

Institut für Chemie
Arbeitsgruppe Naturstoffchemie

Synthese und Glycosidasehemmung von Thio-analogen Kohlenhydraten

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
“doctor rerum naturalium“
(Dr. rer. nat.)
in der Wissenschaftsdisziplin ORGANISCHE CHEMIE

eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Potsdam

von
Dirk Peikow
geboren am 16. Juni 1975 in Nauen

Potsdam 2006

Meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Januar 2002 bis Juli 2006 am Institut für Chemie an der Universität Potsdam unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. M. G. Peter.

Gutachter:

Prof. Dr. Martin G. Peter, Universität Potsdam

PD Dr. habil. Michael J. Sefkow, Universität Potsdam

Prof. Dr. Thomas Ziegler, Universität Tübingen

Tag der Disputation:

28. November 2006

Danksagung

Ich möchte mich bei all jenen bedanken, die an der vorliegenden Arbeit mitgewirkt haben.

Als Erstem danke ich

Herrn Prof. Dr. M. G. Peter

für die herausfordernde Themenstellung sowie die Möglichkeit zur selbstständigen wissenschaftlichen Arbeit.

Herrn PD Dr. habil. M. J. Sefkow und Herrn Prof. Dr. T. Ziegler gilt der Dank für die Begutachtung der Arbeit.

Ein besonderes Dankeschön sage ich Frau Matern, die mit großem Fleiß und Engagement zum Gelingen der umfangreichen Synthesen beigetragen hat.

Allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Naturstoffchemie danke ich für die nützlichen Anregungen, die angenehme Arbeitsatmosphäre und die schöne gemeinsame Zeit.

Danken möchte ich auch Frau Dr. Starke und Frau Fürstenberg für die zügige Durchführung der MS-Analysen.

Herrn Dr. Heydenreich und seinem Team gilt der Dank für die Aufnahme der NMR-Spektren. Für die Anfertigung der Kristallstrukturen danke ich Herrn Prof. Dr. Schilde und Frau Kelling; Frau Nachtigall, Frau Priebus und Frau Hannemann für die IR-Spektren und Elementaranalysen.

Mein Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. Spindler (Universität Ulm) und Herrn Prof. Dr. Höhne (Humboldt-Universität zu Berlin, Charité) sowie deren Mitarbeitern für die Durchführung zahlreicher enzymatischer Untersuchungen.

Allen Professoren und Mitarbeitern des Instituts für Chemie danke ich für ihre große Hilfsbereitschaft bei allen Fragen und Problemen und ebenfalls dem Team der Werkstätten für die gute Zusammenarbeit.

Ein Dankeschön geht an meine Freunde.

Meinen Eltern danke ich für die unermüdlich große Unterstützung und das Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Abstract - Deutsch

Stichworte: Chitin, Chitinasen, *N*-Acetyl-chitooligosaccharide, Thioglycoside, Thioacetamide, Thiazoline, potentielle Chitinaseinhibitoren

Chitin ist ein Polysaccharid, welches aus *N*-Acetylglucosamin (GlcNAc) aufgebaut ist. Das Biopolymer kommt in der Natur in Invertebraten, Algen, Pilzen und Einzellern vor.

Chitinasen hydrolysieren Chitin. Diese Enzyme sind essentiell für die Regulierung und Entwicklung von Arthropoden und Mikroorganismen. Sie fungieren in Pflanzen als Phytoalexine.

Das verstärkt das Interesse am Design neuer natürlicher und synthetischer Chitinaseinhibitoren, die als potentielle Insektizide, Fungizide, Antimalaria bzw. Antiasthmatica eingesetzt werden können.

Ziel dieser Arbeit war die Synthese von neuen Thioglycosidanaloga von *N*-Acetylchitooligosacchariden und deren Untersuchung als Enzyminhibitoren.

Die geschützten 4-*O*-Tf-galactopyranosylthioglycoside wurden aus den korrespondierenden *p*-Methoxyphenylglycosiden von GlcNAc nach einer neuen Methode in einer Stufe hergestellt. Die Reaktion der *galacto*-Triflate mit 2-Acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy-1-thio- β -D-glucopyranose in Gegenwart von Natriumhydrid und 15-Krone-5 in THF lieferte die Pseudo-Trisaccharide.

Die Herstellung der Glycosyl-Thiazoline aus den entsprechenden *p*-Methoxyphenylglycosiden mit Lawesson's Reagenz ist nach einem neuen Reaktionsweg beschrieben wie auch die Synthese der Thioacetamide von GlcNAc-Oligomeren.

Die Pseudo-Oligosaccharide wurden als Inhibitoren der Chitinasen von *Serratia marcescens*, *Chironomus tentans*, *Acanthocheilonema viteae* und *Hevea brasiliensis* sowie der *N*-Acetylglucosaminidase von *Chironomus tentans* getestet. In einigen Fällen ergab sich eine Hemmung (IC₅₀) im μ M-Bereich.

