

Neue kohlenhydratbasierte Aryliodan-Katalysatoren

Dissertation

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

vorgelegt von
Simon Stocker
aus Balingen

Tübingen
2023

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

Tag der mündlichen Qualifikation:

28.06.2023

Dekan:

Prof. Dr. Thilo Stehle

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. Thomas Ziegler

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. Martin E. Maier

Mein Dank gilt:

Zu allererst meinem Doktorvater Prof. Dr. *Thomas Ziegler*, der mir diese Promotion erst ermöglicht. Neben dem interessanten Thema, möchte ich mich für das entgegengebrachte Vertrauen bedanken. Das Gewähren sämtlicher Freiheiten in Bezug auf die Forschung trägt maßgeblich dazu bei, dass diese Arbeit zu dem werden konnte, was sie ist.

Außerdem möchte ich Prof. Dr. *Martin E. Maier* für seine Tätigkeit als zweiter Berichterstatter herzlich danken.

Mein Dank gilt auch Dr. *Gregor Lemanski* für sämtliche Hilfestellung, sei es in chemischen Fragen oder beim Überwinden von bürokratischen Hindernissen. Selbstverständlich auch noch einmal Danke für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Ein herzliches Dankeschön auch an *Petra Schülzle*, die neben ihrer eigentlichen Tätigkeit als CTA noch viele weitere Aufgaben nebenbei erledigt. Sei es als gute Seele des Arbeitskreises oder wandelnder Inventurblock. Was Petra nicht aufreiben kann, braucht man auch nicht!

Dr. *Jochen Neumaier* möchte ich für die Hilfe in allen EDV- und Technikfragen danken, sowie für die Lösung der Probleme in Sachen La Flash oder HPLC.

Dem Team der Analytikabteilung bestehend aus Dr. *Dorothee Wistuba*, Dr. *Norbert Grzegorzek*, Dr. *Peter Haiss*, *Claudia Krause* und *Veronika Mair* möchte ich herzlichst für das Aufnehmen sämtlicher Massenspektren, Chromatogramme und vor allem für die Tipps & Tricks wenn das Massenspektrum mal nicht gepasst hat, bedanken.

Der NMR-Abteilung: Unter der Leitung von Dr. *Markus Kramer* seien hier vor allem *Priska Kolb* und *Dominik Brzecki* namentlich erwähnt, die sich der auftretenden Probleme immer unverzüglich annehmen und diese wie selbstverständlich lösen. In diesem Zug möchte ich mich auch bei Euch für die Möglichkeit bedanken, an den Hochfeldspektrometern messen zu können. Für die Messung des Einkristalls, inklusive der dafür nötigen Berechnungen, möchte ich mich bei Dr. *Cäcilia Maichle-Mössmer* und *Elke Niquet* bedanken.

Unseren Glasbläsern *Karin Rein* und *Thomas Nieß*, für die Reparatur sämtlicher Glasgeräte, aber auch für die Sonderaufträge und vor allem für ihre immer herzliche Art und viele schöne Gespräche. In diesem Zug auch den Herren aus der Feinmechanik-Werkstatt, die für jeden Spaß zu haben sind und für jedes Problem eine Lösung haben.

Bedanken möchte ich mich auch bei den Mitarbeitern der Chemikalienversorgung und Entsorgung, allen voran *Stephan Bamann*, der einfach alles besorgen kann.

Bei allen aktuellen und ehemaligen Kollegen möchte ich mich für die gute Zeit, stets gute Arbeitsatmosphäre und immer tatkräftige Unterstützung bedanken. Namentlich seien hier Dr. *Laura Srsan*, Dr. *Felix Preusch*, Dr. *Jurij Kessler*, Dr. *Alexander Klaiber*, Dr. *Axel Daikeler*,

Tobias Zweiböhmer, Florian Menzel, Carsten Jeuck, Dennis Köhn und *Annette Berroth* erwähnt.

Ganz besonders möchte ich mich in diesem Zug bei meinen Boxenkollegen *Vincent Mehrmann, Patricia Hafner* und *Katharina Fegert* bedanken, Ihr habt die Zeit im Arbeitskreis zu einer ganz besonderen gemacht.

Ein ganz ganz großes Dankeschön auch an *Christian Mahlenbrey*, dessen langjährige Freundschaft ich sehr schätze und auf den in allen Lagen voller Verlass ist. Vielen Dank!

Zuletzt möchte ich mich bei meinen Eltern *Uli* und *Konrad* sowie bei meinem Bruder *Raphael* bedanken, obwohl ich nicht weiß, wie ich ihnen das jemals alles danken soll. Da weiß ich weder wo ich anfangen noch aufhören soll, deshalb verzichte ich hier darauf. Ohne Euch hätte ich das nicht geschafft! Dies gilt ebenso für meine Großeltern *Sofie* und *Franz-Josef*.

Die Bachelorarbeiten von Maria Papanikou und Ruaa Abdulsalam Adel wurden im Rahmen dieser Arbeit fachlich und technisch betreut. Dementsprechend finden sich Teilergebnisse dieser Arbeit bereits in den genannten Arbeiten.

1 Inhaltsverzeichnis

1 Inhaltsverzeichnis	I
2 Einleitung und Zielsetzung	3
3 Theoretischer Hintergrund	6
3.1 Hypervalente Iodverbindungen in der organischen Synthese	6
3.1.1 α -Funktionalisierung von Carbonylverbindungen	8
3.1.2 Difunktionalisierung von Alkenen	8
3.1.3 Oxidation von Sulfiden zu Sulfoxiden	9
3.2 Oxidative Dearomatisierung von Phenolen und Spirolactonisierung	9
3.2.1 Dissoziativer Mechanismus via Phenoxeniumion.....	10
3.2.2 Radikalkettenreaktions-Mechanismus	11
3.2.3 Assoziativer Mechanismus.....	13
3.2.4 Mechanismus der <i>Kita</i> -Lactonisierung	14
3.3 Bekannte optisch aktive Iodankatalysatoren	19
3.3.1 Chirale Liganden	19
3.3.2 Chirales aromatisches Rückgrat	21
3.3.3 Chirale Reste am Aromaten	31
4 Ergebnisse und Diskussion	41
4.1 Knüpfung des Aromaten an das Kohlenhydrat über eine benzyliche Bindung ...	41
4.1.1 Katalyseversuche.....	44
4.2 Knüpfung des Aromaten über eine phenylische Bindung und Variation der Schutzgruppen	46
4.2.1 Erhöhung des sterischen Anspruchs der Schutzgruppen.....	50
4.3 Disaccharid-basierte Katalysatoren	52
4.4 Katalysatoren auf Basis von L-Serin und D-Glucosamin	57
4.4.1 Katalysatormoleküle auf Basis von L-Serin	59
4.4.2 Katalysatoren auf Basis von D-Glucosamin	62
4.5 Glycosylierte Cresole als Katalysatoren und C₂-symmetrische Katalysatoren	69

4.5.1 Glycosylierte Cresole als Katalysatoren	69
4.5.2 C_2 -symmetrische Katalysatoren aus glycosyliertem Resorcin	71
5 Zusammenfassung und Ausblick	74
6 Experimenteller Teil	78
6.1 Arbeitstechniken.....	78
6.2 Benennung der Atome in der NMR-Zuordnung.....	80
6.3 Allgemeine Arbeitsvorschriften	80
6.4 Synthese der Verbindungen	82
7 Literatur	134
8 Anhang	140
8.1 Abkürzungsverzeichnis.....	140
8.2 Kristallstrukturdaten.....	144
8.3 NMR-Spektren	156

2 Einleitung und Zielsetzung

Im mathematischen Sinn ist ein Objekt chiral, wenn es nicht durch Drehung oder Parallelverschiebung mit seinem Spiegelbild zur Deckung gebracht werden kann.^[1] Dieses Phänomen lässt sich in der Natur, in allen Größenordnungen und Facetten beobachten. Von monumentalen Gebirgsmassiven, die sich in klaren Bergseen spiegeln, über Schlingpflanzen, deren Ranken sich helixartig um Zäune oder Äste legen, um sich an ihnen emporzuziehen oder entlangzuwinden, bis hin zu Schneckenhäusern, die sich in ihrem Drehsinn unterscheiden können. Nicht zu vergessen die helixförmige DNS in unserem Erbgut, die uns zu dem macht, was wir sind.^[2] Alle diese Dinge können wir in unserer Umwelt beobachten und sind Beispiele für Händigkeit, wie die Chiralität übersetzt heißt. In diesem Begriff liegt ein weiteres Beispiel verborgen, das wir unweigerlich jeden Tag vor uns sehen – unsere Hände. Wer schon einmal versucht hat, sie deckungsgleich übereinander zu legen, hat das Phänomen der Chiralität buchstäblich am eigenen Leib erfahren.

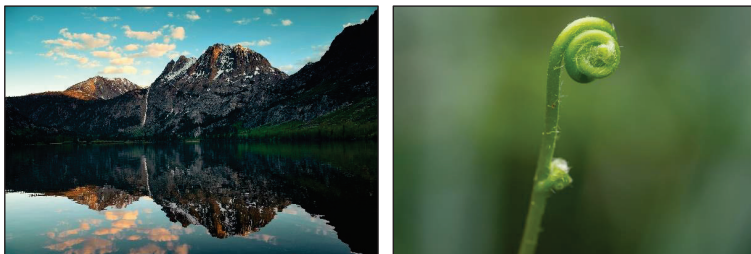


Abbildung 1: Beispiele für Chiralität in der Natur. Spiegelung eines Berges in einem See (links) und sich windende Ranke einer Pflanze (rechts).^[3]

Die Natur ist im Erschaffen solcher Strukturen unübertroffen und beherrscht dies in allen Größenordnungen in Perfektion. Selbst auf molekularer Ebene schafft sie es Enantiomere, wie die beiden spiegelbildlichen Formen eines Moleküls heißen, in Reinform zu erzeugen. Etwas, das uns Menschen im Labor nur unter erheblichem Aufwand und mit großer Mühe gelingt.^[4] Glücklicherweise hält die Natur ein breites Spektrum an optisch reinen Molekülen zur Verfügung, an dem wir als Menschen uns bedienen können. Dieser sogenannte *chiral pool* beinhaltet verschiedenste organische Stoffklassen wie Aminosäuren und andere chirale Carbonsäuren, Terpene, Alkaloide oder Kohlenhydrate. Viele derselben können – entsprechend modifiziert – dazu verwendet werden, ihre stereochemischen Eigenschaften in chemischen Reaktionen auf andere Moleküle zu übertragen.^[5] Chirale organische Moleküle können als

Auxiliare, wie die *Enders*-Reagenzien SAMP (*S*)-**A** und RAMP (*R*)-**A** oder stöchiometrisch, zum Beispiel zur Reduktion, wie das Alpin-Boran **B** eingesetzt werden.^[6-7]

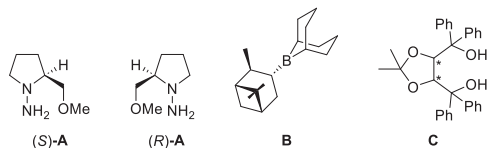


Abbildung 2: Die *Enders*-Reagenzien SAMP (*S*)-**A** und RAMP (*R*)-**A**, sowie Alpinboran **B** und TADDOL **C** als Beispiele für Reagenzien aus dem *chiral pool*.

In Form von chiralen Liganden an Metallatomen kommen Derivate der Weinsäure, wie zum Beispiel das TADDOL **C**, zum Einsatz.^[8-9] Nicht immer ist jedoch ein zentrales Metallatom notwendig.^[10] Um die Katalyse als Forschungsgebiet umweltverträglicher zu machen, ist es wünschenswert, auf giftige Schwermetallatome als katalytisch aktive Komplexzentren zu verzichten. Aus diesem Ansatz ergibt sich eine Katalysatorfamilie, die ausschließlich auf organischen Molekülen beruht, die Organokatalysatoren.^[11] Dieses Forschungsgebiet ist seit langem von großem wissenschaftlichem Interesse.^[11-13] Zuletzt erhielten List und MacMillan 2021 für ihre Arbeit zu Organokatalysatoren auf Basis von Aminosäuren den Nobelpreis für Chemie.^[14]

Ein sehr bekanntes Beispiel für eine Organokatalyse aus dem *chiral pool* ist die asymmetrische Epoxidierung nach *Shi* mit dem auf Fructose basierenden Organokatalysator **D**.^[15] Fructose ist, als Mitglied der Familie der Kohlenhydrate, ein Vertreter aus dem *chiral pool*. Kohlenhydrate sind auf unserer Erde mannigfaltig vertreten und kommen fast ausschließlich in ihrer D-Form vor.^[16] Aufgrund dieser universellen Verfügbarkeit sind sie Gegenstand vieler Forschungsgebiete. Neben einer essenziellen Nahrungsquelle für uns Menschen stellen sie auch vielseitige Ausgangsstoffe für die chemische Industrie oder für die Erforschung und Produktion von Arzneimitteln dar. Nicht zuletzt sind sie aber aufgrund ihrer optischen Eigenschaften von großem synthetischem Interesse.^[16]

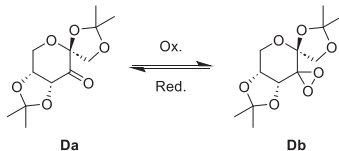


Abbildung 3: *Shi*-Katalysator auf Basis von D-Fructose in reduzierter Form **Da** und oxidierter Form **Db**.

Neben der Möglichkeit auf Metalle als Zentralatome zu verzichten, ist es auch möglich, diese durch Nichtmetall-Atome mit ähnlichen Eigenschaften zu ersetzen. Eine gut erforschte Alternative hierfür ist das Iodatome, das durch seine Versatilität, bezogen auf seine Oxidationsstufen, ähnliche Reaktivitäten wie Übergangsmetallatome zeigen kann, jedoch entscheidende Vorteile gegenüber metallhaltigen Katalysatoren mitbringt. Neben meist verminderter Toxizität sind diese Aryliodane stabiler gegenüber Luftsauerstoff oder Hydrolyse, was ihre Handhabbarkeit insgesamt vereinfacht. Hieraus geht die Organokatalyse mit hypervalenten Aryliodanen hervor. Durch das Einbetten des Iodaryls in eine chirale Umgebung, können viele chemische Reaktionen stereoselektiv organokatalytisch durchgeführt werden.^[17-21]

Ziel dieser Arbeit ist die Synthese neuer, kohlenhydratbasierter Aryliodan-Katalysatoren mit verschiedenen Strukturmotiven. Hierzu werden verschiedene Kohlenhydratmotive synthetisiert und an den Iodaromaten gebunden, um so eine chirale Umgebung um das Iodatome herum zu schaffen. Zur Evaluation der Katalysatorgüte wird die in der Literatur^[22] bekannte *Kita*-Spirolactonisierung herangezogen.^[23] So sollen neue Erkenntnisse über Struktur-Eigenschafts-Beziehungen dieser Katalysatorfamilie erhalten werden.

3 Theoretischer Hintergrund

3.1 Hypervalente Iodverbindungen in der organischen Synthese

Bereits 1886 beschrieb *Willgerodt*, dass Iodbenzol in der Lage ist, elementares Chlor zu addieren und folgert damals richtig, dass sich die Oxidationsstufe des Iodatoms von (-I) zu (+III) ändert. Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Iodbenzol erhielt er die erste hypervalente Iodverbindung, in Form von nadelförmigen Kristallen, die er als Phenyliodidchlorid **F** beschrieb.^[24] Gute 20 Jahre später entdeckte *Pribram*, dass Iodosobenzol mit Weinsäure eine neuartige Verbindung bildet, die er Iodoniumtartrat nannte.^[25] Er konnte sie damals zwar lediglich in Lösung darstellen, die basische Natur der Iodosogruppe gibt aber Anlass zur Vermutung, dass die Diesterverbindung **E**, wie sie in Abbildung 4 gezeigt ist, gebildet wird.^[17, 26]

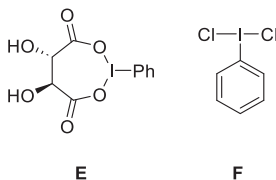


Abbildung 4: Postulierte Struktur des Iodoniumtartrats **E** und *Willgerodt's* Reagenz **F**.

Somit gelang es *Pribram* bereits 1907 die erste chirale Iod(III)verbindung darzustellen, deren optische Aktivität er mittels Polarimetrie belegte.^[25]

Seither wurde eine Vielzahl an unterschiedlichsten Iodanen, sowohl chirale, wie auch achirale synthetisiert und weiterentwickelt. Diese reichen von einfachen achiralen Systemen, wie PIDA^[27] **G**, PIFA^[28] **H** oder *Koser's* Reagenz^[29-30] **I**, bis hin zu komplexen Systemen, mit denen spezifische Syntheseeziele erreicht werden können.^[31-33] Hypervalente Iodverbindungen (im Folgenden als HVIV abgekürzt) sind vor allem aufgrund ihrer Eigenschaften im Vergleich mit metallhaltigen Verbindungen, welche die gleichen Transformationen katalysieren, in der Synthese eine geschätzte Alternative. Oft können sie bestimmte Reaktionen unter milderer Bedingungen ablaufen lassen und ermöglichen somit eine selektivere Reaktionsführung. Im Gegensatz zu vielen Katalysatoren mit Metallatomen als aktive Zentren, sind sie oft stabiler gegenüber Zersetzung an Luft oder Hydrolyse. Nicht zuletzt sind sie weniger giftig als viele schwermetallhaltige Verbindung.^[17, 19-20] HVIV lassen sich in zwei Kategorien je nach der Oxidationsstufe des Iodatoms unterteilen. Liegt das Iodatom in der Oxidationsstufe (+III) vor,

werden diese Verbindungen λ^3 -Iodane genannt. Die höher oxidierten Derivate mit dem Iodatom in der Oxidationsstufe (+V) werden als λ^5 -Iodane betitelt. Sie unterscheiden sich in ihrer Reaktivität sowie in ihrer Molekülgeometrie. Während λ^3 -Iodane in vielseitigen Transformationen eingesetzt werden können und eine pseudo trigonal bipyramidale Struktur besitzen, werden die λ^5 -Iodane mit ihrer quadratisch pyramidalen Struktur hauptsächlich in Oxidationsreaktionen eingesetzt.^[17]

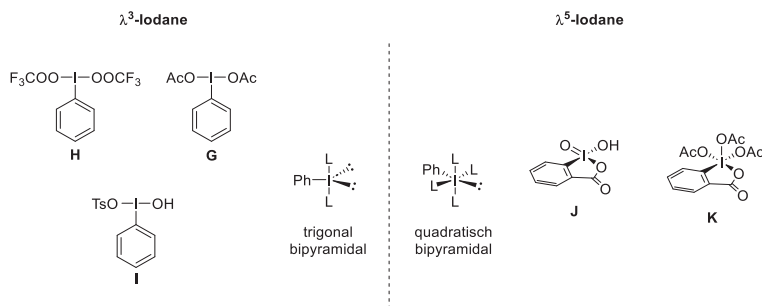


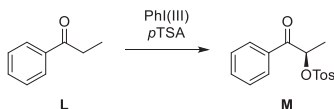
Abbildung 5: Struktur der λ^3 - und λ^5 -Iodane und Beispielverbindungen.^[17, 34]

Besonders bekannte Vertreter aus der Klasse der λ^5 -Iodane sind die Iodoxybenzoesäure^[35-37] (IBX) **J** oder das Dess-Martin-Periodinan^[38-39] (DMP) **K**, welche als besonders milde Oxidationsmittel in vielen Synthesen Anwendung finden.^[40]

Ihnen gegenüber stehen die λ^3 -Iodane, die wiederum in Iodosverbindungen, Iodoxyverbindungen und Iodoniumsalze unterteilt werden.^[26] Die Einsatzmöglichkeiten für diese Art von Verbindungen sind äußerst vielseitig. Demnach können zahlreiche Transformationen^[18, 41-44], angefangen bei der α -Funktionalisierung von Ketonen^[45-48], über die oxidative Funktionalisierung von Alkenen und Alkinen^[49], bis hin zur oxidativen Halogenierung und Aminierung aromatischer Systeme erreicht werden.^[17, 34] Nicht zuletzt ist hier die oxidative Dearomatisierung von Phenolen und vom Phenol abgeleiteter Systeme zu nennen, auf die in dieser Arbeit in besonderer Weise eingegangen werden soll.^[50] Diese Reaktivität wird durch die hohe Elektrophilie des Iodatoms in der Oxidationsstufe (+III) bedingt.^[17] Weiterhin ist die Phenyliodonio-Funktion eine exzellente Abgangsgruppe und übertrifft hierbei die Triflat-Gruppe um den Faktor 10^6 .^[51] Über ausgewählte Reaktionstypen wird nachfolgend eine kurze Übersicht gewährt.

3.1.1 α -Funktionalisierung von Carbonylverbindungen

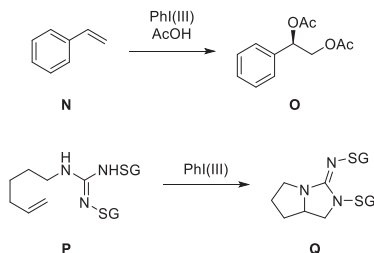
Als eine der ersten und somit auch am besten erforschten Reaktionen von HVIV ist die α -Funktionalisierung von Carbonylverbindungen. Die Funktionalisierungsmöglichkeiten sind breit gefächert, sodass neben Hydroxy-, Acetoxy- oder Sulfonyloxy-Gruppen auch andere Funktionalitäten übertragen werden können. Die daraus hervorgehenden funktionalisierten Carbonyle sind wertvolle Synthesebausteine. Als Modellsystem für diese Reaktion findet in der Literatur häufig Propiophenon **L** Verwendung. Unter Verwendung chiraler Iodankatalysatoren kann diese Reaktion enantioselektiv durchgeführt werden.^[17-18, 48, 52-57]



Schema 1: α -Funktionalisierung von Carbonylen exemplarisch an der α -Tosylierung von Propiophenon **L** zum Derivat **M**.

3.1.2 Difunktionalisierung von Alkenen

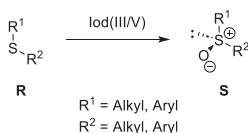
Unter dem Einfluss von HVIV ist auch die Difunktionalisierung von Alkenen möglich.^[34, 58] Dabei ist es formal möglich, eine Vielzahl an Funktionalitäten an eine Doppelbindung zu addieren. Neben Acetat- oder Tosylat-Resten^[59] können Halogenatome wie Brom^[60] oder Fluor^[61] ebenfalls addiert werden. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, Aminofunktionen^[62] einzuführen oder durch intramolekulare Reaktion mit einer Esterfunktion ein Lacton zu bilden. Diese Reaktionen können sowohl inter-, als auch intramolekular ablaufen. Dies kann beispielsweise im Fall der Aminierungsreaktion dazu führen, dass polycyclische Ringsysteme erhalten werden können.^[17-18, 63]



Schema 2: Difunktionalisierungsreaktionen von Alkenen unter HVIV-Katalyse am Beispiel der Diacetylierung von Styrol^[59] und einer intramolekularen Diaminierung^[63].

3.1.3 Oxidation von Sulfiden zu Sulfoxiden

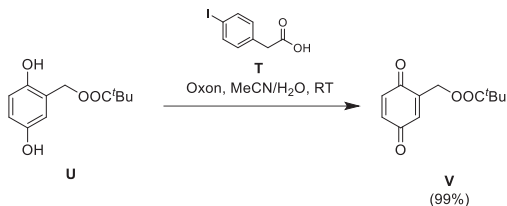
HVIV sind in der Lage, organische Sulfide zu den entsprechenden Sulfoxiden zu oxidieren. Diese Reaktion ist eine etablierte Testreaktion sowohl für Iod(III)-, als auch für Iod(V)-Verbindungen. Die Substrate sind aufgrund ihrer leichten Zugänglichkeit sehr vielfältig und beinhalten vornehmlich Aryl-Alkylsulfide oder Diarylsulfide. In der Reaktion wird die Sulfid-Funktion zum Sulfoxid oxidiert. Dies kann entweder durch äquimolaren Einsatz an Iodverbindung oder katalytisch unter Verwendung eines Cooxidans erfolgen. Wichtig hierbei ist, dass das Cooxidans allein das Sulfid nicht zu oxidieren vermag. Aufgrund der asymmetrischen Natur der Sulfoxid-Funktion kann diese Reaktion durch Verwendung von chiralen Iodankatalysatoren auch enantioselektiv durchgeführt werden.^[18, 34, 64]



Schema 3: Oxidation eines organischen Sulfids **R** zum Sulfoxid **S**.

3.2 Oxidative Dearomatisierung von Phenolen und Spirolactonisierung

Als eine der häufigsten Anwendungen für hypervalente Iodane gilt die oxidative Dearomatisierung von Phenolen.^[34] Sie liefert einen einfachen Zugang zu 3,3'-disubstituierten Cyclohexanonon oder *p*-Chinonen und kann, wie *Yakura* und *Konishi* 2007 zum ersten Mal zeigen konnten, mit *p*-Iodphenoxyessigsäure **T** und Oxon als Cooxidans auch mit katalytischen Mengen an Iodaromat durchgeführt werden.^[65]



Schema 4: Erste oxidative Dearomatisierung mit katalytischer Menge an Iodaromat.^[65]

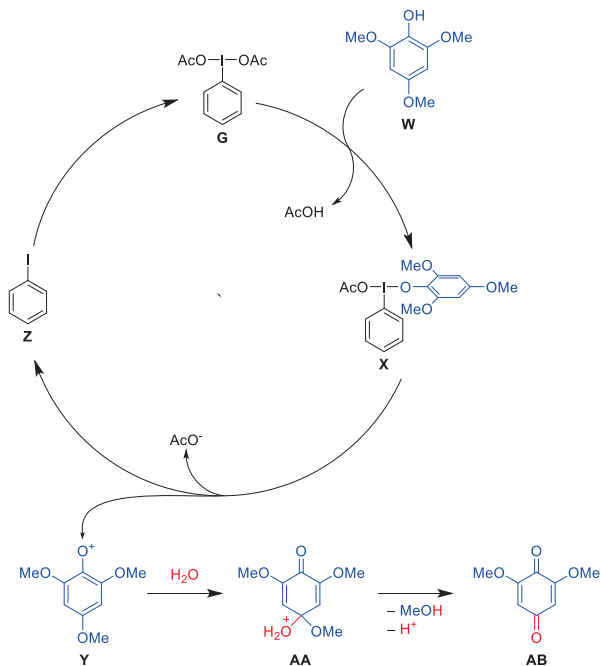
Aus den Untersuchungen von *Yakura* und *Konishi* geht hervor, dass elektronenschiebende Reste in *para*-Position des Aromaten sich positiv auf dessen Reaktivität auswirken. So erhalten sie bereits mit *p*-Iodanisol sehr gute Ausbeuten von 94%, allerdings erfordert dies eine sorgfältige chromatographische Aufreinigung. Durch die Verwendung der in alkalischem

Milieu wasserlöslichen *p*-Iodphenoxyessigsäure **T** wird nach wässriger Aufarbeitung ohne weitere Aufreinigung das Chinon in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten.^[34, 65]

Wie die Dearomatisierung von Phenolen unter Einwirkung hypervalenter Iodverbindungen mechanistisch abläuft, ist in der Literatur nicht abschließend geklärt und auch stark vom jeweiligen Substrat abhängig. Diskutiert werden drei verschiedene Mechanismen, die im weiteren Verlauf näher beleuchtet werden.^[66-70]

3.2.1 Dissoziativer Mechanismus via Phenoxeniumion

Wie bei den meisten chemischen Reaktionen ist auch hier die thermodynamische Triebkraft die Bildung stabilerer Produkte. Im Fall der Dearomatisierung von Phenolen mittels HVIV sind dies Iodbenzol und das Acetat-Ion. Klassischerweise laufen Dearomatisierungsreaktionen dieser Art über ein Phenoxenium-Kation als Zwischenstufe ab. Zunächst wird das Phenol **W** durch Koordination an der HVIV elektrophil. Im nächsten Schritt kann dann entweder das Nucleophil direkt angreifen oder es kommt zur Dissoziation. Bei der Dissoziation zerfällt der Komplex **X** in das Phenoxenium-Kation **Y**, Iodbenzol **Z** und ein Acetat-Anion. Nun kann das Nucleophil am Phenoxeniumion (in Schema 5 beispielhaft mit Wasser als Nucleophil) in *ortho*- oder *para*-Position angreifen, um über die Zwischenstufe **AA** das Produkt **AB** zu bilden. *Frenette* und Mitarbeiter postulieren diesen Mechanismus und können das Phenoxeniumion **Y** des 2,4,6-Trimethoxyphenols (TMP) mittels UV/Vis- und Raman-Spektroskopie nachweisen. Das Chinon **AB** können sie ebenfalls massenspektrometrisch nachweisen.^[66]



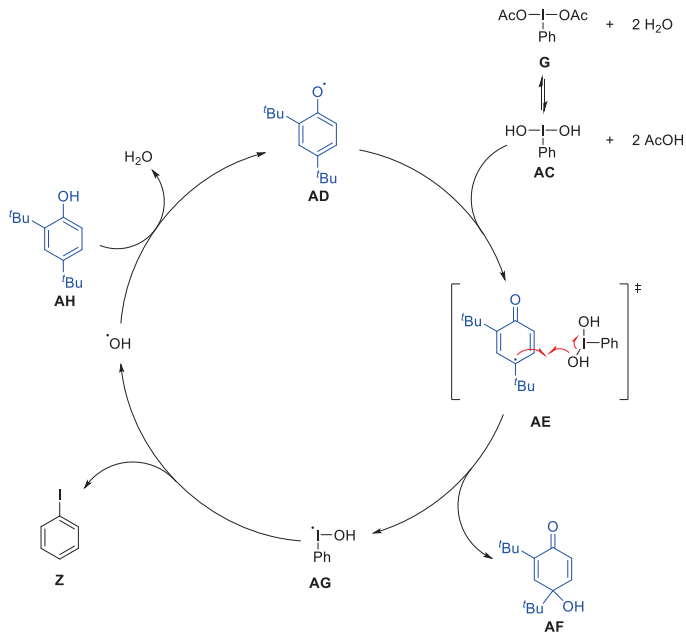
Schema 5: Mechanismus der Phenol-Dearomatisierung via Phenoxenium-Kation **YY**.^[66]

Allerdings finden *Frenette et al.* auch Hinweise darauf, dass sich das Phenoxenium-Ion **Y** über einen anderen Weg bildet. ESR-Experimente deuten darauf hin, dass zunächst ein SET vom PIDA- zum TMP-Molekül stattfindet, woraufhin dieses unter Verlust eines Protons zum Phenoxenium-Ion wird. Dieser Mechanismus ist bereits für *trans*-Anethol bekannt und kann somit ebenfalls für das TMP vorkommen. Ein weiterer Hinweis ist, dass sie das Dimer des TMP-O-Radikals ebenfalls spektroskopisch nachweisen können.^[66, 71]

Neben diesem in Teilen radikalischen Mechanismus wird ein komplett radikalischer Mechanismus der Reaktion in der Literatur diskutiert.^[70]

3.2.2 Radikalkettenreaktions-Mechanismus

Beruhend auf der Tatsache, dass der dissoziative Mechanismus nicht alle Charakteristika der Dearomatisierungsreaktion (Regio- und Enantioselektivität) hinreichend erklären kann, stellten *Kalek* und Mitarbeiter eigene Untersuchungen an und postulierten einen alternativen Mechanismus über eine Radikalkettenreaktion.^[70]



Schema 6: Radikal-Kettenmechanismus nach *Kalek*.^[70]

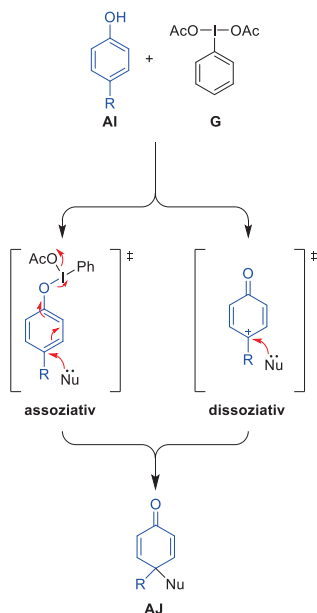
Sie gehen davon aus, dass zunächst in einem vorgelagerten Gleichgewicht PIDA **G** mit Wasser zum Dihydroxyphenyliodon **AC** reagiert. Mit diesem kann dann das Phenoxyl-Radikal **AD** als hauptsächlich vorherrschende Spezies im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt **AE** der Reaktion unter Übertragung eines Hydroxylradikals vom Iodon **AC** reagieren. *Kalek et al.* begründen diesen Schritt damit, dass für die Dearomatisierungsreaktion kein kinetischer Isotopeneffekt (KIE) beim Austausch von H durch D beobachtet werden kann. Diese Tatsache spricht gegen die anderen genannten Mechanismen (Kapitel 3.2.1, 3.2.3 & 3.2.4), da bei diesen der Angriff des Nucleophils simultan mit einer Deprotonierung durch ein Acetat-Ion einhergehen muss. Da hierbei eine H-O-Bindung gebrochen beziehungsweise gebildet werden müsste, wäre somit ein KIE beobachtbar. Der Gleichgewichts-Isotopeneffekt bei der Bildung von **AC** aus PIDA **G** wird als vernachlässigbar betrachtet.^[70, 72]

In diesem langsamsten Schritt der Reaktion wird neben dem dearomatisierten Produkt **AF** auch ein Iodoniumradikal **AG** gebildet, welches unter Verlust eines Hydroxylradikals zum Iodbenzol **Z** zerfällt. Die Existenz des leidlich stabilen Iodoniumradikals **AG** führen sie auf ein zweites Signal zurück, das sie aus dem ESR-Spektrum erhalten. Das freigesetzte Hydroxylradikal kann wiederum mit dem Phenol **AH** reagieren, um erneut das Radikal **AD** zu bilden.

Die beschriebenen Schritte bilden die Radikalkettenreaktion. Aussagen über Initiation oder Termination der Radikalkette können die Autoren auf Basis der von ihnen durchgeführten Versuche nicht treffen. Jedoch können sie mit Hilfe dieses Mechanismus alle Beobachtungen über die Dearomatisierung des Phenols **AH** mit PIDA **G** erklären. Die Regioselektivität der Addition des Nucleophils liegt darin begründet, dass die dominierende Resonanzstruktur des Radikals im Übergangszustand **AE** diese ist, in der das ungepaarte Elektron dort zu liegen kommt, wo es bestmöglich durch eine benachbarte Gruppe stabilisiert wird. Sterische Effekte sind hierbei zweitrangig. Die Stereoselektivität bei optisch aktiven Iodanen liegt im vorgelagerten Gleichgewicht begründet, in welchem das Nucleophil durch Reaktion mit der HVIV aktiviert wird. Jedoch sind die beschriebenen Annahmen lediglich auf die Dearomatisierungs-Hydroxylierungsreaktion von Phenolen anwendbar.^[70]

3.2.3 Assoziativer Mechanismus

Eine weitere Möglichkeit, wie die Reaktion zwischen HVIV und Phenolen ablaufen kann, bildet ein assoziativer Mechanismus ab.^[67] Hierbei folgt auf einen Ligandenaustausch am Iodatom durch das Phenol^[26, 73-74] ein Angriff des Nucleophils,^[75-80] mit dem die Oxidation des Phenols einhergeht. Dieser Prozess von nucleophilem Angriff und Oxidation verläuft, im Gegensatz zum dissoziativen Mechanismus, konzertiert. Mit diesem Ansatz lässt sich der stereochemische Ausgang der Reaktion besonders anschaulich erklären, da der Iodaromat mit seiner chiralen Untereinheit bis zum Angriff des Nucleophils am Substrat verbleibt.^[68]



Schema 7: Assoziativer vs. dissoziativer Mechanismus.^[67]

Zunächst wird in einer Ligandenaustauschreaktion an der HVIV (hier PIDA **G**) ein Acetatrest durch das entsprechende Phenol **AI** ausgetauscht. Durch die hohe Elektrophilie des hypervalenten Iodatoms wird der aromatische Ring für den Angriff des Nucleophils zugänglich. Im in Schema 7 gezeigten assoziativen Übergangszustand erfolgt der Angriff des Nucleophils konzertiert mit dem Austritt des Iodaromaten aus dem Komplex, der so das dearomatisierte Produkt **AJ** freisetzt. Der iodhaltige Teil des Moleküls wiederum bildet unter Verlust eines Acetat-Rests Iodbenzol.

3.2.4 Mechanismus der *Kita*-Lactonisierung

Ein besonderer Fall der Dearomatisierung von Phenolen ist die Dearomatisierung von Naphtholderivaten. Auch sie kann unter Einfluss von HVIV stattfinden. *Kita* und Mitarbeiter entwickelten 2008 diese Reaktion zum Benchmark für die Untersuchung von HVIV in der asymmetrischen Katalyse.^[67] Aufgrund des intramolekularen Charakters der Reaktion nahmen sie an, dass diese bevorzugt nach einem assoziativen Mechanismus abläuft und so ein optisch aktiver Katalysator auch optisch angereichertes Produkt liefern kann.^[23, 67] Mehr als zehn Jahre

später beschäftigten sich *Zheng et al.* mit dieser Reaktion und konnten in ihren Untersuchungen neue Erkenntnisse gewinnen.^[68] Mit computerchemischen Methoden berechneten sie verschiedenste Geometrien, Konformationen und Übergangszustände und konnten so zum in Schema 8 dargestellten Mechanismus gelangen. Zunächst stellten sie fest, dass ein Ligandenaustausch am Iodatom mit einer Energiebarriere von 18.8 kcal/mol grundsätzlich möglich ist. Dem darauffolgenden direkten *ipso*-Angriff der Carboxylfunktion am Aromaten steht jedoch eine Energiebarriere von 48.2 kcal/mol im Wege, was diesen sehr unwahrscheinlich macht. Selbst nach Übertragung eines Protons auf das Katalysatormolekül ist die Energiebarriere mit 28.9 kcal/mol immer noch zu hoch, um die Reaktion bei 0 °C ablaufen zu lassen.^[68] Experimentelle Befunde zeigten jedoch, dass diese Reaktion abläuft.^[23, 67] Wurde nun zusätzlich ein Essigsäuremolekül zur Verbrückung über Wasserstoffbrückenbindungen mit einbezogen, führte dies zu einer Minderung der Energiebarriere auf 21.0 kcal/mol, was wahrscheinlich auf einen Abbau von Spannungen im Molekül beziehungsweise im Übergangszustand **AP** zurückzuführen ist.^[68, 81-82] Ein dissoziativer Mechanismus konnte an dieser Stelle ausgeschlossen werden, da die Dissoziation zum Phenoxoniumion eine Mehrenergie von 5.2 kcal/mol erfordern würde. Dies könnte sich jedoch ändern, wenn am Naphthol stark elektronenschiebende Gruppen vorhanden sind. Ein geringer Abstand zwischen dem elektronenarmen Iodatom und dem Carbonylsauerstoff des Substrats legt die Vermutung nahe, dass dort nichtklassische Wechselwirkungen vorherrschen, welche die Struktur weiter stabilisieren.^[34, 83-85] Des Weiteren kann jedes Iodatom mit der Oxidationsstufe (+III) im Molekül die Spirolactonisierung je eines Moleküls an Naphthol katalysieren.^[67-68] Somit sind gegenüber dem von *Kita* und Mitarbeiter postulierten Mechanismus drei Kernaspekte verfeinert worden.

Zum einen ist die Wichtigkeit des Protonentransfers von der Carbonsäurefunktion des Naphthols auf das Iodan hervorzuheben. Zum anderen stellt sich heraus, dass die Wechselwirkungen zwischen den Iodatomen des Katalysatormoleküls und dem Carbonylsauerstoff der Carbonsäure einen stabilisierenden Einfluss auf mehrere Übergangszustände der Reaktion haben. Diese stabilisierenden Einflüsse von *O*- und *N*-funktionellen Gruppen auf das Iod(III)-Atom sind hinreichend bekannt.^[17] Des Weiteren betonten *Zheng et al.*, dass jedes der beiden Iodatome im Molekül je eine Transformation eines Substratmoleküls katalysieren kann, bevor der Katalysator regeneriert werden muss. Mithilfe dieses Modells ist auch die Stereoselektivität der Reaktion zu erklären. Dies soll anhand der folgenden Abbildung 6 noch einmal verdeutlicht werden. Der Übergangszustand, der zur (*R*)-Konfiguration im Produkt führt, ist gegenüber dem zur (*S*)-Konfiguration führenden

Übergangszustand um 3.4 kcal/mol begünstigt. Dies ist begründet durch die sterische Hinderung zwischen dem Katalysatorrückgrat und dem aromatischen System des Naphthols (siehe Abbildung 6). Das Einführen eines Substituenten in *ortho*-Position zum Iodatome führt vor allem im zweiten Teil der Reaktion, nachdem bereits ein Iodatome reagiert hat, zu einer Veränderung der sterischen Verhältnisse. Zum einen treten nun repulsive sterische Wechselwirkungen zwischen dem aromatischen System des Substrats und des Restes in *ortho*-Position auf, zum anderen bedingt der Rest eine Geometrieänderung, sodass sich die freien Elektronenpaare des bereits reduzierten Iodatoms und die des Sauerstoffatoms am aromatischen System des Substrats abstoßen. Diese beiden Faktoren begünstigen den Übergangszustand, der zur (*R*)-Konformation im Produkt führt gegenüber dem, der zur (*S*)-Konfiguration führt um 1.4 kcal/mol (ohne *ortho*-Substituent beträgt der Energieunterschied der beiden Übergangszustände 0.9 kcal/mol). Somit liegt der gesteigerte *ee*-Wert (72%*ee* ohne *ortho*-Substituent, 87%*ee* mit *ortho*-Substituent) in einer Verbesserung des zweiten Teils der Reaktion begründet. Einführung eines Substituenten in Position 8 des Substrats führt aufgrund von negativer sterischer Wechselwirkung zu einer drastischen Erniedrigung des Enantiomerenüberschusses auf 40%*ee* in einer Ausbeute von 20%.^[68]

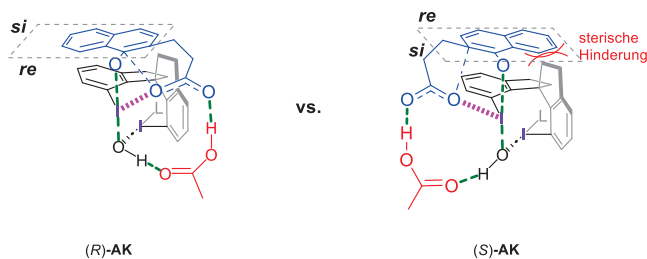
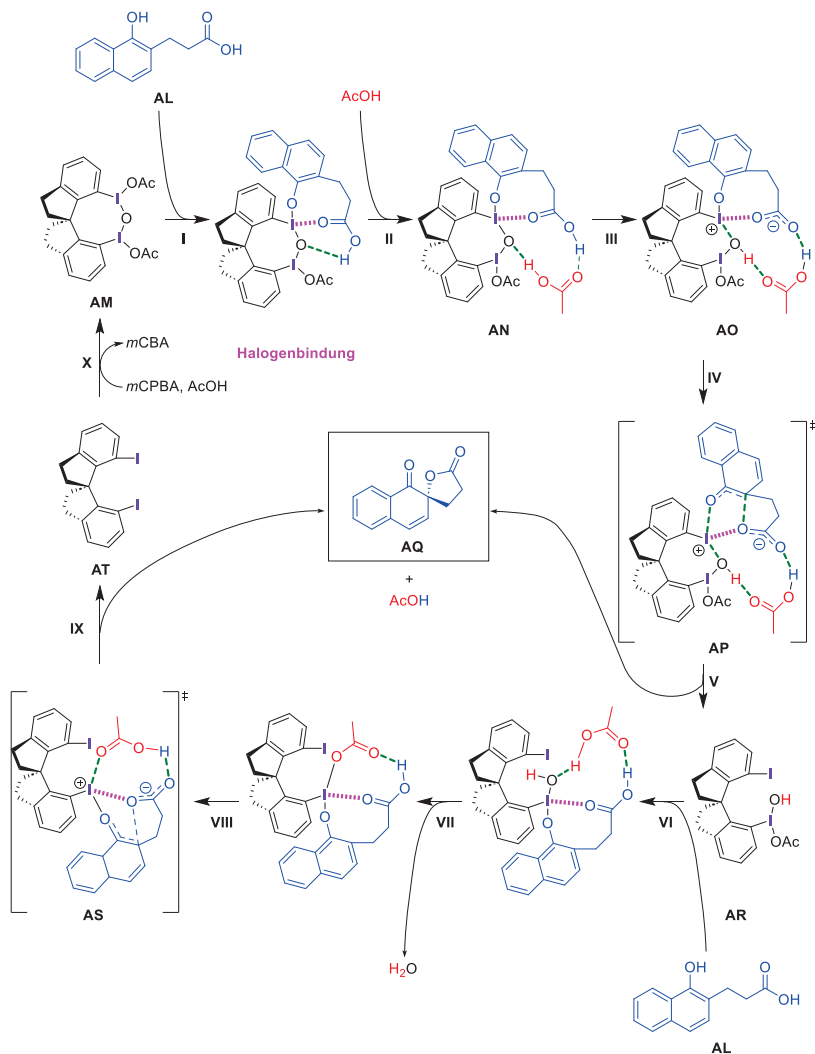


Abbildung 6: Gegenüberstellung der beiden Konformationen des Übergangszustandes (*R*)-AK vs. (*S*)-AK.

Abschließend soll anhand des Schemas 8 der Mechanismus der *Kita*-Spirolactonisierung des Naphtholderivats **AL** mit dem Katalysator **AM** noch einmal schrittweise erklärt werden.



Schema 8: Von Houk *et al.* postulierter Mechanismus der *Kita*-Spirolactonisierung mit dem μ -oxo-verbrückten Katalysator **AM**.^[68]

Zunächst findet ein Ligandenaustausch (**I**) an einem Iodatomb des Katalysators **AM** statt, indem das Naphtholderivat **AL** einen Acetatrest verdrängt. Anschließend tritt ein Essigsäuremolekül

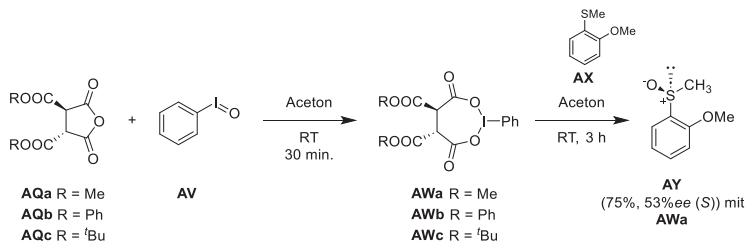
in den Komplex ein **(II)** und fungiert als Wasserstoffbrückenbindungsdonor, wodurch ein Spannungsabbau in **AN** stattfindet. Durch einen Protonentransfer über die Essigsäure von der Carbonsäurefunktion des Aromaten an das μ -verbrückende Sauerstoffatom des Katalysators **(III)** kann aus der Zwischenstufe **AO** in Schritt **IV** zum Übergangszustand **AP** das Carboxylat einen *ipso*-Angriff durchführen, wodurch das Spirolactonisierungsprodukt **AQ** und ein Molekül Essigsäure frei werden. Der Katalysator **AR** besitzt nun noch ein Iodatom in der Oxidationsstufe (+III), sodass dieses ein weiteres Substratmolekül dearomatisieren kann. Aufgrund des größeren *trans*-Einflusses des Hydroxyliganden gegenüber dem Acetatliganden wird der Acetatligand ausgetauscht **(VI)** und im nächsten Schritt **(VII)** Wasser abgespalten. Nach dem darauffolgenden Protonentransfer **(VIII)** wird aus dem Übergangszustand **AS** wiederum ein Produktmolekül **AQ**, sowie ein Molekül Essigsäure frei und das Iodaryl **AT** liegt in vollständig reduzierter Form vor. Aus diesem kann durch Oxidation **(X)** wiederum die katalytisch aktive oxidierte Form **AM** regeneriert werden.^[68]

3.3 Bekannte optisch aktive Iodankatalysatoren

Die chirale Information kann im Iodan auf zwei verschiedene Arten untergebracht werden. Zum einen können über Ligandenaustauschreaktionen chirale Liganden an das Iodatombunden werden, zum anderen kann die optische Information in das aromatische Rückgrat des Aryliodans integriert werden.^[17, 20]

3.3.1 Chirale Liganden

1986 berichteten *Imamoto et al.* von weinsäurebasierten HVIV, die sie durch die Reaktion von L-Weinsäurederivaten **AQa** – **AQc** mit Iodosobenzol **AV** erhalten konnten. Diese Verbindungen **AWa** – **AWc** setzten sie direkt weiter mit verschiedenen organischen Sulfiden (zum Beispiel **AX**) um, um die entsprechenden Sulfoxide (**AY**) zu erhalten. Dies gelang ihnen in sehr guter Ausbeute von bis zu 95%. Mit dem Katalysator **AWa** erhielten sie eine akzeptable optische Ausbeute von 53%.^[86]



Schema 9: Oxidation des Phenylsulfids **AX** mit den HVIV **AWa** – **AWc** zum Sulfoxid **AY**.^[86]

Koser und Mitarbeiter untersuchten 1991 die von *Imamoto* postulierte Struktur von **AWb** erneut und können diese korrigieren. Die HVIV liegt nicht wie von *Imamoto* angenommen als Siebenring vor, sondern als lineare Ketten unterschiedlich vieler Monomereinheiten. Dies rührt daher, dass die Siebenringstruktur vom präferierten Bindungswinkel L-I-L von 180° abweicht. Durch die sich daraus ergebende Ringspannung ist die offenkettige, lineare Form präferiert. *Koser* und Mitarbeiter konnten diese Struktur nach der Methode von *Imamoto* synthetisieren und die Struktur mittels ¹H-NMR-Spektrum belegen.^[87]

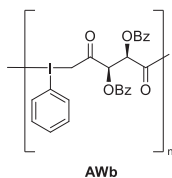
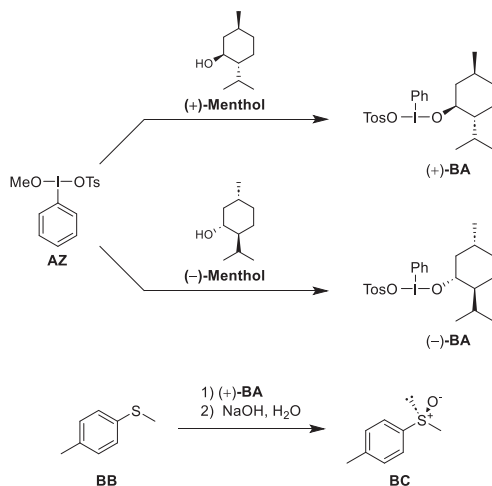


Abbildung 7: Von *Koser* und Mitarbeitern korrigierte Struktur der HIV **AWb** von *Imamoto et al.*^[87]

Auch *Koser* und *Varvoglis* bedienten sich am *chiral pool* und synthetisierten chirale HIV auf Basis von Terpenen.^[88-89]

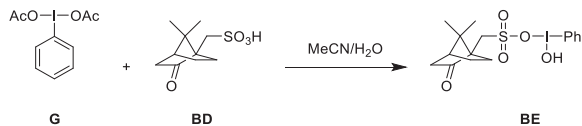
1990 berichteten *Koser* und Mitarbeiter, dass durch einen Ligandenaustauschreaktion an [Methoxy(tosyloxy)iod]benzol **AZ** mit entweder (+)-Menthol oder (-)-Menthol der Methoxyligand durch einen homochiralen Liganden ausgetauscht werden kann. So konnten sie die beiden enantiomeren Formen (+)-**BA** und (-)-**BA** erhalten. Diese bringen sie mit dem *p*-Tolylmethylsulfid **BB** zur Reaktion und konnten nach Hydrolyse des gebildeten Sulfoniumsalzes das entsprechende Sulfoxid **BC** in guter Ausbeute von 88% und in exzellenter optischer Reinheit von 99% (*S*)-Konfiguration erhalten.^[88]



Schema 10: Chirale Iodane (+)-**BA** und (-)-**BA** basierend auf (+)-Menthol und (-)-Menthol, sowie deren Einsatz bei der Oxidation des Sulfids **BB** zum Sulfoxid **BC**.^[88]

Varvoglis et al. wählten 1990 einen ähnlichen Ansatz und verwendeten ein Campherderivat als chiralen Liganden am Iodat. Indem sie Camphersulfonsäure **BD** und PIDA **G** zur Reaktion

brachten, erhielten sie unter Austausch der Acetatliganden das Iodan **BE** in guter Ausbeute von 80%. Sie verwenden dieses zur α -Sulfonylierung verschiedener Carbonylverbindungen.^[89]



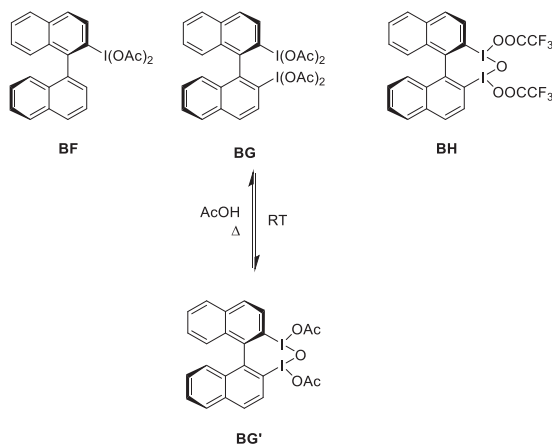
Schema 11: Synthese des Camphersulfonsäure-basierten Iodans **BE** nach *Vargvoglis et al.*^[89]

Einige Jahre später verwendeten *Chen* und Mitarbeiter eben dieses Iodan **BE** und untersuchten seine Eigenschaften in der asymmetrischen Oxidation von organischen Sulfiden zu Sulfoxiden. Dies gelang ihnen in sehr guten Ausbeuten von bis zu 92%, jedoch mit nur schlechten Enantiomerenüberschüssen von maximal 14%*ee*.^[90] Interessant ist, dass weder *Chen*, noch *Koser* von Überoxidation des Sulfids zum Sulfon berichten, was für die gute Eignung dieser Art von Reagenzien zur Oxidation von Sulfiden zu Sulfoxiden spricht.^[90-91]

3.3.2 Chirales aromatisches Rückgrat

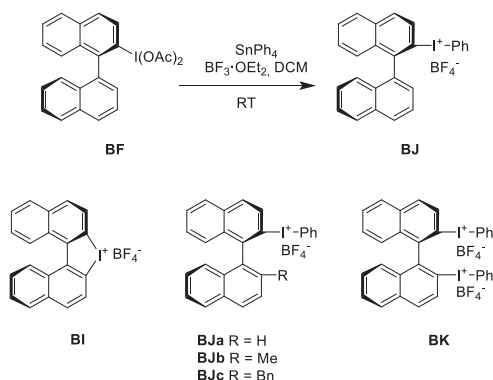
Eine Möglichkeit, die optische Information in das aromatische Rückgrat zu integrieren, ist die Verwendung eines Binaphthyl-Gerüsts mit axialer Chiralität.

Ochiai et al. entwickelten die HVIV **BF** – **BH** mit axial chiraalem Binaphthyl-Rückgrat. Sie stellten fest, dass sich das Molekül mit zwei oxidierten Iod(III)-Zentren bei Raumtemperatur in Chloroform langsam in das μ -*oxo*-verbrückte Molekül **BG'** umwandelt. Diese Umwandlung ist reversibel und kann durch Reaktion mit warmer Essigsäure umgekehrt werden.^[92]



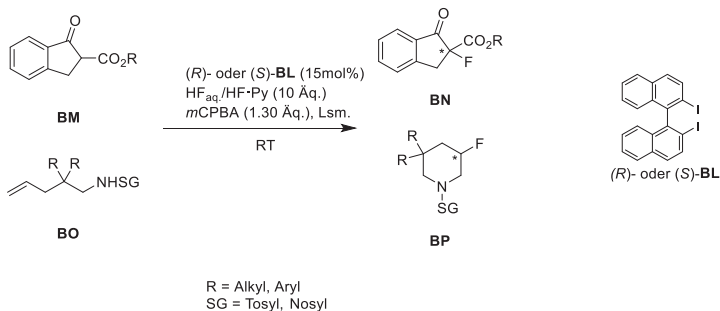
Schema 12: Von *Ochiai et al.* entwickelte HVIV mit axialer Chiralität.^[92]

Ausgehend von diesen HVIV konnten sie durch die Reaktion mit Tetraphenylzinn und Bortrifluorid-Diethylether-Addukt die Iodoniumsalze **BI** – **BK** erhalten. Mit diesen führten sie eine asymmetrische Phenylierungsreaktion an einem β -Ketoester durch. Obwohl sie die phenylierten Produkte in nur mäßiger Ausbeute und mäßigem Enantiomerenüberschuss erhalten konnten, gilt diese Arbeit als wichtiger Zwischenschritt für die weitere Forschung.^[17, 93]



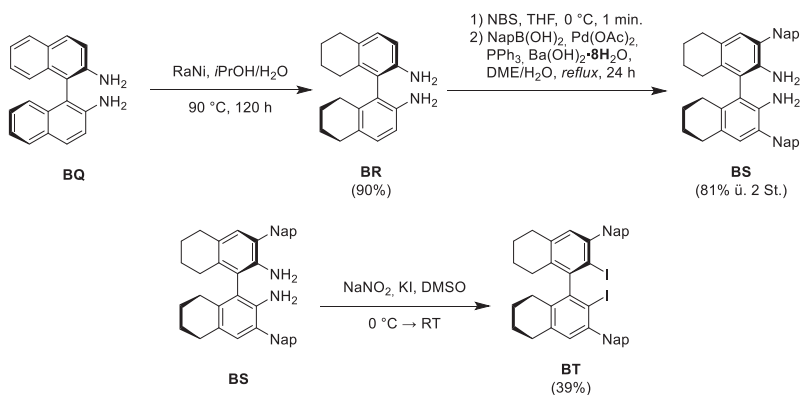
Schema 13: Synthese der Iodoniumsalze **BI** – **BK**.^[93]

Unter Verwendung des kommerziell verfügbaren optisch reinen Diiodids **BL** können *Kita* und Mitarbeiter zeigen, dass HVIV auch Fluorierungs- und intramolekulare Aminofluorierungsreaktionen katalysieren können. Durch den Einsatz von katalytischen Mengen an **BL**, *m*CPBA als Cooxidans und HF in Pyridin als Fluoridquelle gelingt es ihnen unter den gleichen Bedingungen sowohl β -Diketoverbindungen wie **BM** zu **BN** zu fluorieren, als auch ω -Aminoalkene wie **BO** intramolekulare Aminofluorierungsreaktionen zum Piperinderivat **BP** zu unterwerfen. Abhängig vom Substrat konnten sie die entsprechenden Produkte in guter Ausbeute von bis zu 71% und guter Stereoselektivität von bis zu 70%*ee* erhalten. Als aktives Fluorierungsagens identifizierten sie eine ArIF_2 -Spezies, die mit HF unter Wasserabspaltung aus der Iodoniumverbindung generiert wird.^[94]



Schema 14: Iodankatalysierte Fluorierungsreaktionen von *Kita* und Mitarbeitern.^[94]

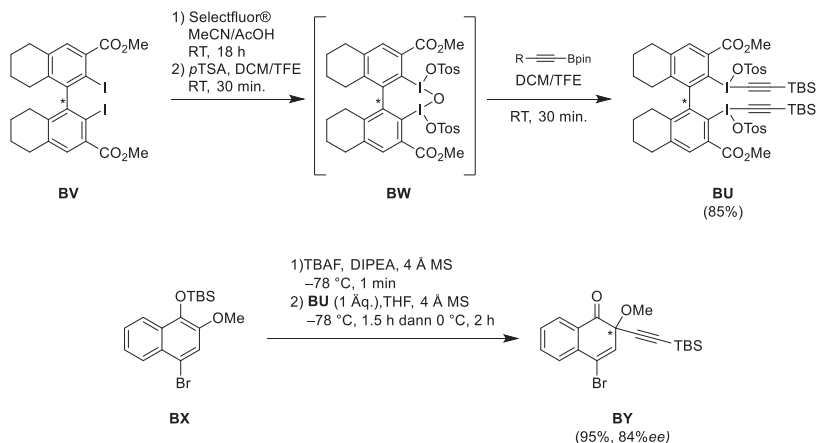
Masson et al. bedienten sich ebenfalls am axial chiralen Binaphthyl-Gerüst und entwickelten dieses weiter. Ausgehend vom optisch reinen Binaphthyl-Diamin (BINAM) **BQ** reduzierten sie dieses zunächst teilweise mit *Raney*-Nickel, um das H₈-BINAM **BR** zu erhalten. Anschließende Bromierung mit NBS lieferte das zu den Aminogruppen *ortho* liegende Bromid, welches sie im darauffolgenden Schritt in einer *Suzuki-Miyaura*-Kupplung zu **BS** umsetzen konnten. Aus diesem konnte nach einer Diazotierungs-Iodierungs-Sequenz das Diiodid **BT** erhalten werden. Nach dieser Methode stellten sie verschiedene Systeme mit unterschiedlichen Arylsubstituenten dar und wenden sie in der *Kita*-Spirolactonisierung an. Von diesen lieferte das Molekül **BT** die besten Ergebnisse in Bezug auf Ausbeute (63%) und Enantiomerenüberschuss (36%*ee*).^[95]



Schema 15: Synthese des vom Binaphthyl abgeleiteten Diiodids **BT** nach *Masson et al.*^[95]

Pouységu und *Quideau* verwendeten ein ähnliches Strukturmotiv wie *Masson*, allerdings trägt die von Ihnen entwickelte Struktur **BU** Esterfunktionen in *ortho*-Position zum Iodatom.^[96] Sie

entwickelten die Arbeiten von *Waser*^[97-98] und *Marouka*^[99] weiter, die bereits früher Alkinylierungsreaktionen mit chiraletm Phasentransferkatalysator und HVIV durchführten. Unter Verwendung von Molekülen der Art **BU** sollte die Stereoinformation über das Iodan übertragen werden.^[96] Ausgehend vom optisch reinen Diiodid **BV** wurde zunächst durch Oxidation mit Selectfluor das μ -*oxo*-verbrückte Diacetat erhalten, welches ohne weitere Aufreinigung einem Ligandenaustausch mit *para*-Toluolsulfonsäure zum Ditosylat **BW** unterzogen wurde. Im letzten Schritt wurden die Alkinylreste über ihre entsprechenden Boronate eingeführt und Alkinylierungsreagenzien der Art **BU** erhalten. Diese mussten äquimolar eingesetzt werden.^[96]

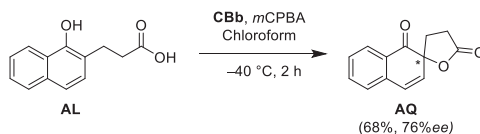
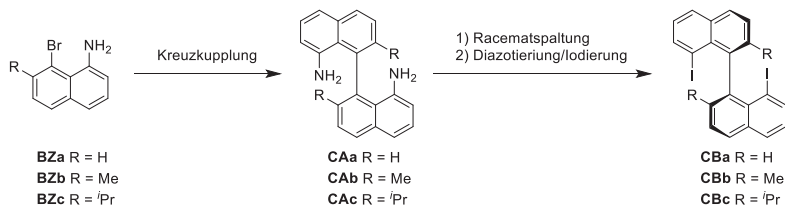


Schema 16: Synthese des Alkinylierungsreagenz **BU** und Anwendung in der asymmetrischen Alkinylierung des Naphtholderivats **BX** zu **BY**.^[96]

Neben der Alkinylierung von β -Ketoestern untersuchten sie auch die Alkinylierung von Naphtholen unter Dearomatisierung. Sie konnten das Derivat **BY** in nahezu quantitativer Ausbeute und mit einem guten Enantiomerenüberschuss von 84%*ee* erhalten (vgl. Schema 16).^[96]

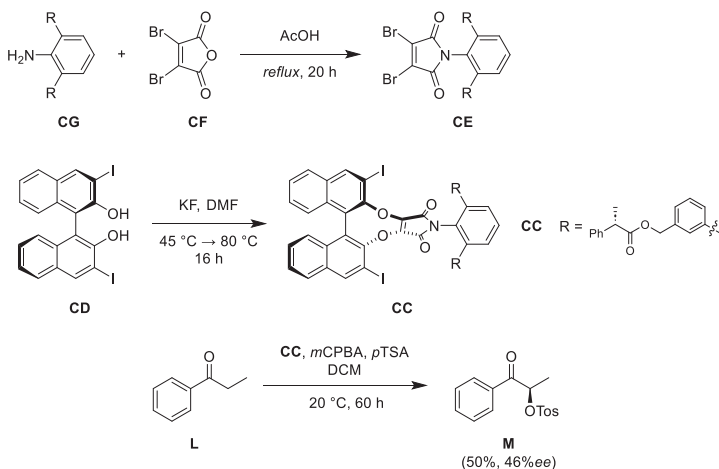
2017 publizierten *Kita* und Mitarbeiter einen neuartigen Katalysator, der ebenfalls auf einer Binaphthyl-Struktur basiert. Über eine Nickel-katalysierte Kreuzkupplung der Naphthalinderivate **BZ** zu den Binaphthylen **CA** mit anschließender Racematspaltung konnten sie nach einer Diazotierungs-Iodierungs-Sequenz die Diiod-Binaphthyle der Struktur **CB** in guten Ausbeuten erhalten. Anwendung von **CBb** in der *Kita*-Spirolactonisierung lieferte das Spirolacton **AQ** in guter Ausbeute von 68%, sowie in guter optischer Ausbeute von 76%*ee*.

