

# Synthese einer neuen Deco-5,6-diulose nach Vorbild der Pentalosa

## Dissertation

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

vorgelegt von  
Katharina Fegert  
aus Almaty  
*Kasachstan*

Tübingen  
2025

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

Tag der mündlichen Qualifikation:

24.03.2025

Dekan:

Prof. Dr. Thilo Stehle

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. Thomas Ziegler

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. Martin E. Maier

Teilergebnisse dieser Arbeit sind bereits in den Bachelorarbeiten von *A. Fischer* und *M. Sorg* veröffentlicht. Diese wurden während der Anfertigung dieser Dissertation theoretisch und präparativ betreut. Entsprechende Stellen sind durch Verweise gekennzeichnet.

*Unserem kleinen Wunder Lina in Liebe gewidmet.*

***„Chemists are dreamers. We think up new molecules and bring them to life.”***

***-Carolyn Bertozzi-***

## **Mein besonderer Dank gilt:**

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. *Thomas Ziegler* für die Überlassung des interessanten und anspruchsvollen Themas und den Gestaltungsfreiraum bei dessen Bearbeitung. Außerdem möchte ich mich für die hervorragende Betreuung bedanken. Er hatte stets ein offenes Ohr und hilfreiche Ratschläge, wenn es mal einen chemischen Rückschlag gab. Des Weiteren bedanke ich mich für die freundliche Aufnahme in den Arbeitskreis und die angenehme und produktive Arbeitsatmosphäre.

Herrn Prof. Dr. *Martin E. Maier* für seine Tätigkeit als 2. Berichterstatter.

Herrn Dr. *Gregor Lemanski* für seine Unterstützung bei chemischen Fragestellungen, insbesondere wenn es um die Nomenklatur neuer Moleküle ging. Des Weiteren möchte ich mich für das Lösen organisatorischer Probleme bedanken. Die chemischen und weniger chemischen Diskussionen und Anekdoten waren lehrreich und unterhaltsam und werden mir in Zukunft fehlen.

Allen aktuellen und ehemaligen Kollegen des Arbeitskreises Ziegler für die vielen fachlichen Diskussionen und Anregungen, den Zusammenhalt sowie die unvergessliche gemeinsame Zeit. Namentlich erwähnt seien hierbei: Dr. *Marius Bayer*, *Annette Berroth*, Dr. *Axel Daikeler*, Dr. *Patricia Hafner*, Dr. *Michael Imrich*, *Carsten Jeuck*, Dr. *Jurij Keßler*, Dr. *Alexander Klaiber*, *Thomas Klein*, *Dennis Köhn*, *Christian Mahlenbrey*, Dr. *Florian Menzel*, Dr. *Vincent Mehrmann*, Dr. *Jochen Neumaier*, Dr. *Felix Preusch*, Dr. *Laura Wiedmaier*, Dr. *Simon Stocker* und *Tobias Zweiböhmer*.

Frau *Petra Schülzle* für ihre stetige Hilfsbereitschaft, die vielen Gespräche und Ratschläge, das Messen der Elementaranalysen und die immerwährende Versorgung mit Glasgeräten.

Der Analytikabteilung bestehend aus Frau Dr. *Dorothee Wistuba*, Herrn Dr. *Norbert Grzegorzek*, Herrn Dr. *Peter Haiss* und Frau *Claudia Krause* für die Aufnahme sämtlicher Massespektren und Beratung bei etwaigen Problemen.

Der NMR-Abteilung mit Herrn Dr. *Markus Kramer*, Herrn *Dominik Brzecki* und Frau *Priska Kolb* für die Wartung der Routine-Geräte, das Messen besonderer Spektren und die stetige Beratung bei Problemstellungen.

Herrn Dr. *Markus Ströbele* für das Vermessen und Berechnen des Einkristalls.

Meinen Bacheloranden *Antonia Fischer* und *Marc Sorg*, sowie meinen Modulpraktikantinnen *Marlie Biwald* und *Rebecca Pamies Cuberos* für ihren fleißigen Einsatz, ihre Verbesserungsvorschläge und die gute Zeit im Labor.

Der SOHENA GmbH mit Herrn Dr. *Ulrich Heber*, Frau Dr. *Heike Sowinski*, Herrn Dr. *Daniel Schmollinger*, Herrn Dr. *Alexander Klaiber* und dem aktuellen Team um *Tobias Zweiböhmer*, *Timo Neumann* und *Ali Öztürk* für die Möglichkeit neue Erfahrungen sammeln zu dürfen und über den eigenen chemischen Tellerrand zu blicken.

*Felix Preusch* für die unvergessliche Zeit im Studium, während der Promotion und darüber hinaus. Ein großes Dankeschön für die stetige Unterstützung in allen Lebenslagen und seine Freundschaft, die ich sehr schätze und auf die ich immer bauen kann.

*Jurij Keßler* für die vielen zusammen verbrachten Stunden während des Studiums, der diversen Praktika, der Promotion und außerhalb der Uni. Wir haben gemeinsam Höhen und Tiefen erlebt und daraus hat sich eine aufrichtige Freundschaft entwickelt, für die ich sehr dankbar bin.

*Christian Mahlenbrey*, *Simon Stocker* und *Tobias Zweiböhmer* für die wunderschöne Zeit im Labor, die unterhaltsamen Kaffeepausen und Mittagessen, das Verständnis und Teilen meines Humors und ihre stetige Hilfsbereitschaft.

*Maximilian Krappel* für seine Freundschaft, die seit unserer Schulzeit besteht und dafür, dass er immer ein offenes Ohr für meine chemischen und weniger chemischen Herausforderungen hatte.

Meinen Eltern *Svetlana* und *Waldemar* sowie meiner Schwester *Luise*, die mir alles ermöglicht und mir den Rücken freigehalten haben und ohne deren Unterstützung ich niemals so weit gekommen wäre.

Last but not least: Meinem Mann *Stephan*, der mein Fels in der Brandung ist, immer hinter mir steht und mir stets Mut macht, über mich selbst hinauszuwachsen. Danke für alles!

# Inhalt

1	Einleitung .....	1
2	Allgemeiner Teil .....	4
2.1	Pentalosa.....	4
2.2	Weitere Diulosen .....	9
3	Ergebnisse und Diskussion.....	13
3.1	Synthese <i>via</i> Olefinmetathese .....	15
3.1.1	Synthesestrategie .....	15
3.1.2	Untersuchungen zur Darstellung einer Acetonid-geschützten D-Ribose-basierten Diulose .....	19
3.1.3	Untersuchungen zur Darstellung von Cyclohexyliden-geschützter D-Ribose .....	26
3.1.4	Untersuchungen zur Darstellung Cyclohexyliden-geschützter Dec-5-enitole ausgehend von D-Ribose und D-Xylose.....	32
3.2	Synthese <i>via</i> <i>Ramberg-Bäcklund</i> -Umlagerung.....	39
3.2.1	Synthesestrategie .....	39
3.2.2	Untersuchungen zur Darstellung der Sulfonyldisaccharide ausgehend von peracetylierter D-Ribose und D-Xylose .....	43
3.2.3	Untersuchungen zur Darstellung eines basenstabil-geschützten Sulfonylribopyranosids.....	54
3.2.4	Untersuchungen zur Darstellung eines basenstabil-geschützten Sulfonylribofuranosids.....	56
3.2.5	<i>Ramberg-Bäcklund</i> -Umlagerung der Sulfonyldisaccharide und weitere Untersuchungen zur Synthese der Deco-5,6-diulosen.....	64
3.3	Pentalosa-Extraktion.....	69
4	Zusammenfassung und Ausblick .....	77
4.1	Synthese <i>via</i> Olefinmetathese .....	77
4.2	Synthese <i>via</i> <i>Ramberg-Bäcklund</i> -Umlagerung.....	79
4.3	Analytikvergleich.....	83
5	Experimenteller Teil .....	84
5.1	Allgemeines .....	84
5.2	Bezifferung der Verbindungen .....	88
5.3	Allgemeine Arbeitsvorschriften .....	89
5.4	Synthese der Verbindungen .....	94
6	Literaturverzeichnis .....	134
7	Anhang .....	141
7.1	Substanzverzeichnis.....	141

7.2	Abkürzungsverzeichnis.....	150
7.3	Kristallographische Daten.....	153
7.4	NMR-Spektren.....	155



## 1 Einleitung

„Süßes oder Saures!“

Nicht nur an Halloween und nicht nur bei Kindern liegen Süßigkeiten im Trend. Laut Berechnungen des Consumer Market Insights von Statista werden in Deutschland jährlich 7.89 kg pro Kopf konsumiert.<sup>[1]</sup> Auch Speiseeis ist hierzulande beliebt, der durchschnittliche Pro-Kopf-Konsum belief sich 2023 auf 7.9 L.<sup>[2]</sup>

Daher ist es nicht verwunderlich, dass eine wiederkehrende Schlagzeile besagt, dass der jährliche Pro-Kopf-Konsum von Zucker in den Industrieländern zu hoch sei.<sup>[3]</sup> Laut einem OECD-Bericht lag der Durchschnittswert in den Jahren 2020–2022 bei 31.4 kg in den Industrieländern, in Europa sogar bei 35.1 kg, was einem täglichen Zuckerkonsum von 86 g bzw. 96 g entspricht.<sup>[4]</sup>

Die Weltgesundheitsorganisation (WHO) sprach 2015 eine Empfehlung für eine Höchstmenge von 50 g freiem Zucker aus, um möglichen Krankheiten wie Karies und Übergewicht und damit zusammenhängenden Beschwerden entgegenzuwirken.<sup>[5]</sup> Somit war der durchschnittliche Tageskonsum eines Europäers an Zucker fast doppelt so hoch wie die ausgesprochene Empfehlung. Doch was ist mit freier Zucker gemeint? Laut WHO umfassen freie Zucker Monosaccharide wie D-Glucose, D-Fructose und D-Galactose, sowie Disaccharide wie z.B. Saccharose, Maltose, Trehalose und Lactose, die Hersteller ihren Lebensmitteln zusetzen. Außerdem fallen natürlich vorkommende Zucker, wie z.B. in Honig, Ahornsirup oder Fruchtsaft, zu den freien Zuckern, wenn sie ebenso bei der Herstellung verschiedener Lebensmittel zugesetzt werden.<sup>[6,7]</sup>

Allgemein werden Zucker bzw. Kohlenhydrate in verschiedene Kategorien eingeteilt. Unter Monosacchariden werden Aldosen, Ketosen und Derivate davon verstanden, wie z.B. Aldonsäuren, Alditole u.ä.<sup>[8]</sup> Zusätzlich können Monosaccharide in Abhängigkeit der Kohlenstoff-Kettenlänge unterteilt werden, z.B. in Hexosen und Pentosen. Die bekanntesten Vertreter für Hexosen sind D-Glucose und D-Fructose, die in vielen Obst- und Beerensorten vorkommen.<sup>[9,10]</sup> Für Pentosen ist der bekannteste Vertreter die D-Ribose, die als solche und in ihrer reduzierten Form D-Desoxyribose Bestandteile der RNA bzw. der DNA bildet.<sup>[11]</sup> Sind Monosaccharide O-glycosidisch verknüpft, so bilden sie z.B. Disaccharide wie Saccharose, den üblichen Haushaltszucker, oder Polysaccharide wie Stärke oder Cellulose.<sup>[8,10]</sup> Wie anhand der gewählten Beispiele ersichtlich wird, kommen Kohlenhydrate oftmals als Bestandteile

von Nahrungsmitteln vor und fungieren dort unter anderem als Energiespeicher oder -träger.<sup>[12]</sup>

Damit stellen Kohlenhydrate einen wichtigen Teil der Ernährung und somit der Energieversorgung von Lebewesen dar. Zusätzlich erfüllen sie aber weitere wichtige Rollen im Körper, unter anderem als Bestandteil der Zell-Zell-Erkennung oder als Informationsspeicher. Dies wird durch die vielen Stereozentren und Verknüpfungsmöglichkeiten der Kohlenhydrate ermöglicht.<sup>[12]</sup>

Im Körper vorhandene Glycosidasen können die O-glycosidischen Bindungen der Saccharide enzymatisch spalten, sodass Monosaccharide erhalten werden, die verstoffwechselt werden können.<sup>[13]</sup> Werden mehrere Monosaccharide über ein Kohlenstoffatom oder ein anderes Heteroatom als Sauerstoff miteinander verknüpft so können diese Derivate nicht mehr durch körpereigene Glycosidasen enzymatisch gespalten werden. Durch ihre strukturelle Ähnlichkeit zu O-glycosidisch verknüpften Kohlenhydraten gelten sie als sogenannte Mimetika und können die entsprechenden Enzyme im Körper kompetitiv inhibieren. Eine analoge Wirkungsweise wird bei Carba-Thia- oder Iminozuckern beobachtet.<sup>[14,15]</sup> Medizinisch wirksame Beispiele hierfür sind das Miglitol (**A**) und die Voglibose (**B**) (vgl. Abbildung 1).<sup>[16]</sup> Beide wirken als  $\alpha$ -Glucosidase-Hemmer, wodurch die enzymatische Spaltung von Kohlenhydraten verlangsamt wird, was wiederum einen schnellen Anstieg des Blutzuckerspiegels verhindert. Beide wurden als Medikament bei *Diabetes mellitus Typ II* eingesetzt.<sup>[17]</sup>

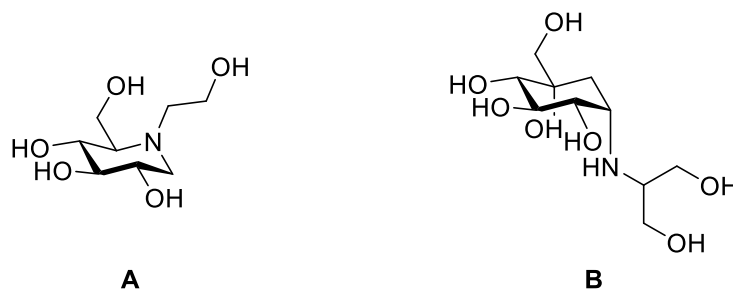


Abbildung 1: Die  $\alpha$ -Glycosidase-Hemmer Miglitol (**A**) und Voglibose (**B**).

Ein anderes Kohlenhydrat mit biologischer Wirkung ist die Pentalosa (**C**) (vgl. Abbildung 2). Die Diulose wird aus den Wurzeln der mexikanischen Pflanze *Psacalium peltatum* gewonnen und weist eine hypoglykämische Wirkung auf.<sup>[18,19]</sup> In der traditionellen mexikanischen Medizin wird ein Sud der Wurzeln von *Psacalium peltatum* neben seiner blutzuckersenkenden Wirkung auch als Mittel gegen

Rheumaschmerzen, Nieren- und Magen-Darm-Beschwerden verwendet.<sup>[20]</sup>

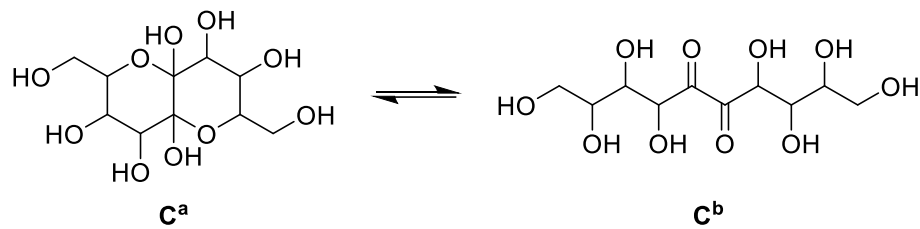


Abbildung 2: Die Diulose Pentalosa (**C**) als geschlossenes Halbacetal (**C<sup>a</sup>**) oder in ihrer offenkettigen Form (**C<sup>b</sup>**).

*Contreras et al.* konnten zeigen, dass Pentalosa (**C**) eine symmetrische Deco-5,6-diulose ist, die in ihrer anellierten Halbacetalform (vgl. Abbildung 2, **C<sup>a</sup>**) vorliegt.<sup>[18,21]</sup> Die Stereochemie konnte bisher nicht identifiziert werden, *Menzel* konnte aber 2014 zeigen, dass **C** keine *arabino,arabino*-Konfiguration aufweist.<sup>[18,21,22]</sup> Aufgrund des symmetrischen C10-Körpers beruht Pentalosa (**C**) auf zwei Pentose-Einheiten. Insofern kommen nach Ausschluss der D-Arabinose D-Ribose, D-Xylose und D-Lyxose als Monomere infrage.

Ziel dieser Arbeit sind Untersuchungen zur Darstellung von Deco-5,6-diulosen basierend auf D-Ribose und D-Xylose. Hierfür sollen von *Menzel* und *Bayer* etablierte Syntheserouten über eine Olefinmetathese bzw. eine *Ramberg-Bäcklund*-Umlagerung angewendet und optimiert werden.<sup>[23,24]</sup> Nach Erhalt der entsprechenden Diulosen soll ein Analytikvergleich mit der extrahierten Pentalosa (**C**) durchgeführt werden, um weitere Rückschlüsse über ihre Stereochemie zu erhalten. Nach vollständiger Strukturaufklärung und der Etablierung einer erfolgreichen Syntheseroute sind weitere klinische Untersuchungen möglich, um die Wirkungsweise dieser, und möglicherweise auch anderer Deco-5,6-diulosen, als Antidiabetikum festzustellen.

## 2 Allgemeiner Teil

Wie bereits in Kapitel 1 besprochen, können Kohlenhydrate im Körper als Mimetika wirken. Damit können sie medizinisch wirksam sein und ein Potential als Wirkstoff für diverse Krankheiten bergen. Anhand des Beispiels der Peltalosa (C) soll dieser Umstand näher erläutert werden.

### 2.1 Peltalosa

Bei der Peltalosa handelt es sich um eine symmetrische Deco-5,6-diulose, ein Kohlenhydrat mit zwei Ketogruppen, die aus den Wurzeln von *Psacalium peltatum* extrahiert wurde.<sup>[18,21]</sup> In der traditionellen mexikanischen Medizin wird der mehrjährige Korbblütler zusammen mit den verwandten Pflanzen *Psacalium decompositum*, *Psacalium sp.*, *Psacalium sinuatum* und *Acourtia thurberi* als Sud namens „Matarique“ gegen verschiedene Beschwerden, wie z.B. Kopf- und Muskelschmerzen, Infekte der Harnwege, Fieber, Lungenbeschwerden, aber auch bei *Diabetes mellitus* angewendet. Insbesondere gegen vermehrten Durst bei Diabetes wird eine Mischung aus „Matarique“ und „Pingüica“, einem wässrigen Extrakt von *Arctostaphylos pungens*, verabreicht, die als „agua de uso“, also Trinkwasser bezeichnet wird.<sup>[25]</sup>

Unter *Diabetes mellitus* werden Stoffwechselkrankheiten verstanden, bei denen es zu einem dauerhaft erhöhten Blutzuckerspiegel kommt. Dabei sind *Typ 1* und *Typ 2* die geläufigsten Formen.<sup>[26,27]</sup>

Bei einem gesunden Organismus läuft der Stoffwechsel wie folgt ab (vgl. Abbildung 3): Nach der Nahrungsaufnahme werden die Kohlenhydrate (im Schaubild KH) im Verdauungstrakt enzymatisch gespalten und das Monomer D-Glucose wird ins Blut resorbiert. Dadurch erfolgt ein Anstieg des Blutzuckerspiegels. Die D-Glucose gelangt in die  $\beta$ -Zellen der Bauchspeicheldrüse, in denen auch die Produktion des Hormons Insulin stattfindet. Durch Umwandlung des Einfachzuckers wird ATP generiert, woraufhin sich die Kaliumkanäle der  $\beta$ -Zellen schließen und stattdessen die Calciumkanäle geöffnet werden. Dies hat wiederum die Ausschüttung von Insulin zur Folge, welches sich an entsprechende Rezeptoren im umliegenden Gewebe bindet und dadurch die Aufnahme von D-Glucose in Muskelgewebe ermöglicht. Hieraus resultiert eine Absenkung des Blutzuckerspiegels. Alternativ dazu begünstigt Insulin die Ausbildung von Glycogen, einem Polysaccharid, das als Glucose-Speicher

fungiert. Das hat ebenfalls eine Abnahme des Blutzuckerspiegels zur Folge.<sup>[27]</sup>

Wird vor der nächsten Nahrungsaufnahme Energie benötigt, kann das Glycogen mittels Glycogenphosphorylase in einzelne phosphorylierte D-Glucose-Einheiten gespalten werden, die in die Blutbahn freigesetzt werden, um über den Citratzyklus ATP zu generieren (Glycogenolyse).

Somit stehen Glycogenolyse und Glycogensynthese im Gleichgewicht.

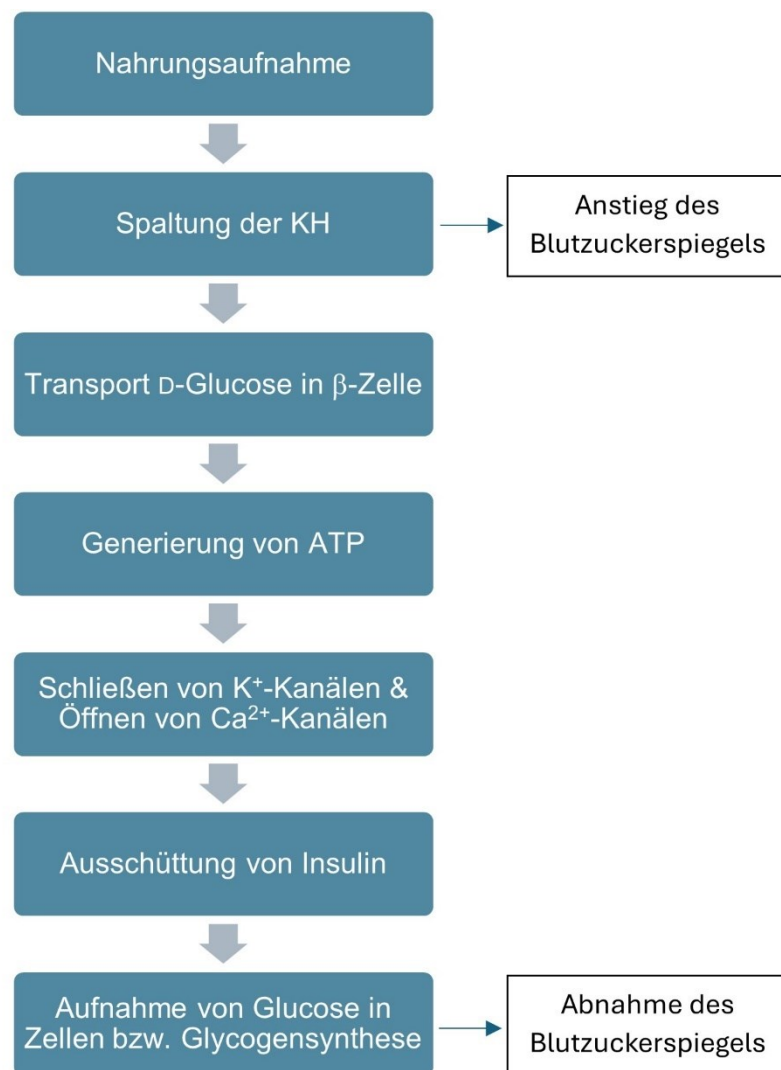


Abbildung 3: Stoffwechselforgänge in einem gesunden Organismus.

Kann der Blutzuckerspiegel aufgrund eines Mangels an Insulin oder einer Insulinresistenz nicht gesenkt werden, wird von *Diabetes mellitus* gesprochen.<sup>[26,27]</sup>

Wie erwähnt, sind *Typ 1* und *Typ 2* die am weitesten verbreiteten Formen, wobei

über 90 % der Betroffenen an *Diabetes mellitus Typ 2* erkrankt sind.<sup>[26]</sup>

Bei *Typ 1* werden aufgrund einer Autoimmunerkrankung die  $\beta$ -Zellen der Bauchspeicheldrüse zerstört, sodass kein körpereigenes Insulin hergestellt werden kann. Die Folge ist, dass der Blutzuckerspiegel nicht mehr gesenkt und das umliegende Gewebe nicht mit D-Glucose versorgt wird.<sup>[26,27]</sup> Um weiterhin Energie gewinnen zu können, muss der Körper auf andere Formen ausweichen, z.B. auf die Gluconeogenese, bei der D-Glucose aus Nicht-Kohlenhydraten, wie Aminosäuren, synthetisiert wird.<sup>[27,28]</sup> Die Therapiemöglichkeit für *Diabetes mellitus Typ 1* stellt die Gabe von exogenem Insulin dar.<sup>[27]</sup>

*Diabetes mellitus Typ 2* ist durch eine Insulininsuffizienz bzw. eine Insulinresistenz charakterisiert. In ersterem Fall wird nicht genügend Insulin in den  $\beta$ -Zellen der Bauchspeicheldrüse bereitgestellt, sodass die Regulation des Blutzuckerspiegels nicht ordnungsgemäß abläuft. Bei der Insulinresistenz reagieren bestimmte Rezeptoren und Enzyme im Organismus nicht vollumfänglich auf das Hormon, sodass der Transport der D-Glucose in die Zellen und die Glycogensynthese unzureichend ablaufen.<sup>[27,29]</sup> Auch hierbei kann der Körper Kohlenhydrate nicht verstoffwechseln und greift zur Energiegewinnung auf die Gluconeogenese zurück. Diese Unterart von Diabetes wird unter anderem durch Übergewicht begünstigt. Aus diesem Grund stellen eine Ernährungsumstellung und eine Gewichtsabnahme erste Maßnahmen gegen die Krankheit dar.<sup>[26]</sup> Zudem können Medikamente verabreicht werden, die z.B. das umliegende Gewebe für Insulin sensibilisieren, die Insulinproduktion der  $\beta$ -Zellen anregen oder die Ausschüttung intrazellulär gebundenen Insulins bewirken.<sup>[27,29,30]</sup> Wie bereits in Kapitel 1 beschrieben, werden auch  $\alpha$ -Glucosidase-Hemmer als Medikamente eingesetzt. Diese zielen jedoch nicht auf eine Senkung des Blutzuckerspiegels ab, sondern wirken bereits einen Schritt zuvor, indem die Kohlenhydrate langsam in ihre Monomere gespalten werden und der Anstieg des Blutzuckerspiegels verlangsamt wird.<sup>[17]</sup>

Da Antidiabetika oftmals teuer sind und sich erkrankte Menschen, insbesondere in den Schwellen- und Entwicklungsländern, diese nicht immer leisten können, greifen sie auf pflanzliche Wirkstoffe zurück.<sup>[31]</sup> Um die potenzielle hypoglykämische Wirkung von „Matarique“ nachzuweisen, führten *Román-Ramos et al.* 1991 Untersuchungen mit den pflanzlichen Bestandteilen von *Psacalium peltatum* durch.<sup>[31]</sup> Dabei betrachteten sie die Auswirkungen eines wässrigen Aufgusses der Stängel und

Wurzeln besagter Pflanze auf den Blutzuckerspiegel von männlichen Kaninchen. Nach oraler Gabe des pflanzlichen Extraktes wurde den Tieren zu Beginn der Untersuchungen und nach einer Stunde eine Glucose-Lösung verabreicht und die Zucker-Konzentration im Blut stündlich überprüft. Dabei zeigte der *Psacalium peltatum*-Sud eine hypoglykämische Wirkung, die die von Tolbutamid (**D**), einem Antidiabetikum, überstieg.<sup>[31]</sup>

2005 konnten *Contreras et al.* eine Deco-5,6-diulose aus *Psacalium peltatum* extrahieren, die sie als „Petalosa“ bezeichneten (vgl. Abbildung 2). Dabei konnten sie **C** als symmetrische Verbindung charakterisieren und mithilfe von Derivatisierungsmethoden zeigen, dass Petalosa in ihrer anellierten Form vorliegt. Da **C** bisher nicht als Einkristall erhalten werden konnte, konnten keine Aussagen zur Stereochemie getroffen werden.<sup>[18,21]</sup>

Um herauszufinden, ob Petalosa die bzw. eine hypoglykämische Komponente von *Psacalium peltatum* ist und um die genauere Wirkungsweise von **C** zu identifizieren, wurden Untersuchungen an Mäusen mit Alloxan-induziertem Diabetes durchgeführt.<sup>[18,21]</sup> Bei Alloxan (**E**) handelt es sich um ein Uracil-Derivat, das in den  $\beta$ -Zellen der Bauchspeicheldrüse akkumuliert wird und reaktive Sauerstoffspezies (ROS) bildet, die zur Zerstörung der  $\beta$ -Zellen führen (vgl. Abbildung 4).<sup>[32]</sup>

Bei den Untersuchungen wurde zwischen schwach-induziertem Diabetes, bei dem weiterhin in geringeren Mengen Insulin produziert wurde, und starkem Alloxan-induziertem Diabetes, bei dem höchstens eine marginale Insulinproduktion stattfand, unterschieden. Das Petalosa-Extrakt konnte bei Mäusen mit schwach-induziertem Diabetes eine deutliche Reduktion des Blutzuckerspiegels erwirken. Lag jedoch ein stark Alloxan-induzierter Diabetes vor, so hatte **C** kaum einen Effekt.<sup>[18]</sup>

Dies deutet darauf hin, dass für die Wirkung der Petalosa (**C**) die Insulinproduktion weiterhin intakt sein muss. Damit wirkt sie nicht als  $\alpha$ -Glucosidase-Hemmer, sondern hat eher eine analoge Wirkungsweise zu Tolbutamid (**D**), bei dem intrazellulär gebundenes Insulin freigesetzt wird (vgl. Abbildung 4).<sup>[18,30]</sup> Alternativ ist auch eine Steigerung der Sensitivität des umliegenden Gewebes gegenüber Insulin denkbar, was ebenfalls eine Senkung des Blutzuckerspiegels nach sich zieht.<sup>[17,27]</sup>

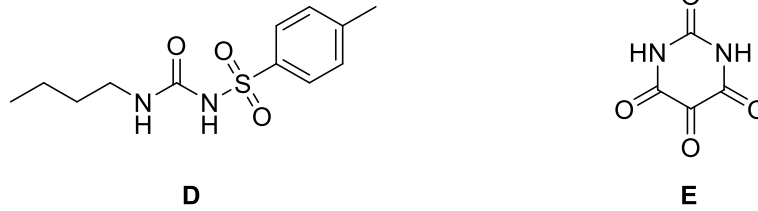


Abbildung 4: Der Wirkstoff Tolbutamid (**E**), durch den intrazellulär gebundenes Insulin freigesetzt wird, sowie das Uracil-Derivat Alloxan (**D**), welches eingesetzt wird, um Diabetes in Versuchstieren zu induzieren.

Mithilfe dieser beiden beschriebenen Studien konnte gezeigt werden, dass *Psacalium peltatum* eine hypoglykämische Wirkung besitzt und diese (unter anderem) auf die Deco-5,6-diulose Peltalosa (**C**) zurückzuführen ist. Damit sind **C** und Derivate davon als potenzielle Wirkstoffe gegen *Diabetes mellitus Typ 2* von Interesse.

## 2.2 Weitere Diulosen

In der Literatur finden sich weitere Beispiele für natürlich vorkommende Diulosen.<sup>[33,34]</sup> So entstehen beispielsweise 1-Desoxyglucodiulose (**F**) und 1-Desoxythreoson (**G**) bei der Zubereitung von Speisen (vgl. Abbildung 5).<sup>[33]</sup> Finden die Reaktionen unter Ausschluss von Aminosäuren statt, so handelt es sich um Karamellisierung, ansonsten ist von der *Maillard*-Reaktion die Rede.<sup>[33]</sup> Bei beiden Reaktionswegen findet eine Bräunung der verarbeiteten Lebensmittel statt und es werden Produkte gebildet, die für das Aroma verantwortlich sind.<sup>[33]</sup>

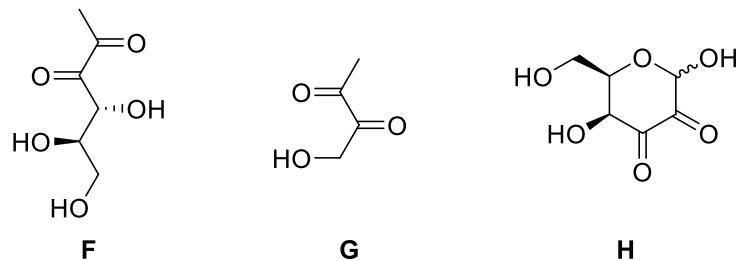


Abbildung 5: Die beiden Diulosen **F** und **G** entstehen bei der Karamellisierung von Speisen. Die Diulose **H** wird durch eine enzymatische Oxidation aus D-Galactose erhalten.

2003 entdeckten *Volc et al.*, dass die Pilze *Trametes versicolor* und *Oudemansiella mucida* Pyranose-Oxidase (P2O) besitzen, die D-Galactose enzymatisch an C-2 und C-3 oxidieren und so in D-erythro-Hexo-2,3-diulose (**H**) umwandeln (vgl. Abbildung 5).<sup>[34]</sup>

Außerdem findet sich eine Reihe synthetisch hergestellter Diulosen in der Literatur.<sup>[35]</sup> Ein Beispiel für solch eine Diulose ist die (6*R*,7*R*)-D-*gluco*-L-*gulo*-Dodeco-6,7-diulose (**I**), die von *Mochizuki* und *Shiozaki* dargestellt wurde. Für die Synthese des C12-Körpers verknüpften sie zwei Hexosen, indem sie das Stannylglucal **J** mit dem Lacton **K** umsetzten (vgl. Abbildung 6). Die anschließende Dihydroxylierung mit Osmium(VIII)oxid und Entschützung der Benzyl-Schutzgruppen lieferte die symmetrische Dodeco-6,7-diulose **I**.<sup>[35]</sup>

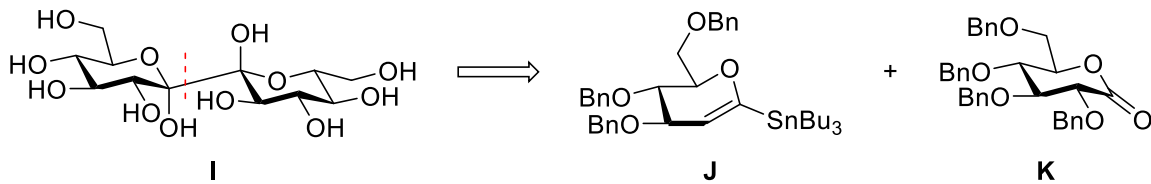


Abbildung 6: Die Dodeco-6,7-diulose **I** nach *Mochizuki* und *Shiozaki* synthetisiert aus dem Stannylglucal **J** und dem Gluconolacton **K**.

2020 zeigte *Bayer* eine alternative Syntheseroute zu **I** auf.<sup>[24,36]</sup> Dabei bildete eine *Ramberg-Bäcklund-Umlagerung* den Schlüsselschritt, in dem die beiden anomeren Zentren zum *exo*-Glucal **L** verknüpft wurden. Ausgangspunkt seiner Synthese war das zu diesem Zeitpunkt bekannte *gluco,gluco*-konfigurierte Thiodisaccharid **M**, welches ebenfalls aus zwei Glucose-Derivaten dargestellt wurde und welches vor der Umlagerung zum Sulfon oxidiert werden musste (vgl. Abbildung 7).<sup>[24,36]</sup>

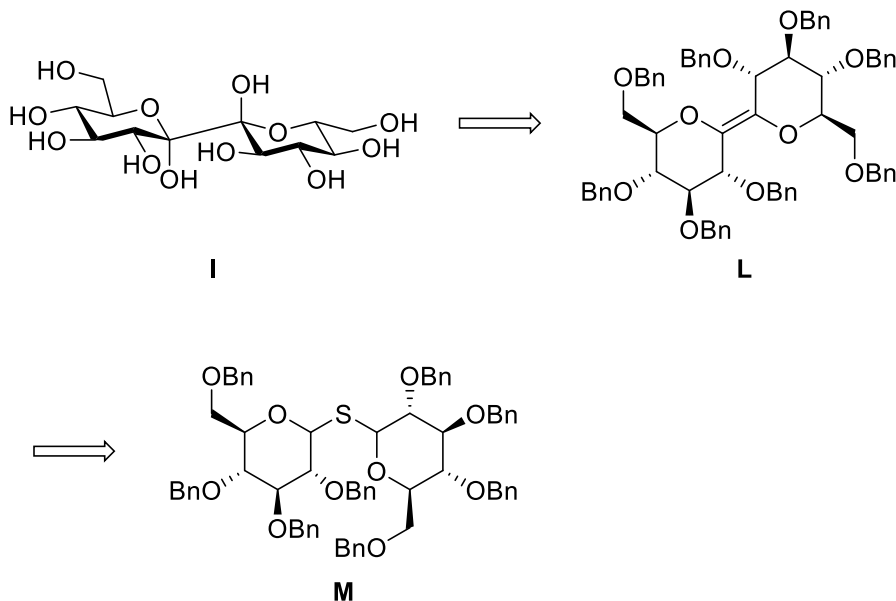


Abbildung 7: Synthese der Dodeco-6,7-diulose **I** nach *Bayer* mit einer *Ramberg-Bäcklund-Umlagerung* als Schlüsselschritt.

Vorteil dieser Synthese gegenüber der vorherigen nach *Mochizuki* und *Shiozaki* ist, dass die Dihydroxylierung lediglich Einfluss auf die Konfiguration der anomeren Hydroxygruppen hat, während die Konfiguration der beiden Kohlenhydrateinheiten

bereits festgelegt ist.<sup>[24]</sup>

Anstelle zwei anomere Zentren miteinander zu verknüpfen, wählten *Kuszmann et al.* eine andere Herangehensweise. Zur Darstellung einer Hexo-3,4-diulose **N** setzten sie terminal Isopropyliden-geschütztes Mannitol **O** in einer *Albright-Goldman*-Oxidation um, sodass die entsprechend geschützte 3,4-Diulose erhalten wurde (vgl. Abbildung 8). Dabei erfolgte der Ringschluss von **N** nach der Entschützung nicht wie bei den vorherig beschriebenen Diulosen zum C1-C1'-verbrückten Disaccharid sondern zu einer anellierten Form (**N<sup>b</sup>**) als Diastereomeregemisch ( $\alpha,\alpha$ - oder  $\beta,\beta$ -Konfiguration).<sup>[37]</sup>

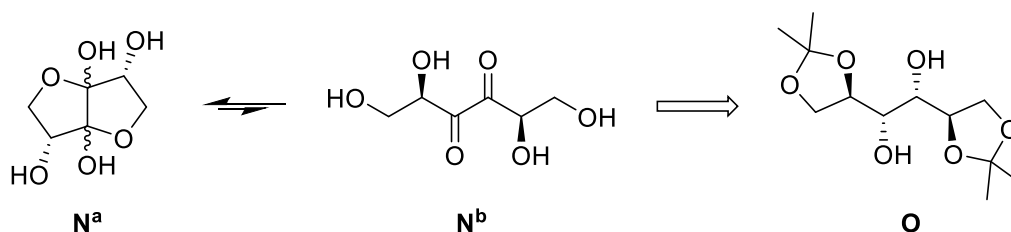


Abbildung 8: Synthese der Di-D-*threo*-hexo-3,4-diulofuranose **N** nach *Kuszmann et al.*

Einen Beitrag zur Strukturaufklärung der Peltalosa (**C**) leistete *Menzel* 2014, indem er ein Homologes **P** zur Hexo-3,4-diulose **N** (vgl. Abbildung 9) synthetisierte.<sup>[22,23]</sup> Um analog zu *Kuszmann et al.* verfahren zu können, musste *Menzel* zunächst einen offenkettigen C10-Körper mit vicinalen Hydroxygruppen an C-5 und C-6 synthetisieren.<sup>[22,23]</sup> Hierfür ging er von zwei D-Arabinose-Derivaten aus, die er in einer Olefinmetathese zum Dec-5-enitol **R** verknüpfte und anschließend mit Osmium(VIII)oxid zum gewünschten Diol **Q** umsetzte. Eine *Albright-Goldman*-Oxidation lieferte auch hier die gewünschte *arabino,arabino*-konfigurierte Deco-5,6-diulose **P**, die sich als Diastereomer der Peltalosa **C** identifizierte.<sup>[22,23]</sup>

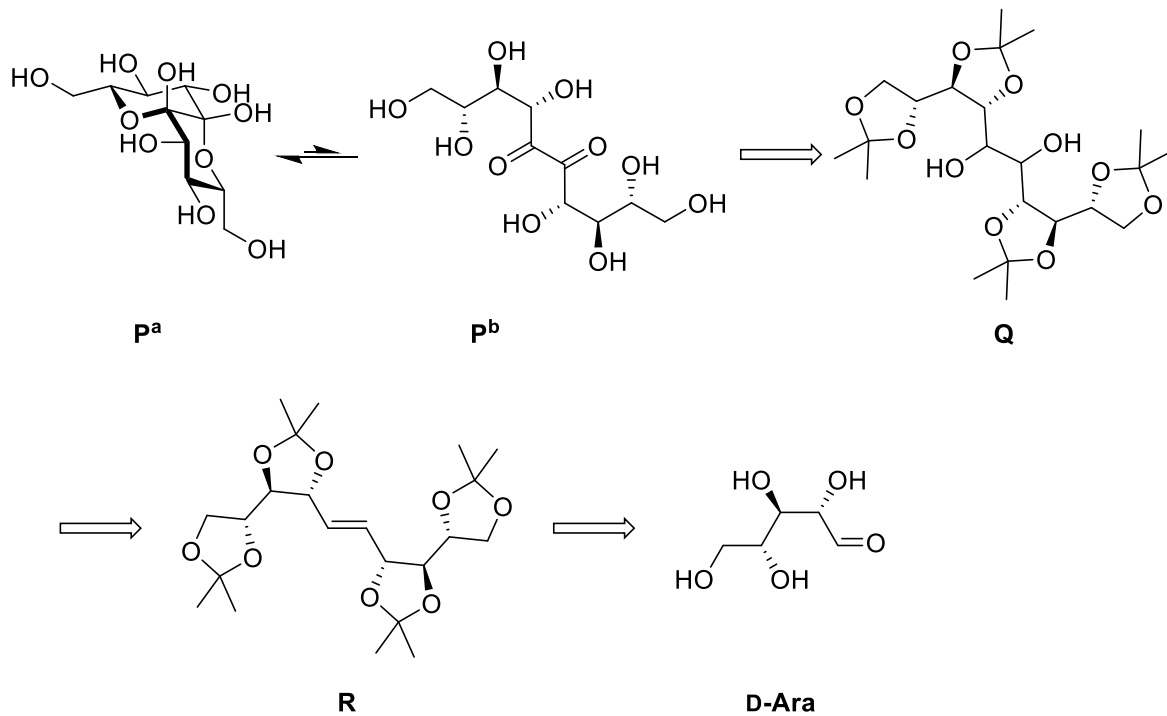


Abbildung 9: Retrosynthese der *arabino,arabino*-konfigurierten Deco-5,6-diulose **P**.

Anhand der oben gezeigten Beispiele wird deutlich, dass langkettige Diulosen über verschiedene Verknüpfungsmöglichkeiten dargestellt werden können. Bei genauerer Betrachtung kann jedoch festgestellt werden, dass die Verknüpfung entweder ausgehend vom Monosaccharid in Halbacetalform oder über die offenkettige Form erfolgt, wobei beide Möglichkeiten ihre Vorteile aber auch ihre Herausforderungen nach sich ziehen.

Werden zwei offenkettige Monomere verknüpft, müssen die vicinalen Hydroxygruppen oxidiert werden, was mitunter eine Herausforderung darstellt.<sup>[23]</sup> Die Oxidationsreaktion entfällt bei der Verknüpfung zweier Monosaccharide in ihrer Halbacetalform, jedoch müssen passende Monosaccharid-Derivate zur Verknüpfung synthetisiert und das Disaccharid gegebenenfalls dihydroxyliert werden, was sich in der Vergangenheit als nicht trivial erwiesen hat.<sup>[24,38]</sup>

### 3 Ergebnisse und Diskussion

Wie in Kapitel 2 aufgezeigt, konnten in den letzten Jahren diverse Diulosen über verschiedene Syntheserouten dargestellt werden. Als Gemeinsamkeit aller Synthesen langkettiger Diulosen lag die Verknüpfung zweier anomerer Zentren von Monosaccharid-Bausteinen zugrunde.<sup>[22–24,35,36]</sup>

Anknüpfend an die Arbeiten von *Menzel* und *Bayer* wurden in dieser Arbeit zwei Syntheserouten zur Darstellung einer symmetrischen Deco-5,6-diulose ausgehend von D-Ribose und D-Xylose untersucht (vgl. Abbildung 10).<sup>[22–24,36]</sup> Dabei bildete auch hier die Verknüpfung zweier anomerer Zentren den Schlüsselschritt.

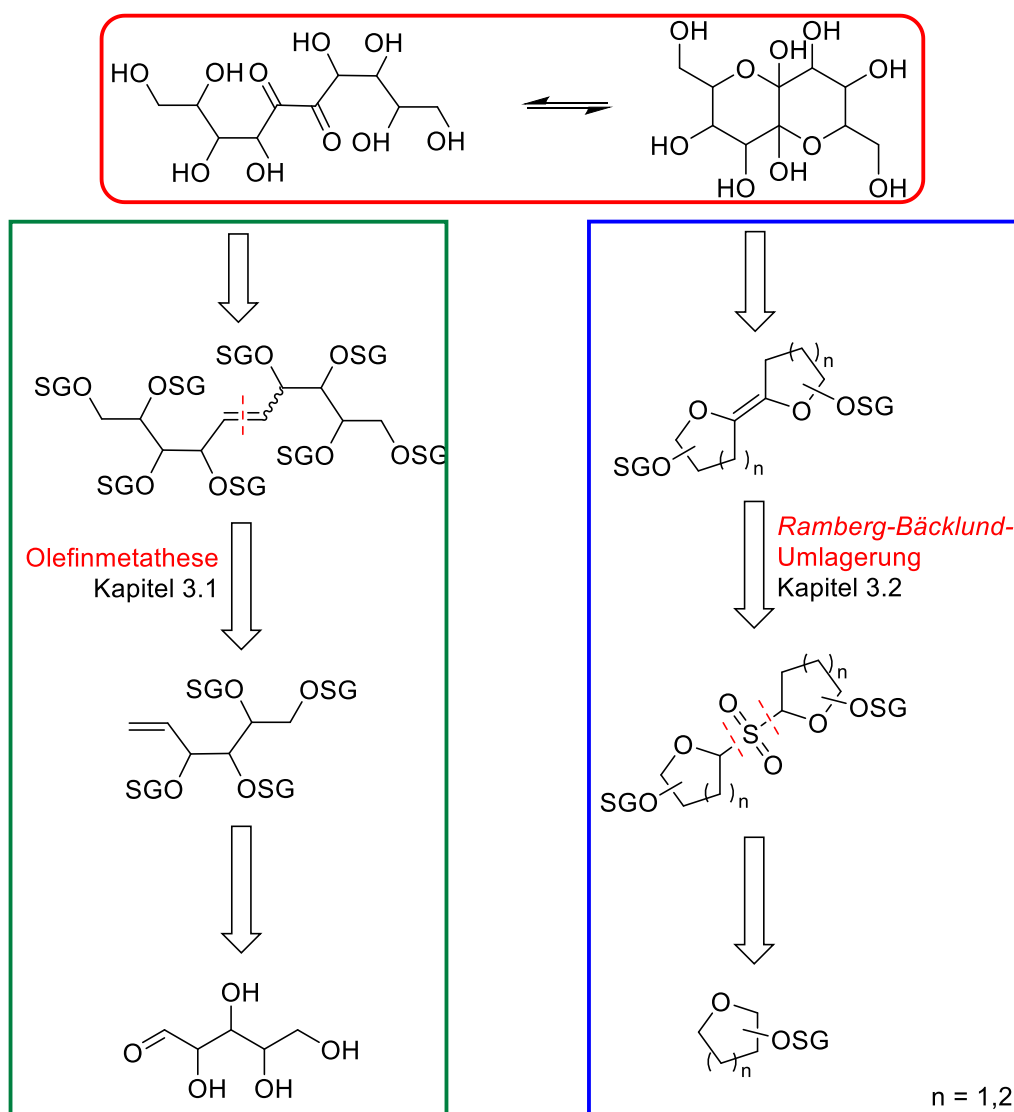


Abbildung 10: Darstellung einer Diulose aus einem Dec-5-enitol, welches *via* Olefinmetathese nach *Menzel et al.*<sup>[23]</sup> oder *via* *Ramberg-Bäcklund-Umlagerung* analog zu *Bayer et al.*<sup>[24]</sup> erhalten wurde.

In Kapitel 3.1 wird auf die von *Menzel et al.* etablierte Synthese *via* Olefinmetathese eingegangen.<sup>[22,23]</sup> Dabei wurde die Schutzgruppen-Strategie angepasst, um weiterführende Ergebnisse zu erhalten.

Kapitel 3.2 beschreibt die C-C-Verknüpfung zweier Saccharide über eine *Ramberg-Bäcklund*-Umlagerung (RBU), welche von *Bayer et al.* verwendet wurde, um Dodeco-6,7-diulosen herzustellen.<sup>[24,36]</sup> Dabei sollte die von ihm etablierte Syntheseroute ausgehend von Hexosen auf Pentosen übertragen werden, um ein Peltalosa-Derivat darzustellen.

Bei beiden Synthesestrategien wird zunächst ein Dec-5-enitol erhalten, welches dann funktionalisiert werden muss, um die gewünschte Diulose zu synthetisieren (vgl. Abbildung 10).

### 3.1 Synthese *via* Olefinmetathese

#### 3.1.1 Synthesestrategie

2014 konnte *Menzel* zwei Diulosen ausgehend von D- und L-Arabinose synthetisieren.<sup>[22]</sup>

Nach Maskierung der Carbonylgruppe des offenkettigen Saccharids als Dithioacetal, der Einführung geeigneter Schutzgruppen und der Entschützung zum Aldehyd folgte die Synthese des Hex-1-enitols *via* Wittig-Reaktion (vgl. Abbildung 11).<sup>[22,23]</sup>

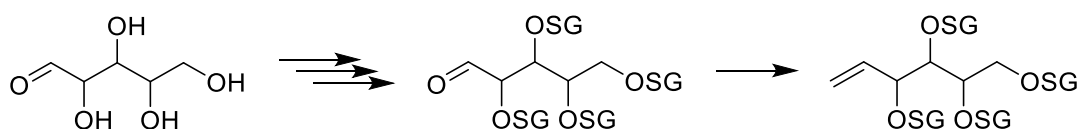


Abbildung 11: Darstellung eines Hex-1-enitols über eine Schützungs-Entschützungs-Sequenz.

Ausgehend vom Hex-1-enitol konnte in einer Olefinmetathese eine Kettenverlängerung zum C10-Körper durchgeführt werden.

Als Olefinmetathese werden Reaktionen bezeichnet, bei denen formal Alkyldengruppen zweier Olefine ausgetauscht werden und so neue Olefine ergeben (vgl. Abbildung 12).<sup>[39]</sup>



Abbildung 12: Formaler Austausch der Alkyldengruppen zweier Olefine bei der Olefinmetathese.

Erstmalig wurde eine Olefinmetathese 1964 von *Banks* und *Bailey* unter der Bezeichnung Olefin-Disproportionierung beschrieben.<sup>[40]</sup> Sie beobachteten, dass Propen in Anwesenheit von Molybdän- und Wolframverbindungen zu Ethylen und *n*-Buten „disproportioniert“.<sup>[40]</sup>

*Hérisson* und *Chauvin* beschrieben 1971 den bis heute gültigen Mechanismus der Olefinmetathese (vgl. Abbildung 13). Dabei wird mithilfe eines Metallkatalysators eine

Metallacyclobutan-Zwischenstufe durchlaufen, die zu einem neuen Olefin weiterreagiert.<sup>[41]</sup>

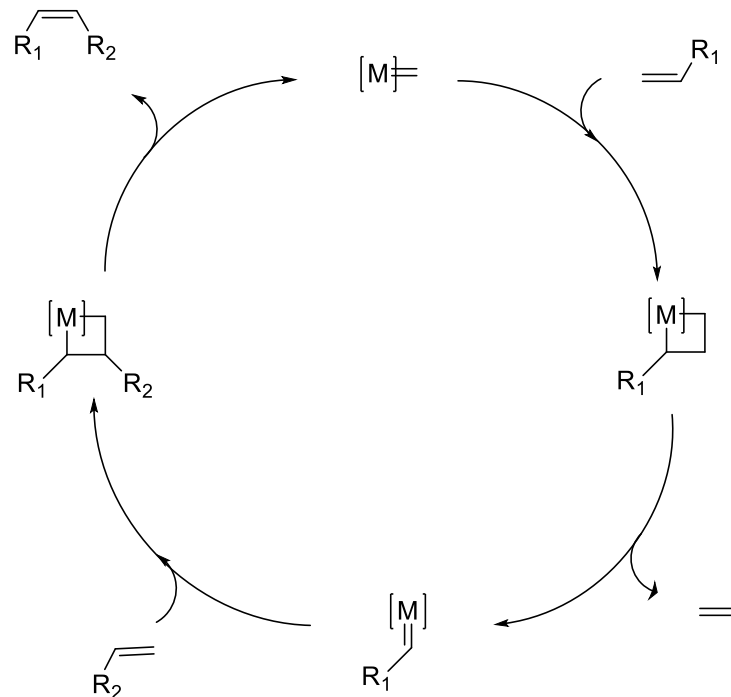


Abbildung 13: Der von *Hérisson* und *Chauvin* beschriebene Mechanismus der Olefinmetathese.<sup>[41]</sup>

Wie bereits *Banks* und *Bailey* festgestellt haben, eignen sich Molybdän- und Wolframorganyle als Katalysatoren für die Olefinmetathese.<sup>[40]</sup> 1990 stellte *Schrock* verschiedene definierte Dialkoxy-Imido-Metallcarbene auf Molybdän- und Wolframbasis vor, die bis heute Einsatz in der Metathese-Reaktion finden (vgl. Abbildung 14).<sup>[42]</sup>

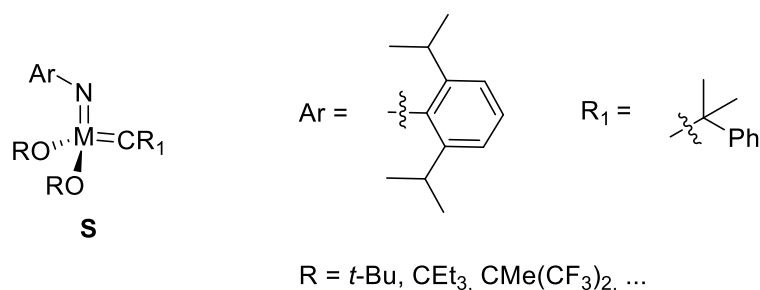


Abbildung 14: Strukturmotiv der Schrock-Katalysatoren **S**.

Diese sogenannten Schrock-Katalysatoren sind reaktiv, weisen gleichzeitig aber eine geringe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen auf.<sup>[39]</sup>

Um auch funktionalisierte Olefine in einer Metathese umsetzen zu können, stellten *Grubbs et al.* 1992 einen Ruthenium-basierten Katalysator vor, der sowohl Carbonylgruppen im Olefin tolerierte als auch Luft- und Wasser-unempfindlicher war als Schrock-Katalysatoren.<sup>[43]</sup> Über die Jahre wurden verschiedene Modifikationen vorgenommen, um die Katalysatoren luftstabiler und gleichzeitig reaktiver in der Olefinmetathese zu gestalten.<sup>[39]</sup> In Abbildung 15 sind verschiedene Vertreter der Grubbs-Katalysatoren dargestellt.<sup>[39]</sup>

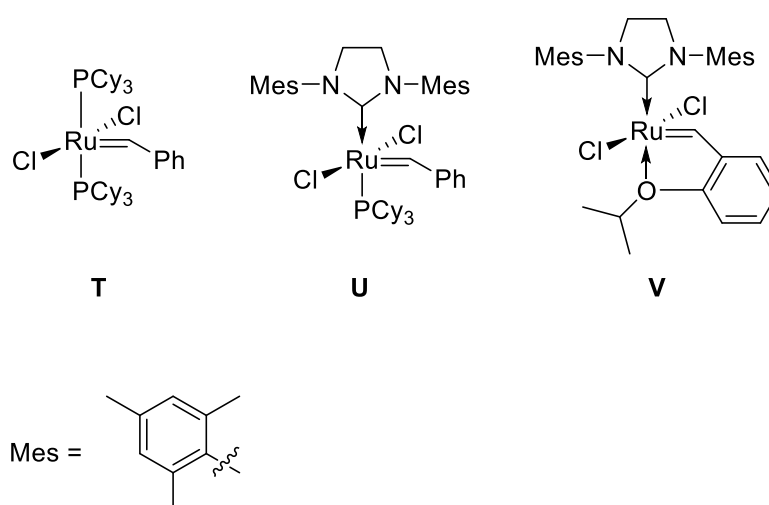


Abbildung 15: Beispiele für Grubbs-Katalysatoren: Grubbs-Katalysator 1. Generation **T**, Grubbs-Katalysator 2. Generation **U** und Grubbs-Hoveyda-Katalysator 2. Generation **V**.

