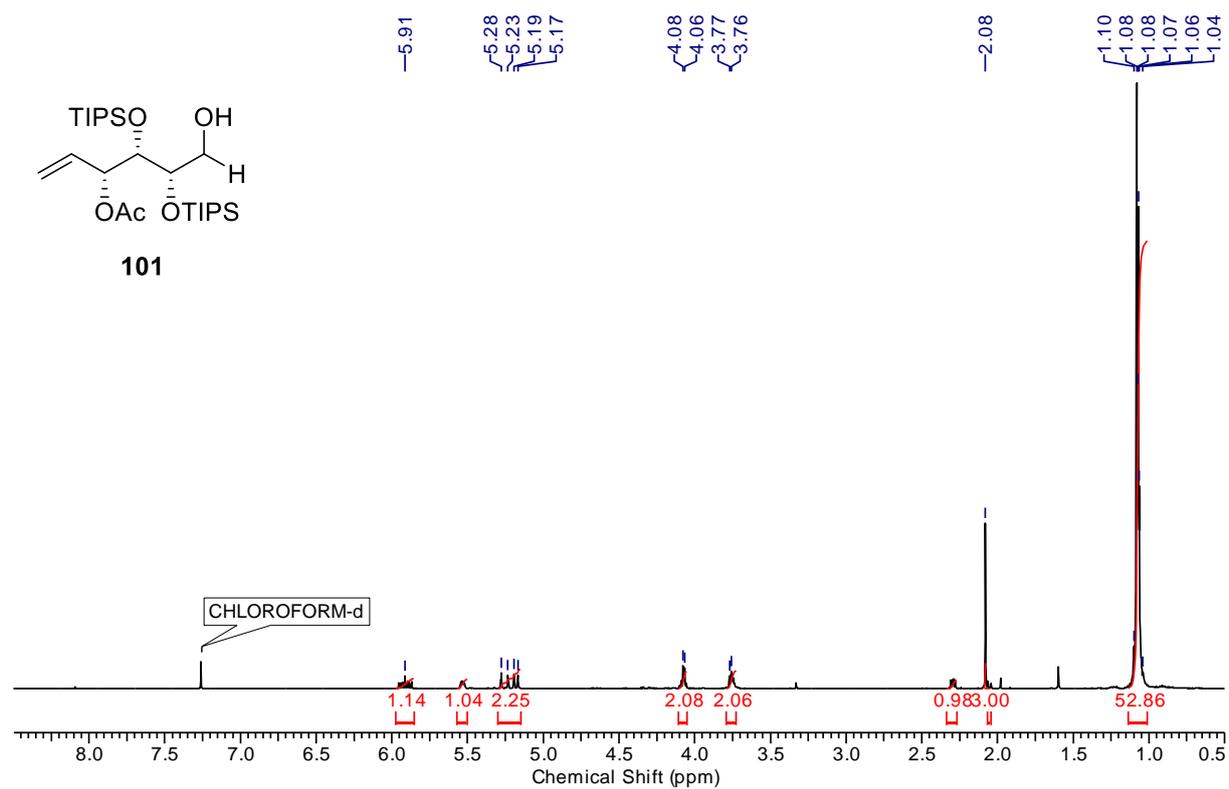


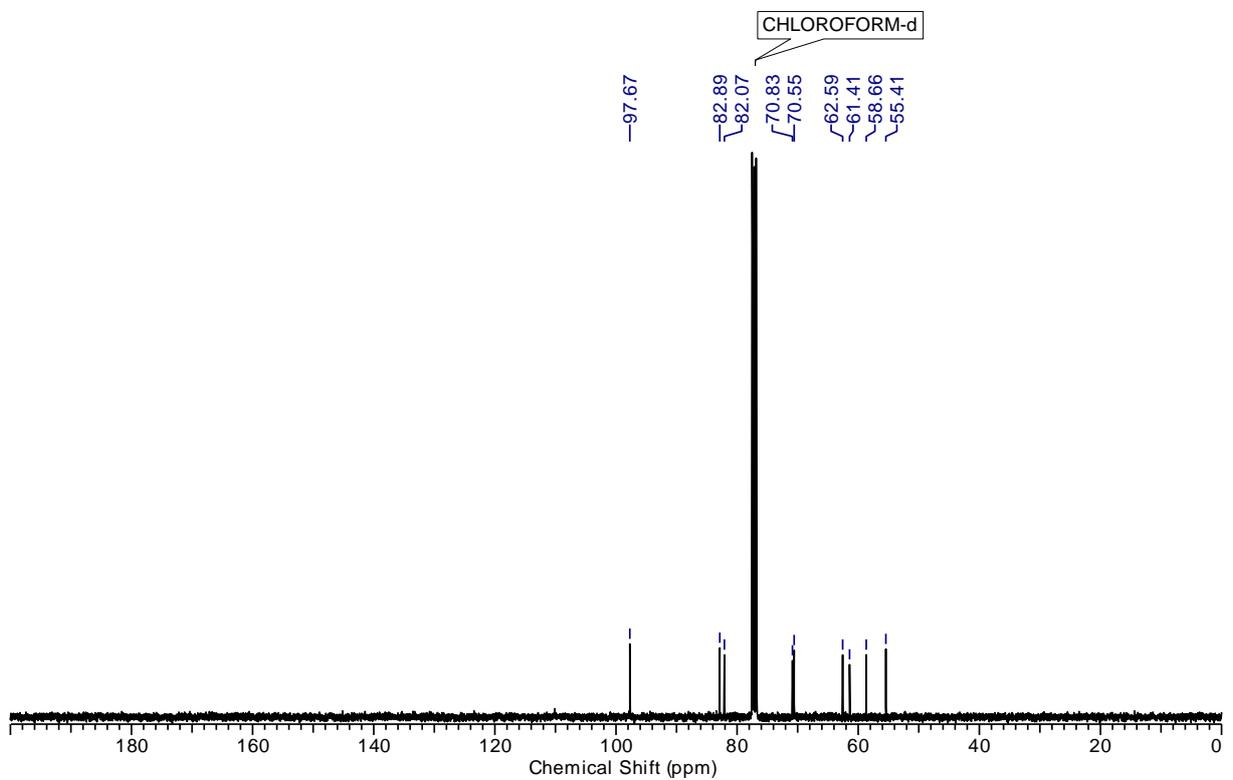
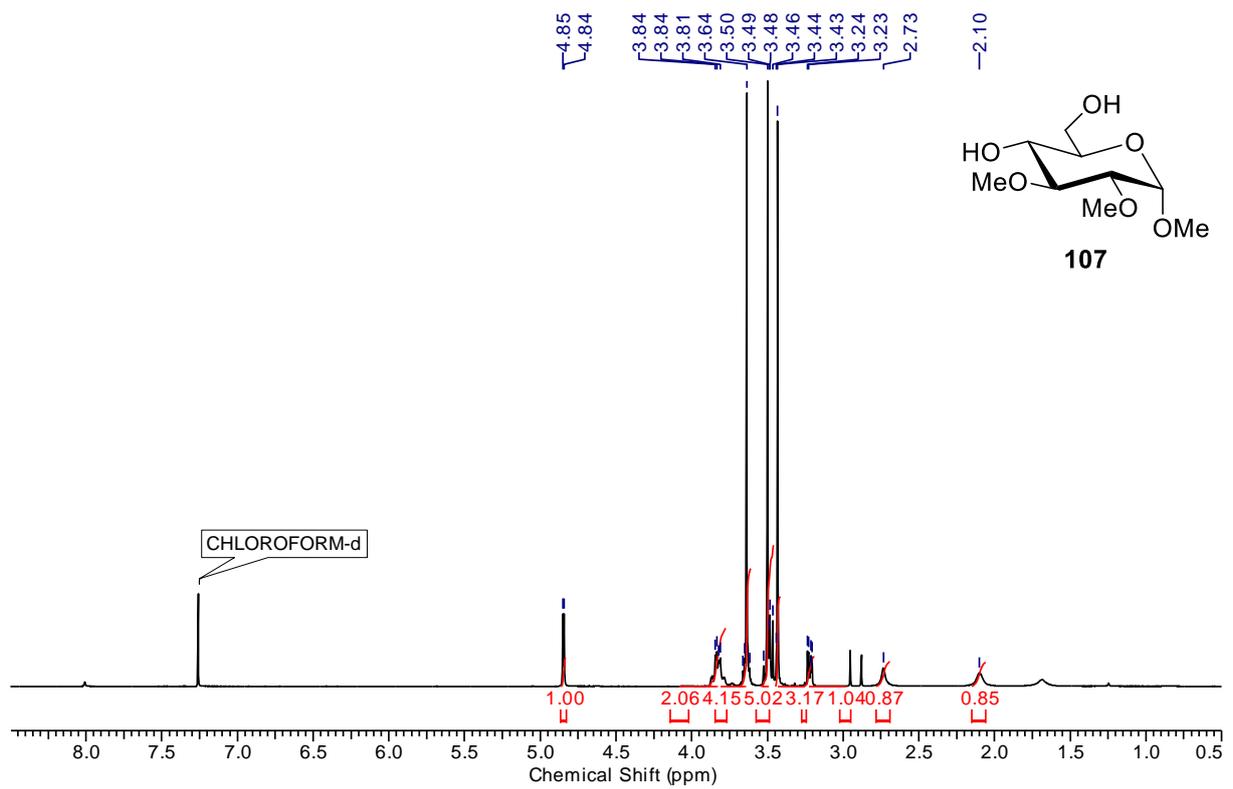