Abstract

Keywords: chitin, chitinase, *N*-acetyl-chitooligosaccharides, thio-glycosides, thioacetamides, thiazolines, potential chitinase inhibitors

Chitin is a polysaccharide composed of *N*-acetylglucosamine (GlcNAc). The biopolymer is distributed in Invertebrates, algae, fungi and Protozoa. Chitinases hydrolyse chitin. These enzymes are essential for the regulation and development of Arthropoda and micro organisms. In bacteria chitinase degrade chitin as source of carbon and act in plants as phytoalexins. Currently, there is a great interest in the design of novel natural and synthetic chitinase inhibitors, which may act as potential insecticides, fungicides, antimalaria or antiasthmatics.

Thio-oligosaccharides and related thio-glycosides are rarely described in the literature. Thio-analogues of oligosaccharides derived from *N*-acetylglucosamine are of interest as potential enzyme inhibitors. The synthesis and enzymatic investigations of thio-glycoside analogues of *N*-acetyl-chitooligosaccharides are described in this thesis.

The protected 4-*O*-Tf-galactopyranosyl thioglycosides were prepared by a new method in one step from the corresponding *p*-methoxyphenyl glycosides of *N*-acetylglucosamine. Coupling of *galacto*-triflates with 2-acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-deoxy-1-thio- β -D-glucopyranose in the presence of sodium hydride and 15-crown-5 in THF, followed by deprotection, afforded the pseudo-trisaccharides.

The preparation of glycosyl thiazolines by a new manner from the analogues *p*-methoxyphenyl glycosides with Lawesson's reagent is also described however the synthesis of thioacetamides of *N*-acetylglucosamine.

The pseudo-oligosaccharides were tested for inhibition of chitinases from *Serratia marcescens*, *Chironomus tentans*, *Acanthocheilonema viteae*, and *Hevea brasiliensis*, and also with *N*-acetyl-glucosaminidase from *Chironomus tentans*. Inhibition with IC₅₀ values in the μ M range was found in a few cases.

1	EINLEITUNG	1
1.1	<i>Serratia marcescens</i>	4
1.2	Bedeutung von Chitinasen	7
1.3	Chitinaseinhibitoren der Familie 18	8
1.4	Zielsetzung	14
2	STAND DER TECHNIK	16
2.1	Darstellung aromatischer Thioglycoside von 2-Acetamido-hexopyranosen	16
2.2	Darstellung von <i>N</i> -Acetyl Thiochitooligosacchariden	18
2.3	Synthese von Thio(acet)amiden.....	22
2.4	Synthese von <i>gluco</i> - und <i>galacto</i> -Thiazolinen	25
3	HAUPTTEIL	27
3.1	Retrosynthetische Analyse.....	27
3.2	Darstellung von Glycosiden und Glycosylamiden der 2-Acetamido-hexopyranosen	30
3.3	Darstellung von Thiochitooligosacchariden	45
3.4	Synthese von Thioacetamiden	51
3.5	<i>Gluco</i> - und <i>galacto</i> -Thiazoline aus <i>N</i> -Acetylglucos- und galactosaminen	54
3.6	Enzymatische Untersuchungen	59
4	ZUSAMMENFASSUNG.....	63

5	AUSBLICK.....	65
6	EXPERIMENTELLER TEIL.....	66
6.1	Verwendete Geräte, Arbeitstechniken und Reagenzien	66
6.2	Arbeitsvorschriften	68
7	LITERATURVERZEICHNIS	117
8	ANHANG	I
8.1	Abkürzungsverzeichnis	I
8.2	NMR-Spektren	III
8.3	Optimierung der Synthese vom <i>p</i> -Methoxyphenylthiochitobiosid II/18b	VIII
8.4	MS-Fragmentierung von Oligosacchariden.....	IX
8.5	Enzymassay	X
8.6	Kristallographische Informationen der Verbindungen II/6a, II/8g, II/6f, II/14e, II/14k, II/19....	XVIII
8.7	Abbildungsverzeichnis.....	LXVI
8.8	Tabellenverzeichnis.....	LXVIII
8.9	Schemenverzeichnis	LXIX
	CURRICULUM VITAE	LXXI
	Veröffentlichungen im Rahmen der Dissertation.....	LXXII

1 Einleitung

Chitin ist ein Polysaccharid, welches aus β -(1,4) verknüpftem *N*-Acetylglucosamin (GlcNAc) aufgebaut ist (Abb. 1-1). Das Biopolymer kommt in der Natur in Invertebraten, Algen, Pilzen und Einzellern vor, zumeist in der thermodynamisch stabileren α -Modifikation (Abb. 1-1).^[1]