Die Olefinmetathese stellt einen grundlegenden Reaktionstyp in der modernen organischen Chemie dar, der sowohl bei der Synthese komplexer Naturstoffe als Ringöffnungs- (ROM = ring opening metathesis) oder Ringschlussmetathese (RCM = ring closing metathesis), der Kreuzmetathese (CM = cross metathesis) als auch bei der Darstellung von Polymeren (ROMP = ring opening metathesis polymerisation) zum Einsatz kommt.<sup>[44]</sup> Die Wichtigkeit dieses Reaktionstyps für die moderne Chemie wurde 2005 verdeutlicht, als *Schrock*, *Grubbs* und *Chauvin* den Nobelpreis für „die Entwicklung der Metathese-Methode in der organischen Synthese“ erhielten.<sup>[45]</sup>

Wurde nach *Menzel* nach der Olefinmetathese der gewünschte C10-Körper

erhalten, so wurde dieser in einer *Upjohn*-Dihydroxylierung zum Diol umgesetzt,<sup>[46]</sup> welches dann mithilfe einer Variante der *Swern*-Oxidation, bei der DMSO mit TFAA aktiviert wurde,<sup>[22,23,47]</sup> zur Diulose oxidiert wurde (vgl. Abbildung 16). Anschließendes Entfernen der Schutzgruppen lieferte die gewünschten OH-freien Pentalosa-Derivate **P** und **W** ausgehend von D- und L-Arabinose (vgl. Abbildung 17).<sup>[22,23]</sup>

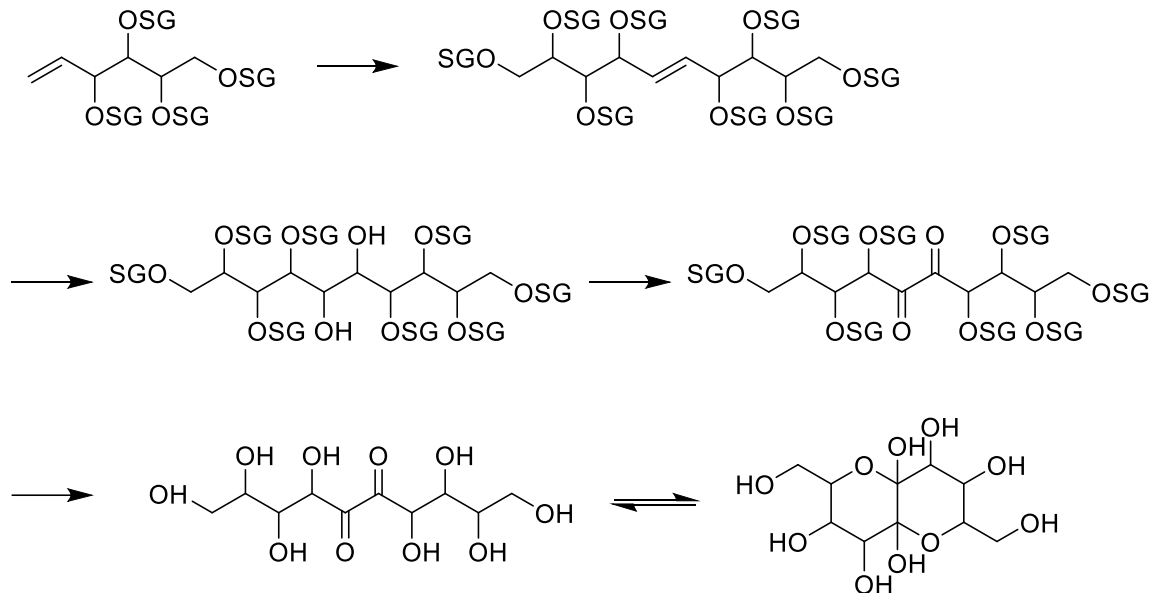


Abbildung 16: Synthese einer Diulose nach Menzel ausgehend vom erhaltenen Hex-1-enitol.

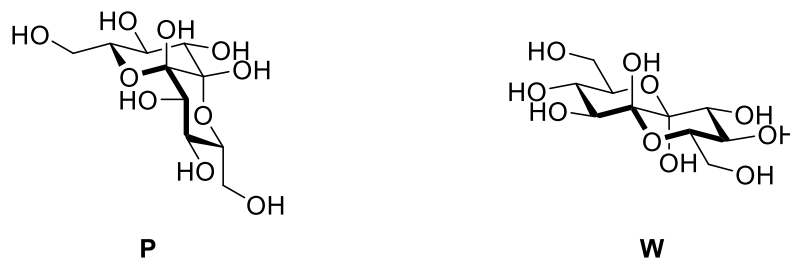


Abbildung 17: Diulose **P** ausgehend von zwei D-Arabinose-Einheiten und Diulose **W** ausgehend von D- und L-Arabinose.

### 3.1.2 Untersuchungen zur Darstellung einer Acetonid-geschützten D-Ribose-basierten Diulose

2015 konnte *Menzel* das 1,2:3,4:7,8:9,10-Tetra-O-isopropyliden-5,6-didesoxy-D-ribo-L-ribo-dec-5-enitol (**X**) synthetisieren, dessen Darstellung in der dieser Arbeit vorhergehenden Masterarbeit 2019 optimiert wurde (vgl. Abbildung 18).<sup>[23,38]</sup>

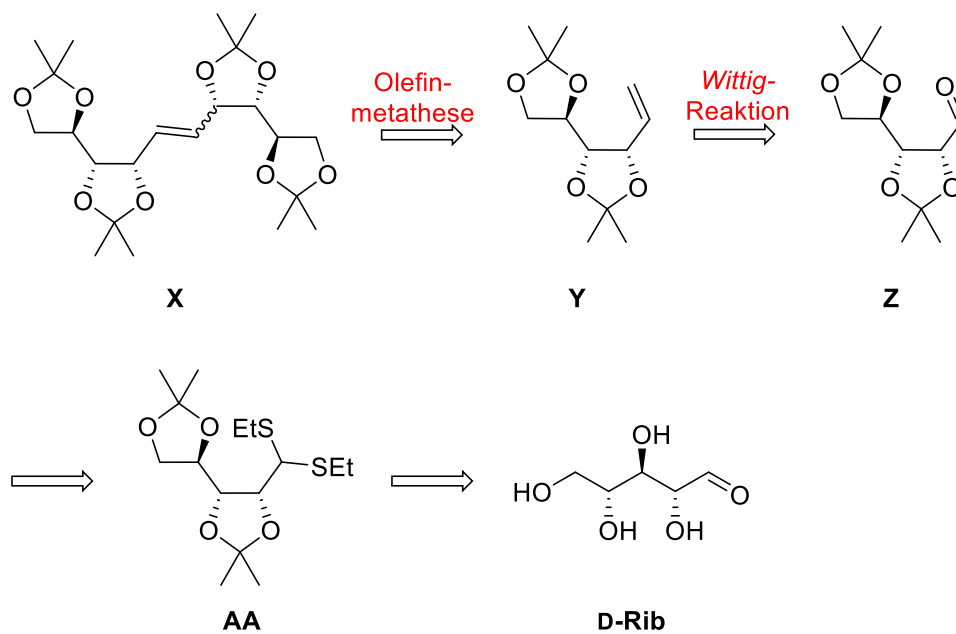


Abbildung 18: Retrosynthese des Dec-5-enitols **X**.

Zur Darstellung des Diols **1** wurde **X** in einer *Upjohn*-Dihydroxylierung mit Osmium(VIII)oxid bei verschiedenen Bedingungen umgesetzt (vgl. Abbildung 19 und Tabelle 1).

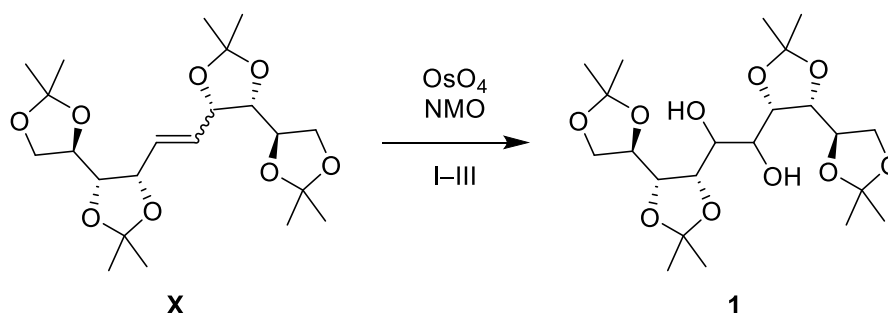


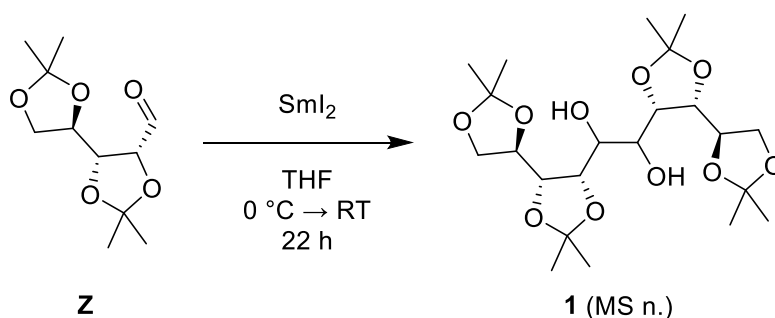
Abbildung 19: Upjohn-Dihydroxylierung des Dec-5-enitols **X**.

Tabelle 1: Bedingungen für die Dihydroxylierung von **X**.

Eintrag	Lösemittel	Temp. [°C]	Reaktionsdauer [d]	Ausbeute von <b>1</b>	Literatur
I	THF/Wasser/ <i>t</i> -BuOH (5:1:1)	RT → 40	7	32 %	[46]
II	Aceton/Wasser (5:1)	40	4	46 %	[24]
III	Aceton/Wasser (5:1)	RT → 40	14	58 %	[24]

Dabei konnten maximale Ausbeuten von 58 % von **1** in einem Aceton-Wasser-Gemisch bei einem Temperaturgradienten von RT bis 40 °C über 14 Tage erzielt werden (Tabelle 1, Eintrag III).

Als Alternative zur Darstellung von **1** wurde eine Modifikation einer *Pinacol*-Kupplung getestet. Dazu wurde der Aldehyd **X** mit Samarium(II)iodid in THF umgesetzt (vgl. Abbildung 20).<sup>[48]</sup> Das gewünschte Diol **1** konnte zwar massenspektrometrisch nachgewiesen werden, jedoch kam es hauptsächlich zu einer Zersetzung des Edukts.

Abbildung 20: Versuch einer radikalischen Dimerisierung des Aldehyds **X**.

*Menzel* führte 2015 die ersten Oxidationsversuche des Diols **1** zur Diulose **2** durch, die jedoch nicht erfolgreich verliefen (vgl. Tabelle 2, Einträge I–III). Aus diesem Grund wurden im Zuge dieser Arbeit weitere Oxidationsversuche unternommen (vgl. Abbildung 21 und Tabelle 2, Einträge IV–VIII).

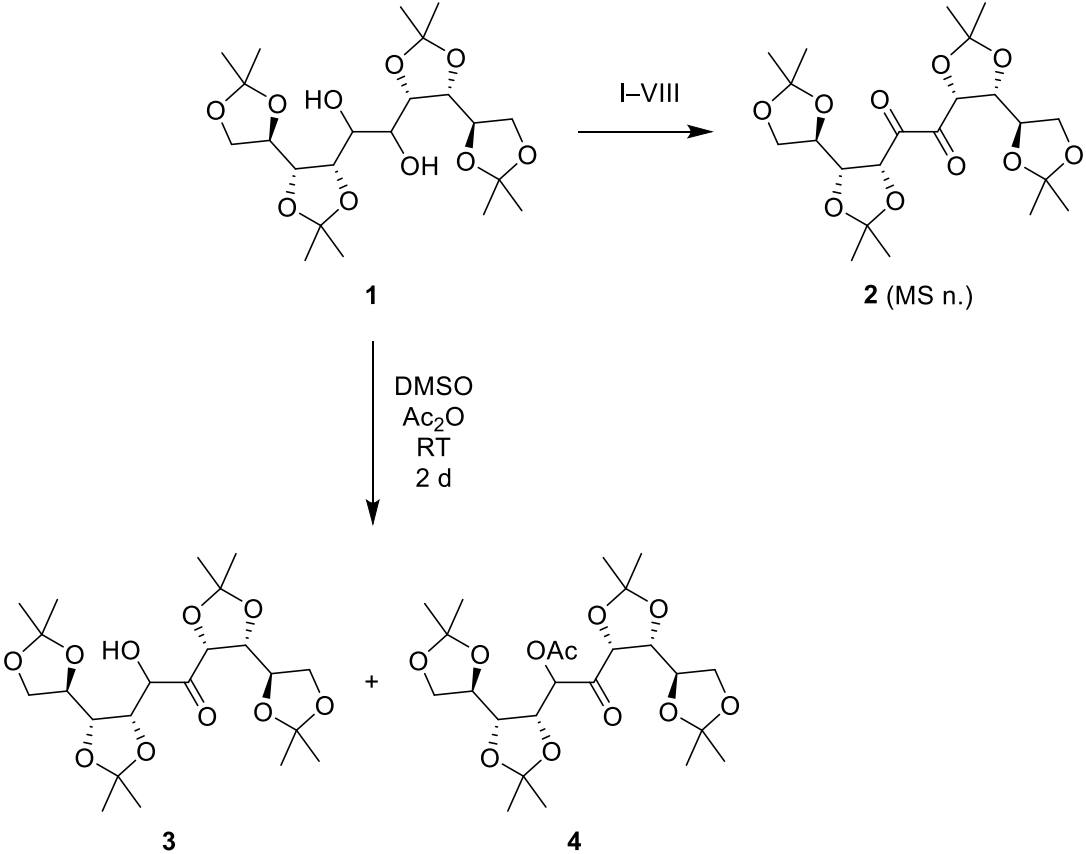


Abbildung 21: Oxidationsversuche von **1** zur Diulose **2**.

Tabelle 2: Bedingungen für Oxidation zur Diulose **2**.

Eintrag	Bedingungen	Temp. [°C]	Reaktionsdauer [h]	Ausbeute von <b>2</b>	Literatur
I	DMSO/TFAA/ DIPEA/DCM	-70	4	Zersetzung	[23]
II	DMSO/TFAA/ NEt <sub>3</sub> /DCM	-70	4	Zersetzung	[23]
III	IBX/DMSO	RT	12	Edukt reisoliert	[23]
IV	DMP/DCM	RT → 40	14 d	Edukt reisoliert	[49,50]
V	DMP/Toluol	70	9 d	MS n.	[49,50]
VI	MeReO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / MeCN	90	24	Zersetzung	[51]
VII	DMSO/Ac <sub>2</sub> O	RT	48	MS n. und Nebenprodukte	[52]
VIII	DMSO/Ac <sub>2</sub> O	100 → 70	24	Zersetzung	[52]

MS n. = massenspektrometrisch nachgewiesen

Die Oxidation mit *Dess-Martin*-Periodinan in DCM lieferte keinen Umsatz (vgl. Tabelle 2, Eintrag IV), während bei höheren Temperaturen in Toluol die gewünschte Diulose **2** massenspektrometrisch nachgewiesen wurde (vgl. Eintrag V). Es gelang jedoch nicht **2** in signifikanten Ausbeuten zu isolieren, sodass andere Oxidationsreaktionen herangezogen wurden.

Bei der Oxidation mit Methyltrioxorhenium und Wasserstoffperoxid wurde lediglich die Zersetzung des Edukts beobachtet (vgl. Eintrag VI).

In einer *Albright-Goldman*-Oxidation mit DMSO und Essigsäureanhydrid<sup>[52]</sup> bei höheren Temperaturen konnte ebenfalls nur die Zersetzung des Edukts beobachtet werden (vgl. Eintrag VIII). Wurde die Reaktion jedoch bei Raumtemperatur über 48 h durchgeführt, so ließ sich die Entstehung der Diulose **2** massenspektrometrisch nachweisen (vgl. Eintrag VII). Zusätzlich wurde jedoch die unvollständige Oxidation zum Hydroxyketon **3** und dessen acetyliertem Derivat **4** beobachtet.

Laut Literatur ist die *Albright-Goldman*-Oxidation insbesondere für sterisch anspruchsvolle Substrate geeignet, bei denen andere Oxidationsreaktionen zu keinem

Umsatz führen.<sup>[53]</sup> Ist die sterische Hinderung jedoch nicht gegeben, so finden häufig Nebenreaktionen, unter anderem eine Acetylierung der Hydroxygruppe, statt.<sup>[53]</sup> Daraus lässt sich ableiten, dass das vorliegende Diol **1** nicht genug sterische Hinderung für eine *Albright-Goldman*-Oxidation aufweist und insofern modifiziert werden muss, dass sich ein größerer sterischer Anspruch ergibt.

Bei der Synthese des Isopropyliden-geschützten Dithioacetals **AA** wurde als Nebenprodukt ein 1,3-Dioxolan- und 1,3-Dioxepan-verbrücktes, Acetonid-geschütztes Isomer **AB** erhalten, welches eine rigidere Struktur als **AA** aufweist (vgl. Abbildung 22).<sup>[38,54]</sup>

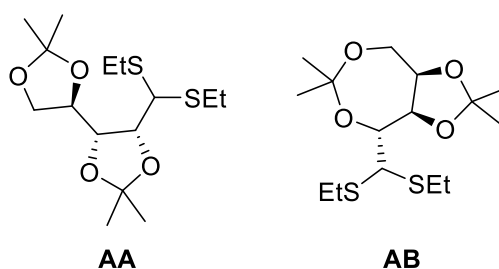


Abbildung 22: Über zwei 1,3-Dioxolane verbrücktes, Acetonid-geschütztes Dithioacetal **AA** und dessen rigidere Isomer **AB**.

Demaskierung des Dithioacetals von **AB** lieferte den Literatur-bekanntem Aldehyd **AC**,<sup>[54]</sup> der anschließend zu Hex-1-enitol **5** umgesetzt wurde (vgl. Abbildung 23 und Tabelle 3).

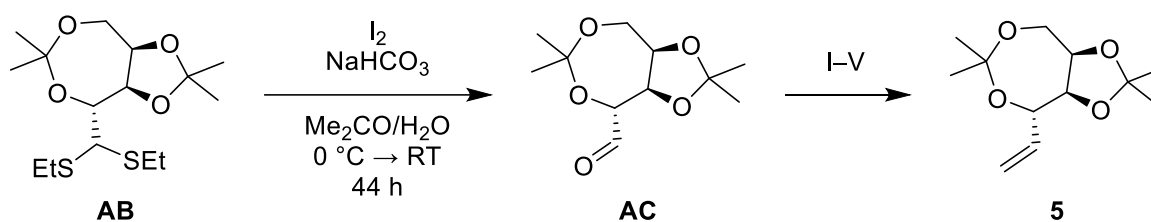


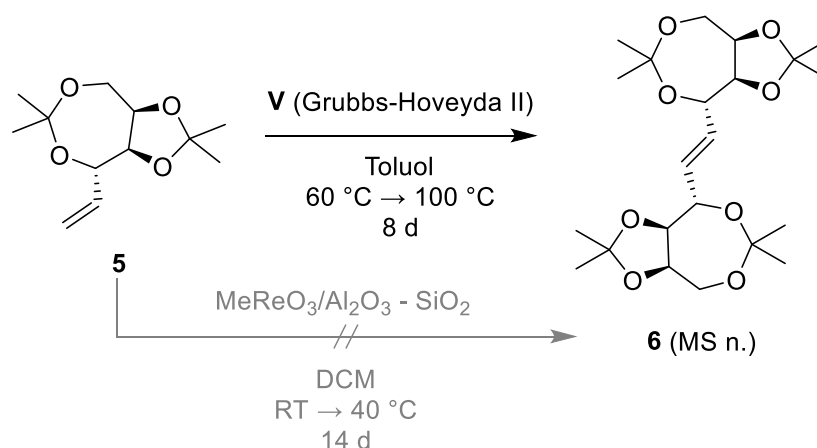
Abbildung 23: Darstellung des Hex-1-enitols **5**.

Tabelle 3: Bedingungen für die Methylierung von **AC**.

Eintrag	Bedingungen	Temp. [°C]	Reaktionsdauer [h]	Ausbeute von <b>5</b>	Literatur
I	MePPh <sub>3</sub> Br/K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / DMSO/H <sub>2</sub> O	100	24	10 %	[55]
II	<i>Petasis</i> -Reagenz/ Toluol	70	24	21 %	[56]
III	MePPh <sub>3</sub> Br/MeLi/ THF	-78 → RT	72	38 %	[57]
IV	MePPh <sub>3</sub> Br/K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / Dioxan	100	2	47 %	[58]
V	MePPh <sub>3</sub> Br/ <i>n</i> -BuLi/THF	-78 → RT	21.5	57 %	[57]

Umsatz des Aldehyds **AC** mit dem *Petasis*-Reagenz in Toluol bei 70 °C lieferte das gewünschte Hex-1-enitol **5** lediglich in 21 % Ausbeute (vgl. Tabelle 3, Eintrag II), weswegen als Alternativen verschiedene Bedingungen für eine *Wittig*-Reaktion mit Methyltriphenylphosphoniumbromid untersucht wurden (vgl. Einträge I, III, IV und V). Die besten Ergebnisse mit 57 % Ausbeute konnten mit *n*-Butyllithium als Base und THF als Lösemittel bei einem Temperaturgradienten von -78 °C bis Raumtemperatur über 21.5 h erzielt werden (vgl. Eintrag V).

Das dargestellte Hex-1-enitol **5** sollte anschließend in einer Olefinmetathese zum Dec-5-enitol **6** umgesetzt werden (vgl. Abbildung 24).

Abbildung 24: Versuche zur Olefinmetathese des Hex-1-enitols **5**.

Nach der Olefinmetathese mit dem Grubbs-Hoveyda-Katalysator 2. Generation (**V**) über 8 d bei Wärmezufuhr in Toluol konnte das Dec-5-enitol **6** lediglich massenspektrometrisch nachgewiesen, jedoch nicht isoliert werden. Als alternativer heterogener Katalysator wurde Methyltrioxorhenium auf einem Aluminiumoxid-Kieselgel-Gemisch verwendet.<sup>[59]</sup> Dabei konnte auch nach 14 d unter Wärmezufuhr nur das Edukt **5** reisoliert werden, weswegen davon ausgegangen werden muss, dass das Isopropyliden-geschützte 1,3-Dioxolan- und 1,3-Dioxepan-verbrückte System zu rigide für eine Olefinmetathese ist und deswegen andere Schutzgruppen verwendet werden müssen, welche sterisch anspruchsvoller sind als die verwendeten Acetonide, jedoch ein weniger starres System als das Hex-1-enitol **5** darstellen.

### 3.1.3 Untersuchungen zur Darstellung von Cyclohexyliden-geschützter D-Ribose

Um das Saccharid weiterhin mit basenstabilen Acetal-Schutzgruppen zu schützen, die aber gleichzeitig einen höheren sterischen Anspruch als Acetonide aufweisen, sollten Cyclohexyliden-Schutzgruppen eingeführt werden.

Dazu wurde das Literatur-bekanntes Diethyldithioacetal **AD**<sup>[60]</sup> mit 1,1-Dimethoxycyclohexan und katalytischer Menge *para*-Toluolsulfonsäure in DMF umgesetzt und es konnte das einfach Cyclohexyliden-geschützte Dithioacetal **7** in 87 % Ausbeute erhalten werden. Die Entstehung des zweifach geschützten Saccharids **8** wurde nicht beobachtet (vgl. Abbildung 25).

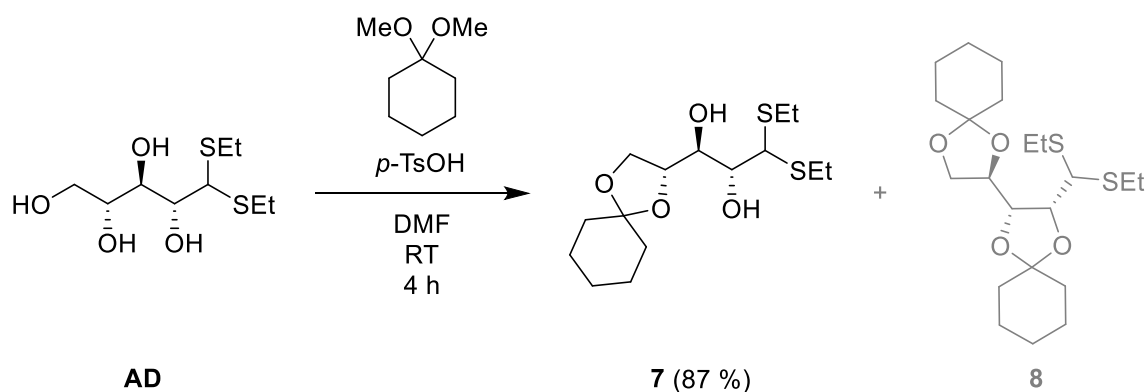


Abbildung 25: Cyclohexyliden-Schätzung des Diethyldithioacetals **AD**.

Eine alternative Schätzung mit Cyclohexanon und Kupfer(II)sulfat<sup>[61]</sup> führte nicht zur gewünschten Produktbildung, sondern es konnte nur das Edukt **AD** reisoliert werden.

Ausgehend vom einfach geschützten Dithioacetal **7** wurde eine Demaskierung mit Iod oder NBS vorgenommen (vgl. Abbildung 26 und Tabelle 4).

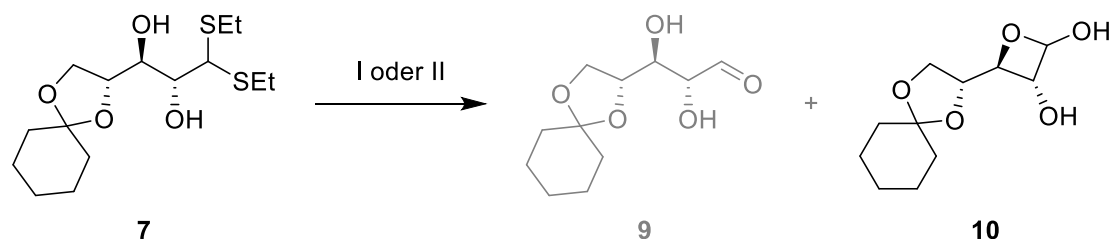


Abbildung 26: Entschätzung der Dithioacetale von **7**.

Tabelle 4: Bedingungen für die Demaskierung von **7**.

Eintrag	Bedingungen	Temp. [°C]	Reaktionsdauer [h]	Ausbeute von <b>9/10</b>	Literatur
I	I <sub>2</sub> /NaHCO <sub>3</sub> /Me <sub>2</sub> CO/ H <sub>2</sub> O	0 → RT	23.5	0 %/0 %	[62]
II	NBS/Me <sub>2</sub> CO/H <sub>2</sub> O	-5	3	0 %/70 %	[63]

Die Bildung des Aldehyds **9** konnte unter beiden verwendeten Bedingungen nicht beobachtet werden. Die Reaktion mit Iod führte zur Zersetzung des Eduktes (Tabelle 4, Eintrag I).

Aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Demaskierung mit NBS wird ersichtlich, dass das aldehydische Protonensignal *CHO* bei ca. 10 ppm fehlt (vgl. Abbildung 27).<sup>[64]</sup> Bei Raumtemperatur ließen sich im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum keine definierten Signale zuordnen, weswegen ein Spektrum bei -40 °C aufgenommen wurde. Hierbei wurde deutlich, dass bei tieferen Temperaturen ein Konstitutionsisomer zu **9** vorliegt.

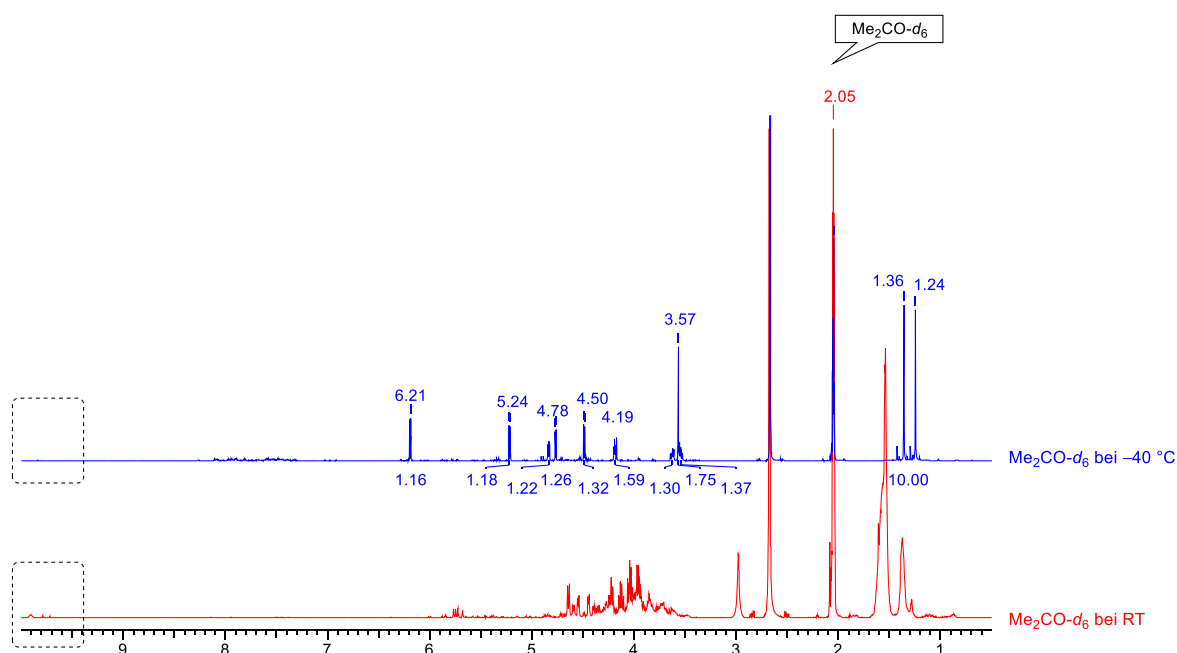


Abbildung 27: <sup>1</sup>H-NMR-Spektren des Produktes der Demaskierung von **7**. Das rote Spektrum wurde bei RT, das blaue bei -40 °C aufgenommen.

Dadurch, dass im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ , im Gegensatz zum Spektrum bei Raumtemperatur, eine definierte Verbindung erkennbar ist, lag die Vermutung nahe, dass bei Raumtemperatur ein Gleichgewicht verschiedener Isomere vorliegt, welches bei tieferen Temperaturen zugunsten einer Verbindung verschoben wird.

Es war sowohl die Bildung eines Oxetans **10** als auch eines Epoxides **11** denkbar (vgl. Abbildung 28).

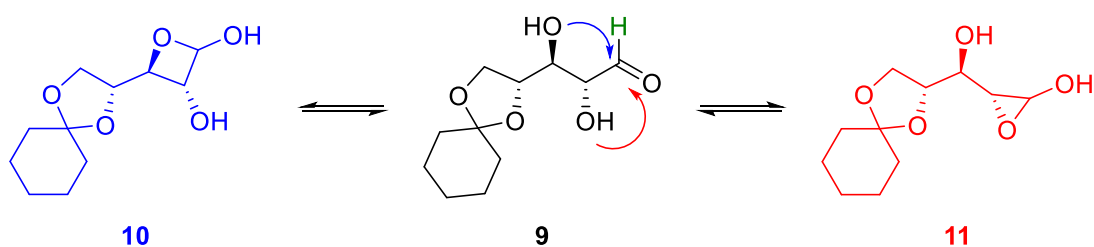


Abbildung 28: Gleichgewicht zwischen Oxetan **10** (blau), Aldehyd **9** mit charakteristischem Proton (grün) und Epoxid **11** (rot).

Werden die Kopplungskonstanten und chemischen Verschiebungen der Signale mit Literaturbeispielen verglichen (z.B. Signal bei 6.21 ppm ( $H-1$ ,  $J = 6.4\text{ Hz}$ )), so ähneln sie eher strukturell verwandten Oxetanen als Epoxiden, was die Entstehung von **10** nahelegt.<sup>[65–67]</sup>

Bei der Bildung des Oxetans kann der nucleophile Angriff durch die Hydroxygruppe am C-3 sowohl von der (*Si*)- als auch von der (*Re*)-Seite erfolgen, was zu zwei unterschiedlichen Diastereomeren **10-(R)** und **10-(S)** führen würde, welche sich im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum unterscheiden (vgl. Abbildung 29).

Da beim (*Si*)-seitigen Angriff die benachbarte Hydroxygruppe am C-2 eher gauche bis ekliptisch zur Carbonylgruppe situiert ist, ist dieses Konformer sterisch benachteiligt im Vergleich zum Konformer des (*Re*)-seitigen Angriffs (vgl. Abbildung 29). Ein weiterer Aspekt, der für die Bildung des Produktes **10-(R)** spricht, ist, dass sämtliche Substituenten des Oxetan-Ringes *trans* zueinander stehen und dieses somit energetisch bevorzugt wird.

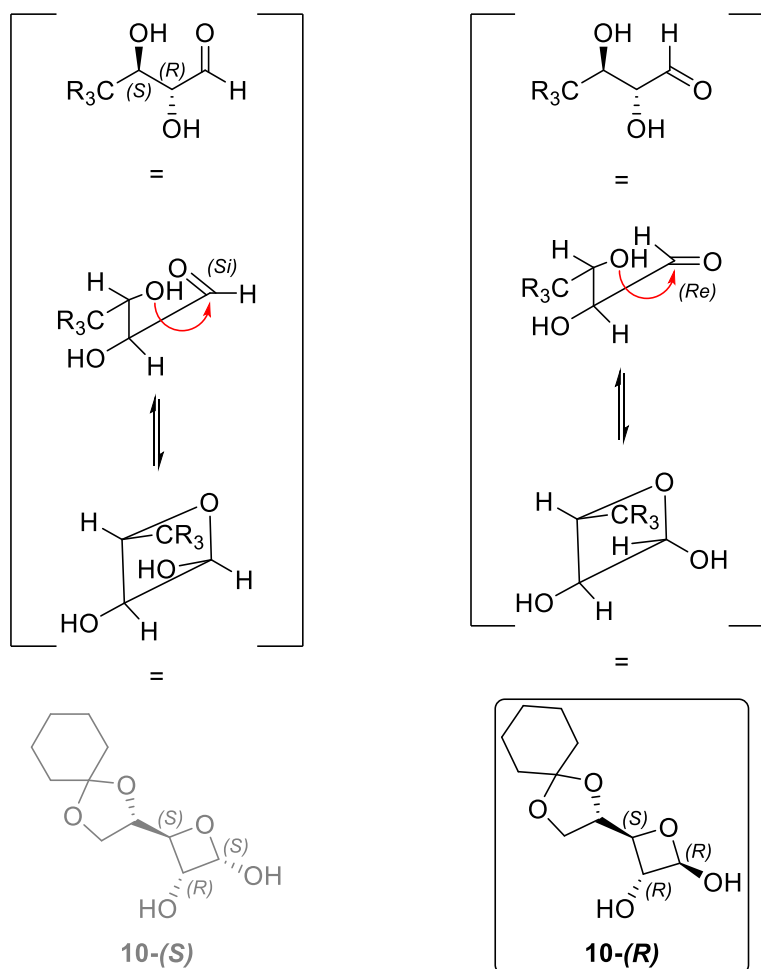


Abbildung 29: Mechanistische Betrachtung zur Bildung des Oxetans **10**.

Nichtsdestotrotz muss bedacht werden, dass die bevorzugte Bildung eines Diastereomers lediglich für tiefere Temperaturen (z.B.  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) gilt. Wie oben im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur gezeigt, liegen mehrere Verbindungen vor, was darauf hindeutet, dass die Energiebarriere für die Einstellung des Gleichgewichtes zwischen unterschiedlichen Diastereomeren oder sogar Konstitutionsisomeren bereits bei diesen Temperaturen überschritten ist (vgl. Abbildung 27, rotes Spektrum).

Um bei der Demaskierung einen Ringschluss zu vermeiden und einen Aldehyd darstellen zu können, der weiter zu einem Hex-1-enitol umgesetzt werden kann, müssen die beiden freien Hydroxygruppen am C-2 und C-3 des Dithioacetals **7** geschützt werden. Hierfür wurden zu der Cyclohexyliden-Schutzgruppe orthogonale Acetyl- bzw. Benzoyl-Schutzgruppen gewählt (vgl. Abbildung 30).

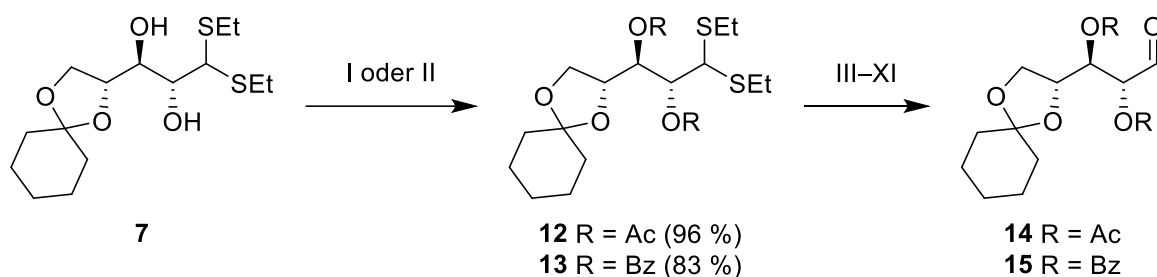


Abbildung 30: Einführung von Ester-Schutzgruppen und anschließende Demaskierung zu den Aldehyden **14** und **15**.

Tabelle 5: Bedingungen zur Einführung der Ester-Schutzgruppen.

Eintrag	Bedingungen	Temp. [°C]	Reaktionsdauer [h]	Produkt	Ausbeute	Literatur
I	Ac <sub>2</sub> O/Pyridin	RT	17	<b>12</b>	96 %	[68]
II	BzCl/Pyridin	0 → RT	18	<b>13</b>	83 %	[68]

Sowohl die Acetylierung mit Essigsäureanhydrid (vgl. Tabelle 5, Eintrag I) sowie die Benzoylierung mit Benzoylchlorid (vgl. Tabelle 5, Eintrag II) lieferten sehr gute Ausbeuten von 96 % an **12** und 83 % an **13**. Für die anschließende Entschützung zum Aldehyd **14** bzw. **15** wurden verschiedene Reagenzien getestet (vgl. Tabelle 6).

Tabelle 6: Verwendete Reagenzien für die Entschützung zum Aldehyd **14** bzw. **15**.

Eintrag	Edukt	Reagenzien	Reaktionsdauer	Produkt	Ausbeute	Literatur
III	<b>12</b>	Ag <sub>2</sub> O/AgNO <sub>3</sub>	8 d	<b>14</b>	0 %	[69]
IV	<b>12</b>	KI/FeCl <sub>3</sub>	20 h	<b>14</b>	0 %	[70]
V	<b>12</b>	I <sub>2</sub> /NaHCO <sub>3</sub>	5 h	<b>14</b>	26 %	[62]
VI	<b>12</b>	NBS	24 h	<b>14</b>	35 %	[63]
VII	<b>12</b>	CAN	2 h	<b>14</b>	39 %	[71]
VIII	<b>13</b>	CAN	7 d	<b>15</b>	0 %	[71]
IX	<b>13</b>	NBS	20 h	<b>15</b>	0 %	[63]
X	<b>13</b>	MeI/CaCO <sub>3</sub>	18 d	<b>15</b>	0 %	[72]
XI	<b>13</b>	I <sub>2</sub> /NaHCO <sub>3</sub>	2 d	<b>15</b>	18 %	[62]

Versuche zur Thioacetal-Entschützung des Acetyl-geschützten Dithioacetals **12** mit Silber(I)oxid und Silbernitrat (vgl. Tabelle 6, Eintrag III) oder mit Eisen(III)chlorid und Kaliumiodid (Eintrag IV) zeigten keinen Umsatz zum gewünschten Aldehyd **14**, sondern nur die Zersetzung des Edukts **12**. Erfolgreicher liefen die Versuche mit Iod und Natriumhydrogencarbonat (Eintrag V), NBS (Eintrag VI) oder Cer(IV)ammoniumnitrat (Eintrag VII) ab. Dabei konnte die Demaskierung zum Aldehyd **14** mit einer Ausbeute von bis zu 39 % durchgeführt werden (Eintrag VII). Bei wiederholten Versuchen unter identischen Bedingungen stellte sich die Reaktion jedoch als Herausforderung dar, da zum Teil kein Umsatz des Eduktes **12** stattfand, sodass keine der genannten Methoden eine zuverlässige und reproduzierbare Thio-Entschützung zum gewünschten Produkt **14** lieferte.

Ähnlich verhielt es sich mit dem benzylierten Dithioacetal **13**. Versuche, eine Demaskierung mit Cer(IV)ammoniumnitrat (Eintrag VIII), NBS (Eintrag IX) oder Methyljodid und Calciumcarbonat (Eintrag X) zum Aldehyd **15** durchzuführen, schlugen fehl. Die Entschützung mit Iod und Natriumhydrogencarbonat lieferte das gewünschte Produkt **15** in einer Ausbeute von 18 %. Jedoch trat auch hier die Herausforderung der Reproduzierbarkeit auf. Selbst unter identischen Bedingungen lief die Demaskierung zu **15** nicht zuverlässig ab und oftmals wurde das Edukt reisoliert, sodass eine alternative Darstellungsmethode für die gemischt-geschützten Aldehyde **14** und **15** gewählt wurde.

### 3.1.4 Untersuchungen zur Darstellung Cyclohexyliden-geschützter Dec-5-enitole ausgehend von D-Ribose und D-Xylose

Weitz und Bednarski zeigten 1989, dass geschützte, offenkettige Kohlenhydrate durch eine Ozonolyse eines Oxims dargestellt werden können.<sup>[73]</sup> Dafür wird das gewählte Saccharid mit Methoxyaminhydrochlorid zum Oxim umgesetzt und es werden die gewünschten Schutzgruppen eingeführt. Anschließende Ozonolyse des geschützten Oxims liefert die offenkettige, geschützte Aldose.<sup>[73]</sup>

Um Untersuchungen zu bisher unbekanntem Deco-5,6-diulosen vornehmen zu können, wurden als Edukte D-Ribose und D-Xylose gewählt und nach Weitz und Bednarski mit Methoxyaminhydrochlorid umgesetzt (vgl. Abbildung 31).

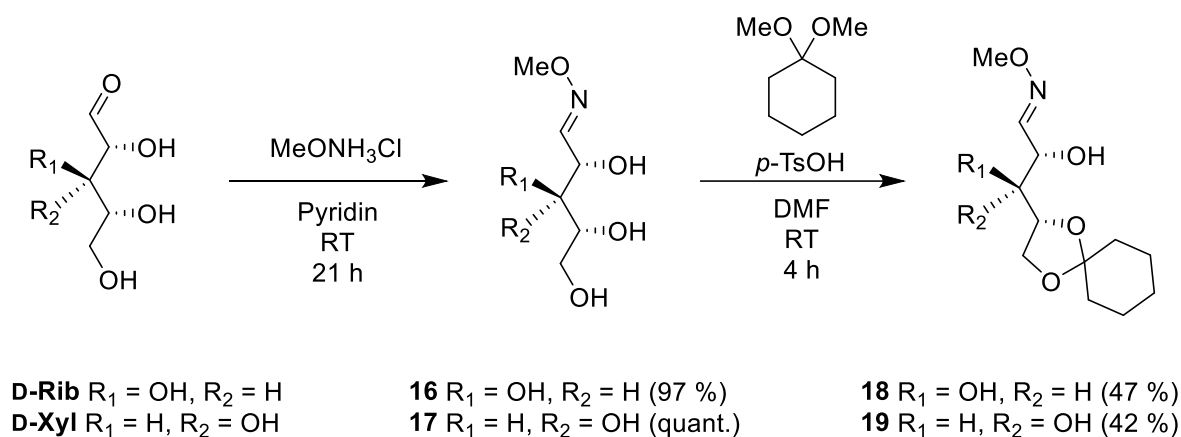


Abbildung 31: Darstellung Cyclohexyliden-geschützter Oxime **18** und **19** ausgehend von D-Ribose und D-Xylose.

Dabei konnte das D-Ribosemethyloxim (**16**) in 97 % Ausbeute und das D-Xylosemethyloxim (**17**) in quantitativer Ausbeute erhalten werden. Die anschließende säurekatalysierte Cyclohexyliden-Schützung mit 1,1-Dimethoxycyclohexan in DMF lieferte die endständig geschützten Oxime **18** und **19** in 47 % bzw. 42 % Ausbeute.

Während ausgehend von D-Ribose nur die Entstehung des Oxims **18** beobachtet wurde, traten bei der Einführung der Schutzgruppen in **17** weitere Produkte auf (vgl. Abbildung 32). So konnte Sorg in seiner Bachelorarbeit die Bildung zweifach Cyclohexyliden-geschützter Oxime **20**, **21** und **22** beobachten.<sup>[74]</sup> Neben **19** hatte das über zwei 1,3-Dioxolane verknüpfte Derivat **20** die beste Ausbeute von 14 %. Mit einer Ausbeute von 2 % bzw. 1 % konnte Sorg die Entstehung eines über zwei 1,3-Dioxane verknüpften Derivates **21** sowie das über ein 1,3-Dioxolan und 1,3-Dioxepan

verknüpfte Isomer **22** nachweisen.<sup>[74]</sup>

Die Identifikation der einzelnen Verbindungen konnte über die jeweiligen <sup>13</sup>C-NMR-Spektren vorgenommen werden, da die quartären C-Atome der Cyclohexyliden-Schutzgruppen eine charakteristische chemische Verschiebung haben.<sup>[75]</sup> Liegt eine Verknüpfung über ein 1,3-Dioxolan vor, so hat das quartäre C-Atom eine chemische Verschiebung von ca. 110 ppm, während die quartären C-Atome in 1,3-Dioxanen und 1,3-Dioxepanen eine chemische Verschiebung von ca. 100 ppm aufweisen.<sup>[75]</sup>

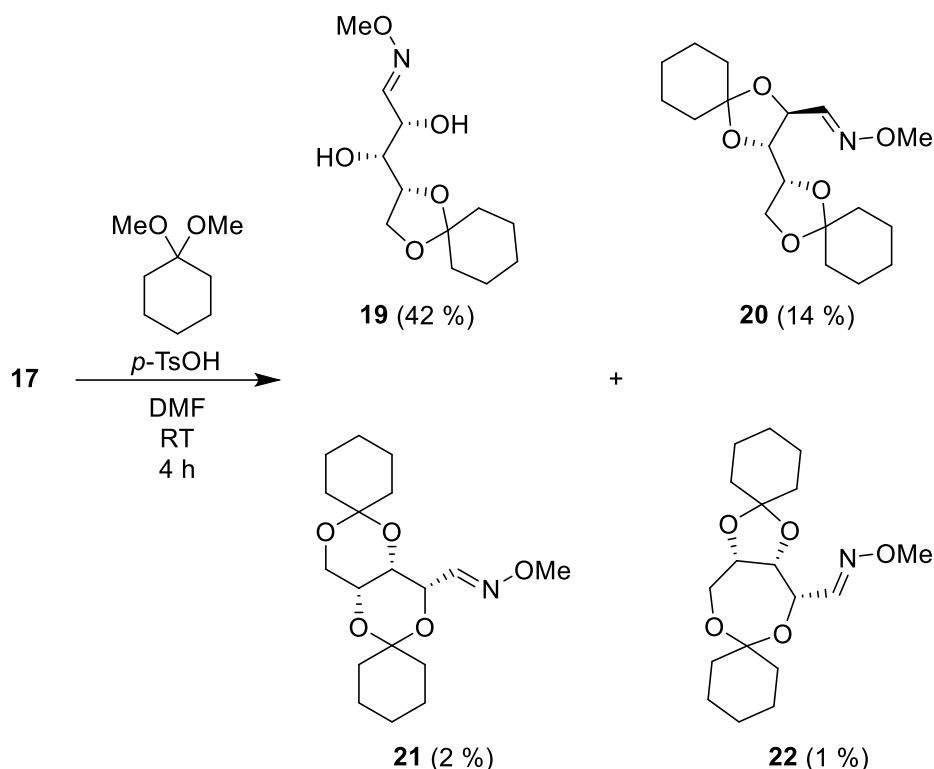
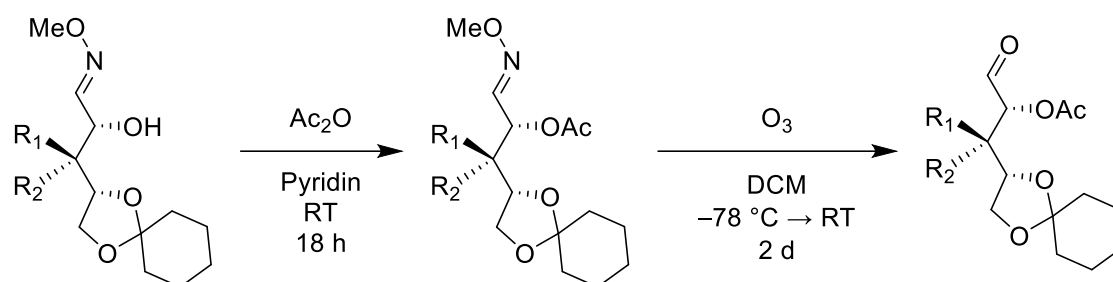


Abbildung 32: Bildung zweifach geschützter Nebenprodukte **20**, **21** und **22** bei der Einführung von Cyclohexyliden-Schutzgruppen in **17**.

Zunächst wurde die Syntheseroute ausgehend von den einfach Cyclohexylidengeschützten Oximen **18** und **19** verfolgt. Um bei der Darstellung der gewünschten Aldehyde einen möglichen Ringschluss wie zum Oxetan **10** zu vermeiden, mussten die freien Hydroxygruppen geschützt werden. Dazu wurden diese mit Essigsäureanhydrid in Pyridin verestert, sodass die partiell acetylierten Derivate **23** und **24** in quantitativer bzw. sehr guter Ausbeute von 93 % erhalten werden konnten (vgl. Abbildung 33). Im Anschluss wurde die Ozonolyse zum Erhalt der Aldosen **14** und **25** durchgeführt. Bei einer Reaktionszeit von 2 Tagen konnte 2,3-Di-O-acetyl-4,5-O-

cyclohexylden-D-ribose (**14**) in quantitativer Ausbeute erhalten werden, während die entsprechend geschützte D-Xylose **25** mit 91 % Ausbeute erhalten wurde (vgl. Abbildung 33).



**18** R<sub>1</sub> = OH, R<sub>2</sub> = H  
**19** R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = OH

**23** R<sub>1</sub> = OAc, R<sub>2</sub> = H (quant.)  
**24** R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = OAc (93 %)

**14** R<sub>1</sub> = OAc, R<sub>2</sub> = H (quant.)  
**25** R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = OAc (91 %)

Abbildung 33: Darstellung der partiell acetylierten Oxime und anschließende Ozonolyse zu den Aldosen **14** und **25**.

Um das Hex-1-enitol **26** zu erhalten, wurden zwei Methylierungsreaktionen durchgeführt (vgl. Abbildung 34 und Tabelle 7).

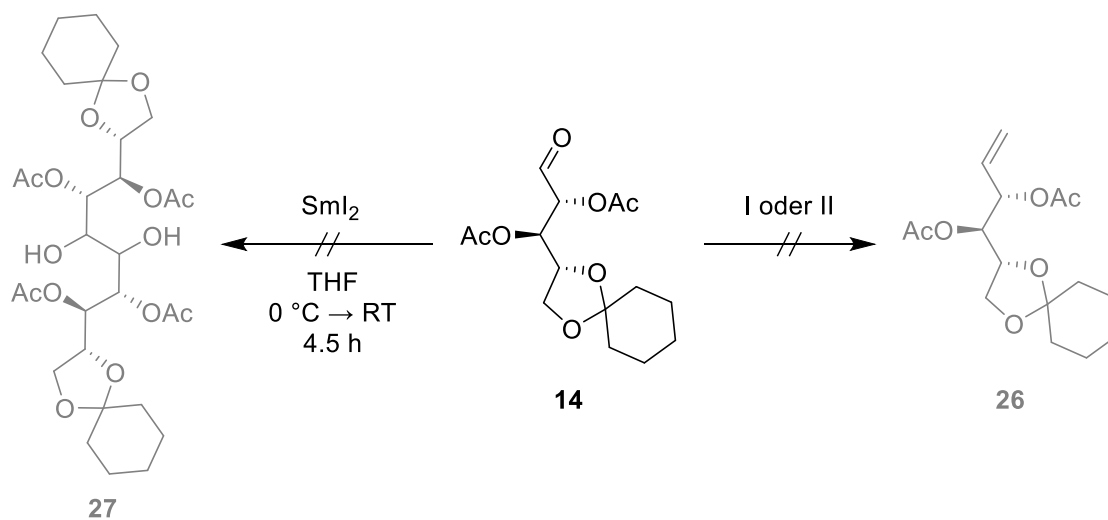


Abbildung 34: Untersuchungen zur Methylierung und reduktiven Dimerisierung der Aldose **14**.

Tabelle 7: Bedingungen für Methylierungen des Aldehyds **14**.

Eintrag	Bedingungen	Temp. [°C]	Reaktionsdauer	Ausbeute	Literatur
I	MePPh <sub>3</sub> Br/ <i>t</i> -BuOK/THF	RT	22 h	0 %	[22]
II	<i>Petasis</i> - Reagenz/THF	70	4 d	0 %	[56]

Sowohl bei der *Wittig*-Reaktion mit Methyltriphenylphosphoniumbromid und Kalium-*tert*-butanolat als Base (Eintrag I) als auch bei der Reaktion mit dem *Petasis*-Reagenz (Eintrag II) konnte kein Umsatz zum Hex-1-enitol **26** beobachtet werden. In ersterem Fall erfolgte die Zersetzung des Eduktes, während dieses bei der Reaktion mit dem *Petasis*-Reagenz reisoliert wurde.

Da das gewünschte Hex-1-enitol nicht erhalten werden konnte, wurde eine alternative Syntheseroute gewählt, die die Darstellung von **26** nicht erfordert. Dabei wurde eine reduktive Dimerisierung der Aldose **14** mit Samarium(II)jodid zum Decosit **27** untersucht (vgl. Abbildung 34). Jedoch war auch diese Reaktion nicht zielführend und zeigte keinen Umsatz zum gewünschten Produkt **27** an, sondern lediglich die Zersetzung des Eduktes

Aufgrund der aufgefundenen Schwierigkeiten ausgehend von D-Ribose wurde die Darstellung der Deco-5,6-diulose *via* Olefinmetathese zugunsten einer anderen Syntheseroute nicht weiter verfolgt.

*Sorg* untersuchte die Methylierung von 2,3-Di-O-acetyl-4,5-O-cyclohexyliden-D-xylose (**25**). Mithilfe des *Petasis*-Reagenzes in Toluol konnte er das Hex-1-enitol **28** in 17 % Ausbeute erhalten (vgl. Abbildung 35). Die anschließende Olefinmetathese mit dem Grubbs-Hoveyda-Katalysator 2. Generation (**V**) zeigte jedoch keinen Umsatz zum Dec-5-enitol **29**, und es konnte nur das Edukt reisoliert werden (vgl. Abbildung 35).

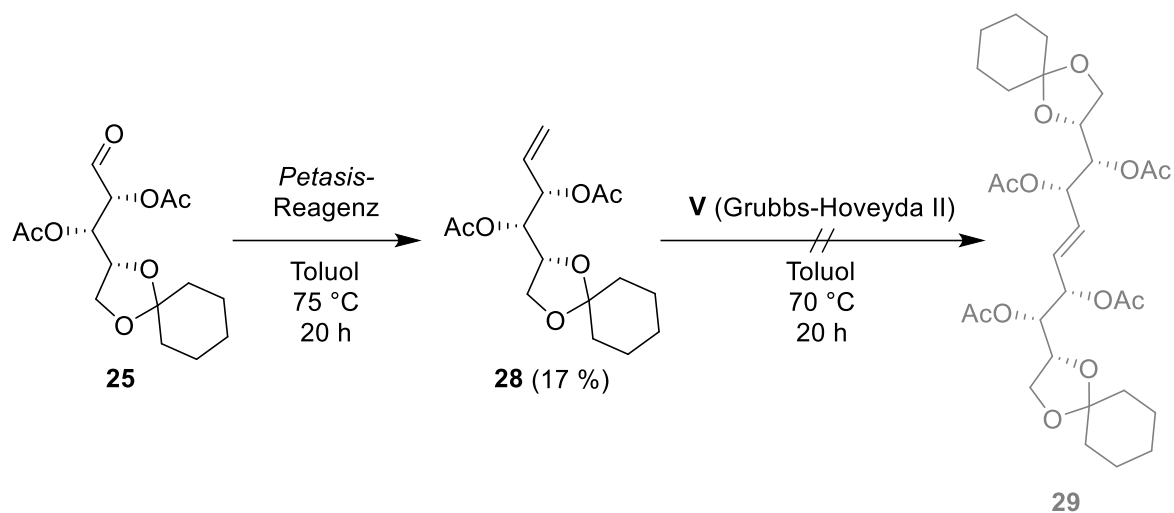


Abbildung 35: Umsetzung der gemischt-geschützten Aldose **25** zum Hex-1-enitol **28** mit anschließender Olefinmetathese.