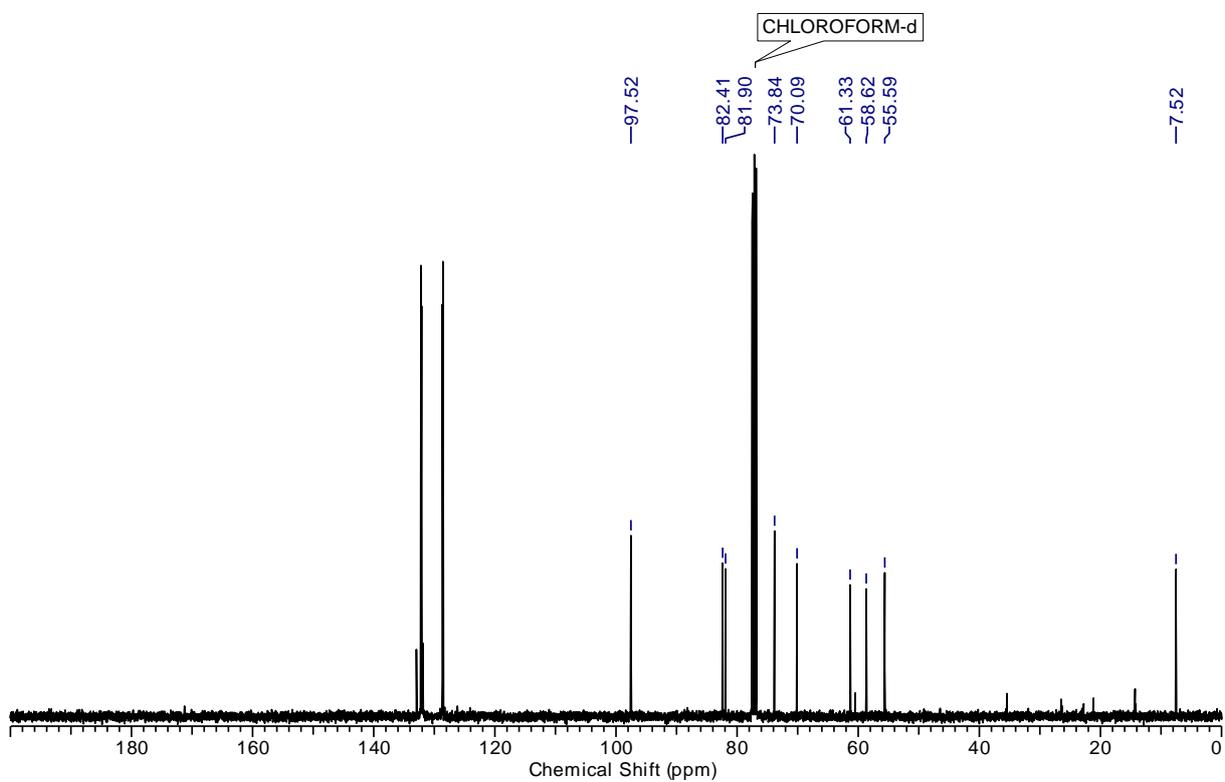
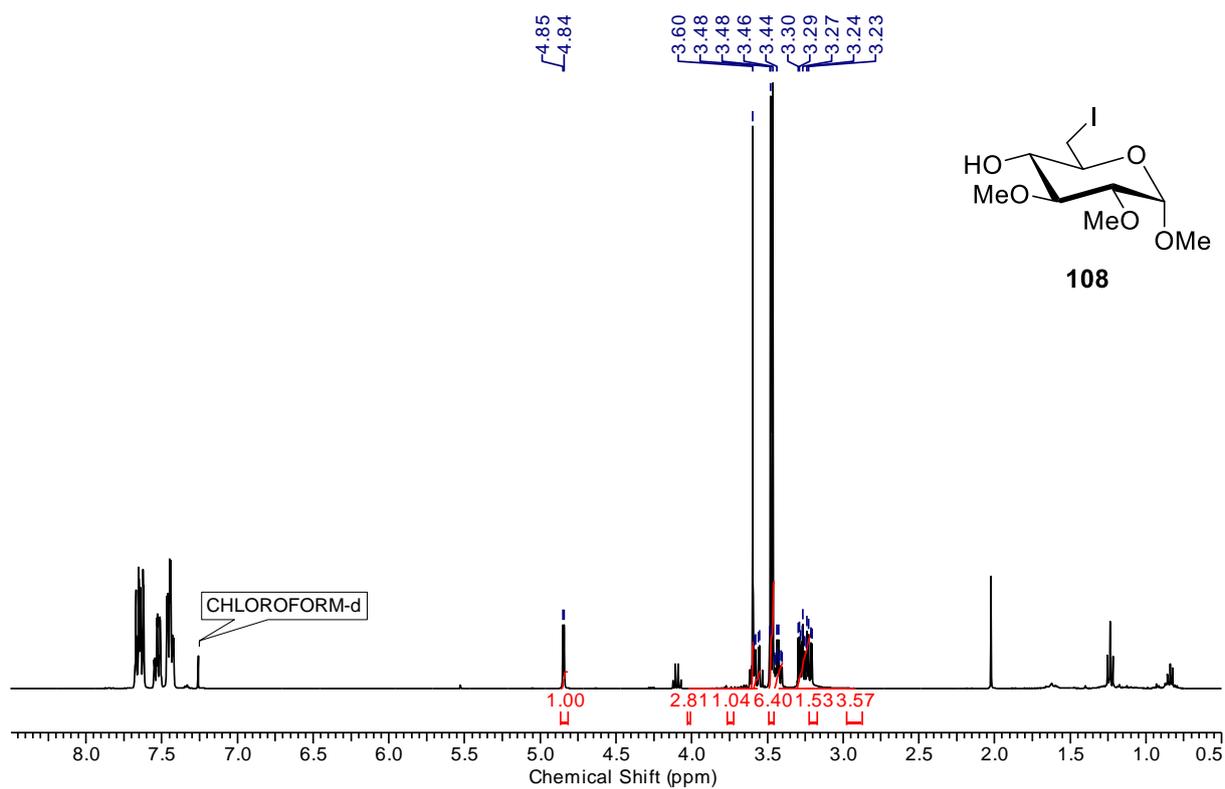


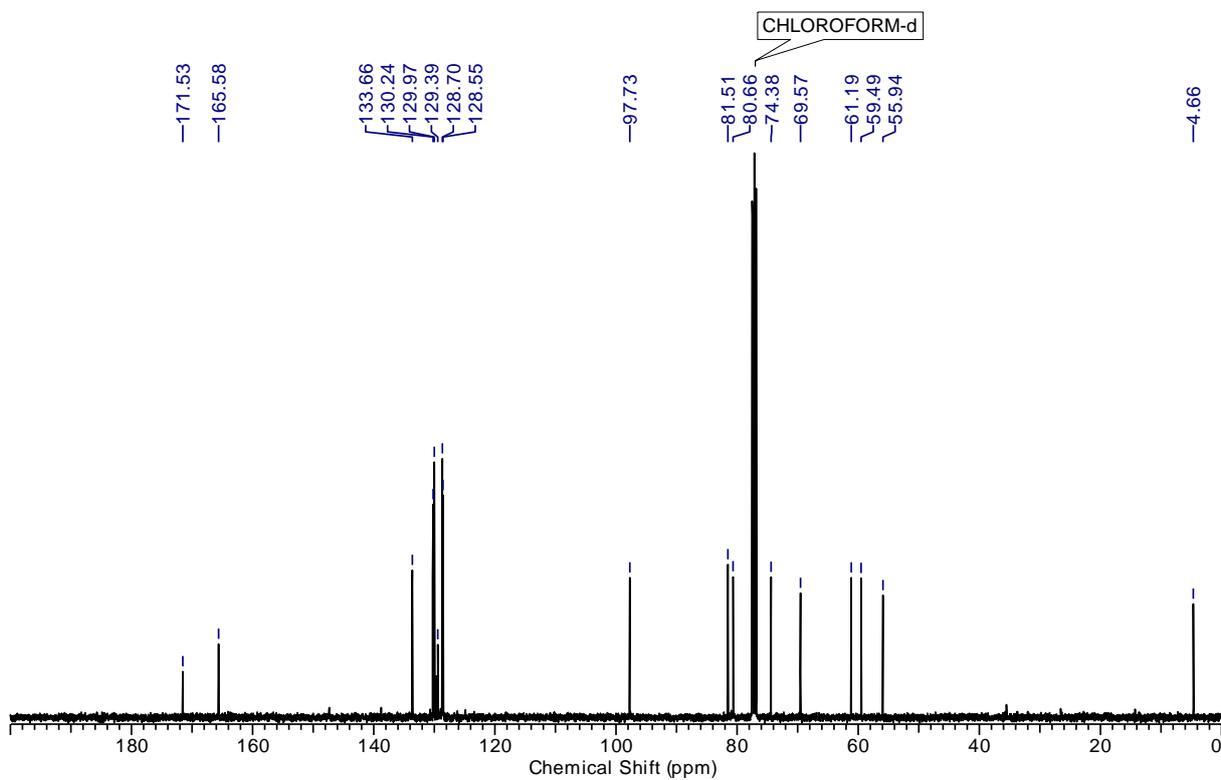