Durch äquimolaren Einsatz des Iodaryls konnten sie bei ähnlichem Enantiomerenüberschuss die Ausbeute auf 91% steigern.^[100]



Schema 17: Binaphthyl-basierte Katalysatoren **CBa** – **CBc** von *Kita* und Mitarbeitern und ihre Anwendung in einer Spirolactonisierung.^[100]

Einhorn, *Berthiol* und Mitarbeiter entwickelten, basierend auf dem bekannten axial-chiralen BINOL-System eine neuartige Familie von Verbindungen der Art **CC**, indem sie die das Diiod-BINOL **CD** mit Dibrommaleimiden der Art **CE** kondensieren. Selbige konnten aus der Reaktion von Dibrommaleinsäureanhydrid **CF** mit dem entsprechend substituierten Anilin **CG** erhalten werden. Den sterischen Anspruch der Umgebung der Iodatome konnten *Einhorn* und Mitarbeiter über die Reste am Aromaten des Imidstickstoff-Atoms variieren. Diese Katalysatoren setzten sie in der asymmetrischen α -Tosylierung von Propiophenon ein und können einen maximalen Enantiomerenüberschuss von 46%*ee* erhalten. Aus ihren Untersuchungen ging hervor, dass sich der sterische Anspruch der *ortho*-Substituenten des Aromaten am Imidstickstoff auf das stereochemische Ergebnis der Reaktion auswirkt. Die Konfiguration des Restes hatte jedoch keinen Einfluss auf die Konfiguration des Produktes.^[101-102]

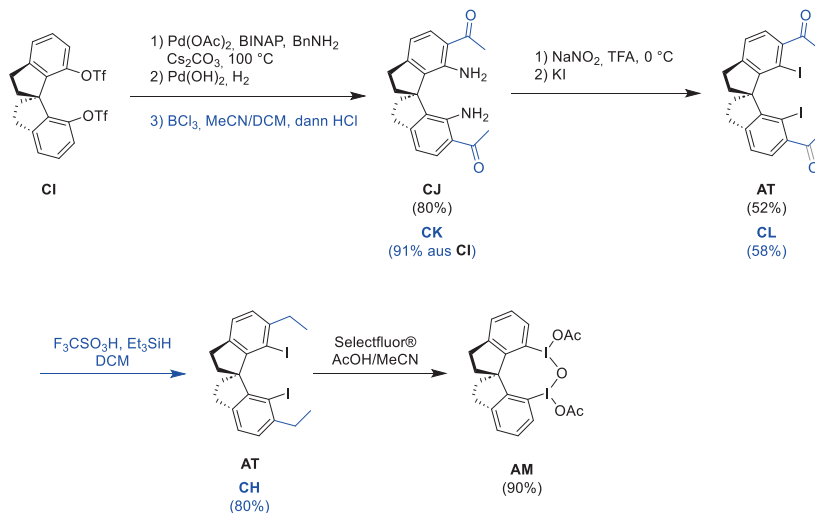


Schema 18: Synthese der Katalysatoren des Strukturmotivs CC und ihre Anwendung in der α -Tosylierung von Propiophenon **L** zu **M**.^[101-102]

Weitere Versuche mit Katalysatoren alternativer Strukturen, die keine Maleimid-Struktureinheit besitzen, lieferten schlechtere Ausbeuten und *ee*-Werte, sodass sie davon ausgehen konnten, dass diese Untereinheit essenziell für die Selektivität des Katalysators ist.^[101-102]

Neben den bereits beschriebenen Binaphthyl-Gerüsten finden sich in der Literatur auch Katalysatorsysteme mit anderen Strukturmotiven als Katalysatorrückgrat. Ein prominentes Beispiel hierfür sind die von Kita und Mitarbeitern entwickelten Spirobindan-verknüpften Katalysatoren **AT** und **CH**.

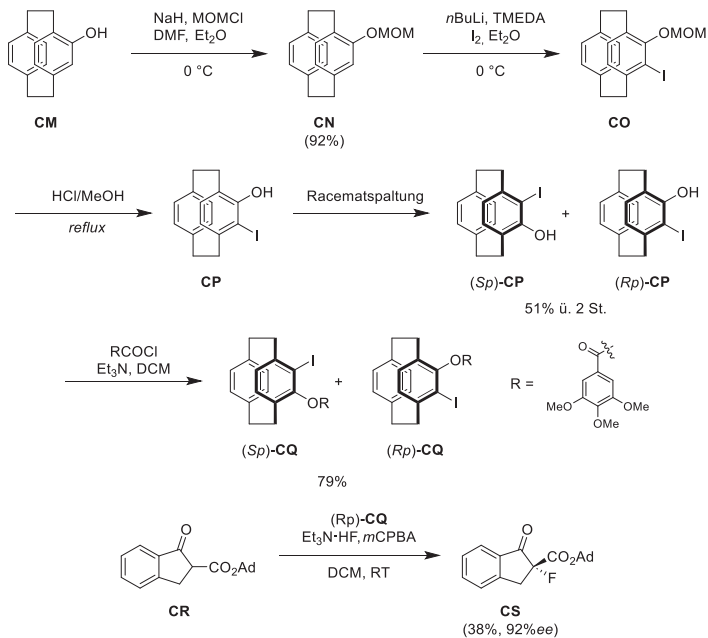
Ausgehend vom optisch reinen Ditriflat **CI** konnten sie dieses zunächst zu **CJ** aminieren, um es im darauffolgenden Schritt zu diazotieren und zu iodieren. Oxidation des Diiodids **AT** mit Selectfluor® liefert die μ -*oxo*-verbrückte HVIV **AM** in sehr guter Ausbeute. Mit dieser Verbindung konnten sie in der etablierten Spirolactonisierungsreaktion Ausbeuten von bis zu 88% mit einem Enantiomerenüberschuss von bis zu 86%*ee* erhalten.^[67]


 Schema 19: Synthese der spiroverknüpften Iodaryle **AT** und **CH**.^[23, 67]

Weitere Untersuchungen derselben Arbeitsgruppe führten später zu der Erkenntnis, dass sich Alkylsubstituenten in *ortho*-Position zum Iodatome positiv auf die Selektivität auswirken. So führten sie über eine Acylierung am Diamin **CJ** eine Acylgruppe ein und erhielten **CK**. Die Acylgruppen konnten sie nach erfolgter Iodierung zu **CL** zum Ethylrest reduzieren. Den so erhaltenen Katalysatorprecursor **CH** setzten sie wiederum in der Spirolactonisierung ein und konnten die Ausbeute auf bis zu 96% steigern. Damit einher ging eine Verbesserung des Enantiomerenüberschusses auf bis zu 92%*ee*.^[23, 67]

Eine weitere Möglichkeit, ein chirales Katalysatorrückgrat zu generieren besteht darin, ein planar chirales Paracyclophangerüst zu verwenden. Durch Methoxymethylschützung des racemischen Alkohols **CM** konnten Zheng und Mitarbeiter das geschützte Derivat **CN** in sehr guter Ausbeute erhalten, welches sie anschließend zum Iodid **CO** umsetzen konnten. Dieses wiederum konnten sie mit HCl in Methanol zum Alkohol **CP** entschützen, den sie nach Racematspaltung optisch rein in guter Ausbeute über zwei Stufen erhielten. Veresterung der

Alkoholfunktion mit dreifach methylierter Gallussäure lieferte den Katalysatorprecursor **CQ** in einer Ausbeute von 79%.^[103]

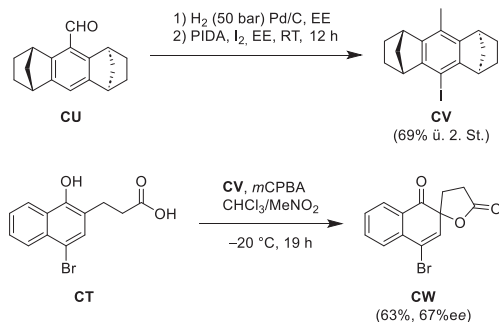


Schema 20: Synthese des planar-chiralen Iodids **CQ** und seine Anwendung in der asymmetrischen Fluorierung des β -Ketoesters **CR** zum α -Fluorid **CS**.^[103]

Diesen setzten sie in der asymmetrischen Fluorierung von β -Ketoestern des Typs **CR** ein und konnten **CS** in mäßiger Ausbeute von maximal 46% erhalten, jedoch in hoher optischer Reinheit von bis zu 92%*ee*.^[103]

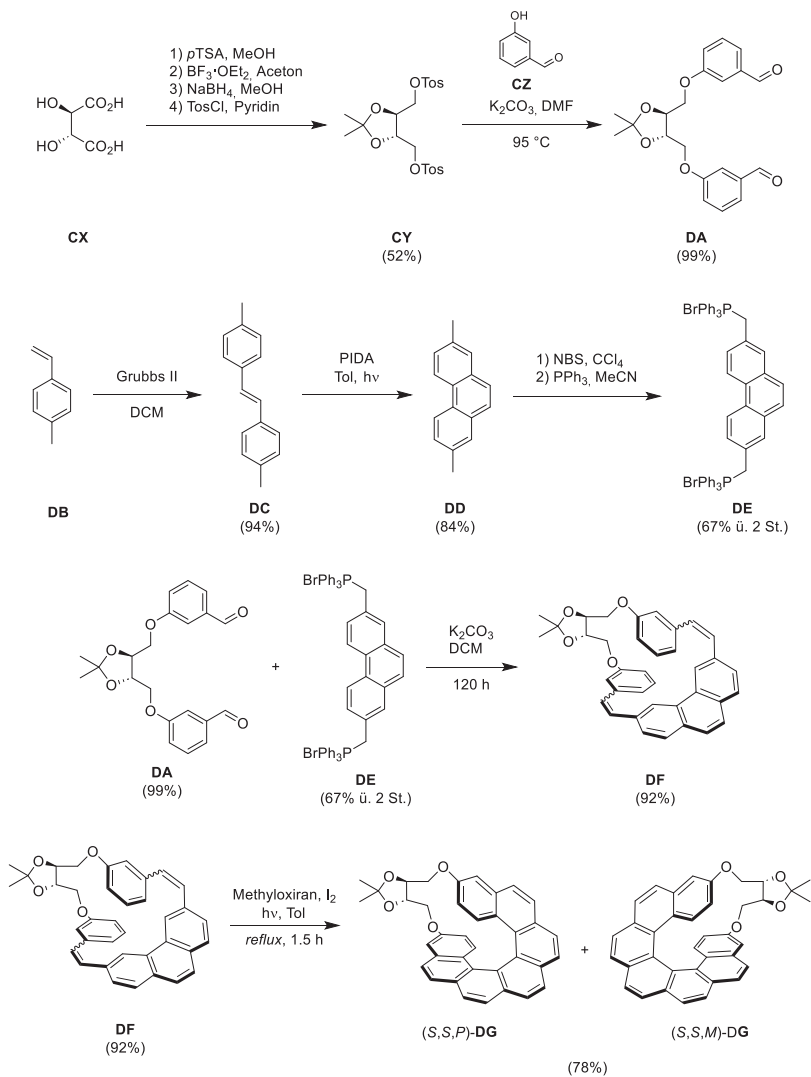
Ibrahim und Mitarbeiter konnten basierend auf einer *anti*-Dimethanoanthracen-Grundstruktur einen Katalysator-Precursor entwickeln, dessen Chiralität ausschließlich auf einem heteroatomfreien Kohlenwasserstoffgerüst beruht und diesen in der Spirolactonisierung des Naphtholderivats **CT** untersuchen. Ausgehend vom Aldehyd **CU** erhielten sie nach katalytischer Hydrierung und Iodierung des Aromaten das Iodid **CV** in einer Ausbeute von 69% über zwei Stufen. Der Einsatz von **CV** in der Spirolactonisierungsreaktion des Naphtholderivats

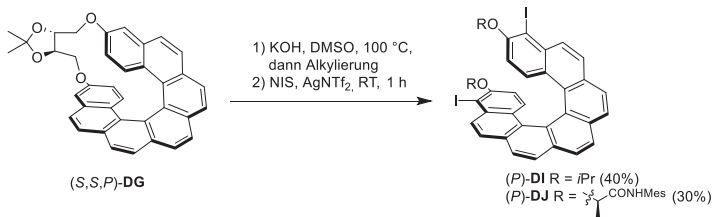
CT zum Spirolacton CW liefert dieses in einer Ausbeute von 63% mit einem Enantiomerenüberschuss von 67%*ee*.^[104]



Schema 21: Synthese des aromatischen Iodids CV und Anwendung in der Kita-Spirolactonisierung.^[104]

Die letzte unerwähnte Art der Chiralität ist die helicale Chiralität. *Peixoto, Quideau* und Mitarbeiter konnten 2019 einen Iodankatalysator mit diesem Chiralitätselement synthetisieren. Als Katalysatorrückgrat wählten sie hierfür ein [7]Helicen. Zur Synthese dieses Grundgerüsts gingen sie in zwei Abschnitten vor. Ausgehend von L-Weinsäure CX setzten sie diese zunächst in vier Schritten zum geschützten Bistosylat CY um. Die Tosylate wurden im darauffolgenden Schritt unter $\text{S}_{\text{N}}2$ -Bedingungen mit dem Aldehyd CZ substituiert, um den Bisaldehyd DA in nahezu quantitativer Ausbeute zu erhalten. Als zweiten Baustein synthetisierten sie ein doppeltes *Wittig*-Reagenz auf Basis eines Phenanthrengrundkörpers. Hierfür verknüpften sie zunächst zwei Moleküle *p*-Methylstyrol DB zum 4,4'-Dimethylstilben DC. Dieses konnte unter photochemischen Bedingungen zum Phenanthren DD cyclisiert werden. Anschließende Bromierung unter *Wohl-Ziegler*-Bedingungen lieferte das Dibromid, das mit Triphenylphosphan zum entsprechenden *Wittig*-Reagenz DE umgesetzt werden konnte. Dieses geht mit dem Bisaldehyd DA eine *Wittig*-Reaktion zum Bisalken DF ein. Anschließende Photocyclisierung lieferte die beiden enantiomeren Helicene (*S,S,P*)-DG und (*S,S,M*)-DG zu gleichen Anteilen in einer Ausbeute von 78%. Die Öffnung des Dimethyldioxolanrings zu den Derivaten (*S,S,P*)-DH und (*S,S,M*)-DH verlief in nahezu quantitativer Ausbeute. Mit KOH in wasserfreiem, entgastem DMSO konnten bei 100 °C die beiden phenolischen Hydroxyfunktionen als Phenolate freigesetzt und *in situ* zum entsprechenden Methylether in moderaten Ausbeuten umgesetzt werden. Iodierung mit NIS und Silbertriflimid lieferte die Iodide (*M*)-DI und (*P*)-DJ in sehr guten Ausbeuten von 95% und 85%.^[105]


 Schema 22: Synthese der Helicenderivate (*P*)-DI und (*P*)-DJ (Teil I).^[105]



Schema 23: Synthese der Helicenderivate (*P*)-DI und (*P*)-DJ (Teil II).^[105]

In der *Kita*-Lactonisierung lieferte (*P*)-DI lediglich mäßige Ausbeuten von maximal 28% bei einem Verhältnis der Enantiomere von nahezu 1:1. Durch Ersetzen der Etherreste durch ein (*R*)-Milchsäureamid zum Molekül (*P*)-DJ, konnte die Ausbeute auf 90% und der Enantiomerenüberschuss auf 56%*ee* gesteigert werden. Ausgehend vom Phenol wurde der Lactatrest über eine *Mitsunobu*-Reaktion mit (*R*)-Milchsäuremethylester eingeführt und anschließend zum Mesylamid umgesetzt.^[105]

3.3.3 Chirale Reste am Aromaten

Ein weiterer Weg, die chirale Information an das aromatische Rückgrat zu knüpfen, ist das Einführen chiraler Reste in *ortho*-Position zum Iodat. Basierend auf dem immergleichen Strukturmotiv wurden in der Vergangenheit viele verschiedene Strukturen entwickelt und in einer Vielzahl an Reaktionen getestet. Zunächst soll hier deshalb das allgemeine Strukturmotiv erläutert werden, bevor anhand einer Auswahl an literaturbekannten Strukturen verschiedene Reaktivitäten näher dargelegt werden sollen.

Das grundlegende Design der Aryliodan-Katalysatoren folgt in den meisten Fällen einer Art Baukastensystem, das *Ishihara* und Mitarbeiter 2010 publizierten. Ausgehend vom Iodaromat im Zentrum des Moleküls lässt sich die Struktur in zwei weitere Bausteine einteilen (siehe Abbildung 15). Neben der Iodaryl-Einheit **I** schließt sich ein chiraler Linker **II** an. Dieser kann sich, je nach Struktur des Aromaten, auf einer oder auf beiden Seiten des Aromaten befinden, was sich auf die Gesamtsymmetrie des Moleküls auswirkt. Wird als aromatischer Grundkörper beispielsweise ein Resorcin-Derivat verwendet, kann so ein *C*₂-symmetrischer Katalysator erhalten werden, während ausgehend von einem Phenol-Derivat die *C*₁-Symmetrie erreicht wird. An den chiralen Linker schließt sich ein untergeordneter Substituent **III** an. Veränderung an den Bausteinen II und III birgt die Möglichkeit, die sekundären Wechselwirkungen zwischen *O*- und *N*-funktionellen Gruppen und dem hypervalenten Iodat zu beeinflussen. Durch Variation dieser drei Bausteine können die Eigenschaften des Katalysatormoleküls gezielt

verändert werden, was durch den baukastenartigen Aufbau den Syntheseaufwand gering hält.

[106]

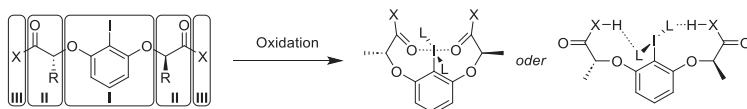


Abbildung 8: Modularer Aufbau von HVIV und Wechselwirkungen der der Abschnitte **II** und **III** mit dem hypervalenten Iodatome oder seinen Liganden ($X = OR, NR_2$; $R = H, \text{Alkyl}, \text{Aryl}$).^[106]

Nach diesem Prinzip ist eine Vielzahl der bekannten HVIV aufgebaut. Von diesen lassen sich viele unter gemeinsamen Strukturmotiven zusammenfassen.

Ein solches ist die Milchsäure, da sie kommerziell optisch rein verfügbar ist. Die Knüpfung an den aromatischen Kern erfolgt über die phenolische Hydroxyfunktion in einer *Mitsunobu*-Reaktion. Im Anschluss kann die Säurefunktion beliebig derivatisiert werden. Wie die Abbildung 15 zeigt, ist hierüber die Gestaltung der Umgebung des Iodatoms gut möglich und die Varianten vielfältig. So kann die Carboxylgruppe in einen Ester oder ein Amid überführt und so die elektronischen Gegebenheiten variiert, und durch die Reste an *O*- oder *N*-Atom der sterische Anspruch fein justiert werden.^[106]

Iodaryle auf Basis von Milchsäureamiden

Eine Auswahl an literaturbekannten milchsäurebasierten Aryliodanen ist in den Abbildungen 9 und 10 dargestellt.

Nach dem oben genannten Vorgehen synthetisierten *Ishihara* und Mitarbeiter eine erste kleine Bibliothek an chiralen Iodarenen als Precursoren für die entsprechenden HVIV. Durch Variation der Reste am Amidstickstoff konnten sie verschiedene Iodaryle erhalten, von denen **DKa** mit 92%*ee* die beste Stereinduktion in der *Kita*-Lactonisierung liefert.^[106] Durch Substitution des zweiten Amidprotons durch eine Methylgruppe erhielten *Legault* und Mitarbeiter die Katalysatorvorstufe **DKb**. Mit dieser konnten sie in der α -Tosylierung des Acetylgeschützten Enoethers des Propiophenons einen guten Enantiomerenüberschuss von 89%*ee* in sehr guter Ausbeute von 94% erhalten.^[107] Auch *Moran* und Mitarbeiter bedienen sich am von *Ishihara* etablierten Grundgerüst.^[106] Ihnen gelang mit der Synthese von **DKc** und **DKe** die Darstellung von zwei neuen Katalysatorvorstufen, mit denen sie die Cyclisierung von Alkenamiden zu Oxazolinen katalysieren konnten. Hierbei lieferte **DKc** einen besseren, wenn

auch moderaten *ee*-Wert von 64%*ee* gegenüber **DKe** mit 50%*ee*. **DKe** übertraf mit einer nahezu quantitativen Ausbeute **DKc**, das mit 86% jedoch ebenfalls eine gute Ausbeute lieferte.^[108] *Xiong* und *Coiffard* zeigten 2016, dass sich das Iodaryl **DKd** in seiner oxidierten Form zur α -Oxidation von β -Ketoestern eignet. Nach Optimierung der Reaktionsbedingungen konnten sie α -sulfonylierte β -Ketoester in moderater Ausbeute von bis zu 38% und *ee*-Werten von bis zu 69%*ee* erhalten.^[109] Mit dem gleichen Katalysatorgerüst und anderen Resten am Amid konnten *Legault* und Mitarbeiter mit dem Iodaryl **DKf** ein α -Chlorstyrolderivat zum α -Chlorbutyrophenon umsetzen. Dies gelang ihnen in mäßiger Ausbeute von 53% und moderater Stereoinduktion von 27%*ee*.^[110] Das Iodaryl **DKi** mit dem sterisch anspruchsvollen Arylrest setzten *Muñiz* und Mitarbeiter zur *para*-Hydroxylierung von Phenolen ein, wodurch sie die entsprechenden *p*-Chinole in bis zu 50%*ee* erhalten konnten.^[111] Den gleichen Katalysator verwendeten sie auch in der Diacetylierung von Styrol, wobei sie einen maximalen *ee*-Wert von 86%*ee* erhalten konnten.^[112] Mit dem Ziel dieses Ergebnis zu verbessern, führten sie sterisch noch anspruchsvollere Adamantylreste ein (**DKg**). Mit einem *ee*-Wert von 80%*ee* konnten sie das Ergebnis des Iodaryls **DKi** allerdings nicht übertreffen.^[59] 2017 untersuchten *Ishihara* und Mitarbeiter die enantioselektive Synthese von maskierten *ortho*- und *para*-Benzochinonen. Diese stellten sie über eine oxidative Dearomatisierungs-Lactonisierungs-Reaktion aus entsprechend substituierten *ortho*- oder *para*-Hydrochinonen dar. Die besten Ergebnisse erhielten sie mit den sterisch außerordentlich anspruchsvollen Resten am Iodaryl **DKh** mit einem Enantiomerenüberschuss von 89%*ee* in einer Ausbeute von 87%.^[113] Mit dem Milchsäure-Prolinyl-Amid **DLa** gelang der Arbeitsgruppe um *Gong* die oxidative Kreuzkupplung von Malonsäure(bisaryl)amiden zu Spirooxindolen in hoher optischer Reinheit von bis zu 90%*ee*.^[114] *Du* und Mitarbeiter erweiterten dies Arbeit später und konnten unter geringfügiger Veränderung am Katalysatorprecursor mit dem Molekül **DLb** Spirofuraxindole aus Monoarylamiden der 3-Ketoglutarensäure in guter Ausbeute von bis zu 77% und hoher optischer Reinheit bis zu 91%*ee* gewinnen.^[115] Zuletzt sei hier noch das Iodaryl **DM** erwähnt, mit dem es *Hashimoto*, *Marouka* und Mitarbeitern gelang, die mit **DKi** erhaltenen Resultate in der *para*-Hydroxylierung von Phenolen von *Muñiz* und Mitarbeitern.^[111] zu verbessern. Mit dem *C₁*-symmetrischen Milchsäureamid **DM** konnten sie die entsprechenden Chinole in bis zu 73%iger Ausbeute und mit hoher optischer Reinheit von bis zu 84%*ee* erhalten.^[116]

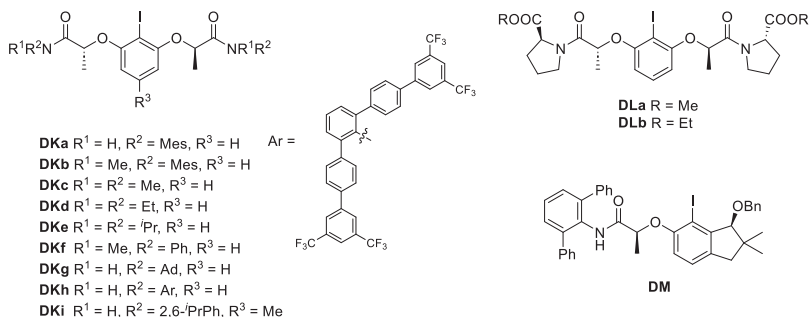


Abbildung 9: Iodaryle basierend auf L-Milchsäureamiden.

Iodaryle auf Basis von Milchsäureestern

Neben den bereits beschriebenen Milchsäureamiden, können auch Milchsäureester als stereogenes Element für diese Art von Katalysatoren verwendet werden. *Jacobsen* und Mitarbeiter verwendeten den Benzylester **DNa** 2016 als Katalysatorvorstufe für die asymmetrische Fluorolactonisierung von *ortho*-Carboxymethylstyrolderivaten zu fluorierten Isochromanonon in sehr guten Ausbeuten von bis zu 86%, Enantiomerenüberschüssen von bis zu 96%*ee* und exzellenter Regioselektivität.^[117] Eine weitere Reaktion, die durch diese Art von Verbindungen katalysiert werden kann ist die Kontraktion von 1,2-Dihydronaphthalinen zu Indanen. Mit der Ringkontraktion geht eine Oxidation zum Carbonyl einher, das in methanolischer Lösung als Dimethylacetal erhalten wird. An der α -Position des Carbonyls befindet sich das neu gebildete Asymmetriezentrum. *Silva Jr.* und Mitarbeiter konnten diese Reaktion unter Katalyse der oxidierten Form von **DNb** durchführen. Zur Kontrolle der Stereoselektivität ist die Zugabe eines chiralen Liganden, wie zum Beispiel (+)-CSA notwendig. Die entsprechenden Indane konnten sie in guter Ausbeute von bis zu 75% und moderatem *ee*-Wert von maximal 78%*ee* erhalten.^[118] *Rueping* und Mitarbeiter konnten die in Schema 19 beschriebene Fluorierungsreaktion noch selektiver als *Kita* und Mitarbeiter gestalten,^[94] indem sie die Resorcinderivate **DNc** und **DNd** verwendeten. In den besten Fällen erhielten sie fluorierte Ketoester in guten Ausbeuten von bis zu 68% und in hoher optischer Reinheit von bis zu 91%.^[119] *Wirth* und Mitarbeitern gelang es, die Oxidation des Iodatoms zur hypervalenten Spezies elektrochemisch durchzuführen, indem sie die Cyclisierungsreaktion in einer ungeteilten Zelle mit Platinelektroden und Tetrabutylammoniumtetrafluorborat als Reaktionsmedium durchführten. Für die intramolekulare Reaktion mit **DNe** als Katalysatorvorstufe erhielten sie gute Ausbeuten von bis zu 87% mit moderatem *ee*-Wert von bis zu 71%*ee*.^[120] Es waren auch *Wirth* und Mitarbeiter, die zeigten, dass Diraylalkene unter

HVIV-Katalyse und Umlagerung zu α -Arylphenonen reagieren können. Hierbei ist die Zugabe von p TSA·H₂O zwingend notwendig, da hierdurch zunächst eine Aktivierung des Katalysators durch Ligandenaustausch erfolgen kann. Ohne diese Zugabe wird kein Umsatz beobachtet. So konnten sie mit **DNf** bereits sehr gute Ausbeuten bis 90% und gute *ee*-Werte bis 91%*ee* erreichen.^[121] Durch Einführen einer elektronenziehenden Trifluormethylgruppe in *para*-Position zum Iodat am Aromaten (**DNg**) konnten sie den Enantiomerenüberschuss auf 97%*ee* steigern, jedoch unter Verminderung der Ausbeute auf 59%.^[122]

Durch die asymmetrische Oxylationisierung von *ortho*-Carboxymethylstyrolerivaten mit der Katalysatorvorstufe **DOa** konnten *Fujita et al.* die entsprechenden Lactone in guter Ausbeute von 84% und sehr hoher optischer Reinheit von bis zu 97%*ee* erhalten.^[123] Den Precursor **DOB** setzten sie in der asymmetrischen Tetrahydrofuranlyerung von γ,δ -ungesättigten Estern zu den entsprechenden Tetrahydrofuranerivaten ein und konnten diese in moderaten Ausbeuten und Enantiomerenüberschüssen von bis zu 59% und 64%*ee* erhalten.^[124] Mit dem Molekül **DOc** gelang ihnen die intramolekulare oxidative Arylierung von geschützten 6-Phenylhex-3-enolen zu tricyclischen Systemen in guten Ausbeuten von bis zu 88% und hohen Enantiomerenüberschüssen bis 93%*ee*. Kurz darauf erweiterten sie diese Methodik auf die Acetate der entsprechenden Alkohole und konnten diese mit dem L-Menthylactat **DOd** in Ausbeuten bis 59% mit Selektivitäten bis 89%*ee* durch Öffnung des Tetrahydrofuranrings zu den Diesterderivaten umsetzen.^[125]

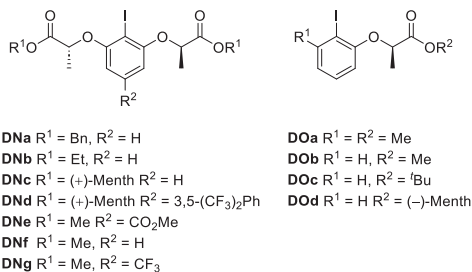


Abbildung 10: Iodaryle basierend auf L-Milchsäureestern.

Iodaryle auf Basis von anderen chiralen Carbonsäuren

Neben der Verwendung von Milchsäure als Strukturmotiv im chiralen Linker können auch Derivate der Milchsäure verwendet werden. Formal handelt es sich hierbei um eine Verlängerung des Methylrests zu längeren Resten.

Von dieser Herangehensweise machten *Jacobsen* und Mitarbeiter Gebrauch und gehen von der Katalysatorvorstufe **DP** aus, die eine Benzyl- anstelle einer Methylgruppe trägt. Sie setzen **DP** mit *m*CPBA und HF um um *in situ* das Iod(III)difluorid zu generieren, mit dem sie enantioselektiv Alkene difluorieren konnten. Dies gelang ihnen in exzellenten Ausbeuten von bis zu 81% und Enantiomerenüberschüssen von bis zu 98%*ee*.^[61]

Fujita und Mitarbeiter fanden heraus, dass sich für die *Prévost*- und *Woodward*-Reaktionen die Verlängerung des Restes positiv auf die Selektivität auswirkt. In der Difunktionalisierung von Alkenen konnten sie mit dem sterisch anspruchsvolleren *iso*-Propylrest der Katalysatorvorstufe **DQ** den *ee*-Wert um fast 10%*ee* gegenüber dem Katalysator mit Methylgruppe steigern.^[126]

Harned und Mitarbeiter konnten ausgehend vom Iodtetralondimethylacetal über eine Umacetalisierung mit Dimethyltartrat und anschließender Amidierung das Molekül **DR** erhalten. Sie erhielten ein neuartiges Strukturmotiv, das sich nicht mehr an dem von *Ishihara* und Mitarbeiter^[106] orientierte. Mit dieser Vorstufe nahmen sie sich der *para*-Hydroxylierung von Phenolen an und erhielten die *para*-Chinole in guten Ausbeuten von bis zu 79% aber mäßigen *ee*-Werten von maximal 60%*ee*.^[127]

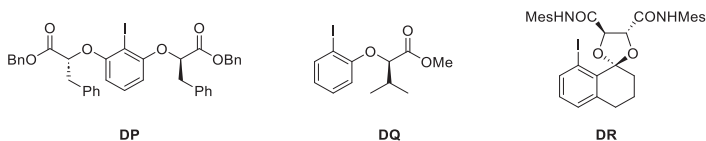


Abbildung 11: Iodaryle basierend auf anderen chiralen Carbonsäuren.

Iodaryle basierend auf chiralen Aminoalkoholen

Eine ähnliche Struktur wie nach dem Baukastensystem von *Ishihara* und Mitarbeitern^[106] kann erhalten werden, indem Phenole oder Arylcarbonsäuren mit chiralen Aminoalkoholen verknüpft werden. *Moran* und Mitarbeiter verwendeten für ihre Untersuchungen Norephedrin und Pseudoephedrin. Aus diesen optisch reinen Ausgangsstoffen konnten sie die Moleküle **DS** und **DT** erhalten, die sie in der α -Tosylierung von Propiophenon testeten. Allerdings konnten sie das tosylierte Produkt **M** in mäßigen Ausbeuten von 67% lediglich einen Enantiomerenüberschuss von 18%*ee* erhalten.^[46] Der von *Ishihara* und Mitarbeitern dargestellte Präcursor **DUa** lieferte in der *ortho*-Lactonisierung von Phenolen, ähnlich der *Kita*-Spirolactonisierung, exzellente Ausbeuten und Enantiomerenüberschüsse. Die dearomatisierten Lactone konnten in sehr guten Ausbeuten von bis zu 90% und hoher optischer Reinheit bis 98%*ee* erhalten werden. Im gleichen Zug konnten *Ishihara* und Mitarbeiter die

postulierten Wechselwirkungen zwischen Amidresten und Liganden über die Röntgenkristallstrukturanalyse belegen.^[128]

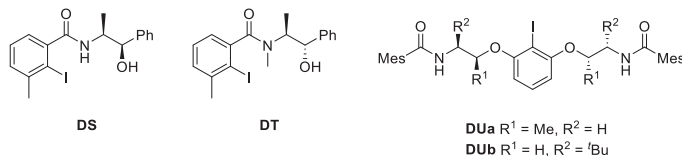


Abbildung 12: Iodaryle basierend auf chiralen Aminoalkoholen.

Iodaryle mit heterocyclischen Strukturmotiven

Legault und Mitarbeiter orientierten sich an den in der Übergangsmetallkatalyse bekannten PHOX-Liganden^[129] und verbinden den chiralen Liganden mit dem katalytisch aktiven Iodaryl über einen Oxazolinring. Zunächst synthetisierten sie die Struktur **DV** und testeten sie in der α -Tosylierung von Propiophenon. Hierbei konnten sie eine gute Ausbeute von 83% und einen Enantiomerenüberschuss von maximal 49%*ee* erhalten. Mit der Absicht, die Selektivität des Katalysators durch Erhöhung des sterischen Anspruchs der Reste am Oxazolin zu erhöhen, synthetisierten sie die Iodaryle **DW** – **DY**, konnten aber das Ergebnis von **DV** nicht übertreffen.^[45, 47, 130]

Nachtsheim, Pericàs und Mitarbeiter konnten mit dem Triazol-basierten Iodaryl **DZ** in der von *Kita* etablierten Spiroacetonisierungreaktion Ausbeuten von bis zu 77% mit einem maximalen Enantiomerenüberschuss von 72%*ee* erhalten.^[131]

Wirth und Mitarbeiter banden einen 2-Pyridylrest über eine Methylenbrücke an den Iodaromaten und gelangten so zum Iodaryl **EA**. Mit diesem konnten sie die intramolekulare Diaminierung von homoallylischen Guanidinen und Diaminosulfonen zu den entsprechenden Pyrrolizinderivaten in guten Ausbeuten von bis 72% und Enantiomerenüberschüssen bis 86%*ee* durchführen.^[63]

Durch Veresterung eines Tetralolderivats mit Picolinsäure erhielten *Wirth* und Mitarbeiter die Struktur **EB**, wobei der Pyridinstickstoff zur Koordination am hypervalenten Iod und somit zur Stabilisation des Katalysators dienen sollte. Die α -Tosylierung des Propiophenons konnten sie in mäßiger Ausbeute von 59% mit lediglich 8%*ee* durchführen.^[132]

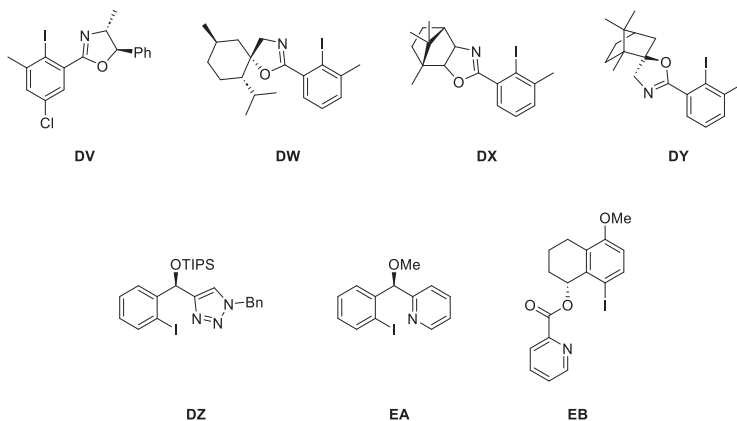


Abbildung 13: Iodaryle mit heterocyclischen Strukturmotiven.

Iodaryle auf Basis von Kohlenhydraten

2019 berichten *Ziegler* und Mitarbeiter von der Verwendung von Kohlenhydrat-Bausteinen als stereogene Elemente am Iodaromaten. Diese konnten sie einfach über eine *Mitsunobu*-Reaktion des an Position 6 ungeschützten Monosaccharids mit dem iodierten Resorcin **EO** erhalten. Diese setzten sie in der *Kita*-Spirolactonisierung ein, um deren Performance zu testen. Durch den Vergleich mehrerer funktioneller Gruppen **ECa** – **ECd** konnten sie zeigen, dass sterisch anspruchsvolle Etherschutzgruppen am besten geeignet sind. Das Iodaryl **ECd** lieferte mit einer Ausbeute von 67% und einem Enantiomerenüberschuss von 56%*ee* das beste Ergebnis aus der Testreihe. Weitere Untersuchungen ergaben, dass sowohl die C_2 -symmetrischen, benzylverbrückten Derivate **ED** – **EG**, als auch die C_1 -symmetrischen Moleküle **EH** und **EI** keine Verbesserung der Selektivität bringen konnten. Somit wurde auch die Art der Verbrückung von benzylisch zu phenylisch variiert. Der Vergleich der Konfigurationen der Monosaccharide (*gluco*, *manno*, *galacto*) **EJ** – **EL** zeigte, dass die Stereoinduktion maßgeblich von der Position 4 abhängt. Durch Änderung der Konfiguration der Position 4 (*gluco* → *galacto*) sank der *ee*-Wert merklich und es wurde ein nahezu racemisches Produktgemisch erhalten. Daraus schloss sie, dass das Einführen von Resten mit hohem sterischem Anspruch an Position 4 zuträglich für die Selektivität sein kann. Die *gluco*-konfigurierten Moleküle **EMa** – **EMc** mit sterisch anspruchsvollen Resten an Position 4 lieferten durchweg verbesserte Ergebnisse in Bezug auf die Selektivität (bestes Ergebnis **EMc** 74% Ausbeute, 72%*ee*). In einem letzten Optimierungsschritt versahen sie die Hydroxyfunktionen an den Positionen 2, 3 und 4 mit Naphthylmethylgruppen und erhielten so durch Kupplung des

Monosaccharidderivats **EN** mit dem Resorcin **EO** das Molekül **EP**, das mit einem *ee*-Wert von 76%*ee* und einer Ausbeute von 75% die besten Ergebnisse lieferte.^[133-135]

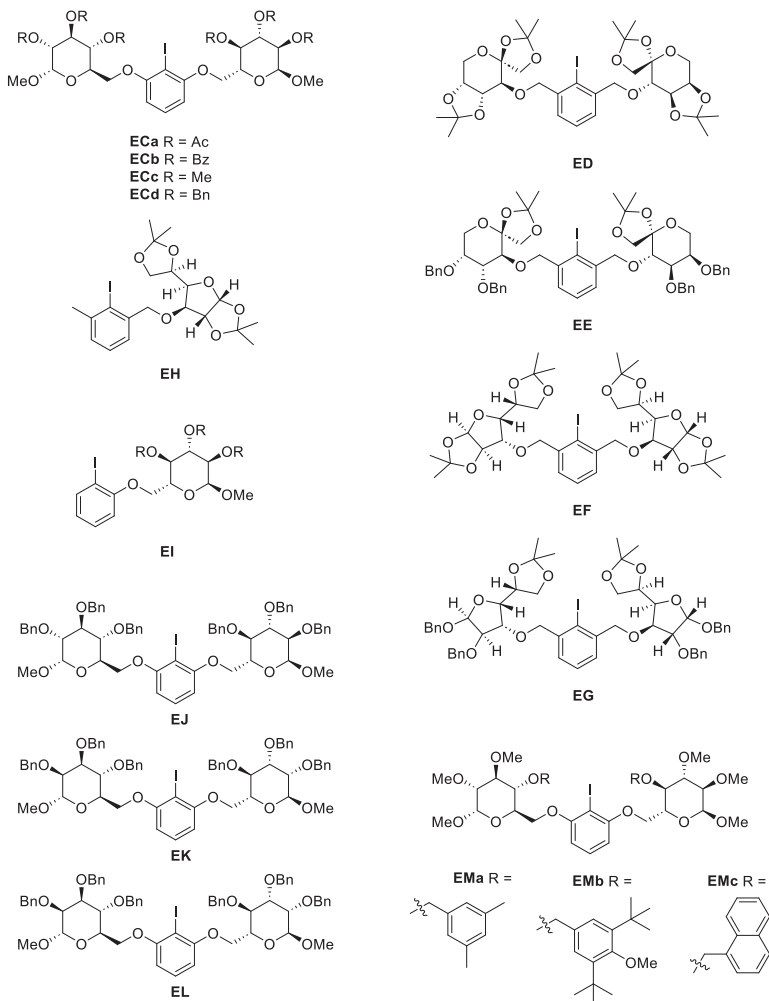
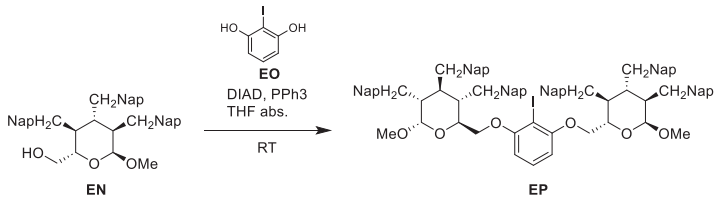
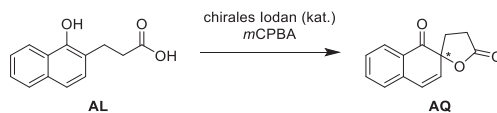


Abbildung 14: Iodaryle auf Basis von Kohlenhydraten.^[133-134]

Abbildung 15: Iodaryl **EP**.^[133]

4 Ergebnisse und Diskussion

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, neuartige kohlenhydratbasierte Iodankatalysatoren zu synthetisieren und diese in der asymmetrischen Katalyse zu testen. Als Testreaktion wurde die von *Kita* und Mitarbeiter etablierte Spirolactonisierungsreaktion der 3-(1-Hydroxy-2-naphthyl)-propansäure **AL** zum Spirolacton **AQ** verwendet.^[67]



Schema 24: *Kita*-Spirolactonisierung.

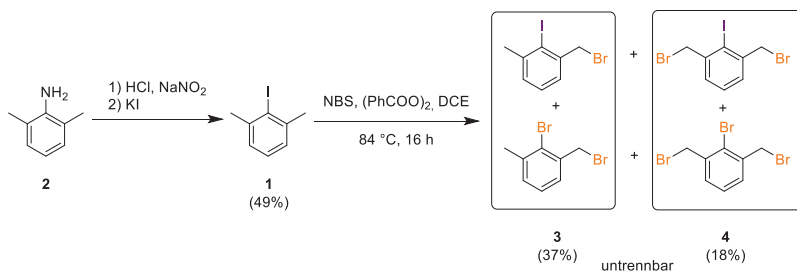
Im Folgenden werden die verschiedenen Strukturvarianten der Katalysatoren, sowie deren Synthese beschrieben.

4.1 Knüpfung des Aromaten an das Kohlenhydrat über eine benzyliche

Bindung

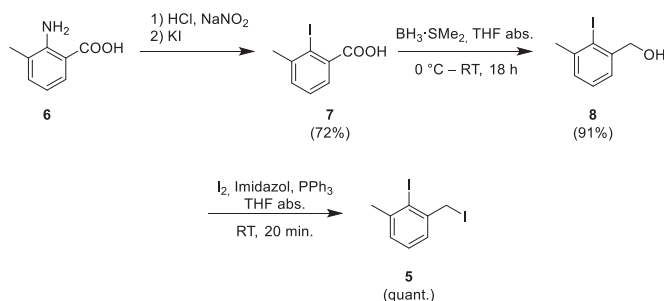
Um den Einfluss der jeweiligen Position am Kohlenhydrat-Gerüst auf die Selektivität des Katalysators zu bestimmen, soll der Iodaromat an den Positionen 2, 3, 4, und 6 der Monosaccharide D-Glucose, D-Galactose und D-Mannose eingeführt werden. Dieses Strukturmotiv kann über eine benzyliche Etherbindung des Aromaten an die Hydroxyfunktion des Kohlenhydrats realisiert werden.

In der Literatur ist bekannt, dass die Selektivität der Aryliodan-Katalysatoren zunimmt, wenn weitere Reste in *ortho*-Position zum Iodatome vorhanden sind.^[23, 123] Aus diesem Grund wird hier eine Methylgruppe als einfacher Alkylrest gewählt. Somit wird zunächst der entsprechende Iodaromat **1** ausgehend von 2,6-Dimethylanilin **2** synthetisiert. Die Diazotierungs-Iodierungs-Sequenz mit HCl, Natriumnitrit und Kaliumiodid liefert das 2-Iod-*m*-xylol in mäßiger Ausbeute von 49%. Durch anschließende Bromierung mit NBS und Dibenzoylperoxid in DCE unter Rückfluss wird sowohl das monobromierte Derivat **3**, als auch das zweifach bromierte Xylol **4** erhalten. Neben mäßiger Ausbeute zeigt sich, dass während der Bromierung auch ein Iod-Brom-Austausch am Aromaten stattfindet, sodass ein Gemisch aus Aryliodid und -bromid erhalten wird, welches chromatographisch nicht trennbar ist.



Schema 25: Synthese der benzylichen Bromide **3** und **4**.

Um dieses Problem zu umgehen wird an benzylicher Position iodiert statt zu bromieren. Ausgehend von **1** bleiben mehrere Versuche das Iod an benzylicher Position einzuführen ohne Erfolg, sodass das Benzylidiod **5** über einen alternativen Syntheseweg hergestellt wird, der in Schema 26 aufgezeigt wird.



Schema 26: Synthese des benzylichen Iodids **5**.

Ausgehend von 3-Methylantranilsäure **6** wird unter klassischen Bedingungen^[136] diazotiert und iodiert. Dies liefert die Iodbenzoesäure **7** in guter Ausbeute. Durch anschließende Reduktion der Carbonsäure wird der Benzylalkohol **8** in sehr guter Ausbeute von 91% erhalten. Dieser wird in einer *Appel*-Reaktion in quantitativer Ausbeute zu **5** umgesetzt. Die benzylichen Halogenide des *m*-Xylols wirken auf die Schleimhäute stark reizend und sind deshalb mit äußerster Vorsicht zu behandeln.

Der Aromat **5** bildet den katalytisch aktiven Baustein des Katalysatormoleküls und wird im nächsten Schritt an verschiedene Kohlenhydratreste gebunden.

Als Kohlenhydratreste wurden die drei Monosaccharide D-Glucose (Glc), D-Galactose (Gal) und D-Mannose (Man) gewählt. Diese sind gut zugängliche Ausgangsstoffe und bilden über die Epimerie an den Positionen 2 (Glc/Man) und 4 (Glc/Gal) eine gute Grundlage für Aussagen

über die sterische Beschaffenheit des Katalysatormoleküls, sowie die sterischen Bedürfnisse für einen möglichst stereoselektiven Ablauf der Testreaktion. Um die Konformation am anomeren Zentrum frühzeitig festzulegen, wird von den entsprechenden α -Methylpyranosiden ausgegangen.

Da der Iodaromat **5** und die Benzyl-Schutzgruppe das Benzyl-Strukturmotiv gemeinsam haben werden Benzylreste als Schutzgruppen gewählt. Die Synthese der an der jeweiligen Stelle ungeschützten Monosaccharide erfolgt analog der Literatur.^[137] In einem letzten Syntheseschritt wird der Iodaromat unter klassischen Benzylierungsbedingungen mit Natriumhydrid in absolutem DMF eingeführt. Die hieraus hervorgehenden Kohlenhydrat-Aryliodane werden in mäßigen bis sehr guten Ausbeuten erhalten und sind in der folgenden Abbildung 16 dargestellt.

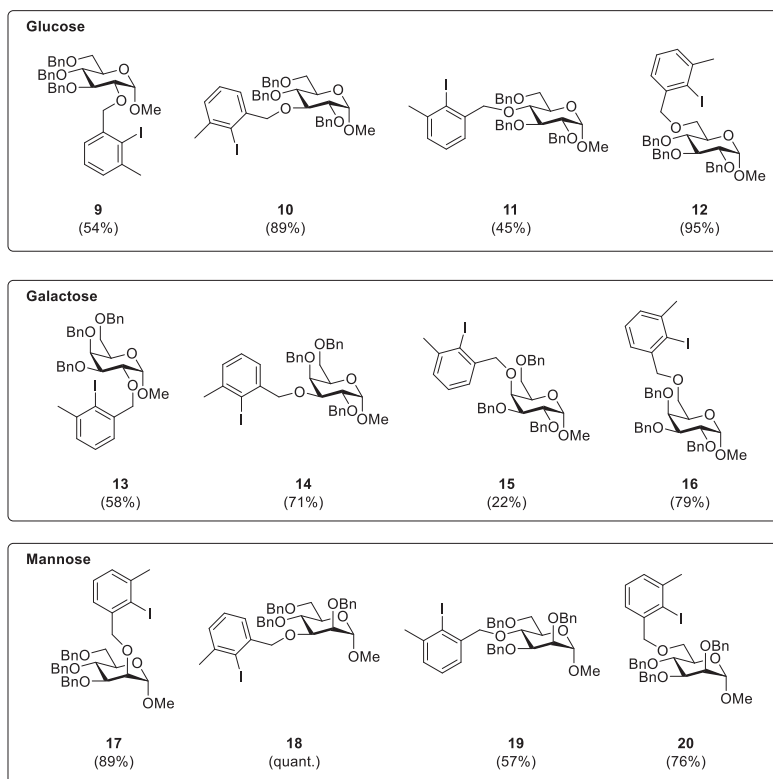
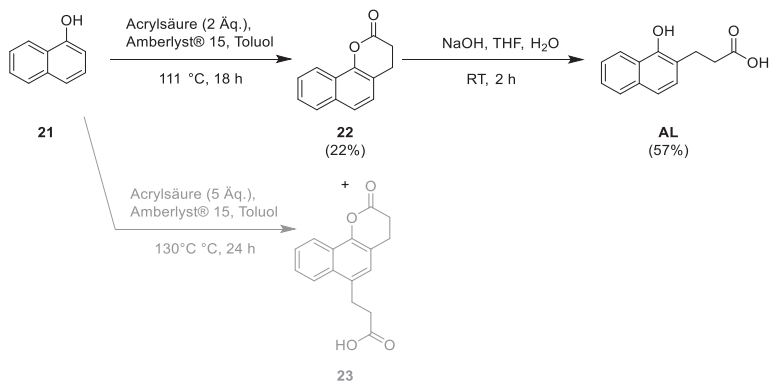


Abbildung 16: Benzylverkürfte Katalysatoren basierend auf den Monosacchariden Glucose **9 – 12**, Galactose **13 – 16** und Mannose **17 – 20**.

Zur Untersuchung der katalytischen Aktivität der Verbindungen **9** – **20** wird das von *Kita* und Mitarbeitern etablierte System zur oxidativen Spirodearomatisierung herangezogen. Das Substrat **AL** kann nach literaturbekannten Methoden in zwei Schritten aus 1-Naphthol **21** erhalten werden.^[105] Hierfür wird das Naphthol **21** zunächst in einer *Friedel-Crafts*-artigen Reaktion mit Acrylsäure umgesetzt, um das Lacton **22** zu erhalten. Dabei ist zu beachten, dass die Reaktionstemperatur 110 °C – 115 °C nicht übersteigt und nur ein geringer Überschuss an Acrylsäure verwendet wird, da sonst das doppelt alkylierte Naphthol **23** als Hauptprodukt entsteht, wodurch die ohnehin mäßige Ausbeute von 22% weiter gemindert wird. Anschließende Hydrolyse des Lactons **22** liefert die naphthylierte Propionsäure **AL** in guter Ausbeute, die als Testsystem für die Katalyse verwendet wird.



Schema 27: Synthese des Testsystems **AL** für die *Kita*-Spirolactonisierung.

4.1.1 Katalyseversuche

In dieser Arbeit werden alle Katalysen unter identischen Bedingungen durchgeführt. Die Vorgehensweise ist dem experimentellen Teil dieser Arbeit in Abschnitt 6.3 zu entnehmen. Die Bedingungen für die HPLC-Analysen sind in der Geräte- und Materialübersicht unter Abschnitt 6.1 angegeben. Die daraus erhaltenen Chromatogramme werden ausgewertet und die entsprechenden Signale integriert. Aus diesen Integralen ergibt sich der Enantiomerenüberschuss in Prozent.

Die Ergebnisse der Versuche aus Abschnitt 4.1 sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Ergebnisse der Katalyseversuche mit den Molekülen **9** – **20**.

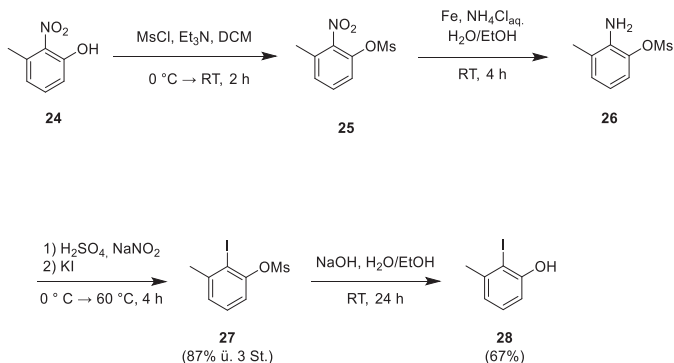
Nr.	Molekül	Ausbeute	ee-Wert
1	9	14%	7%
2	10	8%	11%
3	11	4%	40%
4	12	6%	11%
5	13	8%	9%
6	14	5%	6%
7	15	23%	16%
8	16	9%	5%
9	17	14%	5%
10	18	8%	1%
11	19	23%	16%
12	20	23%	4%

An den durchweg schlechten Ausbeuten und *ee*-Werten lässt sich erkennen, dass die Grundstruktur der Katalysatoren nicht effektiv ist. Einerseits scheinen die Moleküle konformationell nicht rigide genug, um eine einheitliche Stereoinformation übertragen zu können, andererseits deuten die mäßigen bis schlechten Ausbeuten darauf hin, dass die Katalysatoren insgesamt sterisch zu anspruchsvoll sind, sodass die Reaktion nicht effektiv ablaufen kann. Weiterhin ist zu erkennen, dass die *gluco*-Konformation am Kohlenhydrat im Mittel die besten Enantiomerenüberschüsse liefert, während bei den Reaktionen, in denen der Katalysator mit *manno*-Konfiguration eingesetzt wird, die besten Ausbeuten erhalten werden. Des Weiteren zeichnet sich der Trend ab, dass die Knüpfung des Aromaten über Position 4 am Kohlenhydrat den stereochemischen Ausgang der Reaktion positiv beeinflusst. So werden mit 40%*ee* (Eintrag 3), 16%*ee* (Eintrag 7) und 16%*ee* (Eintrag 11) für jede der drei untersuchten Kohlenhydratkonfigurationen (*gluco*, *galacto*, *manno*) die besten Ergebnisse erhalten, wenn das Monosaccharid und der Aromat über Position 4 verbunden sind. Diese Erkenntnis deckt sich in Teilen mit den Ergebnissen von *Ziegler* und Mitarbeitern. Sie konnten zeigen, dass bei Knüpfung des Aromaten über Position 6 am Kohlenhydrat der sterische Anspruch des Restes an Position 4 maßgebend für die Qualität des Katalysators ist. Außerdem konnten sie zeigen, dass die Stereoinduktion signifikant verbessert werden kann, wenn der Aromat über eine Phenylether-Verknüpfung anstelle einer Benzyl-Verknüpfung an den Kohlenhydrat-Rest geknüpft wird.^[133]

Somit wird im nächsten Schritt der Aromat phenylisch an das Kohlenhydrat gebunden und der Aromat ausschließlich über die Position 6 am Kohlenhydrat geknüpft.