*Daikeler* konnte 2021 zeigen, dass sich zur Doppelbindung benachbarte Schutzgruppen negativ auf die Olefinmetathese auswirken können,<sup>[76]</sup> weswegen die Acetyl-Schutzgruppen des Hex-1-enitols **28** zunächst in einer Zemplén-artigen Entschützung mit Ammoniak in Methanol entfernt wurden,<sup>[77]</sup> ehe das erhaltene Produkt **30** ohne weitere Aufarbeitung in einer Olefinmetathese mit dem Katalysator **V** umgesetzt wurde (vgl. Abbildung 36).

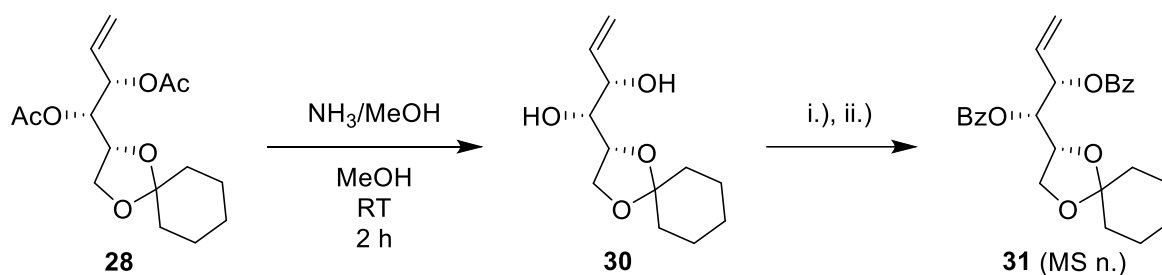


Abbildung 36: Zemplén-artige Entschützung des Hex-1-enitols **28** und anschließende Untersuchung zur Darstellung eines Dec-5-enitols. i.) Grubbs-Hoveyda II. (**V**), Toluol, 80 °C, 24 h. ii.) BzCl, Pyridin, 0 °C  $\rightarrow$  RT, 3 d.

Zur besseren Detektion der entstehenden Verbindungen während der Olefinmetathese mittels Dünnschichtchromatographie wurden die Rohprodukte mit Benzoylchlorid in Pyridin umgesetzt (vgl. Abbildung 36). Jedoch konnte keine Bildung eines Dec-5-enitols beobachtet werden und es wurde lediglich das partiell Benzoyl-

geschützte Hex-1-enitol **31** massenspektrometrisch nachgewiesen. Aus diesem Grund wurde die Syntheseroute ausgehend vom teils Cyclohexyliden- und teilweise Acetylgeschützten Oxim **24** nicht weiter verfolgt.

Da *Sorg* bei der Einführung von Cyclohexyliden-Schutzgruppen in das Oxim **17** die Bildung des Nebenproduktes **20** beobachten konnte, welches ein analoges Schutzgruppenmuster zum Aldehyd **Z** aufwies, untersuchte er die Darstellung des gewünschten C10-Grundkörpers ausgehend von **20**.<sup>[74]</sup>

Dazu wurde der Aldehyd **32** durch eine Ozonolyse des Oxims **20** erhalten, welcher ohne weitere Aufreinigung in einer *Wittig*-Reaktion mit Methyltriphenylphosphoniumbromid und Kaliumcarbonat als Base umgesetzt wurde. Dabei konnte das zweifach Cyclohexyliden-geschützte Hex-1-enitol **33** in einer Ausbeute von 13 % über zwei Stufen dargestellt werden (vgl. Abbildung 37).

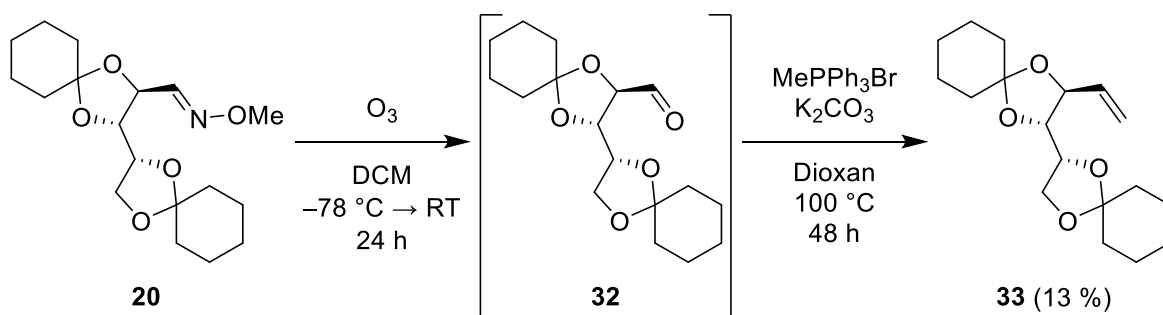


Abbildung 37: Ozonolyse zur Aldose **32** mit anschließender *Wittig*-Reaktion zum zweifach Cyclohexyliden-geschützten Hex-1-enitol **33**.

Dieses wurde anschließend in einer Olefinmetathese mit dem Grubbs-Hoveyda-Katalysator 2. Generation (**V**) umgesetzt, um das entsprechende Dec-5-enitol **34** zu erhalten (vgl. Abbildung 38).

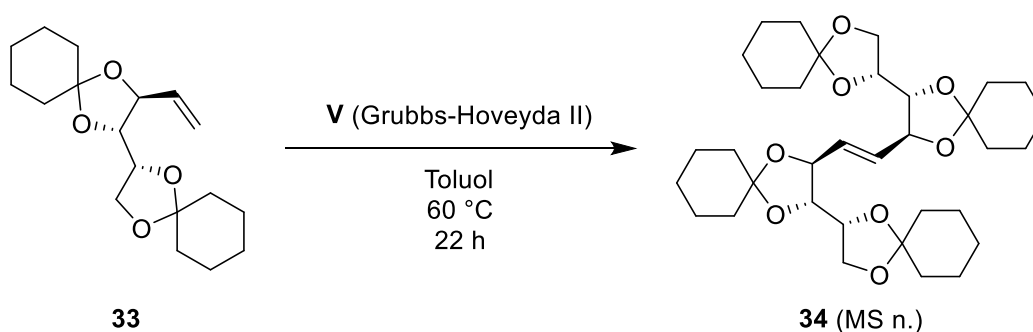


Abbildung 38: Olefinmetathese des zweifach Cyclohexyliden-geschützten Hex-1-

enitols **33**.

Die Entstehung von **34** konnte nur massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Aus diesem Grund wurde auch diese Syntheseroute zugunsten der Synthese *via Ramberg-Bäcklund-Umlagerung* nicht weiter verfolgt.

## 3.2 Synthese via Ramberg-Bäcklund-Umlagerung

### 3.2.1 Synthesestrategie

Bayer konnte 2020 eine D-gluco-L-gulo-konfigurierte Dodeco-6,7-diulose **I** via Ramberg-Bäcklund-Umlagerung synthetisieren.<sup>[24,36]</sup>

Ausgehend vom literaturbekannten Thiodisaccharid **AE**<sup>[78]</sup> wurde eine Umschützung und anschließende Oxidation zum Sulfon **AF** vorgenommen. Dieses wurde danach in einer Ramberg-Bäcklund-Umlagerung zum Dodeco-6-enitol **L** umgesetzt (vgl. Abbildung 39).<sup>[24,36]</sup>

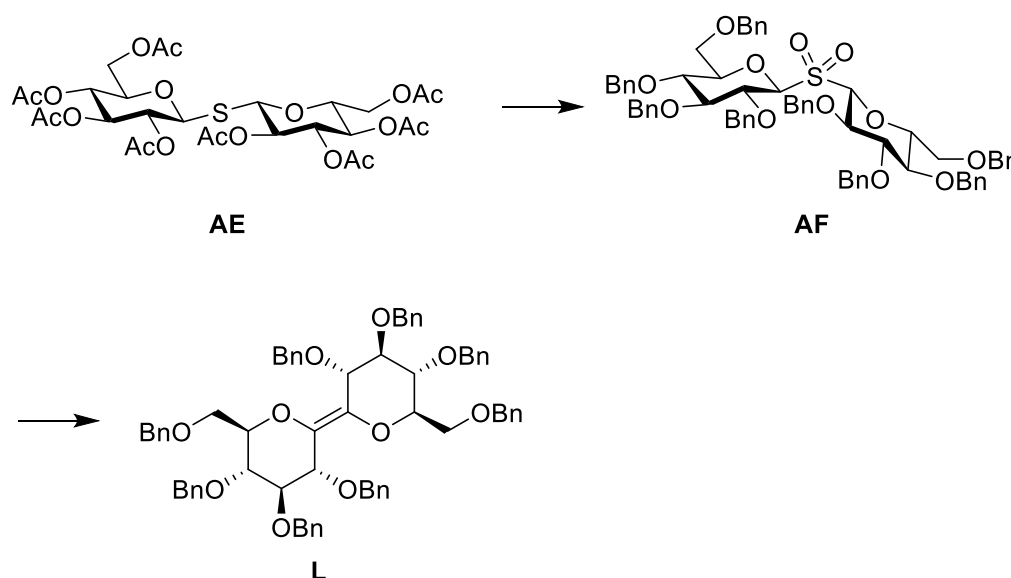


Abbildung 39: Synthese des Dodeco-6-enitols **L** ausgehend von Thiodisaccharid **AE**.

Die Ramberg-Bäcklund-Umlagerung beschreibt eine Reaktion, bei der ein Sulfon unter Schwefeldioxid-Austritt zu einem Olefin reagiert (vgl. Abbildung 40).<sup>[79]</sup>

1940 entdeckten Ramberg und sein Schüler Bäcklund, dass  $\alpha$ -Halogensulfone unter basischen Bedingungen zu Olefinen reagieren.<sup>[79–81]</sup> Bis heute ist der Mechanismus nicht vollständig geklärt, die allgemein anerkannte Theorie beschreibt jedoch zunächst die Abstraktion eines  $\alpha$ -Wasserstoffatoms mit anschließender Ausbildung eines Episulfons (vgl. Abbildung 40).<sup>[82]</sup> Dessen Entstehung bei tiefen Temperaturen konnte von Jeffery *et al.* nachgewiesen werden.<sup>[82]</sup> Nicht vollständig geklärt ist die folgende formelle Abspaltung von Schwefeldioxid, wobei hier weniger von einer thermischen Abspaltung, sondern von einem biradikalischen Mechanismus ausgegangen wird.<sup>[83]</sup>

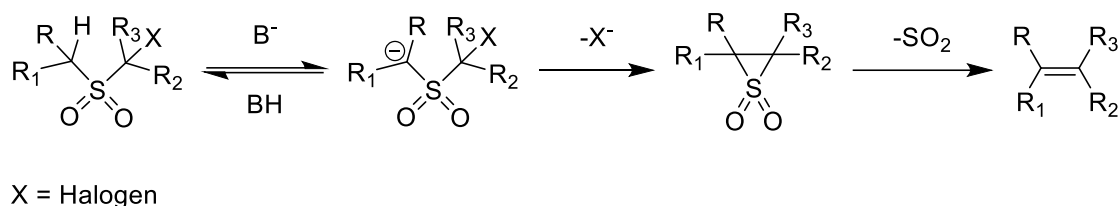


Abbildung 40: Der Mechanismus einer *Ramberg-Bäcklund*-Umlagerung.

Mechanistische Untersuchungen von *Bordwell* und *Doomes* zeigten, dass die Ausbildung des Episulfons den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt, während die anschließende Eliminierung von Schwefeldioxid schnell verläuft.<sup>[84]</sup>

Für den Ablauf einer *Ramberg-Bäcklund*-Umlagerung muss ein  $\alpha$ -Halogensulfon vorliegen.<sup>[79,81,82,84–88]</sup> *Meyers et al.* konnten 1969 zeigen, dass dieses durch eine *in situ*-Halogenierung eines Sulfons mit einem  $\alpha$ -Wasserstoffatom mithilfe von Tetrachlorkohlenstoff dargestellt werden kann.<sup>[89]</sup> Vorteil dieser Reaktion ist, dass Tetrachlorkohlenstoff sowohl als Reagenz als auch als Lösemittel gilt und die Halogenierung sowie die folgende Umlagerung bei Temperaturen von bis zu 60 °C ablaufen kann.<sup>[89]</sup> Jedoch entsteht im Verlauf der Reaktion Dichlorcarben, welches das entstehende Olefin angreifen kann, sodass häufig Nebenprodukte in Form von Dichlorcyclopropanen beobachtet werden.<sup>[90]</sup> Zudem gilt der Einsatz von Tetrachlorkohlenstoff heutzutage als kritisch, da die Substanz im Verdacht steht, krebserregend zu sein.<sup>[91]</sup> Um diese Problematiken zu umgehen, wird häufig die mildere Methode nach *Chan* angewendet. Dabei wird Dibromdifluormethan als Halogenierungsreagenz eingesetzt und die *Ramberg-Bäcklund*-Umlagerung bei tieferen Temperaturen, oftmals unter 0 °C, durchgeführt.<sup>[92]</sup>

Der Einsatz der *Ramberg-Bäcklund*-Umlagerung ist vielfältig. So können neben di-, tri- und tetrasubstituierten Alkenen auch gespannte Ringsysteme wie 1,4-Dimethyl-Dewar-Benzol (**AH**) dargestellt werden (vgl. Abbildung 41).<sup>[79,87]</sup> Zudem findet diese Reaktion auch Anwendung in der Synthese diverser Naturstoffe.<sup>[79]</sup>

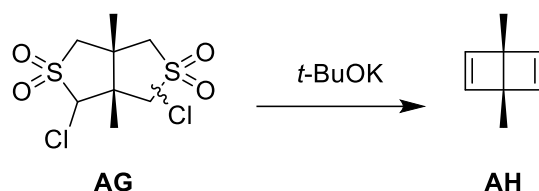


Abbildung 41: Synthese von 1,4-Dimethyl-Dewar-Benzol (**AH**) über eine *Ramberg-Bäcklund*-Umlagerung.

Die *Ramberg-Bäcklund*-Umlagerung eignet sich auch zur Funktionalisierung von Kohlenhydraten.<sup>[88]</sup> *Ohnishi* und *Ichikawa* konnten zum Beispiel mithilfe dieser Reaktion das Glycopeptid  $\beta$ -GlcNAc-1-Methylen-*N*-Fmoc-Ser (**AI**) darstellen (vgl. Abbildung 42).<sup>[88,93]</sup> Das Glycolipid **AJ** wurde von *Yang et al.* ebenfalls mithilfe einer *Ramberg-Bäcklund*-Umlagerung synthetisiert.<sup>[94]</sup> Zudem wurden Untersuchungen zur Darstellung von *exo*-Glycalen durchgeführt. *Griffin et al.* konnten so u.a. die *exo*-Glycale **AK** und **AL** darstellen.<sup>[86]</sup> Darüber hinaus konnten sie die *C*-Trehalose (**AM**) und ein höheres Homologes **AN** via *Ramberg-Bäcklund*-Umlagerung synthetisieren.<sup>[85]</sup>

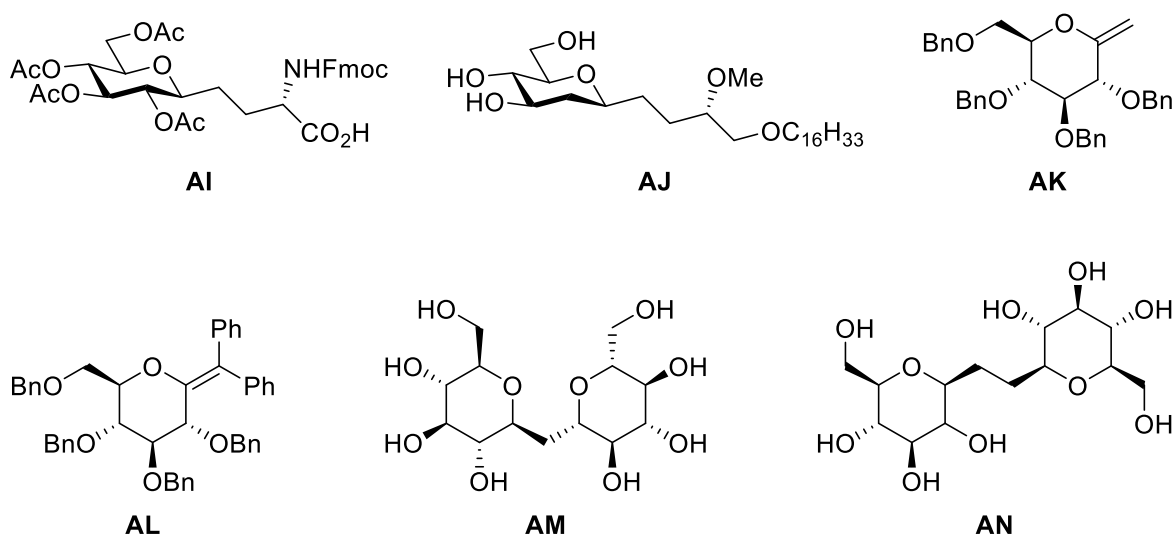


Abbildung 42: Beispiele für diverse Kohlenhydrat-Derivate, welche mithilfe der *Ramberg-Bäcklund*-Umlagerung dargestellt wurden (Glycopeptid **AI**, Glycolipid **AJ**, *exo*-Glycale **AK** und **AL**, *C*-Trehalose (**AM**) und ein höheres Homologes der *C*-Trehalose **AN**).

Wie bei der Synthese der *C*-Trehalose (**AM**), musste auch das Dodeco-6-enitol **L** von *Bayer* funktionalisiert werden, um die gewünschte Dodeco-6,7-diulose **I** zu

erhalten. Dazu wurde **L** dihydroxyliert und anschließend zur gewünschten Diulose **I** entschützt.

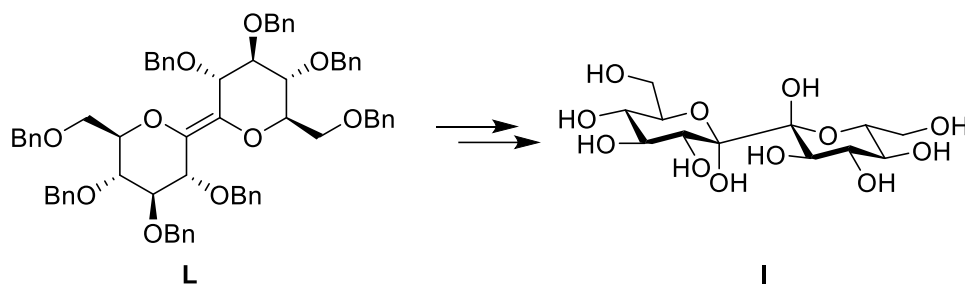


Abbildung 43: Darstellung der *gluco*-konfigurierten Dodeco-6,7-diulose **I** aus dem Dodeco-6-enitol **L**.

### 3.2.2 Untersuchungen zur Darstellung der Sulfonyldisaccharide ausgehend von peracetylierter D-Ribose und D-Xylose

Wie bereits von *Bayer* beschrieben, ist für die Synthese von Diulosen *via Ramberg-Bäcklund*-Umlagerung das entsprechende Thiodisaccharid von essenzieller Bedeutung.<sup>[24,36]</sup> Um seine Synthesestrategie auf Pentosen übertragen zu können, sollten in dieser Arbeit zunächst die *ribo,ribo*- und *xylo,xylo*-konfigurierten Thiodisaccharide dargestellt werden. Nach *Morais et al.* erfolgt die Darstellung durch eine Bortrifluorid-Diethyletherat-vermittelte Reaktion des peracetylierten Zuckers mit dem acetylierten Thiosaccharid.<sup>[78]</sup>

Die acetylierte 1-Thioribopyranose **AO** konnte bereits in der dieser Arbeit vorhergehenden Masterarbeit dargestellt werden.<sup>[38]</sup> **AO** wurde mit der peracetylierten Ribopyranose **AP**<sup>[95]</sup> in einer Lewis-Säure-vermittelten Reaktion mit Bortrifluorid-Diethyletherat umgesetzt und das Thiodisaccharid **35** konnte in einer Ausbeute von 88 % als Diastereomergemisch erhalten werden (vgl. Abbildung 44).

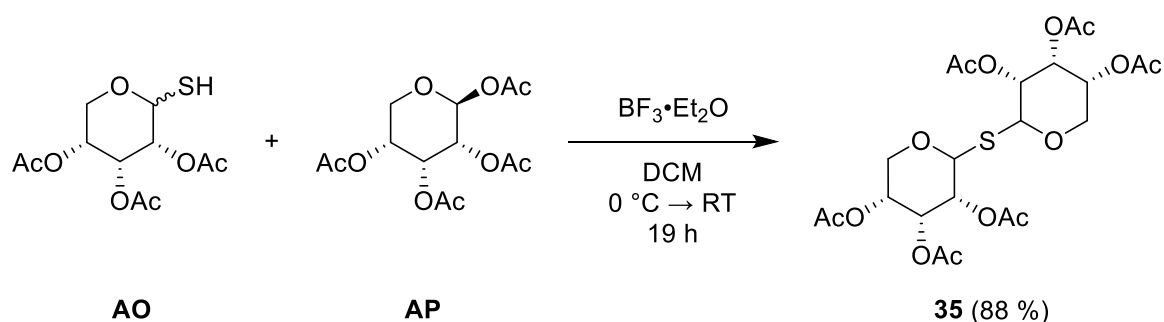


Abbildung 44: Darstellung des *ribo,ribo*-konfigurierten Thiodisaccharids **35** aus der peracetylierten Ribofuranose **AP** und dem Thioribosid **AO**.

Trotz der guten Ausbeuten dieser Reaktion wurde eine Alternative für die Darstellung des Thiodisaccharids **35** angewendet. Dies geht darauf zurück, dass die Synthese des Thiols **AO** lediglich mit mäßiger Ausbeute abläuft und die Reproduzierbarkeit der Reaktion fehlt, sodass oftmals nur die an C-1 entschützte 2,3,4-Tri-O-acetylribopyranose erhalten wird.

Deswegen wurde für die Synthese der *ribo,ribo*- und *xylo,xylo*-konfigurierten Thiodisaccharide **35** und **36** die entsprechende peracetylierte Pyranose **AP** bzw. **AQ**<sup>[96]</sup> mit Natriumsulfid in einer Lewis-Säure-vermittelten Reaktion umgesetzt (vgl. Abbildung 45).

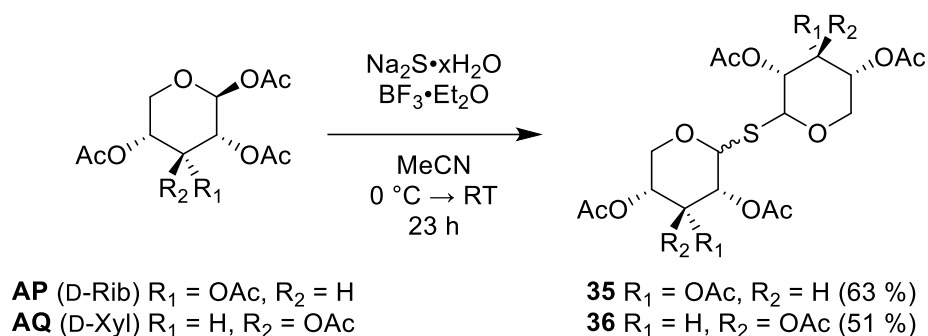


Abbildung 45: Synthese der acetylierten Thiodisaccharide **35** und **36** ausgehend von peracetylierter D-Ribose **AP** und D-Xylose **AQ**.

Dabei wurden Ausbeuten von 63 % für das *ribo,ribo*-konfigurierte und 51 % für das *xylo,xylo*-konfigurierte Thiodisaccharid erreicht, wobei sowohl **35** als auch **36** als Diastereomerenmischungen vorlagen. Auftrennung der Gemische zeigte, dass für das Thiodisaccharid **35** ein Diastereomerenverhältnis von 44 % **35 $\alpha,\alpha$**  zu 56 % **35 $\alpha,\beta$**  erhalten wurde. Für das *xylo,xylo*-konfigurierte Thiodisaccharid **36** konnten alle drei Diastereomere beobachtet werden. Nach Auftrennung des Gemisches wurde ein Verhältnis von **36 $\alpha,\alpha$** :**36 $\alpha,\beta$** :**36 $\beta,\beta$**  = 8 %:47 %:45 % erhalten.

Durch das Eindiffundieren von *n*-Heptan in eine Lösung von **36 $\alpha,\beta$**  in Ethylacetat konnte *Fischer* orthorhombische Kristalle erhalten. Dabei war neben der Sesselkonformation insbesondere die  $\alpha,\beta$ -Konfiguration ersichtlich (vgl. Abbildung 46).

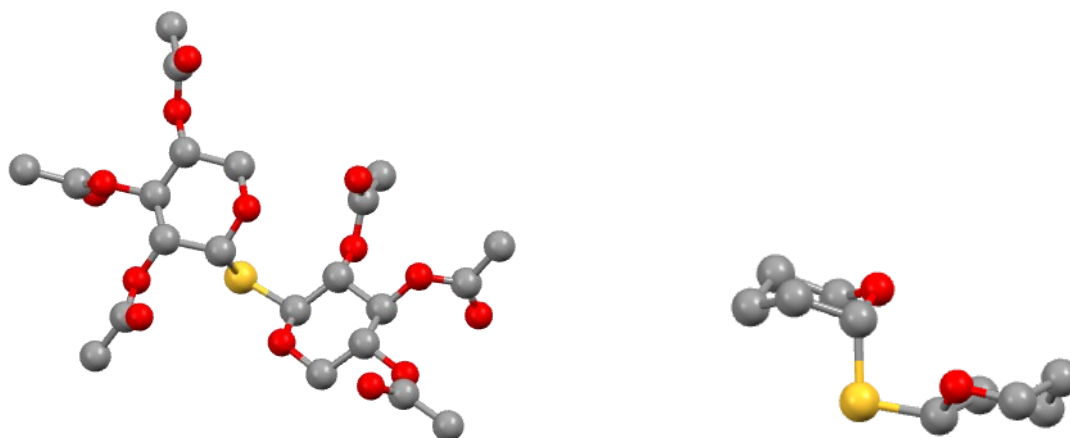


Abbildung 46: Kristallstruktur des Thiodisaccharids **36 $\alpha,\beta$** . Grau = Kohlenstoff, Rot = Sauerstoff, Gelb = Schwefel. Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben. Wasserstoffatome und die Schutzgruppen (rechts) wurden für eine bessere Übersicht ausgeblendet.

Für die anschließende Oxidation der Thiodisaccharide **35** und **36** zu den peracetylierten Sulfonyldisacchariden **37** und **38** wurden verschiedene Bedingungen untersucht (vgl. Abbildung 47 und Tabelle 8).

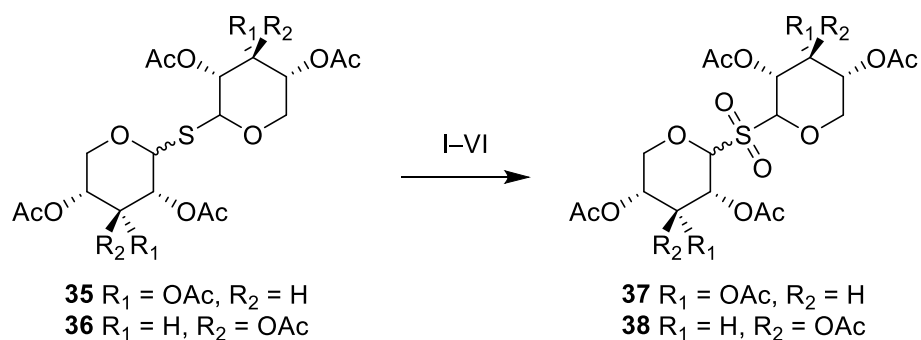


Abbildung 47: Oxidation der Thiodisaccharide **35** und **36** zu den peracetylierten Sulfonyldisacchariden **37** und **38**.

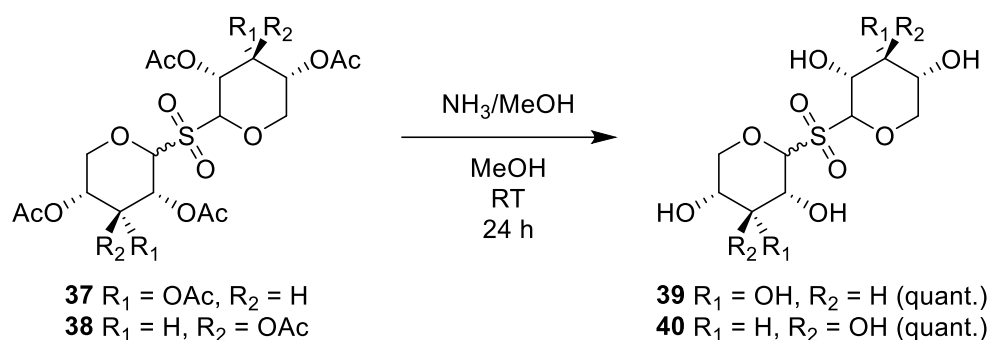
Tabelle 8: Bedingungen für die Oxidation zu den Sulfonyldisacchariden **37** und **38**.

Eintrag	Edukt	Reagenzien	Reaktions- dauer	Produkt	Ausbeute	Literatur
I	<b>35</b>	Oxon	24 h	<b>37</b>	0 %	[86]
II	<b>35</b>	UHP/PSA	24 h	<b>37</b>	27 %	[97]
III	<b>35</b>	<i>m</i> CPBA/Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	2 d	<b>37</b>	59 %	[86]
IV	<b>35</b>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /AcOH	3 d	<b>37</b>	64 %	[98]
V	<b>36</b>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /AcOH	24 h	<b>38</b>	9 %	[98]
VI	<b>36</b>	<i>m</i> CPBA/Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	24 h	<b>38</b>	73 %	[86]

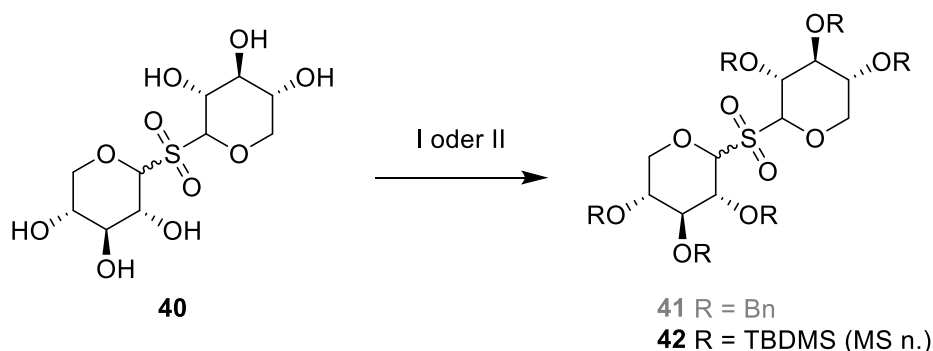
Erfolgte eine Reaktion von *ribo,ribo*-konfiguriertem Thiodisaccharid **35** mit Oxon, so konnte lediglich die Zersetzung des Edukts und keine Oxidation zum Sulfon **37** beobachtet werden (vgl. Tabelle 8, Eintrag I). Bessere Ergebnisse konnten bei der Reaktion mit Urea-Hydroperoxid und Phthalsäureanhydrid erzielt werden. Diese Oxidationsreaktion lieferte das gewünschte Sulfonyldisaccharid **37** in 27 % Ausbeute (vgl. Eintrag II). Bei der Reaktion von **35** mit *m*CPBA und Dinatriumhydrogenphosphat wurden Ausbeuten von 59 % erreicht (Eintrag III) und die besten Ergebnisse lieferte die Oxidationsreaktion mit Wasserstoffperoxid in Essigsäure, wobei *in situ* Peressigsäure gebildet wurde. Hierbei wurde das Sulfonyldisaccharid **37** in 64 % Ausbeute erhalten (Eintrag IV).

Hingegen wurden bei der Oxidation des *xylo,xylo*-konfigurierten Thiodisaccharids **36** mit Peressigsäure nur Ausbeuten von 9 % an Sulfonyldisaccharid **38** erhalten (Eintrag V). Bei diesem Substrat verlief die Oxidation zum Sulfon **38** deutlich erfolgreicher mit *m*CPBA als Oxidationsmittel. Unter diesen Bedingungen konnte *Fischer* **38** in 73 % Ausbeute erhalten.

Anschließende Entschützung der peracetylierten Verbindungen **37** und **38** mit Ammoniak in Methanol lieferte die OH-freien Sulfonyldisaccharide **39** und **40** in jeweils quantitativen Ausbeuten (vgl. Abbildung 48).

Abbildung 48: Entschützung der peracetylierten Sulfonyldisaccharide **37** und **38**.

Da die *Ramberg-Bäcklund*-Umlagerung basische Bedingungen erfordert,<sup>[88]</sup> wurden entsprechend basenstabile Schutzgruppen benötigt. Hierfür wurde die Einführung von Benzyl- und TBDMS-Schutzgruppen in das *xylo,xylo*-konfigurierte Sulfonyldisaccharid **40** untersucht (vgl. Abbildung 49 und Tabelle 9).

Abbildung 49: Untersuchungen zur Einführung von Benzyl- oder TBDMS-Schutzgruppen in das Sulfonyldisaccharid **40**.Tabelle 9: Untersuchungen zur Einführung basenstabiler Benzyl- bzw. TBDMS-Schutzgruppen in das Sulfon **40**.

Eintrag	Reagenzien	Reaktions-dauer	Produkt	Ausbeute	Literatur
I	BnBr/NaH	24 h	<b>41</b>	0 %	[24,36]
II	TBDMSOTf/2,6-Lutidin	25 h	<b>42</b>	MS n.	[24,36,99]

MS n. = massenspektrometrisch nachgewiesen

Bei der Reaktion von **40** mit Benzylbromid und Natriumhydrid wurde kein Umsatz des Eduktes zum benzylierten Produkt **41** beobachtet und **40** wurde reisoliert (vgl.

Tabelle 9, Eintrag I). *Fischer* konnte hingegen im Rahmen ihrer Bachelorarbeit die Einführung von TBDMS-Schutzgruppen unter Verwendung von TBDMS-Triflat und 2,6-Lutidin als Base massenspektrometrisch nachweisen, jedoch konnte das geschützte Produkt **42** nicht isoliert werden (Eintrag II).<sup>[99]</sup> Die Einführung beider basenstabilen Schutzgruppen in das Sulfonyldisaccharid **40** schlug somit fehl und es ergab sich die Schlussfolgerung, dass die Schutzgruppen vor der Oxidation eingeführt werden müssen, wie es auch bei *Bayer* der Fall war.<sup>[24,36]</sup>

Als mögliche Alternative zur früheren Einführung basenstabiler Schutzgruppen bot sich die 2005 von *Jeanmart* und *Taylor* beschriebene *Ramberg-Bäcklund-Umlagerung* eines ungeschützten Sulfonylsaccharids an.<sup>[100]</sup> Ausgehend vom *ribo,ribo*-konfigurierten Sulfonyldisaccharid **39** wurde eine RBU unter *Chans* Bedingungen durchgeführt. Diese lieferte jedoch nicht das gewünschte Produkt **43**, sondern es wurde lediglich das Edukt reisoliert (vgl. Abbildung 50).

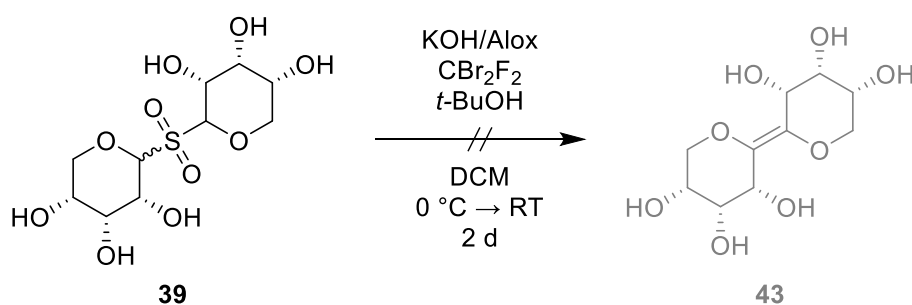


Abbildung 50: Untersuchungen zur *Ramberg-Bäcklund-Umlagerung* des OH-freien Sulfons **39**.

Damit die Umlagerung an geschützten Sulfonen durchgeführt werden konnte, wurden die basenstabilen Schutzgruppen vor der Oxidation der Thiodisaccharide eingeführt. Hierfür wurden zunächst **35** und **36** in einer Zemplén-artigen Reaktion mit Ammoniak in Methanol entschützt (vgl. Abbildung 51). Dabei wurden quantitative Ausbeuten für die entschützten Thiodisaccharide **44** und **45** erhalten.

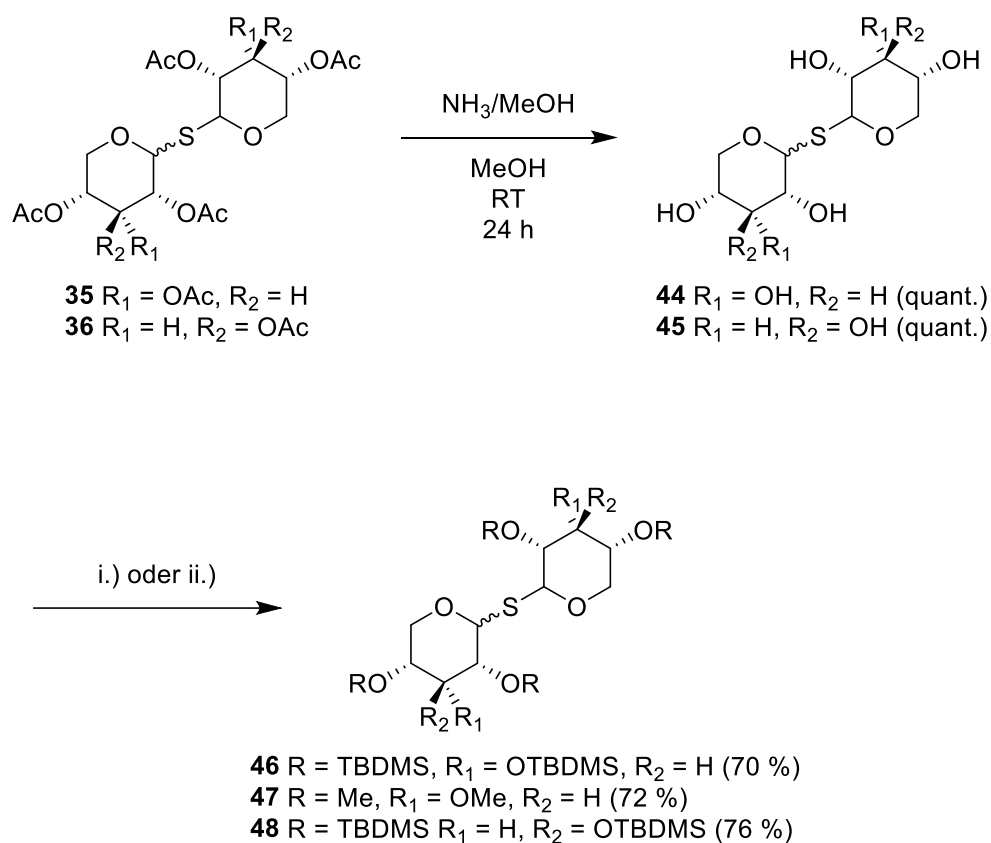


Abbildung 51: Entschützung der Acetyl-Schutzgruppen der Thiodisaccharide **35** und **36** und anschließende Schützung mit basenstabilen Methyl- oder TBDMS-Schutzgruppen. i.) TBDMSOTf, 2,6-Lutidin, DCM/DMF, RT. ii.) MeI, NaH, DMF, 0 °C → RT, 19 h.

Anschließend erfolgte die Schützung mit Methyl- oder TBDMS-Schutzgruppen (vgl. Abbildung 51). Unter Verwendung der Bedingungen i.) konnte das *ribo,ribo*-konfigurierte Silyl-geschützte Thiodisaccharid **46** nach 5 Tagen in 70 % Ausbeute erhalten werden. Das entsprechende *xylo,xylo*-konfigurierte Derivat **48** wurde nach 23 Stunden in 76 % Ausbeute erhalten.

Zusätzlich wurde das OH-freie Thiodisaccharid **44** mithilfe von Methyljodid und Natriumhydrid in 72 % Ausbeute zu **47** methyliert.

Im Anschluss wurden die geschützten Thiodisaccharide **46–48** unter oxidativen Bedingungen umgesetzt (vgl. Abbildung 52 und Tabelle 10).

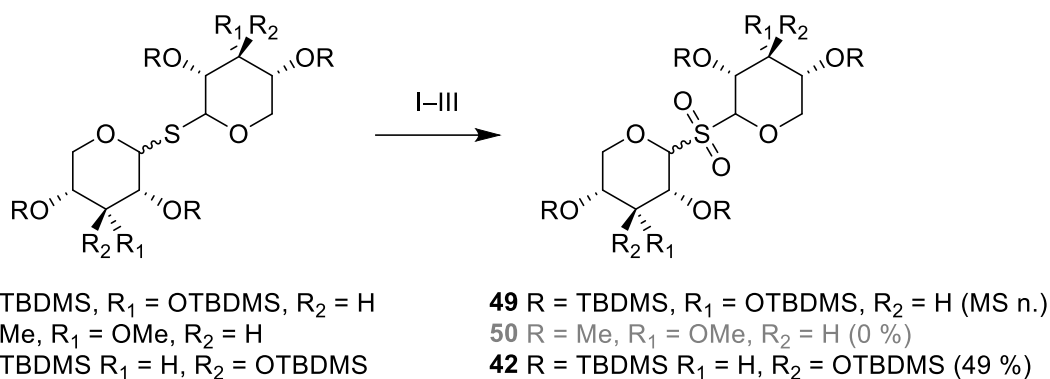


Abbildung 52: Oxidation der TBDMS- und Methyl-geschützten Thiodisaccharide **46–48** zum entsprechenden Sulfon.

Tabelle 10: Bedingungen für die Oxidationsreaktionen der Thiodisaccharide **46–48**.

Eintrag	Edukt	Reagenzien	Reaktionsdauer	Produkt	Ausbeute	Literatur
I	<b>46</b>	<i>m</i> CPBA/Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	2 d	<b>49</b>	MS n.	[86]
II	<b>47</b>	UHP/PSA	24 h	<b>50</b>	0 %	[97]
III	<b>48</b>	<i>m</i> CPBA/Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	19 h	<b>42</b>	49 %	[86]

MS n. = massenspektrometrisch nachgewiesen

Das Methyl-geschützte Thiodisaccharid **47** wurde mit Urea-Hydroperoxid und Phthalsäureanhydrid umgesetzt. Jedoch ließ sich dabei keine Reaktion beobachten und es wurde lediglich das Edukt reisoliert (vgl. Tabelle 10, Eintrag II).

Bei der Umsetzung des TBDMS-geschützten Thiodisaccharids **46** mit *meta*-Chlorperbenzoesäure konnte das Sulfon **49** zwar massenspektrometrisch nachgewiesen, aber nicht isoliert werden (Eintrag I). Die Oxidation des *xylo,xylo*-konfigurierten Pendants **48** mit *m*CPBA und Dinatriumhydrogenphosphat zum Sulfonyldisaccharid **42** verlief hingegen mit 49 % Ausbeute (Eintrag III).

*Fischer* setzte das erhaltene Sulfonyldisaccharid **42** in einer *Ramberg-Bäcklund*-Umlagerung unter *Chans* basischen Bedingungen mit Dibromdifluormethan um. Hierbei wurde jedoch nicht die Entstehung des *exo*-Glycals **51** beobachtet. Massenspektrometrische und NMR-spektroskopische Untersuchungen legten nahe, dass eine  $\beta$ -Eliminierung der Silyl-Schutzgruppe stattgefunden hat und das Vinylsulfon **52** erhalten wurde (vgl. Abbildung 53).<sup>[99]</sup>

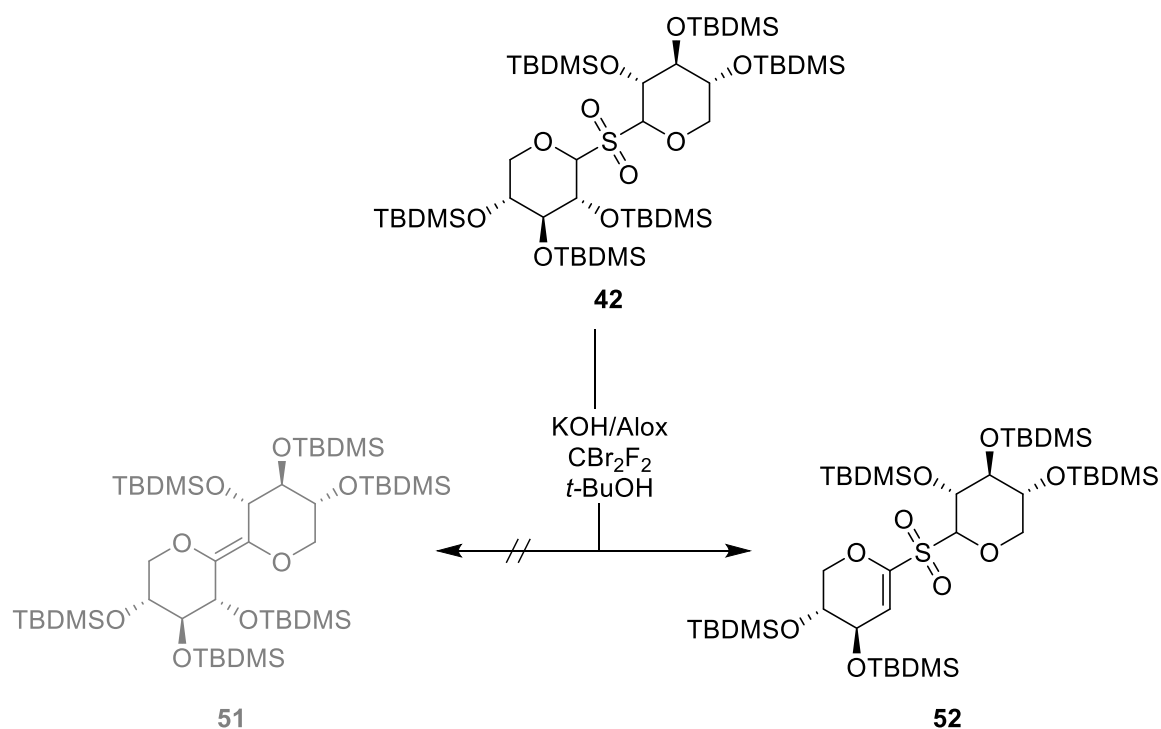


Abbildung 53: Versuch der *Ramberg-Bäcklund*-Umlagerung des Sulfonyldisaccharids **42**.

In der Literatur finden sich Hinweise auf eine mögliche  $\beta$ -Eliminierung der C-2-Schutzgruppe unter basischen Bedingungen, insbesondere, wenn es sich um eine Alkoxy- oder Silyl-Schutzgruppe handelt.<sup>[79,101]</sup> Auch *Griffin et al.* beschrieben 2002 die Möglichkeit einer  $\beta$ -Eliminierung unter den Bedingungen einer *Ramberg-Bäcklund*-Umlagerung, konnten diese Nebenreaktion aber weder mit Benzyl- noch mit TBDMS-Schutzgruppen beobachten.<sup>[86]</sup>

Da die Auswahl der basenstabilen Schutzgruppen bis dahin nicht zielführend war, sollten die Thiodisaccharide **44** und **45**, analog zur Syntheseroute von *Bayer*, benzyliert werden (vgl. Abbildung 54 und Tabelle 11).

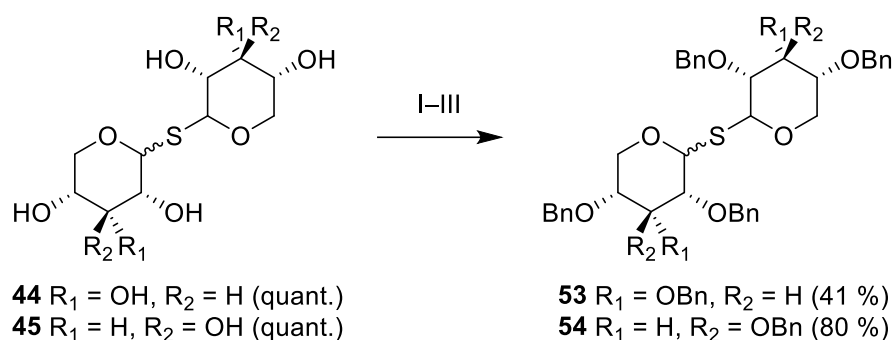


Abbildung 54: Benzylierungsreaktionen der Thiodisaccharide **44** und **45**.

Die Einführung von Benzyl-Schutzgruppen in das *xylo,xylo*-konfigurierte Saccharid **45** erfolgte nach 31 Stunden in 80 % Ausbeute (vgl. Tabelle 11, Eintrag III). Die gleiche Reaktion mit **44** lieferte das Benzyl-geschützte Thiodisaccharid **53** in 41 % Ausbeute als nicht trennbares Diastereomergemisch, jedoch war die Reaktion nicht zuverlässig reproduzierbar und lief oft nicht vollständig ab (Eintrag I). Die alternative Schützungs-methode mit Benzyltrichloracetimidat lieferte ein nicht definiertes Produktgemisch, in dem die gewünschte perbenzylierte Verbindung **53** nicht nachgewiesen werden konnte (Eintrag II).

Tabelle 11: Reaktionen zur Benzylierung der Thiodisaccharide **44** und **45**.

Eintrag	Edukt	Reagenzien	Reaktions-dauer	Produkt	Ausbeute	Literatur
I	<b>44</b>	BnBr/NaH	4 h	<b>53</b>	41 % <sup>a</sup>	[24,36]
II	<b>44</b>	Benzyltrichloracetimidat/TfOH	20 h	<b>53</b>	0 %	[102]
III	<b>45</b>	BnBr/NaH	19 h	<b>54</b>	80 %	[24,36]

<sup>a</sup>Reaktion nicht reproduzierbar

Zur Darstellung des Benzyl-geschützten Sulfons wurde das erhaltene *xylo,xylo*-konfigurierte Thiodisaccharid **54** mit *m*CPBA umgesetzt (vgl. Abbildung 55). Dabei konnte **41** nach 24 h in 88 % Ausbeute erhalten werden.

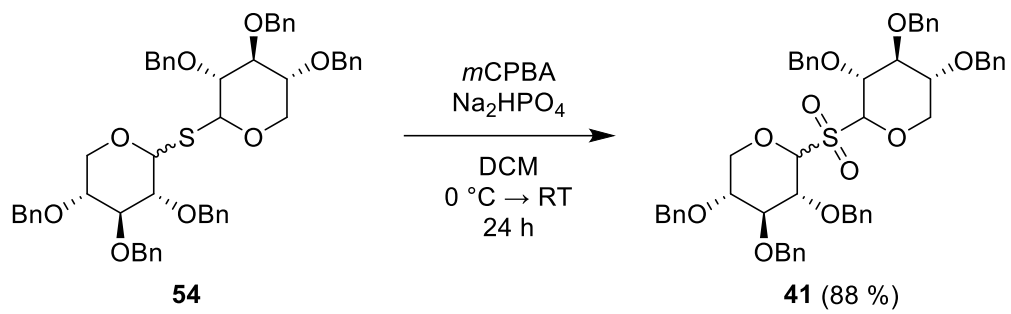


Abbildung 55: Oxidation des perbenzylierten Thiodisaccharids **54** zum Sulfon **41**.

Für die Synthese eines basenstabil-geschützten *ribo,ribo*-konfigurieren Sulfons musste eine alternative Route angewendet werden.

### 3.2.3 Untersuchungen zur Darstellung eines basenstabil-geschützten Sulfonylribopyranosids

Zunächst wurde die direkte Umsetzung perbenzylierter Ribose **AR**<sup>[103]</sup> zum Thiodisaccharid untersucht. Hierfür wurde **AR** in einer Lewis-Säure-vermittelten Reaktion mit Natriumsulfid umgesetzt, wobei verschiedene Lewis-Säuren verwendet wurden (vgl. Abbildung 56 und Tabelle 12).

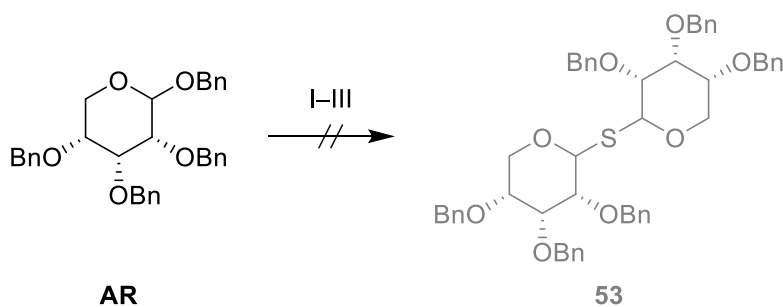


Abbildung 56: Untersuchungen zur Umsetzung des perbenzylierten Ribopyranosids **AR** zum Thiodisaccharid **53**.

Tabelle 12: Untersuchte Lewis-Säuren zur Umsetzung der perbenzylierten Ribopyranose **AR**.

Eintrag	Reagenzien	Reaktionsdauer	Ausbeute	Literatur
I	Na <sub>2</sub> S/BF <sub>3</sub> ·Et <sub>2</sub> O	24 h	0 %	[78,104]
II	Na <sub>2</sub> S/I <sub>2</sub>	48 h	0 %	[104]
III	Na <sub>2</sub> S/InCl <sub>3</sub>	48 h	0 %	[105]

Bei der Reaktion von **AR** und Natriumsulfid unter Verwendung von Bortrifluorid-Diethyletherat konnte zwar die Bildung eines Thiodisaccharids massenspektrometrisch nachgewiesen werden, jedoch wies dieses nur zwei Benzyl-Schutzgruppen auf. Die Bildung von **53** wurde nicht beobachtet (vgl. Tabelle 12, Eintrag I). Weder unter Einsatz von Iod noch Indium(III)chlorid wurde ein Umsatz des Eduktes beobachtet (Einträge II und III). Somit konnte das perbenzylierte Thiodisaccharid **53** nicht erfolgreich und reproduzierbar synthetisiert werden. Aus diesem Grund wurde die Einführung basenstabiler Isopropyliden-Schutzgruppen untersucht.

Hierfür wurde das entschützte Thiodisaccharid **44** mit 2,2-Dimethoxypropan in einem sauren Milieu umgesetzt (vgl. Abbildung 57).