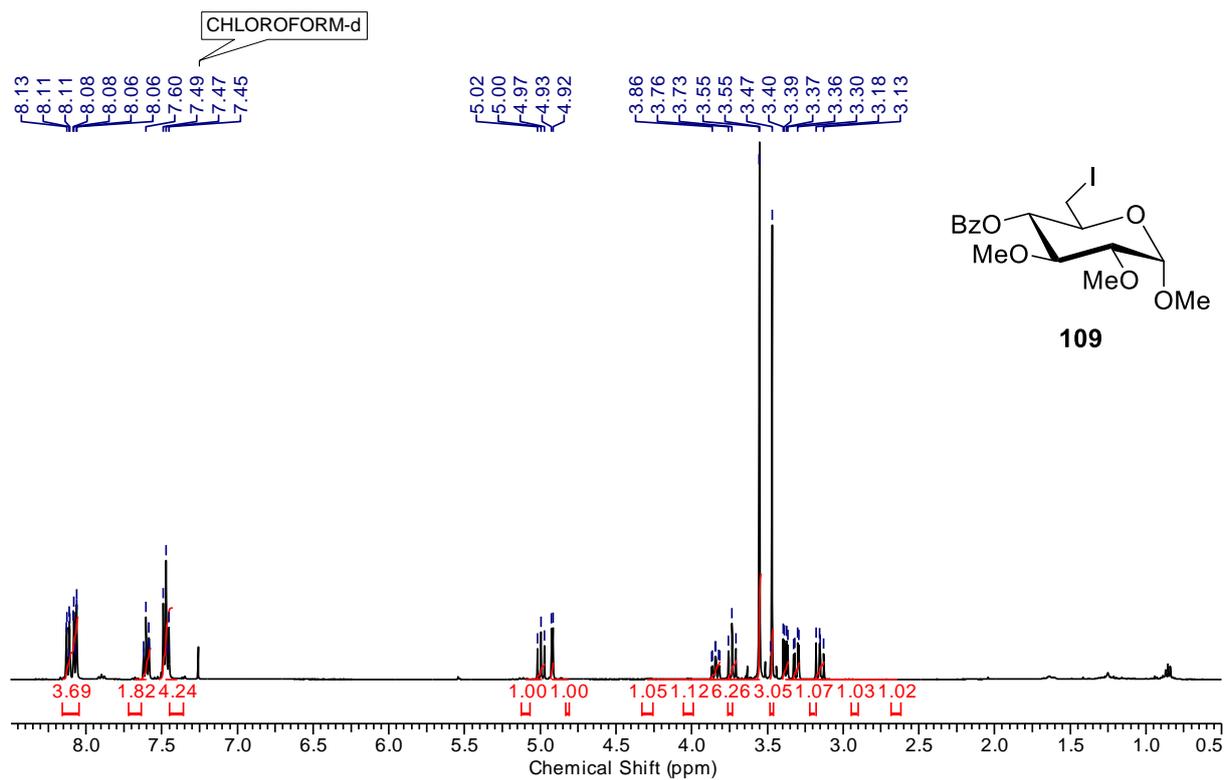


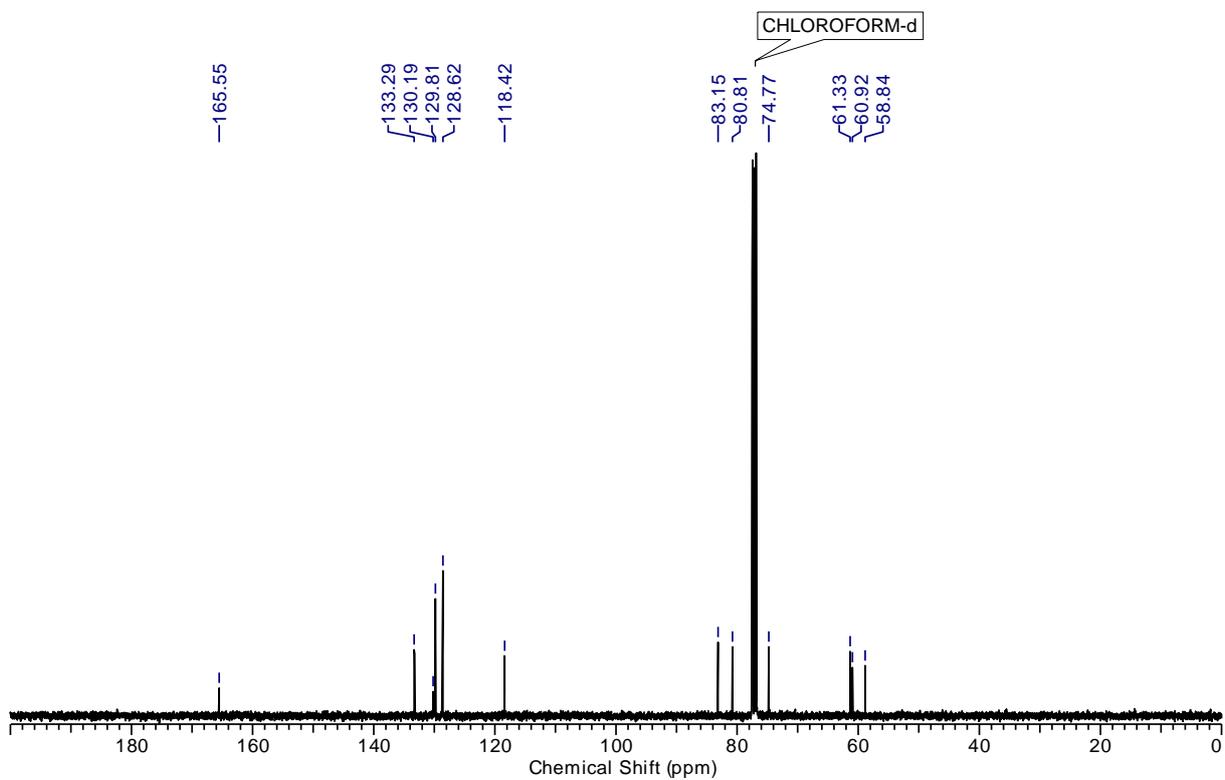
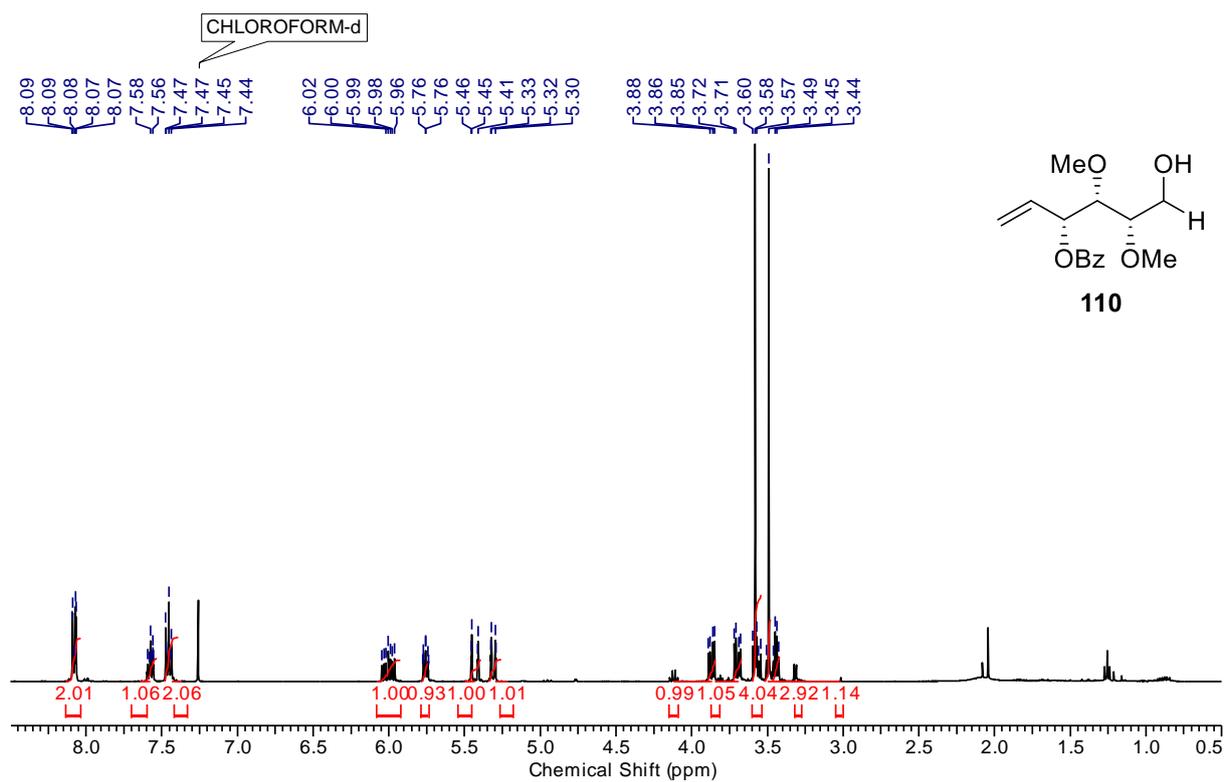