4.2 Knüpfung des Aromaten über eine phenylische Bindung und Variation der Schutzgruppen

Um das katalytisch aktive Iodatom näher an den Kohlenhydrat-Rest heranzuführen, wird im folgenden Abschnitt der Aromat über eine phenylische Bindung an das Kohlenhydrat gebunden. Der hierfür erforderliche aromatische Baustein wird über vier Stufen ausgehend von 2-Nitro-*m*-cresol **24** nach literaturbekannten Methoden erhalten.^[138]

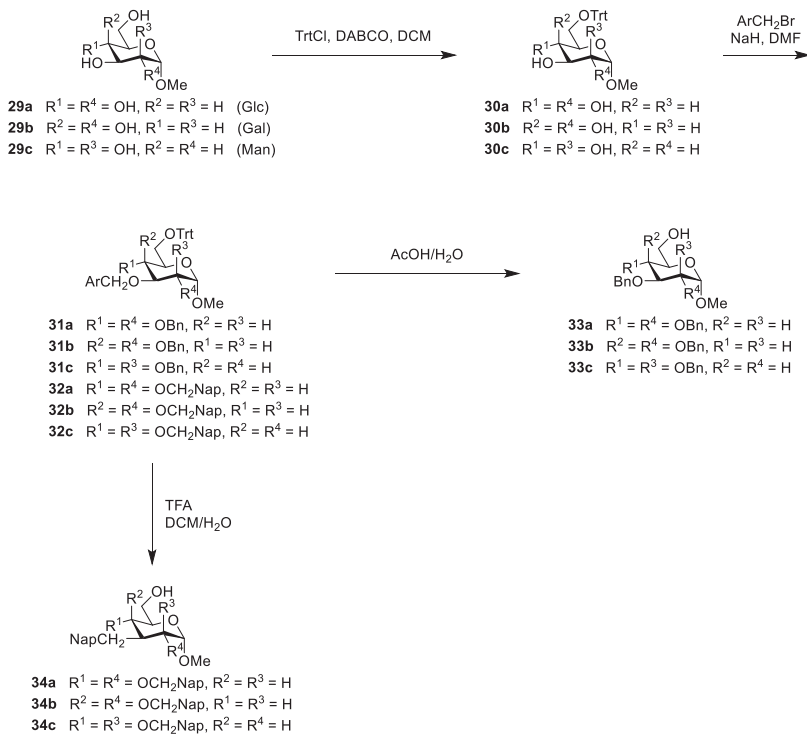


Schema 28: Synthese des Iodcresols **8**.

Zunächst wird die phenolische Hydroxyfunktion in quantitativer Ausbeute als Mesylat **25** geschützt, bevor die Nitrogruppe in einer *Béchamp*-artigen Reduktion zum Anilin-Derivat **26** umgesetzt werden kann. Dieses wird anschließend unter bekannten Bedingungen (H_2SO_4 , NaNO_2 , KI) diazotiert und iodiert. Hieraus ergibt sich der geschützte Iodaromat **27** mit einer Ausbeute von 87% über drei Stufen. Die Entschützung der Hydroxygruppe unter basischen Bedingungen liefert letztlich das Cresolderivat **28** in guter Ausbeute.

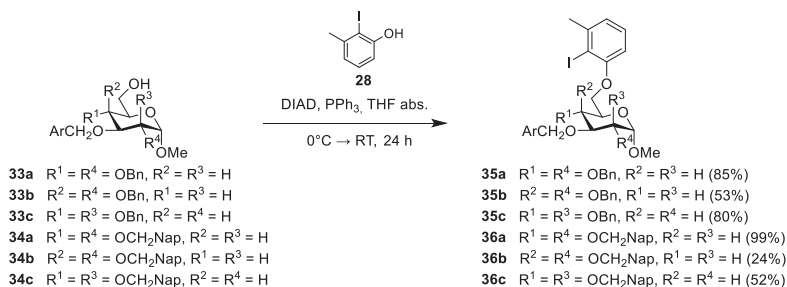
Dieses kann nun mit den entsprechenden Kohlenhydrat-Resten (**33a–c** und **34a–c**) an Position 6 verknüpft werden. Für deren Synthese wird nach literaturbekannten Methoden verfahren. Ausgehend von den α -Methylpyranosiden von D-Glucose, D-Galactose und D-Mannose wird zunächst die primäre Hydroxygruppe an Position 6 als Triphenylmethylether (Tritylether) geschützt.^[139] Im nächsten Schritt können die freien Hydroxygruppen an den Positionen 2, 3 und 4 mit den entsprechenden benzyliischen Halogeniden in DMF mit Natriumhydrid als Base als Ether geschützt werden. Um den Tritylether zu spalten werden die Substrate entweder mit

Essigsäure in Wasser^[140] oder mit TFA in DCM^[141] zur Reaktion gebracht. Die Entschützungsmethode mit TFA wird vor allem bei den Molekülen mit sterisch sehr anspruchsvollen Schutzgruppen, wie Naphthylmethylresten angewendet, da bei diesen die Entschützung mit Essigsäure in Wasser nur langsam abläuft und mit zunehmender Reaktionsdauer die Bildung der an Position 6 acetylierten Derivate einhergeht. Dies wird für die Moleküle mit *galacto*- und *manno*-Konfiguration beobachtet. Aus den acetylierten Kohlenhydraten können unter modifizierten *Zemplén*-Bedingungen mit Ammoniak in Methanol die gewünschten Produkte **34b** und **34c** regeneriert werden.



Schema 29: Synthese der an Position 6 ungeschützten Kohlenhydrat-Bausteine.

Die so erhaltenen primären Alkohole werden in einer *Mitsunobu*-Reaktion mit DIAD und Triphenylphosphan mit dem Cresolderivat **28** gekuppelt um die Katalysatoren **35a** – **35c** und **36a** – **36c** zu erhalten.



Schema 30: Synthese der Katalysatormoleküle **35a** – **35c** und **36a** – **36c**.

Der höhere sterische Anspruch der Naphthylgruppen gegenüber den Benzylgruppen wird bereits an den Ausbeuten der *Mitsunobu*-Reaktion deutlich. Bei den *galacto*- und *manno*-konfigurierten Kohlenhydraten **36b** und **36c** ist die Ausbeute gegenüber den benzylierten Analoga **35b** und **35c** um etwa 30% geringer. Lediglich bei der *gluco*-Konfiguration ist kein Unterschied festzustellen, was darauf zurückzuführen ist, dass sich alle Reste in sterisch günstiger äquatorialer Position befinden.

Zu Zwecken der Vergleichbarkeit werden von den Katalysatoren **12**, **16** und **20** die Phenylether-verknüpften Analoga **35a** – **35c** synthetisiert, um den Einfluss der Verknüpfung herausstellen zu können. Hierfür wird auch für das Molekül **36a** das benzylverknüpfte Analogon **37** hergestellt.

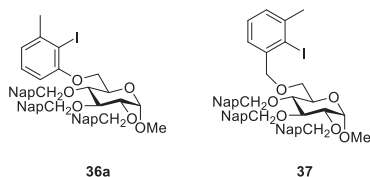
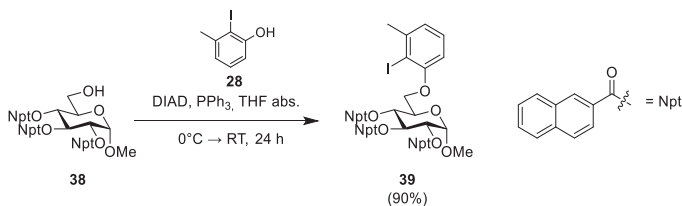


Abbildung 17: Vergleich der Verknüpfungsarten anhand der Moleküle **36a** und **37**.

Weiterhin wird untersucht, wie sich die Änderung von Ether- zu Ester-Schutzgruppen auf das Katalyseergebnis auswirkt. Hierfür wird das an Position 6 ungeschützte Derivat **38** mit Naphthoilschutzgruppen ebenfalls in einer *Mitsunobu*-Reaktion zum Katalysator **39** umgesetzt. Hierbei wird einzig die *gluco*-Konfiguration getestet.



Schema 31: Synthese des naphthoylgeschützten Glucosederivats **39**.

Die Moleküle werden wie unter Abschnitt 4.1.1 beschrieben in der asymmetrischen Spirolactonisierung getestet. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Ergebnisse der Katalyseversuche mit den Molekülen **35 – 37** und **39**.

Nr.	Molekül	Ausbeute	<i>ee</i> -Wert
1	35a	80%	33%
2	35b	92%	24%
3	35c	92%	25%
4	36a	41%	52%
5	36b	79%	23%
6	36c	90%	36%
7	37	42%	11%
8	39	41%	2%

Es ist deutlich erkennbar, dass sowohl die Ausbeuten, als auch die *ee*-Werte gegenüber der ersten Katalysatorgeneration deutlich gesteigert werden können. Die benzylgeschützten Monosaccharide **35a – 35c** (Eintrag 1 – 3) liefern durchweg sehr gute Ausbeuten von 80% – 92%. Auch die *ee*-Werte sind gegenüber der benzylverknüpften Katalysatoren **12**, **16** und **20** erhöht und konstanter. Bedingt durch den höheren sterischen Anspruch der Schutzgruppen in den Katalysatoren **36a – 36c** weisen diese eine erhöhte Stereoselektivität auf, wenngleich dies mit einer geringfügigen Reduktion der Ausbeute einher geht (Eintrag 1 – 3 vs. 4 – 6). Es zeigt sich, dass die *gluco*-Konfiguration für die Selektivität der Katalysatoren von Vorteil ist, jedoch sinkt die Reaktivität mit gesteigerter Selektivität. So liefern die Katalysatoren **35a** und **36a** (Eintrag 1 und 4) gegenüber den *galacto*- und *manno*-konfigurierten Analoga zwar bessere *ee*-Werte, jedoch mit etwas geringerer (**35a**, Eintrag 1 vs. 2 und 3) beziehungsweise nahezu halbiertes (**36a**, Eintrag 3 vs. 4 und 5) Ausbeute.

Der Wechsel der Schutzgruppen von Ether- zu Esterschutzgruppen erweist sich als nachteilig für die Selektivität, Molekül **39** (Eintrag 8) liefert ein nahezu racemisches Gemisch der beiden möglichen Enantiomere. Die Ausbeute bleibt vom Wechsel der Schutzgruppen unberührt. Ein deutlicher Unterschied ist hingegen erkennbar, wenn die Verknüpfung zwischen Aromat und Kohlenhydrat variiert wird (Eintrag 4 vs. 7). Bei gleichbleibender Ausbeute liefert der phenylisch verknüpfte Katalysator **36a** einen um mehr als 40% besseren *ee*-Wert als sein benzylich verknüpftes Pendant **37**.

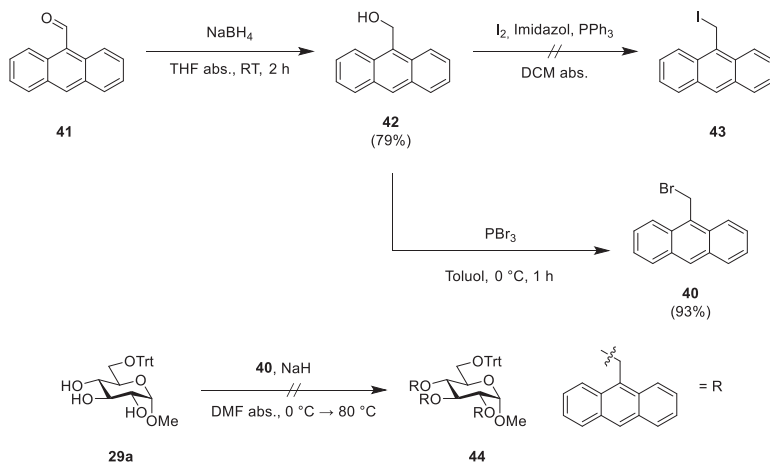
Tabelle 3: Vergleich der Verknüpfungsarten der benzylierten Katalysatoren.

Nr.	Konfiguration	Verknüpfung					
		Molekül	benzylich		Molekül	phenylisch	
			Ausbeute	<i>ee</i> -Wert		Ausbeute	<i>ee</i> -Wert
1	<i>gluco</i>	12	6%	11%	35a	80%	33%
2	<i>galacto</i>	16	9%	5%	35b	92%	24%
3	<i>manno</i>	20	23%	4%	35c	92%	25%

Die Gegenüberstellung in der Tabelle 3 verdeutlicht noch einmal den signifikanten Einfluss der Verknüpfung sowohl auf die Ausbeute, als auch auf die Stereoselektivität. Unabhängig von der Konfiguration des Kohlenhydrat-Rests liefern alle Katalysatoren mit phenylischer Verbrückung signifikant bessere Werte. Diese Erkenntnisse sind im Einklang mit der von Ziegler und Mitarbeitern geleisteten Arbeit.^[133]

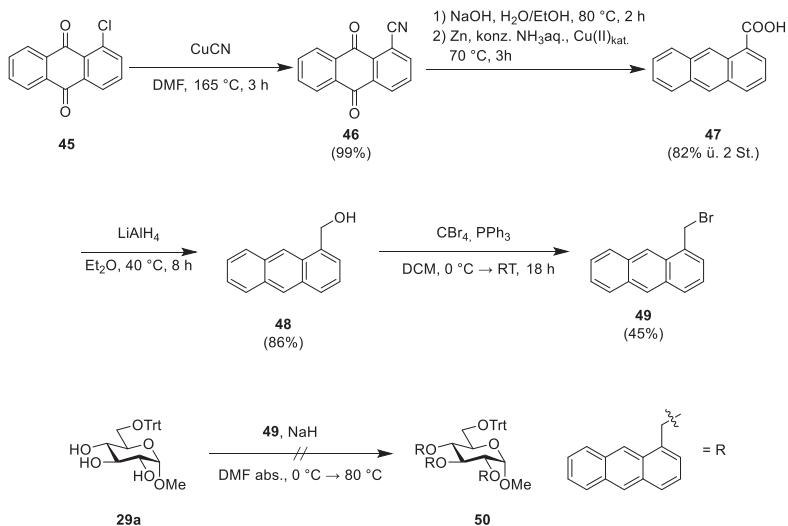
4.2.1 Erhöhung des sterischen Anspruchs der Schutzgruppen

Da mit der Modifikation der Schutzgruppen ein erhöhter sterischer Anspruch derselben einher gehen kann, wird im nächsten Schritt versucht, diese sterisch noch anspruchsvoller zu gestalten. Dies soll geschehen, indem formal ein weiterer Ring anelliert wird, sodass ein Anthracengerüst entsteht. Hierbei ergeben sich zwei Möglichkeiten. Zum einen kann der Aromat benzylich über den mittleren der drei Ringe des Anthracengerüsts geknüpft werden, zum anderen über einen der beiden äußeren Ringe. Da das benzyliche Bromid **40** aus dem Aldehyd **41** nach literaturbekannten Methoden über zwei Stufen zugänglich und **41** kommerziell erhältlich ist, wird zunächst die Knüpfung über den mittleren der drei Ringe untersucht.^[142-144]



Schema 32: Synthese des Aromaten **40** und Versuch der Schützung von **29a**.

Ausgehend vom Aldehyd **41** wird zunächst mit NaBH_4 zum entsprechenden Alkohol **42** reduziert. Dieser soll anschließend in einer *Appel*-Reaktion zum benzyloxy Iodid **43** umgesetzt werden. Dieses erweist sich als instabil gegenüber säulenchromatographischer Aufreinigung und kann nicht isoliert werden. Alternative Umsetzung mit PBr_3 liefert schließlich das benzyloxy Bromid **40** in sehr guter Ausbeute von 93%. Der Versuch, die drei Hydroxygruppen des α -Methylpyranosids **29a** mit dem Aromaten **40** zu schützen blieb ohne Erfolg. Eine Erhöhung der Temperatur auf bis zu $80\text{ }^\circ\text{C}$ liefert ebenfalls nicht das gewünschte Resultat, da mit Hilfe einer DC-Kontrolle lediglich die Zersetzung der Edukte beobachtet werden kann. Dieses Ergebnis ist darauf zurückzuführen, dass der sterische Anspruch der Schutzgruppen offenbar zu hoch ist, um sich um das Kohlenhydrat-Gerüst herum anordnen zu können. Somit wird alternativ die Knüpfung der Aromaten über einen der beiden äußeren Ringe herangezogen, wenngleich die Synthese des Aromaten mit erhöhtem synthetischen Aufwand verbunden ist. Es wird wie folgt nach literaturbekannten Methoden vorgegangen.^[145-146]



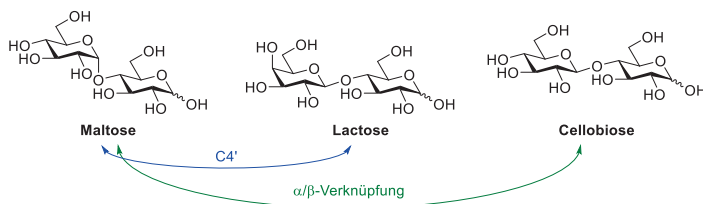
Schema 33: Synthese des Aromaten **49** und Versuch der Schützung von **29a**.

Ausgehend vom kommerziell erhältlichen 1-Chloranthrachinon **45** wird dieses zunächst mit Kupfercyanid in DMF bei $165\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt, um das 1-Cyanoanthrachinon **46** in nahezu quantitativer Ausbeute zu erhalten. Anschließende Verseifung der Cyanogruppe und Reduktion der Carbonyle liefert die Anthracen-1-carbonsäure **47** in guter Ausbeute von 82% über zwei Stufen. Diese wird mit LiAlH_4 in Diethylether unter Rückfluss in guter Ausbeute zum benzylicischen Alkohol **48** reduziert, welcher dann in einer *Appel*-Reaktion mit CBr_4 zum benzylicischen Bromid **49** umgesetzt werden kann. Dieser wird in mäßiger Ausbeute von 45% erhalten. Wie schon beim vorherigen Versuch, die Schutzgruppe am Kohlenhydrat **29a** anzubringen, um das geschützte Derivat **50** zu erhalten, kann dies wiederum nicht erreicht werden.

4.3 Disaccharid-basierte Katalysatoren

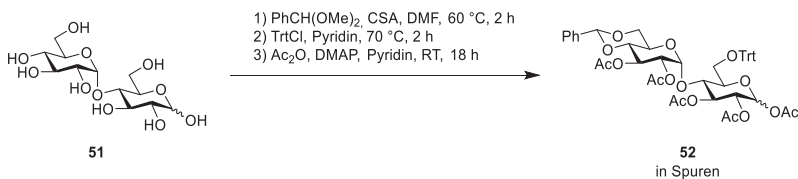
Neben der Einführung sterisch anspruchsvoller Schutzgruppen (Naphthylmethyl-, Anthracenylmethyl-) an Position 4 besteht die Möglichkeit, direkt von Disaccharid-Bausteinen auszugehen, um den sterischen Anspruch an dieser Position zu erhöhen. Hierfür eignen sich insbesondere die Disaccharide Maltose (Mal), Cellobiose (Cel) und Lactose (Lac), wobei im weiteren Verlauf der Arbeit lediglich Maltose und Cellobiose untersucht werden. Der

Unterschied zwischen Cellobiose und Lactose (Gal- β -1 \rightarrow 4-Glc vs. Glc- β -1 \rightarrow 4-Glc) wird aufgrund der großen Entfernung der 4'-Position zur Position 6 als vernachlässigbar erachtet.



Schema 34: Die Disaccharide Maltose, Lactose und Cellobiose im Vergleich.

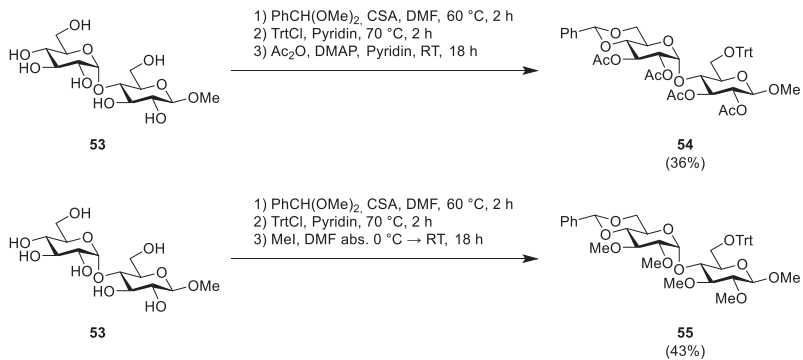
Die Hauptschwierigkeit bei der Gestaltung der Synthese liegt bei diesen Disacchariden auf der unterschiedlichen Diskriminierung der beiden primären Hydroxyfunktionen an den Positionen 6 und 6'. Um diese getrennt voneinander behandeln zu können, wird ausgehend von D-Maltose die Positionen 4', sowie 6' als Benzylidenacetal geschützt. Anschließend wird versucht, dieses in einer Reaktionssequenz zunächst an Position 6 als Triphenylmethylether zu schützen und darauffolgend die übrigen Hydroxyfunktionen mit Essigsäure zu verestern. Durch unvollständige Acetal-Schützung der Ausgangsverbindung, sowie unvollständige Tritylschützung an Position 6 werden Produkte mit verschiedenen Anzahlen an Acetal-, Trityl- und Acetylgruppen erhalten. Durch die nicht festgelegte Konfiguration am anomeren Zentrum (Position 1) wird diese Problematik noch verstärkt, sodass das gewünschte Produkt **52** lediglich massenspektrometrisch nachgewiesen werden kann.



Schema 35: Synthese von **52**.

Da es sich bei der verwendeten Maltose um das Monohydrat handelt, wird vermutet, dass das Kristallwasser das Gleichgewicht der Acetalschützung auf die Seite der Edukte drängt, da die eingesetzte Camphersulfonsäure mit dem vorhandenen Kristallwasser das gebildete Acetal wieder katalytisch hydrolysieren kann. Nach Entfernen des Kristallwassers liefern weitere Versuche der Acetalschützung zwar verbesserte Ausbeuten, es entsteht aber aufgrund des nicht festgelegten anomeren Zentrums weiterhin ein untrennbares Gemisch. Somit muss im nächsten Schritt das anomere Zentrum in einer bestimmten Konfiguration festgelegt werden. Hierfür

eignet sich die β -Konfiguration, da diese ausgehend von Maltose in drei Schritten über eine Acetylierung mit anschließender Bromierung am anomeren Zentrum und Methylierung unter *Königs-Knorr*-Bedingungen erhalten werden kann. Das β -Methylmaltosid **53** wird anschließend obiger Reaktionssequenz unterworfen um das vollständig geschützte Derivat **54** in mäßiger Ausbeute von 36% zu erhalten.

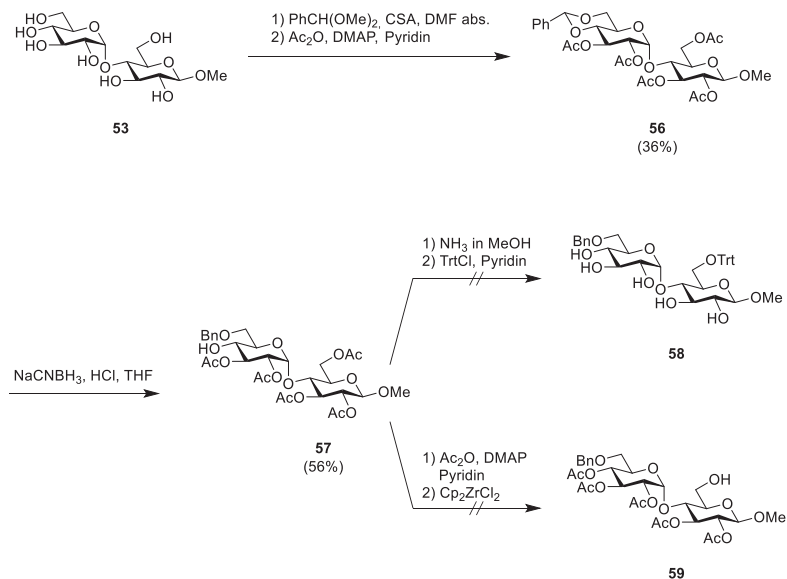


Schema 36: Erfolgreiche Synthese von **54** und **55**.

Um im weiteren Verlauf ein größeres Spektrum an Reaktionsbedingungen testen zu können, wird das methylierte Analogon **55** synthetisiert.

Unglücklicherweise sind die Tritylgruppe und das Benzylidenacetal nicht orthogonal zueinander, sodass diese nicht selektiv nebeneinander abspaltbar sind.

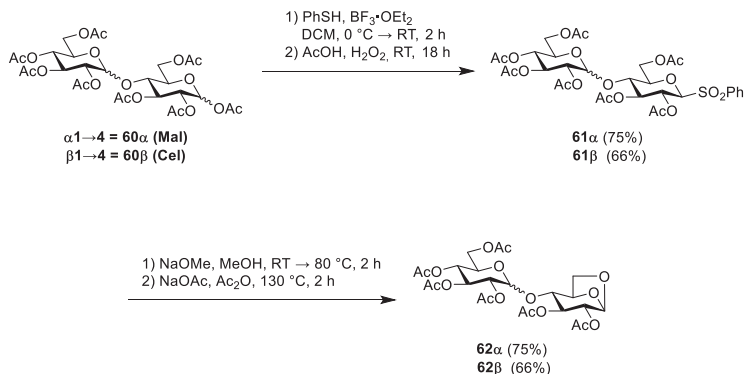
Ein anderer Ansatz ist, das Benzylidenacetal zu spalten, bevor die Tritylgruppe eingeführt wird. Ausgehend von **53** wird zunächst das Benzylidenacetal gebildet und die übrigen Hydroxyfunktionen als Acetate geschützt. Das so erhaltene, vollständig geschützte Maltose-Benzylidenacetal **56** kann im nächsten Schritt mit NaCNBH_3 in THF selektiv zum an Position 4' ungeschützten Derivat **57** geöffnet werden. Versuche, dieses nach Verseifung der Acetyl-Schutzgruppen an Position 6 zu **58** zu tritylieren, oder nach Acetylierung der 4'-Position selektiv an Position 6 zu **59** zu entschützen, bleiben erfolglos. Versuche, diese Reaktionssequenz mit dem an Position 1 ungeschützten Maltosederivat durchzuführen bleiben ebenfalls erfolglos und liefern zudem schlechtere Ausbeuten über weniger Stufen.



Schema 37: Erfolgreiche Schützungs- und Entschützungsversuche.

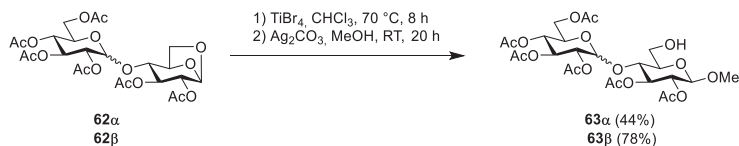
Eine andere Möglichkeit, die beiden primären Hydroxyfunktionen unterschiedlich zu derivatisieren, bietet die Synthese von 1,6-anhydroverbrückten Kohlenhydraten. Dieses Vorgehen eignet sich insbesondere für Disaccharide, da die Anhydroverbrückung einzig an einem der beiden Ringe gebildet werden kann. Für die Synthese muss zunächst am anomeren Zentrum eine gute Abgangsgruppe eingeführt werden, die in einem weiteren Schritt durch die Hydroxyfunktion an Position 6 substituiert werden kann. Für die Disaccharide Maltose und Cellobiose wird hierbei analog vorgegangen.

Ausgehend von den peracetylierten Kohlenhydraten **60a** und **60b** werden zunächst Lewis-Säure-katalysiert die Thioglycoside gebildet. Diese werden anschließend oxidiert. Hierbei werden für beide Disaccharide gute Ausbeuten über zwei Stufen erhalten. Nach Abspaltung der Acetylgruppen unter klassischen *Zemplén*-Bedingungen erfolgt der Ringschluss zur Anhydroverbrückung simultan, indem das Reaktionsgemisch unter Rückfluss erhitzt wird. Anschließende Acetyl-Schützungen der freien Hydroxyfunktionen in guter Ausbeute gewährleistet eine vereinfachte Aufreinigung, sowie die Blockierung von Position 6'.



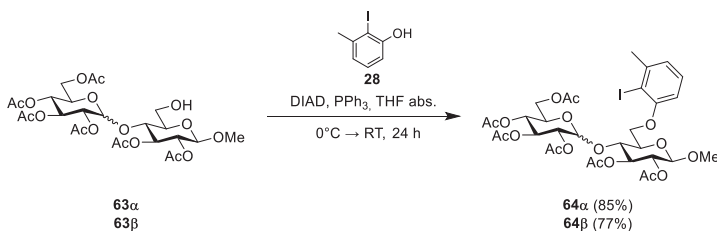
Schema 38: Synthese der Anhydrodisaccharide **62α** und **62β**.

Um nun von den anhydroverbrückten Disacchariden zu den an Position 6 ungeschützten Kohlenhydraten zu gelangen, wird die Verbrückung zwischen Position 1 und Position 6 zunächst durch eine Bromierung des anomeren Zentrums mit Titanatetrabromid in Chloroform unter Rückfluss geöffnet. Das entstandene anomere α -Bromid kann nach wässriger Aufarbeitung ohne weiter Aufreinigung unter *Königs-Knorr*-Bedingungen mit Methanol zum β -Methylpyranosid umgesetzt werden. Die primäre Hydroxyfunktion an Position 6 bleibt nach der Öffnung der Verbrückung von der weiteren Reaktionssequenz unberührt. Dies geschieht für **63α** in mäßiger Ausbeute von 44% und für **63β** in guter Ausbeute von 78%.



Schema 39: Öffnung der Anhydroverbrückung zu den an Position 6 ungeschützten Kohlenhydraten **63α** und **63β**.

Nun kann im letzten Syntheseschritt die Kupplung zwischen Aromat und Kohlenhydrat-Rest erfolgen. Hierfür wird das Substrat unter den etablierten *Mitsunobu*-Bedingungen mit dem Aromaten **28** umgesetzt und die Produkte in guter Ausbeute von 85% (**64α**), sowie 77% (**64β**) erhalten.



Schema 40: Kupplung der Disaccharide **63α** und **63β** mit dem Aromaten **28**.

Wie zuvor werden die Moleküle **64α** und **64β** in der *Kita*-Spirolactonisierung getestet. Die Ergebnisse der Katalysen sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 4: Katalyseergebnisse der Moleküle **64α** und **64β**.

Nr.	Molekül	Ausbeute	<i>ee</i> -Wert
1	64α	60%	19%
2	64β	24%	5%

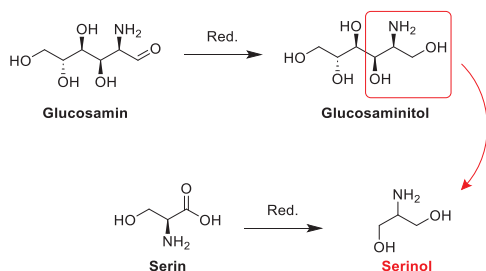
Die Enantiomerenüberschüsse, welche die Katalysatoren **64α** und **64β** ergeben, sind vergleichbar mit den Ergebnissen der Katalysatoren der ersten Generation (**9** – **20**), wenngleich die Ausbeuten etwas verbessert sind. Die Ergebnisse der Katalyse zeigen, dass ein hoher sterischer Anspruch des Rests an Position 4 des Kohlenhydrats allein nicht ausreicht, um die Stereoinformation effektiv übertragen zu können. Der höhere *ee*-Wert des von der Maltose abgeleiteten Katalysators zeigt allerdings, dass die Nähe des Restes zum katalytisch aktiven Iodatom eine gewisse Rolle spielt. In diesem Fall scheint die α1→4-Verknüpfung, wie sie im Maltosemolekül vorliegt, zuträglicher für den stereochemischen Ausgang der Reaktion zu sein, als die β-1→4-Verknüpfung der Cellobiose.

4.4 Katalysatoren auf Basis von L-Serin und D-Glucosamin

Eine weitere Möglichkeit, ein breites Spektrum von Resten unterschiedlichen sterischen Anspruchs in räumlicher Nähe zum katalytisch aktiven Iodatom einzuführen bietet das Vorhandensein einer Aminogruppe im Molekül. Diese kann unter anderem als Imid oder Carbamat geschützt werden und bietet so ein breites Spektrum von sterisch wenig anspruchsvollen Schutzgruppen, wie Methylcarbamaten, bis hin zu raumgreifenderen

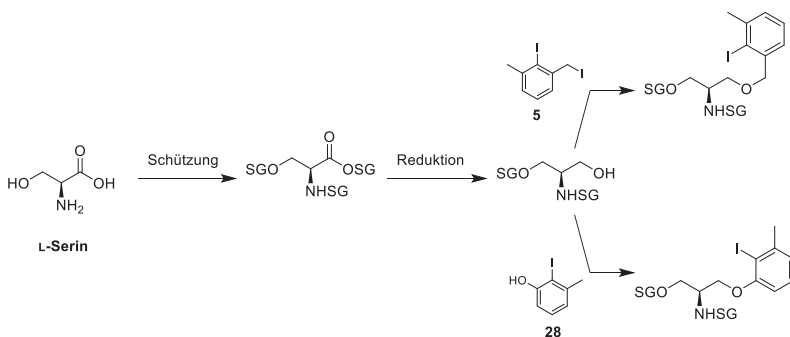
Systemen, wie beispielsweise Phthalimiden. Die Funktionalisierung der Aminogruppe ist nicht zuletzt aufgrund des nichtbindenden Elektronenpaares des Stickstoffatoms von Interesse, da dieses ebenso wie die freien Elektronenpaare der Carbonylsauerstoff-Atome, an die oxidierte Iodspezies koordinieren und die Ladung so stabilisieren kann. Dies erhöht zudem die konformationelle Stabilität des Katalysators. Eine hohe Rigidität im Molekül ist für eine selektive Reaktionsführung generell wünschenswert.^[147-152]

Für erste Versuche in dieser Stoffgruppe wird aufgrund der geringeren Anzahl an funktionellen Gruppen die Aminosäure L-Serin als Modellsystem für die spätere Verwendung von Glucosamin herangezogen.



Schema 41: Strukturelle Ähnlichkeit von Serinol und Glucosaminitol.

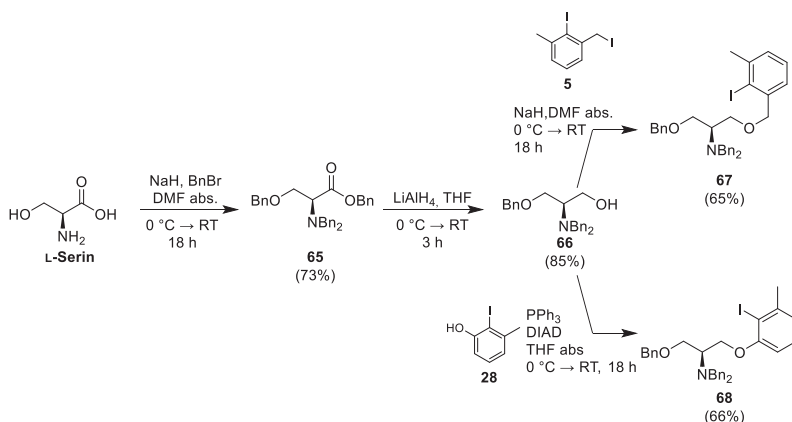
Weiterhin hat die Verwendung von Serin den Vorteil, dass dieses einfach in zwei Schritten in den entsprechenden, geschützten Aminoalkohol überführt werden kann und somit ein rascher Zugang zu Katalysatormolekülen vorhanden ist.



Schema 42: Zugang zu Katalysatormolekülen in drei Schritten, ausgehend von L-Serin.

4.4.1 Katalysatormoleküle auf Basis von L-Serin

Zur Vereinfachung der Synthesen und aufgrund des raschen Zugangs in nur drei Schritten zum Katalysatormolekül werden erste Versuche ausgehend von L-Serin unternommen. Als Schutzgruppen werden Benzylreste gewählt, da unter diesen Bedingungen (NaH, BnBr in DMF) sowohl die Amino- und die Hydroxyfunktion, als auch die Carboxylgruppe zeitgleich derivatisiert werden können, um **65** zu erhalten. Außerdem erweisen sich die Benzylgruppen im weiteren Verlauf der Synthese als reduktionsstabil. So kann die entstandene Esterfunktion zum entsprechenden Alkohol reduziert werden, ohne die anderen funktionellen Gruppen zu entschützen. Der primäre Alkohol kann im Anschluss mit den beiden bekannten Aromaten **5** und **28** zur Reaktion gebracht werden.



Schema 43: Synthese der benzylgeschützten Serinderivate **67** und **68**.

Zunächst wird L-Serin unter den etablierten Bedingungen (NaH, BnBr, abs. DMF) in guter Ausbeute zum vollständig geschützten Ester **65** umgesetzt, welcher im Anschluss mit LiAlH₄ in THF zum Aminoalkohol **66** reduziert werden kann. Dieser wird dann sowohl mit dem Benzyljodid **5**, als auch mit dem Cresol **28** zu den Verbindungen **67** und **68** in guten Ausbeuten von 65% und 66% umgesetzt.

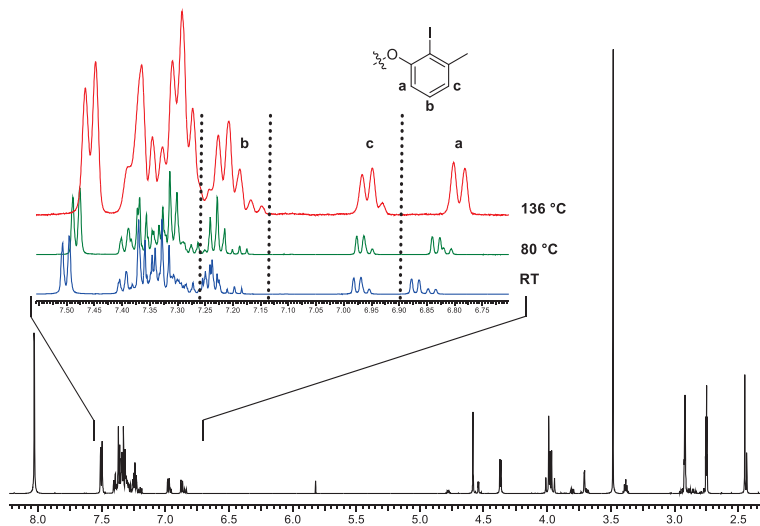
Die Ergebnisse der Katalyseversuche sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 5: Ergebnisse der Katalysen mit den Molekülen **67** und **68**.

Nr.	Molekül	Ausbeute	ee-Wert
1	67	24%	15%
2	68	11%	7%

Wie der Tabelle 5 zu entnehmen ist, verläuft die Reaktion bei diesen Systemen für das benzylverknüpfte Derivat **67** selektiver als für das phenylverknüpfte Molekül **68**. Dennoch sind für beide Moleküle sowohl Ausbeute, als auch der Enantiomerenüberschuss schlecht. Ein Grund kann im Fall von Molekül **67** die große Anzahl an Freiheitsgraden im Molekül sein, welche mit den vielen benzyllischen Verknüpfungen einher geht. Im Fall von Molekül **68** ist das schlechte Katalyseergebnis anders zu begründen.

Die Analytik von Molekül **68** gibt Aufschluss: Das Massenspektrum zeigt ein Signal und die Elementaranalyse stimmt mit der Berechnung überein. Jedoch sind auf der DC-Platte zwei Spots mit nahezu identischem R_f -Wert erkennbar. Diese beiden Spots sind chromatographisch nicht trennbar. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt erheblich mehr Signale, als zu erwarten wären. Diese können für einige Atome im Molekül als doppelter Signalsatz identifiziert werden.

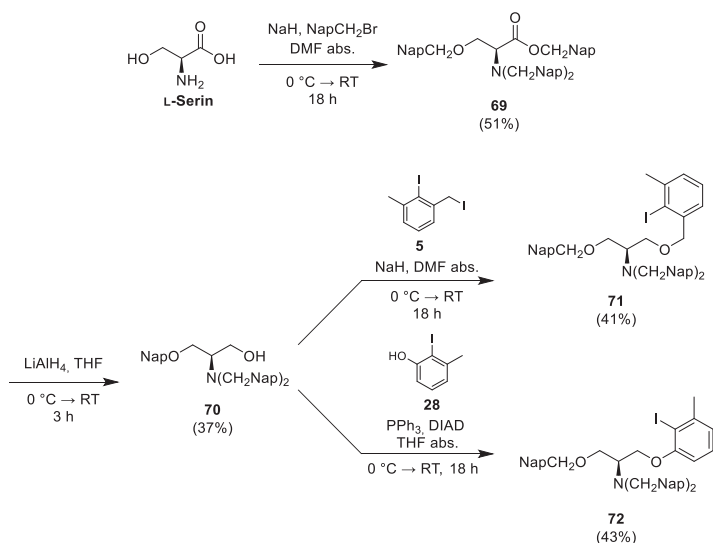
Abbildung 18: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **68** bei verschiedenen Temperaturen in DMF-d_7 .

Charakteristisch sind hierbei vor allem die Protonensignale des Iodaromaten, weshalb sie in Abbildung 25 vergrößert dargestellt sind und zum Vergleich herangezogen werden. Es ist zu

sehen, dass die Signale mit steigender Temperatur zunehmend miteinander verschmelzen. Daher liegt die Vermutung nahe, dass es sich um Signale von Konformeren handelt

Um dieses Problem zu umgehen wird versucht, nicht-aromatische Schutzgruppen zu verwenden. Allerdings kann beim Versuch, das Serin mit Cyclohexylmethylbromid und Natriumhydrid in abs. DMF umzusetzen keine Reaktion beobachtet werden. Somit wird als nächstes erneut auf Naphthylmethyl-Schutzgruppen zurückgegriffen. Diese sollen aufgrund ihrer Größe weniger, oder aufgrund des ausgedehnten π -Systems stärkere und somit einheitlichere Wechselwirkungen ausbilden.

Für die Synthese dieser Verbindungen wird analog zu den Benzyl-geschützten Derivaten verfahren.



Schema 44: Synthese der Naphthylmethyl-geschützten Serinderivate **71** und **72**.

Ausgehend von L-Serin kann die Naphthylmethyl-Schutzung zu **69** in mäßiger Ausbeute von 51% durchgeführt werden, um anschließend wiederum über eine Reduktion mit LiAlH_4 das geschützte Serinol **70** in 37%iger Ausbeute zu erhalten. Die Umsetzung mit den bekannten Aromaten **5** und **28** liefert die entsprechenden Katalysatormoleküle **71** und **72** in Ausbeuten von 41% und 43%. Eine Katalyse wird nur mit dem Molekül **71** durchgeführt, da für **72** wieder die bereits beschriebene Konformationsisomerie auftritt, sodass keine Aussagen über etwaige Struktur-Eigenschafts-Beziehungen gemacht werden können. Jedoch kann gefolgert werden,

dass die Konformationsisomerie offenbar nur bei den phenylverknüpften Derivaten auftritt. Die Ergebnisse der Katalyse sind in der folgenden Tabelle zu sehen.

Tabelle 6: Ergebnisse der Katalyse mit Molekül **71**.

Nr.	Molekül	Ausbeute	ee-Wert
1	71	37%	5%

Dieses erneut schlechte Ergebnis der Katalyse deutet darauf hin, dass das Serinolgerüst für diese Art von Reaktion ungeeignet ist. Vermutlich ist das lineare aliphatische Rückgrat konformationell nicht rigide genug, um etwaige Stereoinformationen effektiv übertragen zu können.

Somit wird das System weg von der Aminosäure L-Serin hin zum D-Glucosamin gewechselt um durch das längere Rückgrat bessere Ergebnisse zu erzielen.

Für die Synthese und Derivatisierung offenkettiger Kohlenhydrate sind in der Literatur mehrere Synthesansätze bekannt. Die angestrebten Routen sind im folgenden Schaubild zusammengestellt.

4.4.2 Katalysatoren auf Basis von D-Glucosamin

Um den Iodresol-Rest einfach in einer *Mitsunobu*-Reaktion einführen zu können ist es notwendig, ein offenkettiges Kohlenhydratgerüst zu erhalten, um dieses zum entsprechenden Zuckeralkohol reduzieren zu können. Hierfür werden mehrere Wege untersucht. Eine Übersicht ist in Abbildung 19 zusammengestellt.

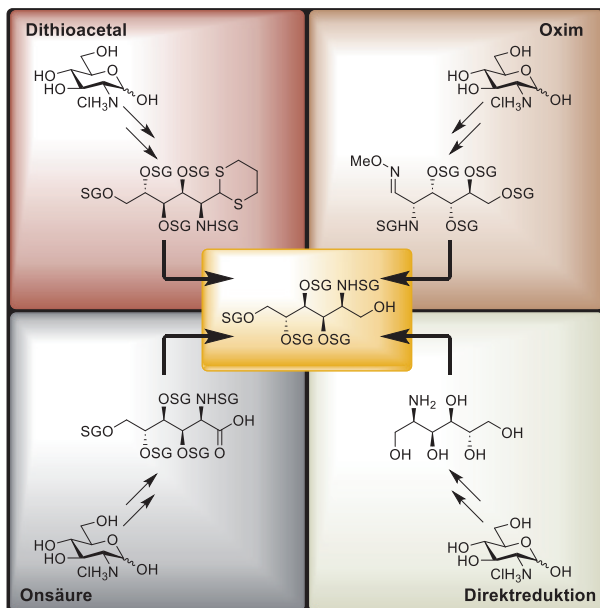
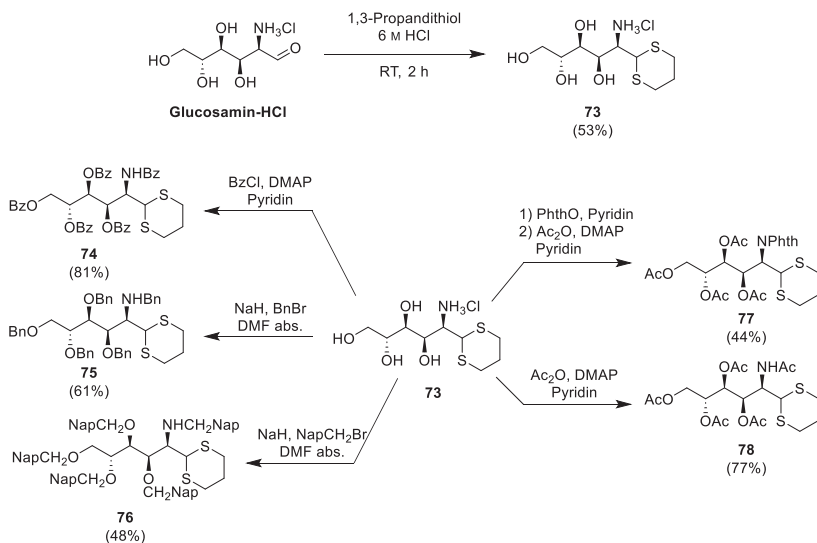


Abbildung 19: Verschiedene Syntheserouten zum Glucosaminitol.

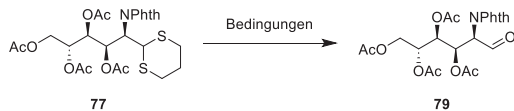
Synthese über ein Dithioacetal

Eine Methode zur Synthese offenkettiger Kohlenhydrate verläuft über die Schützung der Aldehydfunktion als Dithioacetal. Hierfür wird Glucosamin-Hydrochlorid unter stark sauren Bedingungen in wässrigem Milieu mit einem Thiol, hier 1,3-Propandithiol zur Reaktion gebracht, um die 1,3-Dithianstruktur **73** zu erhalten. Weiterhin gilt es, die übrigen funktionellen Gruppen mit Schutzgruppen zu versehen. Hierfür wurde eine Reihe an unterschiedlich geschützten Derivaten synthetisiert. Nach vollständiger Schützung aller funktioneller Gruppen kann das Dithian wiederum zum Aldehyd gespalten werden. Die nachfolgende Übersicht zeigt eine Zusammenstellung der synthetisierten Derivate **74** – **78**. Da für die gezeigten Synthesen nach literaturbekannten Verfahren vorgegangen wurde, soll hier nicht näher darauf eingegangen werden.^[137, 153-155]



Schema 45: Synthese der unterschiedlich geschützten Glucose-Dithioacetale **74** – **78**.

Im nächsten Schritt gilt es nun, das 1,3-Dithian wieder in eine Aldehydfunktion zu überführen, um diese anschließend zum Alkohol reduzieren zu können.



Schema 46: Testreaktion für verschiedene Entschützungsverfahren.

Hierfür sind in der Literatur eine Vielzahl von Methoden bekannt. Eine Übersicht der untersuchten Methoden mit den jeweiligen Ergebnissen unter Angabe der entsprechenden Literaturstellen ist in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Als Substrat für sämtliche Testreaktionen wurde **77** verwendet.

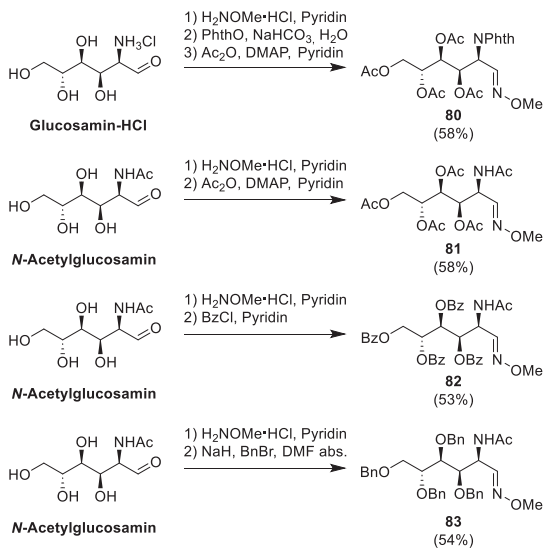
Tabelle 7: Getestete Entschützungsbedingungen (MSN = Produkt massenspektrometrisch Nachweisbar, Zer. = Zersetzung, k.R. = keine Reaktion).

Nr.	Reagenzien	Lösungsmittel	Temperatur	Zeit	Ergebnis	Lit.
1	2.20 Äq. NBS	Aceton/Wasser, 6/1	-15 °C	10 min.	k.R.	[156]
2	2.20 Äq. NBS	Aceton/Wasser, 6/1	RT	2 h	MSN, Zer.	[156]
3	20mol% Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	Wasser/Toluol	RT	18 h	k.R.	[157]
4	20mol% Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O, 10mol% BiCl ₃	Wasser/Toluol	RT	18 h	k.R.	[157]
5	20mol% Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O, 10mol% BiCl ₃	Wasser/Toluol	130 °C	18 h	k.R.	[157]
6	1.00 Äq. FeCl ₃ , 1.00 Äq. KI	MeOH	80 °C	18 h	Zer.	[158]
7	2.20 Äq. I ₂ , 4.40 Äq. NaHCO ₃	Aceton/Wasser	RT	18 h	k.R.	[159]
8	50mol% PIDA	DCM	RT	5 min.	k.R.	[160- 161]
9	10.0 Äq. MeI, 3.00 Äq. CaCO ₃	MeCN/Wasser, 5/1	RT	3 d	k.R.	[162]
10	2.20 Äq. NIS	Aceton/Wasser, 5/1	RT	18 h	k.R.	[156]
11	2.20 Äq. HgCl ₂ , 2.20 Äq. CdCO ₃	Aceton/Wasser, 10/1	RT	18 h	k.R.	[163]
12	2.20 Äq. HgCl ₂ , 2.20 Äq. CdCO ₃	Aceton/Wasser, 10/1	60 °C	3 d	k.R.	[163]
13	5mol% I ₂ , 20mol% SDS, 4.00 Äq. H ₂ O ₂	Wasser	RT	18 h	k.R.	[164]
14	20mol% VO(acac) ₂ , 1.00 Äq. I ₂ , 10.0 Äq. H ₂ O ₂	DCM/Wasser, 1/1	0 °C	2 h	MSN	[165]
15	4.00 Äq. CAN	MeCN/Wasser, 3/1	RT	3 min.	MSN	[166]
16	2.00 Äq. CAN	Aceton/Wasser, 2/1	RT	18 h	k.R.	[167]
17	1.50 Äq. IBX	DMSO	RT → 45 °C	18 h	k.R.	[168]
18	2.00 Äq. DMP	MeCN/DCM/Wasser, 8/1/1	RT	2 h	k.R.	[169]

Für einige der getesteten Entschützungsverfahren kann zwar das gewünschte Produkt massenspektrometrisch nachgewiesen werden, es gelingt jedoch nicht, dieses zu isolieren. Auch Versuche, das entstandene Produkt ohne Aufarbeitung direkt zu reduzieren scheitern. Somit wird versucht, den freien Aldehyd beziehungsweise das geschützte Glucosaminol auf anderem Wege zu synthetisieren.

Synthese über die Oxim-Route

Eine weitere Möglichkeit, das Kohlenhydrat-Rückgrat in seiner offenkettigen Form darzustellen, ist, in einem ersten Schritt die Aldehydfunktion in ein Methyloxim zu überführen. Dieses kann nach Schützung der übrigen funktionellen Gruppen ozonolytisch gespalten werden. Dieses Vorgehen hat den Vorteil, dass nach der Ozonolyse keine Aufarbeitung von Nöten ist und es ausreicht, alle flüchtigen Stoffe am Vakuum zu entfernen, um den Aldehyd rein zu erhalten. Hierfür werden wiederum einige Oxim-Derivate des Glucosamins synthetisiert, um Systeme mit unterschiedlich hohem sterischem Anspruch zu erhalten.

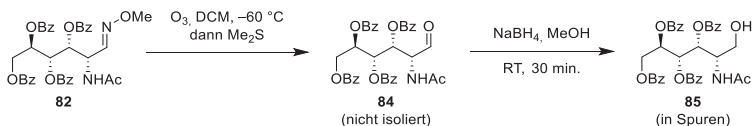


Schema 47: Synthese verschieden geschützter Oxim-Derivate.

Zunächst wird für alle vier Derivate **80** – **83** analog vorgegangen, um das Methyloxim zu bilden. Dieses wird ohne weitere Aufarbeitung in der darauffolgenden Schützensreaktion eingesetzt. So können die Derivate **80** – **83** in Ausbeuten von 53% – 58% erhalten werden.

Im nächsten Schritt gilt es, das Oxim zu spalten, um die Aldehydfunktion zu regenerieren. Hierfür ist in der Literatur die Ozonolyse eine bewährte Methode.^[170] Das Substrat wird in DCM gelöst und die Lösung bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ mit Ozon gesättigt. Nachdem die DC-Kontrolle kein Edukt mehr zeigt, wird das Ozon mit Stickstoff aus der Lösung ausgetrieben und die Reaktion durch Zugabe von Dimethylsulfid beendet. Nach Entfernen der flüchtigen Stoffe am Vakuum wird der erhaltene Aldehyd direkt weiter umgesetzt, da dieser zur Zersetzung neigt. Dazu wird der Aldehyd mit NaBH_4 zum Alkohol reduziert. Obwohl für das Substrat **82** nach der

Ozonolyse ein Aldehydsignal im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu erkennen ist, kann jedoch für keines der oben genannten Substrate der entsprechende Alkohol isoliert werden. Lediglich für das Substrat **82** wurde die entsprechende Masse des Alkohols **83** nachgewiesen.

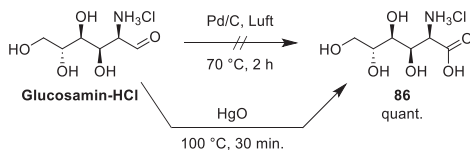


Schema 48: Spaltung des Oxims **82** und Reduktion des Aldehyds **84** zum Alkohol **85**.

Somit kann auch nach dieser Route kein geschütztes Glucosaminol erhalten werden und eine alternative Strategie wird entwickelt.

Synthese via Onsäure

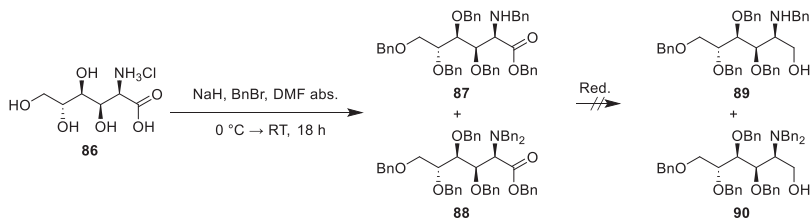
Eine weitere Alternative um den Zuckeralkohl des Glucosamins zu erhalten orientiert sich am Vorgehen, das bereits bei der Synthese der Serin-Derivate angewendet wurde. Die Aldehydfunktion am Kohlenhydrat soll zur Onsäure oxidiert werden, um diese anschließend simultan mit der Schützung der restlichen funktionellen Gruppen verestern zu können. Durch Reduktion des Esters soll so der geschützte Zuckeralkohol des Glucosamins erhalten werden. Zunächst gilt es, das Glucosamin zur entsprechenden Onsäure zu oxidieren. Eine elegante Methode, um aus Pyranosiden die Uronsäuren zu generieren besteht darin, das ungeschützte Kohlenhydrat unter Platinkatalyse in Wasser mit Luft zu oxidieren.^[171] Das Glucosamin wird unter diesen Bedingungen an der C_7 -Position nicht oxidiert. Nach *Pringsheim* und *Ruschmann* kann die Glucosaminsäure **86** durch Oxidation von Glucosamin mit gelbem Quecksilberoxid in siedendem Wasser als Hydrochlorid in quantitativer Ausbeute erhalten werden.^[172]



Schema 49: Synthese der Glucosaminsäure **86**.

Anschließend wird versucht, alle freien funktionellen Gruppen der Glucosaminsäure **86** mit Benzylgruppen zu schützen. Hierfür wird unter den etablierten Bedingungen mit Natriumhydrid und Benzylbromid in abs. DMF gearbeitet. Die komplett geschützte Glucosaminsäure kann lediglich massenspektrometrisch nachgewiesen, nicht aber isoliert werden. Des Weiteren entstehen bei dieser Reaktion sowohl das an der Aminogruppe mono-, als auch das dibenzylierte

Derivat **87** und **88**. Versuche, das Produkt ohne weiter Aufreinigung zu den Alkoholen **89** und **90** umzusetzen blieben ohne Erfolg.

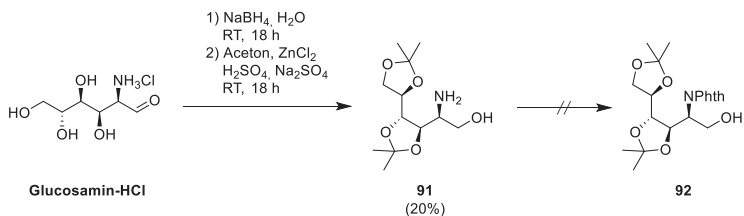


Schema 50: Syntheseroute von der Onsäure **86** zu den Alkoholen **89** und **90**.

Aufgrund der Arbeit mit größeren Mengen giftiger Quecksilberverbindungen wurde die Entscheidung getroffen, diese Route nicht weiter zu verfolgen.

Synthese über die Direktreduktion

Eine vierte Möglichkeit, das Glucosaminitol zu erhalten besteht darin, Glucosamin direkt zum entsprechenden Alkohol zu reduzieren und im Anschluss die funktionellen Gruppen so zu schützen, dass die Hydroxyfunktion an Position 1 selektiv ungeschützt bleibt. Dies kann durch die Verwendung von Isopropyliden-Schutzgruppen erreicht werden.^[173]



Schema 51: Reduktion und Schätzung von Glucosamin-Hydrochlorid.

Glucosamin-Hydrochlorid wird im ersten Schritt mit NaBH₄ in Wasser reduziert und anschließend unter literaturbekannten Bedingungen zum geschützten Zuckeralkohol **91** umgesetzt.^[173] Um eine sterisch möglichst anspruchsvolle Gruppe in Nähe zum aktiven Zentrum des Katalysators zu erreichen, wird versucht die Aminogruppe als Phthalimid zu schützen. Dies bleibt erfolglos. Ausgehend vom Phthalimid geschützten Glucosamin kann durch Reduktion und anschließende Isopropyliden-Schätzung das Zielmolekül **92** ebenfalls nicht erhalten werden.

Da nunmehr vier verschiedene Wege zum offenkettigen Kohlenhydrat-Baustein ohne Erfolg bleiben, wird versucht, den aromatischen Rest über eine Glycosylierungsreaktion am anomeren Zentrum des Glucosamins einzuführen.

4.5 Glycosylierte Cresole als Katalysatoren und C_2 -symmetrische

Katalysatoren

4.5.1 Glycosylierte Cresole als Katalysatoren

Über die Glycosylierung des Aromaten mit Glucosaminderivaten kann die gleiche Anzahl an Bindungen zwischen Aminofunktion und aktivem Zentrum des Katalysators erreicht werden, wie unter Verwendung von offenkettigen Kohlenhydrat-Gerüsten. Ein potenzieller Vorteil bei der Verwendung von Glycosylsystemen ist, dass diese durch den Pyranring eine höhere Konformationsstabilität aufweisen (weniger Rotationsfreiheitsgrade), als die offenkettigen Systeme.

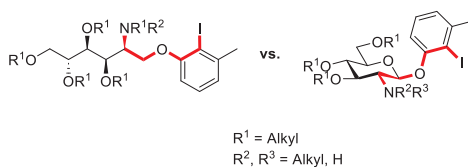
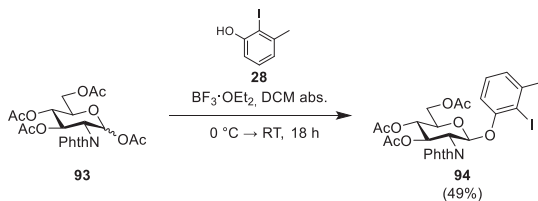


Abbildung 20: Vergleich der Bindungsabstände zwischen offenkettigem und Glycosyl-System.