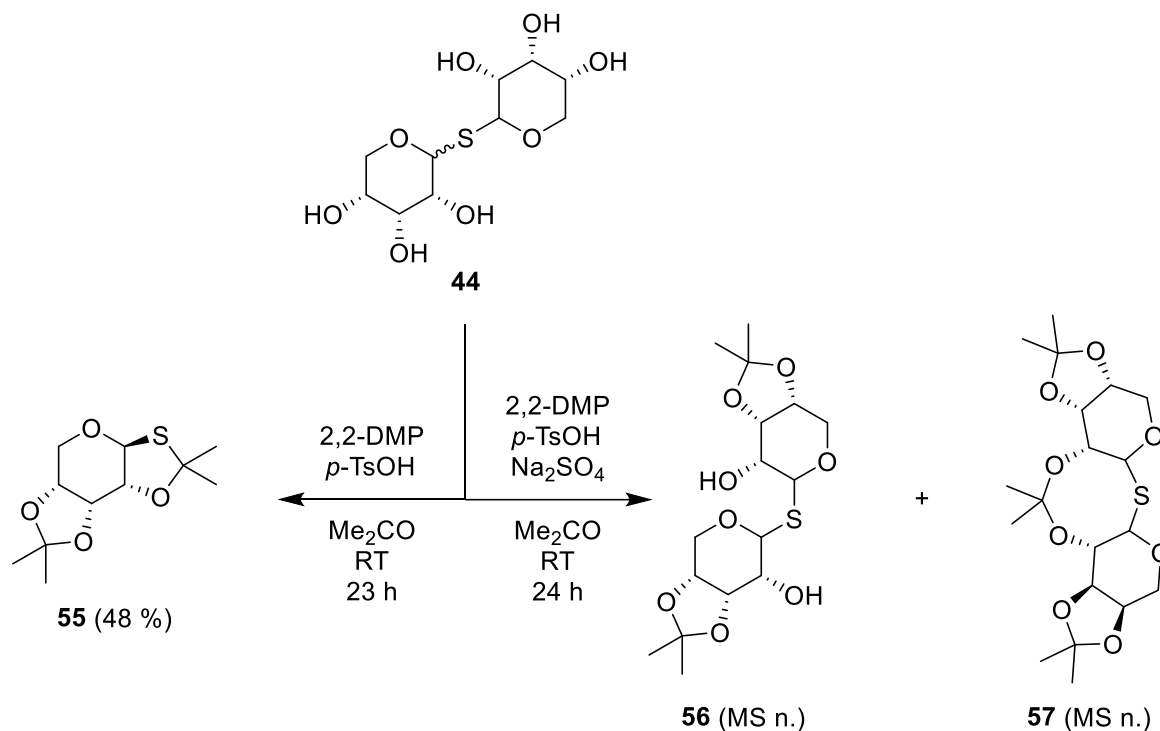


Abbildung 57: Isopropyliden-Schützung des OH-freien Thiodisaccharids **44**.

Dabei kam es zur Spaltung des Thioethers und es wurde **55** in 48 % Ausbeute erhalten.

Unter zusätzlichem Einsatz von Natriumsulfat als Trocknungsmittel konnte die Bildung von **55** unterdrückt werden und es wurde ein nicht trennbares Produktgemisch erhalten. Massenspektrometrische Untersuchungen zeigten, dass es sich hierbei unter anderem um die Acetonid-geschützte Produkte **56** und **57** handelte, die jedoch nicht isoliert werden konnten (vgl. Abbildung 57).

Da sich auch die Einführung von Isopropyliden-Schutzgruppen in das *ribo,ribo*-konfigurierte, pyranoide Thiodisaccharid als nicht erfolgreich erwies, sollte auf ein analoges furanoide System ausgewichen werden. *Keßler* konnte 2022 zeigen, dass eine *Ramberg-Bäcklund*-Umlagerung an einem *manno*-konfigurierten, furanoiden Sulfonyldisaccharid möglich ist.<sup>[106]</sup>

### 3.2.4 Untersuchungen zur Darstellung eines basenstabil-geschützten Sulfonylribofuranosids

Die Einführung von Isopropyliden-Schutzgruppen in D-Ribose erfolgte unter den bereits beschriebenen Bedingungen mit 2,2-Dimethoxypropan und *para*-Toluolsulfonsäure. Hierbei wurde jedoch die Bildung des Methylribosids **58** in 38 % Ausbeute beobachtet (vgl. Abbildung 58).

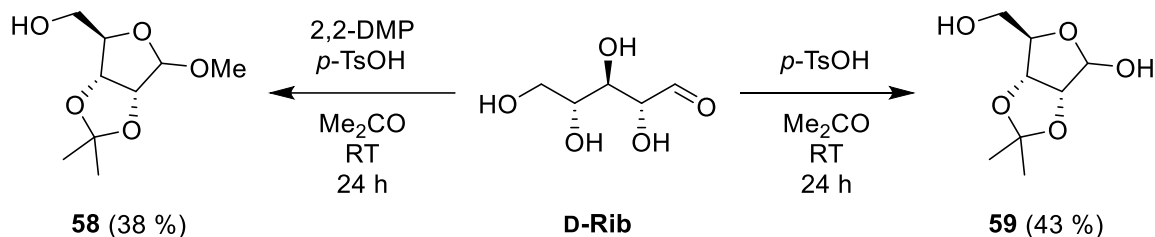


Abbildung 58: Isopropyliden-Schätzung von D-Ribose.

Um die Methylierung des anomeren Zentrums zu vermeiden, wurde die Schätzung lediglich in Aceton unter sauren Bedingungen durchgeführt (vgl. Abbildung 58). Dabei konnte die Acetonid-geschützte Ribofuranose **59** in 43 % Ausbeute erhalten werden.

Im nächsten Schritt sollte **59** mit Natriumsulfid unter Lewis-sauren Bedingungen umgesetzt werden, wobei Silbertriflat und Indium(III)chlorid als Lewis-Säuren gewählt wurden (vgl. Abbildung 59 und Tabelle 13).

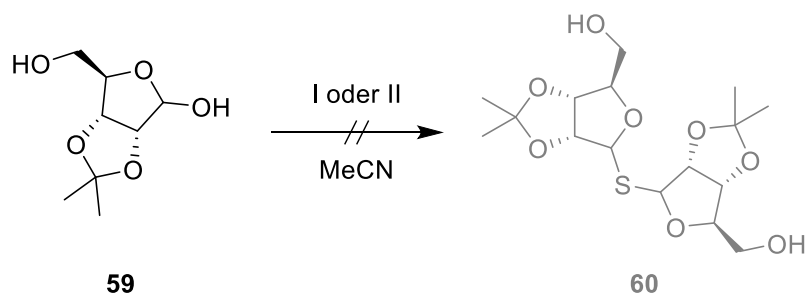


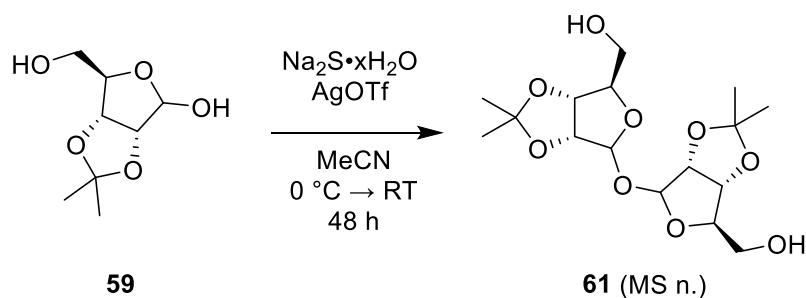
Abbildung 59: Untersuchungen zur Umsetzung der Acetonid-geschützten Ribofuranose **59** zum Thiodisaccharid.

Tabelle 13: Untersuchungen zur Synthese des Thiodisaccharids **60**.

Eintrag	Reagenzien	Temperatur	Reaktionsdauer	Ausbeute	Literatur
I	Na <sub>2</sub> S/InCl <sub>3</sub>	70 °C	48 h	0 %	[105]
II	Na <sub>2</sub> S/AgOTf	0 °C → RT	48 h	0 % <sup>a</sup>	[107]

<sup>a</sup>Bildung des Disaccharids **61**

Unter Einsatz von Indium(III)chlorid als Lewis-Säure lief keine Reaktion ab und das Edukt konnte reisoliert werden (vgl. Tabelle 13, Eintrag I). Bei Verwendung von Silbertriflat wurde eine Reaktion beobachtet, jedoch fand kein nucleophiler Angriff durch das Natriumsulfid statt, sondern es konnte massenspektrometrisch die Bildung des Disaccharids **61** nachgewiesen werden (vgl. Eintrag II und Abbildung 60).

Abbildung 60: Bildung des Disaccharids **61** mithilfe von Silbertriflat als Lewis-Säure.

Aus der Literatur ist der Einsatz von 2-Chlor-1,3-dimethylimidazoliumchlorid (DMC) zur Aktivierung des anomeren Zentrums bekannt, sodass ein Angriff durch verschiedene Nucleophile begünstigt wird.<sup>[108,109]</sup> Der Einsatz dieses Reagenzes zur Darstellung des Acetonid-geschützten Thiodisaccharids **60** wurde ebenfalls untersucht (vgl. Abbildung 61).



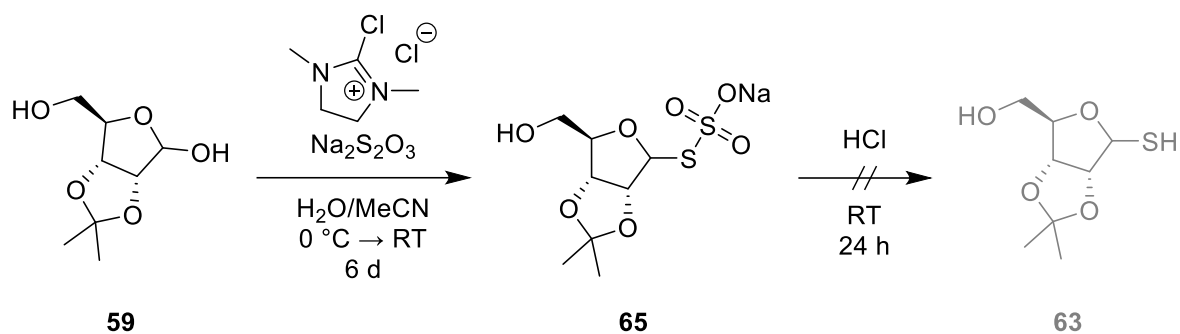


Abbildung 63: Untersuchungen zur Darstellung des Thiols **63** via Bunte-Salz **65**.

Dazu wurde die Acetonid-geschützte Ribose **59** mit DMC und Natriumthiosulfat zu **65** umgesetzt (vgl. Abbildung 63). Die anschließende Hydrolyse mit Salzsäure lieferte nicht das gewünschte Thiol **63** und auch die Bildung des entschützten, OH-freien Thiols konnte analytisch nicht nachgewiesen werden.

Bevor weitere Untersuchungen zur Darstellung des Thiols durchgeführt wurden, wurde ein Versuch zur Synthese des Bromids **64** unternommen.

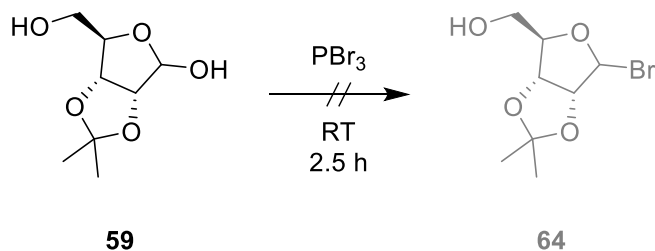


Abbildung 64: Untersuchungen zur Reaktion von **59** zum Bromid **64**.

Hierfür wurde **59** in Phosphortribromid umgesetzt. Es erfolgte jedoch nur eine Zersetzung des Eduktes und es wurde kein Umsatz zum Bromid **64** oder zum entschützten Bromid beobachtet.

Da weder das Thiol **63** noch das Bromid **64** synthetisiert werden konnten, wurde die Syntheseroute zugunsten eines Benzyl-geschützten Ribofuranosids verworfen.

Ausgehend von kommerziell erhältlichem perbenzylierten Ribonolacton **AS** wurde zunächst die direkte Reaktion zur Diulose **66** untersucht.

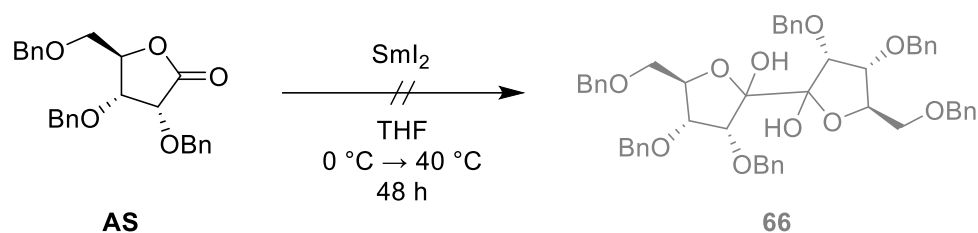


Abbildung 65: Untersuchungen zur Umsetzung des perbenzylierten Ribonolactons **AS** in einer *Pinacol*-Kupplung-artigen Reaktion zur Diulose **66**.

Dazu wurde das Lacton **AS** in einer Abwandlung der *Pinacol*-Kupplung mit Samarium(II)iodid umgesetzt (vgl. Abbildung 65 und Kapitel 3.1.2). Dabei wurde ein Produktgemisch erhalten, das aus reisolierbarem Edukt und einem Zersetzungsprodukt von **AS** bestand. Die Entstehung der Diulose **66** konnte analytisch nicht nachgewiesen werden. Daher wurde eine Möglichkeit zur Synthese des Dec-5-enitols **67** gesucht.

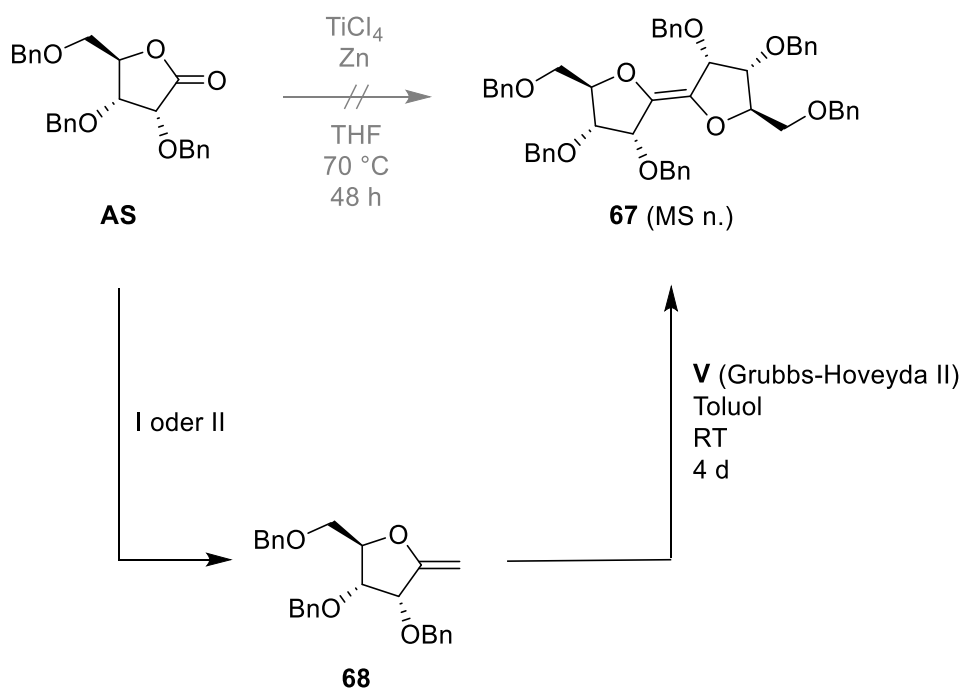


Abbildung 66: Darstellung des Dec-5-enitols **67** über das *exo*-Glycal **68**.

Die direkte Umsetzung des Lactons **AS** unter Bedingungen einer reduktiven Kupplung mit Titan(IV)chlorid und Zink<sup>[111]</sup> lieferte nicht das gewünschte Dec-5-enitol **67**, sondern es wurde lediglich das Edukt reisolierbar (vgl. Abbildung 66). Aus diesem Grund wurde zunächst das *exo*-Glycal **68** unter zwei verschiedenen Bedingungen

synthetisiert, welches dann in einer Olefinmetathese umgesetzt werden sollte (vgl. Abbildung 66 und Tabelle 14).

Tabelle 14: Bedingungen für die Darstellung des *exo*-Glycals **68** aus dem Lacton **AS**.

Eintrag	Reagenzien	Temperatur	Reaktionsdauer	Ausbeute	Literatur
I	MePPh <sub>3</sub> Br/ <i>n</i> -BuLi	0 °C → RT	3.5 h	19 %	[57]
II	<i>Petasis</i> - Reagenz	70 °C	24 h	quant.	[56]

Bei der Darstellung von **68** *via Wittig*-Reaktion mit Methyltriphenylphosphoniumbromid konnten Ausbeuten von 19 % erzielt werden. Wurde die Methylenierung hingegen mithilfe des *Petasis*-Reagenzes durchgeführt, so wurde das *exo*-Glycal **68** in quantitativen Ausbeuten erhalten. Die anschließende Olefinmetathese mit dem Grubbs-Hoveyda-Katalysator **V** lief nur unzureichend ab. Es wurde hauptsächlich das Edukt reisoliert und das gewünschte Produkt **67** konnte lediglich massenspektrometrisch nachgewiesen werden, sodass davon auszugehen ist, dass es nur in Spuren entsteht.

Um die gewünschte Ribose-basierte Diulose zu erhalten, wurde auf die bereits bekannte Syntheseroute zurückgegriffen. Ausgangspunkt war die kommerziell erhältliche peracetylierte Ribofuranose **AT** (vgl. Abbildung 67). Diese wurde in einer Bortrifluorid-Diethyletherat-vermittelten Reaktion mit Natriumsulfid umgesetzt. Dabei konnte das Thiodisaccharid **69** in 56 % Ausbeute erhalten werden. Die anschließende Oxidation mit *meta*-Chlorperbenzoesäure lieferte das gewünschte Sulfon **70** lediglich in Spuren, sodass dieses massenspektrometrisch nachgewiesen, aber nicht isoliert werden konnten.

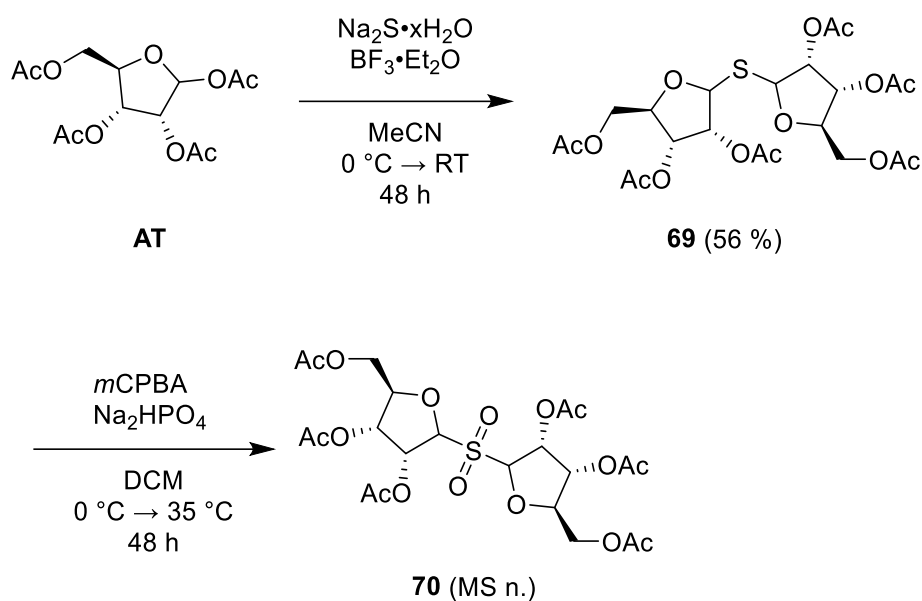


Abbildung 67: Reaktion der peracetylierten Ribofuranose **AT** zum Thiodisaccharid **69** sowie Untersuchungen zur anschließenden Reaktion zum Sulfon **70**.

Deswegen wurde zunächst die Umschätzung von **69** vorgenommen, ehe eine Oxidation zum Sulfon durchgeführt wurde (vgl. Abbildung 68).

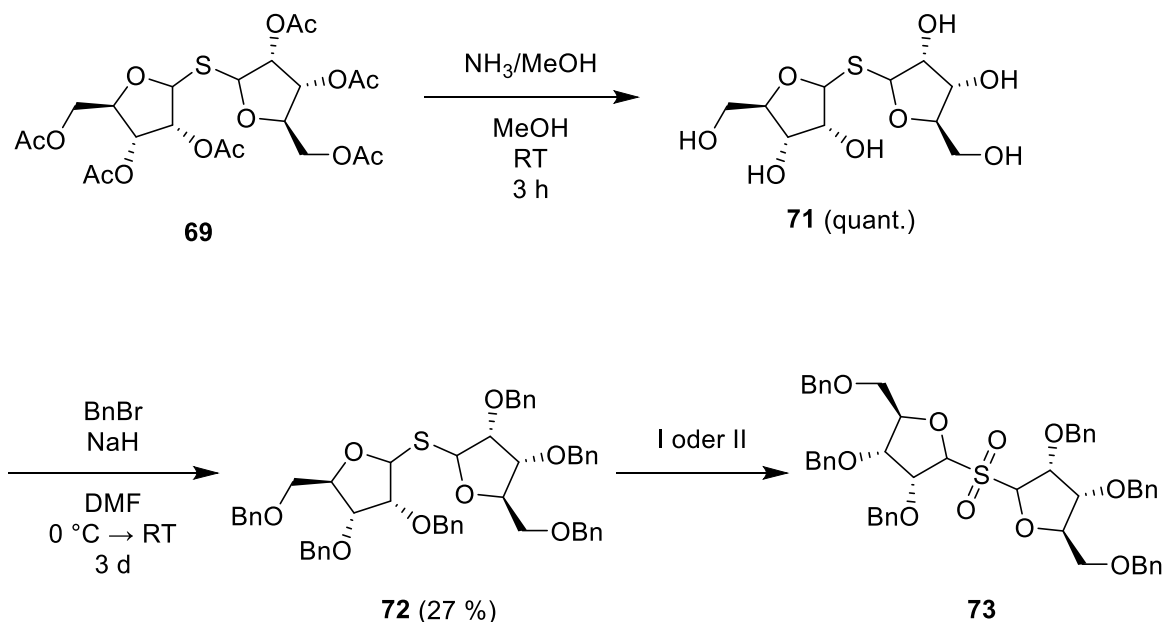


Abbildung 68: Umschätzung des Thiodisaccharids **69** und anschließende Oxidation zum perbenzylierten Sulfon **73**.

Das Thiodisaccharid **69** wurde in einer Zemplén-artigen Reaktion mit Ammoniak in

Methanol quantitativ zum OH-freien Thiodisaccharid **71** entschützt. Dieses wurde mit Benzylbromid und Natriumhydrid umgesetzt und das perbenzylierte Thiodisaccharid **72** konnte in einer Ausbeute von 27 % erhalten werden. Für die anschließende Oxidation zum Sulfonyldisaccharid **73** wurden zwei verschiedene Reagenzien untersucht (vgl. Tabelle 15).

Tabelle 15: Bedingungen für die Oxidation des Thiodisaccharids **72** zum Sulfon **73**.

Eintrag	Reagenzien	Temperatur	Reaktionsdauer	Ausbeute	Literatur
I	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /AcOH	RT	21 d	13 %	[98]
II	<i>m</i> CPBA/Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0 °C → RT	3 d	95 %	[86]

Unter Einsatz von Wasserstoffperoxid in Essigsäure konnte das Sulfonyldisaccharid **73** in einer Ausbeute von 13 % erhalten werden. Dafür waren sehr lange Reaktionszeiten von 21 Tagen nötig (vgl. Tabelle 15, Eintrag I). Wurden Bedingungen nach *Bayer* gewählt<sup>[24,36]</sup>, so konnte **73** bereits nach 3 Tagen in einer Ausbeute von 95 % erhalten werden (Eintrag II).

Somit konnten sowohl das auf D-Ribose als auch auf D-Xylose basierte Sulfonyldisaccharid **73** bzw. **41** erfolgreich dargestellt werden. Für die Darstellung der entsprechenden Diulosen mussten beide Sulfone in einer *Ramberg-Bäcklund*-Umlagerung umgesetzt werden.

### 3.2.5 Ramberg-Bäcklund-Umlagerung der Sulfonyldisaccharide und weitere Untersuchungen zur Synthese der Deco-5,6-diulosen

Ausgehend vom *xylo,xylo*-konfigurierten Sulfonyldisaccharid **41** wurde die *Ramberg-Bäcklund*-Umlagerung sowohl unter *Meyers* als auch unter *Chans* Bedingungen durchgeführt (vgl. Abbildung 69 und Tabelle 16).

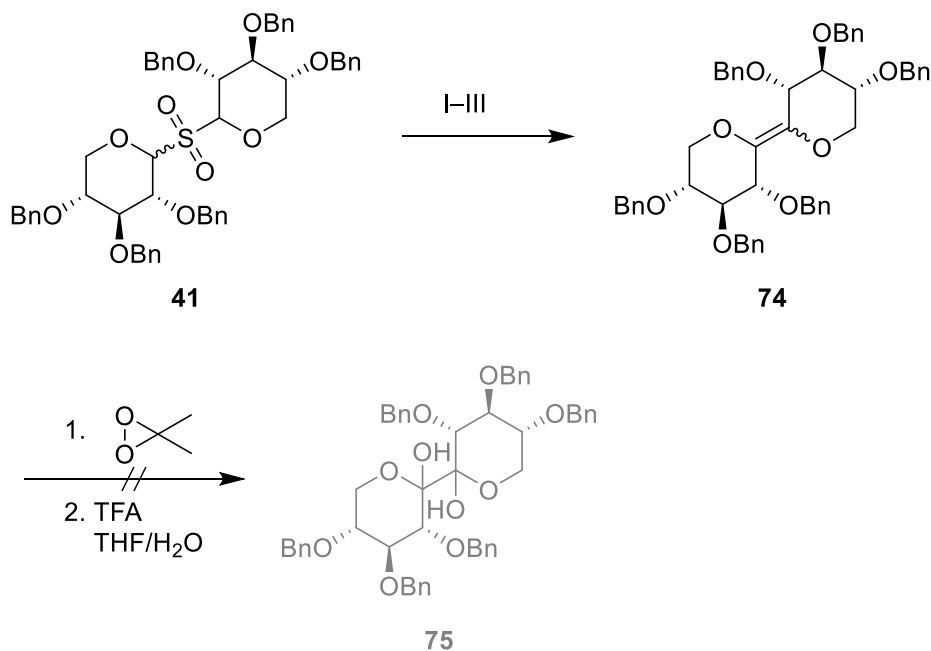


Abbildung 69: *Ramberg-Bäcklund*-Umlagerung und anschließende Oxidation zur Diulose **75**.

Tabelle 16: Varianten der *Ramberg-Bäcklund*-Umlagerung von **41**.

Eintrag	Reagenzien	Temperatur	Reaktions-dauer	Ausbeute	Literatur
I	$\text{CBr}_2\text{F}_2/\text{KOH}/\text{Alox}/$ <i>t</i> -BuOH	0 °C → RT	24 h	0 %	[86,92]
II	$\text{CBr}_2\text{F}_2/\text{KOH}/\text{Alox}/$ <i>t</i> -BuOH	60 °C	24 h	0 %	[86,92]
III	$\text{CCl}_4/\text{KOH}/$ <i>t</i> -BuOH	60 °C	22 h	5 %	[86,89]

Unter Einsatz der Bedingungen nach *Chan* mit Dibromdifluormethan als Halogenierungsreagenz und KOH/Alox als Base bei 0 °C wurde kein Umsatz des Eduktes **41** beobachtet (vgl. Tabelle 16, Eintrag I). Auch bei der Modifikation, bei der

das Halogenierungsreagenz bei 60 °C zugegeben wird, ließ sich nicht die Entstehung des gewünschten Dec-5-enitols **74** beobachten (Eintrag II). Daraufhin wurden *Meyers'* Bedingungen für die RBU untersucht. Als Halogenierungsreagenz wurde Tetrachlorkohlenstoff und als Base Kaliumhydroxid verwendet und die Reaktion bei 60 °C durchgeführt. Dabei konnte das Dec-5-enitol **74** mit einer Ausbeute von 5 % dargestellt werden (Eintrag III). Die anschließende Dihydroxylierung mit Dimethyldioxiran, analog zu *Bayer*,<sup>[24,36]</sup> lieferte ein nicht trennbares Produktgemisch. Massenspektrometrische Analyse zeigte jedoch keinen Hinweis auf die Entstehung der Diulose **75**. Damit konnte unter den gewählten Bedingungen keine *xylo,xylo*-konfigurierte Diulose synthetisiert werden.

Zur Darstellung der *ribo,ribo*-konfigurierten Diulose **66** wurde analog vorgegangen (vgl. Abbildung 70).

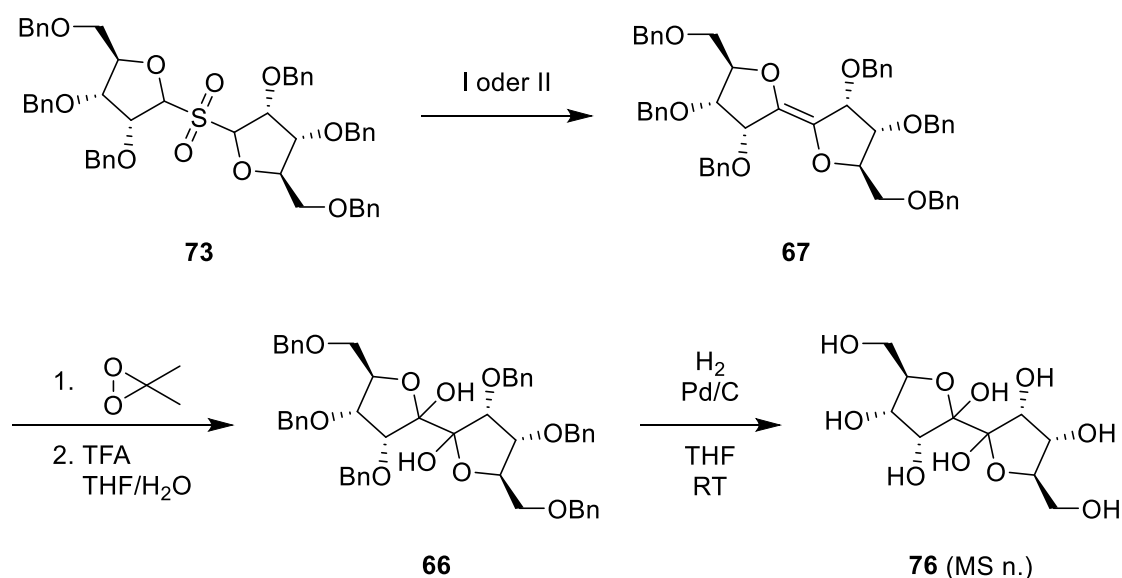


Abbildung 70: *Ramberg-Bäcklund*-Umlagerung des Sulfonyldisaccharids **73** und anschließende Dihydroxylierung und Entschützung zur Diulose **76**.

Ausgehend vom perbenzylierten Sulfonyldisaccharid **73** wurde zunächst eine *Ramberg-Bäcklund*-Umlagerung vorgenommen. Dabei kamen sowohl *Chans* als auch *Meyers* Bedingungen zum Einsatz (vgl. Tabelle 17).

Tabelle 17: Bedingungen für die RBU des Sulfons **73**.

Eintrag	Reagenzien	Temperatur	Reaktions-dauer	Ausbeute	Literatur
I	CBr <sub>2</sub> F <sub>2</sub> /KOH/Alox/ <i>t</i> -BuOH	0 °C → RT	5 h	MS n.	[86,92]
II	CCl <sub>4</sub> /KOH/ <i>t</i> -BuOH	60 °C	22 h	24 %	[86,89]

MS n. = massenspektrometrisch nachgewiesen

*Chans* Bedingungen mit Dibromdifluormethan und KOH/Alox zeigten nur geringen Umsatz des Eduktes auf. Nach Abbruch der Reaktion konnte die Bildung des Dec-5-enitols **67** lediglich massenspektrometrisch nachgewiesen werden (vgl. Tabelle 17, Eintrag I). Unter Einsatz von Tetrachlorkohlenstoff und Kaliumhydroxid (*Meyers* Bedingungen) wurde **67** hingegen in 24 % Ausbeute erhalten (Eintrag II). Im Gegensatz zum *xylo,xylo*-konfigurierten Pendant lieferte die anschließende Dihydroxylierung von **67** mit Dimethyldioxiran die Benzyl-geschützte Deco-5,6-diulose **66**. Diese wurde ohne weitere Aufreinigung in einer Wasserstoff-Atmosphäre mit Palladium auf Aktivkohle als Katalysator hydriert. Dadurch konnten die Schutzgruppen abgespalten und die OH-freie Diulose **76** analytisch nachgewiesen werden.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **76** zeigte Signale, die zu unterschiedlichen Verbindungen gehören (vgl. Abbildung 71). Die markierten Signale gehören einer definierten Verbindung an. Weitere, nicht markierte Signale fallen zum Teil mit den Signalen der markierten Verbindung zusammen und können deswegen nicht zuverlässig zugeordnet werden.

Im Gegensatz zu den NMR-spektroskopischen Untersuchungen wiesen die massenspektrometrischen Untersuchungen von **76** nur wenige Signale auf, die entweder auf eine einzige Verbindung oder mehrere Verbindungen mit gleicher Summenformel deuteten.

Durch die anomeren Hydroxygruppen steht die Diulose mit ihrer offenkettigen Form im Gleichgewicht. Dadurch ergeben sich weitere mögliche Ringschlüsse, sodass aufgrund der Ergebnisse der analytischen Methoden die Vermutung nahe liegt, dass es sich bei **76** um Konstitutionsisomere handelt.

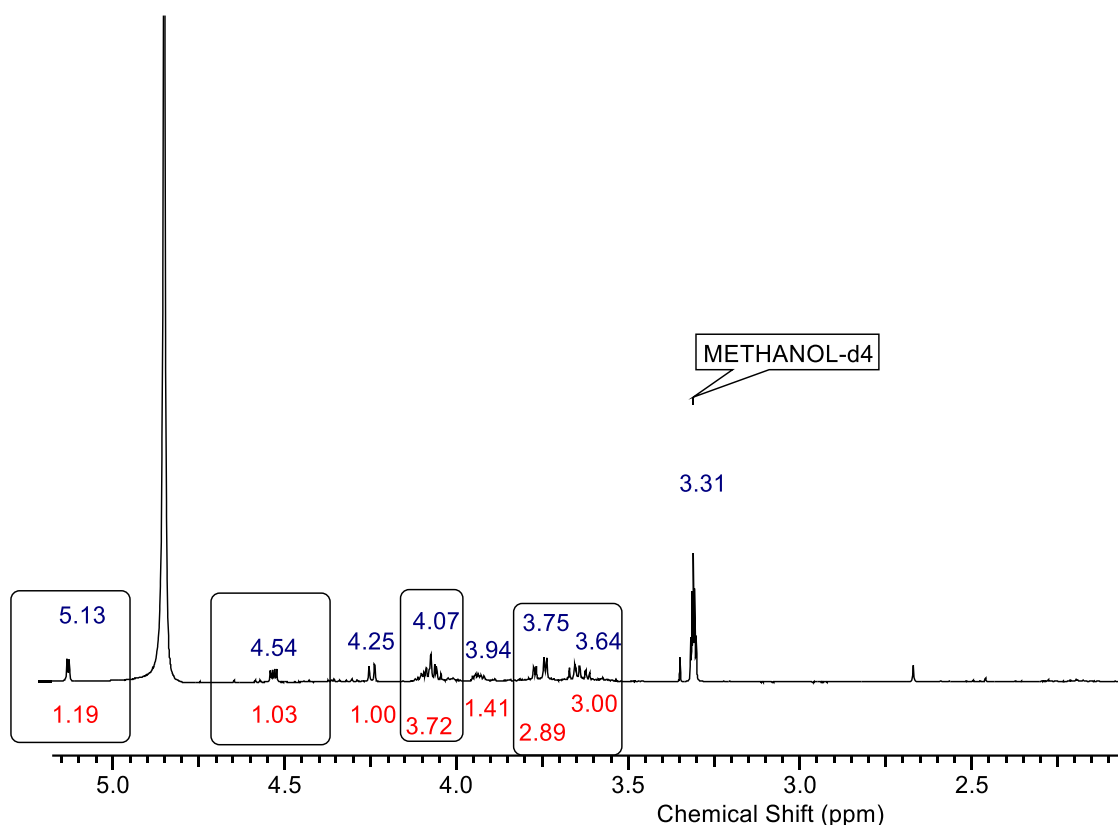


Abbildung 71: Relevanter Ausschnitt aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **76** in Methanol- $d_4$ .

Die Ergebnisse der analytischen Untersuchungen von **76** sollten mit der bekannten Analytik der Peltalosa verglichen werden. Jedoch konnten *Contreras et al.* kein Massenspektrum aufnehmen und das  $^1\text{H-NMR}$  wurde in  $\text{DMSO-}d_6$  gemessen.<sup>[18]</sup> Von Verbindung **76** ließ sich aber keine NMR-spektroskopische Untersuchung in  $\text{DMSO-}d_6$  vornehmen, sodass kein direkter Analytik-Vergleich der Verbindungen möglich war.

Um dennoch herauszufinden, ob es sich bei der erhaltenen Diulose **76** um Peltalosa handelt, wurde die Verbindung acetyliert (vgl. Abbildung 72).

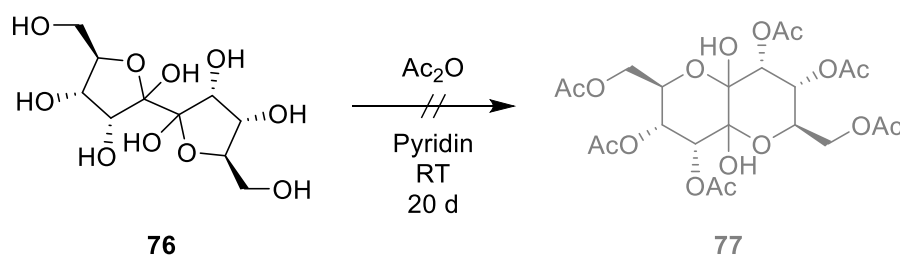


Abbildung 72: Acetylierung der Diulose **76**.

Nach zwanzig Tagen wurde die Reaktion abgebrochen, da kein weiterer Reaktionsfortschritt mittels Dünnschichtchromatographie erkennbar war. Es hatte sich ein nicht trennbares Produktgemisch gebildet, dessen analytische Untersuchung keinen Hinweis auf ein sechsfach acetyliertes Produkt, wie es bei *Contreras et al.* ist, lieferte. Es waren weiterhin Kohlenhydrat-Signale im  $^1\text{H-NMR}$  erkennbar, jedoch stimmten sie nicht mit den Signalen der acetylierten Peltalosa überein. Auch im Hinblick auf die Ergebnisse aus Kapitel 3.3 kann davon ausgegangen werden, dass die erhaltene *ribo,ribo*-konfigurierte Deco-5,6-diulose **76** nicht Peltalosa ist.

### 3.3 Peltalosa-Extraktion

Um weitere Erkenntnisse über die Struktur von Peltalosa gewinnen zu können, wurde eine Extraktion der Wurzeln von *Psacalium peltatum* vorgenommen (vgl. Abbildung 73).



Abbildung 73: Wurzeln von *Psacalium peltatum*.

Diese wurden freundlicherweise von der Universidad Nacional Autónoma de México zur Verfügung gestellt.<sup>[23]</sup>

Für die Extraktion von Peltalosa aus *Psacalium peltatum* wurde eine ähnliche Vorgehensweise wie von *Contreras et al.* vorgenommen.<sup>[18]</sup>

140 g der getrockneten Wurzeln wurden klein gehackt und mit 750 mL Wasser aufgegossen. Das Gemisch wurde auf 40 °C erhitzt und 4 Tage bei erhöhter Temperatur gerührt. Dabei hat sich ein sichtbarer Schimmelpilz gebildet (vgl. Abbildung 74).



Abbildung 74: Bildung von Schimmelpilz bei der Extraktion der Wurzeln von *Psacalium peltatum*.

Dieser wurde abgetrennt und die Wurzelbestandteile wurden abfiltriert. Für weitere Untersuchungen wurde das Filtrat gefriergetrocknet, sodass ein bräunlicher Feststoff zurückblieb (vgl. Abbildung 75).



Abbildung 75: Gefriergetrocknetes Filtrat von *Psacalium peltatum*.

Da *Menzel* von Schwierigkeiten bei der *Peltalosa*-Extraktion berichtete,<sup>[23]</sup> wurde zunächst der Schimmelpilz auf die Diulose **C** untersucht. Dazu wurde sowohl eine wässrige Extraktion als auch eine mit Ethylacetat durchgeführt. Die Lösemittel wurden jeweils am Vakuum entfernt und der Rückstand massenspektrometrisch untersucht.

Hierbei konnte aber keine Deco-5,6-diulose nachgewiesen werden. Daraus kann geschlossen werden, dass Peltalosa kein Ausscheidungsprodukt des entstandenen Schimmelpilzes ist.

Weiterhin wurde der aus dem Filtrat erhaltene bräunliche Feststoff aufbereitet. Die vorgenommenen Kristallisationsversuche aus Wasser, Methanol oder Ethanol blieben erfolglos, sodass eine säulenchromatographische Aufreinigung des Feststoffes an Kieselgel vorgenommen wurde. Dazu wurde ein Lösemittelgradient von Chloroform-Ethanol-Methanol 10:1:0 → 1:1:0 → 0:1:0 → 0:0:1 verwendet. Es wurden sechs Fraktionen erhalten, jedoch befand sich in keiner das gewünschte Kohlenhydrat. Aus diesem Grund wurde eine erneute Extraktion aller sechs Fraktionen vorgenommen. Mithilfe eines Soxhletts sollte das mögliche Produkt in Methanol aus dem braunen Feststoff gelöst werden. Jedoch stellte sich heraus, dass das Methanol eher Verunreinigungen gelöst hatte. Massenspektrometrische Analyse des hellbraunen Rückstandes in der Hülse des Soxhletts konnte einen Peak bei  $m/z = 337.22$  ( $[M+K]^+$ ) aufzeigen, weswegen hiervon weitere Aufreinigungsversuche durchgeführt wurden.

Zuerst wurde ein Kristallisationsversuch in Wasser-Pentan vorgenommen, der nicht erfolgreich war.

Eine säulenchromatographische Aufreinigung des Rückstandes konnte nicht vorgenommen werden, weswegen dieser acetyliert wurde.

Hierfür wurden 620 mg des hellbraunen Feststoffs in 4.2 mL Pyridin aufgenommen und mit 2.0 mL Essigsäureanhydrid versetzt. Nach 11 Tagen war die Entstehung einer neuen Verbindung mittels Dünnschichtchromatographie erkennbar, sodass die Reaktion wässrig aufgearbeitet wurde.<sup>[68]</sup> Säulenchromatographische Aufreinigung des Rohprodukts an Kieselgel (PE-MeOH-DCM 10:1:2 → 5:1:1) lieferte ein gelbliches Harz, welches analytisch näher untersucht wurde.

Laut *Contreras et al.* erfolgte bei der Acetylierung der Peltalosa eine sechsfache Schützung, sodass Verbindung **AU** erhalten wurde (vgl. Abbildung 76).<sup>[18]</sup>

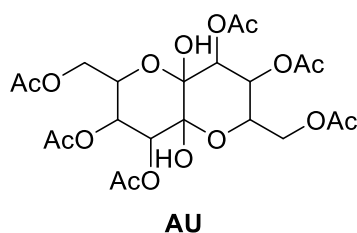


Abbildung 76: Voraussichtliche Struktur der acetylierten Peltalosa **AU**.

Massenspektrometrische Untersuchung des erhaltenen gelblichen Harzes wies ein Signal bei  $m/z = 605.25$  auf, welches auf  $[M+Na+MeOH]^+$  zurückzuführen sein könnte. Im Gegensatz dazu konnten *Contreras et al.* kein Massenspektrum der Verbindung aufnehmen.<sup>[18]</sup>

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurde in deuteriertem Chloroform aufgenommen und zeigte den Signalsatz eines Kohlenhydrats mit drei Acetylgruppen. Sollte die Annahme von *Contreras et al.*, dass es sich um eine symmetrische Verbindung handelt,<sup>[18]</sup> richtig sein, so entsprächen die Signale des aufgenommenen NMR-Spektrums einem halben Signalsatz und es handelte sich um ein Kohlenhydrat mit sechs Acetylgruppen (vgl. Abbildung 77 und Tabelle 18).

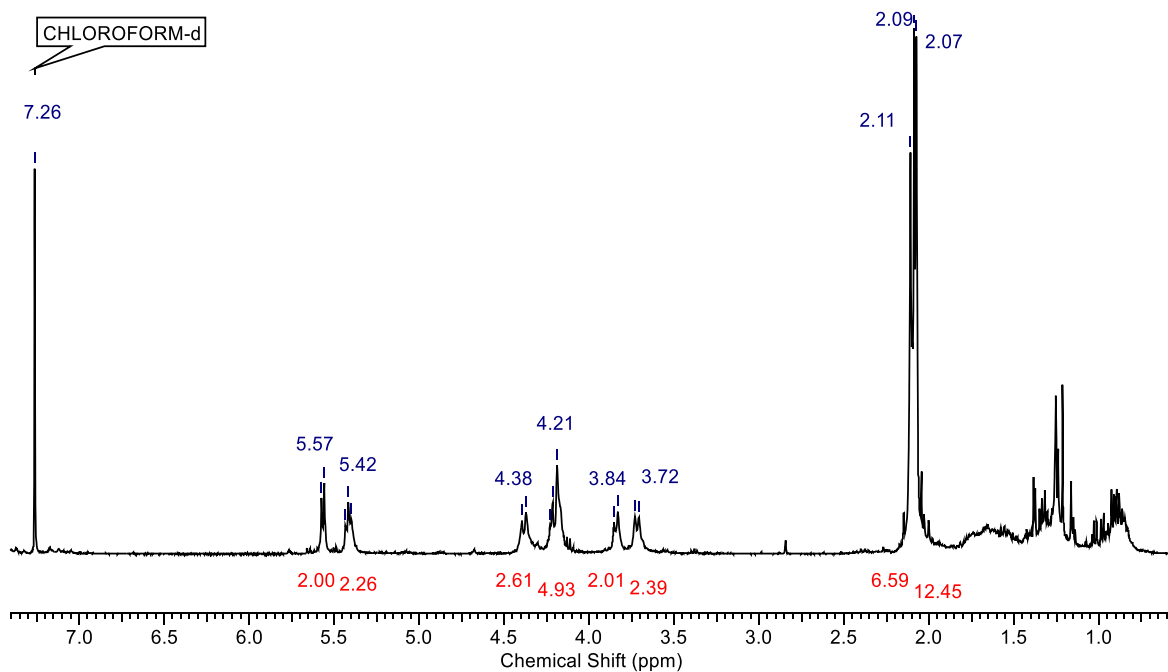


Abbildung 77: Gemessenes  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des acetylierten Extrakts.

Tabelle 18: Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale des gemessenen Spektrums mit den von *Contreras et al.* veröffentlichten Daten.<sup>[18,21]</sup>

Gemessene Signale [ppm]	5.57	5.42	4.38	4.21	3.84	3.72	2.11, 2.09, 2.07
Acetylierte Peltalosa nach <i>Contreras</i> [ppm]	–	5.4	4.38	4.19	3.84	3.72	2.1, 2.09, 2.08

Wie anhand von Tabelle 18 ersichtlich wird, stimmen die gemessenen Signale mit den von *Contreras et al.* veröffentlichten Daten größtenteils überein. Abweichungen können auf Verunreinigungen zurückzuführen sein, wie sie in Abbildung 77 im Hochfeld zu sehen sind.

Auch die Signale des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums haben eine gute Übereinstimmung mit den Signalen der acetylierten Peltalosa **AU** (vgl. Abbildung 78 und Tabelle 19). Lediglich die Signale der Methylgruppen der Acetylschutzgruppen stimmen nicht überein.

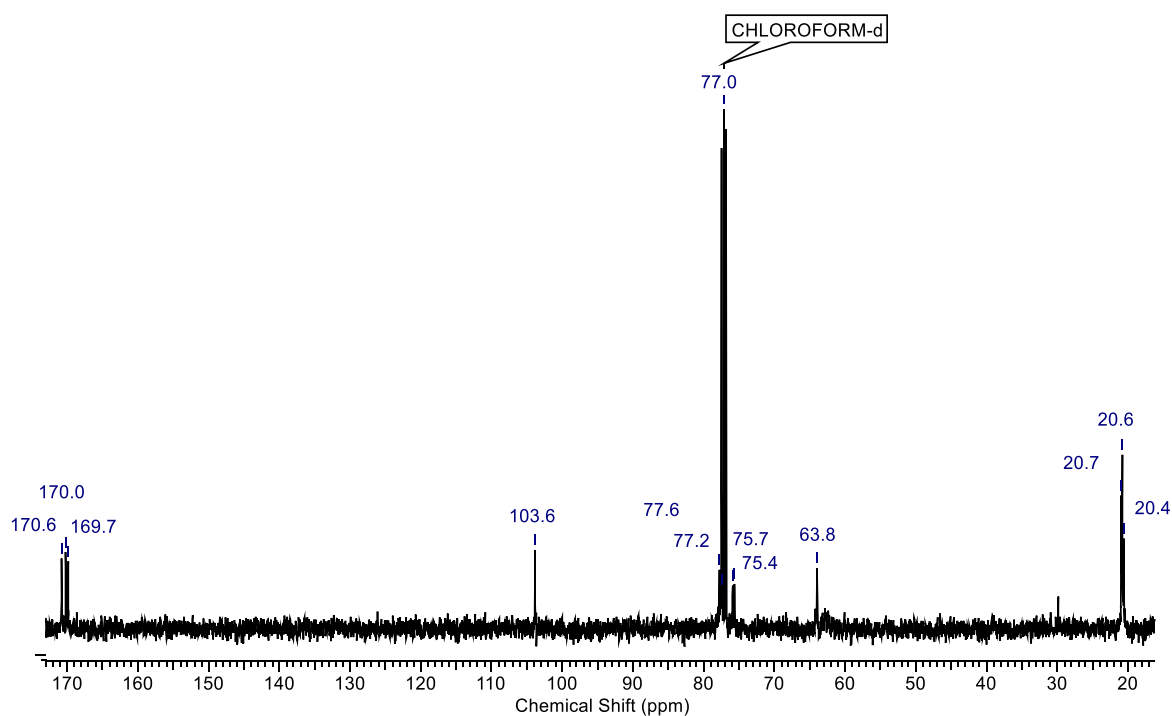


Abbildung 78:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der acetylierten Verbindung.

Tabelle 19: Vergleich der Signale des gemessenen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums mit den Daten der acetylierten Peltalosa.

Gemessene Signale [ppm]	170.6,						20.7,
	170.0,	103.6	77.6	75.7	75.4	63.8	20.6,
	169.7						20.4
Acetylierte Peltalosa nach Contreras [ppm]	170.7,						29.7,
	170.1,	103.7	77.2	75.8	75.5	63.8	29.6,
	169.8						29.4

Aufgrund der Verunreinigungen, die in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (Abbildung 77 und Abbildung 78) erkennbar sind, wurde kein spezifischer Drehwert aufgenommen, da dieser dadurch verfälscht werden würde.

Das aufgenommene IR-Spektrum stimmte wiederum recht gut mit den Daten der acetylierten Peltalosa **AU** überein (vgl. Tabelle 20). *Contreras et al.* nahmen ein IR-Spektrum eines KBr-Presslings auf (vgl. Abbildung 79)<sup>[18,21]</sup>, während vom acetylierten Extrakt ein ATR-IR-Spektrum aufgenommen wurde (vgl. Abbildung 80).

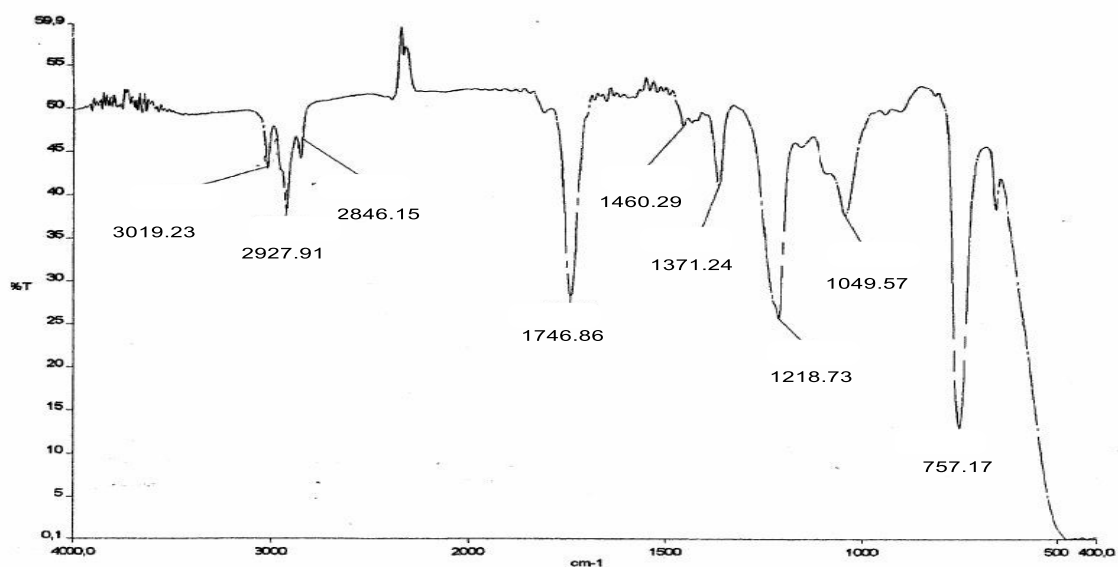


Figura 9. Espectro de IR del Acetato de la Peltalosa

Abbildung 79: Von *Contreras et al.* gemessenes IR-Spektrum der Peltalosa.

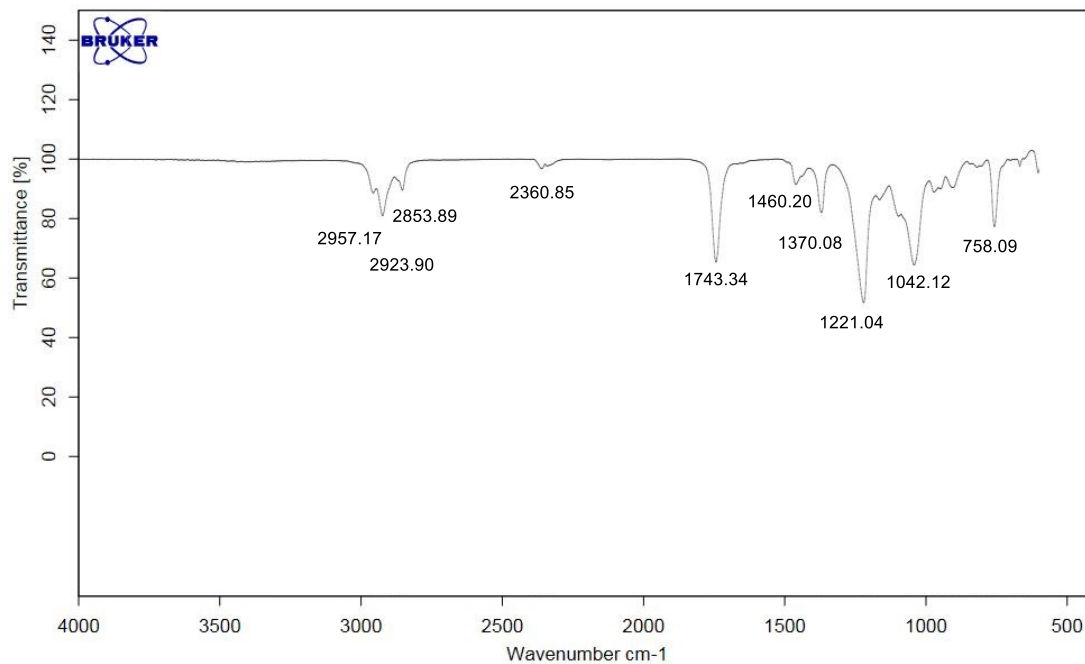


Abbildung 80: Gemessenes ATR-IR-Spektrum des acetylierten Extraktes.

Tabelle 20: Vergleich der Signale der IR-Spektren.

Gemessene Signale [cm <sup>-1</sup> ]	2957.2, 2923.9, 2853.9	1743.3	1460.3	1370.1	1221.0	1042.1	758.1
Acetylierte Peltalosa nach Contreras [cm <sup>-1</sup> ]	3019.2, 2927.9, 2846.2	1746.9	1460.3	1371.2	1218.7	1049.6	757.2

Außer dem Signal der *C-H*-Schwingung bei 2957.2 cm<sup>-1</sup> bzw. 3019.2 cm<sup>-1</sup> liegen die entsprechenden Signale nur wenige Wellenzahlen auseinander, was aber auf die unterschiedlichen Messmethoden zurückzuführen sein kann.

Werden die Ergebnisse der beschriebenen Analytikmethoden betrachtet, so kann mit sehr großer Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen werden, dass Peltalosa **C** erfolgreich extrahiert und anschließend acetyliert werden konnte.

Da die ungeschützte Peltalosa nicht in ihrer reinen Form isoliert werden konnte,

wurden mehrere Versuche zur Kristallisation des acetylierten Produktes **AU** unternommen. Dabei wurden verschiedene Lösemittelkombinationen untersucht (vgl. Tabelle 21).

Tabelle 21: Bedingungen für Kristallisationsversuche von **AU**.