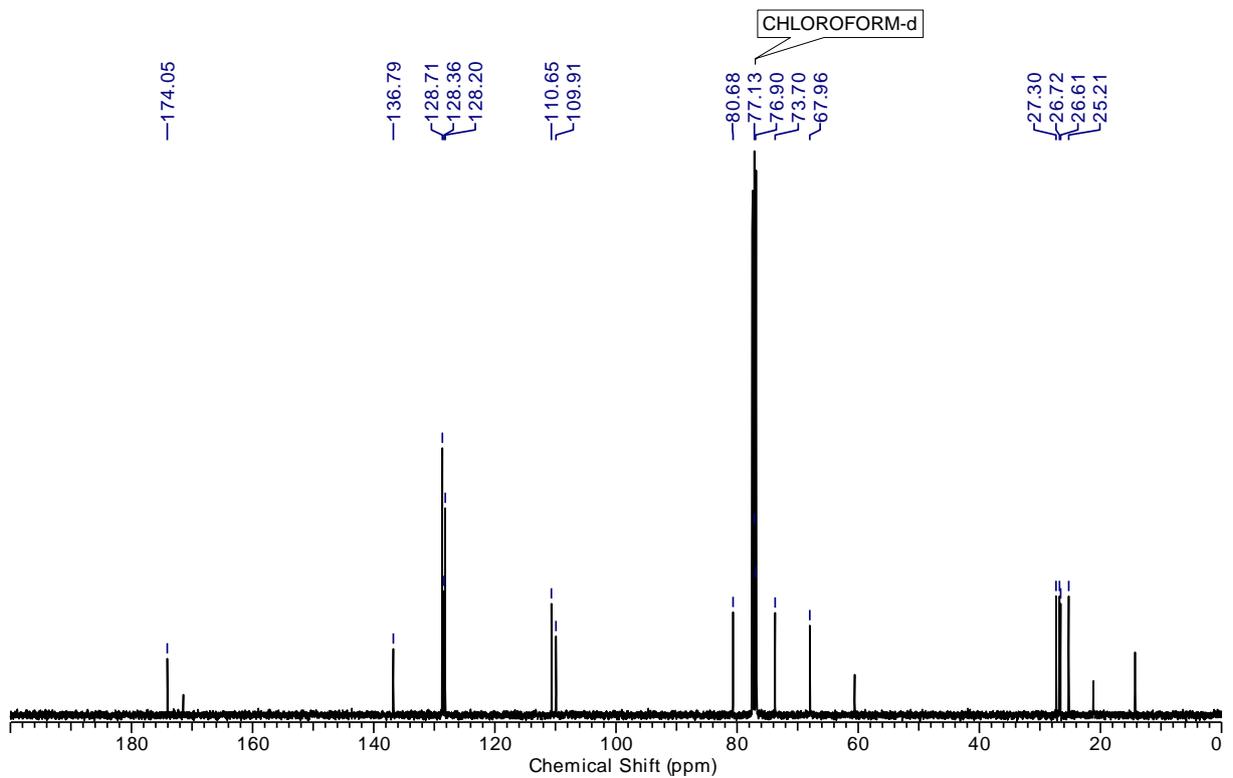
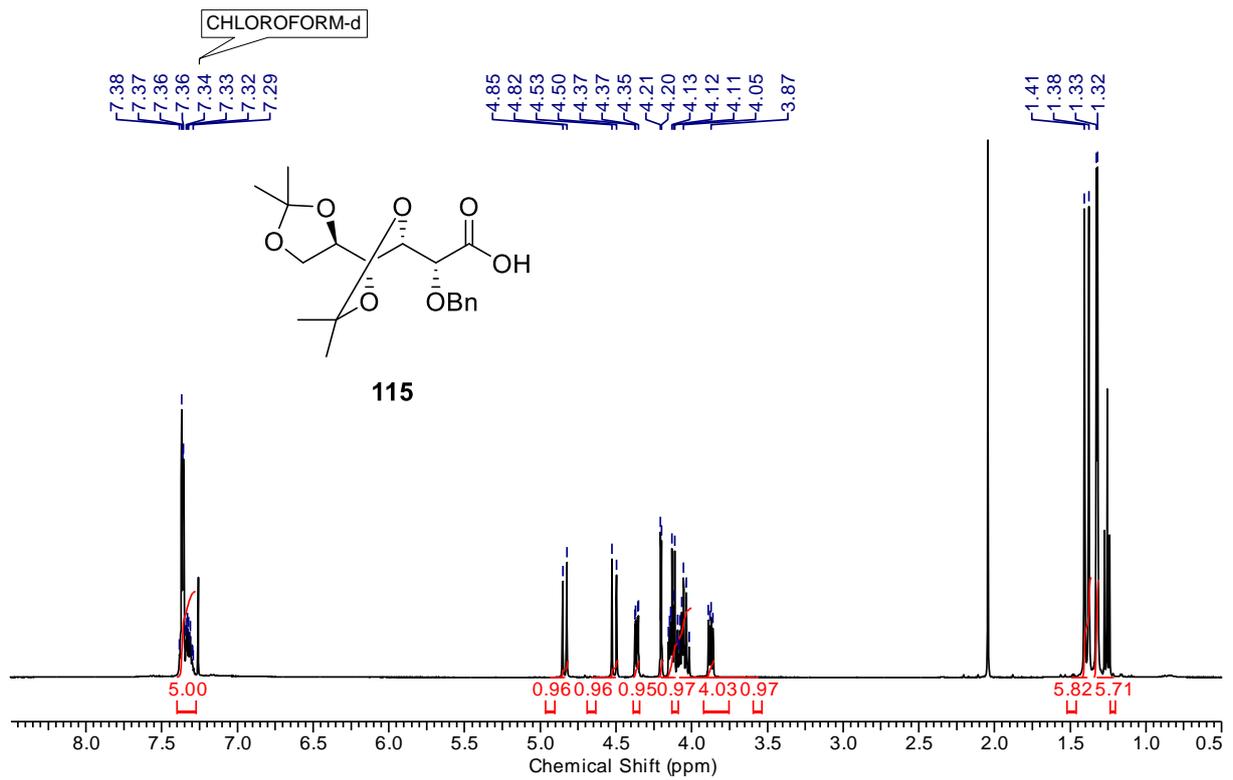


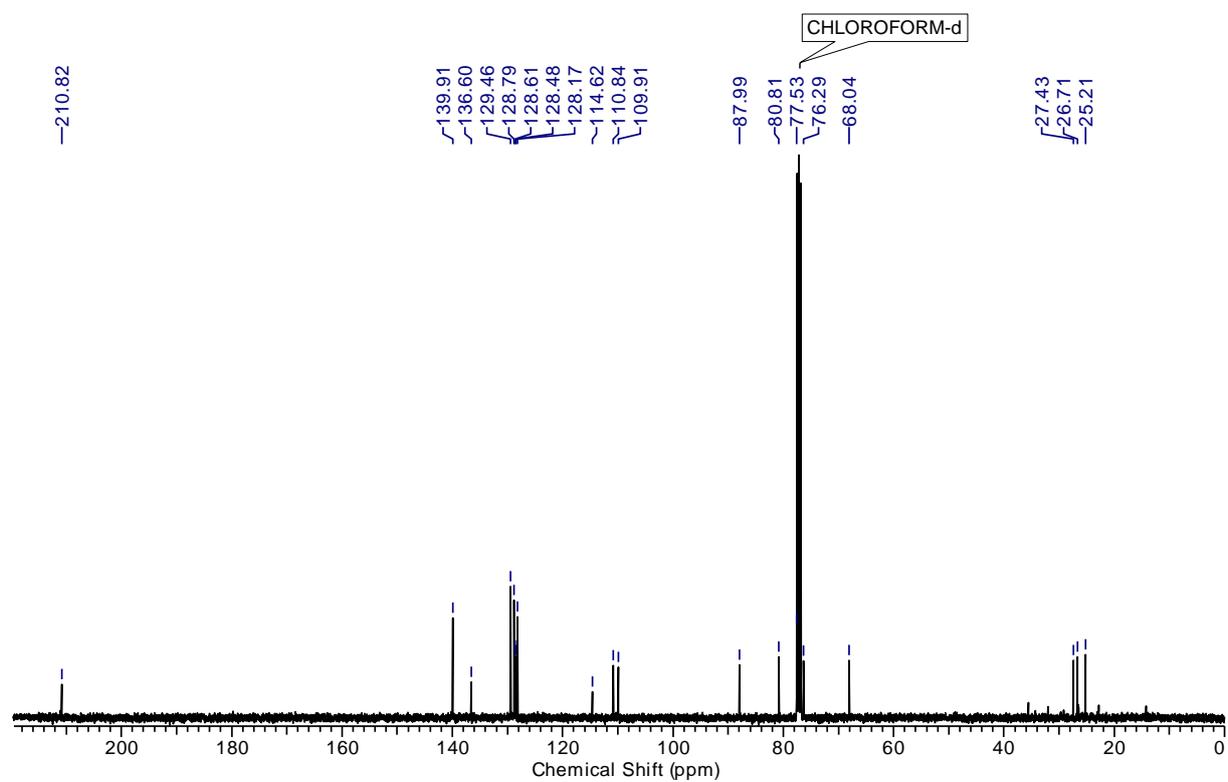