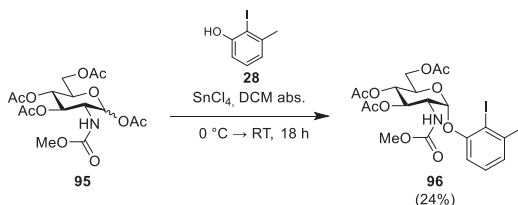
Zur Synthese dieses Katalysortyps wird zunächst Glucosamin mit einer Phthalat-Schutzgruppe versehen, um im darauffolgenden Schritt die übrigen funktionellen Gruppen als Acetate zu schützen. Das so erhaltene komplett geschützte Derivat **93** wird anschließend unter Lewis-Säure-Katalyse mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ und dem Cresol **28** umgesetzt, um das fertige Katalysatormolekül **94** in einer Ausbeute von 49% zu erhalten. Durch die Nachbargruppenbeteiligung des Phthalimids liefert die Reaktion ausschließlich das β -Anomer.



Schema 52: Synthese des β -Glycosids **94**.

Um die den Einfluss der Konfiguration des anomeren Zentrums auf die Ausbeute und die Selektivität in der Katalyse zu untersuchen, wird auch ein α -Glycosid synthetisiert.

Ausgehend vom Glucosamin-Hydrochlorid wird zunächst die Aminofunktion als Methyl-Carbamat geschützt, um im darauffolgenden Schritt wiederum die übrigen Hydroxyfunktionen als Acetate zu verestern. Das daraus hervorgehende Derivat **95** wurde ebenfalls unter Lewis-Säure-Katalyse mit dem Cresol **28** umgesetzt, um das α -konfigurierte Molekül **96** zu erhalten.^[174]



Schema 53: Synthese des α -Glycosids **95**.

Versuche, die Aminofunktion von Carbamat auf Phthalimid umzuschützen verlaufen erfolglos, sodass nurmehr die Moleküle **94** und **96** in der etablierten Katalyse getestet werden. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 8: Ergebnisse der Katalysen mit den Molekülen **94** und **96**.

Nr.	Molekül	Ausbeute	<i>ee</i> -Wert
1	94	>99%	54%
2	96	50%	6%

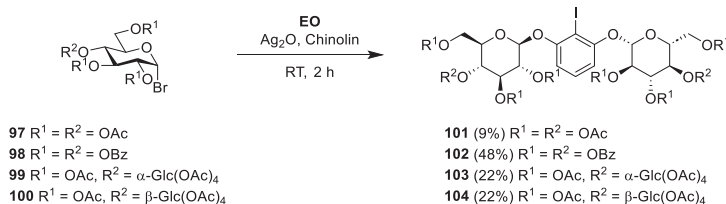
Das Molekül **94** liefert einen *ee*-Wert von 54% in quantitativer Ausbeute und ist somit von allen bisher getesteten Molekülen der Katalysator mit der besten Stereoinduktion. Wie angenommen,

wirkt sich der sterisch anspruchsvolle Phthalat-Rest in der Umgebung des Iodaromaten positiv auf die Selektivität aus, ohne das Molekül in seiner Reaktivität zu beeinträchtigen. Das α -konfigurierte Anomer **96** hingegen liefert nicht zufriedenstellende Ergebnisse in Form einer mäßigen Ausbeute von 50% und eines kaum vorhandenen Enantiomerenüberschusses von 6%. Somit ist die β -Konfiguration bei der weiteren Entwicklung der α -Konfiguration vorzuziehen.

4.5.2 C_2 -symmetrische Katalysatoren aus glycosyliertem Resorcin

Aufgrund des raschen und einfachen Zugangs zum 2-Iodresorcin **EO**, werden einige C_2 -symmetrische Katalysatoren mit in dieser Arbeit bereits bekannten Glycosyl-Donoren und anderen Molekülen synthetisiert und auf ihre Katalyseeigenschaften untersucht.

Das Iodresorcin **EO** kann durch Iodierung von Resorcin mit Iod und Natriumhydrogencarbonat in wässrigem Milieu in guter Ausbeute von 73% erhalten werden und ist somit gut zugänglich. Dieses wird mit vier verschiedenen Glycosyl-Donoren gekuppelt. Ausgehend von D-Glucose werden die verschieden geschützten Derivate **97** und **98** erhalten.^[175] Die Disaccharide Maltose und Cellobiose bilden die Grundstruktur der Verbindungen **99** und **100**.



Schema 54: Synthese der C_2 -symmetrischen Katalysatorvorstufen **101** – **104**.

Die so erhaltenen Moleküle **101** – **104** werden ebenfalls in der *Kita*-Lactonisierung getestet und die Ergebnisse in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 9: Ergebnisse der Katalysen mit den Molekülen **101** – **104**.

Nr.	Molekül	Ausbeute	<i>ee</i> -Wert
1	101	14%	24%
2	102	8%	31%
3	103	18%	50%
4	104	32%	54%

Die Ergebnisse der Katalysen zeigen, dass die vom Resorcin abgeleiteten Moleküle generell einen etwas besseren *ee*-Wert liefern als ein Großteil der *C*₁-symmetrischen Vertreter. Dies ist darauf zurückzuführen, dass durch die Substitution auf beiden Seiten des Iodatoms der sterische Anspruch um das Iodatom herum erhöht wird, wodurch die Annäherung des Substrats an das aktive Zentrum während der Reaktion erheblich stärker eingeschränkt ist, als durch die Methylgruppe der Cresolderivate. Dies hat aber auch zur Folge, dass die Ausbeuten im Vergleich zu den *C*₁-symmetrischen Katalysatoren geringer sind. Zwar liefert der *C*₂-symmetrische Katalysator **104** einen gleich guten *ee*-Wert wie der vom Glucosamin abgeleitete *C*₁-symmetrische Katalysator **94**, jedoch sinkt die Ausbeute im Vergleich um fast 60%. Bei den vom Resorcin abgeleiteten Molekülen ist jedoch ein erheblicher Vorteil, dass die Synthese des aromatischen Bausteins bedeutend einfacher ist, als die Synthese des Iodcresols **28**. (1 Stufe vs. 4 Stufen)

Werden die Katalysatoren der letzten Versuchsreihe untereinander verglichen, so ist festzustellen, dass der größere sterische Anspruch der Benzoylgruppen gegenüber den Acetylgruppen sich positiv auf die Selektivität auswirkt, die Ausbeute jedoch etwas vermindert. Angesichts der ohnehin schlechten Ausbeuten von 14% und 8% ist dieser Effekt jedoch marginal. Im Vergleich der beiden Disaccharid-Katalysatoren **103** und **104** fällt auf, dass die Konfiguration der Verknüpfung der Monosaccharide untereinander eine untergeordnete Rolle für die Selektivität spielt. (50% vs. 54%) Der Einfluss auf die Ausbeute scheint dagegen erheblicher, da der Cellobiose-Katalysator **104** eine doppelt so hohe Ausbeute liefert wie der Maltose-Katalysator **103**. (32% vs. 18%) Insgesamt ist im Vergleich der Katalysatoren **101**, **102** und **103** beziehungsweise **104** zu erkennen, dass der sterische Anspruch des Kohlenhydrats am Resorcin einen Einfluss auf die Selektivität hat. Je sterisch anspruchsvoller das Kohlenhydrat, desto selektiver der Katalysator.

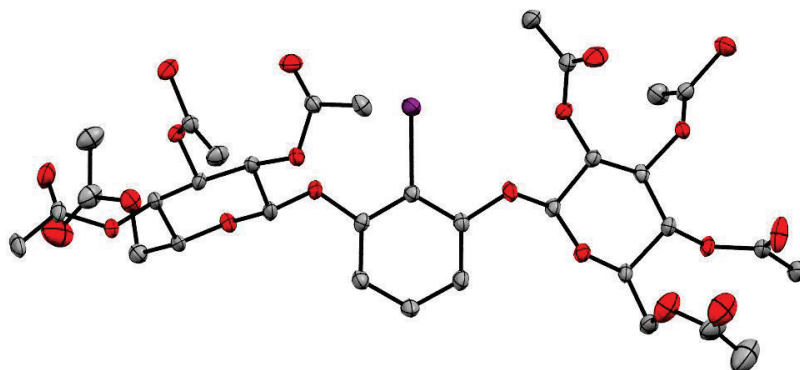
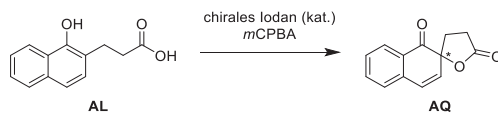


Abbildung 21: Molekulare Struktur von **101**. Die Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% angegeben. Violett: Iod, Grau: Kohlenstoff, Rot: Sauerstoff.

Die molekulare Struktur verdeutlicht das Ergebnis der Katalyse. Die Kohlenhydrat-Reste sind um das aktive Zentrum nicht rigide genug angeordnet, um die Stereoinformation effektiv übertragen zu können. Ferner genügt der sterische Anspruch der Acetylgruppen nicht, um das Substrat in eine bestimmte Konformation zu zwingen. Die Verbesserung der Selektivität mit zunehmendem sterischem Anspruch der Schutzgruppen bestätigt diese Vermutungen.

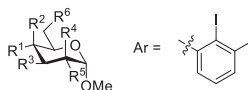
5 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese neuer Kohlenhydrat-basierter Aryliodan-Katalysatoren. Diese wurden in der Spirolactonisierung des Naphtholderivats **AL** zum Spirolacton **AQ**, der Benchmark-Reaktion für Systeme dieser Art auf ihre Katalyseeigenschaften getestet.



Schema 55: *Kita*-Spirolactonisierung.

Zunächst wurden zwölf Katalysatormoleküle basierend auf den α -Methylpyranosiden von D-Glucose, D-Galactose und D-Mannose synthetisiert. Diese tragen den katalytisch aktiven Iodaromaten über eine Benzyl-Verknüpfung an den Positionen 2, 3, 4 oder 6 und bilden die Katalysatoren **9** – **20** der ersten Generation.

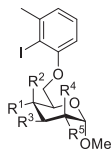


- 9** $R^1 = R^3 = R^6 = \text{OBn}, R^2 = R^4 = \text{H}, R^5 = \text{CH}_2\text{Ar}$
- 10** $R^1 = R^5 = R^6 = \text{OBn}, R^2 = R^4 = \text{H}, R^3 = \text{CH}_2\text{Ar}$
- 11** $R^3 = R^5 = R^6 = \text{OBn}, R^2 = R^4 = \text{H}, R^1 = \text{CH}_2\text{Ar}$
- 12** $R^1 = R^3 = R^5 = \text{OBn}, R^2 = R^4 = \text{H}, R^6 = \text{CH}_2\text{Ar}$
- 13** $R^2 = R^3 = R^6 = \text{OBn}, R^1 = R^4 = \text{H}, R^5 = \text{CH}_2\text{Ar}$
- 14** $R^2 = R^5 = R^6 = \text{OBn}, R^1 = R^3 = \text{H}, R^4 = \text{CH}_2\text{Ar}$
- 15** $R^3 = R^5 = R^6 = \text{OBn}, R^1 = R^4 = \text{H}, R^2 = \text{CH}_2\text{Ar}$
- 16** $R^2 = R^3 = R^5 = \text{OBn}, R^1 = R^4 = \text{H}, R^6 = \text{CH}_2\text{Ar}$
- 17** $R^1 = R^3 = R^6 = \text{OBn}, R^2 = R^5 = \text{H}, R^4 = \text{CH}_2\text{Ar}$
- 18** $R^1 = R^4 = R^6 = \text{OBn}, R^2 = R^5 = \text{H}, R^3 = \text{CH}_2\text{Ar}$
- 19** $R^3 = R^4 = R^6 = \text{OBn}, R^2 = R^5 = \text{H}, R^1 = \text{CH}_2\text{Ar}$
- 20** $R^1 = R^3 = R^4 = \text{OBn}, R^2 = R^5 = \text{H}, R^6 = \text{CH}_2\text{Ar}$

Abbildung 22: Die Katalysatoren **9** – **20** der ersten Generation.

Die schlechten Ergebnisse in Bezug auf Ausbeute (4% – 23%) und Enantiomerenüberschuss (1%*ee* – 40%*ee*) zeigen, dass diese Verknüpfungsart ungeeignet ist. Das Glucosederivat **11** liefert mit einem *ee*-Wert von 40% die beste Enantioselektivität, jedoch lediglich in einer Ausbeute von 4%. Somit wurde in einem nächsten Schritt die Art der Verbindung zwischen Kohlenhydrat und Aromat um eine Methylengruppe verkürzt und das Iodaryl phenolisch gebunden. Die so erhaltenen Katalysatoren **35a** – **35c** der zweiten Generation liefern verbesserte Ausbeuten (80% – 92%) und *ee*-Werte (24%*ee* – 33%*ee*), mit dem besten Wert für

das *gluco*-konfigurierte Derivat **35a** (80% Ausbeute, 33%*ee*). Durch einen Wechsel der Schutzgruppen von Benzyl- zu Naphthylmethyl-Gruppen konnte der Enantiomerenüberschuss der dritten Katalysatorgeneration weiter auf 23%*ee* – 52%*ee* gesteigert werden bei Ausbeuten von 41 – 90%. Das beste Ergebnis lieferte wiederum das Glucosederivat **36a** (41% Ausbeute, 52%*ee*).



- 35a** $R^1 = R^3 = R^5 = \text{OBn}, R^2 = R^4 = \text{H}$
35b $R^2 = R^3 = R^5 = \text{OBn}, R^1 = R^4 = \text{H}$
35c $R^1 = R^3 = R^4 = \text{OBn}, R^2 = R^5 = \text{H}$
36a $R^1 = R^3 = R^5 = \text{OCH}_2\text{Nap}, R^2 = R^4 = \text{H}$
36b $R^2 = R^3 = R^5 = \text{OCH}_2\text{Nap}, R^1 = R^4 = \text{H}$
36c $R^1 = R^3 = R^4 = \text{OCH}_2\text{Nap}, R^2 = R^5 = \text{H}$

Abbildung 23: Die Katalysatoren **35a–c** und **36a–c** der zweiten und dritten Generation.

Die Synthese von Kohlenhydratderivaten mit Schutzgruppen von höherem räumlichen Anspruch war nicht möglich, sodass zur weiteren Katalysatorentwicklung von den Disacchariden Maltose und Cellobiose ausgegangen wurde. Für diese Kohlenhydrate konnte über eine 1,6-Anhydroverbrückte Zwischenstufe je ein Katalysatormolekül der vierten Generation (**64 α** (60% Ausbeute, 19%*ee*) und **64 β** (24% Ausbeute, 5%*ee*)) erhalten werden, welche jedoch die vorhergegangenen Moleküle (Katalysator-Generationen I – III) in Ausbeute (maximal 92% (**35b** und **35c**)) und Enantiomerenüberschuss (maximal 52%*ee* (**36a**)) nicht übertreffen konnten.

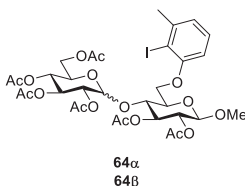


Abbildung 24: Die Katalysatoren **64 α** und **64 β** der vierten Generation.

Um einen sterisch anspruchsvolleren Rest in räumlicher Nähe des katalytisch aktiven Iodatoms anbringen zu können, wurde auf Glucosamin als Grundgerüst zurückgegriffen. Vorversuche wurden mit L-Serin als Testsystem durchgeführt. Abgeleitet vom Serinol konnten zwei Katalysatoren der fünften Generation erhalten werden (**67** und **68**) von denen **67** mit 24% Ausbeute und 15%*ee* die besseren Ergebnisse lieferte. **68** ist aufgrund der auftretenden

Konformationsisomerie als Katalysator ungeeignet, was sich in den Ergebnissen der Katalyse (11% Ausbeute, 7%*ee*) widerspiegelt. Bei diesem System blieb der Wechsel von Benzyl- zu Naphthylmethyl-Gruppen ohne Erfolg.

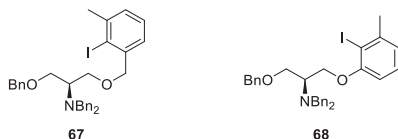


Abbildung 25: Die Katalysatoren **67** und **68** der fünften Generation.

Die offenkettige Form des Glucosamins konnte über vier verschiedene Syntheserouten nicht erhalten werden, sodass als Alternative die Knüpfung des Aromaten über das anomere Zentrum als Aglycon realisiert wurde. Der α -konfigurierte Katalysator **96** liefert hierbei eine schlechtere Ausbeute mit 50% im Vergleich zum β -konfigurierten Molekül **94** mit 99%. Ebenfalls ist der Enantiomerenüberschuss, der mit **94** (54%*ee*) erhalten wird deutlich größer als der aus der Reaktion mit **96** erhaltene *ee*-Wert von 6%. Der Katalysator **94** liefert die besten Ergebnisse in dieser Arbeit (99% Ausbeute, 54%*ee*).

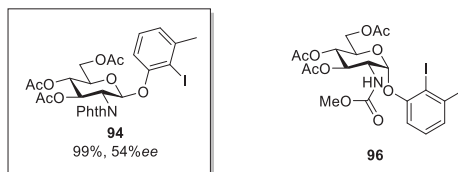


Abbildung 26: Die Katalysatoren **94** und **96** der sechsten Generation.

Als letztes Strukturmotiv wurden C_2 -symmetrische Katalysatoren auf Basis von 2-Iodresorcin untersucht. Durch Glycosylierung von diesem wurden vier neue Katalysatoren **101** – **104** erhalten. Als bestes Ergebnis aus dieser Gruppe an Katalysatoren wird hier ein *ee*-Wert von 54% in einer Ausbeute von 32% erhalten.

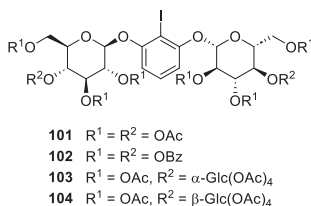


Abbildung 27: Die Katalysatoren **101** – **104** der siebten Generation.

Insgesamt wurden in der vorliegenden Arbeit 27 neue Kohlenhydrat-basierte Aryliodan-Katalysatoren synthetisiert und in der *Kita*-Spirolactonisierung getestet. Das beste Ergebnis liefert das Molekül **94** mit einem Enantiomerenüberschuss von 54% in quantitativer Ausbeute.

Diese Arbeit kann nun als Grundlage dienen, um die Entwicklung weiterer kohlenhydrabasierter Katalysatoren weiter zu untersuchen. In diesem Zusammenhang wäre es interessant, vor allem die glycosylierten Cresole und Resorcine näher zu untersuchen, da dieses Strukturmotiv in den Versuchen die besten Ergebnisse liefert. Kombiniert mit weiteren Derivaten des Glucosamins können so selektivere Katalysatoren entstehen. Ein weiteres Kohlenhydratgerüst, das sich für diesen Strukturtyp eignet, ist das Mannosamin, das vor allem die aufgrund der Epimerie an Position 2 im Vergleich zum Glucosamin von Interesse ist.

6 Experimenteller Teil

6.1 Arbeitstechniken

Geräte- und Materialübersicht

Alle Lösemittel waren von technischer Qualität und wurden nach literaturbekannten Methoden getrocknet und gereinigt.^[176] Sämtliche Chemikalien wurden von der Chemikalienversorgung der Universität Tübingen oder über folgende Unternehmen bezogen: ABCR Chemicals, Acros Organics, Alfa Aesar, Applichem, Carbolution Chemicals, Fluka, Merck, Glycon, Fluorochem. Zur Charakterisierung der hergestellten Verbindungen wurden folgende Geräte und Methoden verwendet.

Säulenchromatographie

Für die präparative Säulenchromatographie wurden Glassäulen verschiedener Durchmesser und Längen verwendet, die mit Kieselgel 60 M der Firma Macherey-Nagel mit Korngröße von 0.04 – 0.063 mm gepackt wurden. Präparative Flash-Chromatographie wurde an einer Kombination von Besta HD 2-400 Pumpen und Dynamax UV-1 Absorbance Detektor durchgeführt. Als Säulen wurden wiederverwendbare Kunststoff-Kartuschen der Götec GmbH verwendet, die mit Kieselgel 60 M der Firma Macherey-Nagel mit Korngröße von 0.04 – 0.063 mm gepackt wurden. Als Laufmittel wurden PE, EE, Toluol, Aceton, MeOH und DCM in verschiedenen Zusammensetzungen verwendet. Die Verhältnisse der Lösemittelgemische werden in den jeweiligen Synthesevorschriften angegeben. Die Lösemittel waren von technischer Qualität, wurden aber vor Gebrauch destilliert.

Dünnschichtchromatographie

Zur Dünnschichtchromatographie wurden mit Kieselgel beschichtete Polyesterfolien mit Fluoreszenzindikator der Firma Macherey-Nagel (POLYGRAM® SIL G/UV₂₅₄) verwendet. Zur Detektion wurden die Fluoreszenzlöschung, sowie Sprühreagenzien (Schwefelsäure (5%) in Ethanol, Molybdänblau, Vanillin-Lösung, Anisaldehyd-Lösung) zur Derivatisierung verwendet. Die DC-Platten wurden in der Hitze entwickelt.

Kernspinresonanzspektroskopie

Alle NMR-Spektren wurden an einem Bruker Avance III HD 300 Nano Bay, Bruker Avance III 400, Bruker Avance III HDX 600 oder Bruker Avance III HDX 700 NMR-Spektrometer gemessen. Die chemische Verschiebung δ wird in ppm angegeben, die Kopplungskonstanten in Hz. Die ¹³C-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt aufgenommen. Die Signalzuordnung erfolgte über DEPT- und 2D-NMR-Spektren (¹H-¹H-COSY, ¹H-¹³C-HSQC,

^1H - ^{13}C -HMBC, ^1H - ^1H -NOESY). Es wurden deuterierte Lösemittel verwendet, deren Restprotonensignal zugleich als interner Standard dient. Die verwendeten Lösemittel sind in den jeweiligen Spektren angegeben.

Massenspektrometrie

Die HR-ESI-Spektren wurden auf einem Bruker Daltonics Maxis 4 G aufgenommen.

Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden an einem Euro EA 3000 der HEKAtech GmbH durchgeführt.

Röntgendiffraktometrie

Zur Einkristallmessung mittels Röntgendiffraktometrie wurde ein Bruker SMART APEX DUO II verwendet.

Hochleistungs-Flüssigchromatographie (HPLC)

Zur Bestimmung der Enantiomerenverhältnisse wurde ein S1121 des Unternehmens Sykam verwendet. Integration der Signale bei $t_R = 9.40$ min. und $t_R = 11.30$ min. liefert das Enantiomerenverhältnis. Die Parameter wurden wie folgt gewählt:

Eluent:	15% <i>i</i> PrOH in <i>n</i> -Hexan
Flussgeschwindigkeit:	0.70 mL/min.
λ :	230 nm
Säule:	Dr. Maisch Reprosil Chiral OM (5 μm , 125 \times 4.6 mm)

Schlenk-Technik

Bei luftempfindlichen Präparaten wurde unter Verwendung der Standard-Schlenk-Technik unter Stickstoffatmosphäre gearbeitet.

Polarimetrie

Die Drehwerte wurden an einem Perkin Elmer Model 341 Polarimeter gemessen (Glasküvette $l = 1$ dm, 20 °C, 589 nm Na-Lampe). Für die Messungen wurden Lösemittel von HPLC-Qualität verwendet.

Schmelzpunktbestimmung

Schmelzpunkte wurden an einem Büchi Melting point M-560 gemessen.

Schlenk-Technik

Bei der Synthese von feuchtigkeits- und/oder sauerstoffempfindlichen Präparaten oder bei der Verwendung von entsprechenden Reagenzien wurde unter der Verwendung der Standard-Schlenk-Technik unter einer Stickstoffatmosphäre gearbeitet.

6.2 Benennung der Atome in der NMR-Zuordnung

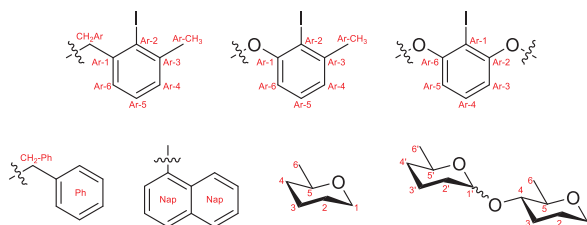


Abbildung 28: Benennung der Atome für die NMR-Zuordnung.

6.3 Allgemeine Arbeitsvorschriften

AAV 1: Benzylierung^[137]

Das **Substrat** (1.00 Äq.) wird unter Inertbedingungen in abs. DMF (ca. 0.1 M) gelöst. Unter Eiskühlung wird langsam NaH (60% in Mineralöl, 1.50 Äq. pro OH-Gruppe, 2.50 Äq. pro NH₂-Gruppe) zugegeben. Anschließend wird das benzyliche Halogenid (1.30 Äq. pro OH-Gruppe, 2.60 Äq. pro NH₂-Gruppe) langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 12 h bei RT gerührt und die Reaktion anschließend durch Zugabe von Wasser beendet. Das Reaktionsgemisch wird mit EE verdünnt und die wässrige Phase mit EE (3 ×) extrahiert. Säulechromatographische Aufreinigung liefert das Produkt.

AAV 2: Benzylierung mit Iodaromat^[135]

Das **Substrat** (1.20 Äq.) wird unter Inertbedingungen in abs. DMF (ca. 0.1 M) gelöst. Unter Eiskühlung wird langsam NaH (60% in Mineralöl, 2.00 Äq. pro OH-Gruppe) zugegeben. Anschließend wird 2-(Brommethyl)-6-methyliodbenzol (1.00 Äq. pro OH-Gruppe) langsam zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 4 h bei RT gerührt und die Reaktion anschließend durch Zugabe von MeOH beendet. Das Reaktionsgemisch wird mit EE verdünnt und die wässrige Phase mit EE (3 ×) extrahiert. Säulechromatographische Aufreinigung liefert das Produkt.

AAV 3: Kita-Spirolactonisierung^[135]

Racemat

Zu einer Lösung aus **AL** (21.6 mg, 100 µmol, 1.00 Äq.) in abs. DCM (5 mL) wird PIDA (39.0 mg, 120 µmol, 1.20 Äq.) gegeben und für 15 h bei RT gerührt. Anschließend wird die Reaktion durch Zugabe von ges. Na₂S₂O₃-Lösung (2 mL) und ges. NaHCO₃-Lösung (2 mL) beendet. Die wässrige Phase wird mit DCM (3 × 5 mL) extrahiert, die vereinigten organischen

Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und alle flüchtigen Stoffe am Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung (Cyclohexan/EE, 4/1 → 2/1) liefert **AQrac**.

Katalyse^[135]

Zu einer Lösung von **Aryliodid** (15.0 μmol, 15mol%) in DCM (5 mL) wird *m*CPBA (77%, 29.1 mg, 130 μmol, 1.30 Äq) und **AL** (21.6 mg, 100 μmol, 1.00 Äq.) gegeben und für 5 d bei -20 °C gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von ges. Na₂S₂O₃-Lösung (2 mL) und ges. NaHCO₃-Lösung (2 mL) beendet. Die wässrige Phase wird mit DCM (3 × 5 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen aller flüchtigen Stoffe am Vakuum werden Ausbeute und Enantiomerenverhältnis über HPLC-Analyse ermittelt. (*n*-Hexan/*i*PrOH 85/15, Dr. Maisch Reprosil Chiral OM, 0.7 mL/min., λ = 230 nm)

AAV4: Mitsunobu-Reaktion^[135]

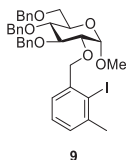
PPh₃ (1.20 Äq.), **Alkohol** (1.00 Äq.) und Phenol (1.10 Äq.) werden unter Inertbedingungen in abs. THF (0.3 M bezüglich des Phenols) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wird langsam DIAD (1.15 Äq.) zugegeben, für 30 min. bei 0 °C und anschließend für 16 h bei RT gerührt. Es werden erneut PPh₃ und DIAD (je 0.30 Äq.) zugegeben und für weitere 4 h bei RT gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Stoffe am Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt.

AAV5: Triphenylmethyl-Entschützung^[140]

Das **Substrat** (1.00 Äq.) wird in einer Mischung aus AcOH und Wasser (0.25 M, 4/1, v/v) gelöst und für 4 h bei 70 °C gerührt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung wird das Produkt erhalten.

6.4 Synthese der Verbindungen

Methyl-3,4,6-tri-*O*-benzyl-2-*O*-(2-iod-3-methylbenzyl)- α -D-glucopyranosid (**9**)^[135]



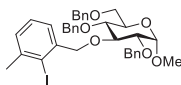
Nach **AAV 2** wird **Methyl-3,4,6-tri-*O*-benzyl- α -D-glucopyranosid** (100 mg, 216 μ mol, 1.20 Äq.) mit NaH (60% in Mineralöl, 14.4 mg, 360 μ mol, 2.00 Äq.) und **5** (64.3 mg, 180 μ mol, 1.00 Äq.) in abs. DMF (3 mL) umgesetzt.

Säulenchromatographische Aufreinigung (PE/EE, 2/1, $R_f = 0.49$) liefert **9** (70.1 mg, 101 μ mol, 56%) als farbloses Öl.

HR-ESI-MS $[M + Na]^+$ (theor.)	m/z 717.16890,
gemessen	m/z 717.16897.
EA ber.	C 62.25, H 5.66,
EA gem.	C 62.08, H 5.80.
$[\alpha]_D^{20} =$	+19.5 (c = 1.00, CHCl ₃).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.26–7.37 (m, 16H, H-CH₂Ph, CH₂Ar), 7.13–7.18 (m, 4H, H-CH₂Ph, CH₂Ar), 4.99 (d, $J = 11.0$ Hz, 1H, H-CH₂Ph), 4.90 (d, $J_{1,2} = 3.5$ Hz, 1H, H-1), 4.84 (s, 2H, H-CH₂Ph), 4.79 (s, 2H, H-CH₂Ara+b), 4.63 (d, $J = 12.1$ Hz, 1H, H-CH₂Ph), 4.50 (s, 2H, H-CH₂Ph), 4.04 (dd, $J = 9.3$ Hz, 1H, H-3), 3.79 (s, 1H, H-5), 3.75 (dd, $J = 10.6$ Hz, $J = 3.6$ Hz, 1H, H-6a), 3.62–3.69 (m, 3H, H-4, H-2, H-6b), 3.45 (s, 3H, H-C1-OCH₃), 2.47 (s, 3H, H-CH₂Ar-CH₃) ppm.

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 142.1 (CH₂Ar-1), 140.8, 138.7, 138.3, 138.0, 129.0, 128.4, 128.0, 127.9, 127.8, 127.7, 127.6, 127.5, 126.5 (CH₂Ar, CH₂Ph), 105.1 (CH₂Ar), 98.1 (C-1), 82.1 (C-3), 80.1 (C-2), 78.0 (CH₂Ar), 77.8 (C-4), 75.7, 75.0, 73.5 (CH₂Ar), 70.2 (C-5), 68.5 (C-6), 55.2 (C1-OCH₃), 29.3 (CH₂Ar-CH₃) ppm.

Methyl-2,4,6-tri-*O*-benzyl-3-*O*-(2-iod-3-methylbenzyl)- α -D-glucopyranosid (10**)^[135]****10**

Nach **AAV 2** wird **Methyl-2,4,6-tri-*O*-benzyl- α -D-glucopyranosid** (100 mg, 216 μ mol, 1.20 Äq.) mit NaH (60% in Mineralöl, 14.4 mg, 360 μ mol, 2.00 Äq.) und **5** (64.3 mg, 180 μ mol, 1.00 Äq.) in abs. DMF (3 mL) umgesetzt.

Säulenchromatographische Aufreinigung (PE/EE, 2/1, $R_f = 0.49$) liefert **10** (111.3 mg, 160 μ mol, 89%) als farbloses Öl.

HR-ESI-MS $[M + Na]^+$ (theor.) m/z 717.16890,

gemessen m/z 717.16827.

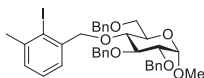
EA ber. C 62.25, H 5.66,

EA gem. C 62.30, H 5.77.

$[\alpha]_D^{20} = +40.5$ (c = 1.00, $CHCl_3$).

¹H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.19\text{--}7.39$ (m, 15H, H- CH_2Ph), 7.12–7.18 (m, 3H, H- CH_2Ar), 4.97 (d, $J = 10.8$ Hz, 1H, H- CH_2Ph), 4.93 (d, $J = 12.7$ Hz, 1H, H- CH_2Ph), 4.80 (d, $J = 12.1$ Hz, 1H, H- CH_2Ara), 4.76 (d, $J = 10.8$ Hz, 1H, H- CH_2Ph), 4.67 (d, $J = 12.1$ Hz, 1H, H- CH_2Ph), 4.65 (d, $J_{1,2} = 3.5$ Hz, 1H, H-1), 4.61 (d, $J = 12.7$ Hz, 1H, H- CH_2Arb), 4.56 (d, $J = 12.1$ Hz, 1H, H- CH_2Ph), 4.49 (d, $J = 12.1$ Hz, 1H, H- CH_2Ph), 4.02 (dd, $J = 9.3$ Hz, 1H, H-3), 3.79–3.83 (m, 1H, H-5), 3.70–3.77 (m, 2H, H-4, H-6a), 3.68 (dd, $J = 10.5$ Hz, $J = 1.8$ Hz, 1H, H-6b), 3.59 (dd, $J = 9.6$ Hz, $J_{2,1} = 3.6$ Hz, 1H, H-2), 3.41 (s, 3H, H-C1- OCH_3), 2.46 (s, 3H, H- CH_2Ar-CH_3) ppm.

¹³C-NMR (151 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 141.7$ (CH_2Ar), 141.5, 138.6, 138.1, 137.9 (CH_2Ph), 128.5, 128.4, 128.3, 128.3, 128.1, 128.0, 127.9, 127.8, 127.7, 127.5, 127.5 (CH_2Ar , CH_2Ph), 125.7 (CH_2Ar), 104.1 (CH_2Ar), 98.2 (C-1), 82.0 (C-3), 79.9 (C-2), 79.3 (CH_2Ar), 77.7 (C-4), 75.6, 73.4, 73.4 (CH_2Ph), 70.0 (C-5), 68.8 (C-6), 55.2 (C1- OCH_3), 29.2 (CH_2Ar-CH_3) ppm.

Methyl-2,3,6-tri-*O*-benzyl-4-*O*-(2-iod-3-methylbenzyl)- α -D-glucopyranosid (11)^[135]

11

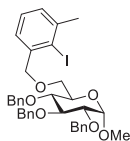
Nach **AAV 2** wird **Methyl-2,3,6-tri-*O*-benzyl- α -D-glucopyranosid** (100 mg, 216 μ mol, 1.20 \ddot{A} q.) mit NaH (60% in Mineralöl, 14.4 mg, 360 μ mol, 2.00 \ddot{A} q.) und **5** (64.3 mg, 180 μ mol, 1.00 \ddot{A} q.) in abs. DMF (3 mL) umgesetzt.

Säulenchromatographische Aufreinigung (PE/EE, 2/1, $R_f = 0.49$) liefert **11** (102 mg, 147 μ mol, 68%) als farbloses Öl.

HR-ESI-MS $[M + Na]^+$ (theor.)	m/z 717.16890,
gemessen	m/z 717.16871.
EA ber.	C 62.25, H 5.66,
EA gem.	C 62.77, H 5.64.
$[\alpha]_D^{20} =$	+3.3 (c = 0.50, CHCl ₃).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.15$ – 7.40 (m, 16H, H-CH₂Ph, H-CH₂Ar), 7.05 – 7.08 (m, 2H, H-CH₂Ph, H-CH₂Ar), 5.04 (d, $J = 13.4$ Hz, 1H, H-CH₂Ara), 4.88 (d, $J = 13.2$ Hz, 1H, H-CH₂Arb), 4.77 (d, $J = 10.8$ Hz, 1H, H-CH₂Ph), 4.74 (d, $J = 12.1$ Hz, 1H, H-CH₂Ph), 4.60 – 4.67 (m, 3H, H-1, CH₂Ph), 4.50 (d, $J = 12.1$ Hz, 1H, H-CH₂Ph), 4.45 (d, $J = 10.8$ Hz, 1H, H-CH₂Ph), 4.07 (dd, $J_{3,2} = 9.2$ Hz, 1H, H-3), 3.72 – 3.78 (m, 2H, H-6a, H-5), 3.63 – 3.69 (m, 2H, H-6b, H-4), 3.59 (dd, $J_{2,3} = 9.5$ Hz, $J_{2,1} = 3.7$ Hz, 1H, H-2), 3.38 (s, 3H, H-C1-OCH₃), 2.47 (s, 3H, H-CH₂Ar-CH₃) ppm.

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): $\delta = 142.1$, 141.6 , 138.1 , 138.1 , 137.9 , 128.4 , 128.3 , 128.2 , 128.0 , 127.8 , 127.7 , 127.6 , 125.4 (CH₂Ar), 103.8 (CH₂Ar), 98.1 (C-1), 82.0 (C-3), 79.8 (CH₂Ar), 79.6 (C-2), 77.6 (C-4), 75.0 , 73.5 , 73.3 (CH₂Ph), 69.9 (C-5), 68.5 (C-6), 55.1 (C1-OCH₃), 29.2 (CH₂Ar-CH₃) ppm.

Methyl-2,3,4-tri-*O*-benzyl-6-*O*-(2-iod-3-methylbenzyl)- α -D-glucoopyranosid (12**)^[135]****12**

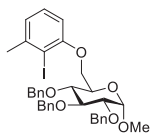
Nach **AAV 2** wird **Methyl-2,3,4-tri-*O*-benzyl- α -D-glucoopyranosid** (100 mg, 216 μ mol, 1.20 Äq.) mit NaH (60% in Mineralöl, 14.4 mg, 360 μ mol, 2.00 Äq.) und **5** (64.3 mg, 180 μ mol, 1.00 Äq.) in abs. DMF (3 mL) umgesetzt.

Säulenchromatographische Aufreinigung (PE/EE, 2/1, R_f = 0.28) liefert **12** (119 mg, 171 μ mol, 95%) als farbloses Öl.

HR-ESI-MS $[M + Na]^+$ (theor.)	m/z 717.16890,
gemessen	m/z 717.16885.
EA ber.	C 62.25, H 5.66,
EA gem.	C 62.11, H 5.76.
$[\alpha]_D^{20} =$	+13.4 (c = 1.00, CHCl ₃).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.12–7.41 (m, 18H, H-CH₂Ar, H-CH₂Ph), 5.00 (d, J = 10.9 Hz, 1H, H-CH₂Ph), 4.79–4.90 (m, 3H, H-1, H-CH₂Ph), 4.63–4.71 (m, 3H, H-CH₂Ara, H-CH₂Ph), 4.55 (d, J = 10.9 Hz, 1H, H-CH₂Ph), 4.47 (d, J = 13.3 Hz, 1H, H-CH₂Arb), 4.02 (dd, $J_{3,1}$ = 9.3 Hz, 1H, H-3), 3.65–3.84 (m, 4H, H-4, H-6a, H-6b, H-5), 3.60 (dd, $J_{2,3}$ = 9.7 Hz, $J_{2,1}$ = 3.5 Hz, 1H, H-2), 3.41 (s, 3H, H-C1-OCH₃), 2.44 (s, 3H, H-CH₂Ar-CH₃) ppm.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 141.9 (CH₂Ph), 140.8 (CH₂Ar), 138.7, 138.2, 138.1 (CH₂Ph), 128.8 (CH₂Ar), 128.4, 128.4, 128.3, 128.1, 128.0, 127.9, 127.8, 127.8, 127.7, 127.6 (CH₂Ph), 125.9 (CH₂Ar), 104.5 (CH₂Ar), 98.2 (C-1), 82.2 (C-3), 79.9 (C-2), 78.1 (CH₂Ar), 77.7 (C-4), 75.8 (CH₂Ph), 75.1 (CH₂Ph), 73.4 (CH₂Ph), 70.1 (C-5), 69.0 (C-6), 55.2 (C1-OCH₃), 29.1 (CH₂Ar-CH₃) ppm.

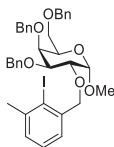
Methyl-2,3,4-tri-*O*-benzyl-6-*O*-(2-iod-3-methylphenyl)- α -D-glucopyranosid (35a)^[135]**35a**

Nach **AAV 4** werden **Methyl-2,3,4-tri-*O*-benzyl- α -D-glucopyranosid** (100 mg, 215 μ mol, 1.00 Äq.), **28** (50.3 mg, 215 μ mol, 1.00 Äq.), PPh_3 (67.8 mg, 258 μ mol, 1.20 Äq.) und **DIAD** (51.0 μ L, 258 μ mol, 1.15 Äq.) in abs. THF (1 mL) umgesetzt. Säulenchromatographische Aufreinigung (PE/EE, 4/1, $R_f = 0.25$) liefert **35a** (124 mg, 182 μ mol, 85%) als farblosen Feststoff.

HR-ESI-MS $[\text{M} + \text{Na}]^+_{(\text{theor.})}$	m/z 703.15271,
gemessen	m/z 703.15225.
EA ber.	C 61.77, H 5.48,
EA gem.	C 61.74, H 5.57.
$[\alpha]_D^{20} =$	+30.2 ($c = 1.00$, CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.38\text{--}7.42$ (m, 4H, H- CH_2Ph), 7.28–7.37 (m, 6H, H- CH_2Ph), 7.18–7.28 (m, 5H, H- CH_2Ph), 7.14 (t, $J = 7.9$ Hz, 1H, H-Ar-5), 6.88 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H, H-Ar-4), 6.51 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, H-Ar-6), 5.02 (d, $J = 10.8$ Hz, 1H, H- CH_2Ph), 4.94 (d, $J = 11.2$ Hz, 1H, H- CH_2Ph), 4.82–4.90 (m, 2H, H- CH_2Ph), 4.62–4.73 (m, 3H, H-1, H- CH_2Ph), 4.14–4.19 (m, 1H, H-6a), 4.05–4.12 (m, 2H, H-3, H-6b), 3.94–3.99 (m, 1H, H-5), 3.88–3.93 (m, 1H, H-4), 3.64 (dd, $J = 9.6$ Hz, $J_{2,1} = 3.6$ Hz, 1H, H-2), 3.45 (s, 3H, H-C1- OCH_3), 2.45–2.50 (m, 3H, H-Ar- CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 157.1$ (C-Ar-1), 143.4 (C-Ar-3), 138.7, 138.2 (CH_2Ph), 128.6 (C-Ar-5), 128.5, 128.4, 128.4, 128.1, 128.1, 127.9, 127.7, 127.6 (CH_2Ph), 122.5 (C-Ar-6), 108.7 (C-Ar-4), 98.2 (C-1), 93.5 (C-Ar-2), 82.2 (C-3), 80.1 (C-2), 77.8 (C-4), 75.9, 75.2, 73.5 (CH_2Ph), 69.3 (C-5), 67.9 (C-6), 55.3 (C1- OCH_3), 28.7 (Ar- CH_3) ppm.

Methyl-3,4,6-tri-*O*-benzyl-2-*O*-(2-iod-3-methylbenzyl)- α -D-galactopyranosid (13**)^[135]****13**

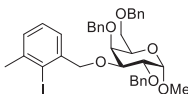
Nach **AAV 2** wird **Methyl-3,4,6-tri-*O*-benzyl- α -D-galactopyranosid** (100 mg, 216 μ mol, 1.20 Äq.) mit NaH (60% in Mineralöl, 14.4 mg, 360 μ mol, 2.00 Äq.) und **5** (64.3 mg, 180 μ mol, 1.00 Äq.) in abs. DMF (3 mL) umgesetzt.

Säulenchromatographische Aufreinigung (PE/EE, 2/1, R_f =0.56) liefert **13** (72.1 mg, 104 μ mol, 58%) als farbloses Öl.

HR-ESI-MS $[M + Na]^+$ _(theor.)	m/z 717.16836,
gemessen	m/z 717.16793.
EA ber.	C 62.25, H 5.66,
EA gem.	C 62.31, H 5.83.
$[\alpha]_D^{20}$ =	+13.0 (c = 1.00, CHCl ₃).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.38–7.43 (m, 2H, H-CH₂Ph, H-CH₂Ar), 7.32–7.37 (m, 4H, H-CH₂Ph, H-CH₂Ar), 7.28 (d, J = 2.0 Hz, 12H, H-CH₂Ph, H-CH₂Ar), 7.13–7.20 (m, 2H, H-CH₂Ph, H-CH₂Ar), 4.97 (d, J = 11.6 Hz, 1H, H-CH₂Ph), 4.92 (d, $J_{1,2}$ = 3.5 Hz, 1H, H-1), 4.80–4.86 (m, 3H, H-CH₂Ph, H-CH₂Ar), 4.74–4.78 (m, 1H, H-CH₂Ph), 4.59 (d, J = 11.4 Hz, 1H, H-CH₂Ph), 4.51 (d, J = 11.9 Hz, 1H, H-CH₂Ph), 4.43 (d, J = 11.9 Hz, 1H, H-CH₂Ph), 4.09–4.13 (m, 1H, H-2), 3.97–4.01 (m, 2H, H-3, H-4), 3.93–3.96 (m, 1H, H-5), 3.57 (dd, J = 6.5 Hz, $J_{6a,6b}$ = 1.4 Hz, 2H, H-6a, H-6b), 3.44 (s, 3H, H-C1-OCH₃), 2.46 (s, 3H, H-CH₂Ar-CH₃) ppm.

¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 141.9 (CH₂Ar), 141.2, 138.7, 138.7, 138.0, 128.9, 128.4, 128.3, 128.2, 128.2, 127.8, 127.7, 127.7, 127.5, 127.5, 127.4, 126.6 (CH₂Ar, CH₂Ph), 105.1 (CH₂Ar), 98.7 (C-1), 79.2 (C-3), 78.2 (CH₂Ar), 76.7 (C-2), 75.1 (C-4), 74.8, 73.5, 73.1 (CH₂Ph), 69.3 (C-5), 69.1 (C-6), 55.4 (C1-OCH₃), 29.2 (CH₂Ar-CH₃) ppm.

Methyl-2,4,6-tri-*O*-benzyl-3-*O*-(2-iod-3-methylbenzyl)- α -D-galactopyranosid (14**)^[135]**

14

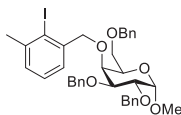
Nach **AAV 2** wird **Methyl-2,4,6-tri-*O*-benzyl- α -D-galactopyranosid** (100 mg, 216 μ mol, 1.20 Äq.) mit NaH (60% in Mineralöl, 14.4 mg, 360 μ mol, 2.00 Äq.) und **5** (64.3 mg, 180 μ mol, 1.00 Äq.) in abs. DMF (3 mL) umgesetzt.

Säulenchromatographische Aufreinigung (PE/EE, 2/1, $R_f = 0.49$) liefert **14** (88.4 mg, 127 μ mol, 71%) als farbloses Öl.

HR-ESI-MS $[M + Na]^+$ (theor.)	m/z 717.16890,
gemessen	m/z 717.16750.
EA ber.	C 62.25, H 5.66,
EA gem.	C 62.27, H 5.80.
$[\alpha]_D^{20} =$	+21.9 (c = 1.00, CHCl ₃).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.23\text{--}7.38$ (m, 16H, H-CH₂Ph, H-CH₂Ar), 7.20–7.23 (m, 1H, H-CH₂Ph), 7.16–7.20 (m, 1H, H-CH₂Ar), 4.95 (d, $J = 11.6$ Hz, 1H, H-CH₂Ph), 4.86 (d, $J = 13.0$ Hz, 1H, H-CH₂Ara), 4.82 (d, $J = 12.1$ Hz, 2H, H-CH₂Ph), 4.75 (d, $J = 13.0$ Hz, 1H, H-CH₂Arb), 4.72 (d, $J_{1,2} = 3.7$ Hz, 1H, H-1), 4.69 (d, $J = 12.1$ Hz, 1H, H-CH₂Ph), 4.59 (d, $J = 11.4$ Hz, 1H, H-CH₂Ph), 4.50 (d, $J = 11.7$ Hz, 1H, H-CH₂Ph), 4.42 (d, $J = 11.7$ Hz, 1H, H-CH₂Ph), 4.09 (dd, $J = 9.9$ Hz, $J_{2,1} = 3.5$ Hz, 1H, H-2), 4.06 (m, 2H, H-4), 4.03 (dd, $J = 10.1$ Hz, $J = 2.9$ Hz, 1H, H-3), 3.95 (dd, $J_{5,6} = 6.4$ Hz, 1H, H-5), 3.55 (d, $J_{6,5} = 6.4$ Hz, 2H, H-6a+b), 3.39 (s, 3H, H-C1-OCH₃), 2.49 (s, 3H, H-CH₂Ar-CH₃) ppm.

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): $\delta = 141.8$ (CH₂Ar-1), 141.6, 138.6, 138.4, 138.0, 128.6, 128.4, 128.3, 128.2, 128.1, 127.9, 127.8, 127.7, 127.7, 127.5, 125.6 (CH₂Ph, CH₂Ar), 104.2 (CH₂Ar), 98.7 (C-1), 79.0 (C-3), 77.9 (CH₂Ar), 76.5 (C-2), 75.1 (CH₂Ph), 74.8 (C-4), 73.5 (CH₂Ph), 69.2 (C-5), 69.1 (C-6), 55.4 (C1-OCH₃), 29.2 (CH₂Ar-CH₃) ppm.

Methyl-2,3,6-tri-*O*-benzyl-4-*O*-(2-iod-3-methylbenzyl)- α -D-galactopyranosid (15)^[135]

15

Nach **AAV 2** wird **Methyl-2,3,6-tri-*O*-benzyl- α -D-galactopyranosid** (100 mg, 216 μ mol, 1.20 Äq.) mit NaH (60% in Mineralöl, 14.4 mg, 360 μ mol, 2.00 Äq.) und **5** (64.3 mg, 180 μ mol, 1.00 Äq.) in abs. DMF (3 mL) umgesetzt.

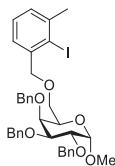
Säulenchromatographische Aufreinigung (PE/EE, 2/1, $R_f = 0.51$) liefert das Produkt **15** (96.1 mg, 138 μ mol, 64%) als farbloses Öl.

HR-ESI-MS $[M + Na]^+$ (theor.)	m/z 717.16836,
gemessen	m/z 717.16799.
EA ber.	C 62.25, H 5.66,
EA gem.	C 62.30, H 5.79.
$[\alpha]_D^{20} =$	+3.6 (c = 1.00, CHCl ₃).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.41$ (d, $J = 7.3$ Hz, 2H, H-CH₂Ph, H-CH₂Ar), 7.24–7.39 (m, 14H, H-CH₂Ph, H-CH₂Ar), 7.16–7.20 (m, 1H, H-CH₂Ph, H-CH₂Ar), 7.15 (dd, $J = 7.3$ Hz, $J = 1.3$ Hz, 2H, H-CH₂Ph, H-CH₂Ar), 5.06 (d, $J = 12.8$ Hz, 1H, H-CH₂Ara), 4.82–4.87 (m, 2H, H-CH₂Ph), 4.77 (d, $J = 11.6$ Hz, 1H, H-CH₂Ph), 4.72 (d, $J_{1,2} = 3.7$ Hz, 1H, H-1), 4.70 (d, $J = 12.1$ Hz, 1H, H-CH₂Ph), 4.61 (d, $J = 12.7$ Hz, 1H, H-CH₂Ph), 4.51 (d, $J = 11.6$ Hz, 1H, H-CH₂Arb), 4.45 (d, $J = 11.6$ Hz, 1H, H-CH₂Ph), 4.04–4.08 (m, 2H, H-2, H-3*), 3.95–4.01 (m, 2H, H-4*, H-5), 3.67 (dd, $J_{6a,6b} = 9.2$ Hz, $J = 7.2$ Hz, 1H, H-6a), 3.60 (dd, $J_{6b,6a} = 9.3$ Hz, $J = 6.0$ Hz, 1H, H-6b), 3.41 (s, 3H, H-C1-OCH₃), 2.46 (s, 3H, H-CH₂Ar-CH₃) ppm.

¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃): $\delta = 141.8$ (CH₂Ar-1), 141.5, 138.7, 138.5, 137.9, 128.4, 128.4, 128.3, 128.3, 128.1, 127.8, 127.7, 127.7, 127.4, 126.0 (CH₂Ar, CH₂Ph), 104.3 (CH₂Ar-2), 98.9 (C-1), 79.5 (CH₂Ar), 79.1 (C-4*), 76.3 (C-2), 76.1 (C-3*), 73.6, 73.5, 73.3 (CH₂Ph), 69.2 (C-5), 69.1 (C-6), 55.4 (C1-OCH₃), 29.2 (CH₂Ar-CH₃) ppm.

* Signale können vertauscht sein.

Methyl-2,3,4-tri-*O*-benzyl-6-*O*-(2-iod-3-methylbenzyl)- α -D-galactopyranosid (16)^[135]

16

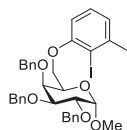
Nach **AAV 2** wird **Methyl-2,3,4-tri-*O*-benzyl- α -D-galactopyranosid** (100 mg, 216 μ mol, 1.20 Äq.) mit NaH (60% in Mineralöl, 14.4 mg, 360 μ mol, 2.00 Äq.) und **5** (64.3 mg, 180 μ mol, 1.00 Äq.) in abs. DMF (3 mL) umgesetzt.

Säulenchromatographische Aufreinigung (PE/EE, 2/1, R_f =0.54) liefert **16** (72.1 mg, 104 μ mol, 58%) als farbloses Öl.

HR-ESI-MS $[M + Na]^+$ _(theor.)	m/z 717.16836,
gemessen	m/z 717.16856.
EA ber.	C 62.25, H 5.66,
EA gem.	C 62.35, H 5.82.
$[\alpha]_D^{20} =$	+10.1 (c = 0.50, CHCl ₃).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.23–7.43 (m, 15H, H-CH₂Ar, H-CH₂Ph), 7.13–7.22 (m, 3H, H-CH₂Ar, H-CH₂Ph), 4.98 (d, J = 11.6 Hz, 1H, H-CH₂Ph), 4.88 (d, J = 11.7 Hz, 1H, H-CH₂Ph), 4.85 (d, J = 12.1 Hz, 1H, H-CH₂Ph), 4.76 (d, J = 11.7 Hz, 1H, H-CH₂Ph), 4.68–4.73 (m, 2H, H-1, H-CH₂Ph), 4.61 (d, J = 11.4 Hz, 1H, H-CH₂Ph), 4.52 (d, J = 12.8 Hz, 1H, H-CH₂Ara), 4.42 (d, J = 12.8 Hz, 1H, H-CH₂Arb), 4.06 (dd, $J_{2,3}$ = 9.8 Hz, $J_{2,1}$ = 3.6 Hz, 1H, H-2), 3.94–4.00 (m, 3H, H-3, H-4, H-5), 3.61 (d, J = 6.4 Hz, 2H, H-6a, H-6b), 3.40 (s, 3H, H-C1-OCH₃), 2.47 (s, 3H, H-CH₂Ar-CH₃) ppm.

¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 142.0 (CH₂Ar-1), 140.8, 138.8, 138.6, 138.5, 128.9, 128.4, 128.3, 128.2, 128.2, 128.1, 127.8, 127.7, 127.5, 127.5, 125.9 (CH₂Ph, CH₂Ar), 104.8 (CH₂Ar-2), 98.8 (C-1), 79.1 (C-3), 78.0 (CH₂Ar), 76.4 (C-2), 75.2 (C-4), 74.7, 73.6, 73.3 (CH₂Ph), 69.4 (C-5), 69.2 (C-6), 55.4 (C1-OCH₃), 29.2 (CH₂Ar-CH₃) ppm.

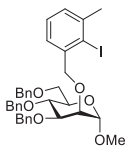
Methyl-2,3,4-tri-*O*-benzyl-6-*O*-(2-iod-3-methylphenyl)- α -D-galactopyranosid (35b)^[135]**35b**

Nach **AAV 4** werden **Methyl-2,3,4-tri-*O*-benzyl- α -D-galactopyranosid** (100 mg, 215 μ mol, 1.00 Äq.), **28** (50.3 mg, 215 μ mol, 1.00 Äq.), PPh_3 (67.8 mg, 258 μ mol, 1.20 Äq.) und **DIAD** (51.0 μ L, 258 μ mol, 1.15 Äq.) in abs. THF (1 mL) umgesetzt. Säulenchromatographische Aufreinigung (PE/EE, 4/1, $R_f = 0.25$) liefert **35b** (77.0 mg, 113 μ mol, 53%) als farblosen Feststoff.

HR-ESI-MS $[\text{M} + \text{Na}]^+$ (theor.)	m/z 703.15271,
gemessen	m/z 703.15283.
EA ber.	C 61.77, H 5.48,
EA gem.	C 61.80, H 5.59.
$[\alpha]_D^{20} =$	-0.8 (c = 1.00, CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.45$ (d, $J = 7.3$ Hz, 2H, H- CH_2Ph), 7.36–7.42 (m, 4H, H- CH_2Ph), 7.27–7.36 (m, 4H, H- CH_2Ph), 7.17–7.24 (m, 5H, H- CH_2Ph), 7.15 (dd, $J = 7.9$ Hz, 1H, H-Ar-5), 6.89 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H, H-Ar-4), 6.46 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, H-Ar-6), 5.00 (d, $J = 11.6$ Hz, 1H, H- CH_2Ph), 4.94 (d, $J = 11.9$ Hz, 1H, H- CH_2Ph), 4.88 (d, $J = 12.1$ Hz, 1H, H- CH_2Ph), 4.81 (d, $J = 11.7$ Hz, 1H, H- CH_2Ph), 4.72–4.75 (m, 2H, H-1, H- CH_2Ph), 4.60 (d, $J = 11.4$ Hz, 1H, H- CH_2Ph), 4.20 (d, $J = 1.5$ Hz, 1H, H-4), 4.16 (dd, $J = 6.6$ Hz, 1H, H-5), 4.09 (dd, $J_{2,3} = 10.1$ Hz, $J_{2,1} = 3.5$ Hz, 2H, H-2), 4.00–4.05 (m, 2H, H-6a, H-3), 3.89 (dd, $J = 8.7$ Hz, $J = 7.4$ Hz, 1H, H-6b), 3.45 (s, 3H, H-C1- OCH_3), 2.47 (s, 3H, H-Ar- CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 156.8$ (C-Ar-1), 143.3 (C-Ar-3), 138.8, 138.5, 138.5 (CH_2Ph), 128.7 (C-Ar-5), 128.5, 128.4, 128.3, 128.2, 128.1, 127.7, 127.6, 127.6, 127.5 (CH_2Ph), 122.5 (C-Ar-4), 108.6 (C-Ar-6), 98.9 (C-1), 93.3 (C-Ar-2), 78.8 (C-3), 76.4 (C-2), 75.2 (C-4), 74.9, 73.6, 73.4 (CH_2Ph), 68.5 (C-5), 67.4 (C-6), 55.6 (C1- OCH_3), 28.7 (Ar- CH_3) ppm.

Methyl-3,4,6-tri-*O*-benzyl-2-*O*-(2-iod-3-methylbenzyl)- α -D-mannopyranosid (17)^[135]

17

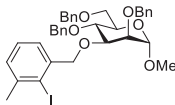
Nach **AAV 2** wird **Methyl-3,4,6-tri-*O*-benzyl- α -D-mannopyranosid** (100 mg, 216 μ mol, 1.20 Äq.) mit NaH (60% in Mineralöl, 14.4 mg, 360 μ mol, 2.00 Äq.) und **5** (64.3 mg, 180 μ mol, 1.00 Äq.) in abs. DMF (3 mL) umgesetzt.

Säulenchromatographische Aufreinigung (PE/EE, 2/1, $R_f = 0.54$) liefert **17** (112 mg, 160 μ mol, 89%) als farbloses Öl.

HR-ESI-MS $[M + Na]^+$ (theor.)	m/z 717.16890,
gemessen	m/z 717.16762.
EA ber.	C 62.25, H 5.66,
EA gem.	C 62.59, H 5.62.
$[\alpha]_D^{20} =$	+19.1 ($c = 1.00$, $CHCl_3$).

1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.43$ (dd, $J = 7.3$ Hz, $J = 1.3$ Hz, 1H, H- CH_2Ar , H- CH_2Ph), 7.36–7.41 (m, 4H, H- CH_2Ar , H- CH_2Ph), 7.24–7.35 (m, 9H, H- CH_2Ar , H- CH_2Ph), 7.19 (dd, $J = 7.5$ Hz, $J = 1.7$ Hz, 2H, H- CH_2Ar , H- CH_2Ph), 7.10–7.17 (m, 2H, H- CH_2Ar , H- CH_2Ph), 4.88–4.92 (m, 2H, H- CH_2Ph , H-1), 4.83 (d, $J = 13.6$ Hz, 1H, H- CH_2Ara), 4.65–4.75 (m, 4H, H- CH_2Ph , H- CH_2Arb), 4.58 (d, $J = 12.1$ Hz, 1H, H- CH_2Ph), 4.54 (d, $J = 10.8$ Hz, 1H, H- CH_2Ph), 4.05 (dd, $J_{4,3} = 9.5$ Hz, 1H, H-4), 3.96 (dd, $J_{3,4} = 9.4$ Hz, $J_{3,2} = 3.1$ Hz, 1H, H-3), 3.90 (dd, $J_{2,3} = 2.9$ Hz, $J = 2.0$ Hz, 1H, H-2), 3.76–3.84 (m, 3H, H-6, H-5), 3.38 (s, 3H, H-C1- OCH_3), 2.47 (s, 3H, H- CH_2Ar-CH_3) ppm.