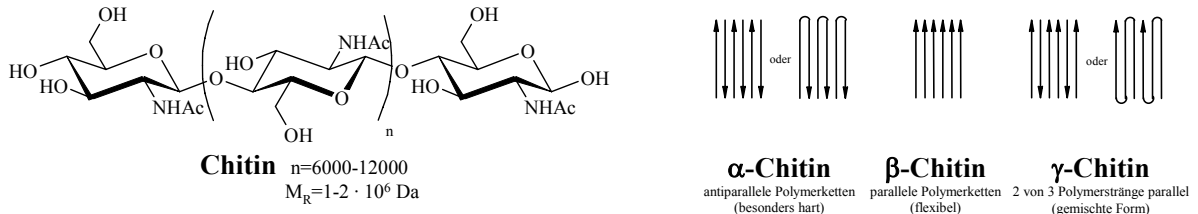


Abb. 1-1: Struktur von Chitin ($F_A = 1.0$)^[2]

Chitin ist der Hauptbestandteil der Gerüstsubstanz von Arthropoden und befindet sich zu 20-60% im Exoskelett von Insekten, bis zu 80% in Krustentieren.^{[1], [3], [4]} In Pilzen und Algen ist das Polymer am Aufbau der Zellwände beteiligt,^[5] es ist aber auch in den Eierschalen von Nematoden lokalisiert.^{[6], [7]} Chitooligosaccharide, z. B. $(GlcNAc)_n$, $n>2$, werden in Bakterien, Filarien, Teleostfischen und erstaunlicherweise auch in Menschen gefunden (Abb. 1-2).^{[1], [8]}

Chitin	
	Zellwand von Pilzen; Algen, <i>Protozoa</i> (Einzeller)
	Exoskelett von Invertebraten: <i>Cnidaria</i> (Nesseltiere), <i>Aschelminthes</i> (Rundwürmer), <i>Echiurida</i> (Igelwürmer), <i>Endoprocta</i> (Kelchwürmer), <i>Phoronida</i> (Hufeisenwürmer), <i>Annelida</i> (Ringelwürmer), <i>Chaetognatha</i> (Pfeilwürmer), <i>Bryozoa</i> (Moostierchen), <i>Mollusca</i> (Weichtiere), <i>Onychophora</i> (Stummelfüßer), <i>Arthropoda</i> (Gliederfüßer), <i>Tunicata</i> (Manteltiere)
$(GlcNAc)_n$, $n>2$	
	Bakterien (Familie <i>Rhizobiaceae</i>), Filarien (Nematoden), Teleostfischen, Menschen

Abb. 1-2: Vorkommen von Chitin und Chitooligosacchariden^[1]

Insgesamt beträgt der Anteil pro Jahr des durch Biosynthese erzeugten Chitins ca. $2.3 \cdot 10^9$ Tonnen^[1] und übersteigt sogar die durch Photosynthese gebildete Cellulose (Abb. 1-3).

Organischer Kohlenstoff in der Biosphäre	$2.7 \cdot 10^{11}$ t
Lokalisiert in Pflanzen	$2.6 \cdot 10^{11}$ t (99%)
Gebunden in Cellulose	$1.1 \cdot 10^{11}$ t (40%)
Jährliche Regeneration von Cellulose	$1.3 \cdot 10^9$ t
Jährliche Regeneration von Chitin durch <i>Crustacea</i>	$2.3 \cdot 10^9$ t

Abb. 1-3: Verteilung des organischen Kohlenstoffs in der Biosphäre^[1]
t: Tonne

1 Einleitung

Chitinasen [EC 3.1.14.1] gehören zur Familie 18 und 19 der Glycosidasen¹ (Tabelle 1-1) und hydrolysieren die glycosidischen Bindungen von (GlcNAc)_n, n>2.^[1]

Die bisher bekannten Kristallstrukturen sind in der Tabelle 1-2 zusammengefasst.

Tabelle 1-1: Familien der O-Glycosidasen^{[9]-[16]}

	Familie 18	Familie 19	Familie 20
	EC 3.2.1.14: Chitinase (Klasse III und V)	EC 3.2.1.14: Chitinase (Klasse I, II, IV, VI und VII)	EC 3.2.1.52: Chitobiase ² , β-N-Acetylhexosaminidase
Vorkommen	EC 3.2.1.96: <i>endo</i> -β-N-Acetylglucosaminidase Arthropoden, Säugetieren, Pilzen, Bakterien, Viren, Pflanzen, Nematoden	nur in Pflanzen, Ausnahme <i>Streptomyces</i> Spezies und <i>Aeromonas</i> sp. ³ [19], [20]	weit verbreitet
Anzahl der Mitglieder	> 800 ^{[14], [16]}	> 250 ^{[14], [16]}	keine Angabe
Mechanismus	Retention	Inversion	Retention
Katalyse	„substrate-assisted catalysis“	„acidic catalysis“	„substrate-assisted catalysis“
Intermediat	Oxazolinium-Ion	Oxocarbenium-Ion	Oxazolinium-Ion