Lösemittel	Zusatz	Ergebnis
Ethylacetat/ <i>n</i> -Pentan	–	Keine Kristalle
Dichlormethan	–	Keine Kristalle
Dichlormethan	Adamantan-Derivat	Keine Kristalle
Methanol	–	Keine Kristalle
Methanol	KHF <sub>2</sub>	Keine Kristalle
Chloroform/ <i>n</i> -Hexan	–	Keine Kristalle
Wasser	–	Keine Kristalle

Unter keiner der gewählten Bedingungen ließ sich die acetylierte Peltalosa **AU** kristallisieren. Somit konnte keine Kristallstrukturanalyse durchgeführt werden, die Aufschluss über die tatsächliche Stereochemie von Peltalosa gegeben hätte.

Da sich die Deco-5,6-diulose **76**, im Gegensatz zum *Psacalium peltatum*-Extrakt, auch nach zwanzig Tagen nicht sechsfach acetylieren ließ, liegt die Vermutung nahe, dass Peltalosa keine *ribo,ribo*-Konfiguration besitzt.

Nachdem Peltalosa (**C**) auf eine ähnliche Art wie von *Contreras et al.* beschrieben erfolgreich aus *Psacalium peltatum*-Wurzeln extrahiert werden konnte,<sup>[18]</sup> können zukünftig weitere Versuche zum Erhalt eines Einkristalls der Verbindung **AU** vorgenommen werden. Hierfür sollten größere Mengen des Kohlenhydrats **C** extrahiert und anschließend zu **AU** acetyliert werden.

Neben unterschiedlichen Bedingungen für Kristallisationsversuche der geschützten Diulose **AU** kann auch eine erneute Entschützung zu **C** vorgenommen werden, damit Peltalosa als Reinsubstanz vorliegt und ebenfalls Kristallisationsversuchen unterzogen werden kann.

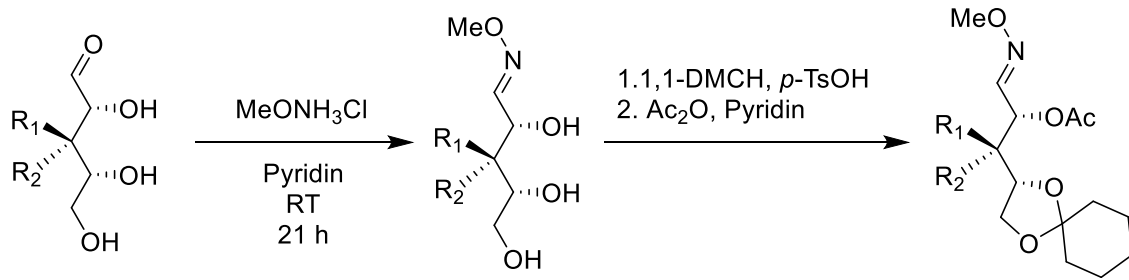
## 4 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit sollte ein Beitrag zur Strukturaufklärung der Peltalosa, einer symmetrischen Deco-5,6-diulose aus den Wurzeln von *Psacalium peltatum*, geleistet werden. Hierfür sollten über zwei mögliche Syntheserouten bisher nicht bekannte Deco-5,6-diulosen dargestellt werden. Die Gemeinsamkeit der beiden gewählten Routen *via* Olefinmetathese bzw. *via* Ramberg-Bäcklund-Umlagerung liegt in der Verknüpfung zweier anomeren Zentren von Monosacchariden. Als Edukte für die Synthese wurden die natürlich vorkommenden Aldopentosen D-Ribose und D-Xylose gewählt. Die daraus resultierenden Deco-5,6-diulosen (*ribo,ribo* bzw. *xylo,xylo*) sollten vollständig charakterisiert und ihre Analytik mit der bereits bekannten Analytik der Peltalosa verglichen werden, um so neue Rückschlüsse über die Stereochemie des Naturstoffes zu erhalten.

### 4.1 Synthese *via* Olefinmetathese

Da in vorhergehenden Untersuchungen Isopropyliden-Schutzgruppen nicht zielführend waren, wurden für die Synthese sterisch anspruchsvollere Cyclohexyliden-Schutzgruppen gewählt.

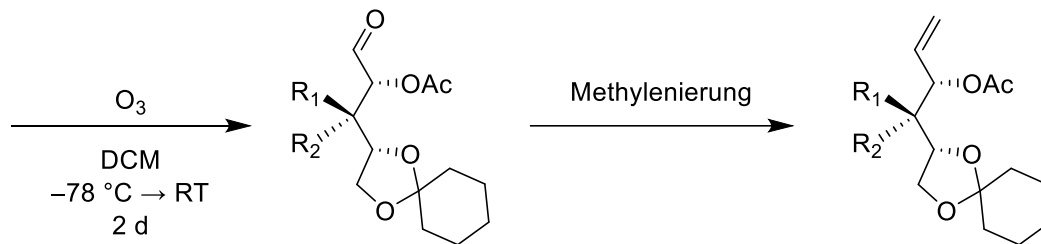
Um offenkettige, geschützte Aldopentosen zu erhalten, wurden zunächst D-Ribose und D-Xylose zum Oxim **16** bzw. **17** umgesetzt, ehe die Schutzgruppen mithilfe von 1,1-Dimethoxycyclohexan und anschließend Essigsäureanhydrid eingeführt wurden. Die erhaltenen gemischt-geschützten Oxime **23** und **24** wurden in einer Ozonolyse in quantitativer bzw. sehr guter Ausbeute von 91 % zu den entsprechenden Aldehyden **14** und **25** gespalten. Damit hatte die Maskierung des Aldehyds über das Oxim einen großen Vorteil gegenüber den bisher genutzten Dithioacetalen, da sich letztere erschwert abspalten ließen. Die geschützten Aldopentosen **14** und **25** wurden jeweils in einer Methylierungsreaktion umgesetzt. Sowohl die Umsetzung mit dem *Petasis*-Reagenz als auch eine *Wittig*-Reaktion mit Methyltriphenylphosphoniumbromid zeigte bei **14** keine Produktbildung, während **25** mithilfe des *Petasis*-Reagenzes in 17 % Ausbeute zum Hex-1-enitol **28** umgesetzt werden konnte.



**D-Rib**  $R_1 = \text{OH}, R_2 = \text{H}$   
**D-Xyl**  $R_1 = \text{H}, R_2 = \text{OH}$

**16**  $R_1 = \text{OH}, R_2 = \text{H}$  (97 %)  
**17**  $R_1 = \text{H}, R_2 = \text{OH}$  (quant.)

**23**  $R_1 = \text{OAc}, R_2 = \text{H}$  (47 %)  
**24**  $R_1 = \text{H}, R_2 = \text{OAc}$  (39 %)

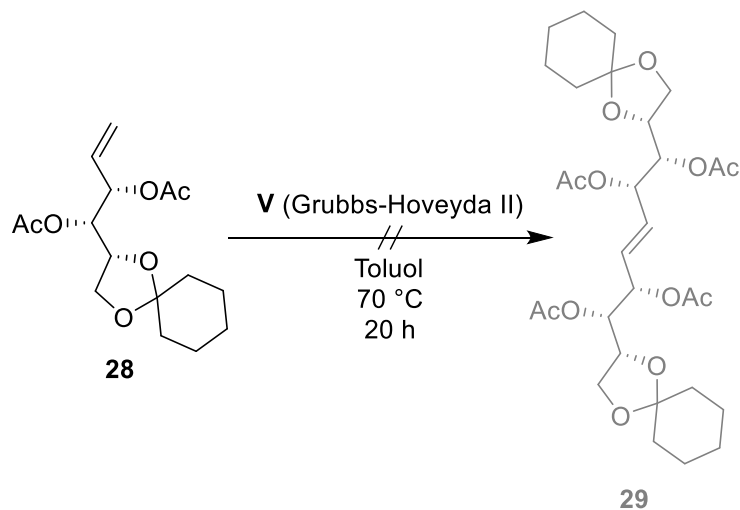


**14**  $R_1 = \text{OAc}, R_2 = \text{H}$  (quant.)  
**25**  $R_1 = \text{H}, R_2 = \text{OAc}$  (91 %)

–  
**28**  $R_1 = \text{H}, R_2 = \text{OAc}$  (17 %)

In der darauffolgenden Olefinmetathese mit dem Grubbs-Hoveyda-Katalysator 2. Generation **V** reagierte **28** jedoch nicht, sondern wurde lediglich isoliert.

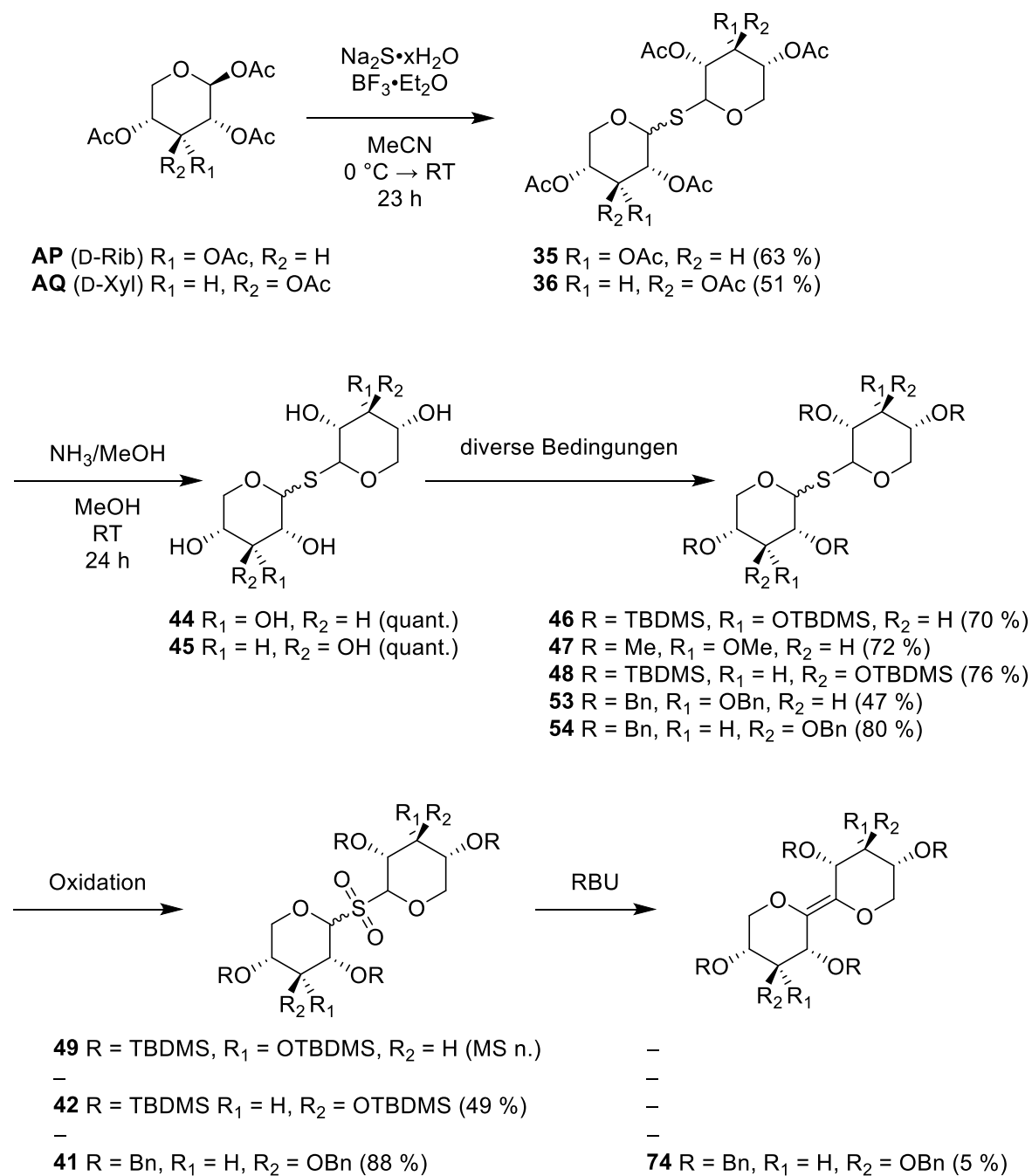
Somit konnte auf diesem Weg keine der beiden gewünschten Deco-5,6-diulosen erhalten werden und es wurde eine alternative Syntheseroute verfolgt.



## 4.2 Synthese via Ramberg-Bäcklund-Umlagerung

Um die bereits bekannte Syntheseroute für Dodeco-6,7-diulosen auf Pentosen zu übertragen, wurden zunächst ausgehend von peracetylierter D-Ribopyranose **AP** und peracetylierter D-Xylopyranose **AQ** in einer Reaktion mit Natriumsulfid die entsprechenden Thiodisaccharide **35** und **36** in 63 % bzw. 51 % Ausbeute synthetisiert. Nach Zemplén-artiger Entschützung der Acetyl-Schutzgruppen mit Ammoniak in Methanol wurden verschiedene, basenstabile Schutzgruppen eingeführt. So konnten die *ribo,ribo*-konfigurierten TBDMS- und Methyl-geschützten Thiodisaccharide **46** und **47**, sowie die *xylo,xylo*-konfigurierten TBDMS- und Benzyl-geschützten Thiodisaccharide **48** und **54** dargestellt werden. Zudem erfolgte auch die Synthese des *ribo,ribo*-konfigurierten, perbenzylierten Thiodisaccharids **53**. Da diese jedoch nicht zuverlässig reproduzierbar war und oftmals keine vollständige Einführung der Schutzgruppen ergab, wurde die Syntheseroute ausgehend von **53** nicht weiter verfolgt.

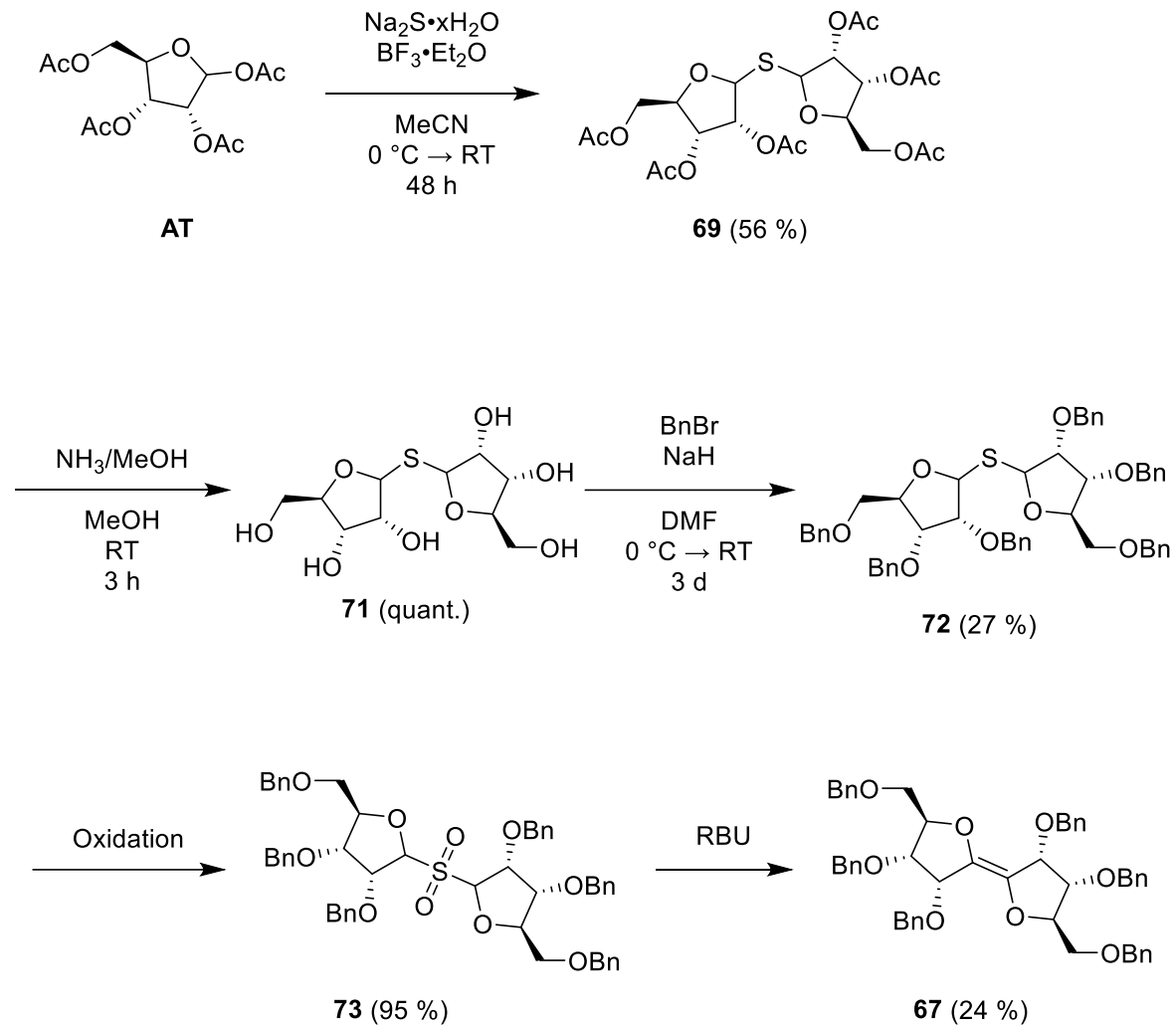
Nach Erhalt der geschützten Thiodisaccharide wurden diese in Oxidationsreaktionen umgesetzt, um die entsprechenden Sulfonyldisaccharide zu erhalten. Dabei erfolgte ausgehend vom Methyl-geschützten Thiodisaccharid **46** keine Reaktion. Das *ribo,ribo*-konfigurierte TBDMS-geschützte Sulfonyldisaccharid **49** konnte zwar massenspektrometrisch nachgewiesen, aber nicht isoliert werden, während das *xylo,xylo*-konfigurierte Pendant **42** in einer Ausbeute von 76 % erhalten wurde. Auch die Oxidation der perbenzylierten Verbindung **54** lieferte erfolgreich das Sulfonyldisaccharid **41** in 88 % Ausbeute. Somit konnte die *Ramberg-Bäcklund*-Umlagerung zunächst nur an den *xylo,xylo*-konfigurierten Sulfonyldisacchariden **41** und **42** durchgeführt werden. Dabei fand ausgehend von **42** eine Eliminierung einer TBDMS-Schutzgruppe zum *exo*-Glycal statt, sodass die Bedingungen der RBU nicht zielführend waren. Im Gegensatz dazu lieferte die *Ramberg-Bäcklund*-Umlagerung des perbenzylierten Sulfonyldisaccharids **41** unter *Meyers* Bedingungen das gewünschte Dec-5-enitol **74** in 5 % Ausbeute.



Um ein basenstabil geschütztes *ribo,ribo*-konfiguriertes Sulfonyldisaccharid als Edukt für die *Ramberg-Bäcklund*-Umlagerung zu erhalten, wurde der Versuch unternommen, Acetonide als Schutzgruppen einzuführen. Jedoch scheiterte das Vorhaben bereits an der Darstellung des Thiodisaccharids. Es konnte weder das furanoide noch das pyranoide Isopropyliden-geschütztes Thiodisaccharid synthetisiert werden. Ebenfalls erfolglos war der Versuch ein Thiodisaccharid aus perbenzylierter D-Ribose darzustellen.

Ausgehend von peracetylierter Ribofuranose **AT** konnte die oben beschriebene

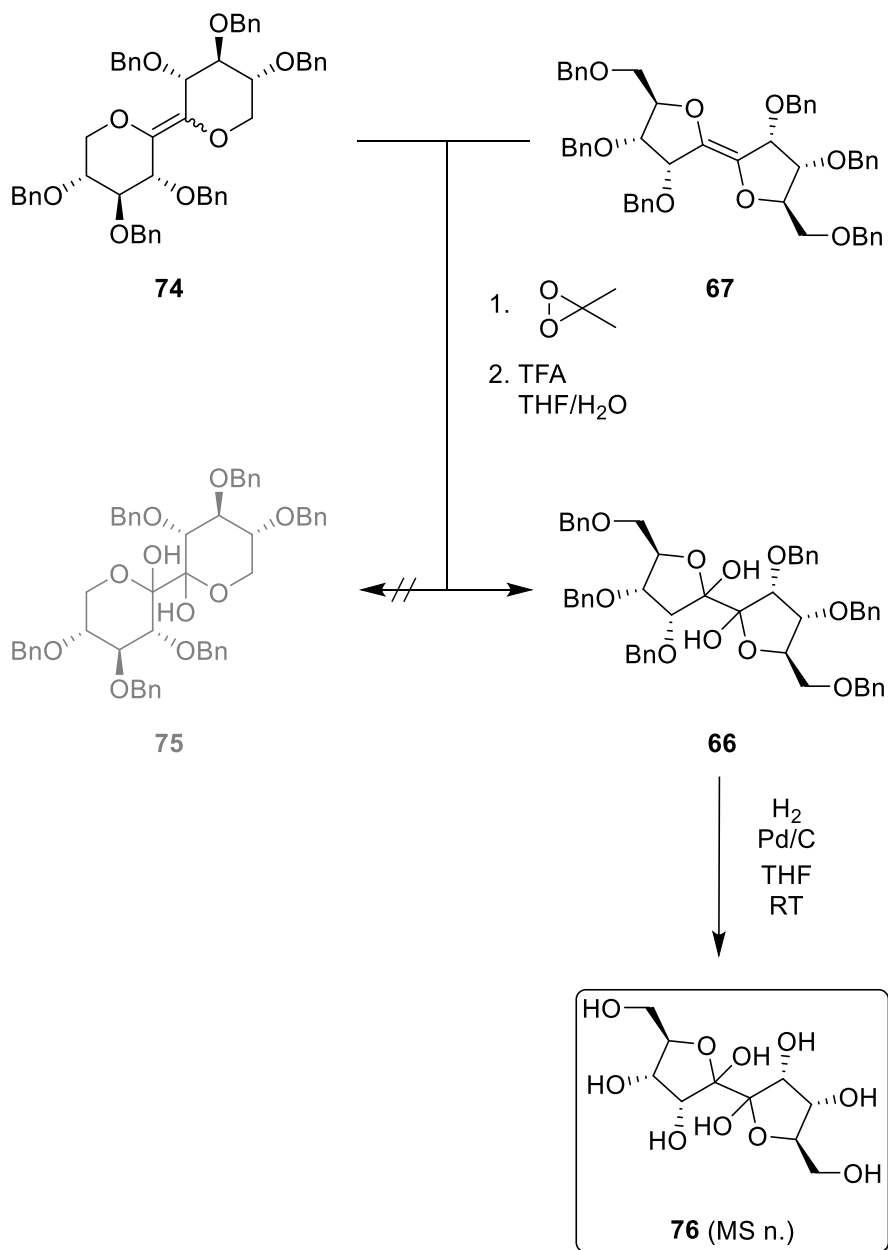
Syntheseroute erfolgreich angewendet werden.



Dabei wurde die geschützte D-Ribose **AT** in 56 % Ausbeute zum acetylierten Thiodisaccharid **69** umgesetzt. Nach quantitativer Entschützung zu **71** wurden Benzyl-Schutzgruppen eingeführt. Das perbenzylierte Thiodisaccharid **72** konnte in 27 % Ausbeute erhalten werden. Die anschließende Oxidation lieferte das Sulfon **73** in bis zu 95 % Ausbeute in Abhängigkeit der gewählten Bedingungen. Dieses wurde dann in einer *Ramberg-Bäcklund*-Umlagerung eingesetzt. Unter *Chans* Bedingungen fand keine Reaktion statt, aber unter Verwendung von *Meyers* Bedingungen konnte das *ribo,ribo*-konfigurierte Dec-5-enitol **67** in 24 % Ausbeute erhalten werden.

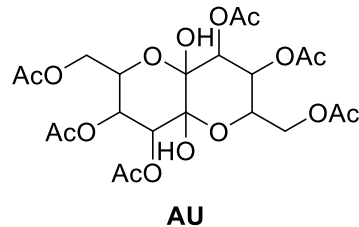
Für die Synthese der gewünschten Deco-5,6-diulosen mussten die dargestellten Dec-5-enitole **74** und **67** zunächst dihydroxyliert und anschließend entschützt werden. Unter Verwendung von Dimethyldioxiran mit anschließender Öffnung des Epoxids unter sauren Bedingungen konnte lediglich die *ribo,ribo*-konfigurierte Diulose **66**

erhalten werden, während die *xylo,xylo*-konfigurierte Verbindung **74** keinen Umsatz lieferte. Entschützung von **66** lieferte die gewünschte OH-freie Deco-5,6-diulose **76**.



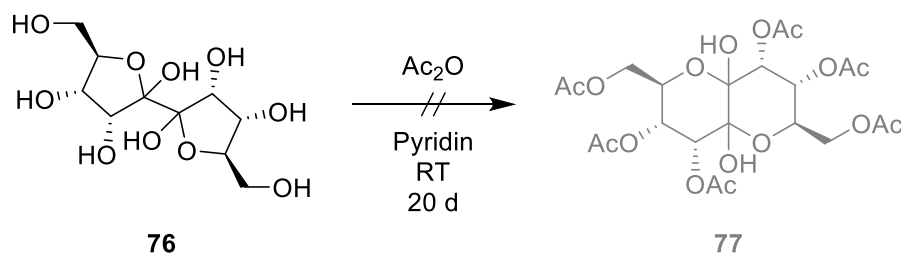
### 4.3 Analytikvergleich

Peltalosa (**C**) konnte erfolgreich aus den Wurzeln von *Psacalium peltatum* extrahiert werden. Für eine bessere Aufreinigung und Charakterisierung wurde das Kohlenhydrat acetyliert, sodass die sechsfach geschützte Peltalosa **AU** erhalten wurde.



Eine Strukturaufklärung über eine Kristallstrukturanalyse ließ sich nicht vornehmen, da unter verschiedenen getesteten Bedingungen keine Einkristalle von **AU** erhalten wurden.

Der Vergleich der Analytik der dargestellten *ribo,ribo*-konfigurierten Deco-5,6-diulose **76** mit der ungeschützten Peltalosa (**C**) konnte aufgrund unterschiedlichen Lösungsverhalten nicht vorgenommen werden. Aus diesem Grund wurde **76** wie **C** acetyliert. Jedoch konnte unter identischen Reaktionsbedingungen die sechsfach acetylierte Diulose **77** nicht erhalten werden.



Auch analytische Untersuchungen des Reaktionsgemisches lieferten keine Übereinstimmung mit **AU**, sodass aufgrund des Reaktionsverhaltens und der analytischen Untersuchung davon ausgegangen werden muss, dass die neu synthetisierte *ribo,ribo*-konfigurierte Deco-5,6-diulose **76** nicht der extrahierten Peltalosa entspricht.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Allgemeines

Zur Darstellung und Charakterisierung der Verbindungen wurden folgende Materialien und Geräte verwendet:

#### Arbeitsmethoden, Lösungsmittel und Reagenzien

Alle Reaktionen, die nicht unter wässrigen Bedingungen stattfanden, wurden mittels Schlenktechnik unter Stickstoff-Schutzatmosphäre durchgeführt. Die dabei verwendeten Lösemittel wurden nach Standardmethoden getrocknet und über Molekularsieb unter Stickstoff-Schutzatmosphäre gelagert. Lösemittel für luft- und feuchtigkeitsunempfindliche Reaktionen wurden vor der Verwendung destilliert.

Die verwendeten Reagenzien und Lösemittel wurden von der Chemikalienversorgung der Universität Tübingen oder von den Firmen *abcr Chemicals*, *Acros Organics*, *Alfa Aesar*, *Applichem*, *Fluka* oder *Merck (Sigma Aldrich)* bezogen.

#### Analytische Dünnschichtchromatographie

Für die Dünnschichtchromatographie wurden POLYGRAM SIL G/UV<sub>254</sub> Fertigfolien der Firma Macherey & Nagel verwendet. Die Detektion erfolgte mittels Fluoreszenzlöschung mit UV-Licht (254 nm), durch Einfärben mit Molybdänblau- oder Anisaldehyd-Lösung oder Verkohlung nach Besprühen mit ethanolischer Schwefelsäurelösung (5 %).

#### IR

Die IR-Spektren wurden auf einem Bruker Tensor 27 Spektrometer mittels ATR-Messung aufgenommen.

## Kernresonanzspektroskopie

Die NMR-Spektren wurden an einem Bruker Avance 400 Spektrometer, ausgestattet mit einem 5 mm ATM Probenkopf, bei 400 MHz ( $^1\text{H}$ ) und 101 MHz ( $^{13}\text{C}$ ) aufgenommen. Alternativ erfolgten die Messungen an einem Bruker Avance III HDX 600 (600 MHz für  $^1\text{H}$  und 151 MHz für  $^{13}\text{C}$ ) oder Bruker Avance III HDX 700 (700 MHz für  $^1\text{H}$  und 176 MHz für  $^{13}\text{C}$ ) NMR-Spektrometer. Die Spektren wurden auf das Restprotonensignal des jeweils verwendeten Lösemittels kalibriert ( $^1\text{H}$ -NMR:  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  5.32 ppm;  $\text{CDCl}_3$  7.26 ppm;  $\text{CD}_3\text{OD}$  3.31 ppm;  $\text{D}_2\text{O}$  4.75 ppm;  $\text{DMF-}d_7$  2.92 ppm;  $\text{Me}_2\text{CO-}d_6$  2.05 ppm;  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  53.8 ppm;  $\text{CDCl}_3$  77.2 ppm;  $\text{CD}_3\text{OD}$  49.0 ppm;  $\text{DMF-}d_7$  34.9 ppm;  $\text{Me}_2\text{CO-}d_6$  29.8 ppm).

Die Auswertung der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren erfolgte nach erster Ordnung. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sind  $^1\text{H}$ -breitbandentkoppelt. Die Signalzuordnung erfolgte durch Aufnahme von DEPT- und Korrelationsspektren ( $\text{H,H-COSY}$ ,  $\text{HSQC}$ ,  $\text{HMBC}$  und  $\text{NOESY}$ ). Die Multiplizitäten werden mit den folgenden Abkürzungen bezeichnet:

s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
m	Multiplett
bs	breites Singulett
dd	Dublett vom Dublett
dt	Dublett vom Triplett
ddd	Dublett vom Dublett vom Dublett
pd	Pseudodublett
pt	Pseudotriplett
pq	Pseudoquartett
pdt	Pseudodublett vom Triplett
ptd	Pseudotriplett vom Dublett
ptt	Pseudotriplett vom Triplett
pdq	Pseudodublett vom Quartett

### **Kristallstrukturanalyse**

Die Kristallstrukturanalyse erfolgte an einem Rigaku XtaLab Synergy-S Diffraktometer mit Cu K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ) unter Stickstoff-Kühlung bei 150 K. Als Programme zur Bestimmung und Strukturverfeinerung wurden SHELXL-2014 und SHELXS verwendet.

### **Massenspektrometrie**

ESI-Massenspektren wurden mit einem Bruker Daltonics ESQUIRE 3000 Plus Massenspektrometer aufgenommen.

Hochauflösende Massenspektren wurden mit einem Bruker Daltonics MAXIS 4G Massenspektrometer aufgenommen.

Die Ionisierung erfolgte jeweils durch Elektronensprayionisation.

### **Polarimetrie**

Die spezifischen Drehwerte wurden an einem Polarimeter der Firma Perkin-Elmer, Modell 341, mit einer 10 cm Glasküvette bei 20 °C und einer Wellenlänge von 589 nm (Na-Lampe) bestimmt.

### **Präparative Säulenchromatographie**

Zur präparativen Auftrennung wurden verschiedene Glassäulen unterschiedlicher Größe mit Kieselgel (0.032–0.063 mm) der Firma Macherey & Nagel gepackt. Die verwendeten Lösemittel waren von technischer Qualität, wurden jedoch vor der Benutzung destilliert. Die verwendeten Lösemittelgemische werden in den jeweiligen Arbeitsvorschriften angegeben.

### **Schmelzpunktbestimmung**

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Gerät der Firma Büchi, Modell Melting Point M-560, bestimmt.

**Verbrennungsanalysen**

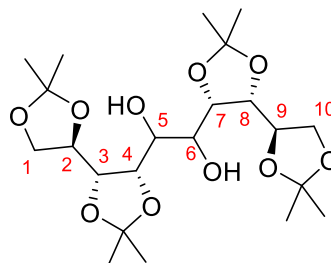
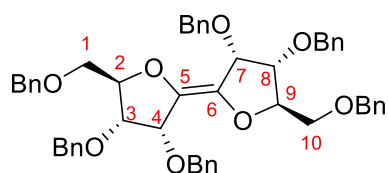
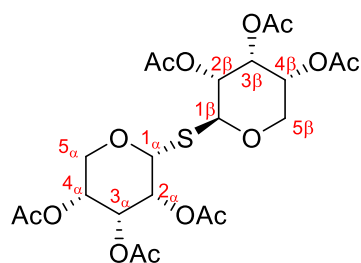
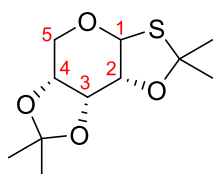
Die Elementaranalysen wurden auf einem Gerät der Firma HEKAtech GmbH, Modell Euro EA 3000, durchgeführt.

## 5.2 Bezifferung der Verbindungen

Gemäß Kohlenhydratnomenklatur wurde die Bezifferung so gewählt, dass dem anomeren C-Atom die kleinste Zahl zugeordnet wurde. Auch verbrückte Thio- bzw. Sulfonyldisaccharide wurden ausgehend vom anomeren C-Atom nummeriert. Soweit möglich, wurde für die Übersichtlichkeit die Konfiguration des anomeren C-Atoms der Nummerierung beigefügt.

Offenkettige C10-Körper wurden entlang der längsten Kohlenstoffkette nummeriert.

Sollten Abweichung von dieser Bezifferung erfolgen, so ist das entsprechend im experimentellen Teil bei der jeweiligen Synthese der Verbindung kenntlich gemacht.



### 5.3 Allgemeine Arbeitsvorschriften

#### AAV 1: Cyclohexyliden-Schützung<sup>[112]</sup>

Die maskierte Aldose (1 eq) wird unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre in abs. DMF (20 mL/mmol) vorgelegt, es werden 1,1-Dimethoxycyclohexan (1.5 eq/OH-Gruppe) und *p*-TsOH (katalytische Menge) hinzugegeben und die Reaktionslösung bei RT gerührt. Nach beendeter Reaktion (Detektion mittels DC) wird mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung neutralisiert und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird mit DCM (2 × 100 mL/mmol) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden zunächst mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (60 mL/mmol) und dann mit Wasser (2 × 100 mL/mmol) und ges. NaCl-Lösung (100 mL/mmol) gewaschen. Nach dem Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Entfernen des Lösemittels am Vakuum wird das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt.

#### AAV 2: Entschützung von Dithioacetalen mit NBS<sup>[63]</sup>

Das Dithioacetal (1 eq) wird in einem Aceton-Wasser-Gemisch (6:1; 60 mL/mmol) gelöst und auf -5 °C abgekühlt. Anschließend wird NBS (2.2 eq) unter Kühlung portionsweise hinzugegeben. Nach beendeter Reaktion (Detektion mittels DC) werden NaHCO<sub>3</sub> (8.1 eq) und Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3 eq) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch am Vakuum eingeeengt. Es wird mit Wasser (10 mL/mmol) verdünnt und mit Ethylacetat (5 × 75 mL/mmol) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung (90 mL/mmol) gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels am Vakuum wird das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt.

#### AAV 3: Acetyl-Schützung<sup>[96]</sup>

Das Kohlenhydrat (1 eq) wird in Pyridin (5 mL/mmol) vorgelegt und auf 0 °C abgekühlt. Im Anschluss wird Essigsäureanhydrid (1.5 eq/OH-Gruppe) hinzugegeben und die Reaktionslösung mit einer katalytischen Menge DMAP versetzt. Nach beendeter Reaktion (Detektion mittels DC) wird die Reaktionslösung auf Eiswasser gegeben und mit NaHCO<sub>3</sub> neutralisiert. Es wird mit DCM (3 × 10 mL/mmol) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels am Vakuum wird das Rohprodukt säulenchromatographisch

an Kieselgel aufgereinigt.

#### **AAV 4: Ozonolyse<sup>[73]</sup>**

Das Methyloxim (1 eq) wird in DCM (20 mL/mmol) vorgelegt und auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Unter Kühlung wird für 1 h ein Ozon-Strom durch die Lösung geleitet, sodass sich eine intensive Blaufärbung der Lösung einstellt. Anschließend wird das Reaktionsgefäß fest verschlossen und die Ozon-gesättigte Lösung bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Nach beendeter Reaktion (Detektion mittels DC) wird  $\text{N}_2$  durch die Lösung geleitet, um das verbliebene Ozon auszutreiben. Es wird Dimethylsulfid (10 eq) hinzugegeben und die Reaktionslösung auf RT erwärmt. Nach dem Verdünnen mit DCM (50 mL/mmol) wird mit einer Mischung aus ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und ges.  $\text{NaCl}$ -Lösung (1:1, 50 mL/mmol) gewaschen und die organische Phase über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels am Vakuum wird das Produkt analysenrein erhalten.

#### **AAV 5: Methylenierung mit *Petasis*-Reagenz<sup>[113,114]</sup>**

Die Carbonylverbindung (1 eq) wird unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre in abs. Toluol (20 mL/mmol) vorgelegt, mit dem *Petasis*-Reagenz (2.1 eq) versetzt und die Reaktionslösung auf  $75\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Nach beendeter Reaktion (Detektion mittels DC) wird mit Toluol (10 mL/mmol) verdünnt und mit ges.  $\text{NaCl}$ -Lösung ( $1 \times 100\text{ mL/mmol}$ ) gewaschen. Die wässrige Phase wird mit Toluol ( $3 \times 80\text{ mL/mmol}$ ) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels am Vakuum wird das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt.

#### **AAV 6: Wittig-Reaktion<sup>[58]</sup>**

Die Carbonylverbindung (1 eq),  $\text{MePPh}_3\text{Br}$  (1.5 eq) und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (2 eq) werden in 1,4-Dioxan (10 mL/mmol) vorgelegt und auf  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Nach beendeter Reaktion (Detektion mittels DC) wird das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt und mit  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $3 \times 100\text{ mL/mmol}$ ) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser ( $1 \times 25\text{ mL/mmol}$ ) und ges.  $\text{NaCl}$ -Lösung ( $1 \times 25\text{ mL/mmol}$ ) gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels am Vakuum wird das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt.

**AAV 7: Synthese von Thiodisacchariden**

Das geschützte Kohlenhydrat (2 eq) und  $\text{Na}_2\text{S}\cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $\geq 60\%$ , 1.4 eq) werden unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre in abs. MeCN (6.5 mL/mmol) vorgelegt und auf  $0\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt. Es wird  $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$  (46–51 %, 14 eq) zugetropft und die Suspension 2 h unter Kühlung und anschließend bei RT gerührt. Nach beendeter Reaktion (Detektion mittels DC) wird mit Wasser (3.5 mL/mmol) gequench und mit DCM ( $3 \times 140\text{ mL/mmol}$ ) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser (140 mL/mmol), ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung (140 mL/mmol) und ges.  $\text{NaCl}$ -Lösung (140 mL/mmol) gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Das Lösemittel wird am Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt.

**AAV 8: Oxidation zum Sulfon mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ <sup>[98]</sup>**

Das Thiodisaccharid (1 eq) wird in Essigsäure (11 mL/mmol) vorgelegt und mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 %ig, 2 mL/mmol) bei RT versetzt. Nach beendeter Reaktion (Detektion mittels DC) wird die Reaktionslösung auf Eiswasser gegeben und mit DCM ( $3 \times 10\text{ mL/mmol}$ ) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösemittel am Vakuum entfernt. Anschließend wird das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt.

**AAV 9: Oxidation zum Sulfon mit *m*CPBA<sup>[86]</sup>**

Das Thiodisaccharid (1 eq) wird in DCM (100 mL/mmol) vorgelegt und auf  $0\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt. Der Reaktionslösung werden  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (10 eq) und *m*CPBA (77 %ig, 6 eq) hinzugegeben und diese zunächst 3 h unter Kühlung und anschließend bei RT gerührt. Nach beendeter Reaktion (Detektion mittels DC) wird das Reaktionsgemisch mit einer ges.  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lösung (80 mL/mmol) gequench und mit einer ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung (80 mL/mmol) neutralisiert. Es wird mit DCM ( $3 \times 200\text{ mL/mmol}$ ) und Ethylacetat ( $2 \times 120\text{ mL/mmol}$ ) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels am Vakuum wird das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt.

**AAV 10: Entschützung mit Ammoniak in Methanol<sup>[77]</sup>**

Das geschützte Saccharid (1 eq) wird in MeOH (5 mL/mmol) vorgelegt, mit NH<sub>3</sub> in MeOH (7 M, 5 mL/mmol) versetzt und bei RT gerührt. Nach beendeter Reaktion (Detektion mittels DC) wird das Lösemittel am Vakuum entfernt und das Produkt ohne weitere Aufreinigung analysenrein erhalten.

**AAV 11: TBDMS-Schützung**

Unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre wird das OH-freie Saccharid (1 eq) in einem Gemisch aus abs. DCM und abs. DMF (10:1, 60 mL/mmol) gelöst und bei RT mit 2,6-Lutidin (2 eq/OH-Gruppe) und TBDMSOTf (1.5 eq/OH-Gruppe) versetzt. Nach beendeter Reaktion (Detektion mittels DC) wird die Reaktionslösung mit Wasser (50 mL/mmol) versetzt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird mit DCM (4 × 100 mL/mmol) extrahiert, bevor die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl-Lösung (2 × 120 mL/mmol) gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet werden. Nach Entfernen des Lösemittels am Vakuum wird das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt.

**AAV12: Benzylierung<sup>[36]</sup>**

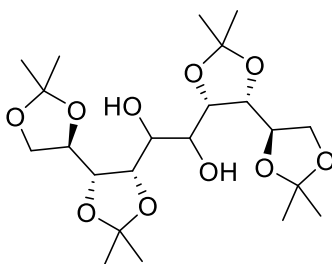
Unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre wird das OH-freie Saccharid (1 eq) in abs. DMF (4 mL/mmol) vorgelegt und auf 0 °C abgekühlt. Es werden portionsweise NaH (60 %ig, 1.5 eq/OH-Gruppe) und anschließend Benzylbromid (1.5 eq/OH-Gruppe) hinzugegeben und die Reaktionslösung 3 h unter Kühlung und danach bei RT gerührt. Nach beendeter Reaktion (Detektion mittels DC) wird das Reaktionsgemisch mit MeOH gequench und am Vakuum eingeeengt. Der Rückstand wird mit Wasser verdünnt und mit Ethylacetat (5 × 10 mL/mmol) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser (1 × 10 mL/mmol) und ges. NaCl-Lösung (1 × 15 mL/mmol) gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels am Vakuum wird das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt.

**AAV 13: Ramberg-Bäcklund-Umlagerung<sup>[86]</sup>**

Pulvriges KOH (10 g/mmol Sulfon) wird in *t*-BuOH (25 mL/mmol Sulfon) und Wasser (7.5 mL/mmol Sulfon) gelöst und auf 60 °C erhitzt. Anschließend wird das Sulfon (1 eq), gelöst in Tetrachlorkohlenstoff (25 mL/mmol Sulfon), zur Reaktionslösung zugegeben und bei 60 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion (Detektion mittels DC) wird die wässrige Phase mit DCM (3 × 125 mL/mmol) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl-Lösung (1 × 150 mL/mmol) gewaschen. Nach dem Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Entfernen des Lösemittels am Vakuum wird das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt.

## 5.4 Synthese der Verbindungen

### 1,2:3,4:7,8:9,10-Tetra-*O*-isopropyliden-*D*-allo-*L*-allo-decosit (1)



1,2:3,4:7,8:9,10-Tetra-*O*-isopropyliden-5,6-didesoxy-*D*-*ribo*-*L*-*ribo*-dec-5-enitol (**X**)<sup>[23]</sup> (43.0 mg, 100  $\mu$ mol, 1 eq) wird in Aceton (5 mL) und Wasser (1 mL) gelöst und es werden NMO (82.3 mg, 702  $\mu$ mol, 7 eq) und OsO<sub>4</sub> (2 %ig in Wasser, 0.26 mL, 2.00  $\mu$ mol, 0.02 eq) hinzugegeben und die Reaktionslösung 6 d bei RT und anschließend bei 40 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion (Reaktionszeit 14 d) wird die Reaktionslösung mit Ethylacetat (5 mL) verdünnt und mit ges. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt, die wässrige mit Ethylacetat (3  $\times$  25 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen im Anschluss mit ges. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung (3  $\times$  15 mL) und ges. NaCl-Lösung (3  $\times$  20 mL) gewaschen. Nach Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Entfernen des Lösemittels am Vakuum verbleibt ein bräunliches Öl als Rohprodukt. Säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (PE-EE 3:1) liefert **1** als farblosen, amorphen Feststoff (27.0 mg, 58.3  $\mu$ mol, 58 %).

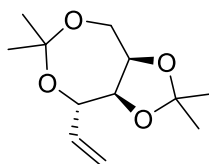
$R_f$  = 0.21 (PE-EE 3:1).

**HRMS-ESI** [M+Na]<sup>+</sup><sub>(ber.)</sub>  $m/z$  485.23572

Gemessen  $m/z$  485.23556.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.52 (dd,  $J$  = 9.7 Hz,  $J$  = 5.4 Hz, 2H, *H*-4, *H*-7), 4.31–4.23 (m, 2H, *H*-2, *H*-9), 4.19–4.09 (m, 4H, *H*-1a, *H*-3, *H*-8, *H*-10a), 4.06–4.01 (m, 4H, *H*-1b, *H*-5, *H*-6, *H*-10b), 3.67 (d,  $J$  = 4.6 Hz, 2H, OH), 1.44 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.38 (s, 12H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.36 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 110.5 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 108.9 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 78.5 (2C, C-3, C-8), 76.0 (2C, C-4, C-7), 73.4 (2C, C-2, C-9), 68.1 (2C, C-5, C-6), 68.0 (2C, C-1, C-10), 28.2 (CH<sub>3</sub>), 26.8 (CH<sub>3</sub>), 25.8 (CH<sub>3</sub>), 25.6 (CH<sub>3</sub>) ppm.

**3,6:4,5-Di-O-isopropyliden-1,2-didesoxy-D-ribo-hex-1-enitol (5)**

MePPh<sub>3</sub>Br (1.24 g, 3.47 mmol, 3.5 eq) wird unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre in abs. THF (28 mL) vorgelegt und auf –78 °C abgekühlt. Es wird *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 1.4 mL, 3.47 mmol, 3.5 eq) über 15 min zugetropft. Die Suspension wird 30 min bei –78 °C und anschließend 1 h bei RT gerührt, bevor sie auf –60 °C abgekühlt wird. 2,5:3,4-Di-O-isopropyliden-D-ribose (**AC**)<sup>[54]</sup> (293 mg, 1.27 mmol, 1 eq) wird unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre in abs. THF (12 mL) gelöst und über 15 min der Suspension zugegeben. Nach 1 h bei –60 °C wird die Reaktionsmischung auf RT erwärmt und 19 h gerührt. Nach beendeter Reaktion (Reaktionszeit 21.5 h) wird das Reaktionsgemisch auf Et<sub>2</sub>O (200 mL) gegeben und mit ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (3 × 50 mL) gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen werden mit Et<sub>2</sub>O (3 × 50 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Wasser (100 mL) und ges. NaCl-Lösung (50 mL) gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels am Vakuum verbleibt ein gelbliches Öl als Rohprodukt. Zur weiteren Aufreinigung wird dieses in Hexan (500 mL) gelöst, wobei Triphenylphosphanoxid als Nebenprodukt ausfällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat eingeeengt, wodurch **5** als gelbes Öl verbleibt (165 mg, 723 μmol, 57 %).

R<sub>f</sub> = 0.47 (PE-EE 10:1).

HRMS-ESI [M+Na]<sup>+</sup>(ber.) *m/z* 251.12538

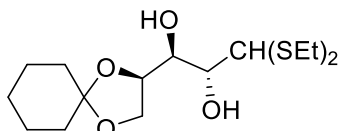
Gemessen *m/z* 251.12562.

[α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = –88.2 (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.96 (ddd, *J*<sub>H-2,H-1a</sub> = 17.2 Hz, *J*<sub>H-2,H-1b</sub> = 10.6 Hz, *J*<sub>H-2,H-3</sub> = 5.0 Hz, 1H, *H*-2), 5.31 (pdt, *J*<sub>H-1a,H-2</sub> = 17.3 Hz, *J*<sub>H-1a,H-1b</sub> = 1.8 Hz, 1H, *H*-1a), 5.21 (pdt, *J*<sub>H-1b,H-2</sub> = 10.6 Hz, *J*<sub>H-1b,H-1a</sub> = 1.7 Hz, 1H, *H*-1b), 4.29–4.19 (m, 1H, *H*-3), 4.11 (pdt, *J*<sub>H-5,H-4</sub> = 5.4 Hz, *J* = 1.6 Hz, 1H, *H*-5), 4.04–3.92 (m, 2H, *H*-6a, *H*-6b), 3.76 (dd, *J*<sub>H-4,H-3</sub> = 9.8 Hz, *J*<sub>H-4,H-5</sub> = 5.4 Hz, 1H, *H*-4), 1.52 (s, 3H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.38 (s, 3H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.35 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 136.2$  (C-2), 116.2 (C-1), 108.6 ( $\text{C}_5\text{-Ring}(\text{CH}_3)_2$ ), 101.8 ( $\text{C}_7\text{-Ring}(\text{CH}_3)_2$ ), 79.2 (C-4), 76.8 (C-5), 70.4 (C-3), 58.6 (C-6), 28.6 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 25.9 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 24.8 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 23.9 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm.

#### 4,5-O-Cyclohexyliden-D-ribosedietiethyldithioacetal (**7**)



Nach AAV 1 wird D-Ribosedietiethyldithioacetal (**AD**)<sup>[60]</sup> (106 mg, 412  $\mu\text{mol}$ , 1 eq) mit 1,1-Dimethoxycyclohexan (0.19 mL, 1.23 mmol, 3 eq) und *p*-TsOH (5 mg, kat. Menge) in abs. DMF umgesetzt (Reaktionszeit 4 h). Säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (PE-EE 3:1) liefert **7** als farbloses Öl (121 mg, 360  $\mu\text{mol}$ , 87 %).

$R_f = 0.31$  (PE-EE 3:1).

**HRMS-ESI**  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ <sub>(ber.)</sub>  $m/z$  359.13212

Gemessen  $m/z$  359.13206.

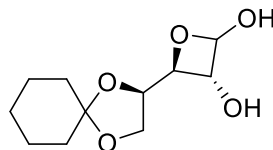
**EA**<sub>(ber.)</sub> C 53.54 H 8.39 S 19.05

Gemessen C 53.69 H 8.54 S 18.74.

$[\alpha]_D^{20} = -34.8$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{Me}_2\text{CO}-d_6$ ):  $\delta = 4.37$  (ptd,  $J = 6.7$  Hz,  $J = 4.6$  Hz, 1H, *H*-4), 4.29 (d,  $J_{H-1,H-2} = 3.3$  Hz, 1H, *H*-1), 4.11–4.02 (m, 2H, *H*-3, OH), 4.02–3.98 (m, 1H, *H*-5a), 3.97–3.91 (m, 1H, *H*-5b), 3.76 (ddd,  $J = 7.5$  Hz,  $J = 4.4$  Hz,  $J_{H-2,H-1} = 3.3$  Hz, 1H, *H*-2), 2.76–2.65 (m, 4H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.65–1.53 (m, 8H, Cy- $\text{CH}_2$ ), 1.42–1.34 (m, 2H, Cy- $\text{CH}_2$ ), 1.26–1.20 (m, 6H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{Me}_2\text{CO}-d_6$ ):  $\delta = 110.0$  (Cy- $\text{C}_{q,5}\text{-Ring}$ ), 77.6 (C-2), 77.5 (C-4), 71.6 (C-3), 65.5 (C-5), 55.6 (C-1), 36.9 (Cy- $\text{CH}_2$ ), 35.7 (Cy- $\text{CH}_2$ ), 26.0 (Cy- $\text{CH}_2$ ), 25.8 ( $\text{SCH}_2\text{CH}_3$ ), 25.7 ( $\text{SCH}_2\text{CH}_3$ ), 24.8 (Cy- $\text{CH}_2$ ), 24.6 (Cy- $\text{CH}_2$ ), 15.1 ( $\text{SCH}_2\text{CH}_3$ ), 15.0 ( $\text{SCH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

**1,3-Anhydro-4,5-O-cyclohexyliden-D-ribose (10)**

Nach AAV 2 wird **7** (108 mg, 321  $\mu\text{mol}$ , 1 eq) mit NBS (126 mg, 706  $\mu\text{mol}$ , 2.2 eq) in einem Aceton-Wasser-Gemisch umgesetzt (Reaktionszeit 3 h). Säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (PE-EE 3:1) liefert **10** als farblosen, amorphen Feststoff (52.0 mg, 226  $\mu\text{mol}$ , 70 %).

$R_f = 0.14$  (PE-EE 3:1).

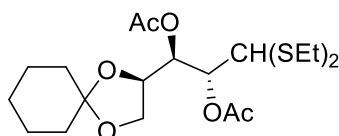
**HRMS-ESI**  $[M+Na]^+$  (ber.)  $m/z$  253.10464

Gemessen  $m/z$  253.10465.

$[\alpha]_D^{20} = -8.00$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{Me}_2\text{CO}$ ).

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{Me}_2\text{CO}-d_6$ ,  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 6.21$  (d,  $J_{H-1,OH-1} = 6.4$  Hz, 1H,  $H-1$ ), 5.23 (d,  $J_{OH-1,H-1} = 6.4$  Hz, 1H,  $OH-1$ ), 4.86–4.83 (m, 1H,  $H-4$ ), 4.78 (d,  $J_{H-3,H-2} = 5.9$  Hz, 1H,  $H-3$ ), 4.50 (d,  $J_{H-2,H-3} = 6.1$  Hz, 1H,  $H-2$ ), 4.21–4.17 (m, 1H,  $OH-2$ ), 3.66–3.61 (m, 1H,  $H-5a$ ), 3.57–3.53 (m, 1H,  $H-5b$ ), 1.46–1.18 (m, 10H,  $\text{Cy-CH}_2$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (151 MHz,  $\text{Me}_2\text{CO}-d_6$ ,  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 111.7$  ( $\text{Cy-C}_q$ ), 103.2 ( $\text{C-1}$ ), 87.7 ( $\text{C-4}$ ), 87.4 ( $\text{C-2}$ ), 82.7 ( $\text{C-3}$ ), 63.6 ( $\text{C-5}$ ), 26.3 ( $\text{Cy-CH}_2$ ), 24.2 ( $\text{Cy-CH}_2$ ) ppm.

**2,3-Di-O-acetyl-4,5-O-cyclohexyliden-D-ribosedithioacetal (12)**

Nach AAV 3 wird **7** (1.00 g, 2.97 mmol, 1 eq) mit Essigsäureanhydrid (7 mL, 74.3 mmol, 25 eq) in Pyridin umgesetzt (Reaktionszeit 17 h). Säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (PE-EE 3:1) liefert **12** als farbloses Öl (1.21 g, 2.87 mmol, 96 %).

$R_f = 0.60$  (PE-EE 3:1).

**HRMS-ESI** [M+Na]<sup>+</sup><sub>(ber.)</sub> *m/z* 443.15325

Gemessen *m/z* 443.15368.

**EA**<sub>(ber.)</sub> C 54.26 H 7.67 S 15.25

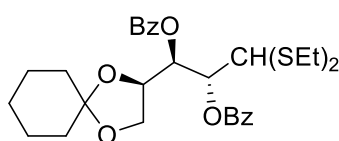
Gemessen C 54.55 H 7.74 S 14.10.