^{13}C -NMR (151 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 141.5$ (CH_2Ar), 141.3, 138.5, 138.5, 138.5, 128.6, 128.3, 128.3, 127.9, 127.9, 127.7, 127.7, 127.5, 127.4, 125.9 (CH_2Ar , CH_2Ph), 103.9 (CH_2Ar), 99.1 (C-1), 80.4 (C-3), 77.8 (CH_2Ar), 76.2 (C-2), 75.1 (CH_2Ph), 74.9 (C-4), 73.4 (CH_2Ph), 72.3 (CH_2Ph), 71.8 (C-5), 69.3 (C-6), 54.8 (C1- OCH_3), 29.0 (CH_2Ar-CH_3) ppm.

Methyl-2,4,6-tri-*O*-benzyl-3-*O*-(2-iod-3-methylbenzyl)- α -D-mannopyranosid (18**)^[135]**

18

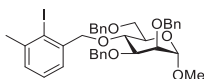
Nach **AAV 2** wird **Methyl-2,4,6-tri-*O*-benzyl- α -D-mannopyranosid** (100 mg, 216 μ mol, 1.20 Äq.) mit NaH (60% in Mineralöl, 14.4 mg, 360 μ mol, 2.00 Äq.) und **5** (64.3 mg, 180 μ mol, 1.00 Äq.) in abs. DMF (3 mL) umgesetzt.

Säulenchromatographische Aufreinigung (PE/EE, 2/1, R_f =0.67) liefert **18** (125 mg, 180 μ mol, quant.) als farbloses Öl.

HR-ESI-MS $[M + Na]^+$ _(theor.)	m/z 717.16890,
gemessen	m/z 717.16848.
EA ber.	C 62.25, H 5.66,
EA gem.	C 62.29, H 5.85.
$[\alpha]_D^{20} =$	+15.2 (c = 1.00, CHCl ₃).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.36–7.41 (m, 5H, H-CH₂Ar, H-CH₂Ph), 7.30–7.35 (m, 2H, H-CH₂Ar, H-CH₂Ph), 7.23–7.30 (m, 7H, H-CH₂Ar, H-CH₂Ph), 7.15–7.20 (m, 4H, H-CH₂Ar, H-CH₂Ph), 4.89 (d, J = 10.6 Hz, 1H, H-CH₂Ph), 4.82 (d, $J_{1,2}$ = 1.7 Hz, 1H, H-1), 4.73–4.80 (m, 2H, H-CH₂Ph), 4.70 (d, J = 12.1 Hz, 1H, H-CH₂Ph), 4.63 (s, 2H, H-CH₂Ara+b), 4.58 (d, J = 12.1 Hz, 1H, H-CH₂Ph), 4.54 (d, J = 10.8 Hz, 1H, H-CH₂Ph), 4.05 (dd, $J_{4,3}$ = 9.4 Hz, 1H, H-4), 3.97 (dd, $J_{3,4}$ = 9.4 Hz, $J_{3,2}$ = 3.1 Hz, 1H, H-3), 3.91 (dd, $J_{2,3}$ = 2.9 Hz, $J_{2,1}$ = 2.0 Hz, 1H, H-2), 3.75–3.84 (m, 3H, H-6a+b, H-5), 3.36 (s, 3H, H-C1-OCH₃), 2.48 (s, 3H, H-CH₂Ar-CH₃) ppm.

¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 141.7 (CH₂Ph), 141.3 (CH₂Ar), 138.4, 138.4, 138.3, 128.5, 128.3, 128.3, 128.0, 127.8, 127.8, 127.8, 127.6, 127.5, 127.5, 127.5, 125.6 (CH₂Ar, CH₂Ph), 104.1 (CH₂Ar), 99.0 (C-1), 80.2 (C-3), 76.7 (CH₂Ar), 75.1 (CH₂Ph), 75.0 (C-4), 74.6 (C-2), 73.4, 72.7 (CH₂Ph), 71.7 (C-5), 69.3 (C-6), 54.7 (C1-OCH₃), 29.1 (CH₂Ar-CH₃) ppm.

Methyl-2,3,6-tri-*O*-benzyl-4-*O*-(2-iod-3-methylbenzyl)- α -D-mannopyranosid (19**)^[135]**


19

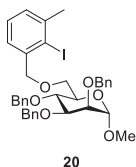
Nach **AAV 2** wird **Methyl-2,3,6-tri-*O*-benzyl- α -D-mannopyranosid** (100 mg, 216 μ mol, 1.20 Äq.) mit NaH (60% in Mineralöl, 14.4 mg, 360 μ mol, 2.00 Äq.) und **5** (64.3 mg, 180 μ mol, 1.00 Äq.) in abs. DMF (3 mL) umgesetzt.

Säulenchromatographische Aufreinigung (PE/EE, 2/1, $R_f=0.67$) liefert **19** (71.0 mg, 102 μ mol, 57%) als farbloses Öl.

HR-ESI-MS $[M + Na]^+$ (theor.)	m/z 717.16890,
gemessen	m/z 717.16822.
EA ber.	C 62.25, H 5.66,
EA gem.	C 61.99, H 5.79.
$[\alpha]_D^{20} =$	+33.0 (c = 1.00, $CHCl_3$).

1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.21$ – 7.40 (m, 15H, H- CH_2Ar , H- CH_2Ph), 7.12 – 7.15 (m, 3H, H- CH_2Ar , H- CH_2Ph), 4.98 (d, $J = 12.5$ Hz, 1H, H- CH_2Ara), 4.80 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H, H-1), 4.71–4.77 (m, 2H, H- CH_2Ph), 4.55–4.66 (m, 5H, H- CH_2Ph , H- CH_2Arb), 4.01–4.07 (m, 1H, H-4), 3.92 (dd, $J = 9.2$ Hz, $J = 3.1$ Hz, 1H, H-3), 3.79–3.83 (m, 4H, H-2, H-5, H-6a, H-6b), 3.36 (s, 3H, H-C1- OCH_3), 2.45 (s, 3H, H- CH_2Ar-CH_3) ppm.

^{13}C NMR (151 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 141.7$ (CH_2Ar), 138.4, 138.4, 138.3, 128.5, 128.3, 128.3, 128.2, 127.8, 127.7, 127.6, 127.6, 127.4, 127.3, 126.0 (CH_2Ar , CH_2Ph), 104.5 (CH_2Ar), 98.9 (C-1), 80.1 (C-3), 79.3 (CH_2Ar), 75.0 (C-4), 74.3 (C-2), 73.3, 72.5, 71.9 (CH_2Ph), 71.6, 69.7 (C-6), 54.8 (C1- OCH_3), 29.2 (CH_2Ar-CH_3) ppm.

Methyl-2,3,4-tri-*O*-benzyl-6-*O*-(2-iod-3-methylbenzyl)- α -D-mannopyranosid (20**)^[135]**

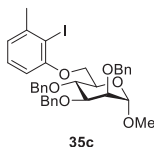
Nach **AAV 2** wird **Methyl-2,3,4-tri-*O*-benzyl- α -D-mannopyranosid** (100 mg, 216 μ mol, 1.20 Äq.) mit NaH (60% in Mineralöl, 14.4 mg, 360 μ mol, 2.00 Äq.) und **5** (64.3 mg, 180 μ mol, 1.00 Äq.) in abs. DMF (3 mL) umgesetzt.

Säulenchromatographische Aufreinigung (PE/EE, 2/1, R_f = 0.67) liefert **20** (95.0 mg, 137 μ mol, 76%) als farbloses Öl.

HR-ESI-MS $[M + Na]^+$ (theor.)	m/z 717.16890,
gemessen	m/z 717.16795.
EA ber.	C 62.25, H 5.66,
EA gem.	C 62.55, H 5.86.
$[\alpha]_D^{20} =$	+ 4.3 (c = 1.00, CHCl ₃).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.39–7.42 (m, 2H, H-CH₂Ar, H-CH₂Ph), 7.30 (s, 14H, H-CH₂Ar, H-CH₂Ph), 7.14–7.20 (m, 2H, H-CH₂Ar, H-CH₂Ph), 4.93 (d, J = 11.0 Hz, 1H, H-CH₂Ph), 4.81 (d, $J_{1,2}$ = 1.8 Hz, 1H, H-1), 4.78 (d, J = 12.5 Hz, 1H, H-CH₂Ph), 4.74 (d, J = 12.5 Hz, 1H, H-CH₂Ph), 4.63–4.69 (m, 3H, H-CH₂Ara), 4.58 (d, J = 10.8 Hz, 1H, H-CH₂Ph), 4.54 (d, J = 13.4 Hz, 1H, H-CH₂Arb), 4.05 (dd, $J_{4,3}$ = 9.5 Hz, 1H, H-4), 3.93 (dd, $J_{3,4}$ = 9.4 Hz, J = 3.1 Hz, 2H, H-3), 3.89 (dd, J = 10.6 Hz, J = 5.0 Hz, 1H, H-6a), 3.85 (dd, J = 10.6 Hz, J = 2.0 Hz, 1H, H-6b), 3.77–3.83 (m, 2H, H-5, H-2), 3.36 (s, 3H, H-C1-OCH₃), 2.47 (s, 3H, H-CH₂Ar-CH₃) ppm.

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 141.6 (CH₂Ar), 141.2, 138.5, 138.4, 128.5, 128.3, 128.3, 128.3, 127.9, 127.8, 127.8, 127.6, 127.5, 125.7 (CH₂Ph, CH₂Ar), 104.2 (CH₂Ar), 98.9 (C-1), 80.2 (C-3), 78.0 (CH₂Ar), 75.1 (CH₂Ph), 74.9 (C-4), 74.6 (C-2), 72.6, 72.1 (CH₂Ph), 71.7 (C-5), 69.9 (C-6), 54.8 (C1-OCH₃), 29.1 (CH₂Ar-CH₃) ppm.

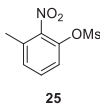
Methyl-2,3,4-tri-*O*-benzyl-6-*O*-(2-iod-3-methylphenyl)- α -D-mannopyranosid (35c)^[135]

Nach **AAV 4** werden **Methyl-2,3,4-tri-*O*-benzyl- α -D-mannopyranosid** (100 mg, 215 μ mol, 1.00 \AA q.), **28** (50.3 mg, 215 μ mol, 1.00 \AA q.), PPh_3 (67.8 mg, 258 μ mol, 1.20 \AA q.) und DIAD (51.0 μ L, 258 μ mol, 1.15 \AA q.) in abs. THF (1 mL) umgesetzt. Säulenchromatographische Aufreinigung (PE/EE, 4/1, $R_f = 0.25$) liefert **35c** als farblosen Feststoff (118 mg, 172 μ mol, 80%).

HR-ESI-MS $[\text{M} + \text{Na}]^+$ (theor.)	m/z 703.15271,
gemessen	m/z 703.15265.
EA ber.	C 61.77, H 5.48,
EA gem.	C 61.50, H 5.68.
$[\alpha]_D^{20} =$	+23.4 (c = 1.00, CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.41\text{--}7.45$ (m, 2H, H- CH_2Ph), 7.37–7.40 (m, 2H, H- CH_2Ph), 7.21–7.37 (m, 11H, H- CH_2Ph), 7.13 (t, $J = 7.9$ Hz, 1H, H-Ar-5), 6.86 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H, H-Ar-4), 6.52 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H, H-Ar-6), 4.98 (d, $J = 11.2$ Hz, 1H, H- CH_2Ph), 4.83 (d, $J_{1,2} = 1.7$ Hz, 1H, H-1), 4.80 (d, $J = 12.1$ Hz, 1H, H- CH_2Ph), 4.73 (d, $J = 12.1$ Hz, 1H, H- CH_2Ph), 4.69 (s, 2H, H- CH_2Ph), 4.64 (d, $J = 11.0$ Hz, 1H, H- CH_2Ph), 4.27 (dd, $J = 9.6$ Hz, 1H, H-4), 4.20–4.23 (m, 1H, H-6a), 4.14–4.18 (m, 1H, H-6b), 3.94–4.00 (m, 2H, H-5, H-3), 3.86 (dd, $J = 3.0$ Hz, $J_{2,1} = 1.9$ Hz, 1H, H-2), 3.41 (s, 3H, H-C1- OCH_3), 2.46 (s, 3H, H-Ar- CH_3) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 157.3$ (C-Ar-1), 143.3 (C-Ar-3), 138.5, 138.4, 138.4 (CH $_2$ Ph), 128.5 (C-Ar-4), 128.4, 128.3, 128.3, 128.1, 127.8, 127.6, 127.6, 127.6 (CH $_2$ Ph), 122.3 (C-Ar-5), 108.6 (C-Ar-6), 99.0 (C-1), 93.6 (C-Ar-2), 80.4 (C-3), 75.2 (CH $_2$ Ph), 74.9 (C-2), 74.8 (C-4), 72.8, 72.1 (CH $_2$ Ph), 70.7 (C-5), 68.4 (C-6), 55.0 (C-8), 28.7 (C-Ar- CH_3) ppm.

Methylsulfonsäure-(2-nitro-3-methylphenol)ester (25)^[138]

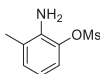
Zu einer Lösung von **2-Nitro-*m*-cresol** (1.00 g, 6.53 mmol, 1.00 \AA q.) und Et_3N (3.20 mL, 22.9 mmol, 3.50 \AA q.) in abs. DCM (15 mL) wird bei 0 °C langsam Methylsulfonylchlorid (1.26 mL, 16.3 mmol, 2.50 \AA q.) gegeben und für 1 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wird die

Reaktion durch Zugabe von Wasser beendet und die wässrige Phase mit DCM (3×10 mL) extrahiert. Entfernen aller flüchtigen Stoffe am Vakuum liefert **25** als gelbes Öl, das ohne weitere Aufreinigung umgesetzt wird.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.24\text{--}7.29$ (m, 2H, H-4, H-6), $7.09\text{--}7.12$ (m, 1H, H-5), 3.07 (s, 3H, H-O₃SCH₃), 2.23 (s, 3H, H-Ar-CH₃) ppm.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): $\delta = 140.1$ (C-1), 132.4 (C-3), 131.2 (C-4), 129.7 (C-6), 121.2 (C-5), 38.5 (O₃SCH₃), 17.4 (Ar-CH₃), 8.7 ppm.

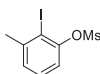
Methylsulfonsäure-(2-amino-3-methylphenol)ester (**26**)^[138]



26

Zu einer Lösung von **25** (1.51 g, 6.53 mmol, 1.00 Äq.) in Ethanol (15 mL) wird Eisenpulver (1.80 g, 3.30 mmol, 50mol%) und eine Lösung von Ammoniumchlorid (1.80 g, 3.30 mmol, 50mol%) gegeben und für 4 h bei 0 °C gerührt. Anschließend werden alle Feststoffe abfiltriert und die wässrige Phase mit EE (3×20 mL) extrahiert. Entfernen aller flüchtigen Stoffe am Vakuum liefert **26** als gelbes Öl, das ohne weitere Aufreinigung umgesetzt wird.

Methylsulfonsäure-(3-methyl-2-iodphenol)ester (**27**)^[136]



27

26 (1.00 g, 8.16 mmol, 1.00 Äq.) wird bei 0 °C in H₂SO₄ (15%, 40 mL) gelöst und eine Lösung von Natriumnitrit (450 mg, 8.49 mmol, 1.10 Äq.) in Wasser (1 mL) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 20 min. bei RT gerührt, bevor eine Lösung von Kaliumiodid (2.50 g, 36.5 mmol, 4.50 Äq.) in Wasser (4 mL) zugegeben wird. Anschließend wird für 90 min. bei 60 °C gerührt und die Reaktion durch Zugabe von ges. Na₂S₂O₃-Lösung (15 mL) beendet. Das Reaktionsgemisch wird mit EE (3×20 mL) extrahiert und alle flüchtigen Stoffe am Vakuum entfernt. Flash-chromatographische Aufreinigung (PE/EE, 2/1) liefert **27** (1.10 g, 3.56 mmol, 87% über drei Stufen) als farbloses Öl.

HR-ESI-MS [M + Na] ⁺ (theor.)	<i>m/z</i> 334.92093,
gemessen	<i>m/z</i> 334.92116.

EA ber. C 30.79, H 2.91, S 10.27,

EA gem. C 30.63, H 2.83, S 10.36.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.26–7.29 (m, 2H, H-4, H-6), 7.18–7.23 (m, 1H, H-5), 3.32 (s, 3H, H-O₃SCH₃), 2.53 (s, 3H, H-Ar-CH₃) ppm.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 149.5 (C-1), 144.6 (C-3), 129.1 (C-4), 128.2 (C-6), 119.9 (C-5), 96.8 (C-2), 39.3 (Ar-CH₃), 28.8 (O₃SCH₃) ppm.

1-Iod-3-methylphenol (**28**)^[177]



28

27 (809 mg, 2.59 mmol, 1.00 Äq.) wird in einer Mischung aus Wasser und Ethanol (1/1, 8 mL) gelöst und 1 N NaOH (7.70 mL) zugegeben. Nach 24 h bei RT und 4 h bei 45 °C wird die Reaktion durch Zugabe von 1 N HCl beendet und der pH-Wert auf 6 – 7 eingestellt. Die wässrige Phase wird mit EE (3 × 20 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet. Flash-chromatographische Aufreinigung liefert **28** (407 mg, 1.74 mmol, 67%) als fahlgelben Feststoff.

HR-ESI-MS [M - H]⁻(_{theor.}) *m/z* 232.94689,

gemessen *m/z* 232.94683.

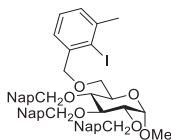
EA ber. C 35.92, H 3.01,

EA gem. C 36.00, H 2.95.

¹H-NMR (700 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 7.05 (dd, *J*_{5,4;5,6} = 7.7 Hz, 1H, H-5), 6.68 (dd, *J*_{6,5} = 7.7 Hz, *J*_{6,4} = 0.6 Hz, 1H, H-6), 6.69 (dd, *J*_{4,5;4,6} = 7.7 Hz, H-4), 2.34 (s, 3H, H-Ar-CH₃) ppm.

¹³C-NMR (176 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 156.7 (C-1), 142.3 (C-3), 128.7 (C-4), 120.6 (C-5), 112.0 (C-6), 91.5 (C-2), 28.4 (CH₃) ppm.

Methyl-2,3,4-tri-*O*-naphthylmethyl-6-*O*-(2-iod-3-methylbenzyl)- α -D-glucopyranosid (37)^[135]



37

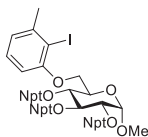
Nach **AAV 2** wird **34a** (200 mg, 325 μ mol, 1.00 \ddot{A} q.) mit NaH (60% in Mineralöl, 11.7 mg, 488 μ mol, 1.50 \ddot{A} q.) und **5** (151 mg, 423 μ mol, 1.30 \ddot{A} q.) in abs. DMF (10 mL) umgesetzt. Säulenchromatographische Aufreinigung (PE/EE, 3/1, R_f =0.63) liefert **37** (92.8 mg, 110 μ mol, 34%) als farbloses Öl.

HR-ESI-MS $[M + Na]^+$ (theor.)	m/z 867.21531,
gemessen	m/z 867.21520.
EA ber.	C 68.25, H 5.37,
EA gem.	C 68.09, H 5.33.
$[\alpha]_D^{20} =$	+16.1 (c = 1.00, CHCl ₃).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.11 (d, J = 8.4 Hz, 1H, H-*Nap*), 7.94 (d, J = 8.4 Hz, 1H, H-*Nap*), 7.63–7.73 (m, 6H, H-*Nap*), 7.59 (d, J = 7.7 Hz, 1H, H-*Nap*), 7.36–7.39 (m, 2H, H-*Nap*), 7.23–7.33 (m, 6H, H-*Nap*), 7.08–7.18 (m, 4H, H-CH₂*Nap*), 6.99–7.06 (m, 2H, H-*Ar*), 6.97 (dd, J = 7.3 Hz, J = 1.7 Hz, 1H, H-*Ar*), 5.43 (d, J = 11.6 Hz, 1H, H-CH₂*Nap*), 5.20–5.24 (m, 2H, H-CH₂*Nap*), 5.14 (d, J = 11.6 Hz, 1H, H-CH₂*Nap*), 4.98 (d, J = 12.1 Hz, 1H, H-CH₂*Nap*), 4.85 (d, J = 11.7 Hz, 1H, H-CH₂*Nap*), 4.34 (d, $J_{1,2}$ = 3.5 Hz, 1H, H-1), 4.30 (d, J = 13.4 Hz, 1H, H-CH₂*Ara*), 4.07–4.13 (m, 2H, H-CH₂*Arb*, H-3), 3.68–3.74 (m, 2H, H-4, H-5), 3.65 (dd, J = 9.6 Hz, $J_{2,1}$ = 3.6 Hz, 1H, H-2), 3.53 (dd, J = 10.8 Hz, J = 3.3 Hz, 1H, H-6a), 3.47 (dd, J = 10.6 Hz, J = 0.7 Hz, 1H, H-6b), 3.11 (s, 3H, H-C1-OCH₃), 2.28 (s, 3H, H-CH₂*Ar-CH*₃) ppm.

¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 141.7, 140.8 (CH₂*Ar*), 134.5, 133.9, 133.8, 133.6, 133.5, 131.8, 131.3, 131.2, 129.0, 128.6, 128.5, 128.4, 128.4, 128.2, 128.2, 127.7, 127.2, 126.2, 126.0, 126.0, 125.9, 125.8, 125.8, 125.6, 125.5, 125.4, 125.2, 125.2, 124.3, 123.8, 123.6 (CH₂*Ar*, CH₂*Nap*), 104.2 (CH₂*Ar*), 98.1 (C-1), 82.3 (C-3), 79.8 (C-2), 77.8 (CH₂*Ar*), 77.4 (C-4), 73.5, 72.6, 72.0 (CH₂*Nap*), 70.0 (C-5), 69.1 (C-6), 55.1 (C1-OCH₃), 29.0 (CH₂*Ar-CH*₃) ppm.

Methyl-2,3,4-tri-*O*-naphthoymethyl-6-*O*-(2-iod-3-methylphenyl)- α -D-glucopyranosid (39)^[135]



39

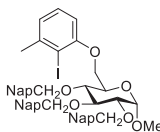
Nach **AAV 4** werden **38** (100 mg, 152 μ mol, 1.00 \ddot{A} q.), **28** (39.1 mg, 167 μ mol, 1.10 \ddot{A} q.), PPh₃ (47.7 mg, 182 μ mol, 1.20 \ddot{A} q.) und DIAD (35.4 μ L, 175 μ mol, 1.15 \ddot{A} q.) in abs. THF (3 mL) umgesetzt. Säulenchromatographische Aufreinigung (PE/EE, 10/1) liefert **39** (120 mg, 137 μ mol, 90%) als farblosen Feststoff.

HR-ESI-MS [M + Na] ⁺ _(theor.)	<i>m/z</i> 895.13745,
gemessen	<i>m/z</i> 895.13822.
EA ber.	C 64.69, H 4.27,
EA gem.	C 64.48, H 4.77.
$[\alpha]_D^{20}$ =	+45.9 (c = 1.00, CHCl ₃).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.92–8.96 (m, 1H, H-COONap), 8.71 (s, 1H, H-COONap), 8.54 (dd, *J* = 8.6 Hz, *J* = 0.7 Hz, 1H, H-COONap), 8.30 (dd, *J* = 7.3 Hz, *J* = 1.3 Hz, 1H, H-COONap), 8.26 (dd, *J* = 7.3 Hz, *J* = 1.3 Hz, 1H, H-COONap), 8.04 (dd, *J* = 7.3 Hz, *J* = 1.1 Hz, 1H, H-COONap), 7.99 (dd, *J* = 8.3 Hz, *J* = 4.0 Hz, 2H, H-COONap), 7.80–7.87 (m, 3H, H-COONap), 7.72 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H, H-COONap), 7.52–7.57 (m, 1H, H-COONap), 7.41–7.52 (m, 5H, H-COONap), 7.36 (ddd, *J* = 8.1 Hz, *J* = 7.0 Hz, *J* = 1.1 Hz, 1H, H-COONap), 7.31 (dd, *J* = 8.1 Hz, *J* = 7.5 Hz, 1H, H-COONap), 7.24 (ddd, *J* = 8.6 Hz, *J* = 7.0 Hz, *J* = 1.5 Hz, 1H, H-COONap), 7.15 (dd, *J*_{Ar-5,Ar-4;Ar-5,Ar-6} = 7.8 Hz, 1H, H-Ar-5), 6.89 (d, *J*_{Ar-4,Ar-5} = 7.8 Hz, 1H, H-Ar-4), 6.65 (d, *J*_{Ar-6,Ar-5} = 7.9 Hz, 1H, H-Ar-6), 6.51 (dd, *J*_{3,2,3,4} = 9.8 Hz, 1H, H-3), 5.89 (dd, *J*_{4,3} = 9.9 Hz, 1H, H-4), 5.59 (dd, *J*_{2,3} = 10.3 Hz, *J*_{2,1} = 3.7 Hz, 1H, H-2), 5.45 (d, *J*_{1,2} = 3.7 Hz, 1H, H-1), 4.67–4.72 (m, 1H, H-5), 4.30–4.38 (m, 2H, H-6), 3.70 (s, 3H, H-C1-OCH₃), 2.46 (s, 3H, H-Ar-CH₃) ppm.

¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 166.7, 166.5, 166.1 (COONap), 157.1 (C-Ar-1), 143.6 (C-Ar-3), 134.0, 133.7, 133.7, 133.5, 133.3, 131.5, 131.4, 131.2, 131.0, 130.8, 129.9 (COONap), 128.7 (C-Ar-5), 128.5, 128.5, 128.3, 128.0, 127.9, 127.5, 126.3, 126.2, 126.0, 125.6, 125.5, 125.4, 125.2, 124.5, 124.5, 124.5 (COONap), 122.8 (C-Ar-4), 109.1 (C-Ar-6), 97.1 (C-1), 93.6 (C-Ar-2), 72.0 (C-2), 70.5 (C-3), 69.9 (C-4), 68.6 (C-5), 68.6 (C-6), 56.0 (C1-OCH₃), 28.7 (Ar-CH₃) ppm.

**Methyl-2,3,4-tri-*O*-naphthylmethyl-6-*O*-(2-iod-3-methylphenyl)- α -D-glucopyranosid
(**36a**)^[135]**



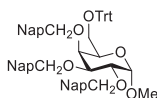
36a

Nach **AAV 4** werden **34a** (100 mg, 163 μ mol, 1.00 \AA q.), **28** (41.8 mg, 179 μ mol, 1.00 \AA q.), PPh_3 (51.4 mg, 258 μ mol, 1.20 \AA q.) und DIAD (37.8 μ L, 258 μ mol, 1.15 \AA q.) in abs. THF (1 mL) umgesetzt. Säulenchromatographische Aufreinigung (PE/EE, 4/1, R_f = 0.25) liefert **36a** als farblosen Feststoff (134 mg, 161 μ mol, 99%).

HR-ESI-MS $[\text{M} + \text{Na}]^+$ _(theor.)	m/z 853.19966,
gemessen	m/z 853.19982.
EA ber.	C 67.95, H 5.22,
EA gem.	C 67.79, H 5.35.
$[\alpha]_D^{20} =$	+23.3 (c = 1.00, CHCl_3).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.24 (d, J = 8.3 Hz, 1H, H- CH_2Nap), 8.13 (d, J = 8.4 Hz, 1H, H- CH_2Nap), 7.74–7.88 (m, 6H, H- CH_2Nap), 7.67 (d, J = 7.9 Hz, 1H, H- CH_2Nap), 7.56 (d, J = 6.8 Hz, 1H, H- CH_2Nap), 7.52 (d, J = 6.8 Hz, 1H, H- CH_2Nap), 7.33–7.47 (m, 6H, H- CH_2Nap), 7.22–7.32 (m, 3H, H- CH_2Nap), 7.14–7.19 (m, 1H, H- CH_2Nap), 7.00 (dd, J = 7.8 Hz, 1H, H-Ar-5), 6.83 (d, J = 7.3 Hz, 1H, H-Ar-4), 5.99 (d, J = 8.1 Hz, 1H, H-Ar-6), 5.58 (d, J = 11.4 Hz, 1H, H- CH_2Nap), 5.37 (d, J = 11.9 Hz, 2H, H- CH_2Nap), 5.32 (d, J = 11.6 Hz, 1H, H- CH_2Nap), 5.11 (d, J = 12.1 Hz, 1H, H- CH_2Nap), 5.04 (d, J = 11.9 Hz, 1H, H- CH_2Nap), 4.45 (d, $J_{1,2}$ = 3.5 Hz, 1H, H-1), 4.28 (dd, J = 9.2 Hz, 1H, H-3), 4.01 (dd, $J_{4,3,4,5}$ = 9.7 Hz, 1H, H-4), 3.93–3.97 (m, 1H, H-5), 3.90 (dd, J = 10.2 Hz, J = 1.4 Hz, 1H, H-6a), 3.80 (dd, $J_{2,3}$ = 9.6 Hz, $J_{2,1}$ = 3.6 Hz, 1H, H-2), 3.74 (dd, J = 10.1 Hz, J = 4.6 Hz, 1H, H-6b), 3.25 (s, 3H, H-C1-O CH_3), 2.44 (s, 3H, H-Ar- CH_3) ppm.

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl_3): δ = 156.8 (C-Ar-1), 143.2 (C-Ar-3), 134.5, 133.8, 133.6, 133.6, 133.5, 131.8, 131.4, 129.1, 128.5 (CH_2Nap), 128.4 (C-Ar-5), 128.4, 128.3, 127.2, 126.8, 126.2, 126.1, 126.1, 126.0, 125.8, 125.6, 125.6, 125.4, 125.2, 124.3, 124.0, 123.8 (CH_2Nap), 122.3 (C-Ar-4), 108.4 (C-Ar-6), 98.1 (C-1), 93.4 (C-Ar-2), 82.3 (C-3), 79.9 (C-2), 77.2 (C-4), 73.6, 72.8, 72.1 (CH_2Nap), 69.1 (C-5), 67.7 (C-6), 55.3 C1-O CH_3), 28.6 (C-Ar- CH_3) ppm.

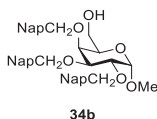
Methyl-2,3,4-tri-*O*-naphthylmethyl-6-*O*-triphenylmethyl- α -D-galactopyranosid (32b)¹³⁵¹
**32b**

Nach **AAV 1** werden **30b** (1.00 g, 2.29 mmol, 1.00 Äq.), 1-Bommethylnaphthalin (2.03 g, 9.16 μ mol, 4.00 Äq.) und NaH (60%, 412 mg, 10.3 mmol, 4.50 Äq.) in abs. DMF (10 mL) umgesetzt. Säulenchromatographische Aufreinigung (PE/EE, 4/1, $R_f = 0.78$) liefert **32b** (1.72 g, 2.01 mmol, 88%) als farblosen Feststoff.

HR-ESI-MS [M + Na] ⁺ (theor.)	<i>m/z</i> 879.36561,
gemessen	<i>m/z</i> 879.36708.
EA ber.	C 82.68, H 6.12,
EA gem.	C 81.99, H 6.71.
$[\alpha]_D^{20} =$	-9.7 (c = 0.90, CHCl ₃).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.25 (dd, $J = 8.3$ Hz, $J = 5.0$ Hz, 2H, H-*CPh*₃, CH₂*Nap*), 8.08 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, H-*CPh*₃, H-CH₂*Nap*), 7.95 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H, H-*CPh*₃, H-CH₂*Nap*), 7.87–7.90 (m, 2H, H-*CPh*₃, H-CH₂*Nap*), 7.84 (dd, $J = 13.0$ Hz, $J = 8.3$ Hz, 2H, H-*CPh*₃, H-CH₂*Nap*), 7.78 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H, H-*CPh*₃, H-CH₂*Nap*), 7.62 (d, $J = 7.0$ Hz, 1H, H-*CPh*₃, H-CH₂*Nap*), 7.52–7.55 (m, 1H, H-*CPh*₃, H-CH₂*Nap*), 7.43–7.51 (m, 6H, H-*CPh*₃, CH₂*Nap*), 7.31–7.38 (m, 8H, H-*CPh*₃, H-CH₂*Nap*), 7.24–7.31 (m, 9H, H-*CPh*₃, H-CH₂*Nap*), 7.20 (ddd, $J = 8.4$ Hz, $J = 6.9$ Hz, $J = 1.2$ Hz, 1H, H-*CPh*₃, H-CH₂*Nap*), 7.09 (d, $J = 6.6$ Hz, 1H, H-*CPh*₃, H-CH₂*Nap*), 5.46 (d, $J = 11.7$ Hz, 1H, H-CH₂*Nap*), 5.33–5.38 (m, 2H, H-CH₂*Nap*), 5.17 (d, $J = 11.9$ Hz, 1H, H-CH₂*Nap*), 5.13 (d, $J = 11.9$ Hz, 1H, H-CH₂*Nap*), 4.79 (d, $J = 11.4$ Hz, 1H, H-CH₂*Nap*), 4.54 (d, $J_{1,2} = 3.5$ Hz, 1H, H-1), 4.18 (dd, $J_{2,3} = 10.1$ Hz, $J_{2,1} = 3.5$ Hz, 1H, H-2), 4.14 (dd, $J_{3,2} = 10.1$ Hz, $J = 2.8$ Hz, 1H, H-3), 4.03 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H, H-4), 3.70 (dd, $J_{5,6a;5,6b} = 6.4$ Hz, 1H, H-5), 3.38 (dd, $J_{6a,6b} = 9.7$ Hz, $J_{6a,5} = 6.2$ Hz, 1H, H-6a), 3.28 (s, 3H, H-OCH₃), 3.10 (dd, $J_{6b,6a} = 9.7$ Hz, $J_{6b,5} = 6.6$ Hz, 1H, H-6b) ppm.

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 143.9, 134.4, 134.1, 133.7, 133.6, 131.9, 131.6, 128.7, 128.6, 128.5, 128.5, 128.3, 128.3, 128.1, 127.8, 127.2, 126.9, 126.8, 126.1, 126.1, 126.0, 125.8, 125.7, 125.6, 125.5, 125.3, 125.2, 125.0, 124.6, 124.4, 124.3 (*CPh*₃, CH₂*Nap*), 98.6 (C-1), 86.9 (*CPh*₃), 79.2 (C-3), 76.2 (C-2), 75.3 (C-4), 72.7, 72.2, 72.0 (CH₂*Nap*), 69.5 (C-5), 62.8 (C-6), 55.1 (C-1-OCH₃) ppm.

Methyl-2,3,4-tri-*O*-naphthylmethyl- α -D-galactopyranosid (34b)^[140-141]

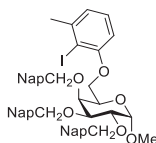
32b (100 mg, 117 μ mol, 1.00 \AA q.) wird in DCM (2 mL) und Wasser (0.2 mL) gelöst und TFA (180 μ L, 234 μ mol, 20.0 \AA q.) zugegeben. Nachdem die DC-Kontrolle kein Edukt mehr zeigt, wird die Reaktion durch Zugabe von ges. NaHCO_3 -Lösung beendet und die wässrige Phase mit DCM (20 mL) extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase über Na_2SO_4 werden alle flüchtigen Stoffe am Vakuum entfernt. Flash-chromatographische Aufreinigung (PE/EE, 2/1, $R_f = 0.20$) liefert **34b** (65.0 mg, 106 μ mol, 91%) als farblosen Feststoff.^[141]

HR-ESI-MS $[\text{M} + \text{Na}]^+$ (theor.)	m/z 637.25606,
gemessen	m/z 637.25632.
EA ber.	C 78.15, H 6.23,
EA gem.	C 78.18, H 6.26.
$[\alpha]_D^{20} =$	-51.8 (c = 0.90, CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.22\text{--}8.28$ (m, 2H, H- CH_2Nap), 8.13 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, H- CH_2Nap), 7.91 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H, H- CH_2Nap), 7.77–7.88 (m, 5H, H- CH_2Nap), 7.60 (d, $J = 7.0$ Hz, 1H, H- CH_2Nap), 7.43–7.52 (m, 7H, H- CH_2Nap), 7.31–7.40 (m, 3H, H- CH_2Nap), 7.24 (d, $J = 6.8$ Hz, 1H, H- CH_2Nap), 5.45–5.51 (m, 2H, H- CH_2Nap), 5.38 (d, $J = 12.1$ Hz, 1H, H- CH_2Nap), 5.18 (d, $J = 11.6$ Hz, 1H, H- CH_2Nap), 5.13 (d, $J = 11.9$ Hz, 1H, H- CH_2Nap), 4.85 (d, $J = 11.6$ Hz, 1H, H- CH_2Nap), 4.53 (d, $J_{1,2} = 3.5$ Hz, 1H, H-1), 4.22 (dd, $J_{2,3} = 10.1$ Hz, $J_{2,1} = 3.5$ Hz, 1H, H-2), 4.17 (dd, $J_{3,2} = 10.1$ Hz, $J = 2.8$ Hz, 1H, H-3), 3.95 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H, H-4), 3.76 (dd, $J = 6.0$ Hz, 1H, H-5), 3.54–3.60 (m, 1H, H-6a), 3.31 (ddd, $J = 11.2$ Hz, $J = 8.5$ Hz, $J = 5.4$ Hz, 1H, H-6b), 3.24 (s, 3H, H-C1- OCH_3), 1.41 (dd, $J = 8.5$ Hz, $J = 3.6$ Hz, 1H, H-C6- OH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 134.2, 133.8, 133.7, 133.7, 131.8, 131.8, 131.6, 128.8, 128.8, 128.6, 128.6, 128.4, 127.2, 127.2, 126.2, 126.1, 126.1, 125.8, 125.7, 125.3, 125.2, 125.1, 124.4, 124.4, 124.2$ (CH_2Nap), 98.8 (C-1), 79.1 (C-3), 76.4 (C-2), 75.1 (C-4), 72.6, 72.3, 72.2 (CH_2Nap), 70.3 (C-5), 62.2 (C-6), 55.3 (C1- OCH_3) ppm.

Methyl-2,3,4-tri-*O*-naphthylmethyl-6-*O*-(2-iod-3-methylphenyl)- α -D-galactopyranosid (36b)^[135]



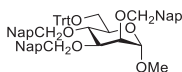
36b

Nach **AAV 4** werden **34b** (67.0 mg, 109 μ mol, 1.00 Äq.), **28** (25.5 mg, 109 μ mol, 1.00 Äq.), PPh₃ (34.6 mg, 131 μ mol, 1.20 Äq.) und DIAD (24.5 μ L, 125 μ mol, 1.15 Äq.) in abs. THF (1 mL) umgesetzt. Säulenchromatographische Aufreinigung (PE/EE, 4/1, R_f = 0.59 (PE/EE, 2/1) liefert **36b** (89.4 mg, 107 μ mol, 66%) als farblosen Feststoff.

HR-ESI-MS [M + Na] ⁺ _(theor.)	<i>m/z</i> 853.19966,
gemessen	<i>m/z</i> 853.19923.
EA ber.	C 67.95, H 5.22,
EA gem.	C 67.78, H 5.67.
$[\alpha]_D^{20}$ =	+7.2 (c = 0.50, CHCl ₃).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.26–8.32 (m, 2H, H-CH₂Nap), 8.10 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, H-CH₂Nap), 7.90–7.94 (m, 1H, H-CH₂Nap), 7.85–7.88 (m, 2H, H-CH₂Nap), 7.82 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, H-CH₂Nap), 7.77 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H, H-CH₂Nap), 7.66 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H, H-CH₂Nap), 7.62 (d, *J* = 6.4 Hz, 1H, H-CH₂Nap), 7.46 (d, *J* = 3.3 Hz, 8H, H-CH₂Nap), 7.19–7.28 (m, 2H, H-CH₂Nap), 6.93–7.00 (m, 2H, H-CH₂Nap, H-Ar-5), 6.80 (d, *J* = 7.0 Hz, 1H, H-Ar-4), 5.72 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H, H-Ar-6), 5.52 (d, *J* = 11.9 Hz, 1H, H-CH₂Nap), 5.45 (d, *J* = 11.6 Hz, 1H, H-CH₂Nap), 5.39 (d, *J* = 12.1 Hz, 1H, H-CH₂Nap), 5.13–5.20 (m, 2H, H-CH₂Nap), 4.78 (d, *J* = 11.7 Hz, 1H, H-CH₂Nap), 4.57 (d, *J*_{1,2} = 2.6 Hz, 1H, H-1), 4.20–4.26 (m, 2H, H-3, H-2), 4.08–4.13 (m, 2H, H-5, H-4), 3.73 (dd, *J* = 9.0 Hz, *J* = 6.4 Hz, 1H, H-6a), 3.29–3.34 (m, 4H, H-C1-OCH₃, H-6b), 2.41 (s, 3H, H-Ar-CH₃) ppm.

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 156.6 (C-Ar-1), 143.1 (C-Ar-3), 134.3, 133.9, 133.8, 133.8, 133.8, 133.7, 132.1, 131.9, 131.8, 128.8, 128.7, 128.6 (CH₂Nap), 128.6 (C-Ar-5), 128.5, 128.4, 128.3, 127.6, 127.2, 126.6, 126.3, 126.1, 125.9, 125.7, 125.5, 125.4, 125.4 (C-Ar-5), 125.3, 125.0, 124.8, 124.5 (CH₂Nap), 122.2 (C-Ar-4), 108.2 (C-Ar-6), 98.8 (C-1), 93.0 (C-Ar-2), 78.7 (C-3), 76.3 (C-2), 74.6 (C-4), 72.6, 72.4, 72.2 (CH₂Nap), 68.6 (C-5), 67.6 (C-6), 55.5 (C1-OCH₃), 28.6 (Ar-CH₃) ppm.

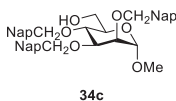
Methyl-2,3,4-tri-*O*-naphthylmethyl-6-*O*-triphenylmethyl- α -D-mannopyranosid (32c)^[135]**32c**

Nach **AAV 1** werden **30c** (1.00 g, 2.29 mmol, 1.00 Äq.), 1-Bommethylnaphthalin (2.03 g, 9.16 μ mol, 4.00 Äq.) und NaH (60%, 412 mg, 10.3 mmol, 4.50 Äq.) in abs. DMF (10 mL) umgesetzt. Säulenchromatographische Aufreinigung (PE/EE, 4/1, $R_f = 0.78$) liefert **32c** (1.63 g, 1.91 mmol, 83%) als farblosen Feststoff.

HR-ESI-MS $[M + Na]^+$ (theor.)	m/z 879.36561,
gemessen	m/z 879.36632.
EA ber.	C 82.68, H 6.12,
EA gem.	C 82.59, H 6.44.
$[\alpha]_D^{20} =$	+60.6 (c = 1.00, $CHCl_3$).

¹H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.14 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H, H-*CPh*₃, H- CH_2 Nap), 8.05 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, H-*CPh*₃, H- CH_2 Nap), 7.84 (dd, $J = 8.0$ Hz, 2H, H-*CPh*₃, H- CH_2 Nap), 7.76–7.82 (m, 3H, H-*CPh*₃, H- CH_2 Nap), 7.71 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, H-*CPh*₃, H- CH_2 Nap), 7.56 (dd, $J = 15.3$ Hz, $J = 6.9$ Hz, 2H, H-*CPh*₃, H- CH_2 Nap), 7.46–7.50 (m, 6H, H-*CPh*₃, H- CH_2 Nap), 7.31–7.45 (m, 6H, H-*CPh*₃, H- CH_2 Nap), 7.25–7.29 (m, 1H, H-*CPh*₃, H- CH_2 Nap), 7.15–7.24 (m, 10H, H-*CPh*₃, H- CH_2 Nap), 7.02–7.07 (m, $J = 7.6$ Hz, $J = 7.6$ Hz, 1H, H-*CPh*₃, H- CH_2 Nap), 6.98 (d, $J = 7.0$ Hz, 2H, H-*CPh*₃, H- CH_2 Nap), 5.14–5.25 (m, 3H, H- CH_2 Nap), 5.06 (d, $J = 11.9$ Hz, 1H, H- CH_2 Nap), 5.02 (d, $J = 12.3$ Hz, 1H, H- CH_2 Nap), 4.80 (d, $J_{1,2} = 1.5$ Hz, 1H, H-1), 4.67 (d, $J = 11.2$ Hz, 1H, H- CH_2 Nap), 4.23 (dd, $J_{4,5} = 9.5$ Hz, 1H, H-4), 4.09 (dd, $J = 9.4$ Hz, $J = 3.1$ Hz, 1H, H-3), 3.89–3.92 (m, 1H, H-2), 3.84 (ddd, $J_{5,4} = 9.7$ Hz, $J_{5,6b} = 5.0$ Hz, $J_{5,6a} = 1.5$ Hz, 1H, H-5), 3.53 (dd, $J_{6a,6b} = 9.8$ Hz, $J_{6a,5} = 1.7$ Hz, 1H, H-6a), 3.38 (s, 3H, H-C1- OCH_3), 3.25 (dd, $J_{6b,6a} = 10.0$ Hz, $J_{6b,5} = 5.2$ Hz, 1H, H-6b) ppm.

¹³C-NMR (151 MHz, $CDCl_3$): δ = 144.2, 134.1, 134.0, 134.0, 133.6, 133.6, 133.4, 131.5, 131.4, 131.3, 128.8, 128.4, 128.3, 128.2, 128.0, 127.7, 126.8, 126.2, 126.1, 126.1, 126.0, 125.9, 125.9, 125.7, 125.6, 125.4, 125.3, 125.2, 124.2, 123.9, 123.8 (CH_2 Nap, *CPh*₃), 98.8 (C-1), 86.3 (*CPh*₃), 80.3 (C-3), 76.0 (C-2), 75.0 (C-4), 72.5 (CH_2 Nap), 71.8 (C-5), 71.6, 70.7 (CH_2 Nap), 63.2 (C-6), 54.5 (C1- OCH_3) ppm.

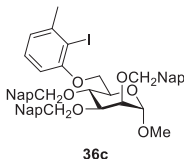
Methyl-2,3,4-tri-*O*-naphthylmethyl- α -D-mannopyranosid (34c)^[140]


Nach **AAV 5** wird **32c** (1.00 g, 2.29 mmol, 1.00 Äq.) umgesetzt. Säulenchromatographische Aufreinigung (PE/EE, 2/1, $R_f = 0.36$) liefert **34c** (681 mg, 1.12 mmol, 58%) als farbloses Öl.

HR-ESI-MS $[M + Na]^+$ (theor.)	m/z 637.25606,
gemessen	m/z 637.25619.
EA ber.	C 78.15, H 6.23,
EA gem.	C 78.16, H 6.54.
$[\alpha]_D^{20} =$	+8.8 (c = 1.00, CHCl ₃).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.16$ (d, $J = 8.3$ Hz, 1H, H-CH₂Nap), 8.04 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, H-CH₂Nap), 7.99 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, H-CH₂Nap), 7.76–7.87 (m, 6H, H-CH₂Nap), 7.55 (d, $J = 7.0$ Hz, 1H, H-CH₂Nap), 7.29–7.49 (m, 11H, H-CH₂Nap), 5.39 (d, $J = 11.4$ Hz, 1H, H-CH₂Nap), 5.18 (d, $J = 11.9$ Hz, 1H, H-CH₂Nap), 5.14 (d, $J = 12.1$ Hz, 1H, H-CH₂Nap), 4.97–5.09 (m, 3H, H-CH₂Nap), 4.73 (d, $J_{1,2} = 1.8$ Hz, 1H, H-1), 4.11–4.19 (m, 2H, H-4, H-3), 3.93 (dd, $J = 2.2$ Hz, 1H, H-2), 3.72–3.77 (m, 1H, H-6a), 3.64–3.72 (m, 2H, H-5, H-6b), 3.30 (s, 3H, H-C1-OCH₃), 1.90 (t, $J = 6.2$ Hz, 1H, H-C6-OH) ppm.

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): $\delta = 134.0, 133.9, 133.8, 133.7, 133.6, 131.7, 131.5, 131.4, 128.6, 128.5, 128.5, 128.4, 128.4, 126.5, 126.4, 126.1, 126.1, 126.1, 125.8, 125.8, 125.7, 125.6, 125.3, 125.3, 125.2, 124.3, 123.9, 123.8$ (CH₂Nap), 99.2 (C-1), 80.5 (C-3), 75.3 (C-2), 74.7 (C-4), 73.0 (CH₂Nap), 72.1 (C-5), 71.8, 70.4 (CH₂Nap), 62.3 (C-6), 54.8 (C1-OCH₃) ppm.

Methyl-2,3,4-tri-*O*-naphthylmethyl-6-*O*-(2-iod-3-methylphenyl)- α -D-mannopyranosid (36c)^[135]


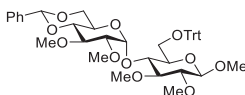
Nach **AAV 4** werden **34c** (100 mg, 163 μ mol, 1.00 Äq.), **28** (41.8 mg, 179 μ mol, 1.00 Äq.), PPh₃ (51.4 mg, 258 μ mol, 1.20 Äq.) und DIAD (37.8 μ L, 258 μ mol, 1.15 Äq.) in abs. THF (1 mL) umgesetzt. Säulenchromatographische Aufreinigung (PE/EE, 4/1, $R_f = 0.55$ (PE/EE, 2/1) liefert **36c** als farblosen Feststoff (126 mg, 151 μ mol, 93%).

HR-ESI-MS $[M + Na]^+$ (theor.)	m/z 853.19966,
gemessen	m/z 853.19952.
EA ber.	C 67.95, H 5.22,
EA gem.	C 67.92, H 5.70.
$[\alpha]_D^{20} =$	-28.5 (c = 0.50, $CHCl_3$).

¹H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.20 (d, J = 8.3 Hz, 1H, H- CH_2Nap), 8.12 (d, J = 8.4 Hz, 1H, H- CH_2Nap), 7.75–7.91 (m, 6H, H- CH_2Nap), 7.68 (d, J = 7.7 Hz, 1H, H- CH_2Nap), 7.58 (dd, J = 18.1 Hz, J = 6.9 Hz, 2H, H- CH_2Nap), 7.35–7.49 (m, 7H, H- CH_2Nap), 7.19–7.25 (m, 2H, H- CH_2Nap), 7.13 (ddd, J = 8.3 Hz, J = 7.0 Hz, J = 1.2 Hz, 1H, H- CH_2Nap), 7.02 (dd, J = 7.9 Hz, 1H, H-Ar-5), 6.82 (d, J = 7.5 Hz, 1H, H-Ar-6), 6.10 (d, J = 8.1 Hz, 1H, H-Ar-4), 5.38 (d, J = 11.6 Hz, 1H, H- CH_2Nap), 5.24 (d, J = 11.7 Hz, 1H, H- CH_2Nap), 5.11–5.21 (m, 2H, H- CH_2Nap), 5.01–5.09 (m, 2H, H- CH_2Nap), 4.88 (d, $J_{1,2}$ = 1.7 Hz, 1H, H-1), 4.48 (dd, $J_{3,4}$ = 9.6 Hz, 1H, H-3), 4.20 (dd, $J_{4,3}$ = 9.4 Hz, J = 2.9 Hz, 1H, H-4), 3.98–4.04 (m, 2H, H-2, 6a), 3.94 (dd, J = 9.8 Hz, J = 5.2 Hz, 1H, H-5), 3.87–3.91 (m, 1H, H-6b), 3.41 (s, 3H, H-C1- OCH_3), 2.42 (s, 3H, H-Ar- CH_3) ppm.

¹³C-NMR (151 MHz, $CDCl_3$): δ = 157.1 (C-Ar-1), 143.1 (C-Ar-3), 134.0, 133.9, 133.8, 133.7, 133.6, 133.6, 131.7, 131.6, 131.5, 128.5 (CH_2Nap), 128.4 (C-Ar-4), 128.4, 127.2, 126.4, 126.2, 126.1, 126.0, 125.7, 125.7, 125.5, 125.4, 125.3, 125.2, 124.5, 124.0, 124.0 (CH_2Nap), 122.1 (C-Ar-4), 108.4 (C-Ar-6), 99.2 (C-1), 93.5 (C-Ar-2), 81.0 (C-3), 75.4 (C-2), 74.1 (C-4), 73.0, 71.6 (CH_2Nap), 70.7 (C-5), 70.4 (CH_2Nap), 68.1 (C-6), 55.0 (C1- OCH_3), 28.7 (C-Ar- CH_3) ppm.

Methyl-4',6'-*O*-benzyliden-2,2',3,3'-tetra-*O*-methyl-6-*O*-triphenylmethyl- β -D-maltosid^[178] (54)



54

Methyl-4',6'-di-*O*-benzyliden- β -D-maltosid (813 mg, 1.83 mmol, 1.00 \AA q.), Tritylchlorid (560 mg, 2.01 mmol, 1.10 \AA q.) und DMAP (22.4 mg, 183 μ mol, 10mol%) werden in Pyridin (5 mL) gelöst und für 18 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend werden alle flüchtigen Stoffe am Vakuum entfernt und der Rückstand in DMF aufgenommen. NaH (60% in Mineralöl, 404 mg, 10.1 mmol, 5.50 \AA q.) und MeI (685 μ L, 11.0 mmol, 6.00 \AA q.) werden bei 0 °C

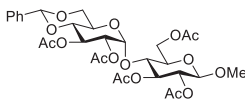
zugegeben und das Reaktionsgemisch für 4 h bei RT gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von Wasser beendet und die wässrige Phase mit EE (3 × 20 mL) extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase über Na₂SO₄ werden alle flüchtigen Stoffe am Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung (PE/EE, 1/1) liefert **54** (583 mg, 785 μmol, 43%) als farblosen Feststoff.

HR-ESI-MS [M + Na] ⁺ _(theor.)	<i>m/z</i> 765.32453,
gemessen	<i>m/z</i> 765.32453.
EA ber.	C 69.52, H 6.78,
EA gem.	C 69.34, H 6.95.
[α] _D ²⁰ =	+30.6 (c = 1.00, CHCl ₃).

¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃): δ = 7.52 (d, *J* = 7.3 Hz, 6H, H-CPh₃), 7.34–7.42 (m, 5H, H-CHPh), 7.19–7.24 (m, 6H, H-CPh₃), 7.13–7.17 (m, 3H, H-CPh₃), 5.60 (d, *J*_{1,2'} = 3.9 Hz, 1H, H-1'), 5.43 (s, 1H, H-CHPh), 4.26 (d, *J*_{1,2} = 7.7 Hz, 1H, H-1), 3.85–3.90 (m, 1H, H-6'a), 3.80 (dd, *J* = 9.0 Hz, 1H, H-4), 3.67 (s, 3H, H-1-OCH₃), 3.61 (s, 3H, H-OCH₃), 3.60 (s, 3H, H-OCH₃), 3.57 (s, 3H, H-OCH₃), 3.45–3.54 (m, 7H, H-4', H-5, H-6a, H-6'b, H-OCH₃), 3.36–3.44 (m, 2H, H-5', H-3), 3.20–3.24 (m, 1H, H-3'), 3.14–3.20 (m, 3H, H-6b, H-2, H-2') ppm.

¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃): δ = 144.0 (CPh₃), 137.5 (CHPh), 128.8 (CPh₃), 128.6 (CHPh), 127.9 (CHPh), 127.8 (CPh₃), 126.9 (CPh₃), 126.2 (CHPh), 104.1 (C-1), 100.8 (CHPh), 95.8 (C-1'), 86.7 (C-3, CPh₃), 84.3 (C-2), 82.1 (C-5'), 81.3 (C-2'), 79.2 (C-3'), 73.8 (C-5), 71.7 (C-4), 68.6 (C-6'), 63.5 (C-6), 62.6 (C-4'), 60.9 (C-OCH₃), 60.2 (C-OCH₃), 59.6 (C-OCH₃), 56.7 (C1-OCH₃) ppm.

Methyl-2,2',3,3',6-penta-*O*-acetyl-4',6'-di-*O*-benzyliden-*D*-maltosid (**56**)^[178]



56

Benzaldehyddimethylacetal (2.10 mL, 13.9 mmol, 4.00 Äq.) und CSA (80.8 mg, 348 μmol, 10mol%) werden in abs. MeCN (20 mL) gelöst und für 1 h bei 60 °C gerührt, bis eine klare Lösung erhalten wird. Anschließend wird **Methyl-β-D-maltosid** (1.24 g, 3.48 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben und für 4 h bei 60 °C gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von Et₃N (48.5 μL, 348 μmol, 10mol%) beendet und alle flüchtigen Stoffe am Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in Pyridin (20 mL) aufgenommen und DMAP (42.7 mg, 348 μmol, 10mol%) und Acetanhydrid (3.29 mL, 34.8 mmol, 10.0 Äq.) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 16 h

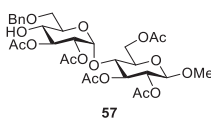
bei RT gerührt und anschließend alle flüchtigen Stoffe am Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in EE aufgenommen und die organische Phase mit 1 N HCl (100 mL), ges. NaHCO₃-Lösung (100 mL) und ges. NaCl-Lösung (100 mL) gewaschen. Nach Trocknen über Na₂SO₄ und anschließender Flash-chromatographischer Aufreinigung (PE/EE, 1/1, R_f = 0.34) wird **56** (813 mg, 1.24 mmol, 36%) als farbloser Feststoff erhalten.

HR-ESI-MS [M + Na] ⁺ (theor.)	<i>m/z</i> 677.20521,
gemessen	<i>m/z</i> 677.20550.
EA ber.	C 54.88, H 6.14,
EA gem.	C 54.03, H 5.88.
[α] _D ²⁰ =	+6.7 (c = 1.00, CHCl ₃).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.41–7.45 (m, 2H, H-CHPh), 7.34–7.37 (m, 3H, H-CHPh), 5.43–5.50 (m, 2H, H-3', CHPh), 5.36 (d, *J*_{1',2'} = 4.2 Hz, 1H, H-1'), 5.26 (dd, *J*_{3,2,3,4} = 9.0 Hz, 1H, H-3), 4.89 (dd, *J* = 10.3 Hz, *J*_{2',1'} = 4.2 Hz, 1H, H-2'), 4.82 (dd, *J*_{2,3} = 9.4 Hz, *J*_{2,1} = 7.9 Hz, 1H, H-2), 4.56 (dd, *J* = 12.2 Hz, *J* = 2.7 Hz, 1H, H-6a), 4.45 (d, *J*_{1,2} = 7.8 Hz, 1H, H-1), 4.22–4.31 (m, 2H, H-6'a, 6b), 4.03 (dd, *J*_{4',3'} = 9.2 Hz, 1H, H-4), 3.83–3.91 (m, 1H, H-5'), 3.68–3.77 (m, 2H, H-5, H-6'b), 3.63 (dd, *J* = 9.6 Hz, 1H, H-4'), 3.49 (s, 3H, H-C1-OCH₃), 2.12 (s, 3H, H-COOCH₃), 2.07 (s, 3H, H-COOCH₃), 2.05 (s, 3H, H-COOCH₃), 2.04 (s, 3H, H-COOCH₃), 2.02 (s, 3H, H-COOCH₃) ppm.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 170.8, 170.3, 170.2, 169.8, 169.7 (COOCH₃), 136.7, 129.1, 128.2, 126.2 (CHPh), 101.6 (C-1), 101.0 (CHPh), 96.5 (C-1'), 78.8 (C-4'), 75.5 (C-3), 72.8 (C-4), 72.2 (C-2, C-5), 70.8 (C-2'), 68.5 (C-3', C-6'), 63.7 (C-5'), 62.5 (C-6), 57.0 (C1-OCH₃), 20.9, 20.8, 20.7, 20.6 (COOCH₃) ppm.

Methyl-2,2',3,3',6-penta-*O*-acetyl-6'-*O*-benzyl-α-D-maltosid (**57**)^[178-179]



Zu einer Lösung von **56** (813 mg, 1.24 mmol, 1.00 Äq.) in abs. THF (20 mL) wird Natriumcyanborhydrid (781 mg, 12.4 mmol, 10.0 mmol) gegeben und so lange HCl in Diethylether (2 M, ca. 6 mL) zugegeben, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Anschließend wird 30 min. bei RT gerührt und die Reaktion durch Zugabe von Wasser beendet. Das Reaktionsgemisch wird mit DCM (3 × 20 mL) extrahiert und die vereinigten organischen

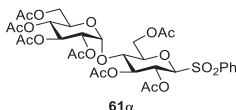
Phasen mit ges. NaHCO_3 -Lösung und ges. NaCl -Lösung (je 50 mL) gewaschen. Nach Trocknen über Na_2SO_4 werden alle flüchtigen Stoffe am Vakuum entfernt. Flash-chromatographische Aufreinigung (PE/EE, 1/1, $R_f = 0.10$) liefert **57** (456 mg, 695 μmol , 56%) als farblosen Feststoff.