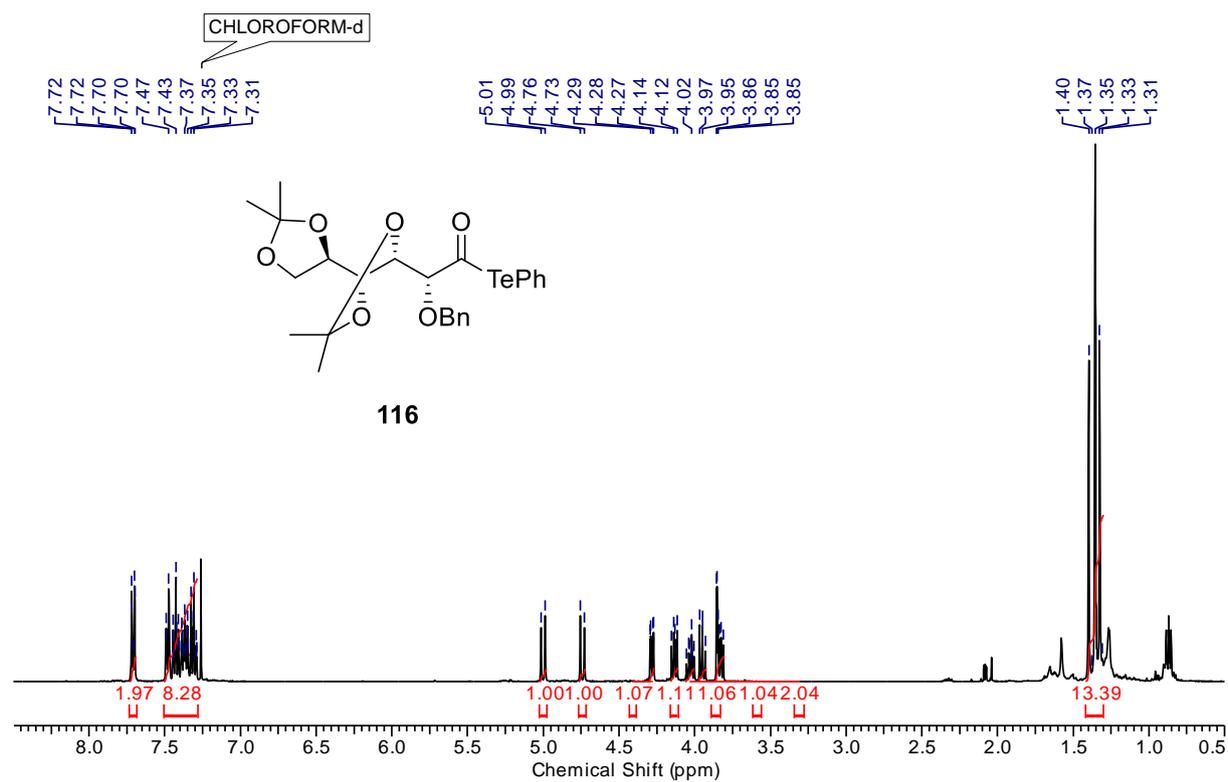














## 8 Literatur

- [1] T. K. Lindhorst, *Chem. Unserer Zeit* **2000**, *34*, 38-52.