$[\alpha]_D^{20} = -6.4$  (*c* = 1.0, CHCl<sub>3</sub>).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.61 (dd, *J*<sub>H-3,H-4</sub> = 6.0 Hz, *J*<sub>H-3,H-2</sub> = 3.5 Hz, 1H, *H*-3), 5.30 (dd, *J*<sub>H-2,H-1</sub> = 8.3 Hz, *J*<sub>H-2,H-3</sub> = 3.5 Hz, 1H, *H*-2), 4.40–4.35 (m, 1H, *H*-4), 4.15 (d, *J*<sub>H-1,H-2</sub> = 8.3 Hz, 1H, *H*-1), 4.05 (dd, *J*<sub>H-5a,H-5b</sub> = 8.4 Hz, *J*<sub>H-5a,H-4</sub> = 6.5 Hz, 1H, *H*-5a), 3.81 (dd, *J*<sub>H-5b,H-5a</sub> = 8.5 Hz, *J*<sub>H-5b,H-4</sub> = 6.8 Hz, 1H, *H*-5b), 2.77–2.56 (m, 4H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.12 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>), 2.03 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>), 1.64–1.54 (m, 8H, Cy-CH<sub>2</sub>), 1.38–1.37 (m, 2H, Cy-CH<sub>2</sub>), 1.28–1.21 (m, 6H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 169.9 (COCH<sub>3</sub>), 169.8 (COCH<sub>3</sub>), 110.3 (Cy-C<sub>q</sub>), 73.3 (C-3), 73.1 (C-2), 72.2 (C-4), 66.0 (C-5), 51.5 (C-1), 35.9 (Cy-CH<sub>2</sub>), 35.1 (Cy-CH<sub>2</sub>), 25.2 (Cy-CH<sub>2</sub>), 25.0 (SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 24.2 (SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 24.1 (Cy-CH<sub>2</sub>), 24.0 (Cy-CH<sub>2</sub>), 21.0 (COCH<sub>3</sub>), 21.0 (COCH<sub>3</sub>), 14.3 (SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.2 (SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

### 2,3-Di-*O*-benzoyl-4,5-*O*-cyclohexyliden-*D*-ribosedithioacetal (**13**)



**7** (94.8 mg, 282 μmol, 1 eq) wird in Pyridin (10 mL) vorgelegt und auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wird Benzoylchlorid (0.07 mL, 620 μmol, 2.2 eq) hinzugegeben und die Reaktionslösung 2 h unter Kühlung und danach bei RT gerührt. Nach beendeter Reaktion (Reaktionszeit 18 h) wird die Reaktionslösung auf Eis gegeben und mit NaHCO<sub>3</sub> neutralisiert. Es wird mit DCM (3 × 100 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung (2 × 50 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Entfernen des Lösemittels am Vakuum wird das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (PE-EE 30:1) aufgereinigt. Daraufhin wird **13** als farbloses Öl erhalten (128 mg, 234 μmol, 83 %).

$R_f = 0.65$  (PE-EE 3:1).

**HRMS-ESI**  $[M-H]^-$  (ber.)  $m/z$  567.18455

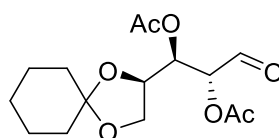
Gemessen  $m/z$  567.18483.

$[\alpha]_D^{20} = +26.7$  (c = 1.0,  $\text{CHCl}_3$ ).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{Me}_2\text{CO}-d_6$ ):  $\delta = 8.10\text{--}8.05$  (m, 2H,  $H_{\text{Ar}}$ ),  $8.03\text{--}7.98$  (m, 2H,  $H_{\text{Ar}}$ ),  $7.72\text{--}7.67$  (m, 1H,  $H_{\text{Ar}}$ ),  $7.64$  (ptt,  $J = 7.5$  Hz,  $J = 1.3$  Hz, 1H,  $H_{\text{Ar}}$ ),  $7.59\text{--}7.54$  (m, 2H,  $H_{\text{Ar}}$ ),  $7.52\text{--}7.46$  (m, 2H,  $H_{\text{Ar}}$ ),  $6.01$  (dd,  $J_{H-3,H-4} = 5.3$  Hz,  $J_{H-3,H-2} = 4.0$  Hz, 1H,  $H-3$ ),  $5.78$  (dd,  $J_{H-2,H-1} = 7.6$  Hz,  $J_{H-2,H-3} = 3.9$  Hz, 1H,  $H-2$ ),  $4.78\text{--}4.70$  (m, 1H,  $H-4$ ),  $4.56$  (d,  $J_{H-1,H-2} = 7.6$  Hz, 1H,  $H-1$ ),  $4.24$  (dd,  $J = 8.5$  Hz,  $J = 6.4$  Hz, 1H,  $H-5a$ ),  $4.04$  (dd,  $J = 8.5$  Hz,  $J = 6.5$  Hz, 1H,  $H-5b$ ),  $2.85\text{--}2.77$  (m, 4H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_3$ ),  $1.60\text{--}1.42$  (m, 8H,  $\text{Cy-CH}_2$ ),  $1.37\text{--}1.31$  (m, 2H,  $\text{Cy-CH}_2$ ),  $1.29$  (t,  $J = 7.5$  Hz, 3H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_3$ ),  $1.20$  (t,  $J = 7.5$  Hz, 3H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{Me}_2\text{CO}-d_6$ ):  $\delta = 165.9$  (COPh),  $134.5$  ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ),  $134.3$  ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ),  $130.7$  ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ),  $130.5$  ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ),  $129.7$  ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ),  $110.5$  (Cy- $\text{C}_q$ ),  $74.7$  (C-2),  $74.6$  (C-4),  $73.4$  (C-3),  $66.5$  (C-5),  $52.5$  (C-1),  $36.7$  (Cy- $\text{CH}_2$ ),  $35.7$  (Cy- $\text{CH}_2$ ),  $25.8$  ( $\text{SCH}_2\text{CH}_3$ ),  $25.2$  ( $\text{SCH}_2\text{CH}_3$ ),  $24.7$  (Cy- $\text{CH}_2$ ),  $24.6$  (Cy- $\text{CH}_2$ ),  $14.7$  ( $\text{SCH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

### 2,3-Di-O-acetyl-4,5-O-cyclohexyliden-D-ribose (**14**)



Nach AAV 4 wird **23** (337 mg, 982  $\mu\text{mol}$ , 1 eq) in einer Ozonolyse in DCM (20 mL) umgesetzt (Reaktionszeit 2 d). Daraufhin wird **14** als gelbes Öl analysenrein erhalten (308 mg, 980  $\mu\text{mol}$ , quant.).

$R_f = 0.21$  (PE-EE 3:1).

**HRMS-ESI**  $[M+\text{Na}+\text{MeOH}]^+$  (ber.)  $m/z$  369.15254

Gemessen  $m/z$  369.15228.

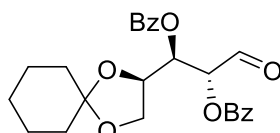
<b>EA</b> <sub>(ber.)</sub>	C 57.32	H 7.02
Gemessen	C 57.23	H 7.26.

$[\alpha]_D^{20} = -0.2$  (c = 0.5, CHCl<sub>3</sub>).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 9.54$  (s, 1H, *H*-1), 5.37 (d,  $J_{H-2,H-3} = 2.3$  Hz, 1H, *H*-2), 5.18 (dd,  $J_{H-3,H-4} = 8.7$  Hz,  $J_{H-3,H-2} = 2.3$  Hz, 1H, *H*-3), 4.44–4.36 (m, 1H, *H*-4), 4.10 (dd,  $J_{H-5a,H-5b} = 9.0$  Hz,  $J_{H-5a,H-4} = 6.2$  Hz, 1H, *H*-5a), 3.87 (dd,  $J_{H-5b,H-5a} = 9.0$  Hz,  $J_{H-5b,H-4} = 4.2$  Hz, 1H, *H*-5b), 2.18 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>), 2.03 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>), 1.58–1.52 (m, 8H, Cy-CH<sub>2</sub>), 1.37 (bs, 2H, Cy-CH<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 196.2$  (C-1), 170.8 (COCH<sub>3</sub>), 170.3 (COCH<sub>3</sub>), 111.5 (Cy-C<sub>q</sub>), 78.3 (C-2), 73.5 (C-3), 73.2 (C-4), 66.8 (C-5), 36.9 (Cy-CH<sub>2</sub>), 35.2 (Cy-CH<sub>2</sub>), 25.8 (Cy-CH<sub>2</sub>), 24.7 (Cy-CH<sub>2</sub>), 24.5 (Cy-CH<sub>2</sub>), 20.8 (COCH<sub>3</sub>), 20.6 (COCH<sub>3</sub>) ppm.

### 2,3-Di-O-benzoyl-4,5-O-cyclohexyliden-D-ribose (**15**)



**13** (41.2 mg, 75.6  $\mu$ mol, 1 eq) wird in Aceton (12 mL) und Wasser (0.3 mL) gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Es werden NaHCO<sub>3</sub> (31.8 mg, 378  $\mu$ mol, 5 eq) und I<sub>2</sub> (57.6 mg, 227  $\mu$ mol, 3 eq) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch zunächst unter Kühlung und nach 2 h bei RT gerührt. Nach beendeter Reaktion (Reaktionszeit 2 d) wird das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt und mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> versetzt, bis es sich vollständig entfärbt hat. Es wird mit Ethylacetat (3  $\times$  70 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels am Vakuum und säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE-EE 5:1  $\rightarrow$  PE-EE 1:1) wird **15** als farbloses Öl erhalten (5.90 mg, 13.5  $\mu$ mol, 18 %).

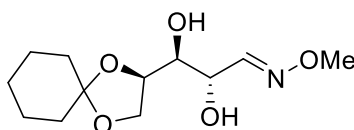
$R_f = 0.27$  (PE-EE 5:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, Me<sub>2</sub>CO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta = 9.81$  (s, 1H, *H*-1), 8.13 (dd,  $J = 8.4$  Hz,  $J = 1.3$  Hz, 1H, *H*<sub>Ar</sub>), 8.08–8.05 (m, 1H, *H*<sub>Ar</sub>), 8.00 (dd,  $J = 8.4$  Hz,  $J = 1.3$  Hz, 1H, *H*<sub>Ar</sub>), 7.71 (s, 1H,

$H_{Ar}$ ), 7.65 (s, 1H,  $H_{Ar}$ ), 7.58–7.54 (m, 2H,  $H_{Ar}$ ), 7.50 (dd,  $J = 8.3$  Hz,  $J = 7.5$  Hz, 3H,  $H_{Ar}$ ), 5.84 (d,  $J_{H-2,H-3} = 2.4$  Hz, 1H,  $H-2$ ), 5.67 (dd,  $J_{H-3,H-4} = 8.4$  Hz,  $J_{H-3,H-2} = 2.4$  Hz, 1H,  $H-3$ ), 4.81–4.75 (m, 1H,  $H-4$ ), 4.26 (dd,  $J_{H-5a,H-5b} = 9.1$  Hz,  $J_{H-5a,H-4} = 6.3$  Hz, 1H,  $H-5a$ ), 4.06 (dd,  $J_{H-5b,H-5a} = 9.0$  Hz,  $J_{H-5b,H-4} = 4.4$  Hz, 1H,  $H-5b$ ), 1.66–1.48 (m, 10H, Cy-CH<sub>2</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, Me<sub>2</sub>CO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta = 196.0$  (C-1), 166.3 (COPh), 166.0 (COPh), 134.7 (CH<sub>Ar</sub>), 134.6 (CH<sub>Ar</sub>), 134.3 (CH<sub>Ar</sub>), 134.2 (CH<sub>Ar</sub>), 134.1 (CH<sub>Ar</sub>), 130.7 (CH<sub>Ar</sub>), 130.6 (CH<sub>Ar</sub>), 130.5 (CH<sub>Ar</sub>), 129.7 (CH<sub>Ar</sub>), 129.6 (CH<sub>Ar</sub>), 111.7 (Cy-C<sub>q</sub>), 79.1 (C-2), 74.4 (C-3), 73.7 (C-4), 67.1 (C-5), 36.9 (Cy-CH<sub>2</sub>), 35.2 (Cy-CH<sub>2</sub>), 25.8 (Cy-CH<sub>2</sub>), 24.7 (Cy-CH<sub>2</sub>), 24.5 (Cy-CH<sub>2</sub>) ppm.

#### 4,5-O-Cyclohexylden-D-ribosemethyloxim (**18**)



D-Ribose (1.30 g, 8.66 mmol, 1 eq) wird unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre in Pyridin (15 mL) vorgelegt, mit Methoxyaminhydrochlorid (867 mg, 10.4 mmol, 1.2 eq) versetzt und bei RT gerührt. Nach beendeter Reaktion (Reaktionszeit 21 h, Detektion mittels DC,  $R_f = 0.66$  (*n*-BuOH-AcOH-H<sub>2</sub>O 5:3:2)) wird das Lösemittel durch Coevaporation mit Toluol am Vakuum entfernt und es verbleibt das Rohprodukt **16** als farbloses Harz. (1.50 g, 8.37 mmol, 97 %).

Nach AAV 1 wird **16** (80.5 mg, 449  $\mu$ mol, 1 eq) mit 1,1-Dimethoxycyclohexan (0.10 mL, 674  $\mu$ mol, 1.5 eq) und *p*-TsOH (2.3 mg, kat. Menge) in abs. DMF umgesetzt (Reaktionszeit 18 h). Säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (PE-EE 3:1) liefert **18** als farbloses Öl (54.4 mg, 210  $\mu$ mol, 47 %).

$R_f = 0.17$  (PE-EE 3:1).

HRMS-ESI [M+Na]<sup>+</sup>(ber.)  $m/z$  282.13119

Gemessen  $m/z$  282.13165.

EA(ber.) C 55.58 H 8.16 N 5.40

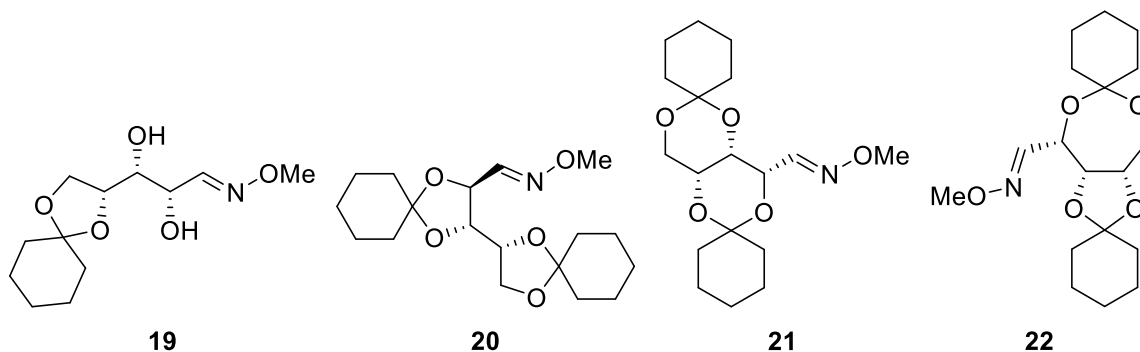
Gemessen C 55.59 H 8.19 N 5.47.

$[\alpha]_D^{20} = -5.9$  (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>).

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, Me<sub>2</sub>CO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta = 7.42$  (d,  $J_{H-1,H-2} = 7.2$  Hz, 1H, *H*-1), 4.30–4.26 (m, 1H, *H*-2), 4.09 (pdt,  $J_{H-4,H-3} = 7.3$  Hz,  $J = 6.1$  Hz, 1H, *H*-4), 4.03–3.99 (m, 1H, *H*-5a), 3.95–3.91 (m, 1H, *H*-5b), 3.78–3.76 (m, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.72 (ddd,  $J_{H-3,H-4} = 7.3$  Hz,  $J = 5.2$  Hz,  $J = 3.9$  Hz, 1H, *H*-3), 1.59–1.53 (m, 8H, Cy-CH<sub>2</sub>), 1.38 (bs, 2H, Cy-CH<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, Me<sub>2</sub>CO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta = 150.8$  (C-1), 110.1 (Cy-C<sub>q</sub>), 76.1 (C-4), 75.5 (C-3), 71.7 (C-2), 66.9 (C-5), 61.7 (CH<sub>3</sub>), 37.2 (Cy-CH<sub>2</sub>), 35.7 (Cy-CH<sub>2</sub>), 26.0 (Cy-CH<sub>2</sub>), 24.8 (Cy-CH<sub>2</sub>), 24.6 (Cy-CH<sub>2</sub>) ppm.

**4,5-O-Cyclohexyliden-D-xylosemethyloxim (19), 2,3:4,5-Di-O-cyclohexyliden-D-xylosemethyloxim (20), 2,4:3,5-Di-O-cyclohexyliden-D-xylosemethyloxim (21) und 2,5:3,4-Di-O-cyclohexyliden-D-xylosemethyloxim (22)**



D-Xylose (209 mg, 1.39 mmol, 1 eq) wird unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre in Pyridin (10 mL) vorgelegt, mit Methoxyaminhydrochlorid (140 mg, 1.67 mmol, 1.2 eq) versetzt und bei 50 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion (20 h, Detektion mittels DC, R<sub>f</sub> = 0.69 (*n*-BuOH-AcOH-H<sub>2</sub>O 5:3:2)) wird das Lösemittel durch Coevaporation mit Toluol am Vakuum entfernt und es verbleibt das Rohprodukt **17** als gelbliches Öl.

Nach AAV 1 wird **17** (2.79 g, 15.6 mmol, 1 eq) mit 1,1-Dimethoxycyclohexan (3.55 mL, 23.3 mmol, 1.5 eq) und *p*-TsOH (160 mg, 935  $\mu$ mol, 0.06 eq) in abs. DMF umgesetzt (Reaktionszeit 20 h). Säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (PE-EE 3:1 + 1 % NEt<sub>3</sub>) liefert ein Produktgemisch aus **19** als gelbliches Öl, **20** als gelbliches Öl, **21** als gelbliches Öl und **22** als farblosen, amorphen Feststoff (Gesamtausbeute 2.60 g, 9.18 mmol, 59 %, Verhältnis **19:20:21:22** = 70 %:24 %:4 %:2 %).

**19:**

$R_f = 0.38$  (PE-EE 3:1).

**HRMS-ESI**  $[M+Na]^+$ <sub>(ber.)</sub>  $m/z$  282.13119

Gemessen  $m/z$  282.13129.

**$^1H$ -NMR** (600 MHz, DMF- $d_7$ ):  $\delta = 7.54$ – $7.43$  (m, 1H, *H*-1), 5.34–5.24 (m, 1H, *OH*-2), 4.97 (dd,  $J = 14.2$  Hz,  $J = 6.3$  Hz, 1H, *OH*-3), 5.27–4.24 (m, 1H, *H*-4), 4.23–4.17 (m, 1H, *H*-2), 4.07–4.00 (m, 1H, *H*-5a), 3.86–3.82 (m, 1H, *H*-5b), 3.82–3.79 (m, 3H, *CH*<sub>3</sub>), 3.65–3.59 (m, 1H, *H*-3), 1.57–1.52 (m, 8H, *Cy-CH*<sub>2</sub>), 1.37 (pd, 2H, *Cy-CH*<sub>2</sub>) ppm.

**$^{13}C$ -NMR** (151 MHz, DMF- $d_7$ ):  $\delta = 151.3$  (*C*-1), 109.2 (*Cy-C*<sub>q</sub>), 76.4 (*C*-4), 73.5 (*C*-3), 70.6 (*C*-2), 65.7 (*C*-5), 61.1 (*CH*<sub>3</sub>), 36.4 (*Cy-CH*<sub>2</sub>), 36.2 (*Cy-CH*<sub>2</sub>), 24.1 (*Cy-CH*<sub>2</sub>), 24.1 (*Cy-CH*<sub>2</sub>), 24.0 (*Cy-CH*<sub>2</sub>) ppm.

**20:**

$R_f = 0.78$  (PE-EE 3:1).

**HRMS-ESI**  $[M+Na]^+$ <sub>(ber.)</sub>  $m/z$  362.19379

Gemessen  $m/z$  362.19380.

**EA**<sub>(ber.)</sub> C 63.69 H 8.61 N 4.13

Gemessen C 63.69 H 8.61 N 5.03.

**$^1H$ -NMR** (400 MHz, Me<sub>2</sub>CO- $d_6$ ):  $\delta = 7.37$  (d,  $J_{H-1,H-2} = 7.3$  Hz, 1H, *H*-1), 4.47 (pt,  $J_{H-2,H-1} = J_{H-2,H-3} = 7.7$  Hz, 1H, *H*-2), 4.19 (dt,  $J = 7.0$  Hz,  $J = 3.5$  Hz, 1H, *H*-4), 4.11–4.03 (m, 2H, *H*-3, *H*-5a), 3.91–3.86 (m, 1H, *H*-5b), 3.81 (s, 3H, *CH*<sub>3</sub>), 1.63–1.56 (m, 16H, *Cy-CH*<sub>2</sub>), 1.43–1.35 (m, 4H, *Cy-CH*<sub>2</sub>) ppm.

**$^{13}C$ -NMR** (101 MHz, Me<sub>2</sub>CO- $d_6$ ):  $\delta = 148.9$  (*C*-1), 111.4 (*Cy-C*<sub>q</sub>), 110.6 (*Cy-C*<sub>q</sub>), 79.0 (*C*-3), 75.4 (*C*-2), 75.1 (*C*-4), 66.0 (*C*-5), 62.1 (*CH*<sub>3</sub>), 37.2 (*Cy-CH*<sub>2</sub>), 37.0 (*Cy-CH*<sub>2</sub>), 36.4 (*Cy-CH*<sub>2</sub>), 36.0 (*Cy-CH*<sub>2</sub>), 26.0 (*Cy-CH*<sub>2</sub>), 25.8 (*Cy-CH*<sub>2</sub>), 24.7 (*Cy-CH*<sub>2</sub>), 24.6 (*Cy-CH*<sub>2</sub>), 24.6 (*Cy-CH*<sub>2</sub>) ppm.

**21:**

$R_f = 0.71$  (PE-EE 3:1).

**MS-ESI**  $[M+Na]^+$ <sub>(ber.)</sub>  $m/z$  362.2

Gemessen  $m/z$  362.2.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, Me<sub>2</sub>CO-*d*<sub>6</sub>): δ = 6.66 (d,  $J_{H-1,H-2} = 4.4$  Hz, 1H, *H*-1), 5.10 (dd,  $J_{H-2,H-1} = 4.4$  Hz,  $J_{H-2,H-3} = 2.3$  Hz, 1H, *H*-2), 4.14 (dd,  $J_{H-5a,H-5b} = 12.7$  Hz,  $J_{H-5a,H-4} = 2.4$  Hz, 1H, *H*-5a), 4.11 (pt,  $J_{H-3,H-2} = J_{H-3,H-4} = 2.0$  Hz, 1H, *H*-3), 3.82 (s, 4H, *H*-4, CH<sub>3</sub>), 3.66 (dd,  $J_{H-5b,H-5a} = 12.8$  Hz,  $J_{H-5b,H-4} = 1.7$  Hz, 1H, *H*-5b), 1.67–1.38 (m, 20H, Cy-CH<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, Me<sub>2</sub>CO-*d*<sub>6</sub>): δ = 150.4 (C-1), 99.1 (Cy-C<sub>q</sub>), 98.7 (Cy-C<sub>q</sub>), 66.5 (C-2), 63.2 (C-4), 63.0 (C-5), 63.0 (C-3), 62.3 (CH<sub>3</sub>), 39.0 (Cy-CH<sub>2</sub>), 38.7 (Cy-CH<sub>2</sub>), 28.7 (Cy-CH<sub>2</sub>), 28.3 (Cy-CH<sub>2</sub>), 26.5 (Cy-CH<sub>2</sub>), 26.4 (Cy-CH<sub>2</sub>), 23.4 (Cy-CH<sub>2</sub>), 23.2 (Cy-CH<sub>2</sub>), 23.0 (Cy-CH<sub>2</sub>) ppm.

## 22:

$R_f = 0.62$  (PE-EE 3:1).

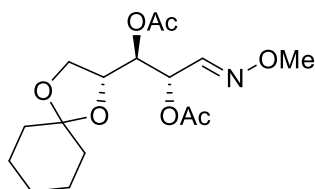
**MS-ESI** [M+Na]<sup>+</sup><sub>(ber.)</sub>  $m/z$  362.2

Gemessen  $m/z$  362.2.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, Me<sub>2</sub>CO-*d*<sub>6</sub>): δ = 7.41 (d,  $J_{H-1,H-2} = 7.1$  Hz, 1H, *H*-1), 4.56 (dd,  $J_{H-2,H-1} = 7.0$  Hz,  $J_{H-2,H-3} = 2.0$  Hz, 1H, *H*-2), 4.15 (dd,  $J_{H-5a,H-5b} = 12.8$  Hz,  $J_{H-5a,H-4} = 2.1$  Hz, 1H, *H*-5a), 3.86–3.83 (m, 2H, *H*-3, *H*-4), 3.81–3.78 (m, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.68 (dd,  $J_{H-5b,H-5a} = 12.8$  Hz,  $J_{H-5b,H-4} = 1.2$  Hz, 1H, *H*-5b), 1.69–1.28 (m, 20H, Cy-CH<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, Me<sub>2</sub>CO-*d*<sub>6</sub>): δ = 148.9 (C-1), 111.3 (Cy-C<sub>q,5</sub>-Ring), 99.4 (Cy-C<sub>q,7</sub>-Ring), 69.3 (C-2), 64.9 (C-3), 63.3 (C-4), 63.2 (C-5), 61.9 (CH<sub>3</sub>), 39.0 (Cy-CH<sub>2</sub>), 38.7 (Cy-CH<sub>2</sub>), 28.8 (Cy-CH<sub>2</sub>), 28.4 (Cy-CH<sub>2</sub>), 26.5 (Cy-CH<sub>2</sub>), 26.4 (Cy-CH<sub>2</sub>), 23.4 (Cy-CH<sub>2</sub>), 23.3 (Cy-CH<sub>2</sub>), 23.2 (Cy-CH<sub>2</sub>) ppm.

## 2,3-Di-*O*-acetyl-4,5-*O*-cyclohexyliden-*D*-ribosemethyloxim (**23**)



Nach AAV 3 wird **18** (54.3 mg, 209 μmol, 1 eq) mit Essigsäureanhydrid (5 mL, 52.9 mmol, 253 eq) in Pyridin umgesetzt (Reaktionszeit 19.5 h). Säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (PE-EE 3:1) liefert **23** als gelbliches Öl (71.9 mg, 209 μmol, quant.).

$R_f = 0.56$  (PE-EE 3:1).

**HRMS-ESI**  $[M+Na]^+$ <sub>(ber.)</sub>  $m/z$  366.15287

Gemessen  $m/z$  366.15227.

**EA**<sub>(ber.)</sub> C 55.97 H 7.34 N 4.08

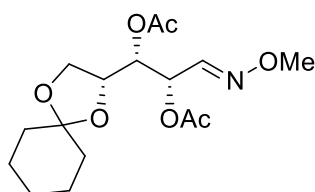
Gemessen C 57.50 H 7.55 N 3.90.

$[\alpha]_D^{20} = +8.5$  (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 7.36$  (d,  $J_{H-1,H-2} = 6.8$  Hz, 1H, *H*-1), 5.59 (dd,  $J_{H-2,H-1} = 6.8$  Hz,  $J_{H-2,H-3} = 3.1$  Hz, 1H, *H*-2), 5.17 (dd,  $J_{H-3,H-4} = 7.1$  Hz,  $J_{H-3,H-2} = 3.1$  Hz, 1H, *H*-3), 4.25–4.17 (m, 1H, *H*-4), 4.03–3.97 (m, 1H, *H*-5a), 3.86 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.78 (dd,  $J = 8.7$  Hz,  $J = 5.4$  Hz, 1H, *H*-5b), 2.06–2.05 (m, 6H, COCH<sub>3</sub>), 1.56 (bs, 8H, Cy-CH<sub>2</sub>), 1.38 (bs, 2H, Cy-CH<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 170.3$  (COCH<sub>3</sub>), 169.9 (COCH<sub>3</sub>), 145.6 (C-1), 111.0 (Cy-C<sub>q</sub>), 73.7 (C-4), 73.4 (C-3), 70.8 (C-2), 66.3 (C-5), 62.5 (CH<sub>3</sub>), 36.7 (Cy-CH<sub>2</sub>), 35.4 (Cy-CH<sub>2</sub>), 25.6 (Cy-CH<sub>2</sub>), 24.5 (Cy-CH<sub>2</sub>), 24.4 (Cy-CH<sub>2</sub>), 21.2 (COCH<sub>3</sub>), 21.1 (COCH<sub>3</sub>) ppm.

### 2,3-Di-*O*-acetyl-4,5-*O*-cyclohexyliden-*D*-xylosemethyloxim (**24**)



Nach AAV 3 wird **19** (1.42 g, 5.48 mmol, 1 eq) mit Essigsäureanhydrid (10 mL, 106 mmol, 19 eq) in Pyridin (50 mL) umgesetzt (Reaktionszeit 18 h). Säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (PE-EE 3:1 + 1 % NEt<sub>3</sub>) liefert **24** als farbloses Öl (1.75 g, 510  $\mu$ mol, 93 %).

$R_f = 0.52$  (PE-EE 3:1).

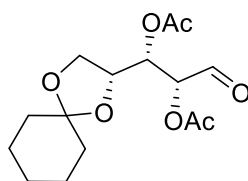
**HRMS-ESI**  $[M-H]^-$ <sub>(ber.)</sub>  $m/z$  366.15232

Gemessen  $m/z$  366.15265.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, Me<sub>2</sub>CO-*d*<sub>6</sub>): δ = 7.41–7.38 (d,  $J_{H-1,H-2} = 6.2$  Hz, 1H, *H*-1), 5.59 (pt,  $J_{H-2,H-1} = J_{H-2,H-3} = 6.1$  Hz, 1H, *H*-2), 5.20 (dd,  $J_{H-3,H-2} = 5.9$  Hz,  $J_{H-3,H-4} = 4.6$  Hz, 1H, *H*-3), 4.38–4.31 (m, 1H, *H*-4), 4.06–3.98 (m, 1H, *H*-5a), 3.87–3.84 (m, 1H, *H*-5b), 3.80–3.78 (m, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.07 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>), 2.06 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>), 1.63–1.54 (m, 8H, Cy-CH<sub>2</sub>), 1.38 (m, 2H, Cy-CH<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, Me<sub>2</sub>CO-*d*<sub>6</sub>): δ = 170.5 (COCH<sub>3</sub>), 169.9 (COCH<sub>3</sub>), 146.3 (C-1), 110.8 (Cy-C<sub>q</sub>), 74.4 (C-4), 72.5 (C-3), 70.2 (C-2), 66.0 (C-5), 62.2 (CH<sub>3</sub>), 36.5 (Cy-CH<sub>2</sub>), 35.6 (Cy-CH<sub>2</sub>), 25.9 (Cy-CH<sub>2</sub>), 24.7 (Cy-CH<sub>2</sub>), 24.6 (Cy-CH<sub>2</sub>), 20.8 (COCH<sub>3</sub>), 20.7 (COCH<sub>3</sub>) ppm.

### 2,3-Di-O-acetyl-4,5-O-cyclohexyliden-D-xylose (**25**)



Nach AAV 4 wird **24** (1.06 g, 3.08 mmol, 1 eq) in einer Ozonolyse in DCM (25 mL) umgesetzt (Reaktionszeit 25 h). Daraufhin wird **25** als gelbliches Öl analysenrein erhalten (880 mg, 2.80 mmol, 91 %).

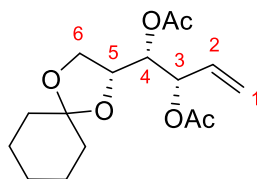
$R_f = 0.55$  (PE-EE 3:1).

**HRMS-ESI** [M+Na]<sup>+</sup><sub>(ber.)</sub>  $m/z$  369.15199

Gemessen  $m/z$  369.15195.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, Me<sub>2</sub>CO-*d*<sub>6</sub>): δ = 9.54 (s, 1H, *H*-1), 5.40 (dd,  $J_{H-3,H-4} = 5.3$  Hz,  $J_{H-3,H-2} = 3.8$  Hz, 1H, *H*-3), 5.35 (d,  $J_{H-2,H-3} = 3.8$  Hz, 1H, *H*-2), 4.47–4.41 (m, 1H, *H*-4), 4.06 (dd,  $J_{H-5a,H-5b} = 8.8$  Hz,  $J = 6.7$  Hz, 1H, *H*-5a), 3.94 (dd,  $J_{H-5b,H-5a} = 8.8$  Hz,  $J = 5.3$  Hz, 1H, *H*-5b), 2.16 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>), 2.08 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>), 1.57–1.50 (m, 8H, Cy-CH<sub>2</sub>), 1.38 (bs, 2H, Cy-CH<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, Me<sub>2</sub>CO-*d*<sub>6</sub>): δ = 195.8 (C-1), 170.5 (COCH<sub>3</sub>), 170.3 (COCH<sub>3</sub>), 111.1 (Cy-C<sub>q</sub>), 77.0 (C-2), 74.3 (C-4), 71.4 (C-3), 65.7 (C-5), 36.5 (Cy-CH<sub>2</sub>), 35.4 (Cy-CH<sub>2</sub>), 25.9 (Cy-CH<sub>2</sub>), 24.7 (Cy-CH<sub>2</sub>), 24.6 (Cy-CH<sub>2</sub>), 20.7 (COCH<sub>3</sub>), 20.5 (COCH<sub>3</sub>) ppm.

**3,4-Di-O-acetyl-5,6-O-cyclohexyliden-1,2-dideoxy-D-xylo-hex-1-enitol (28)**

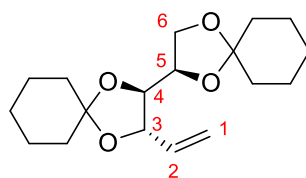
Nach AAV 5 wird **25** (859 mg, 2.73 mmol, 1 eq) mit dem *Petasis*-Reagenz (853 mg, 4.10 mmol, 1.5 eq) in abs. Toluol bei 75 °C umgesetzt (Reaktionszeit 20 h). Säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (PE-EE 3:1 + 1 % NEt<sub>3</sub>) liefert **28** als gelb-rötliches Öl (142 mg, 453 μmol, 17 %).

$R_f = 0.55$  (PE-EE 3:1).

**MS-ESI** [M+Na]<sup>+</sup>(ber.)  $m/z$  335.15  
Gemessen  $m/z$  335.17.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, Me<sub>2</sub>CO-*d*<sub>6</sub>): δ = 5.87 (ddd,  $J_{H-2,H-1a} = 17.3$  Hz,  $J_{H-2,H-1b} = 10.7$  Hz,  $J_{H-2,H-3} = 5.9$  Hz, 1H, *H*-2), 5.55–5.49 (m, 1H, *H*-3), 5.34 (pdt,  $J_{H-1a,H-2} = 17.3$  Hz,  $J_{H-1a,H-1b} = 1.5$  Hz, 1H, *H*-1a), 5.26 (pdt,  $J_{H-1b,H-2} = 10.6$  Hz,  $J_{H-1b,H-1a} = 1.4$  Hz, 1H, *H*-1b), 5.09–5.05 (m, 1H, *H*-4), 4.30–4.22 (m, 1H, *H*-5), 4.02–3.97 (m, 1H, *H*-6a), 3.83–3.74 (m, 1H, *H*-6b), 2.05 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>), 2.05 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>), 1.57–1.53 (m, 8H, Cy-CH<sub>2</sub>), 1.38 (bs, 2H, Cy-CH<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, Me<sub>2</sub>CO-*d*<sub>6</sub>): δ = 170.6 (COCH<sub>3</sub>), 169.9 (COCH<sub>3</sub>), 133.9 (C-2), 118.9 (C-1), 110.6 (Cy-C<sub>q</sub>), 74.8 (C-5), 73.9 (C-4), 73.7 (C-3), 66.0 (C-6), 36.6 (Cy-CH<sub>2</sub>), 35.7 (Cy-CH<sub>2</sub>), 25.9 (Cy-CH<sub>2</sub>), 24.8 (Cy-CH<sub>2</sub>), 24.6 (Cy-CH<sub>2</sub>), 20.9 (COCH<sub>3</sub>), 20.8 (COCH<sub>3</sub>) ppm.

**3,4:5,6-Di-O-cyclohexyliden-1,2-dideoxy-D-xylo-hex-1-enitol (33)**

Nach AAV 4 wird **20** (598 mg, 1.76 mmol, 1 eq) in einer Ozonolyse in DCM (25 mL) umgesetzt (Reaktionszeit 25 h). Es wird **32** als gelbliches Öl erhalten (548 mg,

1.76 mmol, quant.) und dieses ohne weitere Aufreinigung in einer *Wittig*-Reaktion umgesetzt. Dazu wird nach AAV 6 das Öl mit MePPh<sub>3</sub>Br (1.28 g, 3.59 mmol, 2 eq) und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (620 mg, 4.48 mmol, 2.5 eq) unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre in 1,4-Dioxan (20 mL) bei 100 °C umgesetzt (Reaktionszeit 48 h). Säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (PE-EE 5:1 + 1 % NEt<sub>3</sub>) liefert **33** als farbloses Öl (72.8 mg, 236 μmol, 13 %).

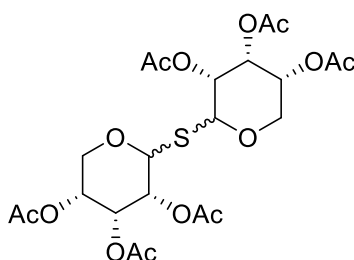
$R_f = 0.72$  (PE-EE 3:1).

**MS-ESI** [M+Na]<sup>+</sup><sub>(ber.)</sub>  $m/z$  331.23  
Gemessen  $m/z$  331.19.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, Me<sub>2</sub>CO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta = 5.87$  (ddd,  $J_{H-2,H-1a} = 17.2$  Hz,  $J_{H-2,H-1b} = 10.3$  Hz,  $J_{H-2,H-3} = 7.1$  Hz, 1H, *H*-2), 5.38 (pdq,  $J_{H-1a,H-2} = 17.2$  Hz,  $J_{H-1a,H-1b} = 0.9$  Hz, 1H, *H*-1a), 5.25–5.19 (m, 1H, *H*-1b), 4.39 (dd,  $J_{H-3,H-4} = 8.2$  Hz,  $J_{H-3,H-2} = 7.1$  Hz, 1H, *H*-3), 4.18–4.11 (m, 1H, *H*-5), 4.03 (dd,  $J = 8.0$  Hz,  $J = 6.7$  Hz, 1H, *H*-6a), 3.84–3.77 (m, 1H, *H*-6b), 3.73 (dd,  $J_{H-4,H-3} = 8.3$  Hz,  $J_{H-4,H-5} = 3.7$  Hz, 1H, *H*-4), 1.65–1.53 (m, 16H, Cy-CH<sub>2</sub>), 1.42–1.36 (m, 4H, Cy-CH<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, Me<sub>2</sub>CO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta = 137.3$  (C-2), 118.5 (C-1), 110.4 (Cy-C<sub>q</sub>), 110.4 (Cy-C<sub>q</sub>), 80.9 (C-4), 79.4 (C-3), 75.2 (C-5), 66.1 (C-6), 37.5 (Cy-CH<sub>2</sub>), 37.2 (Cy-CH<sub>2</sub>), 36.5 (Cy-CH<sub>2</sub>), 36.2 (Cy-CH<sub>2</sub>), 26.0 (Cy-CH<sub>2</sub>), 25.9 (Cy-CH<sub>2</sub>), 24.7 (Cy-CH<sub>2</sub>), 24.6 (Cy-CH<sub>2</sub>) ppm.

### 2,3,4-Tri-*O*-acetyl-D-ribofuranosyl-2,3,4-tri-*O*-acetyl-1-thio-D-ribofuranosid (**35**)



**Aus** **AO**<sup>[96]</sup> + **AP**<sup>[96]</sup>: 1,2,3,4-Tetra-*O*-acetyl-D-ribofuranose (**AP**) (36.8 mg, 116 μmol, 1 eq) und 1-Thio-2,3,4-tri-*O*-acetyl-D-ribofuranose (**AO**) (67.6 mg, 231 μmol, 2 eq) werden unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre in abs. DCM (10 mL) vorgelegt und auf 0 °C abgekühlt. Es wird BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O (46–51 %, 0.03 mL, 112 μmol, 0.97 eq) über 5 min zugetropft und die Reaktionslösung anschließend auf RT erwärmt. Nach beendeter Reaktion (Reaktionszeit 19 h) wird die Reaktionslösung mit DCM (15 mL) verdünnt

und mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (20 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wird mit DCM (3 × 15 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen erneut mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (3 × 20 mL) gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels am Vakuum verbleibt ein gelbes Öl als Rohprodukt. Säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (PE-EE 2:1 → PE-EE 1:1) liefert zunächst **35α,β** als farblosen Schaum und anschließend **35β,β** als farblosen, amorphen Feststoff (Gesamtausbeute 56.1 mg, 102 μmol, 88 %, Verhältnis α,β:β,β = 52 %:48 %).

**Aus AP**<sup>[96]</sup>: Nach AAV 7 wird 1,2,3,4-Tetra-O-acetyl-D-ribopyranose (**AP**) (113 mg, 356 μmol, 2 eq) mit Na<sub>2</sub>S·xH<sub>2</sub>O (≥60 %, 33.3 mg, 256 μmol, 1.4 eq) in Acetonitril umgesetzt (Reaktionszeit 19 h). Säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (PE-EE 1:1) liefert zunächst **35α,β** als farbloses Öl und anschließend **35α,α** als farblosen, amorphen Feststoff (Gesamtausbeute 61.8 mg, 112 μmol, 63 %, Verhältnis α,α:α,β = 44 %:56 %).

**HRMS-ESI** [M+Na]<sup>+</sup><sub>(ber.)</sub> *m/z* 573.12485

Gemessen *m/z* 573.12494.

**EA**<sub>(ber.)</sub> C 48.00 H 5.49 S 5.82

Gemessen C 47.74 H 5.69 S 5.20.

### **35α,α:**

**R<sub>f</sub>** = 0.13 (PE-EE 1:1).

**[α]<sub>D</sub><sup>20</sup>** = +94.7 (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.39–5.33 (m, 2H, *H*-2), 5.25–5.19 (m, 4H, *H*-1, *H*-3), 5.06–5.01 (m, 2H, *H*-4), 4.11 (dd, *J*<sub>*H*-5a,*H*-5b</sub> = 12.0 Hz, *J*<sub>*H*-5a,*H*-4</sub> = 7.1 Hz, 2H, *H*-5a), 3.64 (dd, *J*<sub>*H*-5b,*H*-5a</sub> = 11.9 Hz, *J*<sub>*H*-5b,*H*-4</sub> = 3.7 Hz, 2H, *H*-5b), 2.08 (s, 6H, COCH<sub>3</sub>), 2.07–2.06 (m, 6H, COCH<sub>3</sub>), 2.04 (s, 6H, COCH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 169.9 (COCH<sub>3</sub>), 169.7 (COCH<sub>3</sub>), 169.7 (COCH<sub>3</sub>), 80.2 (C-1), 68.0 (C-3), 67.7 (C-2), 65.8 (C-4), 63.2 (C-5), 20.8 (COCH<sub>3</sub>), 20.8 (COCH<sub>3</sub>), 20.7 (COCH<sub>3</sub>) ppm.

### **35α,β:**

**R<sub>f</sub>** = 0.15 (PE-EE 1:1).

**[α]<sub>D</sub><sup>20</sup>** = –88.0 (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.53 (pt,  $J_{H-3\beta,H-2\beta} = 2.9$  Hz, 1H, *H*-3<sub>β</sub>), 5.52–5.45 (m, 2H, *H*-1<sub>α</sub>, *H*-3<sub>α</sub>), 5.14 (dd,  $J = 4.8$  Hz,  $J = 3.1$  Hz, 1H, *H*-2<sub>α</sub>), 5.08 (dt,  $J_{H-4\beta,H-5\beta b} = 7.5$  Hz,  $J_{H-4\beta,H-5\beta a} = 3.9$  Hz, 1H, *H*-4<sub>β</sub>), 5.04 (dd,  $J_{H-2\beta,H-1\beta} = 7.3$  Hz,  $J_{H-2\beta,H-3\beta} = 3.2$  Hz, 1H, *H*-2<sub>β</sub>), 5.02–4.97 (m, 1H, *H*-4<sub>α</sub>), 4.89 (d,  $J_{H-1\beta,H-2\beta} = 7.3$  Hz, 1H, *H*-1<sub>β</sub>), 4.13–4.04 (m, 2H, *H*-5<sub>αa</sub>, *H*-5<sub>βa</sub>), 3.78 (dd,  $J_{H-5\beta b,H-5\beta a} = 11.7$  Hz,  $J_{H-5\beta b,H-4\beta} = 8.0$  Hz, 1H, *H*-5<sub>βb</sub>), 3.65 (dd,  $J = 11.5$  Hz,  $J = 4.5$  Hz, 1H, *H*-5<sub>αb</sub>), 2.14 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>), 2.13–2.11 (m, 3H, COCH<sub>3</sub>), 2.08 (m, 6H, COCH<sub>3</sub>), 2.06 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>), 2.04 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 170.0 (COCH<sub>3</sub>), 170.0 (COCH<sub>3</sub>), 169.8 (COCH<sub>3</sub>), 169.8 (COCH<sub>3</sub>), 169.4 (COCH<sub>3</sub>), 81.4 (C-1<sub>β</sub>), 80.8 (C-1<sub>α</sub>), 69.1 (C-2<sub>β</sub>), 68.0 (C-2<sub>α</sub>), 67.6 (C-3<sub>α</sub>), 67.4 (C-3<sub>β</sub>), 66.4 (C-4<sub>β</sub>), 65.8 (C-4<sub>α</sub>), 63.9 (C-5<sub>β</sub>), 21.0 (COCH<sub>3</sub>), 20.9 (COCH<sub>3</sub>), 20.8 (COCH<sub>3</sub>), 20.8 (COCH<sub>3</sub>) ppm.

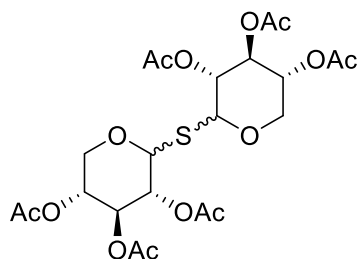
### 35β,β:

$R_f = 0.13$  (PE-EE 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.39 (pt,  $J_{H-3,H-2} = J_{H-3,H-4} = 3.1$  Hz, 2H, *H*-3), 5.27 (d,  $J_{H-1,H-2} = 5.5$  Hz, 2H, *H*-1), 5.14 (pdq,  $J_{H-4,H-5b} = 5.9$  Hz,  $J_{H-4,H-3} = J_{H-4,H-5a} = 3.1$  Hz, 2H, *H*-4), 5.08 (dd,  $J_{H-2,H-1} = 5.3$  Hz,  $J_{H-2,H-3} = 3.4$  Hz, 2H, *H*-2), 4.18 (dd,  $J_{H-5a,H-5b} = 12.2$  Hz,  $J_{H-5a,H-4} = 3.3$  Hz, 2H, *H*-5a), 3.86–3.77 (m, 2H, *H*-5b), 2.12–2.11 (m, 6H, COCH<sub>3</sub>), 2.10–2.09 (m, 12H, COCH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 170.0 (COCH<sub>3</sub>), 169.8 (COCH<sub>3</sub>), 169.6 (COCH<sub>3</sub>), 94.0 (C-4), 79.4 (C-1), 68.8 (C-2), 66.6 (C-3), 63.3 (C-5), 21.0 (COCH<sub>3</sub>), 20.9 (COCH<sub>3</sub>), 20.8, (COCH<sub>3</sub>) ppm.

## 2,3,4-Tri-O-acetyl-D-xylopyranosyl-2,3,4-tri-O-acetyl-1-thio-D-xylopyranosid (36)



Nach AAV 7 wird 1,2,3,4-Tetra-O-acetyl-D-xylopyranose (**AQ**)<sup>[96]</sup> (193 mg, 606 μmol, 2 eq) mit Na<sub>2</sub>S·xH<sub>2</sub>O (≥60 %, 43.3 mg, 333 μmol, 1.1 eq) in Acetonitril

umgesetzt (Reaktionszeit 22 h). Säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (PE-EE 1:1) liefert zunächst **36 $\alpha$ , $\beta$**  und **36 $\alpha$ , $\alpha$**  als Diastereomeregemisch und anschließend **36 $\beta$ , $\beta$**  jeweils als farblosen, amorphen Feststoff (Gesamtausbeute 85.8 mg, 156  $\mu$ mol, 51 %, Verhältnis  $\alpha$ , $\alpha$ : $\alpha$ , $\beta$ : $\beta$ , $\beta$  = 8 %:47 %:45 %).

**HRMS-ESI** [M+Na]<sup>+</sup>(ber.)  $m/z$  573.12485

Gemessen  $m/z$  573.12558.

**EA**(ber.) C 48.00 H 5.49 S 5.82

Gemessen C 48.45 H 5.76 S 5.15.

### 36 $\alpha$ , $\alpha$ :

$R_f$  = 0.35 (PE-EE 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.62 (d,  $J_{H-1,H-2}$  = 5.3 Hz, 2H,  $H-1$ ), 5.33–5.27 (pt,  $J_{H-3,H-2}$  =  $J_{H-3,H-4}$  = 9.2 Hz, 2H,  $H-3$ ), 5.02–4.97 (m, 2H,  $H-2$ ), 4.97–4.92 (m, 2H,  $H-4$ ), 3.90–3.79 (m, 4H,  $H-5a$ ,  $H-5b$ ), 2.11–2.04 (m, 18H, COCH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 169.8 (COCH<sub>3</sub>), 169.7 (COCH<sub>3</sub>), 79.4 (C-1), 70.1 (C-2), 69.5 (C-3), 68.6 (C-4), 60.1 (C-5), 20.6 (COCH<sub>3</sub>), 20.7 (COCH<sub>3</sub>) ppm.

### 36 $\alpha$ , $\beta$ :

$R_f$  = 0.35 (PE-EE 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.77 (d,  $J_{H-1\alpha,H-2\alpha}$  = 5.4 Hz, 1H,  $H-1\alpha$ ), 5.30–5.23 (pt,  $J_{H-3\alpha,H-2\alpha}$  =  $J_{H-3\alpha,H-4\alpha}$  = 9.3 Hz, 1H,  $H-3\alpha$ ), 5.14–5.08 (pt,  $J_{H-3\beta,H-2\beta}$  =  $J_{H-3\beta,H-4\beta}$  = 8.3 Hz, 1H,  $H-3\beta$ ), 4.99 (pt,  $J_{H-2\beta,H-1\beta}$  =  $J_{H-2\beta,H-3\beta}$  = 8.3 Hz, 1H,  $H-2\beta$ ), 4.96–4.89 (m, 3H,  $H-2\alpha$ ,  $H-4\alpha$ ,  $H-4\beta$ ), 4.59 (d,  $J_{H-1\beta,H-2\beta}$  = 8.4 Hz, 1H,  $H-1\beta$ ), 4.18 (dd,  $J_{H-5\beta a,H-5\beta b}$  = 11.7 Hz,  $J_{H-5\beta a,H-4\beta}$  = 5.0 Hz, 1H,  $H-5\beta a$ ), 3.95–3.88 (m, 1H,  $H-5\alpha a$ ), 3.84–3.77 (m, 1H,  $H-5\alpha b$ ), 3.39 (dd,  $J_{H-5\beta b,H-5\beta a}$  = 11.7 Hz,  $J_{H-5\beta b,H-4\beta}$  = 8.9 Hz, 1H,  $H-5\beta b$ ), 2.04 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>), 2.04 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>), 2.03 (s, 6H, COCH<sub>3</sub>), 2.02 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 170.0 (COCH<sub>3</sub>), 170.0 (COCH<sub>3</sub>), 170.0 (COCH<sub>3</sub>), 170.0 (COCH<sub>3</sub>), 169.2 (COCH<sub>3</sub>), 83.0 (C-1 $\beta$ ), 82.3 (C-1 $\alpha$ ), 72.0 (C-3 $\beta$ ), 70.8 (C-2 $\beta$ ), 70.6 (C-2 $\alpha$ ), 69.5 (C-3 $\alpha$ ), 68.9 (C-4 $\alpha$ ), 68.2 (C-4 $\beta$ ), 65.7 (C-5 $\beta$ ), 60.2 (C-5 $\alpha$ ), 20.7 (COCH<sub>3</sub>), 20.6 (COCH<sub>3</sub>) ppm.

**36 $\beta$ , $\beta$** 

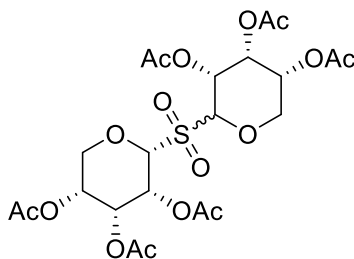
$R_f = 0.30$  (PE-EE 1:1).

$[\alpha]_D^{20} = -53.8$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.18\text{--}5.11$  (m, 2H,  $H\text{-}3$ ), 4.97–4.87 (m, 6H,  $H\text{-}1$ ,  $H\text{-}2$ ,  $H\text{-}4$ ), 4.25 (dd,  $J_{H\text{-}5a,H\text{-}5b} = 12.0$  Hz,  $J_{H\text{-}5a,H\text{-}4} = 4.5$  Hz, 2H,  $H\text{-}5a$ ), 3.44 (dd,  $J_{H\text{-}5b,H\text{-}5a} = 12.0$  Hz,  $J_{H\text{-}5b,H\text{-}4} = 7.7$  Hz, 2H,  $H\text{-}5b$ ), 2.07 (s, 6H,  $\text{COCH}_3$ ), 2.06 (s, 6H,  $\text{COCH}_3$ ), 2.05 (s, 6H,  $\text{COCH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 169.7$  ( $\text{COCH}_3$ ), 169.6 ( $\text{COCH}_3$ ), 169.3 ( $\text{COCH}_3$ ), 80.8 (C-1), 70.8 (C-3), 69.5 (C-2), 68.1 (C-4), 64.3 (C-5), 20.7 ( $\text{COCH}_3$ ), 20.7 ( $\text{COCH}_3$ ), 20.7 ( $\text{COCH}_3$ ) ppm.

**2,3,4-Tri-O-acetyl-D-ribosepyranosyl-2,3,4-tri-O-acetyl-1-sulfonyl-D-ribosepyranosid (37)**



Nach AAV 8 wird **35** (2.46 g, 4.46 mmol, 1 eq) mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 %ig, 10 mL, 22 eq) in Essigsäure umgesetzt (Reaktionszeit 3 d). Säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (PE-EE 1:1) liefert **37 $\alpha$ , $\alpha$**  und **37 $\alpha$ , $\beta$**  jeweils als farblosen, amorphen Feststoff (Gesamtausbeute 1.67 g, 2.87 mmol, 64 %).

**HRMS-ESI**  $[\text{M}+\text{Na}]^+_{(\text{ber.})}$   $m/z$  605.11468

Gemessen  $m/z$  605.11541.

**EA**<sub>(ber.)</sub> C 45.36 H 5.19 S 5.50

Gemessen C 45.70 H 5.42 S 5.45.

**37 $\alpha$ , $\alpha$** 

$R_f = 0.07$  (PE-EE 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.81 (t,  $J_{H-2,H-1} = 2.2$  Hz, 2H, *H*-2), 5.18–5.15 (m, 4H, *H*-3, *H*-4), 4.90 (d,  $J_{H-1,H-2} = 2.2$  Hz, 2H, *H*-1), 4.39 (dd,  $J = 12.9$  Hz,  $J = 2.9$  Hz, 2H, *H*-5a), 3.88–3.81 (m, 2H, *H*-5b), 2.14 (s, 6H, COCH<sub>3</sub>), 2.14 (s, 6H, COCH<sub>3</sub>), 2.05 (s, 6H, COCH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 170.4 (COCH<sub>3</sub>), 169.8 (COCH<sub>3</sub>), 169.7 (COCH<sub>3</sub>), 84.1 (C-1), 68.9 (C-5), 67.2 (C-3), 65.9 (C-4), 63.9 (C-2), 21.0 (COCH<sub>3</sub>), 20.8 (COCH<sub>3</sub>), 20.7 (COCH<sub>3</sub>) ppm.

**37 $\alpha,\beta$ :**

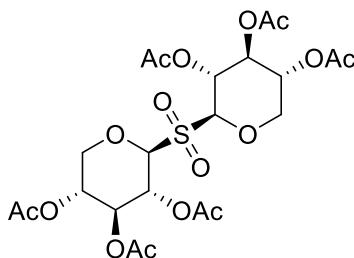
$R_f = 0.11$  (PE-EE 1:1).