HR-ESI-MS $[\text{M} + \text{Na}]^+$ (theor.) m/z 679.22086,
 gemessen m/z 679.22170.
 $[\alpha]_D^{20} = +2.8$ ($c = 1.00$, CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.30\text{--}7.39$ (m, 5H, H- CH_2Ph), 5.36 (d, $J_{1,2} = 4.0$ Hz, 1H, H-1'), 5.24 (dd, $J = 9.1$ Hz, 1H, H-3), 5.21 (dd, $J = 10.4$ Hz, $J = 9.0$ Hz, 1H, H-3'), 4.78–4.85 (m, 2H, H-2', H-2), 4.54–4.63 (m, 3H, H-6a, H- CH_2Ph), 4.44 (d, $J_{1,2} = 7.8$ Hz, 1H, H-1), 4.18 (dd, $J = 12.1$ Hz, $J = 4.6$ Hz, 1H, H-6b), 3.98 (dd, $J = 9.3$ Hz, 1H, H-4), 3.73–3.80 (m, 3H, H-4, H-5', H-6'a), 3.61–3.68 (m, 2H, H-6'b, H-5), 3.50 (s, 3H, H-C1- OCH_3), 2.10 (s, 3H, H-COO CH_3), 2.07 (s, 3H, H-COO CH_3), 2.06 (s, 3H, H-COO CH_3), 2.04 (s, 3H, H-COO CH_3), 2.00 (s, 3H, H-COO CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 171.6$, 171.0, 170.7, 170.3, 169.8 (COO CH_3), 137.4, 128.5, 128.0, 127.8 (CH_2Ph), 101.1 (C-1), 95.5 (C-1'), 75.5 (C-3), 73.8 (CH_2Ph), 72.5 (C-5), 72.2 (C-4), 72.0 (C-2'), 71.9 (C-3'), 71.3 (C-5'), 70.1 (C-4'), 70.0 (C-2), 69.1 (C-6'), 63.0 (C-6), 57.0 (C1- OCH_3), 20.9, 20.8, 20.7, 20.6 (COO CH_3) ppm.

Phenylsulfonyl-2,2',3,3',4',6,6'-hepta-*O*-acetyl- β -D-maltosid (**61 α**)^[180-181]



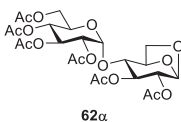
Zu einer Lösung aus **60 α** (50.0 g, 73.7 mmol, 1.00 Äq.) und Thiophenol (9.77 mL, 95.8 mmol, 1.30 Äq.) in abs. DCM (200 mL) wird bei 0 °C langsam $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (31.9 mL, 221 mmol, 3.00 Äq.) zugegeben. Nach 30 min bei 0 °C wird weitere 1.5 h bei RT gerührt und die Reaktion anschließend durch Zugabe von Triethylamin (31.9 mL, 228 mmol, 3.10 Äq.) beendet. Alle flüchtigen Stoffe werden am Vakuum entfernt und der Rückstand in AcOH (500 mL) gelöst. Wasserstoffperoxid (30% w/w, 190 mL) wird zugegeben. Nach 24 h bei RT wird das Reaktionsgemisch in Eiswasser gegossen und der Niederschlag abfiltriert. Der Filterkuchen wird in einer minimalen Menge CHCl_3 gelöst und die Lösung unter kräftigem Rühren in viel PE eingegossen und erneut filtriert. So wird **61 α** (42.3 g, 55.6 mmol, 75%) erhalten.

HR-ESI-MS $[M + Na]^+$ (theor.)	m/z 783.17767,
gemessen	m/z 783.17780.
EA ber.	C 50.53, H 5.30, S 4.21
EA gem.	C 50.29, H 5.55, S 3.45.
$[\alpha]_D^{20} =$	+52.9 (c = 1.00, CHCl ₃).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.88 (dd, J = 8.3 Hz, J = 1.1 Hz, 2H, H-Ph), 7.68–7.73 (m, 1H, H-Ph), 7.55–7.60 (m, 2H, H-Ph), 5.34 (d, $J_{1,2} = 4.0$ Hz, 1H, H-1'), 5.28–5.32 (m, 2H, H-3, H-3'), 5.12 (dd, J = 9.4 Hz, 1H, H-2), 5.02 (dd, J = 9.9 Hz, 1H, H-4), 4.81 (dd, J = 10.5 Hz, $J_{2,1} = 4.0$ Hz, 1H, H-2'), 4.51–4.56 (m, 2H, H-6'a, H-1), 4.19 (dd, J = 12.4 Hz, J = 3.9 Hz, 1H, H-6a), 4.09–4.13 (m, 1H, H-6'b), 4.02 (dd, J = 12.4 Hz, J = 2.3 Hz, 1H, H-6b), 3.80–3.88 (m, 2H, H-4', H-5), 3.68 (ddd, J = 9.5 Hz, J = 4.4 Hz, J = 2.4 Hz, 1H, H-5'), 2.09 (s, 3H, H-COOCH₃), 2.07 (s, 3H, H-COOCH₃), 2.03 (s, 3H, H-COOCH₃), 2.01 (s, 3H, H-COOCH₃), 2.01 (s, 3H, H-COOCH₃), 2.00 (s, 3H, H-COOCH₃), 1.99 (s, 3H, H-COOCH₃) ppm.

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 170.5, 170.4, 170.0, 169.9, 169.9, 169.6, 169.3 (COOCH₃), 134.8, 134.5, 130.5, 128.9 (C-Ph), 95.6 (C-1'), 88.5 (C-1), 76.6 (C-5'), 75.5 (C-3'), 71.5 (C-4'), 69.9 (C-2'), 69.1 (C-3), 68.5 (C-5), 67.9 (C-4), 67.6 (C-2), 61.6 (C-6'), 61.4 (C-6), 20.8, 20.7, 20.6, 20.5, 20.5 (COOCH₃) ppm.

2,2',3,3',4',6'-Hexa-*O*-acetyl-1,6-anhydro- β -D-maltose (**62 α**)^[180]



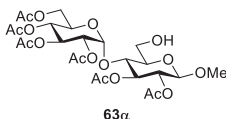
61 α (1.40 g, 1.84 mmol, 1.00 Äq.) wird in einer Lösung aus Natrium (423 mg, 18.4 mmol, 10.0 Äq.) in MeOH (50 mL) gelöst und für 2 h bei 80 °C gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Stoffe am Vakuum entfernt und zum Rückstand Acetanhydrid (9.05 mL, 95.7 mmol, 52.0 Äq.) und Natriumacetat (906 mg, 11.0 mmol, 6.00 Äq.) gegeben und für 2 h bei 120 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und das Gemisch mit EE (3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaHCO₃-Lösung (50 mL) und ges. NaCl-Lösung (50 mL) gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen aller flüchtigen Stoffe am Vakuum wird der Rückstand Flash-chromatographisch aufgereinigt (PE/EE, 1/1, R_f = 0.24). **62 α** (524 mg, 908 μ mol, 49%) wird als beiger Schaum erhalten.

HR-ESI-MS $[M + Na]^+$ (theor.)	m/z 599.15826,
gemessen	m/z 599.15835.
EA ber.	C 50.00, H 5.60,
EA gem.	C 50.80, H 5.52.
$[\alpha]_D^{20} =$	+43.6 (c = 1.00, CHCl ₃). ^[180]

¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃): δ = 5.53 (dd, $J_{3',4'} = 9.8$ Hz, 1H, H-3'), 5.47 (s, 1H, H-1), 5.29 (d, $J_{1',2'} = 3.7$ Hz, 1H, H-1'), 5.07 (dd, $J_{4',3'} = 9.8$ Hz, 1H, H-4'), 4.83 (dd, $J = 10.3$ Hz, $J_{2',1'} = 3.7$ Hz, 1H, H-2'), 4.80–4.82 (m, 1H, H-3), 4.75 (d, $J = 5.4$ Hz, 1H, H-5), 4.58 (s, 1H, H-2), 4.40–4.43 (m, 1H, H-5'), 4.16–4.22 (m, 2H, H-6'a+b), 3.98 (d, $J_{6a,6b} = 7.5$ Hz, 1H, H-6a), 3.78 (dd, $J_{6b,6a} = 7.5$ Hz, $J = 5.8$ Hz, 1H, H-6b), 3.46 (s, 1H, H-4), 2.20 (s, 3H, H-COOCH₃), 2.10 (s, 3H, H-COOCH₃), 2.08 (s, 3H, H-COOCH₃), 2.08 (s, 3H, H-COOCH₃), 2.03–2.04 (m, 3H, H-COOCH₃), 2.02 (s, 3H, H-COOCH₃) ppm.

¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃): δ = 170.6, 170.4, 170.0, 170.0, 169.6, 169.3 (COOCH₃), 99.1 (C-1'), 97.3 (C-1), 77.0 (C-4), 74.3 (C-5), 70.6 (C-2'), 70.4 (C-3), 69.7 (C-3'), 68.7 (C-2), 68.4 (C-4'), 68.1 (C-5'), 64.9 (C-6), 62.0 (C-6'), 20.9, 20.7, 20.7, 20.7, 20.6 (COOCH₃) ppm.

Methyl-2,2',3,3',4',6'-hexa-*O*-acetyl- β -D-maltosid (**63 α**)^[182]



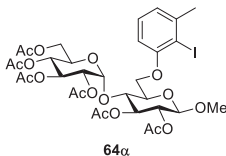
Zu einer Lösung von Titanatetrabromid (3.19 g, 8.67 mmol, 5.00 Äq.) in abs. CHCl₃ (10 mL) wird eine Lösung von **62 α** (1.00 g, 1.73 mmol, 1.00 Äq.) in abs. CHCl₃ (10 mL) gegeben und für 8 h bei 70 °C gerührt. Nachdem die DC-Kontrolle kein Edukt ($R_f = 0.09$) mehr zeigt, wird das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und die Phasen getrennt. Die organische Phase wird mit Wasser (5 mL) gewaschen und anschließend über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen aller flüchtigen Stoffe am Vakuum (20 °C) wird der Rückstand in MeOH (20 mL) aufgenommen und Silbercarbonat (1.91 g, 6.94 mmol, 4.00 Äq.) zugegeben. Nach 20 h wird das Reaktionsgemisch über Celite® filtriert und alle flüchtigen Stoffe am Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung (PE/EE, 1/1, $R_f = 0.20$) liefert **63 α** (459 mg, 755 μ mol, 44%) als farblosen Feststoff.

HR-ESI-MS [M + Na] ⁺ (theor.)	<i>m/z</i> 631.14887,
gemessen	<i>m/z</i> 631.18494
EA ber.	C 49.20, H 5.99,
EA gem.	C 49.34, H 5.96.
$[\alpha]_D^{20}$ =	+43.3 (c = 1.00, CHCl ₃).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 5.46 (d, *J*_{1',2'} = 3.9 Hz, 1H, H-1'), 5.38 (dd, *J*_{3',4'} = 10.0 Hz, 1H, H-3'), 5.29 (dd, *J* = 9.4 Hz, 1H, H-3), 5.04 (dd, *J*_{4',3'} = 9.9 Hz, 1H, H-4'), 4.78–4.86 (m, 2H, H-2, H-2'), 4.48 (d, *J*_{1,2} = 7.9 Hz, 1H, H-1), 4.29 (dd, *J*_{6'a,6'b} = 12.5 Hz, *J* = 4.4 Hz, 1H, H-6'a), 4.16 (dd, *J* = 9.4 Hz, 1H, H-4), 4.12 (dd, *J*_{6'b,6'a} = 12.4 Hz, *J* = 2.1 Hz, 1H, H-6'b), 4.00–4.05 (m, 1H, H-5'), 3.97 (dd, *J*_{6a,6b} = 12.4 Hz, *J* = 1.7 Hz, 1H, H-6a), 3.85 (dd, *J*_{6b,6a} = 12.5 Hz, *J* = 2.8 Hz, 1H, H-6b), 3.50–3.54 (m, 4H, H-C1-OCH₃, H-5), 2.11 (s, 3H, H-COOCH₃), 2.04 (s, 3H, H-COOCH₃), 2.04 (s, 3H, H-COOCH₃), 2.03 (s, 3H, H-COOCH₃), 2.01 (s, 6H, H-COOCH₃), 1.54–1.71 (m, 2H, H-C6-OH) ppm.

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 170.7, 170.5, 170.4, 170.0, 169.6, 169.5 (COOCH₃), 101.5 (C-1), 95.1 (C-1'), 75.4 (C-3), 74.4 (C-5), 72.2 (C-2), 70.3 (C-4), 70.2 (C-2'), 69.4 (C-3'), 68.2 (C-5'), 68.2 (C-4'), 61.9 (C-6'), 61.2 (C-6), 57.2 (C1-OCH₃), 20.9, 20.7, 20.7, 20.6, 20.6, 20.5 (COOCH₃) ppm.

Methyl-2,2',3,3',4',6'-hexa-*O*-acetyl-6-(2-iod-3-methylphenyl)-β-D-maltosid (**64α**)^[135]



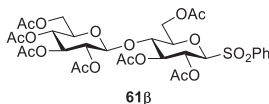
Nach **AAV 4** wird **63α** (100 mg, 164 μmol, 1.00 Äq.) mit **28** (46.8 mg, 200 μmol, 1.22 Äq.), PPh₃ (54.8 mg, 209 μmol, 1.27 Äq.) und DIAD (42.8 μL, 218 μmol, 1.33 Äq.) in abs. THF (4 mL) umgesetzt. Säulenchromatographische Aufreinigung (PE/EE, 1/1, R_f = 0.39) liefert **64α** (115 mg, 139 μmol, 85%) als farblosen Feststoff.

HR-ESI-MS [M + Na] ⁺ (theor.)	<i>m/z</i> 847.12807,
gemessen	<i>m/z</i> 847.12848.
EA ber.	C 46.61, H 5.01,
EA gem.	C 47.07, H 5.11.
$[\alpha]_D^{20}$ =	+52.4 (c = 1.00, CHCl ₃).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.18 (dd, $J_{\text{Ar-5,Ar-4;Ar-5,Ar-6}}$ = 7.8 Hz, 1H, H-Ar-5), 6.93 (d, $J_{\text{Ar-4,Ar-5}}$ = 7.5 Hz, 1H, H-Ar-4), 6.61 (d, $J_{\text{Ar-6,Ar-5}}$ = 8.0 Hz, 1H, H-Ar-6), 5.48 (d, $J_{1',2'}$ = 3.9 Hz, 1H, H-1'), 5.39 (dd, $J_{3',2'}$ = 10.3 Hz, $J_{3',4'}$ = 9.7 Hz, 1H, H-3'), 5.34 (dd, $J_{3,2,3,4}$ = 9.2 Hz, 1H, H-3), 4.98 (dd, $J_{4',3',4',5'}$ = 9.8 Hz, 1H, H-4'), 4.92 (dd, $J_{2,3}$ = 9.4 Hz, $J_{2,1}$ = 7.9 Hz, 1H, H-2), 4.84 (dd, $J_{2',3'}$ = 10.5 Hz, $J_{2',1'}$ = 3.9 Hz, 1H, H-2'), 4.52 (d, $J_{1,2}$ = 7.9 Hz, 1H, H-1), 4.48 (dd, $J_{4,3,4,5}$ = 9.3 Hz, 1H, H-4), 4.35 (dd, $J_{6a,6b}$ = 10.5 Hz, $J_{6a,5}$ = 3.3 Hz, 1H, H-6a), 4.30 (dd, $J_{6b,6a}$ = 10.5 Hz, $J_{6b,5}$ = 2.1 Hz, 1H, H-6b), 3.82 (ddd, $J_{5,4}$ = 9.5 Hz, $J_{5,6a;5,6b}$ = 2.6 Hz, 1H, H-5), 3.70–3.76 (m, 2H, H-6'a, H-5'), 3.63–3.68 (m, 1H, H-6'b), 3.49 (s, 3H, H-C1-OCH₃), 2.48 (s, 3H, H-Ar-3-CH₃), 2.06 (s, 3H, H-COOCH₃), 2.05 (s, 3H, H-COOCH₃), 2.04 (s, 3H, H-COOCH₃), 2.01 (s, 3H, H-COOCH₃), 2.00 (s, 3H, H-COOCH₃), 1.94 (s, 3H, H-COOCH₃) ppm.

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 170.5, 170.4, 170.0, 169.7, 169.3 (COOCH₃), 156.6 (C-Ar-1), 144.1 (C-Ar-3), 128.6 (C-Ar-5), 123.1 (C-Ar-4), 108.7 (C-Ar-6), 101.2 (C-1), 95.2 (C-1'), 93.8 (C-Ar-2), 75.5 (C-3), 73.1 (C-5), 72.0 (C-4, C-2), 70.1 (C-2'), 69.4 (C-3'), 68.2 (C-5'), 68.0 (C-4'), 67.7 (C-6), 61.2 (C-6'), 56.7 (C1-OCH₃), 28.6 (Ar-CH₃), 20.9, 20.7, 20.6, 20.6, 20.5 (COOCH₃) ppm.

Phenylsulfonyl-2,2',3,3',4',6,6'-hepta-*O*-acetyl- β -D-cellobiosid (**61 β**)^[180-181]



60 β (9.84 g, 13.5 mmol, 1.00 Äq.) wird in AcOH (200 mL) gelöst und H₂O₂ (30% in Wasser, 34.2 mL, 338 mmol, 25.0 Äq.) zugegeben und für 18 h bei RT gerührt. Nachdem die DC-Kontrolle (PE/EE, 1/1) kein Edukt (R_f = 0.40) mehr zeigt, wird das Reaktionsgemisch unter kräftigem Rühren in Eiswasser gegossen und der ausfallende Feststoff abfiltriert. Das Filtrat wird mit DCM (3 \times 50 mL) extrahiert und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen aller flüchtigen Stoffe am Vakuum werden der Rückstand und der Filterkuchen gemeinsam aus *n*-PrOH umkristallisiert. **61 β** (8.31 g, 10.9 mmol, 81%) wird als farblose Kristalle erhalten.

HR-ESI-MS [M + Na] ⁺ (<i>theor.</i>)	<i>m/z</i> 783.17767,
gemessen	<i>m/z</i> 783.17852.
EA ber.	C 50.53, H 5.30, S 4.21
EA gem.	C 50.53, H 5.41, S 3.80.
$[\alpha]_D^{20}$ =	-20.9 (c = 1.00, CHCl ₃).

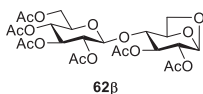
Smp.: 209 °C (*n*-PrOH)^[181]

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.87–7.91 (m, 2H, H-SO₂Ph), 7.66–7.73 (m, 1H, H-SO₂Ph), 7.57 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H, H-SO₂Ph), 5.26 (dd, *J* = 9.2 Hz, 1H, H-2), 5.22 (dd, *J* = 8.8 Hz, 1H, H-3), 5.12 (dd, *J* = 9.4 Hz, 1H, H-3'), 5.04 (dd, *J* = 9.9 Hz, 1H, H-4'), 4.88 (dd, *J* = 9.3 Hz, *J* = 8.0 Hz, 1H, H-2'), 4.53* (dd, *J* = 12.1 Hz, *J* = 1.8 Hz, 1H, H-6a), 4.43–4.47 (m, 2H, H-1, H-1'), 4.35* (dd, *J* = 12.5 Hz, *J* = 4.2 Hz, 1H, H-6'a), 3.98–4.03 (m, 2H, H-6'b, H-6b), 3.56–3.66 (m, 3H, H-4, H-5, H-5'), 2.11 (s, 3H, COOCH₃), 2.06 (s, 3H, COOCH₃), 2.00–2.02 (m, 3H, COOCH₃), 2.00 (s, 3H, COOCH₃), 1.98–1.99 (m, 6H, COOCH₃), 1.97 (s, 3H, COOCH₃) ppm.

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 170.4, 170.2, 169.8, 169.6, 169.5, 169.2, 168.9 (COOCH₃), 134.8, 130.4, 128.8 (C-SO₂Ph), 100.6 (C-1), 88.7 (C-1'), 77.1* (C-5), 75.3 (C-4), 72.9 (C-3), 72.8 (C-3'), 72.0* (C-5'), 71.5 (C-2'), 67.6 (C-4'), 66.9 (C-2), 61.4 (C-6), 60.8 (C-6'), 20.7, 20.6, 20.5, 20.5, 20.4 (COOCH₃) ppm.

* Signale können vertauscht sein.

2,2',3,3',4',6'-Hexa-*O*-acetyl-1,6-anhydro-β-D-cellobiose (**62β**)^[180]



61β (2.00 g, 2.63 mmol, 1.00 Äq.) wird in einer Lösung aus Natrium (600 mg, 26.3 mmol, 10.0 Äq.) in MeOH (40 mL) gelöst und für 2 h bei 80 °C gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Stoffe am Vakuum entfernt und zum Rückstand Acetanhydrid (13.0 mL, 138 mmol, 52.0 Äq.) und Natriumacetat (1.29 g, 15.7 mmol, 6.00 Äq.) gegeben und für 2 h bei 120 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und das Gemisch mit EE (3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaHCO₃-Lösung (50 mL) und ges. NaCl-Lösung (50 mL) gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen aller flüchtigen Stoffe am Vakuum wird der Rückstand Flash-chromatographisch aufgereinigt (PE/EE, 1/1, R_f = 0.24). **62β** (1.23 g, 2.13 μmol, 81%) wird als beiger Schaum erhalten.

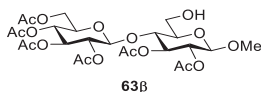
HR-ESI-MS [M + Na] ⁺ _(theor.)	<i>m/z</i> 599.15826,
gemessen	<i>m/z</i> 599.15841.
EA ber.	C 50.00, H 5.60,
EA gem.	C 49.91, H 5.67.

$$[\alpha]_D^{20} = -49.0 \text{ (c = 1.00, CHCl}_3\text{)}.$$

¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃): δ = 5.46 (s, 1H, H-1), 5.20–5.23 (m, 2H, H-3, H-3'), 5.03–5.08 (m, 2H, H-4', H-2'), 4.88 (d, $J_{1',2'} = 8.1$ Hz, 1H, H-1'), 4.59 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H, H-5), 4.55 (d, $J = 1.0$ Hz, 1H, H-2), 4.24 (dd, $J_{6'a,6'b} = 12.3$ Hz, $J_{6'a,5} = 5.2$ Hz, 1H, H-6'a), 4.11 (dd, $J_{6'b,6'a} = 12.3$ Hz, $J_{6'b,5'} = 2.2$ Hz, 1H, H-6'b), 3.97 (dd, $J = 7.6$ Hz, $J = 0.7$ Hz, 1H, H-6a), 3.79–3.84 (m, 2H, H-5', H-6b), 3.55 (s, 1H, H-4), 2.13 (s, 3H, H-COOCH₃), 2.12 (s, 3H, H-COOCH₃), 2.05 (s, 3H, H-COOCH₃), 2.04 (s, 3H, H-COOCH₃), 2.03 (s, 3H, H-COOCH₃), 2.01 (s, 3H, H-COOCH₃) ppm.

¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃): δ = 170.6, 170.3, 170.0, 169.5, 169.4, 169.0 (COOCH₃), 100.7 (C-1'), 99.0 (C-1), 77.1 (C-4), 73.7 (C-5), 72.9 (C-3), 72.2 (C-5'), 71.3 (C-2'), 69.0 (C-3'), 68.5 (C-2), 68.1 (C-4'), 64.9 (C-6), 61.9 (C-6'), 20.9, 20.7, 20.6, 20.6 (COOCH₃) ppm.

Methyl-2,2',3,3',4',6'-hexa-*O*-acetyl-β-D-cellobiosid (**63β**)^[182]



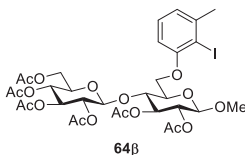
Zu einer Lösung von Titanatetrabromid (3.19 g, 8.67 mmol, 5.00 Äq.) in abs. CHCl₃ (10 mL) wird eine Lösung von **62β** (1.00 g, 1.73 mmol, 1.00 Äq.) in abs. CHCl₃ (10 mL) gegeben und für 8 h bei 70 °C gerührt. Nachdem die DC-Kontrolle kein Edukt ($R_f = 0.13$) mehr zeigt, wird das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und die Phasen getrennt. Die organische Phase wird mit Wasser (5 mL) gewaschen und anschließend über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen aller flüchtigen Stoffe am Vakuum (20 °C) wird der Rückstand in MeOH (20 mL) aufgenommen und Silbercarbonat (1.91 g, 6.94 mmol, 4.00 Äq.) zugegeben. Nach 20 h wird das Reaktionsgemisch über Celite® filtriert und alle flüchtigen Stoffe am Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung (PE/EE, 1/1, $R_f = 0.20$) liefert **63β** (823 mg, 1.35 mmol, 78%) als farblosen Feststoff.

HR-ESI-MS $[M + Na]^+$ (theor.)	m/z 631.18447,
gemessen	m/z 631.18466.
EA ber.	C 49.20, H 5.99,
EA gem.	C 50.33, H 5.89.
$[\alpha]_D^{20} =$	-41.3 (c = 1.00, CHCl ₃).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 5.15–5.21 (m, 2H, H-3, H-3'), 5.07 (dd, $J_{4',3':4',5'} = 9.7$ Hz, 1H, H-4'), 4.94 (dd, $J_{2',3'} = 9.5$ Hz, $J_{2',1'} = 8.1$ Hz, 1H, H-2'), 4.88 (dd, $J_{2,3} = 9.8$ Hz, $J_{2,1} = 8.0$ Hz, 1H, H-2), 4.65 (d, $J_{1',2'} = 8.1$ Hz, 1H, H-1'), 4.42 (d, $J_{1,2} = 8.1$ Hz, 1H, H-1), 4.37 (dd, $J_{6'a,6'b} = 12.3$ Hz, $J_{6'a,5'} = 4.4$ Hz, 1H, H-6'a), 4.04 (dd, $J_{6'b,6'a} = 12.5$ Hz, $J_{6'b,5'} = 2.2$ Hz, 1H, H-6'b), 3.90–3.97 (m, 2H, H-4, H-6a), 3.79 (dd, $J_{6b,6a} = 12.4$ Hz, $J_{6b,5} = 1.9$ Hz, 1H, H-6b), 3.70 (ddd, $J_{5',4'} = 9.9$ Hz, $J_{5',6'a} = 4.2$ Hz, $J_{5',6'b} = 2.2$ Hz, 1H, H-5'), 3.50 (s, 3H, H-C1-OCH₃), 3.40 (ddd, $J_{5,4} = 9.8$ Hz, $J_{5,6a;5,6b} = 2.4$ Hz, 1H, H-5), 2.09 (s, 3H, H-COOCH₃), 2.05 (s, 3H, H-COOCH₃), 2.04 (s, 3H, H-COOCH₃), 2.02 (s, 3H, H-COOCH₃), 2.01 (s, 3H, H-COOCH₃), 1.99 (s, 3H, H-COOCH₃), 1.27 (dd, $J = 7.2$ Hz, 1H, H-C6-OH) ppm.

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 170.5, 170.2, 169.9, 169.7, 169.3, 169.0 (COOCH₃), 101.7 (C-1), 100.5 (C-1'), 74.9 (C-4), 74.9 (C-5), 73.0 (C-3'), 72.5 (C-3), 71.8 (C-5'), 71.7 (C-2'), 71.5 (C-2), 67.8 (C-4'), 61.6 (C-6'), 60.1 (C-6), 57.2 (C1-OCH₃), 20.7, 20.6, 20.6, 20.5 (COOCH₃) ppm.

Methyl-2,2',3,3',4',6'-hexa-*O*-acetyl-6-(2-iod-3-methylphenyl)-β-*D*-cellobiosid (**64β**) ^[135]



Nach **AAV 4** wird **63β** (400 mg, 657 μmol, 1.00 Äq.) mit **28** (169 mg, 723 μmol, 1.10 Äq.), PPh₃ (198 mg, 756 μmol, 1.15 Äq.) und DIAD (155 μL, 789 μmol, 1.20 Äq.) in abs. THF (15 mL) umgesetzt. Säulenchromatographische Aufreinigung (PE/EE, 1/1, $R_f = 0.20$) liefert **64β** (416 mg, 504 μmol, 77%) als farblosen Feststoff.

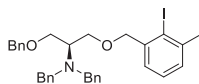
HR-ESI-MS [M + Na] ⁺ (theor.)	m/z 847.12807,
gemessen	m/z 847.12848.
EA ber.	C 46.61, H 5.01,
EA gem.	C 46.65, H 5.39.
$[\alpha]_D^{20} =$	-2.1 (c = 1.00, CHCl ₃).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.21 (dd, $J_{Ar-5,Ar-4} = 7.8$ Hz, 1H, H-Ar-5), 6.95 (d, $J_{Ar-4,Ar-5;Ar-4,Ar-6} = 7.5$ Hz, 1H, H-Ar-4), 6.65 (d, $J_{Ar-6,Ar-5} = 8.0$ Hz, 1H, H-Ar-6), 5.22 (dd, $J_{3,2;3,4} = 9.5$ Hz, 1H, H-3), 5.03 (dd, $J_{4',3':4',5'} = 9.4$ Hz, 1H, H-4'), 4.98 (m, 2H, H-3', H-2), 4.90 (dd, $J_{2',3} = 9.1$ Hz, $J_{2',1'} = 8.1$ Hz, 1H, H-2'), 4.72 (d, $J_{1',2'} = 8.0$ Hz, 1H, H-1'), 4.44 (d, $J_{1,2} = 7.9$ Hz, 1H, H-

1), 4.36–4.41 (m, 3H, H-4, H-6a, H-6'a), 4.21 (dd, $J_{6b,6a} = 10.6$ Hz, $J_{6b,5} = 3.2$ Hz, 1H, H-6b), 4.06 (dd, $J_{6'b,6'a} = 12.4$ Hz, $J_{6'b,5'} = 2.1$ Hz, 1H, H-6'b), 3.74 (ddd, $J_{5',4'} = 9.9$ Hz, $J_{5',6'a} = 4.5$ Hz, $J_{5',6'b} = 2.3$ Hz, 1H, H-5'), 3.65–3.69 (m, 1H, H-5), 3.47 (s, 3H, H-C1-OCH₃), 2.51 (s, 3H, Ar-3-CH₃), 2.08 (s, 3H, H-COOCH₃), 2.06 (s, 3H, H-COOCH₃), 2.05 (s, 3H, H-COOCH₃), 1.99 (s, 3H, H-COOCH₃), 1.95 (s, 6H, H-COOCH₃) ppm.

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): $\delta = 170.5, 170.2, 170.0, 169.6, 169.3, 168.8$ (COOCH₃), 156.6 (C-Ar-3, C-Ar-1), 143.8, 128.9 (C-Ar-5), 123.3 (C-Ar-4), 109.1 (C-Ar-6), 101.6 (C-1), 99.8 (C-1'), 93.5 (C-Ar-2), 75.0 (C-4), 73.7 (C-5), 73.2 (C-3'), 72.6 (C-3), 71.8 (C-2'), 71.6 (C-5'), 71.4 (C-2), 67.9 (C-4'), 66.7 (C-6), 61.7 (C-6'), 56.8 (C1-OCH₃), 28.6 (C-Ar-CH₃), 20.8, 20.7, 20.6, 20.6, 20.5, 20.5 (COOCH₃) ppm.

3-O-Benzyl-1-O-(2-iod-3-methylbenzyl)-N,N-dibenzyl-L-serinol (**67**)¹³⁷¹



67

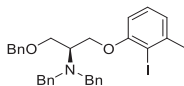
Nach **AAV 2** wird **66** (100 mg, 277 μ mol, 1.00 \ddot{A} q.) mit **5** (129 mg, 360 μ mol, 1.30 \ddot{A} q.) und NaH (60% in Mineralöl, 17.0 mg, 416 μ mol, 1.50 \ddot{A} q.) in abs. DMF (5 mL) umgesetzt. Flash-chromatographische Aufreinigung (PE/EE, 20/1, $R_f = 0.87$ (PE/EE, 2/1)) liefert **67** (106 mg, 180 μ mol, 65%) als farbloses Öl.

HR-ESI-MS [M + H] ⁺ (<i>theor.</i>)	m/z 592.17070,
gemessen	m/z 592.17099.
EA ber.	C 64.98, H 5.79, N 2.37
EA gem.	C 64.89, H 5.77, N 2.32.
$[\alpha]_D^{20} =$	-1.3 (c = 1.00, CHCl ₃).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.14$ – 7.40 (m, 18H, H-N(CH₂Ph)₂, H-OCH₂Ph, H-CH₂(2-I-3-Me)Ph), 4.46–4.52 (m, 4H, H-CH₂Ar, H-OCH₂Ph), 3.71–3.84 (m, 8H, H-3, H-1, H-N(CH₂Ph)₂), 3.25 (quin, $J = 5.8$ Hz, 1H, H-2), 2.47 (s, 3H, H-CH₂Ar-CH₃) ppm.

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): $\delta = 141.8, 141.3, 140.7, 138.6, 128.6, 128.6, 128.3, 128.1, 127.8, 127.4, 126.7, 125.6$ (OCH₂Ph, N(CH₂Ph)₂, CH₂Ar), 104.5 (CH₂Ar), 78.0 (CH₂Ar), 73.1 (OCH₂Ph), 69.9* (C-1), 69.5* (C-3), 56.7 (C-2), 55.2 (N(CH₂Ph)₂), 29.1 (CH₂Ar-CH₃) ppm.

* Signale können vertauscht sein.

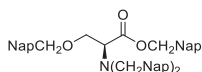
3-O-Benzyl-1-O-(2-iod-3-methylphenyl)-N,N-dibenzyl-L-serinol (68)^[135]**68**

66 (100 mg, 277 μmol , 1.00 Äq) und **28** (65.0 mg, 277 μmol , 1.00 Äq. werden in abs. THF (2 mL) gelöst und nacheinander DIAD (65.0 μL , 332 μmol , 1.20 Äq.) und PPh_3 (84 mg, 319 μmol , 1.15 Äq.) zugegeben. Nach 14 h bei RT wird erneut DIAD (16.5 μl , 83.1 μmol , 0.30 Äq.) und PPh_3 (21.8 mg, 83.1 μmol , 0.30 Äq.) zugegeben. Nach weiteren 4 h bei RT werden alle flüchtigen Stoffe am Vakuum entfernt. Flash-chromatographische Aufreinigung (PE/EE, 4/1, $R_f = 0.67$ (PE/EE, 2/1) liefert **68** (150 mg, 182 μmol , 66%) als farbloses Öl.

HR-ESI-MS $[\text{M} + \text{H}]^+$ (theor.)	m/z 578.15505,
gemessen	m/z 578.15538.
EA ber.	C 64.47, H 5.59, N 2.43
EA gem.	C 64.68, H 5.65, N 2.88.
$[\alpha]_D^{20} =$	-7.5 ($c = 1.00$, CHCl_3).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.39$ (m, 3H, H-OCH₂Ph, H-N(CH₂Ph)₂), 7.16–7.33 (m, 12H, H-OCH₂Ph, H-N(CH₂Ph)₂), 7.12 (dd, $J_{\text{Ar-4,Ar-5;Ar-6,Ar-5}} = 7.9$ Hz, 1H, H-Ar-5), 6.86 (d, $J_{\text{Ar-5,Ar-4;Ar-6Ar-4}} = 7.5$ Hz, 1H, H-Ar-4), 6.56 (d, $J_{\text{Ar-4,Ar-6;Ar-5,Ar-6}} = 8.1$ Hz, 1H, H-Ar-6), 4.44–4.52 (m, 2H, H-OCH₂Ph), 4.15–4.24 (m, 2H, H-1), 3.84–3.96 (m, 6H, H-3, N(CH₂Ph)₂), 3.36–3.44 (m, 1H, H-2), 2.46 (s, 3H, H-Ar-CH₃) ppm.

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 157.5$ (C-Ar-1), 143.4 (C-Ar-3), 140.5, 139.4, 138.4, 129.0 (C-Ar-6), 128.7 (C-Ar-5), 128.3, 128.3, 128.2, 128.2, 127.6, 127.5, 127.5, 127.0, 126.7 (OCH₂Ph, N(CH₂Ph)₂), 122.3 (C-Ar-4), 108.6 (C-Ar-6), 93.4 (C-Ar-2), 73.3 (OCH₂Ph), 69.1 (C-3), 67.6 (C-1), 59.6, 56.1 (C-2), 55.5 (N(CH₂Ph)₂), 28.8 (C-Ar-CH₃) ppm.

O-(Naphthyl)methyl-N,N-di-(naphthyl)methyl-L-serin(naphthyl)methylester (69)^[137]**69**

Nach **AAV 1** wird **L-Serin** (1.00 g, 9.52 mmol, 1.00 Äq.) mit NaH (60% in Mineralöl, 1.90 g, 47.6 mmol, 5.00 Äq.) und Naphthylmethylbromid (11.6 g, 52.4 mmol, 5.50 Äq.) in abs. DMF

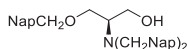
(20 mL) umgesetzt. Flash-chromatographische Aufreinigung liefert **69** (3.24 g, 4.87 mmol, 51%) als gelblichen Feststoff.

HR-ESI-MS $[M + H]^+$ (theor.)	m/z 666.30027,
gemessen	m/z 666.30091.
EA ber.	C 84.78, H 5.90, N 2.10,
EA gem.	C 84.86, H 6.24, N 1.92.
$[\alpha]_D^{20} =$	-79.7 (c = 1.00, CHCl ₃).

¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃): δ = 8.07 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.68–7.95 (m, 10H, H-Ar), 7.33–7.58 (m, 10H, H-Ar), 7.23–7.25 (m, 6H, H-Ar), 7.10 (ddd, J = 8.4 Hz, J = 6.9 Hz, J = 1.1 Hz, 1H, H-Ar), 5.75 (d, J = 12.0 Hz, 1H, H-COOCH₂Nap), 5.61 (d, J = 12.3 Hz, 1H, H-COOCH₂Nap), 4.75–4.79 (m, 2H, H-CH₂Nap), 4.38 (d, J = 13.3 Hz, 2H, H-N(CH₂Nap)₂), 4.10 (d, J = 13.3 Hz, 2H, H-N(CH₂Nap)₂), 4.05 (dd, $J_{3a,3b}$ = 9.8 Hz, $J_{3a,2}$ = 6.1 Hz, 1H, H-3a), 3.97 (dd, $J_{3b,3a}$ = 9.7 Hz, $J_{3b,2}$ = 6.5 Hz, 1H, H-3b), 3.83 (t, $J_{2,3a,2,3b}$ = 6.2 Hz, 1H, H-2) ppm.

¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃): δ = 171.3 (C-1), 134.3, 133.8, 133.7, 133.6, 133.3, 132.3, 131.6, 131.5, 131.4, 129.4, 128.7, 128.4, 128.2, 128.1, 127.9, 126.6, 126.1, 126.0, 126.0, 125.6, 125.4, 125.4, 125.3, 125.1, 125.0, 124.8, 123.9, 123.7 (C-Ar), 71.3 (CH₂Nap), 69.1 (C-3), 64.3 (COOCH₂Nap), 61.3 (C-2), 53.8 (C-N(CH₂Nap)₂) ppm.

1-O-(1-Naphthyl)methyl-2-N,N-di(1-naphthyl)methyl-L-serinol (**70**)^[183]



70

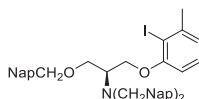
Zu einer Suspension von Lithiumaluminiumhydrid (370 mg, 9.74 mmol, 2.00 Äq.) in abs. THF (10 mL) wird eine Lösung von **69** (3.24 g, 4.87 mmol, 1.00 Äq.) in abs. THF (10 mL) bei 0 °C über eine Stunde zugetropfelt und für 2 h bei RT gerührt. Anschließend wird die Reaktion durch Zugabe von ges. NH₄Cl-Lösung (10 mL) beendet und der entstandene Feststoff abfiltriert. Säulenchromatographische Aufreinigung (PE/EE, 2/1, R_f = 0.46) liefert das Produkt **70** (929 mg, 1.82 mmol, 37%) als farbloses Öl.

HR-ESI-MS $[M + H]^+$ (theor.)	m/z 512.25841,
gemessen	m/z 512.25912.
$[\alpha]_D^{20} =$	+118.6 (c = 1.00, CHCl ₃).

¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃): δ = 8.30 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, H-OCH₂Nap), 8.15 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, H-OCH₂Nap), 7.95 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H, H-OCH₂Nap), 7.90 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, H-OCH₂Nap), 7.79–7.85 (m, 3H, H-OCH₂Nap), 7.75 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H, H-OCH₂Nap), 7.62–7.68 (m, 3H, H-OCH₂Nap), 7.50–7.61 (m, 6H, H-OCH₂Nap), 7.47 (dd, *J* = 8.2 Hz, *J* = 6.9 Hz, 1H, H-OCH₂Nap), 7.38–7.42 (m, 2H, H-OCH₂Nap), 7.31–7.37 (m, 4H, H-OCH₂Nap), 7.13–7.18 (m, 2H, H-OCH₂Nap), 5.14–5.18 (m, 3H, H-OCH₂Nap), 5.01 (d, *J* = 12.0 Hz, 1H, H-OCH₂Nap), 4.34 (d, *J* = 12.9 Hz, 2H, H-N(CH₂Nap)₂), 3.94–4.00 (m, 3H, H-3a, H-N(CH₂Nap)₂), 3.71 (dd, *J*_{3a,3b} = 9.9 Hz, *J*_{3b,2} = 4.9 Hz, 1H, H-3b), 3.64 (t, *J* = 10.4 Hz, 1H, H-1a), 3.39–3.46 (m, 1H, H-1b), 3.23 (ddt, *J*_{2,3a} = 9.9 Hz, *J* = 7.0 Hz, *J*_{2,3b} = 4.8 Hz, 1H, H-2), 2.30 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H, H-C1-OH) ppm.

¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃): δ = 136.3, 134.4, 133.9, 133.9, 133.8, 133.5, 132.3, 131.8, 131.2, 128.9, 128.9, 128.7, 128.7, 128.6, 128.6, 128.3, 126.8, 126.3, 126.0, 125.9, 125.8, 125.6, 125.4, 125.3, 125.2, 125.0, 124.3, 124.1, 123.6 (CH₂Nap), 72.1 (OCH₂Nap), 67.4 (C-3), 59.5 (C-1), 58.8 (C-1), 52.5 (N(CH₂Nap)₂) ppm.

1-O-(1-Naphthyl)methyl-3-O-(2-iod-3-methylphenyl)-2-N,N-di-(1-naphthyl)methyl-L-serinol (72)^[135]



72

Nach **AAV 4** werden **70** (100 mg, 196 μmol, 1.00 Äq.), **28** (50.6 mg, 216 μmol, 1.10 Äq.), PPh₃ (61.6 mg, 235 μmol, 1.20 Äq.) und DIAD (49.0 μL, 225 μmol, 1.15 Äq.) in abs. THF (3 mL) umgesetzt. Säulenchromatographische Aufreinigung (PE/EE, 20/1) liefert **72** (61.6 mg, 84.7 μmol, 43%) als farbloses Öl.

HR-ESI-MS [M + Na]⁺_(theor.) *m/z* 728.20200,

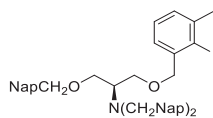
gemessen *m/z* 728.20276.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.96–8.08 (m, 5H), 7.70–7.90 (m, 12H), 7.30–7.53 (m, 18H), 7.04–7.26 (m, 8H), 6.92–6.96 (m, 1H), 6.90 (d, *J* = 7.3 Hz, 1H), 6.83 (d, *J* = 7.3 Hz, 1H), 6.45 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 6.27 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 5.00–5.05 (m, 1H), 4.92–4.98 (m, 1H), 4.50–4.58 (m, 1H), 4.38–4.47 (m, 5H), 4.24–4.33 (m, 2H), 4.09–4.23 (m, 6H), 3.48–3.55 (m, 1H), 3.35–3.46 (m, 1H), 3.07 (dd, *J* = 12.0 Hz, *J* = 5.6 Hz, 1H), 2.48–2.50 (m, 4H), 2.45 (s, 2H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 157.4, 156.9, 143.4, 143.3, 135.3, 134.8, 133.7, 132.5, 131.8, 131.4, 128.7, 128.6, 128.4, 128.4, 128.2, 128.1, 128.0, 127.8, 126.6, 126.0, 126.0, 125.9, 125.7, 125.6, 125.6, 125.4, 125.3, 125.1, 125.0, 124.3, 124.1, 122.3, 110.8, 108.6, 94.9, 93.4, 78.2, 72.0, 71.4, 70.4, 68.6, 67.6, 59.4, 56.5, 55.6, 54.4, 29.0, 28.8$ ppm.

Die Signale können aufgrund von Konformationsisomerie nicht zugeordnet werden.

1-*O*-(1-Naphthyl)methyl-3-*O*-(2-iod-3-methylbenzyl)-*N,N*-di-(1-naphthyl)methyl-L-serinol (71)^[135]



71

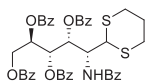
Nach **AAV 2** werden **70** (100 mg, 195 μmol , 1.00 Äq.), **5** (105 mg, 293 μmol , 1.30 Äq.), NaH (60% in Mineralöl, 10.2 mg, 254 μmol , 1.50 Äq.) in abs. DMF (5 mL) umgesetzt. Säulenchromatographische Aufreinigung (PE/EE, 20/1) liefert **71** (58.9 mg, 79.4 μmol , 41%) als farbloses Öl.

HR-ESI-MS $[\text{M} + \text{H}]^+$ (theor.)	m/z 742.21765,
gemessen	m/z 742.21823.
EA ber.	N 1.89 C 71.25, H 5.44,
EA gem.	N 1.76 C 71.51, H 5.96.
$[\alpha]_D^{20} =$	+3.1 (c = 1.00, CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.12\text{--}8.14$ (m, 1H, H-Ar), 8.07 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, H-Ar), 7.87–7.89 (m, 1H, H-Ar), 7.78–7.83 (m, 3H, H-Ar), 7.71 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H, H-Ar), 7.48–7.53 (m, 4H, H-Ar), 7.38–7.46 (m, 4H, H-Ar), 7.33 (dd, $J = 8.1$ Hz, $J = 7.2$ Hz, 2H, H-Ar), 7.12–7.17 (m, 5H, H-Ar), 4.98 (d, $J = 11.9$ Hz, 1H, H-OCH₂Nap), 4.94 (d, $J = 11.9$ Hz, 1H, H-OCH₂Naph), 4.44 (s, 2H, H-CH₂Ar), 4.29–4.35 (m, 4H, H-N(CH₂Nap)₂), 3.97–4.01 (m, 1H, H-3a), 3.91–3.95 (m, 2H, H-1a, H-3b), 3.86 (dd, $J = 9.6$ Hz, $J = 5.4$ Hz, 1H, H-1b), 3.38 (t, $J = 5.7$ Hz, 1H, H-2), 2.49 (s, 3H, H-CH₂Ar-CH₃) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 141.8, 141.2, 135.5, 133.9, 133.8, 133.7, 132.5, 131.6, 128.6, 128.5, 128.5, 128.1, 128.0, 127.8, 127.7, 126.3, 126.1, 125.7, 125.3, 125.2, 125.2, 125.1, 124.1, 104.5$ (C-Ar), 77.9 (CH₂Ar), 71.7 (OCH₂Nap), 69.5 (C-1), 69.0 (C-3), 57.1 (C-2), 54.0 (N(CH₂Nap)₂), 29.1 (CH₂Ar-CH₃) ppm.

2-Benzamido-2-desoxy-3,4,5,6-tetra-*O*-benzoyl-D-glucose-propan-1,3-diyldithioacetal (74)^[155]



74

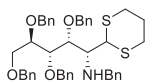
73 (1.00 g, 3,27 mmol, 1.00 Äq.) wird in Pyridin (10 mL) suspendiert und Benzoylchlorid (3.80 mL, 32.7 mmol, 10.0 Äq.) zugegeben und für 18 h bei RT gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Stoffe am Vakuum entfernt und zweimal mit Toluol coevaporiert. Der Rückstand wird in EE aufgenommen und die organische Phase mit ges. NaHCO₃-Lösung (20 mL) und Wasser (20 mL) gewaschen. Nach Trocknen über Na₂SO₄ werden alle flüchtigen Stoffe am Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung (PE/EE, 1/1) liefert **74** (2.10 g, 2.66 mmol, 81%) als farblosen Feststoff.

HR-ESI-MS [M + Na] ⁺ _(theor.)	<i>m/z</i> 812.19584,
gemessen	<i>m/z</i> 812.19628.
EA ber.	N 1.77, C 66.90, H 4.98, S 8.12,
EA gem.	N 1.63, C 66.80, H 4.99, S 7.24.
[α] _D ²⁰ =	+3.2 (c = 1.00, CHCl ₃).

¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃): δ = 8.14 (d, *J* = 7.1 Hz, 7H, H-COPh), 8.05–8.08 (m, 2H, H-COPh), 7.97–8.02 (m, 4H, H-COPh), 7.87–7.91 (m, 2H, H-COPh), 7.69–7.72 (m, 2H, H-COPh), 7.60–7.66 (m, 3H, H-COPh), 7.43–7.57 (m, 12H, H-COPh), 7.31–7.42 (m, 10H, H-COPh), 6.60 (d, *J*_{2,NH} = 9.9 Hz, 1H, H-NH), 6.24 (dd, *J* = 5.1 Hz, 1H, H-3), 6.16 (dd, *J*_{4,5} = 7.3 Hz, *J* = 4.7 Hz, 1H, H-4), 5.91 (ddd, *J*_{5,4} = 7.4 Hz, *J*_{5,6b} = 5.5 Hz, *J*_{5,6a} = 3.2 Hz, 1H, H-5), 5.26 (ddd, *J*_{2,NH} = 9.9 Hz, *J* = 5.9 Hz, 1H, H-2), 4.89 (dd, *J*_{6a,6b} = 12.4 Hz, *J*_{6a,5} = 3.1 Hz, 1H, H-6a), 4.57 (dd, *J*_{6b,6a} = 12.4 Hz, *J*_{6b,5} = 5.5 Hz, 1H, H-6b), 4.29 (d, *J* = 6.5 Hz, 1H, H-1), 3.02 (ddd, *J* = 14.0 Hz, *J* = 7.4 Hz, *J* = 2.7 Hz, 1H, H-S(CH₂)₃S), 2.75–2.82 (m, 2H, H-S(CH₂)₃S), 2.67–2.73 (m, 1H, H-S(CH₂)₃S), 1.97–2.03 (m, 1H, H-S(CH₂)₃S), 1.80–1.85 (m, 1H, H-S(CH₂)₃S) ppm.

¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃): δ = 171.5, 167.8, 166.0, 165.8, 165.6, 165.2 (COPh), 134.2, 133.8, 133.6, 133.4, 133.3, 133.0, 131.5, 130.2, 130.0, 129.8, 129.5, 129.4, 129.2, 128.9, 128.9, 128.7, 128.4, 127.1 (COPh), 70.9 (C-3), 70.4 (C-4), 69.8 (C-5), 62.6 (C-6), 52.2 (C-2), 48.1 (C-1), 28.7 (C-S(CH₂)₃S), 28.3 (C-S(CH₂)₃S), 25.3 (C-S(CH₂)₃S) ppm.

3,4,5,6-Tetra-*O*-benzyl-2-phthalimido-2-desoxy-D-glucose-propan-1,3-diyldithioacetal (75)^[137]



75

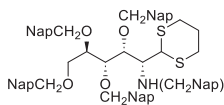
Nach **AAV 1** wird **73** (1.00 g, 16.4 mmol, 1.00 Äq.) mit NaH (60% in Mineralöl, 10.0 Äq.) und Benzylbromid umgesetzt. Säulenchromatographische Aufreinigung (PE/EE, 10/1) liefert **75** (1.62 g, 2.00 mmol, 61%) als farbloses Öl.

HR-ESI-MS $[M + H]^+$ _(theor.)	<i>m/z</i> 720.31758,
gemessen	<i>m/z</i> 720.31752.
EA ber.	N 1.95, C 73.40, H 6.86, S 8.91,
EA gem.	N 1.94, C 73.53, H 6.92, S 8.39.
$[\alpha]_D^{20} =$	+2.1 (c = 1.00, CHCl ₃).

¹H-NMR (600 MHz, DMF-d₇): $\delta = 7.22\text{--}7.44$ (m, 25H, H-CH₂Ph), 4.84–4.93 (m, 2H, H-CH₂Ph), 4.76–4.84 (m, 3H, H-2, H-CH₂Ph), 4.69 (s, 2H, H-CH₂Ph), 4.56–4.62 (m, 2H, H-CH₂Ph), 4.28 (dd, *J* = 7.5 Hz, *J* = 2.9 Hz, 1H, H-4), 4.15 (dd, *J* = 7.3 Hz, *J* = 2.6 Hz, 1H, H-3), 4.11 (dd, *J* = 12.7 Hz, *J* = 5.4 Hz, 1H, H-CH₂Ph), 3.95–3.99 (m, 1H, H-5), 3.90–3.94 (m, 1H, H-6a), 3.77–3.85 (m, 2H, H-6b, CH₂Ph), 3.19–3.24 (m, 1H, H-1), 2.98–3.05 (m, 1H, H-S(CH₂)₃S), 2.84–2.95 (m, 4H, H-S(CH₂)₃S), 2.09–2.22 (m, 2H, H-S(CH₂)₃S, H-NH), 1.76–1.86 (m, 1H, H-S(CH₂)₃S) ppm.

¹³C-NMR (151 MHz, DMF-d₇): $\delta = 141.5, 139.8, 139.7, 139.6, 139.2, 128.7, 128.6, 128.6, 128.5, 128.5, 128.4, 128.0, 127.9, 127.8, 127.7, 127.6, 127.5, 127.1$ (CH₂Ph), 81.7 (C-4), 80.1 (C-5), 79.9 (C-3), 74.6 (CH₂Ph), 73.1 (CH₂Ph), 72.0 (CH₂Ph), 70.3 (C-6), 60.7 (C-1), 51.0 (CH₂Ph), 50.8 (C-2), 30.4, 30.2, 27.1 (C-S(CH₂)₃S) ppm.

3,4,5,6-Tetra-*O*-(naphthylmethyl)-2-*N*-(naphthylmethyl)-2-desoxy-D-glucose-propan-1,3-diyldithioacetal (76)^[137]



76

Nach **AAV 1** wird **73** (1.00 g, 16.4 mmol, 1.00 Äq.) mit NaH (60% in Mineralöl, 1.31 g, 32.7 mmol, 10.0 Äq.) und NapBr (5.64 g, 25.5 mmol, 7.80 Äq.) umgesetzt.

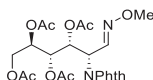
Säulenchromatographische Aufreinigung (PE/EE, 2/1) liefert **76** (1.53 g, 1.57 mmol, 48%) als farbloses Öl.

HR-ESI-MS $[M + H]^+$ (theor.)	m/z 970.39583,
gemessen	m/z 970.39628.
EA ber.	N 1.44, C 79.22, H 6.13, S 6.61,
EA gem.	N 1.41, C 79.23, H 6.17, S 6.06.
$[\alpha]_D^{20} =$	+20.7 (c = 1.00, CHCl ₃).

¹H-NMR (400 MHz, DMF-d₇): δ = 8.38–8.45 (m, 1H, H-OCH₂Nap, H-NHCH₂Nap), 8.21–8.25 (m, 1H, H-OCH₂Nap, H-NHCH₂Nap), 7.81–8.09 (m, 16H, H-OCH₂Nap, H-NHCH₂Nap), 7.76 (d, J = 7.8 Hz, 1H, H-OCH₂Nap, H-NHCH₂Nap), 7.31–7.68 (m, 20H, H-OCH₂Nap, H-NHCH₂Nap), 7.14–7.24 (m, 3H, H-OCH₂Nap, H-NHCH₂Nap), 5.44 (d, J = 12.2 Hz, 1H, H-OCH₂Nap, H-NHCH₂Nap), 5.21–5.30 (m, 2H, H-OCH₂Nap, H-NHCH₂Nap), 5.12–5.17 (m, 1H, H-OCH₂Nap, H-NHCH₂Nap), 4.96–5.08 (m, 4H, H-OCH₂Nap, H-NHCH₂Nap), 4.84 (d, $J_{1,2}$ = 6.2 Hz, 1H, H-1), 4.71 (dd, J = 12.9 Hz, J = 6.5 Hz, 1H, H-NHCH₂Nap), 4.56 (dd, J = 7.6 Hz, J = 2.6 Hz, 1H, H-4), 4.43 (dd, J = 7.6 Hz, J = 2.3 Hz, 1H, H-NHCH₂Nap), 4.41–4.46 (m, 1H, H-3), 4.27 (dd, J = 12.8 Hz, J = 6.6 Hz, 1H, H-NHCH₂Nap), 4.18–4.23 (m, 1H, H-5), 4.02–4.09 (m, 1H, H-6a), 3.89–3.98 (m, 1H, H-6b), 3.38–3.45 (m, 1H, H-2), 2.85–2.97 (m, 1H, H-S(CH₂)₃S), 2.73–2.83 (m, 1H, H-S(CH₂)₃S), 2.44–2.53 (m, 1H, H-S(CH₂)₃S), 2.01–2.10 (m, 2H, H-S(CH₂)₃S), 1.75 (dd, J = 8.6 Hz, J = 5.4 Hz, 1H, H-S(CH₂)₃S) ppm.

¹³C-NMR (101 MHz, DMF-d₇): δ = 137.3, 135.6, 135.1, 135.0, 134.6, 134.3, 134.2, 134.0, 133.8, 133.8, 132.3, 132.0, 131.9, 131.7, 131.2, 128.8, 128.8, 128.7, 128.5, 128.4, 128.2, 127.8, 126.7, 126.5, 126.5, 126.4, 126.3, 126.2, 126.1, 126.0, 125.9, 125.8, 125.6, 125.5, 125.3, 124.8, 124.6, 124.5, 123.9 (OCH₂Nap, NHCH₂Nap), 82.4 (C-4), 80.4 (C-5), 80.3 (C-3), 73.0, 72.5, 71.7, 70.5 (OCH₂Nap), 70.4, 61.1 (C-2), 50.5 (C-1), 48.6 (C-6), 30.1 (S(CH₂)₃S), 30.0 (S(CH₂)₃S), 27.0 (S(CH₂)₃S) ppm.

3,4,5,6-Tetra-*O*-acetyl-2-desoxy-2-phthalimido-D-glucose-methyloxim (**80**)^[170, 184]



80

Glucosamin Hydrochlorid (25.0 g, 116 mmol, 1.00 Äq.) und **Natriumhydrogencarbonat** (40.0 g, 476 mmol, 4.10 Äq.) werden in Wasser (100 mL) gelöst und für 20 min. bei RT gerührt. Anschließend wird Phthalsäureanhydrid (40.0 g, 270 mmol, 2.30 Äq) zugegeben und

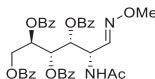
für 18 h bei RT gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch lyophilisiert und der Rückstand in Pyridin (300 mL) aufgenommen. $\text{H}_2\text{NOMe}\cdot\text{HCl}$ (11.6 g, 139 mmol, 1.20 Äq.) wird zugegeben und das Reaktionsgemisch für 4 h bei RT gerührt. Anschließend werden Acetanhydrid (87.7 mL, 928 mmol, 8.00 Äq.) und DMAP (1.42 g, 11.6 mmol, 10mol%) zugegeben und für weitere 18 h bei RT gerührt. Alle flüchtigen Stoffe werden am Vakuum entfernt und der Rückstand mit Toluol coevaporiert. Anschließend wird der Rückstand in EE aufgenommen und die organische Phase mit ges. CuSO_4 -Lösung gewaschen, bis sich die wässrige Phase nicht mehr dunkelblau verfärbt. Nach Waschen der organischen Phase mit ges. NaHCO_3 -Lösung (100 mL) und ges. NaCl -Lösung (100 mL) wird über Na_2SO_4 getrocknet und alle flüchtigen Stoffe am Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung (PE/EE, 1/1) liefert ein *cis/trans*-Gemisch (5.5/1) von **80** (9.54 g, 18.8 mmol, 16%) als farblosen Feststoff.

HR-ESI-MS $[\text{M} + \text{Na}]^+$ (theor.) m/z 529.14288,
gemessen m/z 529.14339

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.81–7.90 (m, 3H, H-*NPhth*, H-1), 7.68–7.77 (m, 2H, H-*NPhth*), 5.94 (dd, J = 9.8 Hz, J = 2.2 Hz, 1H, H-3), 5.35 (dd, J = 9.1 Hz, J = 2.2 Hz, 1H, H-4), 5.06–5.18 (m, 2H, H-2, H-5), 4.27 (dd, J = 12.5 Hz, J = 2.9 Hz, 1H, H-6a), 4.00 (dd, J = 12.5 Hz, J = 5.5 Hz, 1H, H-6b), 3.82 (s, 3H, H- NOCH_3), 2.22 (s, 3H, H- COOCH_3), 2.07 (s, 3H, H- COOCH_3), 2.02 (s, 3H, H- COOCH_3), 1.86 (s, 3H, H- COOCH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 170.6, 170.0, 169.8, 169.5, 169.5 (COOCH_3), 167.2 (*NPhth*), 142.3 (*NPhth*), 141.8, 134.3 (*NPhth*), 123.6 (*NPhth*), 68.5 (C-4), 68.5 (C-3), 68.2, 68.1 (C-5), 62.0 (C-6), 62.0 (NOCH_3), 51.2 (C-1, C-2), 44.3, 20.9, 20.8, 20.7, 20.2 (COOCH_3) ppm.