- [2] D. Klemm, B. Heublein, H. P. Fink, A. Bohn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3358-3393.
- [3] A. J. Bidhendi, A. Geitmann, *J. Exp. Bot.* **2015**, *67*, 449-461.
- [4] W. J. Tang, Javier G. Fernandez, Joel J. Sohn, Chris T. Amemiya, *Current Biology* **2015**, *25*, 897-900.
- [5] D. M. Updegraff, *Anal. Biochem.* **1969**, *32*, 420-424.
- [6] D. L. Nelson, M. M. Cox, A. L. Lehninger, *Lehninger principles of biochemistry*, W.H. Freeman and Company, New York, **2013**.
- [7] World Health Organisation model list of essential medicines: 21st list 2019, Geneva, **2019**.
- [8] D. Dwyer, *Glucose metabolism in the brain*, Academic Press, Amsterdam, **2002**.
- [9] World Health Organisation Classification of diabetes mellitus, Geneva, **2019**.
- [10] D. J. Manners, *Carbohydr. Polym.* **1991**, *16*, 37-82.
- [11] S. N. Kreitzman, A. Y. Coxon, K. F. Szaz, *Am. Chem. J. Clin. Nut.* **1992**, *56*, 292S-293S.
- [12] G. Dimitriadis, P. Mitrou, V. Lambadiari, E. Maratou, S. A. Raptis, *Diabetes Res. Clin. Pract.* **2011**, *93*, S52-S59.
- [13] K. M. Habegger, K. M. Heppner, N. Geary, T. J. Bartness, R. DiMarchi, M. H. Tschöp, *Nat. Rev. Endocrinol.* **2010**, *6*, 689-697.
- [14] B. B. Boland, C. Brown, Jr., C. Alarcon, D. Demozay, J. S. Grimsby, C. J. Rhodes, *Endocrinology* **2017**, *159*, 895-906.
- [15] B. B. Boland, C. J. Rhodes, J. S. Grimsby, *Mol. Metab.* **2017**, *6*, 958-973.
- [16] C. Chen, C. M. Cohrs, J. Stertmann, R. Bozsak, S. Speier, *Mol. Metab.* **2017**, *6*, 943-957.
- [17] F. Pociot, Å. Lernmark, *The Lancet* **2016**, *387*, 2331-2339.
- [18] M. Knip, R. Veijola, S. M. Virtanen, H. Hyöty, O. Vaarala, H. K. Åkerblom, *Diabetes* **2005**, *54*, S125-S136.
- [19] S. R. Shrivastava, P. S. Shrivastava, J. Ramasamy, *J. Diabetes Metab. Disord.* **2013**, *12*, 14.
- [20] T. Vos, C. Allen, M. Arora, L. Cornaby, S. Teeple, J. A. Wagner, H. A. Whiteford, L. Zoeckler, S. M. Amrock, C. J. L. Murray, *The Lancet* **2016**, *388*, 1545-1602.
- [21] T. Sun, X. Han, *Semin. Cell Dev. Biol.* **2020**, *103*, 76-82.
- [22] C. Fuchsberger, J. Flannick, T. M. Teslovich, A. P. Morris, H. M. Kang, M. Boehnke, D. Altshuler, *Nature* **2016**, *536*, 41-47.
- [23] A. Abdullah, A. Peeters, M. de Courten, J. Stoelwinder, *Diabetes Res. Clin. Pract.* **2010**, *89*, 309-319.
- [24] B. Hemmingsen, G. Gimenez-Perez, D. Mauricio, M. Roqué i Figuls, M. I. Metzendorf, B. Richter, *Cochrane Database Syst. Rev.* **2017**.
- [25] E. Tseng, L. M. Wilson, S. Hutfless, *Ann. Intern. Med.* **2016**, *164*, 740-751.
- [26] J. Vander Molen, L. M. Frisse, S. M. Fullerton, Y. Qian, L. del Bosque-Plata, R. R. Hudson, A. Di Rienzo, *Am. J. Hum. Genet.* **2005**, *76*, 548-560.
- [27] *IDF Diabetes Atlas, 8th edn.* **2017**, Brussels, Belgium: International Diabetes Federation.
- [28] P. Zimmet, K. G. M. M. Alberti, J. Shaw, *Nature* **2001**, *414*, 782-787.
- [29] C. Contreras, R. Roman, C. Perez, F. Alarcon, M. Zavala, S. Perez, *Chem. Pharm. Bull.* **2005**, *53*, 1408-1410.

- [30] F. J. Alarcon-Aguilar, A. Fortis-Barrera, S. Angeles-Mejia, T. R. Banderas-Dorantes, E. I. Jasso-Villagomez, J. C. Almanza-Perez, G. Blancas-Flores, A. Zamilpa, M. Diaz-Flores, R. Roman-Ramos, *J. Ethnopharmacol.* **2010**, *132*, 400-407.
- [31] M. Menzel, T. Ziegler, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 7658-7663.
- [32] J. a. Kuszmann, G. Medgyes, G. Jerkovics, *Carbohydr. Res.* **1987**, *164*, 459-464.
- [33] M. Takashi, S. Masao, *Chem. Lett.* **1997**, *26*, 801-802.
- [34] R. L. Banks, G. C. Bailey, *Ind. Eng. Chem. Res. Dev.* **1964**, *3*, 170-173.
- [35] R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 158-165.
- [36] S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974-3975.
- [37] P. Jean-Louis Hérisson, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.* **1971**, *141*, 161-176.
- [38] S. B. Garber, J. S. Kingsbury, B. L. Gray, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8168-8179.
- [39] V. VanRheenen, R. C. Kelly, D. Y. Cha, *Tetrahedron Lett.* **1976**, *17*, 1973-1976.