$[\alpha]_D^{20} = -2.4$  (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.71 (bs, 1H, *H*-2 $\alpha$ ), 5.64 (pt,  $J_{H-3\beta,H-2\beta} = 3.2$  Hz, 1H, *H*-3 $\beta$ ), 5.47 (dd,  $J_{H-2\beta,H-1\beta} = 7.2$  Hz,  $J_{H-2\beta,H-3\beta} = 3.4$  Hz, 1H, *H*-2 $\beta$ ), 5.20–5.15 (m, 2H, *H*-3 $\alpha$ , *H*-4 $\alpha$ ), 5.14–5.09 (m, 1H, *H*-4 $\beta$ ), 4.97 (d,  $J_{H-1\alpha,H-2\alpha} = 2.3$  Hz, 1H, *H*-1 $\alpha$ ), 4.80 (d,  $J_{H-1\beta,H-2\beta} = 7.1$  Hz, 1H, *H*-1 $\beta$ ), 4.34 (dd,  $J = 13.0$  Hz,  $J = 2.8$  Hz, 1H, *H*-5 $\alpha$ a), 4.21 (dd,  $J = 11.6$  Hz,  $J = 4.2$  Hz, 1H, *H*-5 $\beta$ a), 3.93–3.83 (m, 2H, *H*-5 $\alpha$ b, *H*-5 $\beta$ b), 2.14–2.13 (m, 3H, COCH<sub>3</sub>), 2.13 (s, 6H, COCH<sub>3</sub>), 2.10 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>), 2.07 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>), 2.04 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 170.3 (COCH<sub>3</sub>), 169.8 (COCH<sub>3</sub>), 169.8 (COCH<sub>3</sub>), 169.7 (COCH<sub>3</sub>), 169.6 (COCH<sub>3</sub>), 169.1 (COCH<sub>3</sub>), 88.4 (C-1 $\beta$ ), 85.8 (C-1 $\alpha$ ), 68.7 (C-5 $\alpha$ ), 67.1 (C-3 $\alpha$ ), 66.9 (C-3 $\beta$ ), 65.8 (C-4 $\alpha$ ), 65.7 (C-4 $\beta$ ), 65.6 (C-5 $\beta$ ), 65.5 (C-2 $\beta$ ), 64.7 (C-2 $\alpha$ ), 21.0 (COCH<sub>3</sub>), 20.8 (COCH<sub>3</sub>), 20.7 (COCH<sub>3</sub>) ppm.

**2,3,4-Tri-O-acetyl- $\beta$ -D-xylopyranosyl-2,3,4-tri-O-acetyl-1-sulfonyl- $\beta$ -D-xylopyranosid (38)**



Nach AAV 9 wird diastereomerenreines **36 $\beta$ , $\beta$**  (150 mg, 272  $\mu$ mol, 1 eq) mit  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (311 mg, 2.19 mmol, 7.5 eq) und *m*CPBA (77 %ig, 244 mg, 1.09 mmol, 4 eq) in DCM umgesetzt (Reaktionszeit 24 h). Säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (PE-EE 1:1) liefert **38 $\beta$ , $\beta$**  als farbloses Harz (115 mg, 198  $\mu$ mol, 73 %).

$R_f = 0.29$  (PE-EE 1:1).

**HRMS-ESI**  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ <sub>(ber.)</sub>  $m/z$  605.11468

Gemessen  $m/z$  605.11474.

**IR (ATR)**  $\tilde{\nu}$ : 2927, 2856, 2361, 1750 (CO), 1371 (SO<sub>2</sub>), 1219, 1046  $\text{cm}^{-1}$ .

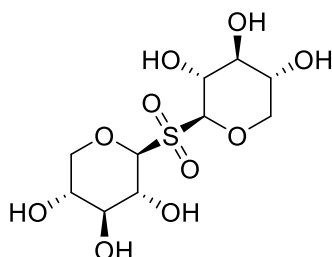
**EA**<sub>(ber.)</sub> C 45.36 H 5.19 S 5.50

Gemessen C 43.83 H 5.52 S 4.27.

$[\alpha]_D^{20} = -77.4$  (c = 1.0,  $\text{CHCl}_3$ ).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.55$  (pt,  $J_{H-2,H-1} = J_{H-2,H-3} = 8.8$  Hz, 2H, *H*-2), 5.29 (pt,  $J_{H-3,H-2} = J_{H-3,H-4} = 8.5$  Hz, 2H, *H*-3), 5.03–4.96 (m, 2H, *H*-4), 4.88 (d,  $J_{H-1,H-2} = 8.9$  Hz, 2H, *H*-1), 4.39 (dd,  $J_{H-5a,H-5b} = 11.7$  Hz,  $J_{H-5a,H-4} = 5.0$  Hz, 2H, *H*-5a), 3.51 (dd,  $J_{H-5b,H-5a} = 11.7$  Hz,  $J_{H-5b,H-4} = 8.3$  Hz, 2H, *H*-5b), 2.07 (s, 3H,  $\text{COCH}_3$ ), 2.05 (s, 15H,  $\text{COCH}_3$ ) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 169.9$  ( $\text{COCH}_3$ ), 169.6 ( $\text{COCH}_3$ ), 168.9 ( $\text{COCH}_3$ ), 84.7 (C-1), 71.5 (C-3), 68.2 (C-4), 66.4 (C-5), 64.2 (C-2), 20.6 ( $\text{COCH}_3$ ), 20.6 ( $\text{COCH}_3$ ), 20.5 ( $\text{COCH}_3$ ) ppm.

**$\beta$ -D-Xylopyranosyl-1-sulfonyl- $\beta$ -D-xylopyranosid (40)**

Nach *AAV 10* wird **38 $\beta$ , $\beta$**  (76.8 mg, 132  $\mu$ mol, 1 eq) mit  $\text{NH}_3$  in MeOH (7 M) entschützt (Reaktionszeit 3 d) und das Produkt **40 $\beta$ , $\beta$**  nach Entfernen des Lösemittels analysenrein als farbloser, amorpher Feststoff erhalten (43.1 mg, 132  $\mu$ m, quant.).

$R_f = 0.0$  (PE-EE 1:1).

**HRMS-ESI** [M-H]<sup>-</sup>(ber.)  $m/z$  329.05479

Gemessen  $m/z$  329.05544.

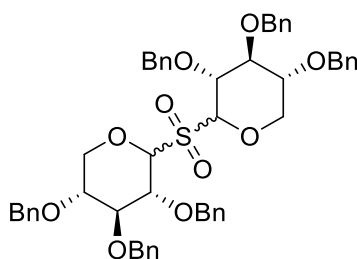
**EA**(ber.) C 36.36 H 5.49 S 9.71

Gemessen C 33.07 H 6.02 S 8.06.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 4.73$  (d,  $J_{H-1,H-2} = 9.8$  Hz, 2H, *H-1*), 4.10 (dd,  $J_{H-5a,H-5b} = 11.2$  Hz,  $J_{H-5a,H-4} = 5.4$  Hz, 2H, *H-5a*), 3.89 (pt,  $J_{H-2,H-1} = J_{H-2,H-3} = 9.3$  Hz, 2H, *H-2*), 3.64 (dd,  $J_{H-4,H-5b} = 9.9$  Hz,  $J_{H-4,H-5a} = 5.0$  Hz, 2H, *H-4*), 3.57–3.50 (m, 2H, *H-3*), 3.40 (pt,  $J_{H-5b,H-4} = J_{H-5b,H-5a} = 10.8$  Hz, 2H, *H-5b*) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 87.8$  (C-1), 76.8 (C-3), 69.4 (C-5), 68.4 (C-4), 67.5 (C-2) ppm.

**2,3,4-Tri-O-benzyl-D-ribopyranosyl-2,3,4-tri-O-benzyl-1-sulfonyl-D-ribopyranosid  
(41)**



Nach AAV 9 wird **54** (279 mg, 333  $\mu\text{mol}$ , 1 eq) mit  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (255 mg, 1.80 mmol, 5 eq) und *m*CPBA (77 %ig, 224 mg, 998  $\mu\text{mol}$ , 3 eq) in DCM umgesetzt (Reaktionszeit 24 h). Säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (PE-EE 5:1) liefert **41** als farbloses Öl (255 mg, 293  $\mu\text{mol}$ , 88 %).

**HRMS-ESI**  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  (ber.)  $m/z$  893.33354

Gemessen  $m/z$  893.33330.

**EA** (ber.) C 71.70 H 6.25 S 3.68

Gemessen C 71.79 H 6.47 S 3.57.

**41 $\alpha,\beta$ :**

$R_f = 0.19$  (PE-EE 5:1).

$[\alpha]_D^{20} = +48.4$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.38\text{--}7.27$  (m, 30H,  $H_{\text{Ar}}$ ), 5.14 (d,  $J_{H-1\beta, H-2\beta} = 5.9$  Hz, 1H,  $H-1\beta$ ), 4.94 (d,  $J = 10.3$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2\text{Ar}$ ), 4.89–4.85 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{Ar}$ ), 4.84–4.78 (m, 3H,  $\text{CH}_2\text{Ar}$ ), 4.77–4.71 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{Ar}$ ), 4.70–4.65 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{Ar}$ ), 4.64–4.60 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{Ar}$ ,  $H-1\alpha$ ), 4.59–4.54 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{Ar}$ ), 4.51 (t,  $J = 8.4$  Hz, 1H,  $H-3\beta$ ), 4.12–4.06 (m, 2H,  $H-2\alpha$ ,  $H-5\alpha\text{a}$ ), 4.00–3.90 (m, 3H,  $H-2\beta$ ,  $H-5\beta\text{a}$ ,  $H-5\alpha\text{b}$ ), 3.64–3.55 (m, 3H,  $H-3\alpha$ ,  $H-4\alpha$ ,  $H-4\beta$ ), 3.00–2.94 (m, 1H,  $H-5\beta\text{b}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 138.4$  ( $C_{\text{Ar,q}}$ ), 138.2 ( $C_{\text{Ar,q}}$ ), 138.0 ( $C_{\text{Ar,q}}$ ), 137.8 ( $C_{\text{Ar,q}}$ ), 137.7 ( $C_{\text{Ar,q}}$ ), 137.2 ( $C_{\text{Ar,q}}$ ), 128.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 91.4 ( $C-1\alpha$ ), 87.0 ( $C-1\beta$ ), 84.7 ( $C-3\alpha$ ), 79.6 ( $C-3\beta$ ), 77.8 ( $C-2\beta$ ), 77.2 ( $C-4\beta$ ), 77.0 ( $C-4\alpha$ ), 76.3 ( $C-2\alpha$ ), 75.5 ( $\text{CH}_2\text{Ar}$ ), 75.2 ( $\text{CH}_2\text{Ar}$ ), 75.2 ( $\text{CH}_2\text{Ar}$ ), 74.7 ( $\text{CH}_2\text{Ar}$ ), 73.2 ( $\text{CH}_2\text{Ar}$ ), 73.1 ( $\text{CH}_2\text{Ar}$ ), 67.8 ( $C-5\beta$ ), 66.2 ( $C-5\alpha$ ) ppm.

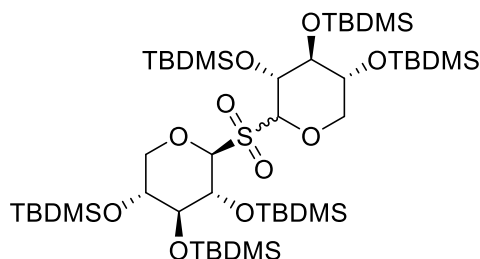
**41 $\alpha$ , $\alpha$  oder 41 $\beta$ , $\beta$ :**

$R_f = 0.13$  (PE-EE 5:1).

$[\alpha]_D^{20} = -0.77$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.36\text{--}7.17$  (m, 30H,  $H_{\text{Ar}}$ ), 4.88–4.76 (m, 6H,  $\text{CH}_2\text{Ar}$ ), 4.72 (d,  $J = 10.0$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{Ar}$ ), 4.64–4.58 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{Ar}$ ,  $H-1$ ), 4.54–4.49 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{Ar}$ ), 4.05–3.98 (m, 4H,  $H-2$ ,  $H-5a$ ), 3.67–3.55 (m, 4H,  $H-3$ ,  $H-4$ ), 3.12 (dd,  $J = 11.6$  Hz,  $J = 8.6$  Hz, 2H,  $H-5b$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 138.3$  ( $\text{C}_{\text{Ar,q}}$ ), 137.7 ( $\text{C}_{\text{Ar,q}}$ ), 137.6 ( $\text{C}_{\text{Ar,q}}$ ), 128.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 88.0 ( $\text{C-1}$ ), 84.8 ( $\text{C-3}$ ), 77.3 ( $\text{C-4}$ ), 75.5 ( $\text{C-2}$ ), 75.3 ( $\text{CH}_2\text{Ar}$ ), 73.2 ( $\text{CH}_2\text{Ar}$ ), 67.9 ( $\text{C-5}$ ) ppm.

**2,3,4-Tri-*O*-(*tert*-butyldimethylsilyl)-*D*-xylopyranosyl-2,3,4-tri-*O*-(*tert*-butyldimethylsilyl)-1-sulfonyl-*D*-xylopyranosid (**42**)**

Nach AAV 9 wird **48** (218 mg, 222  $\mu\text{mol}$ , 1 eq) mit  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (220 mg, 1.55 mmol, 7 eq) und *m*CPBA (77 %ig, 201 mg, 897  $\mu\text{mol}$ , 4 eq) in DCM umgesetzt (Reaktionszeit 18.5 h). Säulenchromatographische Aufreinigung an neutralem Aluminiumoxid (PE-Et<sub>2</sub>O 50:1) liefert **42** als farbloses Harz (112 mg, 110  $\mu\text{mol}$ , 49 %).

**HRMS-ESI**  $[\text{M}+\text{Na}]^+_{(\text{ber.})}$   $m/z$  1037.57015

Gemessen  $m/z$  1037.56867.

**EA**<sub>(ber.)</sub> C 54.39 H 10.12 S 3.16

Gemessen C 54.71 H 10.25 S 2.94.

**42 $\alpha$ , $\beta$ :**

$R_f = 0.70$  (PE-Me<sub>2</sub>CO 20:1).

$[\alpha]_D^{20} = -36.1$  (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>).

**<sup>1</sup>H-NMR** (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 4.72$  (d,  $J_{H-1\alpha, H-2\alpha} = 1.7$  Hz, 1H, *H*-1 $\alpha$ ), 4.69 (d,  $J_{H-1\beta, H-2\beta} = 2.2$  Hz, 1H, *H*-1 $\beta$ ), 4.57–4.53 (m, 1H, *H*-5 $\alpha$ a), 4.42 (bs, 1H, *H*-2 $\alpha$ ), 4.25 (bs, 1H, *H*-2 $\beta$ ), 4.14–4.11 (m, 1H, *H*-5 $\beta$ a), 3.92–3.88 (m, 2H, *H*-3 $\beta$ , *H*-5 $\beta$ b), 3.72 (bs, 1H, *H*-3 $\alpha$ ), 3.67–3.64 (m, 2H, *H*-4 $\beta$ , *H*-5 $\alpha$ b), 3.61 (d,  $J = 2.2$  Hz, 1H, *H*-4 $\alpha$ ), 0.92–0.86 (m, 54H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.14–0.03 (m, 36H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (176 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 93.3$  (C-1 $\alpha$ ), 88.9 (C-1 $\beta$ ), 74.0 (C-3 $\beta$ ), 71.9 (C-4 $\beta$ ), 71.3 (C-3 $\alpha$ ), 69.8 (C-2 $\beta$ ), 68.8 (C-4 $\alpha$ ), 68.8 (C-5 $\beta$ ), 67.3 (C-2 $\alpha$ ), 65.6 (C-5 $\alpha$ ), 26.2 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 26.1 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 26.0 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 25.9 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 25.7 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 18.3 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 18.2 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 18.1 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 17.9 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 17.7 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), –3.6 (CH<sub>3</sub>), –4.4 (CH<sub>3</sub>), –4.5 (CH<sub>3</sub>), –4.7 (CH<sub>3</sub>), –4.8 (CH<sub>3</sub>), –4.8 (CH<sub>3</sub>), –4.8 (CH<sub>3</sub>), –4.9 (CH<sub>3</sub>) ppm.

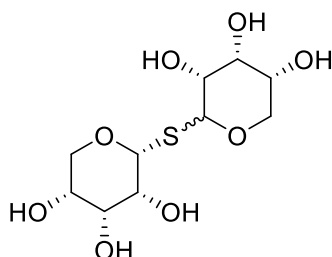
#### **42 $\beta$ , $\beta$**

$R_f = 0.70$  (PE-Me<sub>2</sub>CO 20:1).

$[\alpha]_D^{20} = -8.0$  (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>).

**<sup>1</sup>H-NMR** (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 5.01$  (s, 2H, *H*-1), 4.67 (dd,  $J_{H-5a, H-5b} = 11.8$  Hz,  $J_{H-5a, H-4} = 1.3$  Hz, 2H, *H*-5a), 4.33 (bs, 2H, *H*-2), 3.72 (bs, 2H, *H*-3), 3.56–3.53 (m, 2H, *H*-4), 3.51 (d,  $J_{H-5b, H-4} = J_{H-5b, H-5a} = 12.0$  Hz, 2H, *H*-5b), 0.92–0.91 (m, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.91–0.90 (m, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.90–0.89 (m, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.12 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 0.12 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 0.11 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 0.08–0.07 (m, 12H, CH<sub>3</sub>), 0.07 (s, 6H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 86.5$  (C-1), 69.9 (C-3), 68.8 (C-4), 65.3 (C-2), 64.0 (C-5), 26.0 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 25.9 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 25.7 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 18.3 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 18.1 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 18.0 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), –4.4 (CH<sub>3</sub>), –4.7 (CH<sub>3</sub>), –4.8 (CH<sub>3</sub>), –4.8 (CH<sub>3</sub>), –4.9 (CH<sub>3</sub>) ppm.

**$\alpha$ -D-Ribopyranosyl-1-thio-D-ribopyranosid (44)**

Nach AAV 10 wird **35** (79.0 mg, 144  $\mu$ mol, 1 eq) mit  $\text{NH}_3$  in MeOH (7 M) entschützt (Reaktionszeit 18.5 h) und das Produkt **44** nach Entfernen des Lösemittels analysenrein als farbloser Schaum erhalten (42.7 mg, 143  $\mu$ mol, quant.).

**HRMS-ESI**  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  (ber.)  $m/z$  321.06146

Gemessen  $m/z$  321.06158.

**EA** (ber.) C 40.26 H 6.08 S 10.75

Gemessen C 39.87 H 6.51 S 10.43.

**44 $\alpha$ , $\alpha$ :**

$R_f = 0$  (PE-EE 2:1).

$[\alpha]_D^{20} = +38.6$  (c = 1.0, MeOH-H<sub>2</sub>O 3:1).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta = 4.97$  (d,  $J_{H-1,H-2} = 1.6$  Hz, 2H,  $H-1$ ), 3.99 (dd,  $J_{H-5a,H-5b} = 12.5$  Hz,  $J_{H-5a,H-4} = 3.9$  Hz, 2H,  $H-5a$ ), 3.96–3.93 (m, 2H,  $H-2$ ), 3.87–3.82 (m, 4H,  $H-3$ ,  $H-4$ ), 3.62 (dd,  $J_{H-5b,H-5a} = 12.5$  Hz,  $J_{H-5b,H-4} = 2.0$  Hz, 2H,  $H-5b$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta = 82.9$  (C-1), 71.3 (C-2), 68.6 (C-3), 68.0 (C-5), 67.8 (C-4) ppm.

**44 $\alpha$ , $\beta$ :**

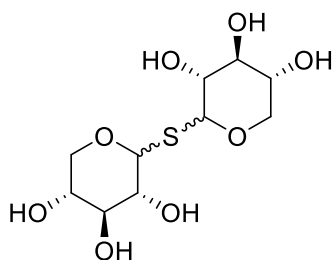
$R_f = 0$  (PE-EE 2:1).

$[\alpha]_D^{20} = -27.7$  (c = 1.0, MeOH).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta = 5.05$  (d,  $J_{H-1\beta,H-2\beta} = 2.3$  Hz, 1H,  $H-1\beta$ ), 4.92 (d,  $J_{H-1\alpha,H-2\alpha} = 7.6$  Hz, 1H,  $H-1\alpha$ ), 4.07–4.03 (m, 1H,  $H-3\alpha$ ), 3.98–3.93 (m, 2H,  $H-2\beta$ ,  $H-3\beta$ ), 3.87 (pt,  $J = 3.2$  Hz, 1H,  $H-5\alpha a$ ), 3.85–3.80 (m, 3H,  $H-4\alpha$ ,  $H-4\beta$ ,  $H-5\beta a$ ), 3.67 (dd,  $J_{H-2\alpha,H-1\alpha} = 7.6$  Hz,  $J_{H-2\alpha,H-3\alpha} = 2.9$  Hz, 1H,  $H-2\alpha$ ), 3.63–3.57 (m, 2H,  $H-5\alpha b$ ,  $H-5\beta b$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 85.2$  (C-1 $_{\beta}$ ), 84.4 (C-1 $_{\alpha}$ ), 71.0 (C-2 $_{\beta}$ ), 70.3 (C-2 $_{\alpha}$ ), 68.9 (C-3 $_{\alpha}$ , C-3 $_{\beta}$ ), 67.3 (C-4 $_{\beta}$ ), 67.2 (C-4 $_{\alpha}$ ), 65.0 (C-5 $_{\alpha}$ ), 64.9 (C-5 $_{\beta}$ ) ppm.

### D-Xylopyranosyl-1-thio-D-xylopyranosid (**45**)



Nach AAV 10 wird **36** (48.0 mg, 87.2  $\mu\text{mol}$ , 1 eq) mit  $\text{NH}_3$  in MeOH (7 M) entschützt (Reaktionszeit 18 h) und das Produkt **45** nach Entfernen des Lösemittels analysenrein als farbloser, amorpher Feststoff erhalten (24.1 mg, 80.8  $\mu\text{mol}$ , 93 %).

**HRMS-ESI**  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  (ber.)  $m/z$  321.06146

Gemessen  $m/z$  321.06198.

**EA** (ber.) C 40.26 H 6.08 S 10.75

Gemessen C 40.24 H 6.35 S 9.26.

#### 45 $\alpha$ , $\alpha$ :

$R_f = 0$  (PE-EE 2:1).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 5.42$  (d,  $J_{H-1,H-2} = 5.3$  Hz, 2H, H-1), 3.91–3.85 (m, 2H, H-5a), 3.85–3.81 (m, 2H, H-2), 3.77–3.72 (m, 2H, H-5b), 3.65–3.59 (m, 2H, H-4), 3.57–3.51 (m, 2H, H-3) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 83.0$  (C-1), 73.6 (C-3), 70.7 (C-2), 69.3 (C-4), 62.4 (C-5) ppm.

#### 45 $\beta$ , $\beta$ :

$R_f = 0$  (PE-EE 2:1).

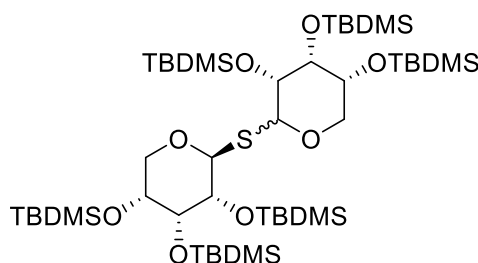
$[\alpha]_D^{20} = -11.9$  (c = 1.0, MeOH-H $_2$ O 3:1).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 4.67$  (d,  $J_{H-1,H-2} = 9.7$  Hz, 2H, H-1), 3.99 (d,  $J_{H-5a,H-5b} = 11.5$  Hz,  $J_{H-5a,H-4} = 5.4$  Hz, 2H, H-5a), 3.62 (ddd,  $J_{H-4,H-5b} = 10.4$  Hz,  $J_{H-4,H-3} = 9.2$  Hz,

$J_{H-4,H-5a} = 5.4$  Hz, 2H, *H-4*), 3.43 (pt,  $J_{H-3,H-2} = J_{H-3,H-4} = 8.8$  Hz, 2H, *H-3*), 3.36–3.27 (m, 4H, *H-2*, *H-5b*) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 83.6$  (*C-1*), 77.1 (*C-3*), 72.1 (*C-2*), 69.1 (*C-4*), 68.9 (*C-5*) ppm.

### 2,3,4-Tri-*O*-(*tert*-butyldimethylsilyl)-*D*-ribofuranosyl-2,3,4-tri-*O*-(*tert*-butyldimethylsilyl)-1-thio-*D*-ribofuranosid (**46**)



Nach *AAV 11* wird **44** (46.7 mg, 157  $\mu\text{mol}$ , 1 eq) mit 2,6-Lutidin (0.21 mL, 1.88 mmol, 12 eq) und TBDMSOTf (0.32 mL, 1.41 mmol, 9 eq) in einem DCM-DMF-Gemisch umgesetzt (Reaktionszeit 5 d). Säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (PE-DCM 5:1) liefert **46 $\alpha,\beta$**  und **46 $\beta,\beta$**  jeweils als farblosen Schaum (108 mg, 110  $\mu\text{mol}$ , 70 %).

**HRMS-ESI**  $[\text{M}+\text{Na}]^+_{(\text{ber.})}$   $m/z$  1005.58032

Gemessen  $m/z$  1005.57890.

**EA**<sub>(ber.)</sub> C 56.16 H 10.45 S 3.26

Gemessen C 55.90 H 10.26 S 2.83.

#### **46 $\alpha,\beta$ :**

$R_f = 0.31$  (PE-DCM 5:1).

$[\alpha]_D^{20} = +30.9$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.01$  (d,  $J_{H-1\beta,H-2\beta} = 5.9$  Hz, 1H, *H-1 $\beta$* ), 4.79–4.73 (m, 1H, *H-1 $\alpha$* ), 4.05 (s, 2H, *H-3 $\alpha$* , *H-5 $\beta$ a*), 3.94 (s, 1H, *H-3 $\beta$* ), 3.87–3.84 (m, 1H, *H-2 $\beta$* ), 3.76–3.72 (m, 1H, *H-4 $\alpha$* ), 3.70–3.65 (m, 1H, *H-5 $\alpha$ a*), 3.65–3.58 (m, 2H, *H-4 $\beta$* , *H-5 $\alpha$ b*), 3.57–

3.51 (m, 1H, *H*-2 $\alpha$ ), 3.35–3.31 (m, 1H, *H*-5 $\beta$ b), 0.94–0.88 (m, 54H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.14–0.05 (m, 36H, CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 89.0 (C-1 $\beta$ ), 88.1 (C-1 $\alpha$ ), 76.1 (C-3 $\alpha$ ), 74.7 (C-3 $\beta$ ), 73.5 (C-2 $\alpha$ ), 71.6 (C-2 $\beta$ ), 70.2 (C-4 $\alpha$ ), 69.9 (C-4 $\beta$ ), 66.2 (C-5 $\alpha$ ), 59.4 (C-5 $\beta$ ), 26.6 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 26.6 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 26.4 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 26.3 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 26.2 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 18.9 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 18.8 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 18.6 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 18.6 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -3.3 (CH<sub>3</sub>), -3.5 (CH<sub>3</sub>), -3.8 (CH<sub>3</sub>), -4.2 (CH<sub>3</sub>), -4.3 (CH<sub>3</sub>), -4.4 (CH<sub>3</sub>), -4.4 (CH<sub>3</sub>), -4.5 (CH<sub>3</sub>), -4.5 (CH<sub>3</sub>), -4.6 (CH<sub>3</sub>), -4.6 (CH<sub>3</sub>), -4.7 (CH<sub>3</sub>) ppm.

#### 46 $\beta$ , $\beta$ :

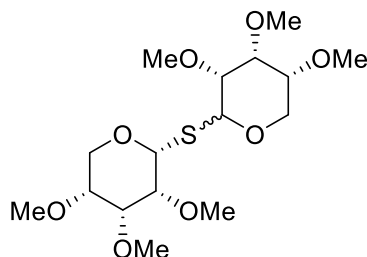
R<sub>f</sub> = 0.21 (PE-DCM 5:1).

$[\alpha]_D^{20}$  = +116.5 (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>).

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.23 (d,  $J_{H-1,H-2}$  = 6.4 Hz, 2H, *H*-1), 4.13 (pt,  $J$  = 10.5 Hz, 2H, *H*-5a), 3.97 (s, 2H, *H*-3), 3.92 (dd,  $J_{H-2,H-1}$  = 6.3 Hz,  $J_{H-2,H-3}$  = 2.5 Hz, 2H, *H*-2), 3.66–3.61 (m, 2H, *H*-4), 3.13 (pd,  $J$  = 6.1 Hz, 2H, *H*-5b), 0.95–0.91 (m, 54H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.13–0.07 (m, 36H, CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 81.5 (C-1), 74.6 (C-3), 71.4 (C-2), 70.4 (C-4), 58.7 (C-5), 26.8 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 26.4 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 26.3 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 18.7 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 18.7 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 18.6 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -2.9 (CH<sub>3</sub>), -4.2 (CH<sub>3</sub>), -4.5 (CH<sub>3</sub>), -4.6 (CH<sub>3</sub>), -4.8 (CH<sub>3</sub>) ppm.

### 2,3,4-Tri-*O*-methyl- $\alpha$ -D-ribofuranosyl-2,3,4-tri-*O*-methyl-1-thio-D-ribofuranosid (47)



**44** (59.5 mg, 199  $\mu$ mol, 1 eq) wird in abs. DMF (5 mL) vorgelegt und auf 0 °C abgekühlt. Es wird zunächst Methyljodid (0.11 mL, 1.80 mmol, 9 eq, 1.5 eq/OH-Gruppe) und anschließend NaH (60 %ig, 71.8 mg, 1.80 mmol, 9 eq, 1.5 eq/OH-

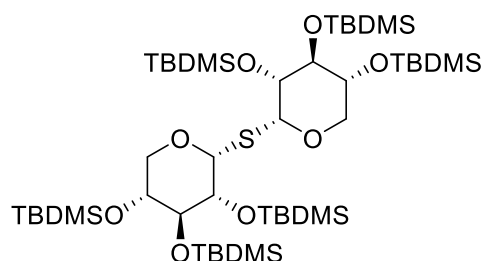
Gruppe) zugegeben und die Suspension 2 h unter Kühlung und danach bei RT gerührt. Nach beendeter Reaktion (Reaktionszeit 19 h) wird das verbleibende NaH mit MeOH gequencht und das Lösemittel am Vakuum entfernt. Der farblose Rückstand wird in DCM aufgenommen und mit Wasser (20 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wird mit DCM (2 × 25 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen erneut mit Wasser (2 × 30 mL) und ges. NaCl-Lösung (25 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Entfernen des Lösemittels am Vakuum verbleibt ein gelbes Öl als Rohprodukt. Säulenchromatographische Aufreinigung (PE-EE 2:1 → PE-EE 1:1 → EE) liefert ein nicht trennbares Diastereomergemisch an **47** als farbloses Öl (54.9 mg, 144 μmol, 72 %).

$R_f = 0.1$  (PE-EE 2:1).

**HRMS-ESI** [M+Na]<sup>+</sup><sub>(ber.)</sub>  $m/z$  405.15536

Gemessen  $m/z$  405.15557.

### 2,3,4-Tri-*O*-(*tert*-butyldimethylsilyl)- $\alpha$ -D-xylopyranosyl-2,3,4-tri-*O*-(*tert*-butyldimethylsilyl)-1-thio- $\alpha$ -D-xylopyranosid (**48**)



Nach AAV 11 wird diastereomerenreines **45 $\alpha,\alpha$**  (88.5 mg, 297 μmol, 1 eq) mit 2,6-Lutidin (0.45 mL, 3.88 mmol, 13 eq) und TBDMSOTf (0.62 mL, 2.70 mmol, 9 eq) in einem DCM-DMF-Gemisch umgesetzt (Reaktionszeit 3 d). Säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (PE-EE-DCM 5:0:1 → PE-EE-DCM 0:4:1) liefert **48 $\alpha,\alpha$**  als farbloses Öl (221 mg, 225 μmol, 76 %).

$R_f = 0.15$  (PE-DCM 5:1).

**HRMS-ESI** [M+Na]<sup>+</sup><sub>(ber.)</sub>  $m/z$  1005.58032

Gemessen  $m/z$  1005.57948.

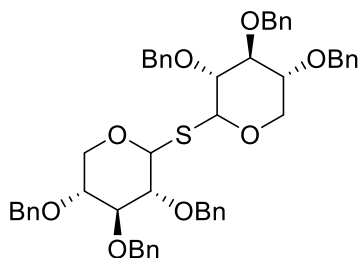
<b>EA</b> <sub>(ber.)</sub>	C 56.16	H 10.45	S 3.26
Gemessen	C 58.25	H 10.71	S 2.56.

$[\alpha]_D^{20} = +36.0$  ( $c = 0.75$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.16$  (d,  $J_{H-1,H-2} = 3.1$  Hz, 2H, *H*-1), 3.86 (dd,  $J = 11.5$  Hz,  $J = 6.2$  Hz, 2H, *H*-5a), 3.76 (pt,  $J_{H-3,H-2} = J_{H-3,H-4} = 4.9$  Hz, 2H, *H*-3), 3.72–3.65 (m, 4H, *H*-2, *H*-5b), 3.60–3.54 (m, 2H, *H*-4), 0.94 (s, 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.89 (s, 36H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.11 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 0.10 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 0.08 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 0.07 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 81.4$  (C-1), 74.2 (C-3), 73.1 (C-2), 71.6 (C-4), 66.7 (C-5), 26.3 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 26.2 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 26.1 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 18.5 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 18.2 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 17.9 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), -3.6 ( $\text{CH}_3$ ), -3.9 ( $\text{CH}_3$ ), -4.2 ( $\text{CH}_3$ ), -4.5 ( $\text{CH}_3$ ), -4.7 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

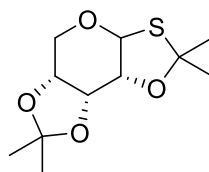
### 2,3,4-Tri-*O*-benzyl-*D*-xylopyranosyl-2,3,4-tri-*O*-benzyl-1-thio-*D*-xylopyranosid (54)



Nach AAV 12 wird **45** (379 mg, 1.27 mmol, 1 eq) mit NaH (60 %ig, 457 mg, 11.4 mmol, 9 eq) und Benzylbromid (1.36 mL, 11.4 mmol, 9 eq) in abs. DMF umgesetzt (Reaktionszeit 31 h). Säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (PE-EE 5:1) liefert ein nicht trennbares Diastereomergemisch an **54** als farbloses Öl (849 mg, 1.01 mmol, 80 %).

$R_f = 0.26$  (PE-EE 5:1).

**HRMS-ESI**  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ <sub>(ber.)</sub>  $m/z$  861.34369  
Gemessen  $m/z$  861.34371.

**1,2-O,S-3,4-O,O-Diisopropyliden-1-thio-D-ribopyranosid (55)**

**44** (95.8 mg, 326  $\mu\text{mol}$ , 1 eq) wird unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre in abs. Aceton (10 mL) vorgelegt und auf 0 °C abgekühlt. Es werden 2,2-DMP (1 mL, 8.14  $\mu\text{mol}$ , 25 eq) und *p*-TsOH (11.2 mg, 65.1  $\mu\text{mol}$ , 0.2 eq) hinzugegeben und die Reaktionslösung 2 h unter Kühlung und anschließend bei RT gerührt. Nach beendeter Reaktion (Reaktionszeit 3 d) wird mit ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung neutralisiert und die wässrige Phase mit DCM (3  $\times$  25 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung (1  $\times$  50 mL) gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels am Vakuum wird das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (PE-EE 1:1) aufgereinigt und es wird **55** als gelbes Öl erhalten (38.7 mg, 157  $\mu\text{mol}$ , 48 %).

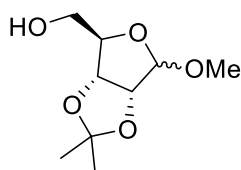
$R_f = 0.72$  (PE-EE 1:1).

**MS-ESI**  $[\text{M}+\text{Na}]^+_{(\text{ber.})}$   $m/z$  269.08

Gemessen  $m/z$  269.05.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.74$  (d,  $J_{H-1,H-2} = 4.2$  Hz, 1H, *H*-1), 4.56 (pq,  $J = 7.8$  Hz, 1H, *H*-4), 4.47 (pt,  $J_{H-2,H-1} = J_{H-2,H-3} = 3.9$  Hz, 1H, *H*-2), 4.29 (dd,  $J_{H-3,H-4} = 7.3$  Hz,  $J_{H-3,H-2} = 4.0$  Hz, 1H, *H*-3), 4.04–3.92 (m, 2H, *H*-5a, *H*-5b), 1.82 (s, 3H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{s,o})$ ), 1.58 (s, 3H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{s,o})$ ), 1.55–1.53 (m, 3H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{o,o})$ ), 1.38 (s, 3H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{o,o})$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 111.4$  ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{o,o})$ ), 92.0 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{s,o})$ ), 87.5 (*C*-1), 78.9 (*C*-2), 73.3 (*C*-3), 71.1 (*C*-4), 61.8 (*C*-5), 31.0 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{s,o})$ ), 30.7 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{s,o})$ ), 26.2 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{o,o})$ ), 25.9 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{o,o})$ ) ppm.

**Methyl-2,3-O-isopropyliden-D-ribofuranosid (58)**

D-Ribose (5.00 g, 33.3 mmol, 1 eq) wird unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre in 2,2-DMP (30 mL) vorgelegt und mit einer großen Spatelspitze Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt. Es wird *p*-TsOH (693 mg, 6.66 mmol, 0.2 eq) hinzugegeben und die Reaktionslösung bei RT gerührt. Nach beendeter Reaktion (Reaktionszeit 19 h) wird das Reaktionsgemisch mit Pyridin neutralisiert und das Lösemittel am Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung des Rohproduktes an Kieselgel (PE-EE 2:1) liefert **58** als gelbliches Öl (2.60 g, 12.7 mmol, 38 %).

**R<sub>f</sub>** = 0.26 (PE-EE 1:1).

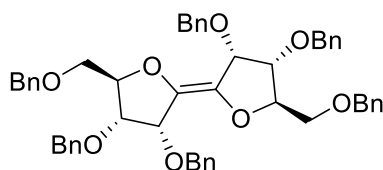
**MS-ESI** [M+Na]<sup>+</sup> (ber.) *m/z* 227.09  
Gemessen *m/z* 227.03.

**58α:**

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, Me<sub>2</sub>CO-*d*<sub>6</sub>): δ = 4.53 (d, *J*<sub>H-1,H-2</sub> = 4.0 Hz, 1H, *H*-1), 4.37 (pt, *J*<sub>H-3,H-2</sub> = *J*<sub>H-3,H-4</sub> = 4.9 Hz, 1H, *H*-3), 4.19 (ddd, *J*<sub>H-4,H-5a</sub> = 9.1 Hz, *J*<sub>H-4,H-5b</sub> = 6.3 Hz, *J*<sub>H-4,H-3</sub> = 5.3 Hz, 1H, *H*-4), 3.73 (m, 1H, *H*-2), 3.61 (dd, *J*<sub>H-5a,H-5b</sub> = 11.4 Hz, *J*<sub>H-5a,H-4</sub> = 9.0 Hz, 1H, *H*-5a), 3.46 (dd, *J*<sub>H-5b,H-5a</sub> = 11.2 Hz, *J*<sub>H-5b,H-4</sub> = 6.2 Hz, 1H, *H*-5b), 3.35 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 1.42 (s, 3H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.28–1.26 (m, 3H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, Me<sub>2</sub>CO-*d*<sub>6</sub>): δ = 110.3 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 99.4 (C-1), 75.3 (C-3), 72.1 (C-4), 67.5 (C-2), 58.9 (C-5), 56.1 (OCH<sub>3</sub>), 28.6 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 26.4 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

**(E,Z)-2,5:6,9-Dianhydro-1,3,4,7,8,10-hexa-O-benzyl-D-ribo-L-ribo-dec-5-enitol (67)**



Nach AAV 13 wird eine Lösung aus **73** (184 mg, 211  $\mu\text{mol}$ , 1 eq) in  $\text{CCl}_4$  (5 mL) mit KOH (2 g) in einer *t*-BuOH-Wasser-Mischung (5 mL und 1.25 mL) bei 60 °C umgesetzt (Reaktionszeit 22 h). Säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (PE-EE 5:1 + 1 %  $\text{NEt}_3$ ) liefert **67** als gelbes Öl (40.5 mg, 50.3  $\mu\text{mol}$ , 24 %).

$R_f = 0.25$  (PE-EE 5:1 + 1 %  $\text{NEt}_3$ ).

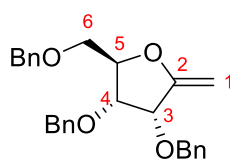
**HRMS-ESI**  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  (ber.)  $m/z$  827.35599

Gemessen  $m/z$  827.35608.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{Me}_2\text{CO}-d_6$ ):  $\delta = 7.39\text{--}7.25$  (m, 30H,  $H_{\text{Ar}}$ ), 4.72–4.47 (m, 14H,  $H-4$ ,  $H-7$ ,  $\text{CH}_2\text{Ar}$ ), 4.43–4.37 (m, 2H,  $H-2$ ,  $H-9$ ), 4.13 (dd,  $J = 8.3$  Hz,  $J = 4.5$  Hz, 2H,  $H-3$ ,  $H-8$ ), 3.79 (dd,  $J_{H-1a,H-1b} = J_{H-10a,H-10b} = 11.4$  Hz,  $J_{H-1a} = J_{H-10a} = 2.3$  Hz, 2H,  $H-1a$ ,  $H-10a$ ), 3.65 (dd,  $J_{H-1b,H-1a} = J_{H-10b,H-10a} = 11.3$  Hz,  $J_{H-1b,H-2} = J_{H-10b,H-9} = 4.7$  Hz, 2H,  $H-1b$ ,  $H-10b$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{Me}_2\text{CO}-d_6$ ):  $\delta = 139.9$  ( $\text{C}_{\text{Ar,q}}$ ), 139.6 ( $\text{C}_{\text{Ar,q}}$ ), 139.3 ( $\text{C}_{\text{Ar,q}}$ ), 135.2 (C-5, C-6), 129.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 82.0 (2C, C-2, C-9), 79.6 (2C, C-3, C-8), 75.5 (2C, C-4, C-7), 73.9 ( $\text{CH}_2\text{Ar}$ ), 72.9 ( $\text{CH}_2\text{Ar}$ ), 71.2 ( $\text{CH}_2\text{Ar}$ ), 70.4 (C-1, C-10) ppm.

**2,5-Anhydro-1-desoxy-3,4,6-tri-O-benzyl-D-ribo-hex-1-enitol (68)**



Nach AAV 5 wird 2,3,5-Tri-O-benzyl-D-ribono-1,4-lacton (**AS**) (100 mg, 239  $\mu\text{mol}$ , 1 eq) mit dem *Petasis*-Reagenz (104 mg, 502  $\mu\text{mol}$ , 2.1 eq) in abs. Toluol bei 75 °C

umgesetzt (Reaktionszeit 24 h). Säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (PE-EE 5:1) liefert **68** als gelbes Öl (99.3 mg, 238 µmol, quant).

$R_f = 0.62$  (PE-EE 3:1).

**HRMS-ESI**  $[M+Na]^+$  (ber.)  $m/z$  417.20658

Gemessen  $m/z$  417.20613.

**EA** (ber.) C 77.86 H 6.78

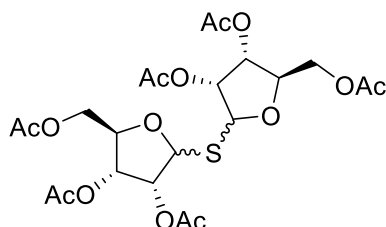
Gemessen C 77.47 H 6.97.

$[\alpha]_D^{20} = +8.4$  (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 7.45\text{--}7.16$  (m, 15H,  $H_{Ar}$ ), 4.73–4.47 (m, 6H,  $CH_2Ar$ ), 4.46–4.41 (m, 2H,  $H-1a$ ,  $H-5$ ), 4.27 (d,  $J_{H-3,H-4} = 4.8$  Hz, 1H,  $H-3$ ), 4.14–4.11 (m, 1H,  $H-1b$ ), 4.00 (dd,  $J_{H-4,H-5} = 6.7$  Hz,  $J_{H-4,H-3} = 4.8$  Hz, 1H,  $H-4$ ), 3.70 (dd,  $J_{H-6a,H-6b} = 11.1$  Hz,  $J_{H-6a,H-5} = 2.8$  Hz, 1H,  $H-6a$ ), 3.56 (dd,  $J_{H-6b,H-6a} = 11.1$  Hz,  $J_{H-6b,H-5} = 4.4$  Hz, 1H,  $H-6b$ ) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 160.3$  (C-2), 138.8 ( $C_{Ar,q}$ ), 138.6 ( $C_{Ar,q}$ ), 138.4 ( $C_{Ar,q}$ ), 128.9 ( $CH_{Ar}$ ), 128.9 ( $CH_{Ar}$ ), 128.6 ( $CH_{Ar}$ ), 128.6 ( $CH_{Ar}$ ), 128.4 ( $CH_{Ar}$ ), 128.3 ( $CH_{Ar}$ ), 128.2 ( $CH_{Ar}$ ), 128.2 ( $CH_{Ar}$ ), 85.5 (C-1), 82.5 (C-5), 77.6 (C-4), 76.3 (C-3), 73.9 ( $CH_2Ar$ ), 72.5 ( $CH_2Ar$ ), 71.0 ( $CH_2Ar$ ), 69.8 (C-6) ppm.

### 2,3,5-Tri-O-acetyl-D-ribofuranosyl-2,3,5-tri-O-acetyl-1-thio-D-ribofuranosid (**69**)



Nach AAV 7 wird 1,2,3,5-Tetra-O-acetyl-D-ribofuranose (**AT**) (1.19 g, 3.74 mmol, 2 eq) mit Na<sub>2</sub>S·xH<sub>2</sub>O (≥60 %, 486 mg, 3.74 mmol, 2 eq) in Acetonitril umgesetzt (Reaktionszeit 2 d). Säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (PE-EE 1:1) liefert **69** als farbloses Öl (577 mg, 1.05 mmol, 56 %).

**HRMS-ESI**  $[M+Na]^+$  (ber.)  $m/z$  573.12540  
Gemessen  $m/z$  573.12543.

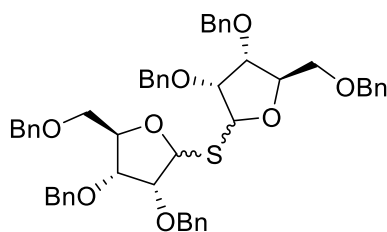
**69 $\alpha,\beta$**

$R_f$  = 0.36 (PE-EE 1:1).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 5.53 (d,  $J_{H-1\alpha,H-2\alpha}$  = 4.4 Hz, 1H,  $H-1\alpha$ ), 5.40–5.33 (m, 2H,  $H-1\beta$ ,  $H-3\beta$ ), 5.27 (dd,  $J_{H-3\alpha,H-2\alpha}$  = 6.2 Hz,  $J_{H-3\alpha,H-4\alpha}$  = 3.3 Hz, 1H,  $H-3\alpha$ ), 5.23 (dd,  $J$  = 4.8 Hz,  $J$  = 1.2 Hz, 1H,  $H-2\beta$ ), 5.09 (dd,  $J_{H-2\alpha,H-3\alpha}$  = 6.2 Hz,  $J_{H-2\alpha,H-1\alpha}$  = 4.4 Hz, 1H,  $H-2\alpha$ ), 4.42–4.38 (m, 1H,  $H-4\beta$ ), 4.36 (d,  $J$  = 3.2 Hz, 1H,  $H-5\alpha a$ ), 4.30–4.27 (m, 2H,  $H-4\alpha$ ,  $H-5\beta a$ ), 4.24–4.17 (m, 1H,  $H-5\beta b$ ), 4.17–4.10 (m, 1H,  $H-5\alpha b$ ), 2.14 (s, 3H,  $\text{COCH}_3$ ), 2.13 (s, 3H,  $\text{COCH}_3$ ), 2.11 (s, 3H,  $\text{COCH}_3$ ), 2.10 (s, 3H,  $\text{COCH}_3$ ), 2.10 (s, 3H,  $\text{COCH}_3$ ), 2.08 (s, 3H,  $\text{COCH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 175.1 ( $\text{COCH}_3$ ), 170.8 ( $\text{COCH}_3$ ), 170.7 ( $\text{COCH}_3$ ), 169.9 ( $\text{COCH}_3$ ), 100.3 ( $\text{C-1}\beta$ ), 95.7 ( $\text{C-1}\alpha$ ), 79.4 ( $\text{C-4}\alpha$ ), 79.0 ( $\text{C-4}\beta$ ), 75.6 ( $\text{C-2}\beta$ ), 71.4 ( $\text{C-3}\beta$ ), 71.1 ( $\text{C-2}\alpha$ ), 71.0 ( $\text{C-3}\alpha$ ), 64.7 ( $\text{C-5}\beta$ ), 63.7 ( $\text{C-5}\alpha$ ), 21.0 ( $\text{COCH}_3$ ), 20.9 ( $\text{COCH}_3$ ), 20.8 ( $\text{COCH}_3$ ), 20.7 ( $\text{COCH}_3$ ), 20.7 ( $\text{COCH}_3$ ), 20.6 ( $\text{COCH}_3$ ) ppm

**2,3,5-Tri-O-benzyl-D-ribofuranosyl-2,3,5-tri-O-benzyl-1-thio-D-ribofuranosid (72)**



Nach AAV 10 wird **69** (206 mg, 374  $\mu\text{mol}$ , 1 eq) mit  $\text{NH}_3$  in MeOH (7 M) entschützt (Reaktionszeit 3 h) und das Rohprodukt **71** nach Entfernen des Lösemittels als farbloses Öl erhalten (111 mg, 372  $\mu\text{mol}$ , quant.).

Ohne weitere Aufarbeitung wird **71** nach AAV 12 mit NaH (60 %ig, 134 mg, 3.35 mmol, 9 eq) und Benzylbromid (0.4 mL, 3.35 mmol, 9 eq) in abs. DMF umgesetzt (Reaktionszeit 3 d). Säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (PE-EE 5:1

→ PE 3:1) liefert zunächst **72 $\alpha$ , $\alpha$** , dann **72 $\alpha$ , $\beta$**  und abschließend **72 $\beta$ , $\beta$**  jeweils als farbloses Öl (Gesamtausbeute 84.3 mg, 100  $\mu$ mol, 27 %).

**MS-ESI** [M+Na]<sup>+</sup><sub>(ber.)</sub>  $m/z$  861.34

Gemessen  $m/z$  861.34.

**EA**<sub>(ber.)</sub> C 74.44 H 6.49 S 3.82

Gemessen C 74.24 H 6.55 S 3.04.

### 72 $\alpha$ , $\alpha$ :

$R_f = 0.28$  (PE-EE 5:1).

$[\alpha]_D^{20} = -7.5$  (c = 0.5, CHCl<sub>3</sub>).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.40$ – $7.11$  (m, 30H,  $H_{Ar}$ ), 5.52 (d,  $J_{H-1,H-2} = 2.6$  Hz, 2H,  $H-1$ ), 4.67 (d,  $J = 12.1$  Hz, 2H,  $CH_2Ar$ ), 4.58–4.46 (m, 8H,  $CH_2Ar$ ), 4.43–4.37 (m, 2H,  $CH_2Ar$ ), 4.32–4.27 (m, 2H,  $H-4$ ), 4.10 (dd,  $J_{H-3,H-4} = 7.1$  Hz,  $J_{H-3,H-2} = 4.8$  Hz, 2H,  $H-3$ ), 4.00 (dd,  $J_{H-2,H-3} = 4.8$  Hz,  $J_{H-2,H-1} = 2.6$  Hz, 2H,  $H-2$ ), 3.67–3.61 (m, 2H,  $H-5a$ ), 3.60–3.53 (m, 2H,  $H-5b$ ) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 138.3$  ( $C_{Ar,q}$ ), 137.7 ( $C_{Ar,q}$ ), 137.7 ( $C_{Ar,q}$ ), 128.3 ( $CH_{Ar}$ ), 128.3 ( $CH_{Ar}$ ), 128.0 ( $CH_{Ar}$ ), 127.9 ( $CH_{Ar}$ ), 127.8 ( $CH_{Ar}$ ), 127.5 ( $CH_{Ar}$ ), 85.4 (C-1), 81.4 (C-4), 81.1 (C-2), 77.8 (C-3), 73.2 ( $CH_2Ar$ ), 72.3 ( $CH_2Ar$ ), 71.9 ( $CH_2Ar$ ), 70.1 (C-5) ppm.

### 72 $\alpha$ , $\beta$ :

$R_f = 0.22$  (PE-EE 5:1).

$[\alpha]_D^{20} = +58.6$  (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.26$  (bs, 30H,  $H_{Ar}$ ), 5.73 (d,  $J_{H-1\beta,H-2\beta} = 5.3$  Hz, 1H,  $H-1\beta$ ), 5.22 (d,  $J_{H-1\alpha,H-2\alpha} = 4.5$  Hz, 1H,  $H-1\alpha$ ), 4.74–4.59 (m, 3H,  $CH_2Ar$ ), 4.58–4.52 (m, 2H,  $CH_2Ar$ ), 4.51–4.35 (m, 7H,  $CH_2Ar$ ), 4.31–4.24 (m, 1H,  $H-4\beta$ ), 4.23–4.16 (m, 2H,  $H-2\alpha$ ,  $H-4\alpha$ ), 4.08–4.02 (m, 1H,  $H-3\alpha$ ), 3.96 (t,  $J_{H-2\beta,H-1\beta} = J_{H-2\beta,H-3\beta} = 5.4$  Hz, 1H,  $H-2\beta$ ), 3.82 (pt,  $J_{H-3\beta,H-2\beta} = J_{H-3\beta,H-4\beta} = 5.6$  Hz, 1H,  $H-3\beta$ ), 3.64–3.51 (m, 2H,  $H-5\alpha a$ ,  $H-5\alpha b$ ), 3.50–3.39 (m, 2H,  $H-5\beta a$ ,  $H-5\beta b$ ) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 138.4$  ( $C_{Ar,q}$ ), 138.3 ( $C_{Ar,q}$ ), 138.2 ( $C_{Ar,q}$ ), 138.2 ( $C_{Ar,q}$ ), 138.1 ( $C_{Ar,q}$ ), 138.0 ( $C_{Ar,q}$ ), 128.5 ( $CH_{Ar}$ ), 128.4 ( $CH_{Ar}$ ), 128.2 ( $CH_{Ar}$ ), 128.1 ( $CH_{Ar}$ ), 127.9 ( $CH_{Ar}$ ), 127.8 ( $CH_{Ar}$ ), 127.8 ( $CH_{Ar}$ ), 127.7 ( $CH_{Ar}$ ), 127.7 ( $CH_{Ar}$ ), 127.6 ( $CH_{Ar}$ ),

86.3 (C-1 $\alpha$ ), 85.3 (C-1 $\beta$ ), 81.9 (C-4 $\alpha$ ), 81.6 (C-2 $\alpha$ ), 80.7 (C-4 $\beta$ ), 78.6 (C-2 $\beta$ ), 77.7 (C-3 $\beta$ ), 77.3 (C-3 $\alpha$ ), 73.5 (CH<sub>2</sub>Ar), 73.2 (CH<sub>2</sub>Ar), 72.6 (CH<sub>2</sub>Ar), 72.5 (CH<sub>2</sub>Ar), 72.5, 72.3 (CH<sub>2</sub>Ar), 70.2 (C-5 $\alpha$ ), 69.6 (C-5 $\beta$ ) ppm.

### **72B.β**

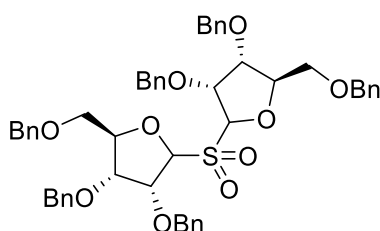
R<sub>f</sub> = 0.13 (PE-EE 5:1).

[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +139.1 (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.37–7.20 (m, 30H, H<sub>Ar</sub>), 5.80 (d,  $J_{H-1,H-2}$  = 4.9 Hz, 2H, H-1), 4.83 (d,  $J$  = 11.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>Ar), 4.66–4.59 (m, 4H, CH<sub>2</sub>Ar), 4.59–4.39 (m, 6H, CH<sub>2</sub>Ar), 4.31 (pdt,  $J_{H-4,H-3}$  = 6.8 Hz,  $J$  = 3.5 Hz, 2H, H-4), 4.14 (pt,  $J_{H-2,H-1}$  =  $J_{H-2,H-3}$  = 5.2 Hz, 2H, H-2), 3.96 (dd,  $J_{H-3,H-4}$  = 6.8 Hz,  $J_{H-3,H-2}$  = 5.5 Hz, 2H, H-3), 3.66–3.61 (m, 2H, H-5a), 3.57–3.50 (m, 2H, H-5b) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 138.3 (C<sub>Ar,q</sub>), 138.2 (C<sub>Ar,q</sub>), 138.1 (C<sub>Ar,q</sub>), 128.5 (CH<sub>Ar</sub>), 128.4 (CH<sub>Ar</sub>), 128.4 (CH<sub>Ar</sub>), 128.2 (CH<sub>Ar</sub>), 127.9 (CH<sub>Ar</sub>), 127.8 (CH<sub>Ar</sub>), 127.8 (CH<sub>Ar</sub>), 127.7 (CH<sub>Ar</sub>), 85.7 (C-1), 79.9 (C-4), 78.3 (C-2), 77.9 (C-3), 73.6 (CH<sub>2</sub>Ar), 73.6 (CH<sub>2</sub>Ar), 72.7 (CH<sub>2</sub>Ar), 69.3 (C-5) ppm.