3,4,5,6-Tetra-*O*-benzoyl-2-desoxy-2-acetamido-D-glucose-methyloxim (**81**)^[170]



81

***N*-Acetylglucosamin** (3.00 g, 13.6 mmol, 1.00 Äq.) und $\text{H}_2\text{NOMe}\cdot\text{HCl}$ (1.36 g, 16.3 mmol, 1.20 Äq.) werden in Pyridin (100 mL) gelöst und für 2 h bei RT gerührt. Anschließend wird Benzoylchlorid (9.50 mL, 81.6 mmol, 6.00 Äq.) zugegeben und für 18 h bei RT gerührt. Alle flüchtigen Stoffe werden am Vakuum entfernt und der Rückstand in EE aufgenommen. Die organische Phase wird nacheinander mit je 100 mL 1 M HCl , ges. CuSO_4 -Lösung, Wasser, ges. NaHCO_3 -Lösung und ges. NaCl -Lösung gewaschen. Nach Trocknen über Na_2SO_4 werden alle flüchtigen Stoffe am Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung (PE/EE, 1/1;

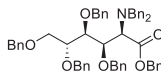
$R_f = 0.20$) liefert ein *cis*-/*trans*-Gemisch (5.5/1) von **81** (4.79 g, 7.18 mmol, 53%) als farblosen Feststoff.

HR-ESI-MS $[M + Na]^+$ (theor.) m/z 689.21057,
gemessen m/z 689.21121.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.89$ – 8.12 (m, 13H, H-COOP*h*), 7.34 – 7.62 (m, 22H, H-1, COOP*h*), 6.21 (d, $J_{\text{NHCOOCH}_3,2} = 8.7$ Hz, 1H, H-NHCOOCH₃), 6.08 – 6.10 (dd, $J = 7.3$ Hz, $J_{4,3} = 3.0$ Hz, 1H, H-4), 6.00 (dd, $J_{3,2} = 7.1$ Hz, $J_{3,4} = 3.1$ Hz, 1H, H-3), 5.78 – 5.82 (m, 1H, H-5), 5.24 (ddd, $J_{2,\text{NHCOOCH}_3} = 8.6$ Hz, $J_{2,3} = 7.1$ Hz, $J_{1,2} = 3.9$ Hz, 1H, H-2), 4.83 (dd, $J_{6a,6b} = 12.3$ Hz, $J = 3.4$ Hz, 1H, H-6a), 4.53 (dd, $J_{6b,6a} = 12.3$ Hz, $J = 5.6$ Hz, 1H, H-6b), 3.60 (s, 3H, H-NOCH₃), 1.95 (s, 3H, H-NHCOOCH₃) ppm.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): $\delta = 169.9$ (C-NHCOOCH₃), 166.0 , 165.6 , 165.4 , 165.3 (C-COOP*h*), 145.0 (C-1), 133.7 , 133.5 , 133.3 , 133.1 , 130.0 , 129.9 , 129.8 , 128.6 , 128.4 , 128.4 (C-COOP*h*), 70.5 (C-3), 69.9 (C-5), 69.2 (C-4), 62.6 (C-6), 61.8 (C-NOCH₃), 48.9 (C-2), 23.1 (C-NHCOOCH₃) ppm.

2-*N,N*-Dibenzylamino-2-desoxy-3,4,5,6-tetra-*O*-benzyl-D-gluconsäurebenzylester (**87**)^[137]



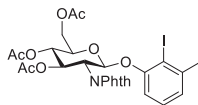
87

Nach **AAV 1** wird **85** (109 mg, 558 μmol , 1.00 Äq.) mit NaH (60% in Mineralöl, 234 mg, 5.86 mmol, 10.5 Äq.) und Benzylbromid (603 μL , 5.08 mmol, 9.10 Äq.) umgesetzt. **87** kann massenspektrometrisch nachgewiesen werden.

HR-ESI-MS (NBn₂) $[M + H]^+$ (theor.) m/z 826.41021,
gemessen m/z 826.41060.

HR-ESI-MS (NHBn) $[M + H]^+$ (theor.) m/z 736.36326,
gemessen m/z 736.36359.

(3-Methyl-2-iodphenyl)-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy-2-phthalimido- β -D-glucopyranosid (93)^[185]



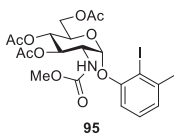
93

92 (100 mg, 209 μmol , 1.00 Äq.) und **28** (53.9 mg, 230 μmol , 1.10 Äq.) werden in abs. DCM (2 mL) gelöst und bei 0 °C $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (79.0 μL , 628 μmol , 3.00 Äq.) zugegeben. Nach 18 h bei RT wird die Reaktion durch Zugabe von Triethylamin (5 mL) beendet und alle flüchtigen Stoffe am Vakuum entfernt. Flash-chromatographische Aufreinigung (PE/EE, 2/1, $R_f = 0.33$) liefert **93** (67.0 mg, 103 μmol , 49%) als farblosen Feststoff.

HR-ESI-MS $[\text{M} + \text{Na}]^+$ _(theor.)	m/z 674.04936,
gemessen	m/z 674.05057.
EA ber.	C 49.78, H 4.02, N 2.15
EA gem.	C 49.75, H 4.11, N 2.06
$[\alpha]_D^{20} =$	+14.2 ($c = 0.50$, CHCl_3).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.83\text{--}7.89$ (m, 2H, H-Phth), 7.73–7.75 (m, 2H, H-Phth), 7.12–7.15 (m, 1H, H-Ar-5), 6.95 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, H-Ar-6), 6.93 (d, $J = 7.0$ Hz, 1H, H-Ar-4), 5.91 (d, $J_{1,2} = 8.4$ Hz, 1H, H-1), 5.90 (dd, $J_{3,2} = 10.7$ Hz, $J_{3,2} = 9.1$ Hz, 1H, H-3), 5.28 (dd, $J_{4,5} = 10.1$ Hz, $J_{4,3} = 9.2$ Hz, 1H, H-4), 4.73 (dd, $J_{2,3} = 10.8$ Hz, $J_{2,1} = 8.4$ Hz, 1H, H-2), 4.37 (dd, $J_{6a,6b} = 12.2$ Hz, $J_{6a,5} = 5.4$ Hz, 1H, H-6a), 4.27 (dd, $J_{6b,6a} = 12.1$ Hz, $J_{6b,5} = 2.4$ Hz, 1H, H-6b), 4.07 (ddd, $J_{5,4} = 10.2$ Hz, $J_{5,6a} = 5.4$ Hz, $J_{5,6b} = 2.4$ Hz, 1H, H-5), 2.33 (s, 3H, Ar-3- CH_3), 2.14 (s, 3H, H- COOCH_3), 2.07 (s, 3H, H- COOCH_3), 1.92 (s, 3H, H- COOCH_3) ppm.

¹³C NMR (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 170.6$, 170.1, 169.5 (COOCH_3), 155.8 (C-Ar-1), 143.5 (C-Ar-3), 134.3 (C-Phth), 131.7 (C-Phth), 128.8 (C-Ar-5), 124.7 (C-Ar-4), 123.6 (C-Phth), 113.0 (C-Ar-6), 97.6 (C-1), 93.9 (C-Ar-2), 72.2 (C-5), 70.5 (C-3), 68.9 (C-4), 62.1 (C-6), 54.2 (C-2), 28.6 (Ar-3- CH_3), 20.7, 20.6, 20.5 (COOCH_3) ppm.

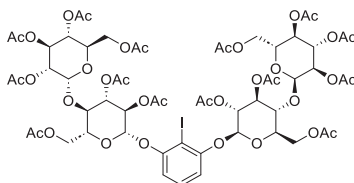
(2-Iod-3-methylphenyl)-3,4,6-tetra-O-acetyl-2-desoxy-2-(methylcarbamato)- α -D-glucopyranosid (95)^[186]

94 (382 mg, 940 μ mol, 1.10 Äq.) und **28** (200 mg, 854 μ mol, 1.00 Äq.) werden in abs. DCM gelöst und Zinntrichlorid (150 μ L, 1.28 mmol, 1.50 Äq.) zugegeben. Nach 18 h bei RT wird nochmals die gleiche Menge SnCl₄ zugegeben und weitere 24 h bei RT gerührt. Die Reaktion wird durch Eingießen in ges. NaHCO₃-Lösung beendet und die wässrige Phase mit DCM (2 \times 20 mL) extrahiert. Nach Trocknen über Na₂SO₄ werden alle flüchtigen Stoffe am Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (PE/EE, 2/1) aufgereinigt. **95** (116 mg, 20.0 μ mol, 21%) wird als farbloser Feststoff erhalten.

HR-ESI-MS [M + Na] ⁺ (<i>theor.</i>)	<i>m/z</i> 602.04936,
gemessen	<i>m/z</i> 602.04949.
$[\alpha]_D^{20}$ =	+77.0 (c = 1.00, CHCl ₃).

¹H-NMR (600 MHz, DMF-d₇): δ = 7.32 (dd, $J_{\text{Ar-5, Ar-4; Ar-5, Ar-6}}$ = 7.9 Hz, 1H, H-Ar-5), 7.11 (d, $J_{\text{Ar-4, Ar-5; Ar-6, Ar-5}}$ = 7.9 Hz, 2H, H-Ar-6, H-Ar-4), 6.64 (d, J = 8.6 Hz, 1H, H-NHCOOCH₃), 5.93 (d, $J_{1,2}$ = 3.5 Hz, 1H, H-1), 5.61 (dd, $J_{3,2;3,4}$ = 10.2 Hz, 1H, H-3), 5.19 (dd, $J_{4,5}$ = 10.1 Hz, $J_{4,3}$ = 9.5 Hz, 1H, H-4), 4.28 (dd, $J_{6a,6b}$ = 12.3 Hz, $J_{6a,5}$ = 5.3 Hz, 1H, H-6a), 4.17–4.21 (m, 2H, H-5, H-2), 4.09 (dd, $J_{6b,6a}$ = 12.2 Hz, $J_{6b,5}$ = 2.3 Hz, 1H, H-6b), 3.61 (s, 3H, H-NHCOOCH₃), 2.47 (s, 3H, H-Ar-CH₃), 2.07 (s, 3H, H-COOCH₃), 2.05 (s, 3H, H-COOCH₃), 1.99 (s, 3H, H-COOCH₃) ppm.

¹³C NMR (151 MHz, DMF-d₇): δ = 171.4, 171.1, 170.7 (COOCH₃), 157.8 (NHCOOCH₃), 156.1 (C-Ar-1), 144.4 (C-Ar-3), 130.3 (C-Ar-5), 125.4 (C-Ar-4), 113.5 (C-Ar-6), 98.1 (C-1), 94.8 (C-Ar-2), 72.0 (C-3), 70.3 (C-5), 69.7 (C-4), 62.9 (C-6), 55.1 (C-2), 52.8 (NHCOOCH₃), 29.0 (Ar-CH₃), 21.1, 21.0, 21.0 (COOCH₃) ppm.

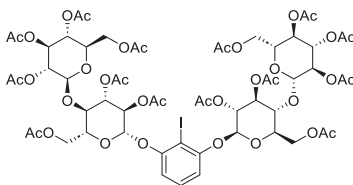
2,6-Di-O-(2,2',3,3',4',6,6'-hepta-O-acetyl- β -D-maltosyl)-1-iodbenzol (102**)^[187]****102**

98 (3.26 g, 4.66 mmol, 2.20 Äq.) wird in Chinolin (30 mL) gelöst und anschließend **EC** (500 mg, 2.12 mmol, 1.00) und Silberoxid (1.18 g, 5.08 mmol, 2.40 Äq.) zugegeben. Nach 2 h bei RT wird das Reaktionsgemisch mit EE verdünnt und das Chinolin durch zweimaliges Waschen mit 1 N HCl (je 100 mL) entfernt. Anschließend wird die organische Phase mit ges. NaHCO₃-Lösung (100 mL) und ges. NaCl-Lösung (100 mL) gewaschen. Nach Trocknen über Na₂SO₄ werden alle flüchtigen Stoffe am Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung (Tol/EE, 1/1) liefert **102** (681 mg, 461 μ mol, 22%) als beigen Feststoff.

HR-ESI-MS [M + Na] ⁺ _(theor.)	<i>m/z</i> 1495.28185,
gemessen	<i>m/z</i> 1495.28233.
EA ber.	C 47.29, H 5.00,
EA gem.	C 47.23, H 5.09.
$[\alpha]_D^{20}$ =	+5.1 (c = 1.00, CHCl ₃).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.22–7.29 (m, 1H, H-Ar-4), 6.78 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, H-Ar-3, H-Ar-5), 5.44 (d, *J* = 3.9 Hz, 2H, H-1'), 5.27–5.41 (m, 5H, H-3, H-3'), 5.21 (dd, *J* = 8.1 Hz, 2H, H-2), 5.01–5.11 (m, 4H, H-4', H-1), 4.86 (dd, *J* = 10.5 Hz, *J* = 4.0 Hz, 2H, H-2'), 4.52 (dd, *J* = 12.0 Hz, *J* = 2.6 Hz, 2H, H-6a), 4.22–4.30 (m, 4H, H-6'a, H-6b), 3.85–4.17 (m, 10H, H-4, H-5, H-5', H-6'b), 2.10 (s, 12H, H-COOCH₃), 1.99–2.06 (m, 30H, H-COOCH₃) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 170.5, 170.3, 170.1, 169.9, 169.5, 169.4 (COOCH₃), 157.2 (C-Ar-6, C-Ar-2), 130.0 (C-Ar-4), 110.4 (C-Ar-5, C-Ar-3), 99.1 (C-1), 95.6 (C-1'), 80.6 (C-Ar-1), 75.1 (C-3), 72.5 (C-4), 72.4 (C-5), 71.4 (C-2), 70.0 (C-2'), 69.2 (C-3'), 68.6 (C-5'), 68.0 (C-4'), 62.6 (C-6), 61.5 (C-6'), 21.0, 20.9, 20.7, 20.6, 20.5 (COOCH₃) ppm.

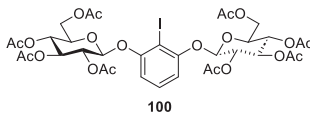
2,6-Di-O-(2,2',3,3',4',6,6'-hepta-O-acetyl- β -D-cellobiosyl)-1-iodbenzol (103)¹⁸⁷¹**103**

99 (3.26 g, 4.66 mmol, 2.20 Äq.) wird in Chinolin (30 mL) gelöst und anschließend **EC** (500 mg, 2.12 mmol, 1.00) und Silberoxid (1.18 g, 5.08 mmol, 2.40 Äq.) zugegeben. Nach 2 h bei RT wird das Reaktionsgemisch mit EE verdünnt und das Chinolin durch zweimaliges Waschen mit 1 N HCl (je 100 mL) entfernt. Anschließend wird die organische Phase mit ges. NaHCO₃-Lösung (100 mL) und ges. NaCl-Lösung (100 mL) gewaschen. Nach Trocknen über Na₂SO₄ werden alle flüchtigen Stoffe am Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung (Tol/EE, 1/1) liefert **103** (681 mg, 461 μ mol, 22%) als beigen Feststoff.

HR-ESI-MS [M + Na] ⁺ _(theor.)	<i>m/z</i> 1495.28185,
gemessen	<i>m/z</i> 1495.28328.
EA ber.	C 47.29, H 5.00,
EA gem.	C 47.44, H 5.06.
$[\alpha]_D^{20}$ =	-43.2 (c = 1.00, CHCl ₃).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.20 (t, *J* = 8.3 Hz, 1H, H-Ar-4), 6.76 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, H-Ar-5, H-Ar-3), 5.36 (d, *J* = 3.3 Hz, 2H, H-4'), 5.26–5.31 (m, 4H, H-4, H-2), 5.13 (dd, *J* = 10.4 Hz, *J* = 8.0 Hz, 2H, H-2'), 5.03–5.06 (m, 2H, H-1), 4.98 (dd, *J* = 10.5 Hz, *J* = 3.5 Hz, 2H, H-3'), 4.52–4.56 (m, 4H, H-6, H-6', H-1'), 4.07–4.18 (m, 7H, H-6', H-6), 3.94 (d, *J* = 9.2 Hz, 2H, H-3), 3.90 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H, H-5'), 3.81 (m, *J* = 4.9 Hz, *J* = 2.1 Hz, 2H, H-5), 2.16 (s, 6H, H-COOCH₃), 2.05–2.10 (m, 30H, H-COOCH₃), 1.98 (d, *J* = 2.0 Hz, 6H, H-COOCH₃) ppm.

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 170.3, 170.2, 170.1, 170.0, 169.7, 169.5, 169.0 (COOCH₃), 157.3 (C-Ar-2, C-Ar-6), 129.9 (C-Ar-4), 110.5 (C-Ar-3, C-Ar-5), 101.1 (C-1'), 99.3 (C-1), 80.6 (C-Ar1), 76.0 (C-3), 72.9 (C-5), 72.7 (C-4, 2), 71.0 (C-4, 2), 70.9 (C-3'), 70.8 (C-5'), 69.1 (C-2'), 66.6 (C-4'), 61.8 (C-6), 60.8 (C-6'), 21.1, 20.8, 20.7, 20.6, 20.5 (COOCH₃) ppm.

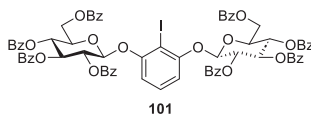
1,3-Bis(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosid)-2-iod-resorcin (100**)¹⁸⁷¹**

96 (1.92 g, 4.66 mmol, 2.20 Äq.) wird in Chinolin (8 mL) unter Rühren gelöst. Nach vollständigem Lösen wird **EC** (500 mg, 2.12 mmol, 1.00 Äq.) und Silberoxid (1.18 g, 5.08 mmol, 2.42 Äq.) zur Reaktionslösung zugegeben und für 3 h gerührt. Anschließend wird **EE** (100 mL) zugegeben und über Celite® filtriert. Es wird mit 5% H₂SO₄ (2 × 100 mL), Wasser (50 mL) und ges. NaCl-Lösung (50 mL) gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Alle flüchtigen Stoffe werden am Vakuum entfernt. Flash-chromatographische Aufreinigung (PE/EE, 1/1 → 1/2) liefert **100** (168 mg, 187 μ mol, 9 %) als bräunlicher Feststoff.

HR-ESI-MS [M - Na] ⁺ _(theor.)	<i>m/z</i> 919.11281,
gemessen	<i>m/z</i> 919.11277.
$[\alpha]_D^{20}$ =	-52.5 (c = 1.0, CHCl ₃)

¹H-NMR (700 MHz, DMF_{d-7}): δ = 7.23 (t, $J_{\text{Ar-4,Ar-3;Ar-4,Ar-5}}$ = 8.4 Hz, 1H, H-Ar-4), 6.80 (d, $J_{\text{Ar-3,Ar-4;Ar-5,Ar-4}}$ = 8.2 Hz, 2H, H-Ar3, H-Ar-5), 5.40 (dd, J = 9.5 Hz, $J_{2,1}$ = 8.0 Hz, 2H, H-2), 5.29 (dd, J = 8.2, 2H, H-3), 5.20 (dd, $J_{4,5}$ = 9.7 Hz, 2H, H-4), 5.06 (d, $J_{1,2}$ = 8.0 Hz, 2H, H-1), 4.29 (dd, $J_{6a,6b}$ = 12.4 Hz, $J_{6a,5}$ = 5.3 Hz, 2H, H-6a), 4.21 (dd, $J_{6b,6a}$ = 12.3 Hz, $J_{6b,5}$ = 2.6 Hz, 2H, H-6b), 3.88 (ddd, $J_{5,4}$ = 9.9 Hz, $J_{5,6a}$ = 5.3 Hz, $J_{5,6b}$ = 2.6 Hz, 2H, H5), 2.09 (s, 6H, H-COCH₃), 2.09 (s, 6H, H-COCH₃), 2.06 (s, 6H, H-COCH₃), 2.05 (s, 6H, H-COCH₃) ppm.

¹³C-NMR (176 MHz, DMF_{d-7}): δ = 170.5, 170.2, 169.4, 169.2 (COOCH₃), 157.3 (C-Ar-2, Ar-6), 129.9 (C-Ar-4), 110.7 (C-Ar-3, C-Ar-5), 99.7 (C-1), 80.8 (C-Ar-1), 72.6 (C-3), 72.2 (C-5), 70.6 (C-2), 68.2 (C-4), 61.9 (C-6), 21.1, 20.7, 20.6, 20.6 (COOCH₃) ppm.

1,3-Bis(2,3,4,6-tetra-*O*-benzoyl- β -D-glucopyranosid)-2-iod-resorcin (101)¹⁸⁷¹

97 (3.07 g, 4.66 mmol, 2.20 Äq.) wird in Chinolin (8 mL) unter Rühren gelöst. Nach vollständigem Lösen wird **EC** (500 mg, 2.12 mmol, 1.00 Äq.) und Silberoxid (1.18 g, 5.08 mmol, 2.42 Äq.) zur Reaktionslösung zugegeben und für 3 h gerührt. Anschließend wird **EE** (100 mL) zugegeben und über Celite® filtriert. Es wird mit 5% H₂SO₄ (2 × 100 mL), Wasser (50 mL) und ges. NaCl-Lösung (50 mL) gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Alle flüchtigen Stoffe werden am Vakuum entfernt. Flash-chromatographische Aufreinigung (PE/EE, 3/1 → 2/1) liefert **101** (1.43 g, 1.02 mmol, 48 %) als bräunlicher Feststoff.

ESI-TOF-MS [M - Na] ⁺ _(theor.)	<i>m/z</i> 1415.23801,
gemessen	<i>m/z</i> 1415.23779.
EA ber.	C 63.80, H 4.12,
EA gem.	C 63.23, H 4.60.
$[\alpha]_D^{20}$ =	+6.9 (c = 1.0, CHCl ₃)

¹H-NMR (700 MHz, DMF_{d-7}): δ = 8.09 (dd, *J* = 8.3 Hz, *J* = 1.2 Hz, 4H, H-COOP*h*), 7.96 (dd, *J* = 8.5 Hz, *J* = 1.2 Hz, 4H, H-COOP*h*), 7.90 (dd, *J* = 8.4 Hz, *J* = 1.3 Hz, 4H, H-COOP*h*), 7.85 (dd, *J* = 8.3, *J* = 1.2 Hz, 4H, H-COOP*h*), 7.72–7.76 (m, 2H, H-COOP*h*), 7.64–7.68 (m, 2H, H-COOP*h*), 7.57–7.62 (m, 8H, H-COOP*h*), 7.50–7.53 (m, 4H, H-COOP*h*), 7.41–7.47 (m, 8H, H-COOP*h*), 7.10–7.17 (m, 3H, H-Ar-3, H-Ar-4, H-Ar-5), 6.22 (dd, *J*_{3,4} = 9.6 Hz, 2H, H-3), 6.03 (d, *J*_{1,2} = 8.0 Hz, 2H, H-1), 5.83–5.90 (m, 4H, H-4, H-2), 4.94 (ddd, *J*_{3,4} = 9.9 Hz, *J*_{5,6b} = 6.0 Hz, *J*_{5,6a} = 2.6 Hz, 2H, H-5), 4.76 (dd, *J*_{6a,6b} = 12.2 Hz, *J*_{6a,5} = 2.5 Hz, 2H, H-6a), 4.65 (dd, *J*_{6b,6a} = 12.0 Hz, *J*_{6b,5} = 6.0 Hz, 2H, H-6b) ppm.

¹³C-NMR (176 MHz, DMF_{d-7}): δ = 165.9, 165.7, 165.5, 165.2 (COOP*h*), 157.7 (C-Ar-2, C-Ar-6), 134.2, 134.1, 133.8 (C-COOP*h*), 130.4 (C-Ar-3, C-Ar-5), 129.5 (COOP*h*), 110.4 (C-Ar-4), 99.2 (C-1), 79.4 (C-Ar-1), 73.8 (C-3), 72.4 (C-2), 71.9 (C-5), 69.9 (C-4), 63.3 (C-6) ppm.

7 Literatur

- [1] M. Petitjean, *Optim. Lett.* **2017**, *14*, 329-338.
- [2] A. K. Pal, B. Bahadur, *Int. J. Life Sci* **2020**, *9*, 72-84.
- [3] Bild: Freepik.com. Dieses Cover wurde mit Ressourcen von Freepik.com erstellt.
- [4] W. Marckwald, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1904**, *37*, 1368-1370.
- [5] H. U. Blaser, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 935-952.
- [6] D. Enders, H. Kipphardt, P. Fey, *Org. Synth.* **1987**, *65*.
- [7] M. M. Midland, S. Greer, A. Tramontano, S. A. Zderic, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2352-2355.
- [8] D. Seebach, A. K. Beck, A. Heckel, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 92-138.
- [9] D. Seebach, A. K. Beck, R. Dahinden, M. Hoffmann, F. N. M. Kühnle, *Croatica Chem. Acta* **1996**, *69*, 459-484.
- [10] B. List, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5413-5415.
- [11] A. Berkessel, H. Gröger, *Asymmetric Organocatalysis, From Biomimetic Concepts to Applications in Asymmetric Synthesis*, 1 ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [12] Z. G. Hajos, D. R. Parrish, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 1615-1621.
- [13] J. Ruppert, U. Eder, R. Wiechert, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 3636-3644.
- [14] <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2021/press-release/22.03.2023>
- [15] Y. Tu, Z.-X. Wang, Y. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9806-9807.
- [16] T. K. Lindhorst, *Essentials of Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, 1 ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [17] A. Parra, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 12033-12088.
- [18] F. V. Singh, S. E. Shetgaonkar, M. Krishnan, T. Wirth, *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51*, 8102-8139.
- [19] M. S. Yusubov, V. V. Zhdankin, *Curr. Org. Synth.* **2012**, *9*, 247-272.
- [20] V. V. Zhdankin, *ARKIVOC* **2009**, *2009*, 1-62.
- [21] Urs H. Hirt, Martin F. H. Schuster, Andrew N. French, Olaf G. Wiest, T. Wirth, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, *2001*, 1569-1579.
- [22] M. Uyanik, T. Yasui, K. Ishihara, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 5841-5851.
- [23] T. Dohi, N. Takenaga, T. Nakae, Y. Toyoda, M. Yamasaki, M. Shiro, H. Fujioka, A. Maruyama, Y. Kita, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4558-4566.
- [24] C. Willgerodt, *J. prakt. Chem.* **1885**, *33*, 154-160.
- [25] R. Pribram, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1907**, *351*, 481-485.
- [26] R. Bell, K. J. Morgan, *J. Chem. Soc.* **1960**.
- [27] O. Parakash, S. P. Singh, *Aldrichimica Acta* **1994**, *2*, 15-23.
- [28] G. Pohnert, *J. prakt. Chem.* **2000**, *342*, 731-734.
- [29] O. Neiland, B. Karele, *Zh. Org. Khim.* **1970**, *6*, 885.
- [30] G. F. Koser, *Aldrichimica Acta* **2001**, *34*, 89-102.
- [31] S. E. Shetgaonkar, R. Mamgain, K. Kikushima, T. Dohi, F. V. Singh, *Molecules* **2022**, *27*, 3900.
- [32] Q. Deng, W. Xia, M. I. Hussain, X. Zhang, W. Hu, Y. Xiong, *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 3125-3133.
- [33] E. M. D. Allouche, E. Grinhagena, J. Waser, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, e202112287.
- [34] V. V. Zhdankin, *Hypervalent Iodine Chemistry; Preparation, Structure and Synthetic Applications of Polyvalent Iodine Compounds*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, **2013**.
- [35] V. Meyer, W. Wachter, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **2006**, *25*, 2632-2635.

- [36] W. Wächter, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1904**.
- [37] A. Duschek, S. F. Kirsch, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 1524-1552.
- [38] D. B. Dess, J. C. Martin, *J. Org. Chem.* **2002**, *48*, 4155-4156.
- [39] D. B. Dess, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *113*, 7277-7287.
- [40] M. M. Heravi, T. Momeni, V. Zadsirjan, L. Mohammadi, *Curr. Org. Synth.* **2021**, *18*, 125-196.
- [41] J. Cao, Y. Ma, L. Hu, W. Xia, X. Zhang, Y. Xiong, *J. Org. Chem.* **2023**, *88*, 1075-1084.
- [42] E. Le Du, J. Waser, *Chem. Commun.* **2023**.
- [43] T. Dohi, Y. Kita, K. Kikushima, A. Morita, E. E. Elboray, T. Bae, N. Miyamoto, *Synthesis* **2022**, *54*, 5192-5202.
- [44] S. C. Lu, H. S. Li, Y. L. Gong, S. P. Zhang, J. G. Zhang, S. Xu, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 15415-15425.
- [45] M.-È. Thérien, A.-A. Guilbault, C. Y. Legault, *Tetrahedron: Asymm.* **2013**, *24*, 1193-1197.
- [46] W. Moran, A. Rodríguez, *Synthesis* **2012**, *44*, 1178-1182.
- [47] A. A. Guilbault, B. Basdevant, V. Wanie, C. Y. Legault, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 11283-11295.
- [48] B. Olofsson, E. Merritt, *Synthesis* **2011**, 517-538.
- [49] J. H. Lee, S. Choi, K. B. Hong, *Molecules* **2019**, *24*.
- [50] A. Pelter, S. Elgandy, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 677-680.
- [51] T. Okuyama, T. Takino, T. Sueda, M. Ochiai, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *117*, 3360-3367.
- [52] R. M. Moriarty, O. Prakash, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 244-250.
- [53] F. Mizukami, M. Ando, T. Tanaka, J. Imamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, *51*, 335-336.
- [54] G. F. Koser, J. S. Lodaya, D. G. Ray, P. B. Kokil, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2987-2988.
- [55] G. F. Koser, A. G. Relenyi, A. N. Kalos, L. Rebrovic, R. H. Wettach, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 2487-2489.
- [56] R. M. Moriarty, R. K. Vaid, V. T. Ravikumar, B. K. Vaid, T. E. Hopkins, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 1603-1607.
- [57] D. Q. Dong, S. H. Hao, Z. L. Wang, C. Chen, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 4278-4289.
- [58] T. Wirth, U. H. Hirt, *Tetrahedron: Asymm.* **1997**, *8*, 23-26.
- [59] K. Muñoz, T. Wöste, *Synthesis* **2016**, *48*, 816-827.
- [60] M. Ngatimin, C. J. Gartshore, J. P. Kindler, S. Naidu, D. W. Lupton, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 6008-6011.
- [61] S. M. Banik, J. W. Medley, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5000-5003.
- [62] C. Röben, J. A. Souto, Y. Gonzalez, A. Lishchynskiy, K. Muñoz, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 9478-9482.
- [63] P. Mizar, A. Laverny, M. El-Sherbini, U. Farid, M. Brown, F. Malmedy, T. Wirth, *Chemistry* **2014**, *20*, 9910-9913.
- [64] A. Parra, S. Reboredo, *Chemistry* **2013**, *19*, 17244-17260.
- [65] T. Yakura, T. Konishi, *Synlett* **2007**, *2007*, 0765-0768.
- [66] A. Juneau, I. Lepage, S. G. Sabbah, A. H. Winter, M. Frenette, *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, 14274-14283.
- [67] T. Dohi, A. Maruyama, N. Takenaga, K. Senami, Y. Minamitsuji, H. Fujioka, S. B. Caemmerer, Y. Kita, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 3787-3790.
- [68] H. Zheng, Y. Sang, K. N. Houk, X. S. Xue, J. P. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 16046-16056.
- [69] B. Ganji, A. Ariaifard, *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 3521-3528.
- [70] K. Kraszewski, I. Tomczyk, A. Drabinska, K. Bienkowski, R. Solarska, M. Kalek, *Chemistry* **2020**, *26*, 11584-11592.

- [71] A. A. Hussein, Y. Ma, A. Al-Yasari, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 2020, 7219-7228.
- [72] V. Gold, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1969**, 7, 259-331.
- [73] R. M. Moriarty, O. Prakash, M. P. Duncan, *Synthesis* **1985**, 943-944.
- [74] A. Ozeanne-Beaudenon, S. Quideau, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 7065-7069.
- [75] N. Lewis, P. Wallbank, *Synthesis* **1987**, 1987, 1103-1106.
- [76] R. Barret, M. Daudon, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 4871-4872.
- [77] D. Mal, H. N. Roy, N. K. Hazra, S. Adhikari, *Tetrahedron* **1997**, 53, 2177-2184.
- [78] S. Quideau, M. A. Looney, L. Pouységu, *Org. Lett.* **1999**, 1, 1651-1654.
- [79] S. Quideau, L. Pouységu, M. Oxoby, M. A. Looney, *Tetrahedron* **2001**, 57, 319-329.
- [80] J. L. Wood, J. K. Graeber, J. T. Njardarson, *Tetrahedron* **2003**, 59, 8855-8858.
- [81] Y. Xia, Y. Liang, Y. Chen, M. Wang, L. Jiao, F. Huang, S. Liu, Y. Li, Z. X. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 3470-3471.
- [82] R. Maji, S. E. Wheeler, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 12441-12449.
- [83] B. Zhou, M. K. Haj, E. N. Jacobsen, K. N. Houk, X. S. Xue, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 15206-15218.
- [84] H. Pinto de Magalhaes, A. Togni, H. P. Luthi, *J. Org. Chem.* **2017**, 82, 11799-11805.
- [85] F. Heinen, E. Engelage, A. Dreger, R. Weiss, S. M. Huber, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, 57, 3830-3833.
- [86] T. Imamoto, H. Koto, *Chem. Lett.* **1986**, 15, 967-968.
- [87] D. G. Ray, G. F. Koser, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 1607-1610.
- [88] D. G. Ray, G. F. Koser, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5672-5673.
- [89] E. Hatzigrigoriou, A. Varvoglis, M. Bakola-Christianopoulou, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 315-318.
- [90] M. Xia, Z.-C. Chen, *Synth. Commun.* **1997**, 27, 1315-1320.
- [91] D. G. Ray, G. F. Koser, *J. Org. Chem.* **1990**, 57, 1607-1610.
- [92] M. Ochiai, Y. Takaoka, Y. Masaki, Y. Nagao, M. Shiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5677-5678.
- [93] M. Ochiai, Y. Kitagawa, N. Takayama, Y. Takaoka, M. Shiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9233-9234.
- [94] S. Suzuki, T. Kamo, K. Fukushi, T. Hiramatsu, E. Tokunaga, T. Dohi, Y. Kita, N. Shibata, *Chem. Sci.* **2014**, 5, 2754-2760.
- [95] G. Masson, M. Bekkaye, *Synthesis* **2015**, 48, 302-312.
- [96] S. Companys, P. A. Peixoto, C. Bosset, S. Chassaing, K. Miqueu, J. M. Sotiropoulos, L. Pouységu, S. Quideau, *Chemistry* **2017**, 23, 13309-13313.
- [97] D. Fernandez Gonzalez, J. P. Brand, J. Waser, *Chemistry* **2010**, 16, 9457-9461.
- [98] D. Fernández González, J. P. Brand, R. Mondière, J. Waser, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, 355, 1631-1639.
- [99] X. Wu, S. Shirakawa, K. Maruoka, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, 12, 5388-5392.
- [100] T. Dohi, H. Sasa, K. Miyazaki, M. Fujitake, N. Takenaga, Y. Kita, *J. Org. Chem.* **2017**, 82, 11954-11960.
- [101] S. Brenet, B. Baptiste, C. Philouze, F. Berthiol, J. Einhorn, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 2013, 1041-1045.
- [102] S. Brenet, F. Berthiol, J. Einhorn, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 2013, 8094-8096.
- [103] Y. Wang, H. Yuan, H. Lu, W. H. Zheng, *Org. Lett.* **2018**, 20, 2555-2558.
- [104] S. J. Murray, H. Ibrahim, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 2376-2379.
- [105] K. Antien, L. Pouységu, D. Deffieux, S. Massip, P. A. Peixoto, S. Quideau, *Chemistry* **2019**, 25, 2852-2858.
- [106] M. Uyanik, T. Yasui, K. Ishihara, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 2175-2177.
- [107] B. Basdevant, C. Y. Legault, *Org. Lett.* **2015**, 17, 4918-4921.
- [108] A. Alhalib, S. Kamouka, W. J. Moran, *Org. Lett.* **2015**, 17, 1453-1456.
- [109] V. Coeffard, Y. Xiong, Y. Feng, R. Huang, L. Hu, *Synthesis* **2016**, 48, 2637-2644.

- [110] A. Jobin-Des Lauriers, C. Y. Legault, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 108-111.
- [111] K. Muñiz, L. Fra, *Synthesis* **2017**, *49*, 2901-2906.
- [112] S. Haubenreisser, T. H. Wöste, C. Martinez, K. Ishihara, K. Muñiz, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 413-417.
- [113] M. Uyanik, N. Sasakura, M. Mizuno, K. Ishihara, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 872-876.
- [114] H. Wu, Y. P. He, L. Xu, D. Y. Zhang, L. Z. Gong, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 3466-3469.
- [115] Y. Cao, X. Zhang, G. Lin, D. Zhang-Negrerie, Y. Du, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 5580-5583.
- [116] T. Hashimoto, Y. Shimazaki, Y. Omatsu, K. Maruoka, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 7200-7204.
- [117] E. M. Woerly, S. M. Banik, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 13858-13861.
- [118] A. Ahmad, L. F. Silva, Jr., *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 2174-2181.
- [119] R. Pluta, P. E. Krach, L. Cavallo, L. Falivene, M. Rueping, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 2582-2588.
- [120] W.-C. Gao, Z.-Y. Xiong, S. Pirhaghani, T. Wirth, *Synthesis* **2018**, *51*, 276-284.
- [121] M. Brown, R. Kumar, J. Rehbein, T. Wirth, *Chemistry* **2016**, *22*, 4030-4035.
- [122] J. Qurban, M. Elsherbini, T. Wirth, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 11872-11876.
- [123] M. Fujita, Y. Yoshida, K. Miyata, A. Wakisaka, T. Sugimura, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 7068-7071.
- [124] M. Fujita, S. Okuno, H. J. Lee, T. Sugimura, T. Okuyama, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 8691-8694.
- [125] M. Shimogaki, M. Fujita, T. Sugimura, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 11836-11840.
- [126] M. Fujita, M. Wakita, T. Sugimura, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3983-3985.
- [127] K. A. Volp, A. M. Harned, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 3001-3003.
- [128] M. Uyanik, T. Yasui, K. Ishihara, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 9215-9218.
- [129] G. Helmchen, A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 336-345.
- [130] A.-A. Guilbault, C. Y. Legault, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 219-222.
- [131] C. Hempel, C. Maichle-Mössmer, M. A. Pericás, B. J. Nachtsheim, *Adv. Synth. Catal.* **2017**, *359*, 2931-2941.
- [132] T. Hokamp, T. Wirth, *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 8674-8682.
- [133] M. R. Imrich, L. E. Biehler, C. Maichle-Mössmer, T. Ziegler, *Molecules* **2019**, *24*.
- [134] M. R. Imrich, T. Ziegler, *Tetrahedron Lett.* **2019**, *60*.
- [135] M. R. Imrich, *Kohlenhydrat-basierte Katalysatoren in der asymmetrischen Synthese*, Eberhard Karls Universität Tübingen (Tübingen), **2020**.
- [136] J. H. Hong, A. K. Atta, K. B. Jung, S. B. Kim, J. Heo, D. G. Cho, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 6222-6225.
- [137] I. C. S. Wan, M. D. Witte, A. J. Minnaard, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 7669-7673.
- [138] K. Nagai, R. Tamura, T. Ogiwara, J. Ohara, K. Yasukawa, A. Izuta, T. Fujikawa, *WO 2019/131922 A1*, 2019.
- [139] M. Krumb, T. Lucas, T. Opatz, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, *2019*, 4517-4521.
- [140] I. M. Pinilla, M. B. Martínez, J. A. Galbis, *Carbohydr. Res.* **2003**, *338*, 549-555.
- [141] L. Srsan, T. Ziegler, *Beilstein J. Org. Chem.* **2020**, *16*, 888-894.
- [142] P. G. Frank, B. T. Tuten, A. Prasher, D. Chao, E. B. Berda, *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35*, 249-253.
- [143] G. Anilkumar, H. Nambu, Y. Kita, *Org. Process Res. Dev.* **2002**, *6*, 190-191.
- [144] K. Guan, P. Wang, F. Zhou, Y. Wang, H. W. Liu, Q. Xie, G. Song, X. Yin, S. Huan, X. B. Zhang, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 14007-14010.
- [145] R. Golden, L. M. Stock, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3080-3088.
- [146] F. Ulatowski, K. Melaniuk, *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, *2018*, 6629-6633.
- [147] A. Boelke, E. Lork, B. J. Nachtsheim, *Chemistry* **2018**, *24*, 18653-18657.

- [148] D. Macikenas, E. Skrzypczak-Jankun, J. D. Protasiewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7164-7165.
- [149] A. Yoshimura, K. C. Nguyen, S. C. Klasen, A. Saito, V. N. Nemykin, V. V. Zhdankin, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 7835-7838.
- [150] B. V. Meprathu, J. D. Protasiewicz, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 5768-5774.
- [151] B. V. Meprathu, M. W. Justik, J. D. Protasiewicz, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 5187-5190.
- [152] A. Yoshimura, S. C. Klasen, M. T. Shea, K. C. Nguyen, G. T. Rohde, A. Saito, P. S. Postnikov, M. S. Yusubov, V. N. Nemykin, V. V. Zhdankin, *Chemistry* **2017**, *23*, 691-695.
- [153] D. Dix, P. Imming, *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)* **1995**, *328*, 203-205.
- [154] J. A. Delbrouck, A. Tikad, S. P. Vincent, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 9845-9848.
- [155] Y. L. Chen, R. Leguijt, H. Redlich, *J. Carbohydr. Chem.* **2007**, *26*, 279-303.
- [156] M. Bayer, *Untersuchungen zur Synthese der D-Gluco-L-gulo-dodeco-6,7-diulose*, Universität Tübingen (Tübingen), **2015**.
- [157] N. Komatsu, A. Taniguchi, S. Wada, H. Suzuki, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 473-480.
- [158] S. P. Chavan, P. B. Soni, R. R. Kale, K. Pasupathy, *Synth. Commun.* **2003**, *33*, 879-883.
- [159] J. Ohlsson, G. Magnusson, *Carbohydr Res* **2001**, *331*, 91-94.
- [160] W. O. Moss, E. Wakefield, M. F. Mahon, K. C. Molloy, R. H. Bradbury, N. J. Hales, T. Gallagher, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 7551-7564.
- [161] G. Ruano, J. Anaya, M. Grande, *Synlett* **1999**, *1999*, 1441-1443.
- [162] F. Labéguère, J.-P. Lavergne, J. Martinez, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 7271-7272.
- [163] D. Hendry, L. Hough, A. C. Richardson, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 4601-4604.
- [164] N. Ganguly, S. Barik, *Synthesis* **2009**, *2009*, 1393-1399.
- [165] A. T. Khan, S. Ali, R. Sidick Basha, M. M. Khan, M. Lal, *Carbohydr. Res.* **2011**, *346*, 2629-2632.
- [166] T.-L. Ho, H. C. Ho, C. M. Wong, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 791a-791a.
- [167] Y. Okada, T. Minami, Y. Umezumi, S. Nishikawa, R. Mori, Y. Nakayama, *Tetrahedron: Asymm.* **1991**, *2*, 667-682.
- [168] K. C. Nicolaou, C. J. Mathison, T. Montagnon, *Angew Chem Int Ed Engl* **2003**, *42*, 4077-4082.
- [169] N. F. Langille, L. A. Dakin, J. S. Panek, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 575-578.
- [170] D. J. Weitz, M. D. Bednarski, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4957-4959.
- [171] M. Bols, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5943-5945.
- [172] H. Pringsheim, G. Ruschmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1915**, *48*, 680-682.
- [173] H. Paulsen, J. Brüning, K. Heyns, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 459-468.
- [174] R. Abdulsalam Adel, *Ein neuer kohlenhydratbasierter Aryliodon-Katalysator und seine Aktivität in der asymmetrischen Synthese*, Universität Tübingen (Tübingen), **2023**.
- [175] M. Papanikou, *Untersuchung zur Synthese und der katalytischen Aktivität von Arylglucosid-Iodanen*, Universität Tübingen (Tübingen), **2022**.
- [176] W. L. F. Amarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, Elsevier Inc., Oxford, **2008**.
- [177] S. Dilly, A. Fotso Fotso, N. Lejal, G. Zedda, M. Chebbo, F. Rahman, S. Companys, H. C. Bertrand, J. Vidic, M. Noiray, M. C. Alessi, B. Tarus, S. Quideau, B. Riteau, A. Slama-Schwok, *J. Med. Chem.* **2018**, *61*, 7202-7217.
- [178] H. Hattori, J. Rösslein, P. Caspers, K. Zerbe, H. Miyatake-Ondozaabal, D. Ritz, G. Rüedi, K. Gademann, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 11020-11024.
- [179] S. G. Withers, W. W. Wakarchuk, N. C. J. Strynadka, M. Dieckelmann, H. Ly, K. Persson, WO 02/48320 A2, 2002.
- [180] M. Funabashi, H. Nagashima, *Chem. Lett.* **1987**, *16*, 2065-2068.
- [181] G. Wagner, R. Metzner, *Pharmazie* **1969**, *24*, 245-250.
- [182] I. Fujimaki, H. Kuzuhara, *Agric. Biol. Chem.* **2014**, *44*, 2055-2059.

-
- [183] A. Hänchen, S. Rausch, B. Landmann, L. Toti, A. Nusser, R. D. Süssmuth, *ChemBioChem* **2013**, *14*, 625-632.
- [184] W. Li, Y. Gao, Q. Li, Z. J. Li, *J. Org. Biomol. Chem.* **2018**, *16*, 4720-4727.
- [185] E. J. Cocinero, E. C. Stanca-Kaposta, M. Dethlefsen, B. Liu, D. P. Gamblin, B. G. Davis, J. P. Simons, *Chemistry* **2009**, *15*, 13427-13434.
- [186] T. Nishiyama, Y. Kusumoto, K. Okumura, K. Hara, S. Kusaba, K. Hirata, Y. Kamiya, M. Isobe, K. Nakano, H. Kotsuki, Y. Ichikawa, *Chemistry* **2010**, *16*, 600-610.
- [187] R. Gancarz, K. Kubas, WO 2017/007236 A1, 2017.

8 Anhang

8.1 Abkürzungsverzeichnis

abs.	absoluiert
AcOH	Essigsäure
Ad	Adamantyl
Äq.	Äquivalente
BINAM	[1,1'-Binaphthyl]-2,2'-diamin
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl
BINOL	1,1'-Bi-2-naphthol
Bn	Benzyl
Bu	Butyl
Bz	Benzoyl
CAN	Cerammoniumnitrat
Cel	Cellobiose
CSA	Camphersulfonsäure
DABCO	1,8-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DC	Dünnschichtchromatographie
DCE	1,2-Dichlorethan
DCM	Dichlormethan
DIAD	Azodicarbonsäurediisopropylester
DIPEA	Diisopropylethylamin
DMAP	<i>N,N</i> -Dimethylaminopyridin
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMP	<i>Dess-Martin</i> -Periodinan
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNS	Desoxyribonukleinsäure
EA	Elementaranalyse
EE	Ethylacetat
<i>ee</i>	Enantiomerenüberschuss
ESR	Elektronenspinresonanz
Et	Ethyl

<i>et al.</i>	und andere
Gal	Galactose
gem.	gemessen
ges.	gesättigt
Glc	Glucose
h	Stunde
HVIV	Hypervalente Iodverbindung
HPLC	Hochleistungs-Flüssigchromatographie
<i>i</i>	<i>iso</i>
IBX	2-Iodoxybenzoesäure
k.R.	keine Reaktion
kcal	Kilocalorie
KIE	kinetischer Isotopeneffekt
L	Ligand
Lac	Lactose
Lsm.	Lösungsmittel
<i>m</i>	<i>meta</i>
M	Molar
Mal	Maltose
Man	Mannose
<i>m</i> CPBA	<i>meta</i> -Chlorperbenzoesäure
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
Menth	Menthyl
Mes	Mesityl
min.	Minute(n)
MOM	Methoxymethyl
MS	Molsieb
MSN	Massenspektrometrisch nachweisbar
<i>n</i>	<i>normal</i>
N	Normal
Nap	1-Naphthyl
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NIS	<i>N</i> -Iodsuccinimid

NMR	Kernresonanz
Npt	2-Naphthoyl
Nu	Nucleophil
<i>o</i>	<i>ortho</i>
OAc	Acetyl
o.g.	oben genannte(n)
OTos	<i>para</i> -Tolylsulfonyl
Ox.	Oxidation
<i>p</i>	<i>para</i>
PE	Petrolether 60/90
Ph	Phenyl
PHOX	Phosphinooxazolin
PIDA	[Bis(acetoxy)iod]benzol
PIFA	[Bis(trifluoracetoxy)iod]benzol
pin	Pinakolato
Pr	Propyl
Py	Pyridin
<i>p</i> TSA	<i>para</i> -Toluolsulfonsäure
RAMP	(<i>R</i>)-(+)-1-Amino-2-methoxy-methylpyrrolidin
RaNi	<i>Raney</i> -Nickel
Red.	Reduktion
RT	Raumtemperatur
s.	siehe
SAMP	(<i>S</i>)-(-)-1-Amino-2-methoxy-methylpyrrolidin
SDS	Natriumdodecylsulfat
SET	Ein-Elektronen-Transfer
SG	Schutzgruppe
Smp.	Schmelzpunkt
<i>t</i>	<i>tertiär</i>
TADDOL	α , α , α' , α' -Tetraaryl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanol
TBAHS	Tetra- <i>N</i> -butylammoniumhydrogensulfat
TBAI	Tetra- <i>N</i> -butylammoniumiodid
TBS	Tributylsilyl
Tf	Trifluormethylsulfonyl

TFA	Trifluoressigsäure
TFE	1,1,1-Trifluorethanol
THF	Tetrahydrofuran
TIPS	Tri(<i>iso</i> -propyl)silyl
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethyldiamin
TMP	2,4,6-Trimethoxyphenol
Tol	Toluol
Trt	Triphenylmethyl
ü. ... St.	über ... Stufen
UV/Vis	Ultravioletes/sichtbares Licht
vgl.	vergleiche
vs.	<i>versus</i>
Zer.	Zersetzung

8.2 Kristallstrukturdaten

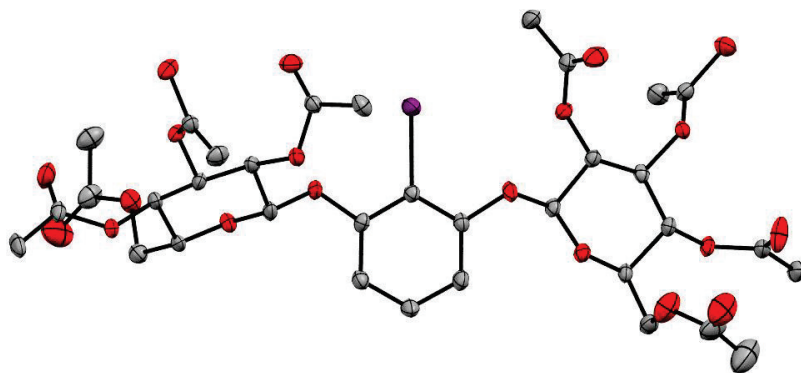


Table 1. Crystal data and structure refinement for mo_SStOAc_0m_sq.

Identification code	mo_SStOAc_0m_sq	
Empirical formula	C ₃₄ H ₄₁ I O ₂₀	
Formula weight	896.57	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P1	
Unit cell dimensions	a = 7.9469(3) Å	$\alpha = 97.7020(10)^\circ$.
	b = 10.7675(4) Å	$\beta = 104.8610(10)^\circ$.
	c = 13.2720(5) Å	$\gamma = 92.5570(10)^\circ$.
Volume	1084.07(7) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.373 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.811 mm ⁻¹	
F(000)	458	
Crystal size	0.148 x 0.141 x 0.079 mm ³	
Theta range for data collection	1.915 to 28.737°.	
Index ranges	-10<=h<=10, -14<=k<=14, -17<=l<=17	
Reflections collected	38754	
Independent reflections	11254 [R(int) = 0.0414]	
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	11254 / 231 / 561	

Goodness-of-fit on F^2	1.011
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0302$, $wR_2 = 0.0632$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0324$, $wR_2 = 0.0642$
Absolute structure parameter	0.018(5)
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.707 and $-0.265 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for mo_SStOAc_0m_sq. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	6048(4)	4863(3)	4890(3)	18(1)
C(2)	7390(4)	4377(3)	5581(2)	18(1)
C(3)	9118(4)	4733(3)	5657(3)	22(1)
C(4)	9487(5)	5596(4)	5047(3)	26(1)
C(5)	8168(5)	6102(3)	4351(3)	24(1)
C(6)	6441(4)	5723(3)	4270(2)	19(1)
C(7)	5172(4)	6482(3)	2662(3)	19(1)
C(8)	6431(5)	7944(3)	1833(3)	19(1)
C(9)	4646(4)	8110(3)	1093(2)	18(1)
C(10)	3378(4)	6967(3)	954(2)	18(1)
C(11)	3329(4)	6649(3)	2027(3)	18(1)
C(12)	7655(6)	9125(4)	2105(3)	25(1)
C(15)	4441(4)	9317(3)	-323(3)	22(1)
C(16)	4877(5)	9329(4)	-1353(3)	27(1)
C(17)	597(5)	6436(3)	-308(3)	22(1)
C(18)	-1177(5)	6906(4)	-655(3)	31(1)
C(19)	714(5)	5598(4)	2174(3)	24(1)
C(20)	-163(5)	4326(4)	2097(3)	28(1)
C(21)	7871(4)	3447(3)	7166(3)	20(1)
C(22)	6591(4)	3372(3)	7838(3)	18(1)
C(23)	7542(4)	3152(3)	8938(2)	18(1)
C(24)	8630(4)	2035(3)	8877(2)	18(1)
C(25)	9752(4)	2113(3)	8102(2)	18(1)
C(26)	10551(6)	890(4)	7881(3)	24(1)
C(29)	9863(5)	959(3)	10335(3)	24(1)
C(30)	11189(5)	1097(4)	11377(3)	31(1)
C(31)	5750(5)	3753(3)	10107(3)	20(1)
C(32)	4305(5)	3260(3)	10508(3)	28(1)
C(33)	4080(4)	4554(3)	7728(3)	21(1)
C(34)	3567(5)	5874(3)	7748(3)	28(1)
O(1)	5042(3)	6229(2)	3647(2)	23(1)
O(2)	6177(3)	7646(2)	2804(2)	20(1)
O(3)	6870(5)	10066(3)	2679(2)	41(1)
O(5)	4934(3)	8248(2)	78(2)	21(1)

O(6)	3758(5)	10116(3)	111(2)	42(1)
O(7)	1671(3)	7304(2)	437(2)	19(1)
O(8)	1022(4)	5427(2)	-617(2)	29(1)
O(9)	2253(3)	5500(2)	1900(2)	20(1)
O(10)	187(4)	6571(2)	2443(2)	35(1)
O(11)	6862(3)	3512(2)	6143(2)	22(1)
O(12)	8705(3)	2334(2)	7100(2)	20(1)
O(13)	9122(4)	-50(2)	7422(2)	29(1)
O(15)	9811(3)	2043(2)	9910(2)	20(1)
O(16)	8968(4)	21(3)	9902(2)	36(1)
O(17)	6269(3)	2834(2)	9488(2)	20(1)
O(18)	6369(3)	4824(2)	10285(2)	27(1)
O(19)	5835(3)	4556(2)	7877(2)	21(1)
O(20)	3129(3)	3623(2)	7603(2)	31(1)
I(1)	3469(1)	4232(1)	4743(1)	30(1)
C(13)	7001(9)	11249(5)	2529(6)	40(1)
C(14)	6216(13)	12102(9)	3249(8)	52(2)
C(27)	9470(17)	-1291(8)	7284(12)	33(2)
C(28)	7791(17)	-2095(15)	6782(13)	37(3)
O(4)	7559(7)	11570(4)	1836(5)	66(2)
O(14)	10871(10)	-1622(8)	7630(8)	72(3)
C(13A)	7650(40)	11160(20)	3070(30)	53(3)
C(14A)	6790(50)	12010(40)	3470(30)	53(6)
C(27A)	9390(70)	-1110(40)	7250(50)	32(3)
C(28A)	7980(60)	-2010(50)	6620(40)	26(6)
O(4A)	8750(30)	11503(18)	2770(20)	76(6)
O(14A)	10890(30)	-1460(30)	7271(17)	34(4)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for mo_SStOAc_0m_sq.