- [40] K. Morikawa, J. Park, P. G. Andersson, T. Hashiyama, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8463-8464.
- [41] S. G. Hentges, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4263-4265.
- [42] D. J. Berrisford, C. Bolm, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1059-1070.
- [43] K. Omura, D. Swern, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 1651-1660.
- [44] in *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents, Vol. 3*, **2009**, pp. 1564-1568.
- [45] J. D. Albright, L. Goldman, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4214-4216.
- [46] J. D. Albright, L. Goldman, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2416-2423.
- [47] J. D. Albright, L. Goldman, *J. Org. Chem* **1965**, *30*, 1107-1110.
- [48] Z. Wang, *Comprehensive organic name reactions and reagents, Vol. 3*, 3 ed., John Wiley, Hoboken, N.J., **2009**.
- [49] C. A. Grob, W. Baumann, *Helv. Chim. Acta* **1955**, *38*, 594-610.
- [50] B. Bernet, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 1328-1347.
- [51] K. Prantz, J. Mulzer, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3741-3766.
- [52] M. Kleban, U. Kautz, J. Greul, P. Hilgers, R. Kugler, H.-Q. Dong, V. Jäger, *Synthesis* **2000**, *2000*, 1027-1033.
- [53] K. Masuda, M. Nagatomo, M. Inoue, *Nat. Chem.* **2016**, *9*, 207.
- [54] C. Ollivier, P. Renaud, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3415-3434.
- [55] V. I. Tel'noy, M. S. Sheiman, *Russ. Chem. Rev.* **1995**, *64*, 309-316.
- [56] D. Seyferth, R. S. Marmor, P. Hilbert, *J. Org. Chem* **1971**, *36*, 1379-1386.
- [57] J. C. Gilbert, U. Weerasooriya, *J. Org. Chem* **1982**, *47*, 1837-1845.
- [58] S. Müller, B. Liepold, G. J. Roth, H. J. Bestmann, *Synlett* **1996**, *1996*, 521-522.
- [59] S. Ohira, *Synth. Commun.* **1989**, *19*, 561-564.
- [60] G. J. Roth, B. Liepold, S. G. Müller, H. J. Bestmann, *Synthesis* **2004**, *2004*, 59-62.
- [61] F. J. Alarcon-Aguilar, M. Jimenez-Estrada, R. Reyes-Chilpa, B. Gonzalez-Paredes, C. Contreras-Weber, R. Roman-Ramos, *J. Ethnopharmacol.* **2000**, *69*, 207-215.
- [62] O. Dirat, A. Clipson, J. M. Elliott, S. Garrett, A. B. Jones, M. Reader, D. Shaw, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 1729-1731.
- [63] in *Greene's Protective Groups in Organic Synthesis*, 4 ed., **2006**, pp. 16-366.
- [64] A.-P. Dubrunfaut, *Comptes Rendus.* **1846**, *23*, 38-44.
- [65] H. Ohle, V. Marecek, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1930**, *63*, 612-636.
- [66] P. K. Dhondi, P. Carberry, L. B. Choi, J. D. Chisholm, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 9590-9596.
- [67] P. K. Dhondi, J. D. Chisholm, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 67-69.
- [68] P. K. Dhondi, P. Carberry, J. D. Chisholm, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 8743-8746.
- [69] M. Turlington, Y. H. Du, S. G. Ostrum, V. Santosh, K. Wren, T. Lin, M. Sabat, L. Pu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11780-11794.

- [70] E. I. Parkinson, M. Jason Hatfield, L. Tsurkan, J. L. Hyatt, C. C. Edwards, L. D. Hicks, B. Yan, P. M. Potter, *Biorg. Med. Chem.* **2011**, *19*, 4635-4643.
- [71] S. Lai, D. G. Lee, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 9879-9887.
- [72] D. G. Lee, V. S. Chang, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 2726-2730.
- [73] J. W. Xue, M. Zeng, X. Hou, Z. Chen, G. Yin, *Asian. J. Org. Chem.* **2018**, *7*, 212-219.
- [74] W. Ren, Y. Z. Xia, S. J. Ji, Y. Zhang, X. B. Wan, J. Zhao, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1841-1844.
- [75] M. S. Yusubov, V. D. Filimonov, K.-W. Chi, *Russ. Chem. Bull.* **2001**, *50*, 649-653.
- [76] Y. Xu, X. Wan, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 642-645.
- [77] P. Li, F. H. Cheong, L. C. F. Chao, Y. H. Lin, I. D. Williams, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *145*, 111-120.
- [78] S. Enthaler, *Chemcatchem* **2011**, *3*, 1929-1934.
- [79] Y. K. Liu, X. L. Chen, J. Zhang, Z. Y. Xu, *Synlett* **2013**, *24*, 1371-1376.
- [80] S. Santoro, B. Battistelli, B. Gjoka, C.-w. S. Si, L. Testaferri, M. Tiecco, C. Santi, *Synlett* **2010**, *2010*, 1402-1406.
- [81] K. J. Tamuli, M. Bordoloi, *Chemistryselect* **2018**, *3*, 7513-7517.
- [82] Z. H. Wan, C. D. Jones, D. Mitchell, J. Y. Pu, T. Y. Zhang, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 826-828.
- [83] J. H. Chu, Y. J. Chen, M. J. Wu, *Synthesis* **2009**, 2155-2162.
- [84] K. Griesbaum, Y. X. Dong, *J. Prakt. Chem.* **1997**, *339*, 575-577.
- [85] M. E. Jung, G. Deng, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 2142-2145.
- [86] W. B. Sheats, L. K. Olli, R. Stout, J. T. Lundeen, R. Justus, W. G. Nigh, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4075-4078.
- [87] H. Lindlar, *Helv. Chim. Acta* **1952**, *35*, 446-450.
- [88] K. W. Rosenmund, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1918**, *51*, 585-593.
- [89] J. R. Scheffer, Wostrado.Ra, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 4317-4324.
- [90] A. W. Burgstahler, G. N. Widiger, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 3652-3653.
- [91] W. H. Hartung, in *Organic Reactions*, **1953**, pp. 263-326.
- [92] S. Hanessian, *Carbohydr. Res.* **1966**, *2*, 86-88.
- [93] D. Crich, Q. Yao, A. A. Bowers, *Carbohydr. Res.* **2006**, *341*, 1748-1752.
- [94] V. Kumar, H. M. Gauniyal, A. K. Shaw, *Tetrahedron: Asymmetry* **2007**, *18*, 2069-2078.
- [95] J. E. Hempel, D. W. Engers, G. A. Sulikowski, *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 2157-2159.
- [96] H. Eckert, I. Ugi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1975**, *14*, 825-826.
- [97] R. Scheffold, G. Rytz, L. Walder, R. Orlinski, Z. Chilmonczyk, *Pure Appl. Chem.* **1983**, *55*, 1791-1797.
- [98] J. Robyt, in *Glycoscience: Chemistry and Chemical Biology* (Eds.: B. O. Fraser-Reid, K. Tatsuta, J. Thiem), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2008**, pp. 57-99.
- [99] G. Zemplén, E. Pacsu, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1929**, *62*, 1613-1614.
- [100] P. S. Engl, C. B. Santiago, C. P. Gordon, W.-C. Liao, A. Fedorov, C. Copéret, M. S. Sigman, A. Togni, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**.
- [101] K. Grela, S. Harutyunyan, A. Michrowska, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4038-4040.
- [102] A. H. Hoveyda, D. A. Evans, G. C. Fu, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1307-1370.
- [103] E. J. Corey, M. C. Noe, M. J. Grogan, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4899-4902.
- [104] A. J. DelMonte, J. Haller, K. N. Houk, K. B. Sharpless, D. A. Singleton, T. Strassner, A. A. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9907-9908.