### **2,3,5-Tri-O-benzyl-D-ribofuranosyl-2,3,5-tri-O-benzyl-1-sulfonyl-D-ribofuranosid (73)**



Nach AAV 9 wird **72** (217 mg, 259  $\mu$ mol, 1 eq) mit Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (368 mg, 2.59 mmol, 10 eq) und *m*CPBA (77 %ig, 348 mg, 1.55 mmol, 6 eq) in DCM umgesetzt (Reaktionszeit 3 d). Säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (PE-EE 5:1 → PE-EE 3:1) liefert **73** als farbloses Öl (215 mg, 247  $\mu$ mol, 95 %).

**HRMS-ESI** [M+Na]<sup>+</sup><sub>(ber.)</sub>  $m/z$  893.33354

Gemessen  $m/z$  893.33282.

<b>EA</b> <sub>(ber.)</sub>	C 71.70	H 6.25	S 3.68
Gemessen	C 71.77	H 6.66	S 2.56.

**73 $\alpha$ , $\alpha$ :**

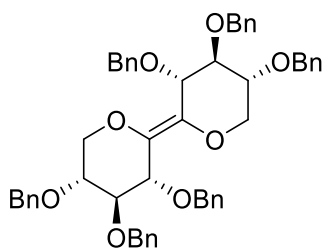
$R_f = 0.22$  (PE-EE 5:1).

$[\alpha]_D^{20} = +30.4$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.26$  (s, 30H,  $H_{\text{Ar}}$ ), 5.21 (d,  $J_{H-1,H-2} = 1.5$  Hz, 2H,  $H-1$ ), 4.58 (d,  $J = 12.0$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{Ar}$ ), 4.54–4.47 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{Ar}$ ), 4.45–4.41 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{Ar}$ ), 4.40–4.36 (m, 4H,  $H-2$ ,  $H-4$ ), 4.35–4.31 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{Ar}$ ), 4.03 (dd,  $J = 8.3$  Hz,  $J = 5.3$  Hz, 2H,  $H-3$ ), 3.70–3.64 (m, 2H,  $H-5a$ ), 3.60–3.55 (m, 2H,  $H-5b$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 138.0$  ( $\text{C}_{\text{Ar,q}}$ ), 137.2 ( $\text{C}_{\text{Ar,q}}$ ), 136.5 ( $\text{C}_{\text{Ar,q}}$ ), 128.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 91.6 (C-1), 82.7 (C-4), 78.2 (C-3), 74.7 (C-2), 73.2 ( $\text{CH}_2\text{Ar}$ ), 72.6 ( $\text{CH}_2\text{Ar}$ ), 71.9 ( $\text{CH}_2\text{Ar}$ ), 69.5 (C-5) ppm.

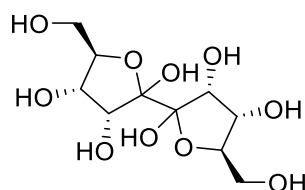
**(*E,Z*)-1,5:6,10-Dianhydro-2,3,4,7,8,9-hexa-*O*-benzyl-*D*-xylo-*L*-xylo-dec-5-enitol (74)**



Nach AAV 13 wird eine Lösung aus **41** (608 mg, 698  $\mu\text{mol}$ , 1 eq) in  $\text{CCl}_4$  (5 mL) mit KOH (4 g) in einer *t*-BuOH-Wasser-Mischung (10 mL und 2.5 mL) bei 60 °C umgesetzt (Reaktionszeit 22 h). Säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (PE-EE 5:1 + 1 %  $\text{NEt}_3$ ) liefert **74** als gelbes Öl (29.9 mg, 37.1  $\mu\text{mol}$ , 5 %).

$R_f = 0.40$  (PE-EE 5:1 + 1 %  $\text{NEt}_3$ ).

<b>HRMS-ESI</b> $[\text{M}+\text{Na}]^+$ <sub>(ber.)</sub>	$m/z$ 827.35599
Gemessen	$m/z$ 827.35609.

**D-ribo-L-ribo-Deco-5,6-diulose (76)**

**67** (17 mg, 21.1  $\mu\text{mol}$ , 1 eq) wird unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre in abs. Aceton (3 mL) vorgelegt und auf  $-25\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt. Es wird DMDO (0.7 mL, 32  $\mu\text{mol}$ , 1.5 eq) hinzugegeben und die Reaktionslösung zunächst 30 min bei gleichbleibender Temperatur von  $-25\text{ }^\circ\text{C}$  und anschließend bei RT gerührt. Nach beendeter Reaktion (2d, Detektion mittels DC,  $R_f \neq 1$  (DCM)) wird das Lösemittel am Vakuum entfernt und der verbliebene Rückstand in THF (4 mL) und Wasser (1 mL) aufgenommen. Es wird TFA (0.05 mL, 649  $\mu\text{mol}$ , 31 eq) hinzugegeben und die Reaktionslösung bei RT gerührt (24 h). Anschließend wird mit Toluol (2 mL) verdünnt und das Lösemittel am Vakuum entfernt. Es verbleibt **66** als gelbes Öl, welches ohne weitere Aufreinigung umgesetzt wird. Dazu wird es in abs. THF (10 mL) gelöst und mit Pd/C (5 mg) versetzt. Anschließend wird die Suspension unter einer  $\text{H}_2$ -Atmosphäre gerührt. Nach beendeter Reaktion (2 d, Detektion mittels DC,  $R_f = 0$  (DCM)) wird der Katalysator abfiltriert und das Lösemittel am Vakuum entfernt. Dadurch wird **76** als gelbliches Öl erhalten (10.0 mg, 33.5  $\mu\text{mol}$ , quant.).

$R_f = 0.0$  (PE-EE 1:1).

**HRMS-ESI**  $[\text{M}-\text{H}]^-$  (ber.)  $m/z$  321.07977

Gemessen  $m/z$  321.07940.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 5.13$  (d,  $J_{\text{H-5,H-6}} = J_{\text{H-6,H-5}} = 2.3$  Hz, 2H, H-5, H-6), 4.55–4.52 (m, 2H, H-4, H-7), 4.26–4.23 (m, 2H), 4.07 (m, 6H, H-2, H-3, H-8, H-9), 3.96–3.91 (m, 2H), 3.74 (m, 5H, H-1a, H-10a), 3.68–3.61 (m, 5H, H-1b, H-10b) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 94.5$  (2C, C-5, C-6), 87.5 (2C, C-2, C-9), 84.3, 73.4 (2C, C-3, C-8), 71.9 (2C, C-4, C-7), 71.9, 64.0 (2C, C-1, C-10), 62.6 ppm.

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] "Statistik zu Schokoladenkonsum," can be found under <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/72632/umfrage/pro-kopf-verbrauch-von-schokoladenwaren-in-deutschland/>, **2024**.
- [2] "Statistik zu Speiseeiskonsum," can be found under <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/20152/umfrage/entwicklung-des-eiskonsums-in-deutschland-seit-2001/>, **2024**.
- [3] "Zucker: Gefährlich für die Gesundheit?," can be found under <https://www.ndr.de/ratgeber/verbraucher/Zucker-Gefaehrlich-fuer-die-Gesundheit,zucker133.html>, **2023**.
- [4] *OECD-FAO Agricultural Outlook 2023-2032*, OECD, **2023**.
- [5] WHO, "WHO calls on countries to reduce sugars intake among adults and children," can be found under <https://www.who.int/news/item/04-03-2015-who-calls-on-countries-to-reduce-sugars-intake-among-adults-and-children>, **2015**.
- [6] DGE, DAG, DDG, *Quantitative Empfehlung Zur Zuckerzufuhr in Deutschland*, **2018**.
- [7] WHO, *Guideline: Sugars Intake for Adults and Children*, **2015**.
- [8] G. P. Moss, P. A. S. Smith, D. Tavernier, *Pure Appl. Chem.* **1995**, 67, 1307–1375.
- [9] W. Wach, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley, **2004**.
- [10] F. W. Schenck, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley, **2006**.
- [11] B. Nagel, H. Dellweg, L. M. Gierasch, *Pure Appl. Chem.* **1992**, 64, 143–168.
- [12] T. K. Lindhorst, *Chem. unserer Zeit* **2000**, 34, 38–52.
- [13] J. Seibel, K. Buchholz, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **2010**, 63, 101–138.
- [14] S. I. Awan, D. B. Werz, *Bioorg. Med. Chem.* **2012**, 20, 1846–1856.
- [15] P. Sears, C. H. Wong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2300–2324; *Angew. Chem.* **1999**, 16, 2446–2471.

- [16] Z. Madar, A. Hazan, *J. Basic Clin. Physiol. Pharmacol.* **1993**, *4*, 69–82.
- [17] “Große Auswahl an Wirkstoffen,” can be found under <https://www.pharmazeutische-zeitung.de/ausgabe-412017/grosse-auswahl-an-wirkstoffen/>, **2017**.
- [18] C. Contreras, R. Román, C. Pérez, F. Alarcón, M. Zavala, S. Pérez, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)* **2005**, *53*, 1408–1410.
- [19] F. J. Alarcon-Aguilar, R. Roman-Ramos, M. Jimenez-Estrada, R. Reyes-Chilpa, B. Gonzalez-Paredes, J. L. Flores-Saenz, *J. Ethnopharmacol.* **1997**, *55*, 171–177.
- [20] F. J. Alarcon-Aguilar, A. Fortis-Barrera, S. Angeles-Mejia, T. R. Banderas-Dorantes, E. I. Jasso-Villagomez, J. C. Almanza-Perez, G. Blancas-Flores, A. Zamilpa, M. Diaz-Flores, R. Roman-Ramos, *J. Ethnopharmacol.* **2010**, *132*, 400–407.
- [21] C. Contreras, Aktivität Hipoglycemianten von *Psacalium Peltatum* H.B.K., **2005**.
- [22] M. Menzel, T. Ziegler, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 7658–7663.
- [23] M. Menzel, Über Die Synthese Symmetrischer Vicinaler Diulosen, **2015**.
- [24] M. Bayer, Die Synthese von Dodeco-6,7-Diulosen, **2020**.
- [25] E. Linares, R. A. Bye, *J. Ethnopharmacol.* **1987**, *19*, 153–183.
- [26] Bundesministerium für Gesundheit, “Diabetes mellitus Typ 1 und Typ 2,” can be found under [https://www.bundesgesundheitsministerium.de/themen/praevention/gesundheitsgefahren/diabetes#:~:text=Diabetes%20mellitus%20\(Zuckerkrankheit\)%20ist%20ein,oder%20die%20Insulinwirkung%20vermindert%20ist.,](https://www.bundesgesundheitsministerium.de/themen/praevention/gesundheitsgefahren/diabetes#:~:text=Diabetes%20mellitus%20(Zuckerkrankheit)%20ist%20ein,oder%20die%20Insulinwirkung%20vermindert%20ist.,) **2024**.
- [27] D. Gyamfi, E. O. Awuah, S. Owusu, in *Molecular Nutrition: Carbohydrates*, Elsevier, **2019**, pp. 35–57.
- [28] “Gluconeogenese,” can be found under <https://www.spektrum.de/lexikon/biologie-kompakt/gluconeogenese/4922>, **2001**.
- [29] S. Chatterjee, K. Khunti, M. J. Davies, *Lancet* **2017**, *389*, 2239–2251.
- [30] A. Hasselblatt, J. Schmieta, *Klin. Wochenschr.* **1961**, *39*, 910–911.

- [31] R. Román-Ramos, J. L. Flores-Sáenz, G. Partida-Hernández, A. Lara-Lemus, F. Alarcón-Aguilar, *Arch. Invest. Med. (Mex)* **1991**, *22*, 87–93.
- [32] S. Lenzen, *Diabetologia* **2008**, *51*, 216–226.
- [33] M. Hellwig, S. Gensberger-Reigl, T. Henle, M. Pischetsrieder, *Semin. Cancer Biol.* **2018**, *49*, 1–8.
- [34] J. Volc, P. Sedmera, P. Halada, P. Dwivedi, M. Costa-Ferreira, *J. Carbohydr. Chem.* **2003**, *22*, 207–216.
- [35] T. Mochizuki, M. Shiozaki, *Chem. Lett.* **1997**, *26*, 801–802.
- [36] M. Bayer, S. Stocker, C. Maichle-Mössmer, T. Ziegler, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, *2020*, 4347–4360.
- [37] J. Kuszmann, G. Medgyes, G. Jerkovics, *Carbohydr. Res.* **1987**, *164*, 459–464.
- [38] K. Fegert, Synthese von D-Ribo-L-Ribo-Dec-5-Enit Als Baustein Für Deco-5,6-Diulosen., **2019**.
- [39] C. Deraedt, M. D'Halluin, D. Astruc, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 4881–4908.
- [40] R. L. Banks, G. C. Bailey, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1964**, *3*, 170–173.
- [41] P. J.-L. Hérisson, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.* **1971**, *141*, 161–176.
- [42] R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 158–165.
- [43] S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974–3975.
- [44] R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4555–4555; *Angew. Chem.* **2003**, *38*, 4740–4782.
- [45] “Press release: The Nobel Prize in Chemistry 2005 - NobelPrize.org,” can be found under <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2005/press-release/>, **2005**.
- [46] V. VanRheenen, R. C. Kelly, D. Y. Cha, *Tetrahedron Lett.* **1976**, *17*, 1973–1976.
- [47] J. Yoshimura, K. Sato, H. Hashimoto, *Chem. Lett.* **1977**, *6*, 1327–1330.
- [48] R. Annunziata, M. Benaglia, M. Cinquini, L. Raimondi, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, *1999*, 3369–3374.

- [49] D. B. Dess, J. C. Martin, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4155–4156.
- [50] S. D. Meyer, S. L. Schreiber, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 7549–7552.
- [51] S. L. Jain, V. B. Sharma, B. Sain, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 1233–1235.
- [52] J. Donald. Albright, Leon. Goldman, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2416–2423.
- [53] Toyo, Fernández, in *Oxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones*, **2006**, pp. 113–117.
- [54] G. Aslani-Shotorbani, J. G. Buchanan, A. R. Edgar, P. K. Shahidi, *Carbohydr. Res.* **1985**, *136*, 37–52.
- [55] L. Q. Wu, C. G. Yang, L. M. Yang, L. J. Yang, *J. Chem. Res.* **2009**, 183–185.
- [56] V. Faivre-Buet, I. Eynard, H. N. Nga, G. Descotes, A. Grouiller, *J. Carbohydr. Chem.* **1993**, *12*, 349–356.
- [57] G. Wittig, U. Schöllkopf, *Chem. Ber.* **1954**, *87*, 1318–1330.
- [58] Y. Moussaoui, K. Saïd, R. Ben Salem, *Arkivoc* **2006**, *2006*, 1–22.
- [59] W. A. Herrmann, W. Wagner, U. N. Flessner, U. Volkhardt, H. Komber, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 1636–1638; *Angew. Chem.* **1991**, *12*, 1706–1709.
- [60] J. A. Delbrouck, A. Tikad, S. P. Vincent, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 9845–9848.
- [61] H. Zinner, J. Milbradt, *Carbohydr. Res.* **1966**, *2*, 470–479.
- [62] J. Ohlsson, G. Magnusson, *Carbohydr. Res.* **2001**, *331*, 91–94.
- [63] T. Maeda, S.-I. Nishimura, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 478–487.
- [64] P. Allevi, P. Ciuffreda, G. Tarocco, M. Anastasia, *Tetrahedron Asymmetry* **1995**, *6*, 2357–2364.
- [65] M. Bayer, C. Maichle-Mössmer, T. Ziegler, *Molbank* **2020**, *2020*, 1–9.
- [66] J. Jokisaari, E. Rahkamaa, H. Malo, *Z. Naturforsch., A: Phys. Sci.* **1971**, *26*, 973–978.
- [67] J. I. Musher, *Mol. Phys.* **1961**, *4*, 311–315.
- [68] H. Weber, H. G. Khorana, *J. Mol. Biol.* **1972**, *72*, 219–249.
- [69] E. J. Corey, M. Shibasaki, J. Knolle, T. Sugahara, *Tetrahedron Lett.* **1977**, *18*, 785–788.

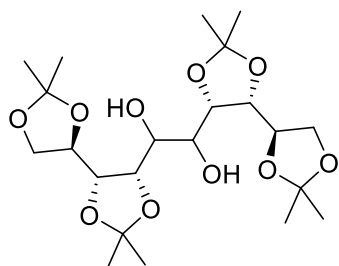
- [70] S. P. Chavan, P. B. Soni, R. R. Kale, K. Pasupathy, *Synth. Commun.* **2003**, *33*, 879–883.
- [71] T.-L. Ho, H. C. Ho, C. M. Wong, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 791a.
- [72] F. Labégùère, J. P. Lavergne, J. Martinez, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 7271–7272.
- [73] D. J. Weitz, M. D. Bednarski, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4957–4959.
- [74] M. Sorg, Bachelorarbeit, **2023**.
- [75] J. G. Buchanan, M. E. Chacón-Fuertes, A. R. Edgar, S. J. Moorhouse, D. I. Rawson, R. H. Wightman, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 1793–1796.
- [76] A. Daikeler, Untersuchungen Zur Synthese von Peltalosa, **2021**.
- [77] M. Ikehara, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)* **1960**, *8*, 367–368.
- [78] G. R. Morais, A. J. Humphrey, R. A. Falconer, *Carbohydr. Res.* **2009**, *344*, 1039–1045.
- [79] J. E. Harvey, in *Molecular Rearrangements in Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, **2015**, pp. 227–260.
- [80] P. D. Magnus, *Tetrahedron* **1977**, *33*, 2019–2045.
- [81] M. L. Alcaraz, F. K. Griffin, D. E. Paterson, R. J. K. Taylor, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 8183–8186.
- [82] S. M. Jeffery, A. G. Sutherland, S. M. Pyke, A. K. Powell, R. J. K. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1993**, 2317–2327.
- [83] F. G. Bordwell, J. M. Williams, E. B. Hoyt, B. B. Jarvis, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 429–435.
- [84] F. G. Bordwell, E. Doomes, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 2526–2531.
- [85] F. K. Griffin, D. E. Paterson, R. J. K. Taylor, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2939–2942; *Angew. Chem.* **1999**, *19*, 3123–3125.
- [86] F. K. Griffin, D. E. Paterson, P. V. Murphy, R. J. K. Taylor, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 1305–1322.
- [87] R. J. K. Taylor, *Chem. Comm.* **1999**, 217–227.
- [88] R. J. K. Taylor, G. D. McAllister, R. W. Franck, *Carbohydr. Res.* **2006**, *341*,

- 1298–1311.
- [89] C. Y. Meyers, A. M. Malte, W. S. Matthews, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7510–7512.
- [90] C.-D. Poon, P.-W. Yuen, T.-O. Man, C.-S. Li, T.-L. Chan, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1984**, 1561–1563.
- [91] “Substanzinfo: Tetrachlorkohlenstoff,” can be found under <https://echa.europa.eu/de/substance-information/-/substanceinfo/100.000.239>, **2008**.
- [92] T.-L. Chan, S. Fong, Y. Li, T.-O. Man, C.-D. Poon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1771–1772.
- [93] Y. Ohnishi, Y. Ichikawa, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2002**, *12*, 997–999.
- [94] G. Yang, R. W. Franck, H.-S. Byun, R. Bittman, P. Samadder, G. Arthur, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 2149–2151.
- [95] H. Zinner, *Chem. Ber.* **1953**, *86*, 817–824.
- [96] M. Gao, Y. Chen, S. Tan, J. H. Reibenspies, R. A. Zingaro, *Heteroat. Chem* **2008**, *19*, 199–206.
- [97] M. Lutz, M. Wenzler, I. Likhovtorik, *Synthesis (Germany)* **2018**, *50*, 2231–2234.
- [98] M. Funabashi, H. Nagashima, *Chem. Lett.* **1987**, *16*, 2065–2068.
- [99] A. Fischer, Bachelorarbeit, **2022**.
- [100] S. Jeanmart, R. J. K. Taylor, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 9043–9048.
- [101] L. Somsák, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 81–136.
- [102] P. Eckenberg, U. Groth, T. Huhn, N. Richter, C. Schmeck, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 1619–1624.
- [103] E. Decoster, J. M. Lacombe, J. L. Strebler, B. Ferrari, A. Pavia, *J. Carbohydr. Chem.* **1983**, *2*, 329–341.
- [104] K. P. R. Kartha, R. A. Field, *J. Carbohydr. Chem.* **1998**, *17*, 693–702.
- [105] D. L. Jensen, H. H. Trinderup, F. Skovbo, H. H. Jensen, *Org. Biomol. Chem.* **2022**, *20*, 4915–4925.
- [106] J. Keßler, Die Synthese Substituierter C-Trehalose Analoga, **2022**.

- [107] R. Williams, M. C. Galan, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 2017, 6247–6264.
- [108] T. Tanaka, T. Matsumoto, M. Noguchi, A. Kobayashi, S. Shoda, *Chem. Lett.* **2009**, 38, 458–459.
- [109] A. J. Fairbanks, *Carbohydr. Res.* **2021**, 499, 108197.
- [110] Y. Meguro, M. Noguchi, G. Li, S. Shoda, *Tetrahedron Lett.* **2020**, 61, 152198.
- [111] M. K. J. Ter Wiel, R. A. Van Delden, A. Meetsma, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 14208–14222.
- [112] P. A. Wallace, D. E. Minnikin, *Carbohydr. Res.* **1994**, 263, 43–59.
- [113] N. A. Petasis, E. I. Bzowej, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6392–6394.
- [114] N. A. Petasis, M. M. Morshed, M. S. Ahmad, M. M. Hossain, P. C. Trippier, *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis* **2012**, DOI 10.1002/047084289x.rb126.pub3.

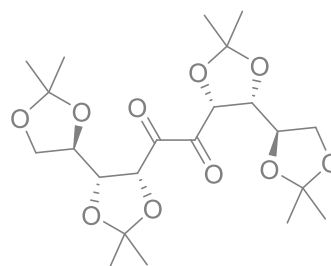
## 7 Anhang

## 7.1 Substanzverzeichnis



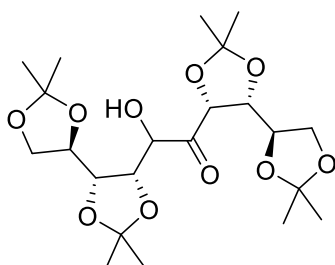
1

1,2:3,4:7,8:9,10-Tetra-O-isopropyliden-D-allo-L-allo-decosit



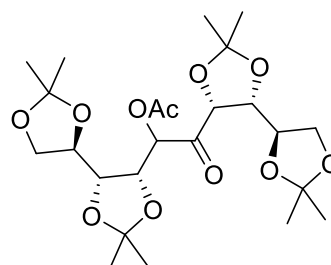
2

1,2:3,4:7,8:9,10-Tetra-O-isopropyliden-D-ribo-L-ribo-deco-5,6-diulose



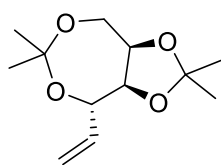
3

1,2:3,4:7,8:9,10-Tetra-O-isopropyliden-D-ribo-L-allo-deco-6-ulose



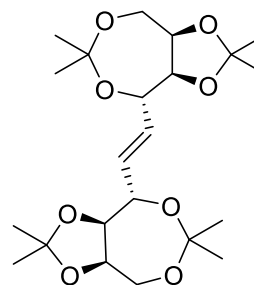
4

5-O-Acetyl-1,2:3,4:7,8:9,10-tetra-O-isopropyliden-D-ribo-L-allo-deco-6-ulose



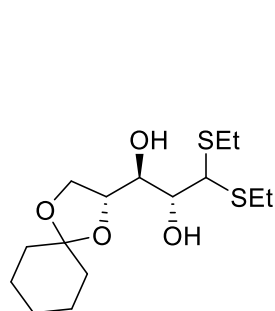
5

3,6:4,5-Di-O-isopropyliden-1,2-dideoxy-D-ribo-hex-1-enitol



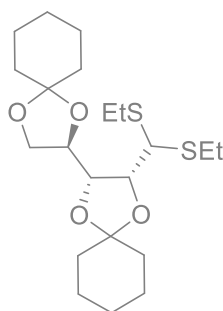
6

1,4:2,3:7,10:8,9-Tetra-O-isopropyliden-5,6-dideoxy-D-ribo-L-ribo-dec-5-enitol



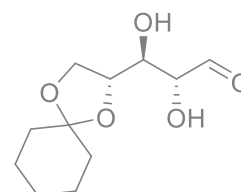
7

4,5-O-Cyclohexyliden-D-ribosediethylthioacetal



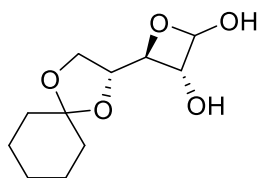
8

2,3:4,5-Di-O-cyclohexyliden-D-ribosediethylthioacetal

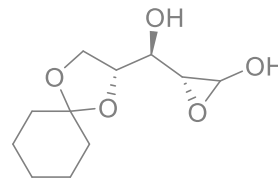


9

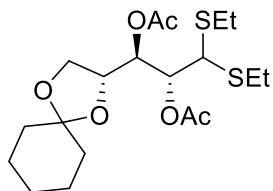
4,5-O-Cyclohexyliden-D-ribose

**10**

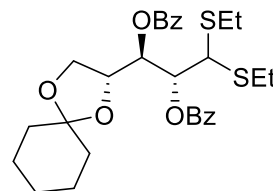
1,3-Anhydro-4,5-O-cyclohexyliden-D-ribose

**11**

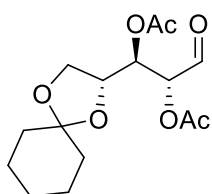
1,2-Anhydro-4,5-O-cyclohexyliden-D-ribose

**12**

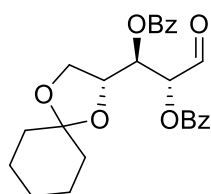
2,3-Di-O-acetyl-4,5-O-cyclohexyliden-D-ribosedithioacetal

**13**

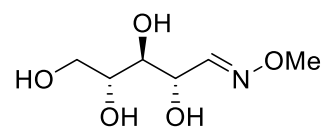
2,3-Di-O-benzoyl-4,5-O-cyclohexyliden-D-ribosedithioacetal

**14**

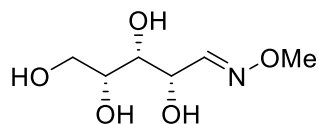
2,3-Di-O-acetyl-4,5-O-cyclohexyliden-D-ribose

**15**

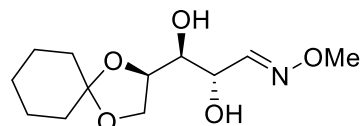
2,3-Di-O-benzoyl-4,5-O-cyclohexyliden-D-ribose

**16**

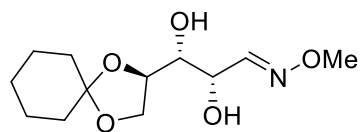
D-Ribosemethyloxim

**17**

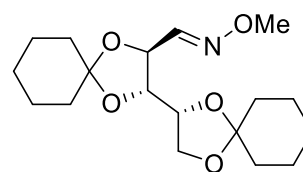
D-Xylosemethyloxim

**18**

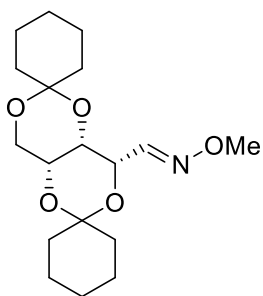
4,5-O-Cyclohexyliden-D-ribosemethyloxim

**19**

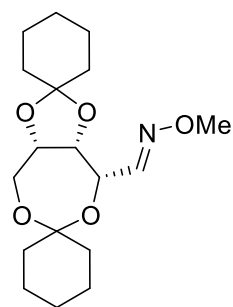
4,5-O-Cyclohexyliden-D-xylosemethyloxim

**20**

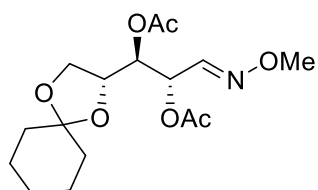
2,3:4,5-Di-O-cyclohexyliden-D-xylosemethyloxim

**21**

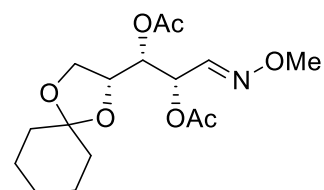
2,4:3,5-Di-O-cyclohexyliden-D-xylosemethylloxim

**22**

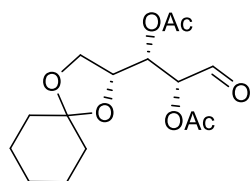
2,5:3,4-Di-O-cyclohexyliden-D-xylosemethylloxim

**23**

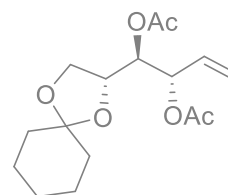
2,3-Di-O-acetyl-4,5-O-cyclohexyliden-D-ribosemethylloxim

**24**

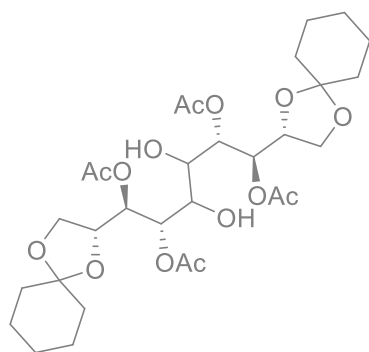
2,3-Di-O-acetyl-4,5-O-cyclohexyliden-D-xylosemethylloxim

**25**

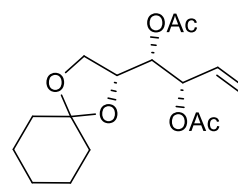
2,3-Di-O-acetyl-4,5-O-cyclohexyliden-D-xylose

**26**

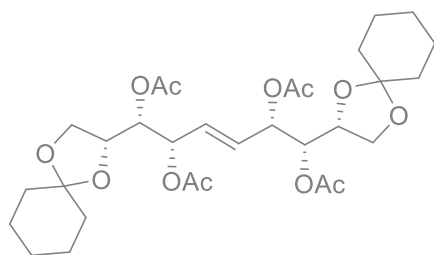
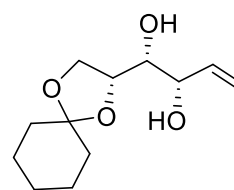
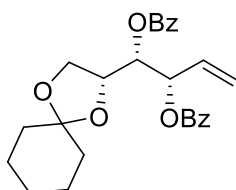
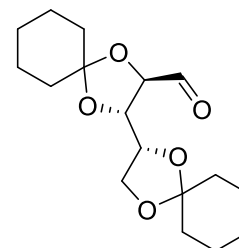
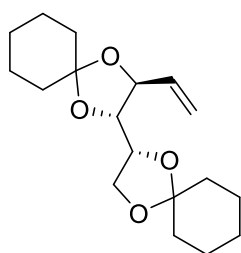
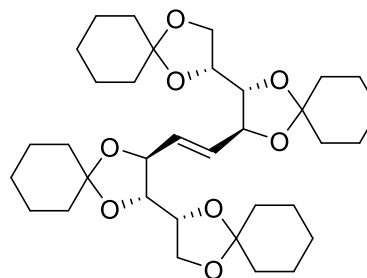
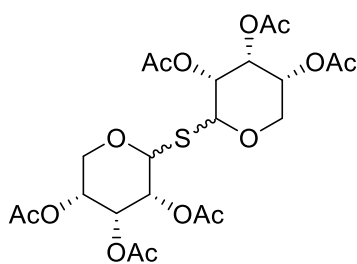
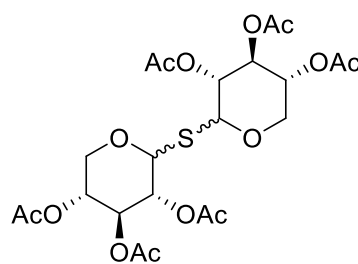
3,4-Di-O-acetyl-5,6-O-cyclohexyliden-1,2-dideoxy-D-ribo-hex-1-enitol

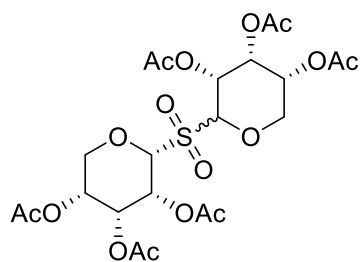
**27**

3,4,7,8-Tetra-O-acetyl-1,2:9,10-di-O-cyclohexyliden-D-allo-L-allo-decosit

**28**

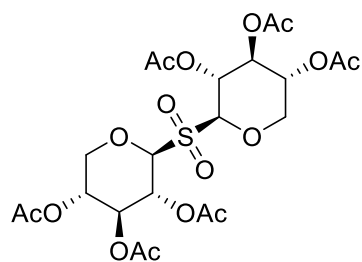
3,4-Di-O-acetyl-5,6-O-cyclohexyliden-1,2-dideoxy-D-xyllo-hex-1-enitol

**29**3,4,7,8-Tetra-*O*-acetyl-1,2:9,10-di-*O*-cyclohexyliden-5,6-dideoxy-*D*-xylo-*L*-xylo-dec-5-enitol**30**5,6-*O*-Cyclohexyliden-1,2-dideoxy-*D*-xylo-hex-1-enitol**31**3,4-Di-*O*-benzoyl-5,6-*O*-cyclohexyliden-1,2-dideoxy-*D*-xylo-hex-1-enitol**32**3,4:5,6-Di-*O*-cyclohexyliden-*D*-xylose**33**3,4:5,6-Di-*O*-cyclohexyliden-1,2-dideoxy-*D*-xylo-hex-1-enitol**34**1,2:3,4:7,8:9,10-Tetra-*O*-cyclohexyliden-5,6-dideoxy-*D*-xylo-*L*-xylo-dec-5-enitol**35**2,3,4-Tri-*O*-acetyl-*D*-ribofuranosyl-2,3,4-tri-*O*-acetyl-1-thio-*D*-ribofuranosid**36**2,3,4-Tri-*O*-acetyl-*D*-xylofuranosyl-2,3,4-tri-*O*-acetyl-1-thio-*D*-xylofuranosid

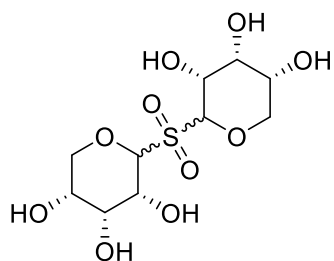


37

2,3,4-Tri-O-acetyl-D-ribofuranosyl-2,3,4-tri-O-acetyl-1-sulfonyl-D-ribofuranosid

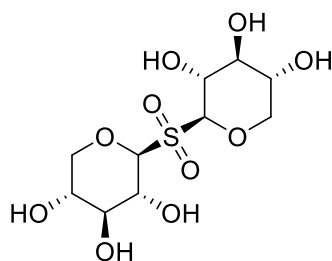


38

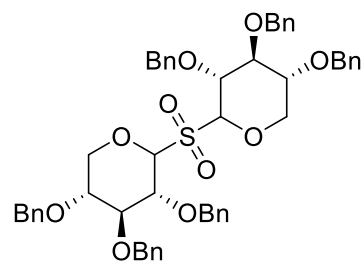
2,3,4-Tri-O-acetyl- $\beta$ -D-xylopyranosyl-2,3,4-tri-O-acetyl-1-sulfonyl- $\beta$ -D-xylopyranosid

39

D-Ribopyranosyl-1-sulfonyl-D-ribofuranosid

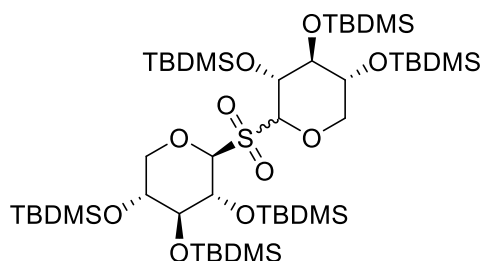


40

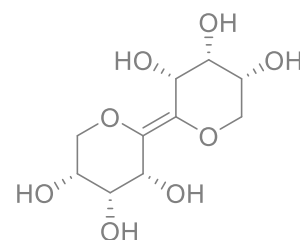
 $\beta$ -D-Xylopyranosyl-1-sulfonyl- $\beta$ -D-xylofuranosid

41

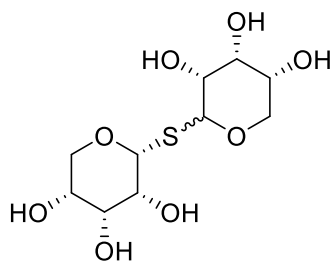
2,3,4-Tri-O-benzyl-D-ribofuranosyl-2,3,4-tri-O-benzyl-1-sulfonyl-D-ribofuranosid



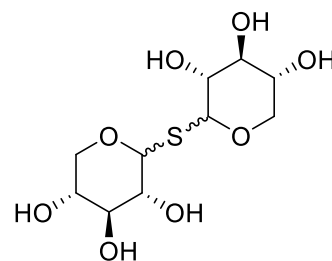
42

2,3,4-Tri-O-(*tert*-butyldimethylsilyl)- $\beta$ -D-xylopyranosyl-2,3,4-tri-O-(*tert*-butyldimethylsilyl)-1-sulfonyl-D-xylofuranosid

43

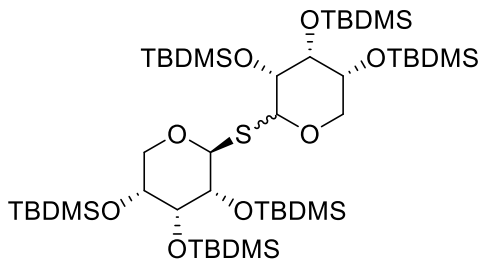
*(E,Z)*-1,5:6,10-Dianhydro-D-ribo-L-ribo-dec-5-enitol

44

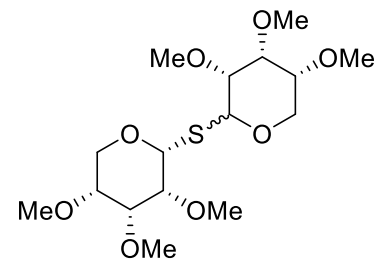
 $\alpha$ -D-Ribopyranosyl-1-thio-D-ribofuranosid

45

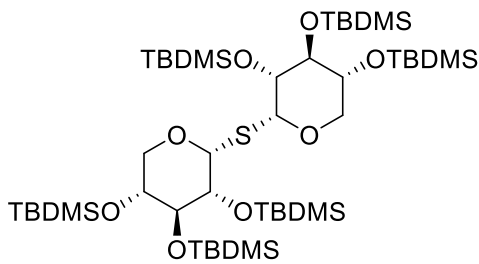
D-Xylopyranosyl-1-thio-D-xylofuranosid

**46**

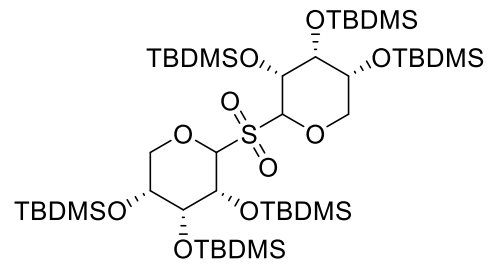
2,3,4-Tri-O-(*tert*-butyldimethylsilyl)-β-D-ribofuranosyl-2,3,4-tri-O-(*tert*-butyldimethylsilyl)-1-thio-D-ribofuranosid

**47**

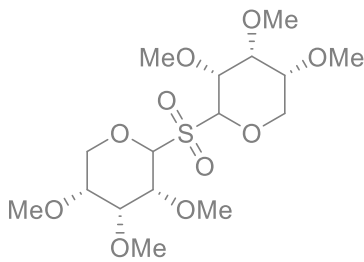
2,3,4-Tri-O-methyl-α-D-ribofuranosyl-2,3,4-tri-O-methyl-1-thio-D-ribofuranosid

**48**

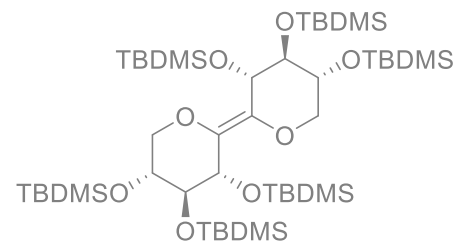
2,3,4-Tri-O-(*tert*-butyldimethylsilyl)-α-D-xylofuranosyl-2,3,4-tri-O-(*tert*-butyldimethylsilyl)-1-thio-α-D-xylofuranosid

**49**

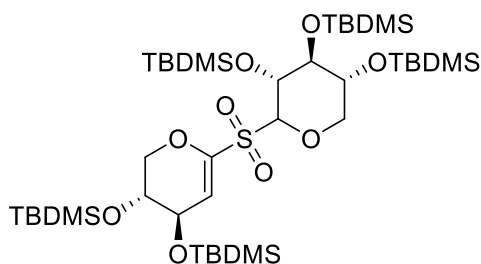
2,3,4-Tri-O-(*tert*-butyldimethylsilyl)-D-ribofuranosyl-2,3,4-tri-O-(*tert*-butyldimethylsilyl)-1-sulfonyl-D-ribofuranosid

**50**

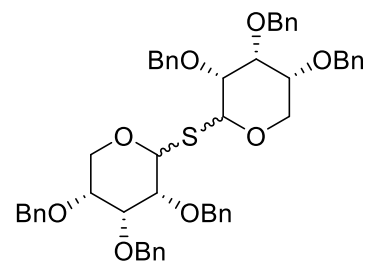
2,3,4-Tri-O-methyl-D-ribofuranosyl-2,3,4-tri-O-methyl-1-sulfonyl-D-ribofuranosid

**51**

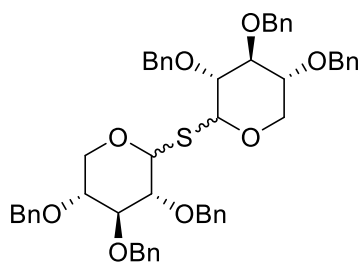
(*E,Z*)-1,5:6,10-Dianhydro-2,3,4,7,8,9-hexa-O-(*tert*-butyldimethylsilyl)-D-xylo-L-xylo-dec-5-enitol

**52**

2,3,4-Tri-O-(*tert*-butyldimethylsilyl)-D-xylofuranosyl-1-sulfonyl-1',5'-anhydro-2'-desoxy-3',4'-di-O-(*tert*-butyldimethylsilyl)-D-xylo-hex-1'-enitol

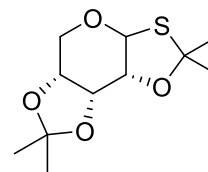
**53**

2,3,4-Tri-O-benzyl-D-ribofuranosyl-2,3,4-tri-O-benzyl-1-thio-D-ribofuranosid



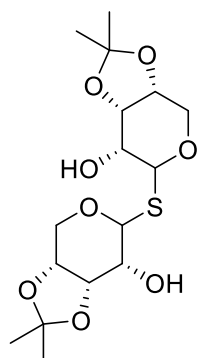
54

2,3,4-Tri-O-benzyl-D-xylopyranosyl-2,3,4-tri-O-benzyl-1-thio-D-xylopyranosid



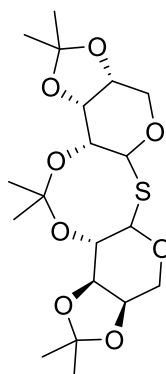
55

1,2-O,S-3,4-O,O-Diisopropyliden-1-thio-D-ribofuranosid



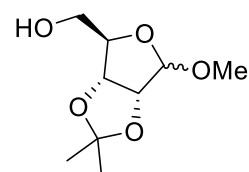
56

3,4-O-Isopropyliden-D-ribofuranosyl-3,4-O-isopropyliden-1-thio-D-ribofuranosid



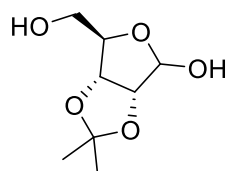
57

2,2':3,4-Di-O-isopropyliden-D-ribofuranosyl-3',4'-O-isopropyliden-1-thio-D-ribofuranosid



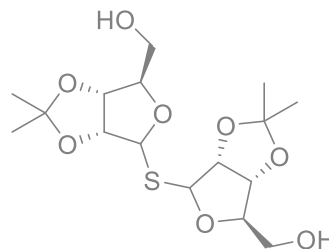
58

Methyl-2,3-O-isopropyliden-D-ribofuranosid



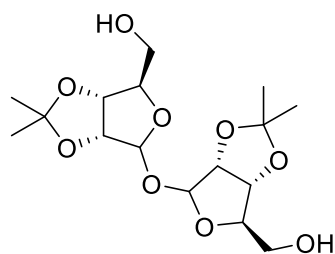
59

2,3-O-Isopropyliden-D-ribofuranose



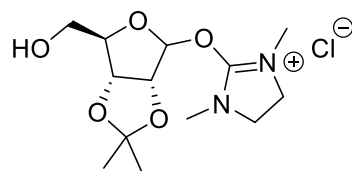
60

2,3-O-Isopropyliden-D-ribofuranosyl-2,3-O-isopropyliden-1-thio-D-ribofuranosid



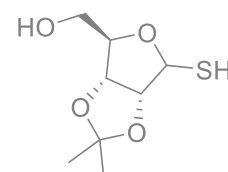
61

2,3-O-Isopropyliden-D-ribofuranosyl-2,3-O-isopropyliden-D-ribofuranosid



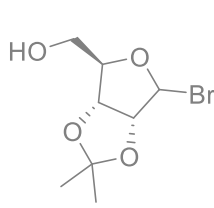
62

(1',3'-dimethyl-4',5'-dihydro-1H-imidazol-3'-iumchlorid)-2,3-O-isopropyliden-D-ribofuranosid



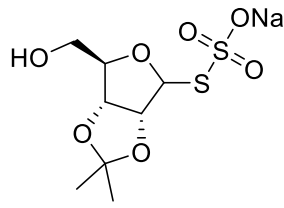
63

1-Thio-2,3-O-isopropyliden-D-ribofuranose



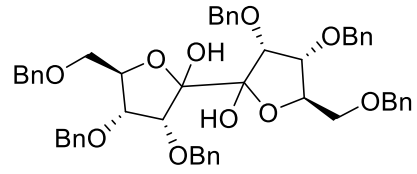
64

2,3-O-Isopropyliden-D-ribofuranosylbromid



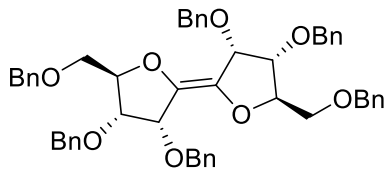
65

S-(2,3-O-Isopropyliden-D-ribofuranosyl)natriumthiosulfat



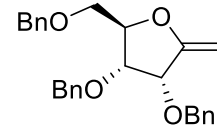
66

1,3,4,7,8,10-Hexa-O-benzyl-D-ribo-L-ribo-deco-5,6-diulo-2,5:6,9-difuranose



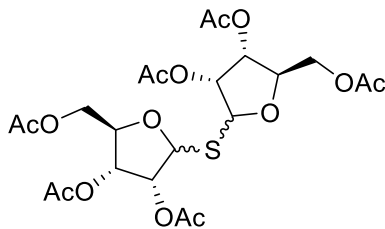
67

(E,Z)-2,5:6,9-Dianhydro-1,3,4,7,8,10-hexa-O-benzyl-D-ribo-L-ribo-dec-5-enitol



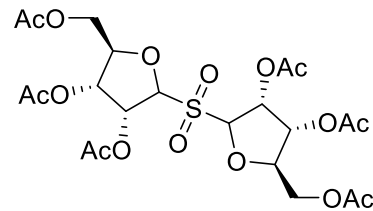
68

2,5-Anhydro-1-desoxy-3,4,6-tri-O-benzyl-D-ribo-hex-1-enitol



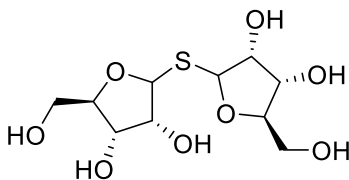
69

2,3,5-Tri-O-acetyl-D-ribofuranosyl-2,3,5-tri-O-acetyl-1-thio-D-ribofuranosid



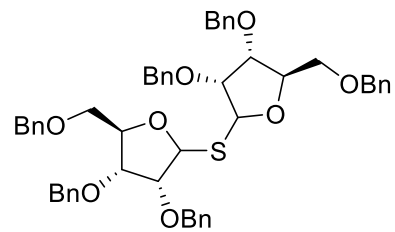
70

2,3,5-Tri-O-acetyl-D-ribofuranosyl-2,3,5-tri-O-acetyl-1-sulfonyl-D-ribofuranosid



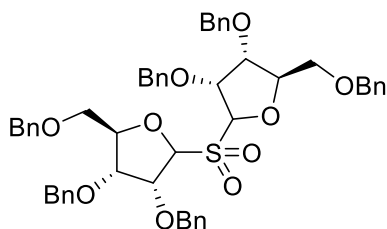
71

D-Ribofuranosyl-1-thio-D-ribofuranosid



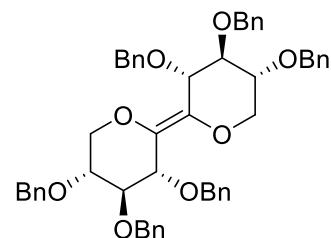
72

2,3,5-Tri-O-benzyl-D-ribofuranosyl-2,3,5-tri-O-benzyl-1-thio-D-ribofuranosid



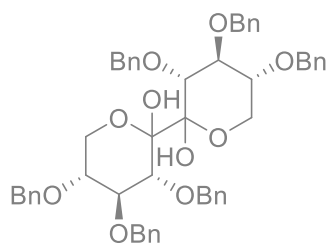
73

2,3,5-Tri-O-benzyl-D-ribofuranosyl-2,3,5-tri-O-benzyl-1-sulfonyl-D-ribofuranosid



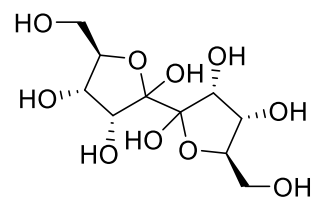
74

(E,Z)-1,5:6,10-Dianhydro-2,3,4,7,8,9-hexa-O-benzyl-D-xylo-L-xylo-dec-5-enitol



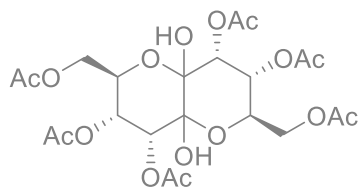
75

2,3,4,7,8,9-Hexa-O-benzyl-D-xylo-L-xylo-  
deco-5,6-diulo-1,5:6,10-dipyranose



76

D-ribo-L-ribo-Deco-5,6-diulose



77

1,3,4,7,8,10-Hexa-O-acetyl-D-ribo-L-ribo-  
deco-5,6-diulo-2,6:5,9-dipyranose

## 7.2 Abkürzungsverzeichnis

$\alpha$	Stereodeskriptor für Kohlenhydrate
$\beta$	Stereodeskriptor für Kohlenhydrate
$\delta$	Chemische Verschiebung
$\mu\text{mol}$	Mikromol
1,1-DMCH	1,1-Dimethoxycyclohexan
2,2-DMP	2,2-Dimethoxypropan
AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
abs.	absoluiert
Ac	Acetyl
AcOH	Essigsäure
$[\alpha]_D^{20}$	spezifischer Drehwert
Alox	Aluminiumoxid
Ar	Aryl
ATP	Adenosintriphosphat
ATR	attenuated total reflexion
ber.	berechnet
Bn	Benzyl
Bz	Benzoyl
CAN	Cerammoniumnitrat
d	Tag
D	dexter
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DMAP	4-(Dimethylamino)pyridin
DMC	2-Chlor-1,3-dimethylimidazoliumchlorid
DMDO	Dimethyldioxiran
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMP	Dess-Martin-Periodinan
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNA	Desoxyribonucleinsäure
EA	Elementaranalyse
EE	Ethylacetat

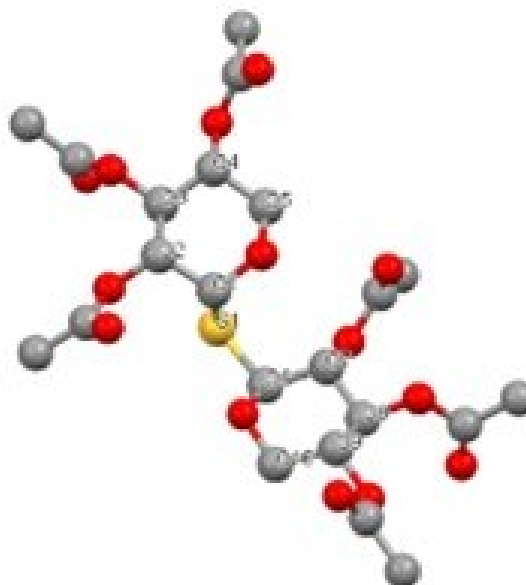
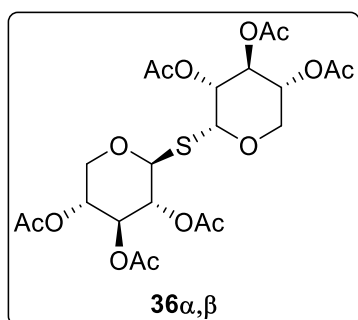
---

eq	Äquivalent
ESI	Elektronensprayionisation
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
g	Gramm
ges.	gesättigt
h	Stunden
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HR	hoch aufgelöst
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
IR	Infrarotspektroskopie
<i>J</i>	Kopplungskonstante
K	Kelvin
kat.	katalytisch
kg	Kilogramm
KH	Kohlenhydrat
L	laevus
L	Liter
M	Molar
max.	maximal
<i>m/z</i>	Masse pro Ladung
<i>m</i> CPBA	meta-Chlorperbenzoesäure
Me	Methyl
Me <sub>2</sub> CO	Aceton
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
min	minimal
mL	Milliliter
mmol	Millimol
MS	Massenspektrometrie
MS n.	massenspektrometrisch nachgewiesen
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium

---

<i>n</i> -BuOH	<i>n</i> -Butanol
nm <sup>3</sup>	Kubiknanometer
NMO	<i>N</i> -Methylmorpholin- <i>N</i> -oxid
NMR	Nuclear M
NOESY	Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy
OECD	Organisation for Economic Cooperation and Development
OTf	Triflat
P2O	Pyranose-Oxidase
PE	Petrolether 60/90
Ph	Phenyl
pm	Picometer
ppm	parts per million
PSA	Phthalsäureanhydrid
<i>p</i> -TsOH	<i>para</i> -Toluolsulfonsäure
quant.	quantitativ
RBU	Ramberg-Bäcklund-Umlagerung
R <sub>f</sub>	Retentionsfaktor
RNA	Ribonucleinsäure
ROS	reaktive Sauerstoffspezies
RT	Raumtemperatur
SG	Schutzgruppe
TBDMS	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl
<i>t</i> -BuOH	<i>tert</i> -Butanol
Temp.	Temperatur
TFA	Trifluoressigsäure
TFAA	Trifluoressigsäureanhydrid
THF	Tetrahydrofuran
u.a.	unter anderem
u.ä.	und ähnliche
UHP	Urea-Hydroperoxid
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
vgl.	vergleiche
WHO	World Health Organization
z.B.	zum Beispiel

### 7.3 Kristallographische Daten



CCDC Identifikationsnummer	2144110
Summenformel	C <sub>22</sub> H <sub>30</sub> O <sub>14</sub> S
Molekulargewicht [g/mol]	550.52
Temperatur [K]	150.0(1)
Wellenlänge [pm]	154.184
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
a [pm]	957.41(1)
b [pm]	1240.59(2)
c [pm]	2543.25(4) pm
$\alpha$	90°
$\beta$	90°
$\gamma$	90°
Zellvolumen [nm <sup>3</sup> ]	3.02075(7)
Formeleinheiten pro Zelle	4

Dichte (berechnet) [g/cm <sup>3</sup> ]	1.211
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.486
F(000)	1160
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.148 × 0.035 × 0.022
Θ Messbereich	3.476 to 74.420°
Bereich der Indizes	-11 ≤ h ≤ 11, -15 ≤ k ≤ 15, -31 ≤ l ≤ 30
Gemessene Reflexe	89194
Unabhängige Reflexe	6045 [R <sub>int</sub> = 0.0393]
Vollständigkeit zu Θ = 67.684°	100.0 %
Absorptionskorrektur	Analytisch
Transmission, max. und min.	0.973 and 0.884
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten / Einschränkungen / Parameter	6045 / 0 / 341
Anpassungsqualität von F <sup>2</sup>	1.040
Final R Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0275, wR2 = 0.0736
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0311, wR2 = 0.0756
Absoluter Strukturparameter	0.007(4)
Extinktionskoeffizient	0.00048(12)
Größte und kleinste Elektronendichte	0.250 and -0.138 e.Å <sup>-3</sup>

## 7.4 NMR-Spektren