C(1)-C(2)	1.388(4)
C(1)-C(6)	1.394(4)
C(1)-I(1)	2.082(3)
C(2)-O(11)	1.382(4)
C(2)-C(3)	1.384(5)
C(3)-C(4)	1.381(5)
C(4)-C(5)	1.392(5)
C(5)-C(6)	1.387(5)
C(6)-O(1)	1.385(4)
C(7)-O(1)	1.399(4)
C(7)-O(2)	1.419(4)
C(7)-C(11)	1.523(5)
C(8)-O(2)	1.430(4)
C(8)-C(12)	1.510(5)
C(8)-C(9)	1.537(5)
C(9)-O(5)	1.449(4)
C(9)-C(10)	1.515(5)
C(10)-O(7)	1.441(4)
C(10)-C(11)	1.518(4)
C(11)-O(9)	1.438(4)
C(12)-O(3)	1.445(5)
C(15)-O(6)	1.199(4)
C(15)-O(5)	1.363(4)
C(15)-C(16)	1.495(5)
C(17)-O(8)	1.203(4)
C(17)-O(7)	1.353(4)
C(17)-C(18)	1.500(5)
C(19)-O(10)	1.189(4)
C(19)-O(9)	1.367(4)
C(19)-C(20)	1.487(5)
C(21)-O(12)	1.399(4)
C(21)-O(11)	1.402(4)
C(21)-C(22)	1.521(5)
C(22)-O(19)	1.434(4)
C(22)-C(23)	1.516(5)
C(23)-O(17)	1.446(4)
C(23)-C(24)	1.518(4)

C(24)-O(15)	1.448(4)
C(24)-C(25)	1.533(4)
C(25)-O(12)	1.432(4)
C(25)-C(26)	1.513(5)
C(26)-O(13)	1.437(5)
C(29)-O(16)	1.195(4)
C(29)-O(15)	1.361(4)
C(29)-C(30)	1.493(5)
C(31)-O(18)	1.202(4)
C(31)-O(17)	1.347(4)
C(31)-C(32)	1.490(5)
C(33)-O(20)	1.196(4)
C(33)-O(19)	1.357(4)
C(33)-C(34)	1.495(5)
O(3)-C(13A)	1.28(2)
O(3)-C(13)	1.319(6)
O(13)-C(27A)	1.17(4)
O(13)-C(27)	1.374(8)
C(13)-O(4)	1.202(7)
C(13)-C(14)	1.505(10)
C(27)-O(14)	1.181(13)
C(27)-C(28)	1.504(16)
C(13A)-O(4A)	1.11(3)
C(13A)-C(14A)	1.30(4)
C(27A)-O(14A)	1.27(5)
C(27A)-C(28A)	1.46(6)
C(2)-C(1)-C(6)	119.9(3)
C(2)-C(1)-I(1)	119.4(2)
C(6)-C(1)-I(1)	120.7(2)
O(11)-C(2)-C(3)	124.0(3)
O(11)-C(2)-C(1)	115.3(3)
C(3)-C(2)-C(1)	120.7(3)
C(4)-C(3)-C(2)	118.8(3)
C(3)-C(4)-C(5)	121.7(3)
C(6)-C(5)-C(4)	118.9(3)
O(1)-C(6)-C(5)	123.0(3)
O(1)-C(6)-C(1)	116.8(3)
C(5)-C(6)-C(1)	120.0(3)

O(1)-C(7)-O(2)	108.7(3)
O(1)-C(7)-C(11)	106.6(3)
O(2)-C(7)-C(11)	107.5(3)
O(2)-C(8)-C(12)	106.7(3)
O(2)-C(8)-C(9)	108.9(3)
C(12)-C(8)-C(9)	112.8(3)
O(5)-C(9)-C(10)	108.6(3)
O(5)-C(9)-C(8)	107.0(3)
C(10)-C(9)-C(8)	111.2(3)
O(7)-C(10)-C(9)	107.1(2)
O(7)-C(10)-C(11)	108.1(2)
C(9)-C(10)-C(11)	109.6(3)
O(9)-C(11)-C(10)	109.9(3)
O(9)-C(11)-C(7)	109.1(3)
C(10)-C(11)-C(7)	109.5(3)
O(3)-C(12)-C(8)	107.0(3)
O(6)-C(15)-O(5)	123.2(3)
O(6)-C(15)-C(16)	126.4(3)
O(5)-C(15)-C(16)	110.4(3)
O(8)-C(17)-O(7)	123.9(3)
O(8)-C(17)-C(18)	126.0(3)
O(7)-C(17)-C(18)	110.1(3)
O(10)-C(19)-O(9)	123.9(3)
O(10)-C(19)-C(20)	126.0(3)
O(9)-C(19)-C(20)	110.1(3)
O(12)-C(21)-O(11)	106.1(3)
O(12)-C(21)-C(22)	110.3(3)
O(11)-C(21)-C(22)	106.2(3)
O(19)-C(22)-C(23)	110.5(3)
O(19)-C(22)-C(21)	106.2(3)
C(23)-C(22)-C(21)	110.2(3)
O(17)-C(23)-C(22)	108.9(3)
O(17)-C(23)-C(24)	106.7(2)
C(22)-C(23)-C(24)	110.2(3)
O(15)-C(24)-C(23)	107.9(2)
O(15)-C(24)-C(25)	107.2(2)
C(23)-C(24)-C(25)	112.2(3)
O(12)-C(25)-C(26)	105.5(3)
O(12)-C(25)-C(24)	110.6(2)

C(26)-C(25)-C(24)	111.8(3)
O(13)-C(26)-C(25)	106.6(3)
O(16)-C(29)-O(15)	123.0(3)
O(16)-C(29)-C(30)	125.5(3)
O(15)-C(29)-C(30)	111.4(3)
O(18)-C(31)-O(17)	123.6(3)
O(18)-C(31)-C(32)	125.6(3)
O(17)-C(31)-C(32)	110.8(3)
O(20)-C(33)-O(19)	123.8(3)
O(20)-C(33)-C(34)	126.8(3)
O(19)-C(33)-C(34)	109.5(3)
C(6)-O(1)-C(7)	117.7(2)
C(7)-O(2)-C(8)	112.0(3)
C(13A)-O(3)-C(12)	121.7(13)
C(13)-O(3)-C(12)	119.9(4)
C(15)-O(5)-C(9)	117.3(2)
C(17)-O(7)-C(10)	118.2(2)
C(19)-O(9)-C(11)	116.6(3)
C(2)-O(11)-C(21)	119.1(3)
C(21)-O(12)-C(25)	112.7(2)
C(27A)-O(13)-C(26)	120(3)
C(27)-O(13)-C(26)	118.8(6)
C(29)-O(15)-C(24)	117.6(3)
C(31)-O(17)-C(23)	119.1(2)
C(33)-O(19)-C(22)	118.4(3)
O(4)-C(13)-O(3)	122.7(5)
O(4)-C(13)-C(14)	124.8(6)
O(3)-C(13)-C(14)	112.2(6)
O(14)-C(27)-O(13)	122.2(11)
O(14)-C(27)-C(28)	128.0(10)
O(13)-C(27)-C(28)	109.3(11)
O(4A)-C(13A)-O(3)	119(2)
O(4A)-C(13A)-C(14A)	117(3)
O(3)-C(13A)-C(14A)	118(3)
O(13)-C(27A)-O(14A)	123(5)
O(13)-C(27A)-C(28A)	120(5)
O(14A)-C(27A)-C(28A)	113(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for mo_SStOAc_0m_sq. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(1)	18(2)	21(2)	17(2)	6(1)	6(1)	3(1)
C(2)	23(2)	18(2)	15(2)	4(1)	6(1)	2(1)
C(3)	20(2)	25(2)	22(2)	7(1)	6(1)	7(1)
C(4)	19(2)	34(2)	28(2)	14(2)	9(1)	6(1)
C(5)	26(2)	28(2)	22(2)	12(1)	8(1)	5(1)
C(6)	21(2)	21(2)	17(2)	6(1)	6(1)	6(1)
C(7)	21(2)	23(2)	16(2)	8(1)	7(1)	4(1)
C(8)	21(2)	21(2)	20(2)	10(1)	8(2)	7(1)
C(9)	22(2)	18(2)	16(2)	6(1)	6(1)	2(1)
C(10)	19(2)	17(2)	18(2)	4(1)	7(1)	7(1)
C(11)	20(2)	18(2)	17(2)	6(1)	6(1)	1(1)
C(12)	27(2)	23(2)	23(2)	5(2)	4(2)	-5(2)
C(15)	21(2)	22(2)	22(2)	9(1)	3(1)	0(1)
C(16)	27(2)	35(2)	21(2)	13(2)	3(1)	-2(2)
C(17)	23(2)	19(2)	23(2)	4(1)	7(1)	-2(1)
C(18)	22(2)	27(2)	38(2)	6(2)	0(2)	0(2)
C(19)	22(2)	28(2)	26(2)	12(2)	7(2)	4(2)
C(20)	27(2)	31(2)	26(2)	10(2)	7(2)	-4(2)
C(21)	22(2)	19(2)	16(2)	8(1)	0(1)	1(1)
C(22)	17(2)	14(2)	21(2)	4(1)	2(1)	1(1)
C(23)	20(2)	16(2)	17(2)	7(1)	5(1)	1(1)
C(24)	16(2)	20(2)	16(2)	6(1)	2(1)	2(1)
C(25)	16(2)	21(2)	16(2)	6(1)	0(1)	0(1)
C(26)	23(2)	28(2)	22(2)	6(2)	7(2)	4(2)
C(29)	25(2)	28(2)	24(2)	14(1)	12(1)	9(2)
C(30)	28(2)	47(2)	24(2)	22(2)	9(2)	16(2)
C(31)	21(2)	21(2)	18(2)	5(1)	2(1)	1(1)
C(32)	31(2)	21(2)	37(2)	8(2)	18(2)	4(2)
C(33)	18(2)	25(2)	18(2)	5(1)	3(1)	4(1)
C(34)	25(2)	28(2)	29(2)	6(2)	4(2)	9(2)
O(1)	21(1)	34(1)	19(1)	15(1)	6(1)	9(1)
O(2)	22(1)	23(1)	14(1)	5(1)	5(1)	0(1)
O(3)	66(2)	22(1)	36(2)	-3(1)	21(2)	-3(1)
O(5)	25(1)	23(1)	18(1)	11(1)	8(1)	5(1)

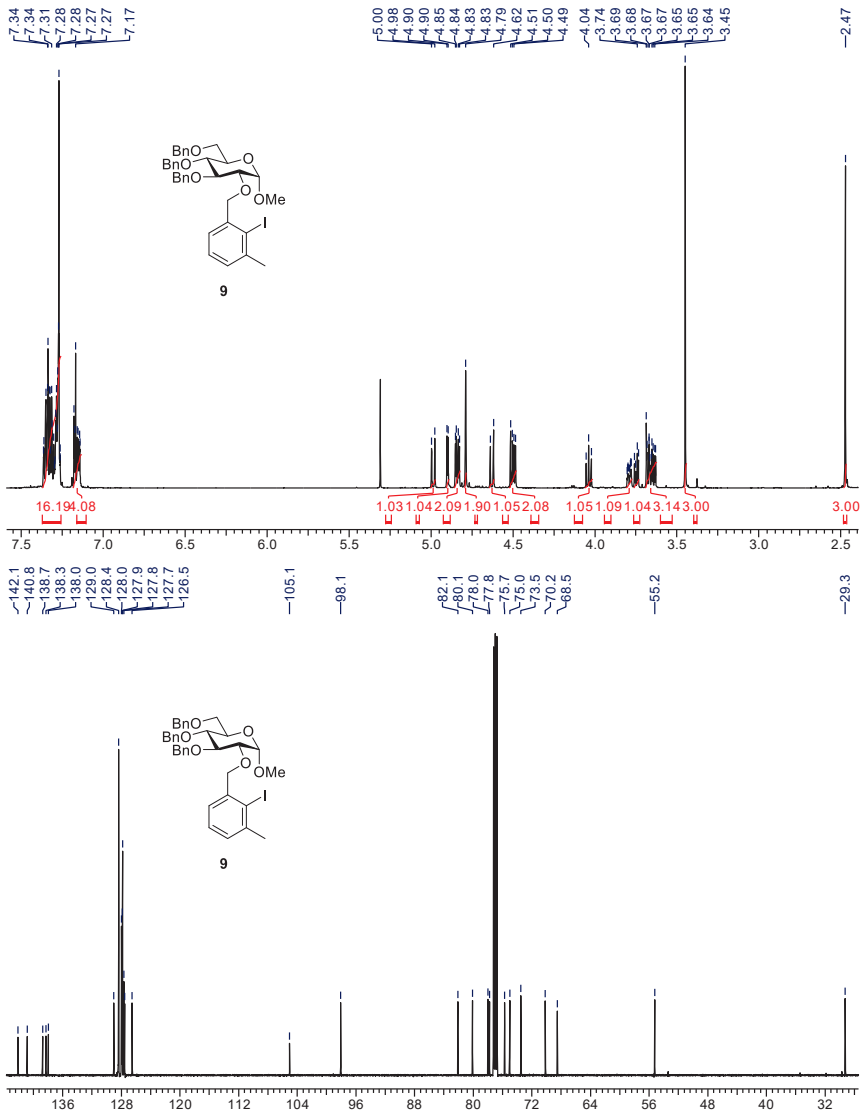
O(6)	76(2)	25(1)	33(2)	12(1)	22(2)	19(2)
O(7)	18(1)	17(1)	19(1)	5(1)	1(1)	3(1)
O(8)	29(1)	22(1)	34(2)	0(1)	5(1)	1(1)
O(9)	21(1)	18(1)	24(1)	5(1)	8(1)	0(1)
O(10)	29(1)	28(2)	53(2)	7(1)	21(1)	5(1)
O(11)	23(1)	24(1)	20(1)	12(1)	0(1)	-1(1)
O(12)	20(1)	22(1)	17(1)	5(1)	3(1)	5(1)
O(13)	32(2)	21(1)	30(1)	-1(1)	4(1)	4(1)
O(15)	20(1)	23(1)	17(1)	9(1)	2(1)	2(1)
O(16)	45(2)	24(1)	39(2)	15(1)	3(1)	-2(1)
O(17)	22(1)	16(1)	22(1)	5(1)	9(1)	1(1)
O(18)	30(1)	18(1)	34(1)	1(1)	11(1)	-1(1)
O(19)	19(1)	18(1)	26(1)	7(1)	2(1)	3(1)
O(20)	22(1)	29(1)	43(2)	7(1)	11(1)	1(1)
I(1)	19(1)	45(1)	28(1)	18(1)	4(1)	1(1)
C(13)	41(3)	24(2)	57(3)	4(2)	19(2)	-3(2)
C(14)	70(6)	31(3)	61(5)	1(3)	29(4)	7(4)
C(27)	38(2)	19(2)	46(3)	1(2)	21(2)	6(2)
C(28)	44(3)	29(3)	41(6)	-2(3)	21(3)	-4(3)
O(4)	81(4)	50(3)	91(4)	29(2)	55(3)	18(2)
O(14)	45(2)	34(3)	131(7)	16(4)	13(3)	15(2)
C(13A)	68(6)	27(3)	61(7)	-10(4)	25(5)	-8(4)
C(14A)	61(10)	26(7)	67(13)	-16(8)	23(10)	-13(7)
C(27A)	39(5)	20(3)	38(7)	1(3)	13(5)	6(3)
C(28A)	38(7)	24(7)	23(10)	-3(7)	23(6)	2(6)
O(4A)	85(8)	53(9)	93(11)	-6(8)	44(8)	-17(6)
O(14A)	41(5)	27(9)	33(9)	-3(7)	12(5)	10(4)

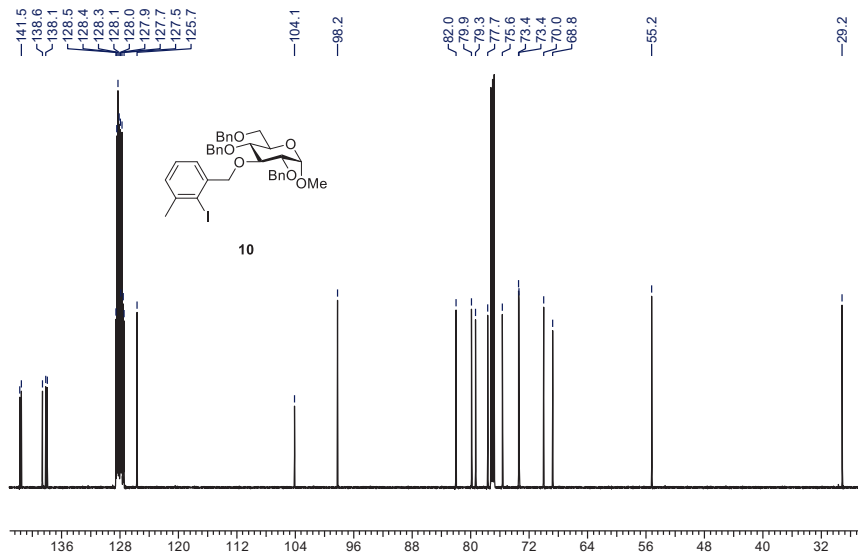
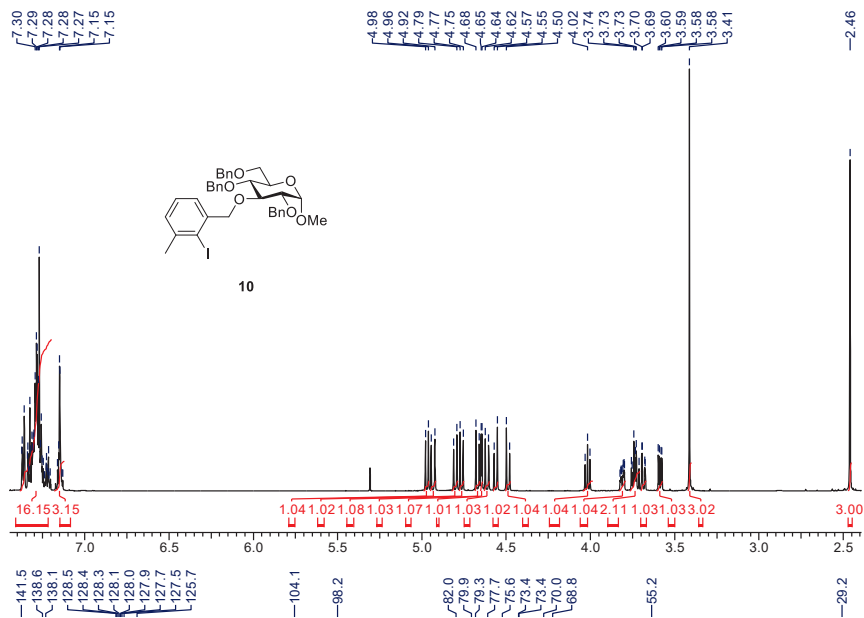
Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$) for mo_SStOAc_0m_sq.

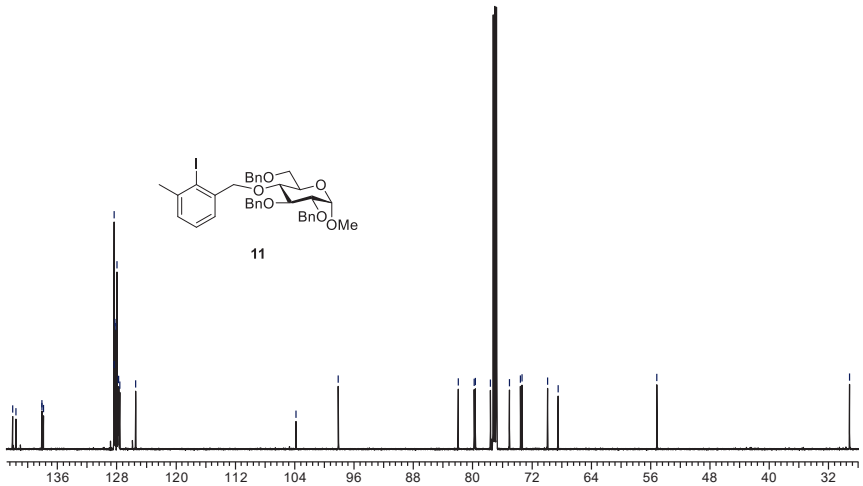
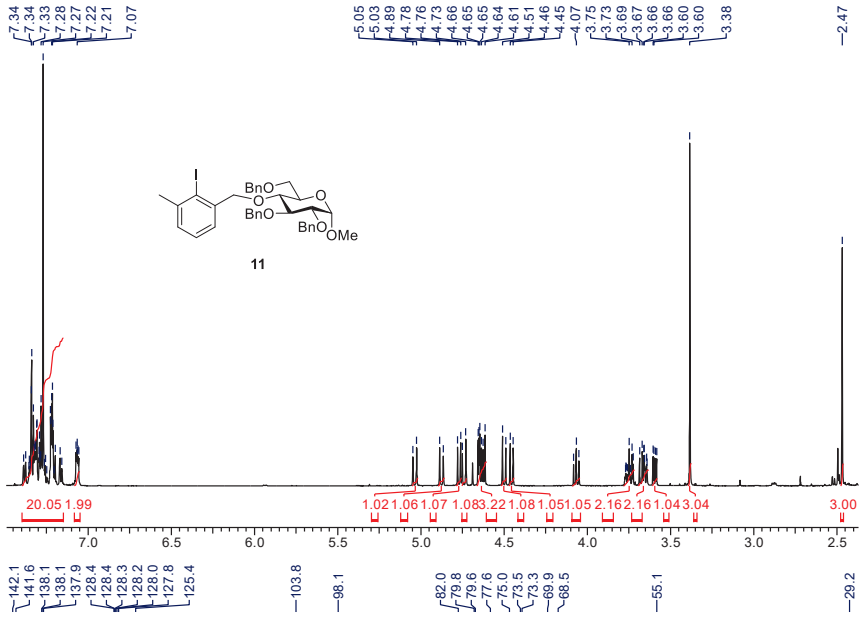
	x	y	z	U(eq)
H(3)	10035	4389	6121	26
H(4)	10671	5852	5103	31
H(5)	8446	6697	3938	29
H(7)	5695	5787	2298	23
H(8)	6983	7243	1498	23
H(9)	4155	8879	1377	22
H(10)	3718	6235	522	21
H(11)	2840	7347	2410	22
H(12A)	8811	8966	2545	30
H(12B)	7814	9413	1455	30
H(16A)	4103	8694	-1891	41
H(16B)	6093	9138	-1277	41
H(16C)	4719	10162	-1567	41
H(18A)	-1701	6580	-1401	46
H(18B)	-1068	7827	-557	46
H(18C)	-1923	6618	-233	46
H(20A)	-270	3853	1397	42
H(20B)	-1328	4408	2208	42
H(20C)	532	3880	2636	42
H(21)	8738	4196	7443	24
H(22)	5660	2676	7503	21
H(23)	8301	3921	9330	21
H(24)	7849	1237	8668	21
H(25)	10699	2809	8392	22
H(26A)	11282	967	7387	29
H(26B)	11290	666	8543	29
H(30A)	11538	266	11529	46
H(30B)	10684	1492	11929	46
H(30C)	12214	1624	11357	46
H(32A)	3217	3606	10173	42
H(32B)	4583	3510	11274	42
H(32C)	4165	2341	10341	42
H(34A)	3877	6236	7174	41

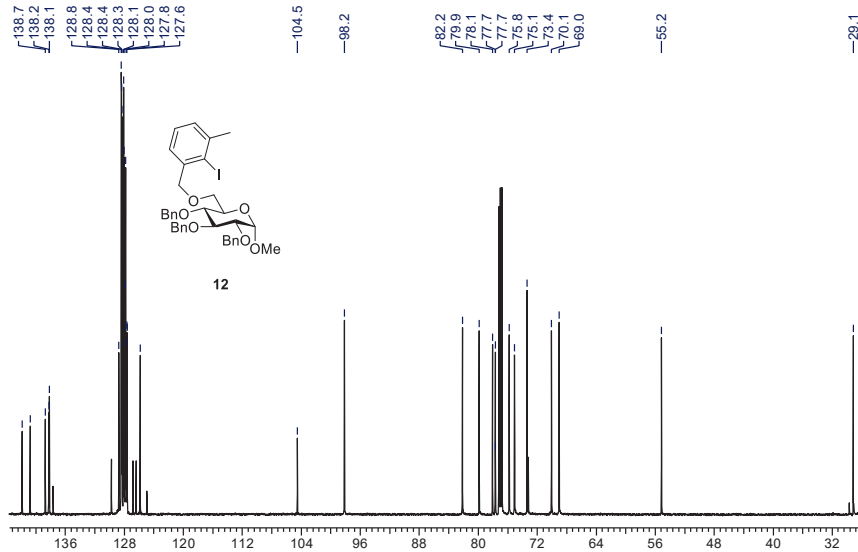
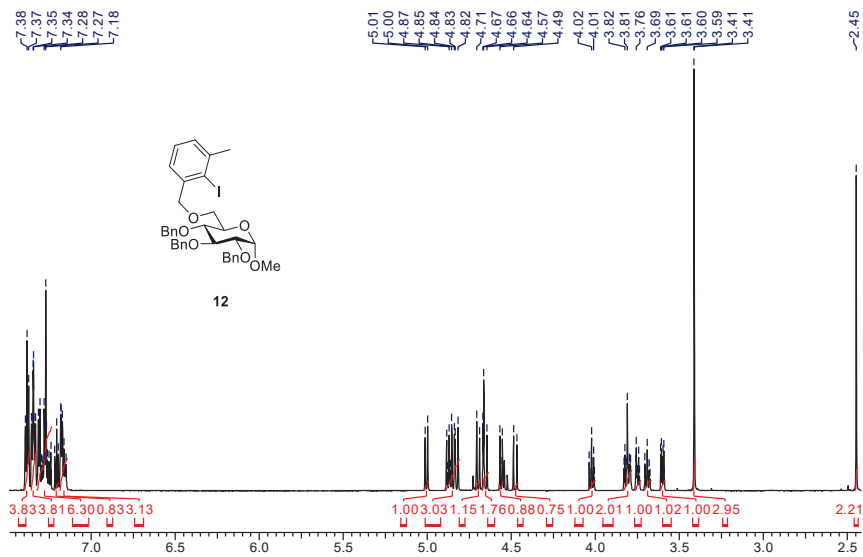
H(34B)	4184	6377	8425	41
H(34C)	2304	5875	7658	41
H(14A)	4942	12025	2974	79
H(14B)	6664	12974	3285	79
H(14C)	6531	11863	3956	79
H(28A)	7330	-1938	6055	56
H(28B)	6938	-1887	7183	56
H(28C)	8009	-2984	6779	56
H(14D)	7601	12567	4052	79
H(14E)	5901	11595	3731	79
H(14F)	6231	12497	2923	79
H(28D)	7033	-2042	6969	39
H(28E)	8419	-2848	6544	39
H(28F)	7537	-1766	5923	39

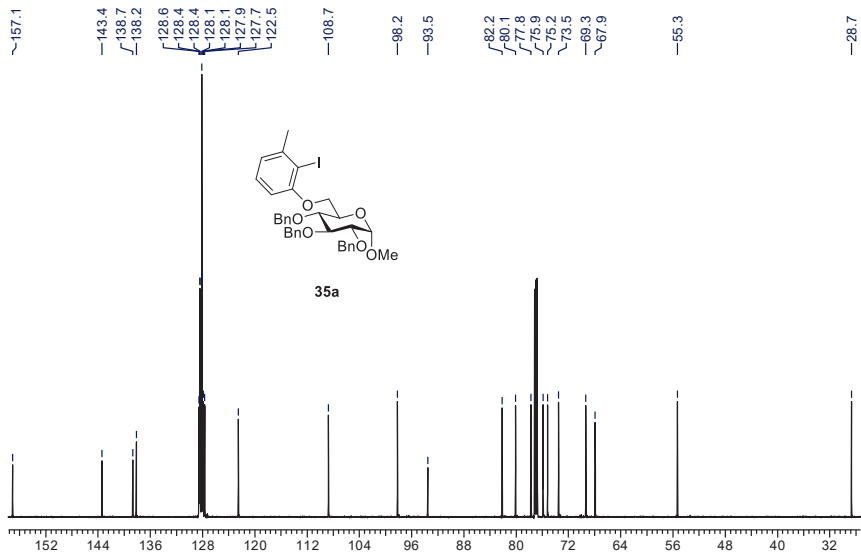
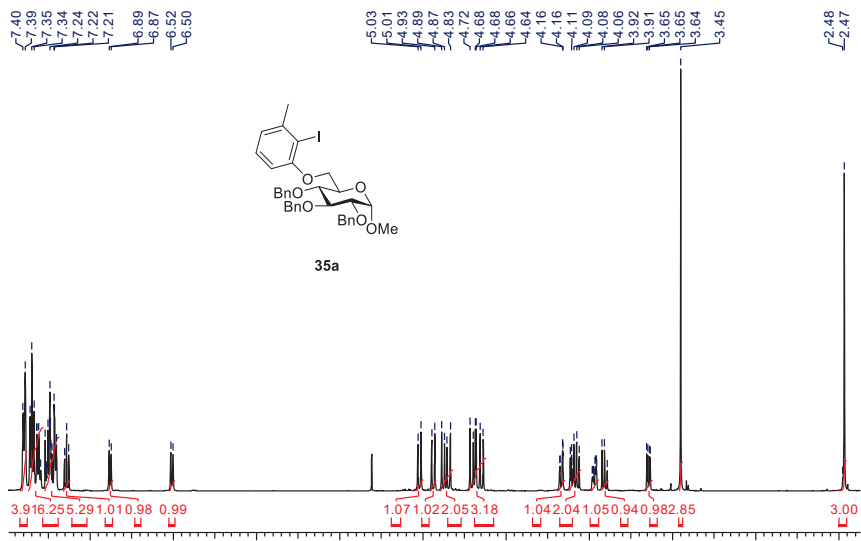
8.3 NMR-Spektren

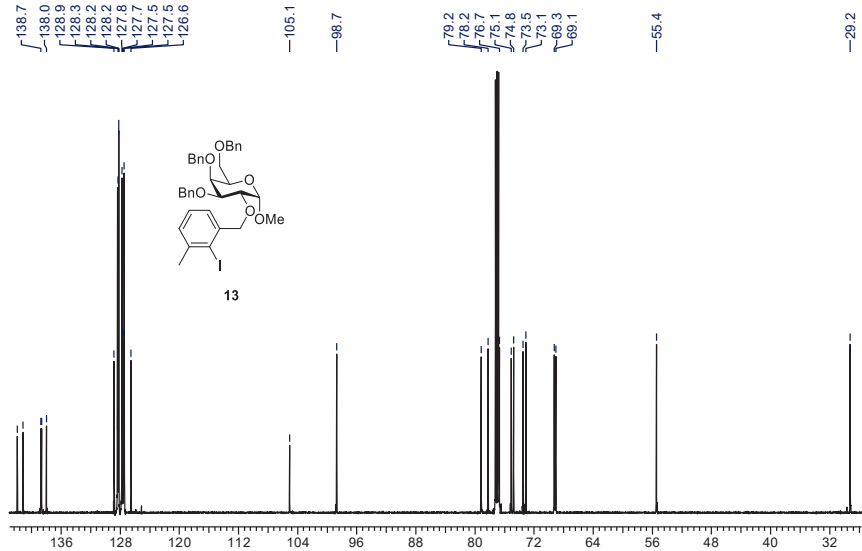
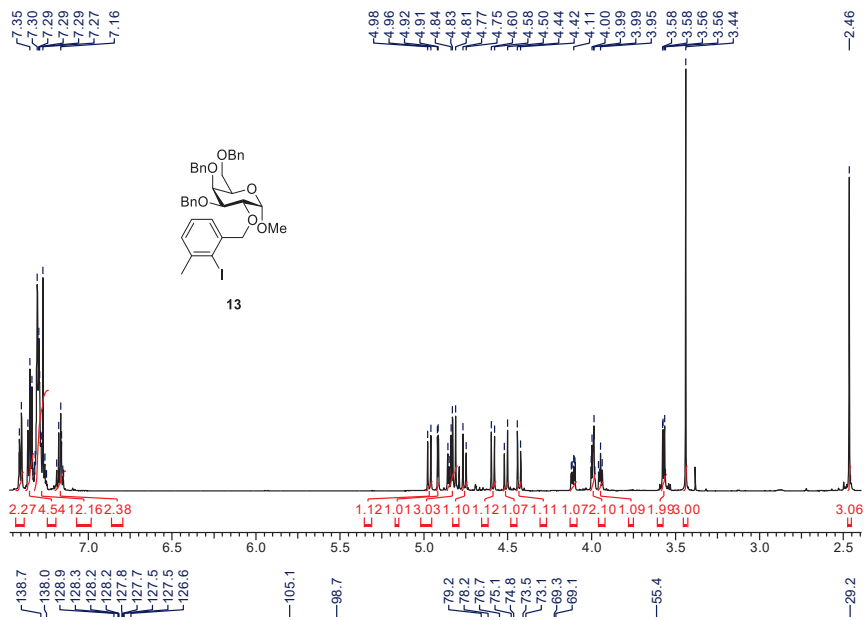


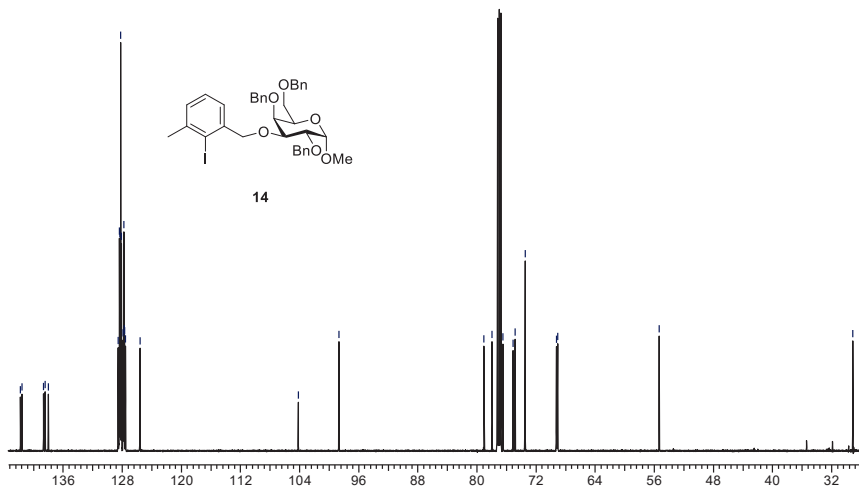
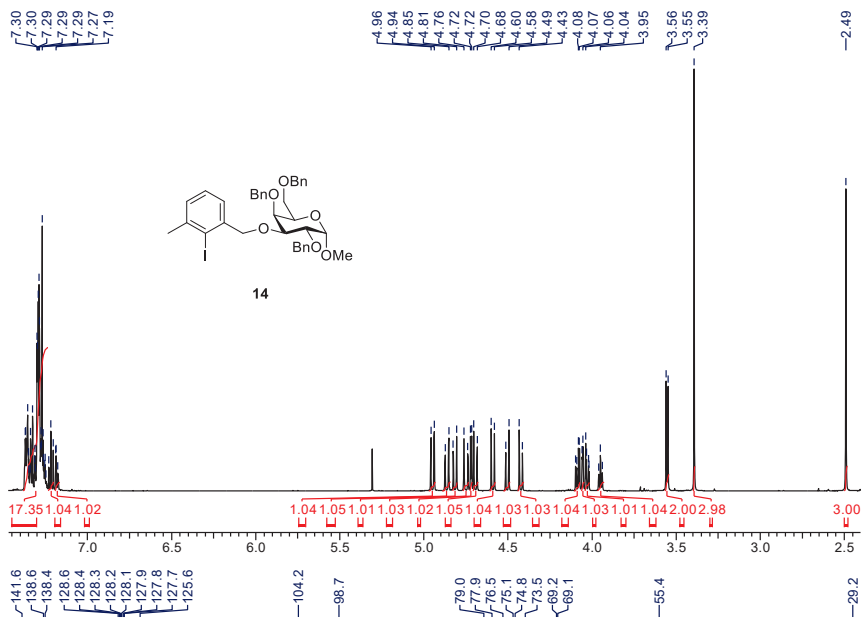


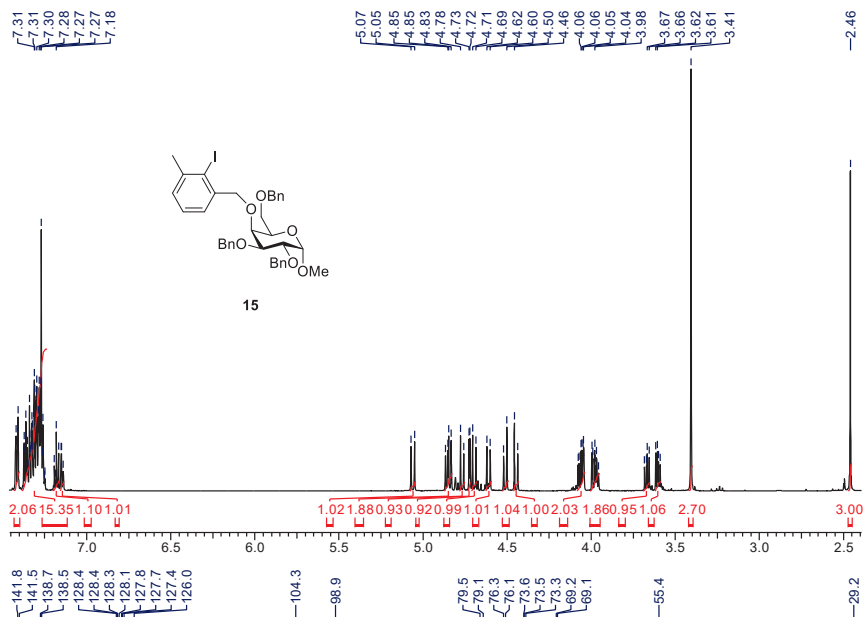


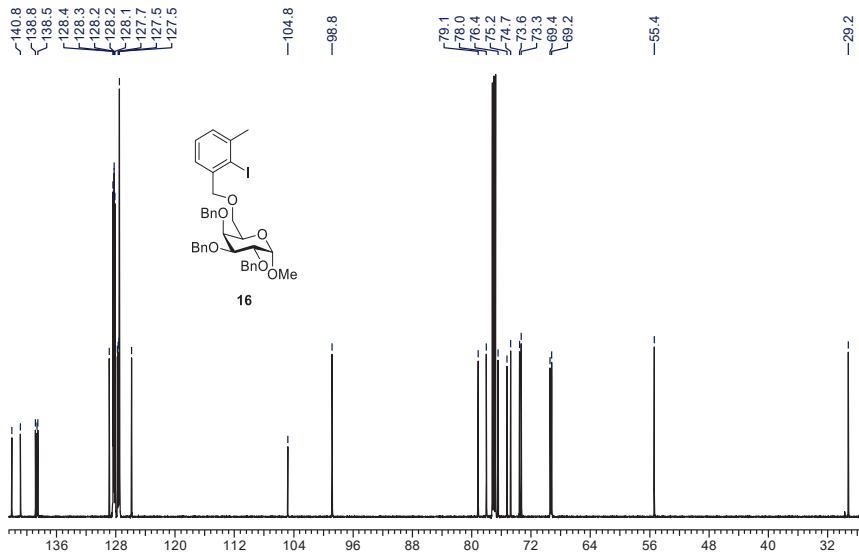
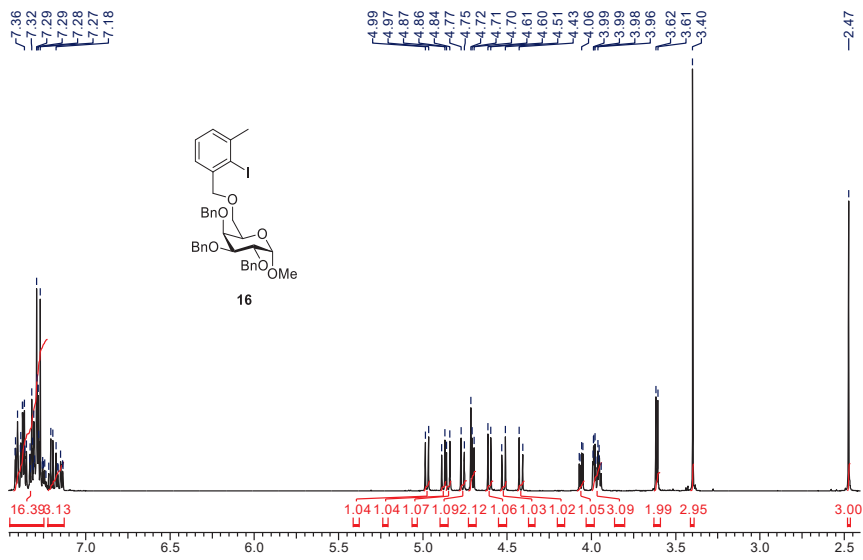


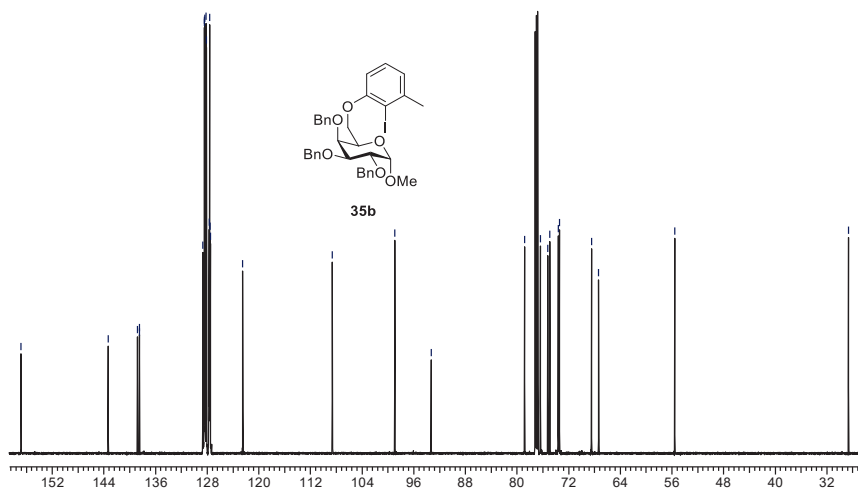
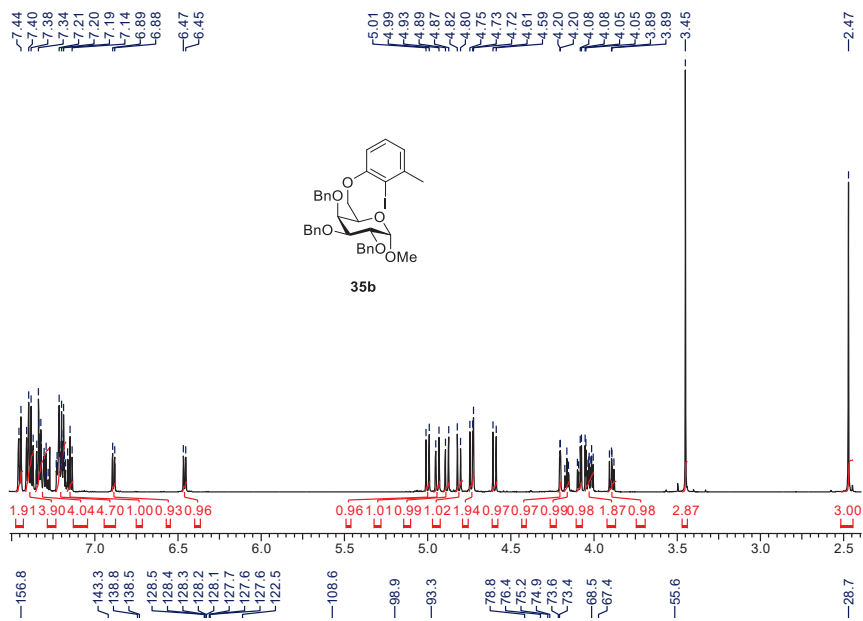


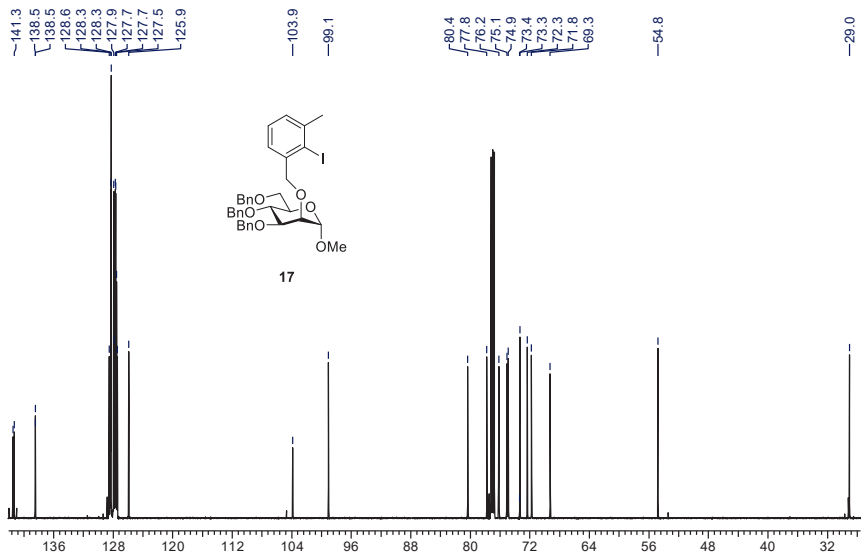
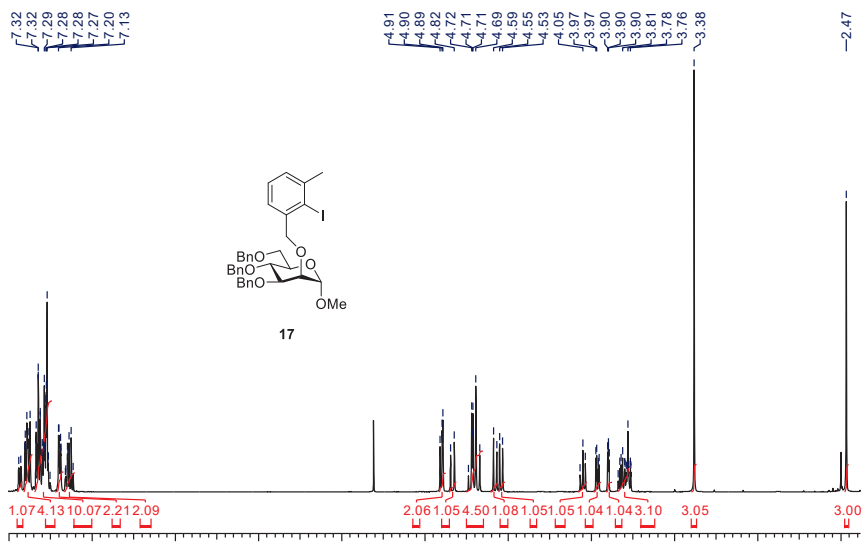


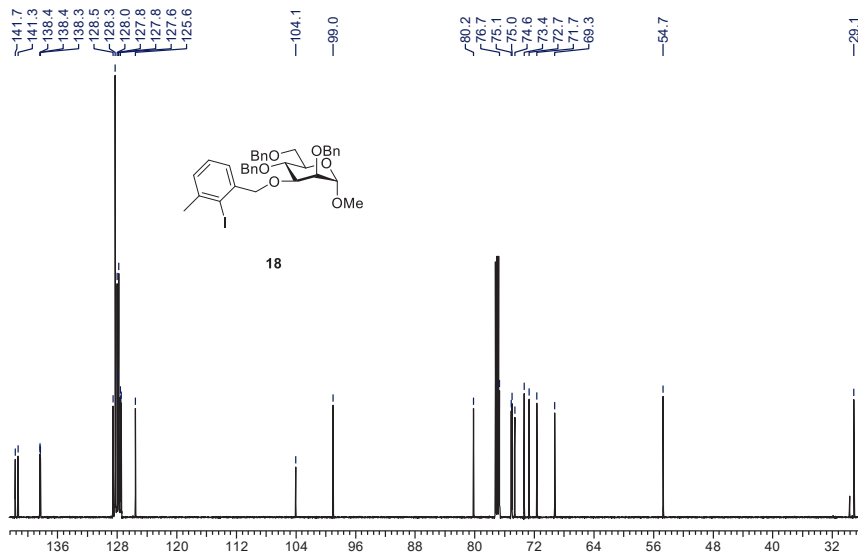
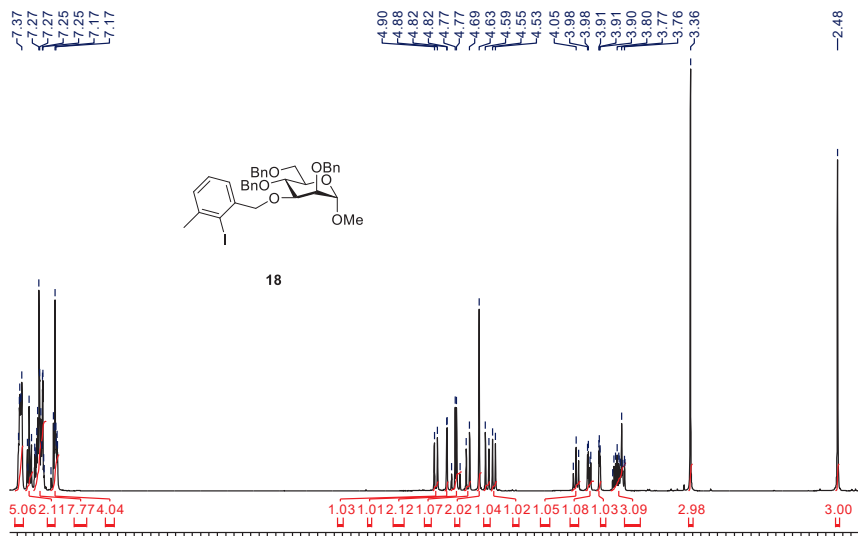


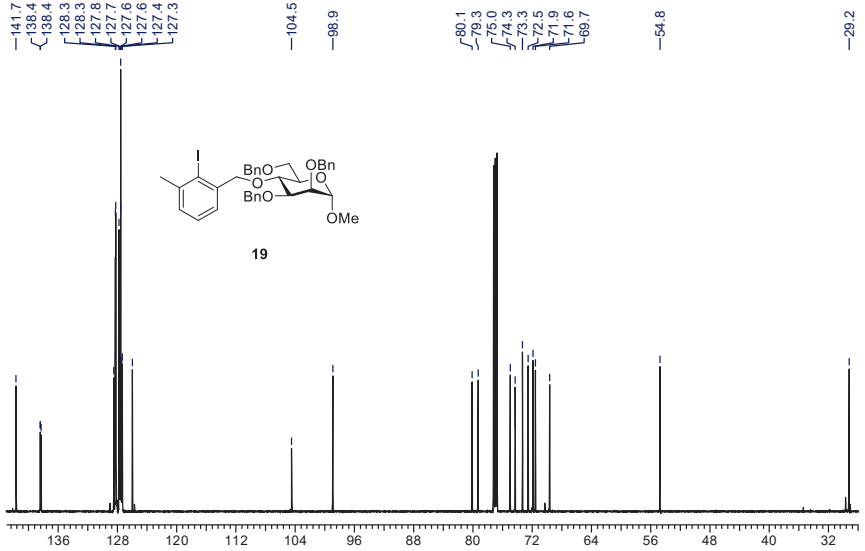
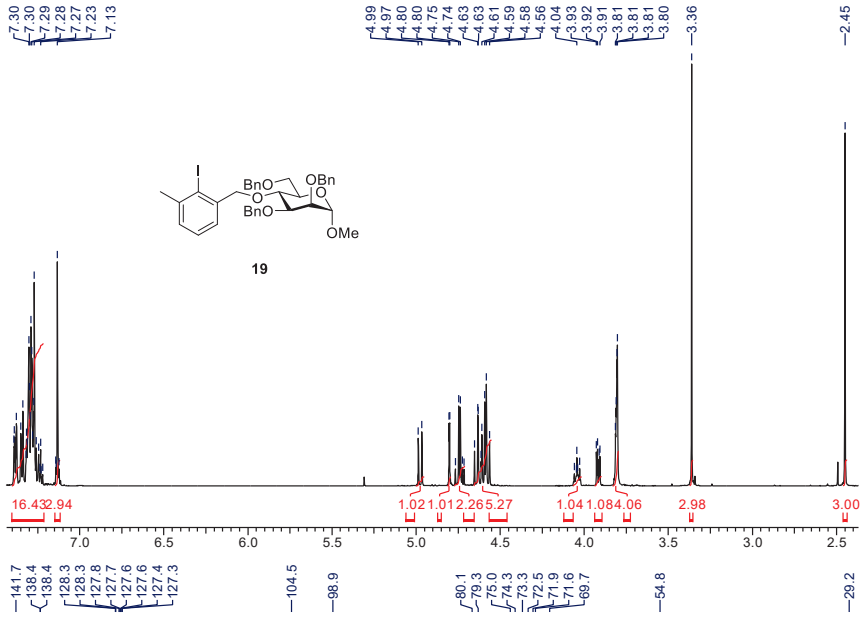


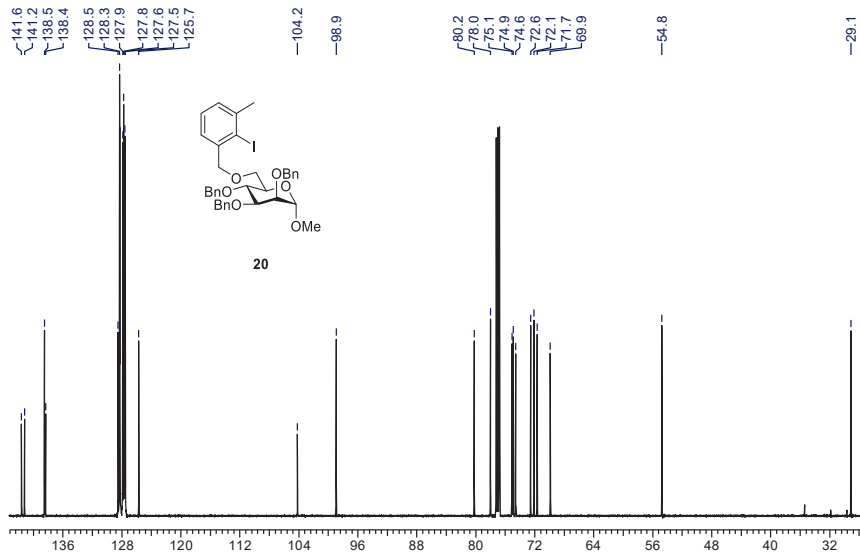
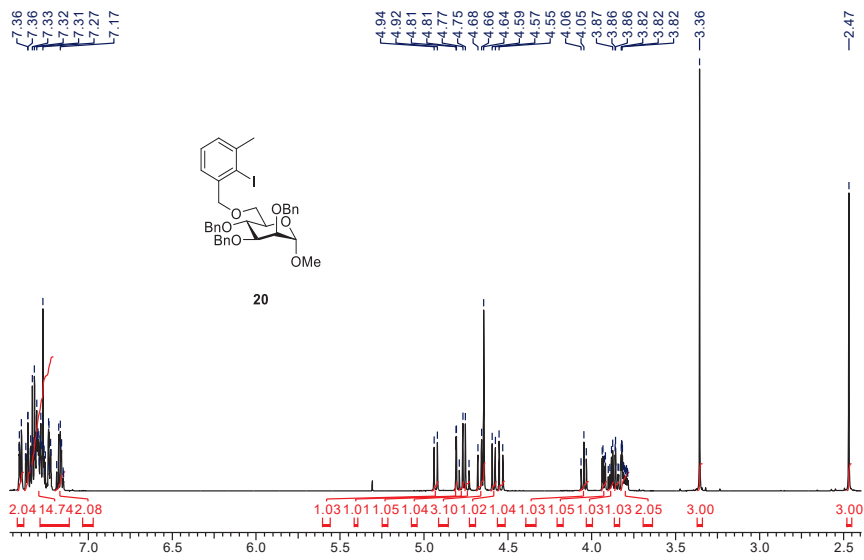


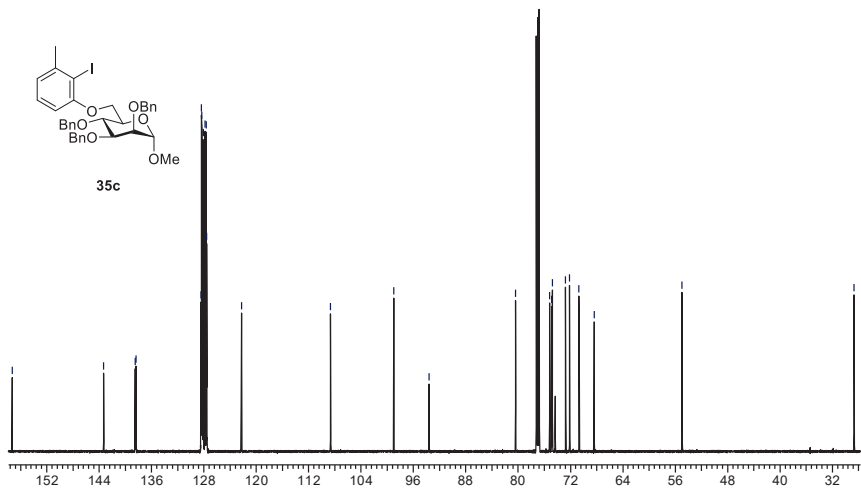
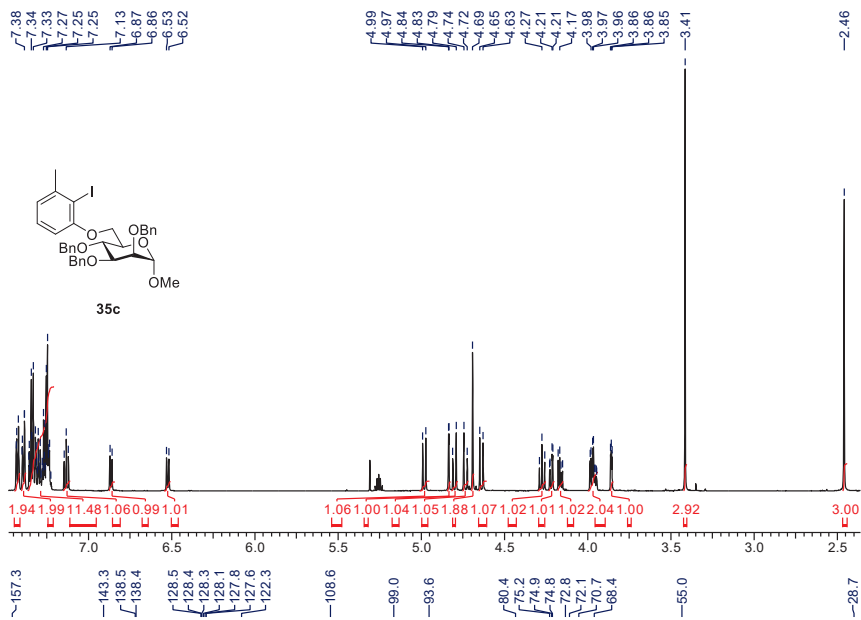


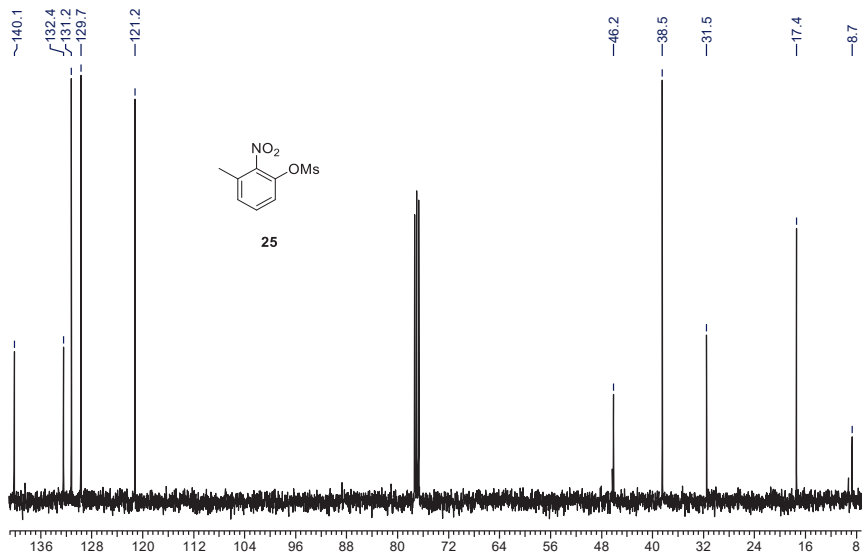
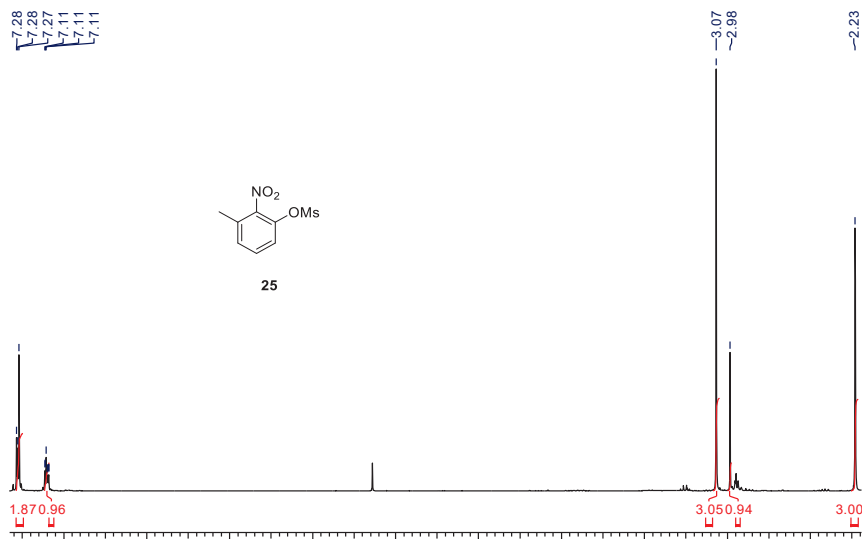


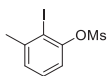
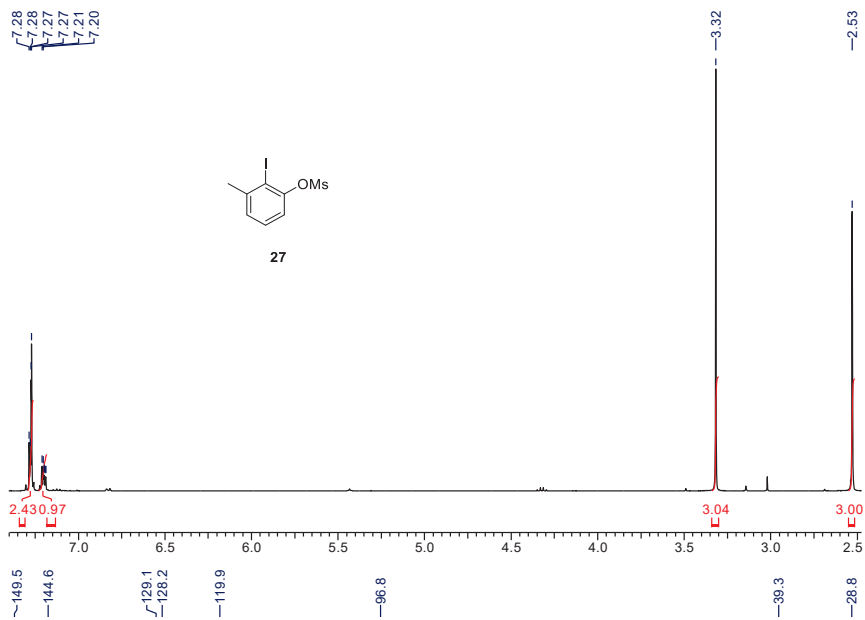




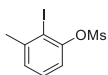
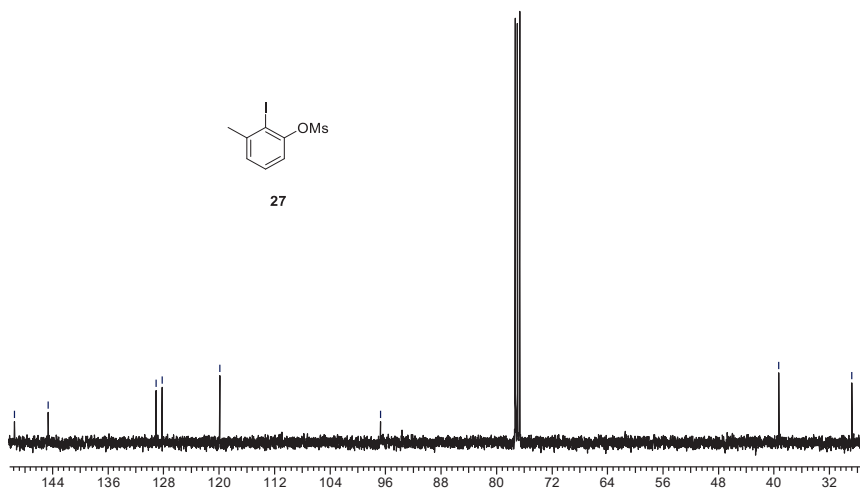








27



27