- [105] A. E. Decamp, S. G. Mills, A. T. Kawaguchi, R. Desmond, R. A. Reamer, L. Dimichele, R. P. Volante, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3564-3571.
- [106] P. Dupau, R. Epple, A. A. Thomas, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 421-433.
- [107] N. Katagiri, H. Akatsuka, T. Haneda, C. Kaneko, A. Sera, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 5464-5470.

- [108] R. J. Ouellette, J. D. Rawn, in *Organic Chemistry (Second Edition)* (Eds.: R. J. Ouellette, J. D. Rawn), Academic Press, **2018**, pp. 537-559.
- [109] in *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents, Vol. 3*, **2009**, pp. 2143-2146.
- [110] C. Crawford, S. Oscarson, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 2020, 3332-3337.
- [111] R. A. Rajadhyaksha, S. L. Karwa, *Chem. Eng. Sci.* **1986**, *41*, 1765-1770.
- [112] W. M. Pearlman, *Tetrahedron Lett.* **1967**, *8*, 1663-1664.
- [113] C. Reichardt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1965**, *4*, 29-+.
- [114] E. Buncl, S. Kesmarky, E. A. Symons, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1971**, 120-&.
- [115] A. Ochocinska, A. Siegbahn, U. Ellervik, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 5200-5202.
- [116] H. Takagi, T. Isoda, K. Kusakabe, S. Morooka, *Energy Fuels* **1999**, *13*, 1191-1196.
- [117] S. J. Angyal, K. James, *Carbohydr. Res.* **1970**, *12*, 147-149.
- [118] H. Hori, Y. Nishida, H. Ohru, H. Meguro, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1346-1353.
- [119] R. W. Binkley, D. G. Hehemann, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 378-380.
- [120] J. Alzeer, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 177-193.
- [121] M. Katoh, R. Matsune, H. Nagase, T. Honda, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 6221-6223.
- [122] M. Adinolfi, L. Guariniello, A. Iadonisi, L. Mangoni, *Synlett* **2000**, 1277-1278.
- [123] D. S. Matteson, H. W. Man, O. C. Ho, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4560-4566.
- [124] R. Rodebaugh, J. S. Debenham, B. FraserReid, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 5477-5478.
- [125] K. Horita, T. Yoshioka, T. Tanaka, Y. Oikawa, O. Yonemitsu, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 3021-3028.
- [126] K. Fuji, K. Ichikawa, M. Node, E. Fujita, *J. Org. Chem* **1979**, *44*, 1661-1664.
- [127] D. Tanner, M. Sellen, J. E. Baekvall, *J. Org. Chem* **1989**, *54*, 3374-3378.
- [128] K. Neimert-Andersson, P. Somfai, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2006, 978-985.
- [129] R. F. Cunico, L. Bedell, *J. Org. Chem* **1980**, *45*, 4797-4798.
- [130] A. Einhorn, F. Hollandt, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1898**, *301*, 95-115.
- [131] in *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents, Vol. 3*, **2009**, pp. 967-970.
- [132] H. M. Lee, C. Nieto-Oberhuber, M. D. Shair, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16864-16866.
- [133] D. Bélanger, X. Tong, S. Soumaré, Y. L. Dory, Y. Zhao, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4428-4436.
- [134] C. J. M. Frédéric, A. Tikad, J. Fu, W. Pan, R. B. Zheng, A. Koizumi, X. Xue, T. L. Lowary, S. P. Vincent, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 15913-15920.
- [135] J. D. White, M. S. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6224-6233.
- [136] C. Ansiaux, I. N'Go, S. P. Vincent, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14860-14866.
- [137] P. H. Elsinga, E. Fluks, E. J. F. Franssen, G. M. Visser, W. Vaalburg, *Appl. Radiat. Isot.* **1996**, *47*, 57-59.
- [138] C. Leriche, L. René, F. Derouet, B. Rousseau, B. Badet, *J. Labelled Compd. Radiopharm.* **1995**, *36*, 1115-1121.
- [139] J. A. Delbrouck, A. Tikad, S. P. Vincent, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 9845-9848.
- [140] M. E. Evans, *Carbohydr. Res.* **1972**, *21*, 473-475.
- [141] J. Gonzalez-Outeiriño, K. N. Kirschner, S. Thobhani, R. J. Woods, *Can. J. Chem.* **2006**, *84*, 569-579.
- [142] S. Konda, P. Rao, S. Oruganti, *RSC Advances* **2014**, *4*, 63962-63965.
- [143] E. M. Sletten, L. J. Liotta, *J. Org. Chem* **2006**, *71*, 1335-1343.
- [144] C.-H. Wong, F. Moris-Varas, S.-C. Hung, T. G. Marron, C.-C. Lin, K. W. Gong, G. Weitz-Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8152-8158.
- [145] M. M. Abdelmalik, Q. J. Peng, A. S. Perlin, *Carbohydr. Res.* **1987**, *159*, 11-23.
- [146] M. J. McDonough, R. V. Stick, D. M. G. Tilbrook, A. G. Watts, *Aust. J. Chem.* **2004**, *57*, 233-241.
- [147] C. D. Brown, M. S. Rusek, L. L. Kiessling, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6552-6555.

- [148] W. Zhang, R. Meredith, Q. Pan, X. Wang, R. J. Woods, I. Carmichael, A. S. Serianni, *Biochemistry* **2019**, *58*, 546-560.
- [149] O. Norberg, B. Wu, N. Thota, J.-T. Ge, G. Fauquet, A.-K. Saur, T. Aastrup, H. Dong, M. Yan, O. Ramström, *Carbohydr. Res.* **2017**, *452*, 35-42.
- [150] L. J. Liotta, J. F. Chalmers, J. N. Falco Marshall, T. E. Ferreira, H. E. Mullen, N. J. Pace, *Carbohydr. Res.* **2014**, *391*, 31-36.
- [151] W. Lu, L. Navidpour, S. D. Taylor, *Carbohydr. Res.* **2005**, *340*, 1213-1217.
- [152] D.-X. Qiu, Y.-F. Wang, H. S. Caj, *Synth. Commun.* **1989**, *19*, 3453-3456.
- [153] E. J. Amigues, M. L. Greenberg, S. Ju, Y. Chen, M. E. Migaud, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 10042-10053.
- [154] J. Chan, A. Lu, A. J. Bennet, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2989-2997.
- [155] V. Kumar, N. Yadav, K. P. R. Kartha, *Carbohydr. Res.* **2014**, *397*, 18-26.
- [156] M. Koketsu, B. Kuberan, R. J. Linhardt, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3361-3363.
- [157] K. Mikami, A. T. Lonnecker, T. P. Gustafson, N. F. Zinnel, P.-J. Pai, D. H. Russell, K. L. Wooley, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6826-6829.
- [158] C. G. Francisco, A. J. Herrera, A. R. Kennedy, A. Martín, D. Melián, I. Pérez-Martín, L. M. Quintanal, E. Suárez, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10369-10381.
- [159] A. Fuerstner, D. Jumbam, J. Teslic, H. Weidmann, *J. Org. Chem* **1991**, *56*, 2213-2217.
- [160] H. Regeling, E. Derouville, G. J. F. Chittenden, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1987**, *106*, 461-464.
- [161] J. S. Yadav, B. Madhava Rao, K. Sanjeeva Rao, *Tetrahedron: Asymmetry* **2009**, *20*, 1725-1730.
- [162] B. N. Manjunath, K. Harikrishna, I. S. Aidhen, B. Varghese, *J. Carbohydr. Chem.* **2009**, *28*, 264-277.
- [163] N. Satyamurthi, J. Singh, I. S. Aidhen, *Synthesis* **2000**, 375-382.