Chitinasen können Chitin prinzipiell auf zwei Wegen spalten:^{[2], [21]}

- a) durch den Abbau vom Kettenende, bei dem durch *exo*-Chitinasen monomere oder dimere Einheiten abgespalten werden, und
- b) durch die Spaltung des Polymers an beliebigen Stellen der Kette durch *endo*-Chitinasen. Diese Reaktion läuft in der Regel bis zum Dimer, allerdings entstehen in variablen Anteilen auch das Monomer und höhere Oligomere {z.B. (GlcNAc)₄, (GlcNAc)₃}.^{[2], [21]}

Tabelle 1-2: Bekannte Kristallstrukturen der Chitinasen (Familie 18 und 19)

Enzym	Familie	Vorkommen	M _w [kDa]	katalytische Säure	Literatur
<i>Hevea brasiliensis</i> , Hevamin	18	Pflanzen	29	Glu ¹²⁷	[22]
<i>Serratia marcescens</i> , ChiA	18	Bakterien	58.7	Glu ³¹⁵	[23]
<i>Serratia marcescens</i> , ChiB	18	Bakterien	55.5	Glu ¹⁴⁴	[24]
<i>Bacillus circulans</i> WL-12, ChiA1	18	Bakterien	74	Glu ²⁰⁴	[25]
<i>Coccidioides immitis</i> , CiX1	18	Pilzen	47.4	Glu ¹⁷¹	[26]
human Chitotriosidase, hCHT	18	Menschen	39 und 50	Glu ¹⁴⁴	[27]
<i>Aspergillus fumigatus</i> , AfChiB1	18	Pilzen	45	Glu ¹⁷⁷	[28]
<i>Nocardiosis</i> sp. strain F96, ChiF1	18	Bakterien	33	keine Angabe	[29]
<i>Hordeum vulgare</i> L.	19	Pflanzen	26	Glu ⁶⁷ *	[30], [31]
jack bean	19	Pflanzen	–	Glu ⁶⁸ *	[32]
<i>Streptomyces grieseus</i> HUT6037	19	Bakterien	28.5	Glu ¹⁴⁷ *	[33]

M_w: Molare Masse, *: Protonendonor

¹ Die Glycosidasen werden aufgrund unterschiedlicher Aminosäuresequenzen, Strukturen und Mechanismen in mehr als 100 Familien eingeteilt.^{[9]-[16]} Eine weitere Klassifizierung der Glycosidasen auf Grundlage der Protonierungsrichtung ist möglich, da das Substrat „von der Seite“ entweder *anti*- oder *syn*-ständig zur *endoglycosidischen* C-O-Bindung protoniert wird.^{[17], [18]}

² früher EC 3.2.1.30; wurde gelöscht und ist jetzt Hexosaminidase EC 3.2.1.52

³ Gram-negative Bakterien

Die in Bakterien, Pflanzen, Pilzen, Invertebraten und Säugetieren vorkommenden Chitinasen der Familie 18 zeichnen sich durch eine charakteristische Anordnung der Helix- und Faltblattstrukturen aus, die als „ $(\beta\alpha)_8$ -barrel“ („TIM⁴-barrel“) bezeichnet wird.^[1] Hiervon am besten mechanistisch als auch kristallographisch untersucht sind die bakteriellen Chitinasen A und B aus *Serratia marcescens* (*Sm*)^{[23], [24]} und die pflanzliche Chitinase Hevamin^[22] aus dem südamerikanischen Gummibaum *Hevea brasiliensis* (Abb. 1-4). Das Substrat wird unter Retention der Konfiguration am anomeren Zentrum hydrolysiert, unterstützt durch „anchimeric assistance“ der Acetamido-Gruppe. Als Intermediat wird ein Oxazolinium-Ion gebildet.^{[12], [34], [35]} Der Mechanismus ist als „substrate-assisted catalysis“ bekannt.^[12] (Nähere Details werden im Kapitel 1.1 beschrieben).

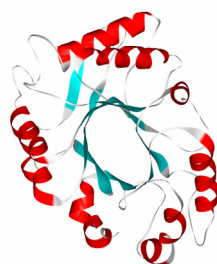


Abb. 1-4: $(\beta\alpha)_8$ -barrel-Struktur von Hevamin – **Familie 18** (PDB Code: 2HVM). Die 8 β -Faltblatt-Domänen umschreiben eine Öffnung im Protein, in der auch das aktive Zentrum liegt. Die 8 α -Helices befinden sich auf der Außenseite des Proteins und stabilisieren die Struktur.^[22]



Abb. 1-5: Struktur von *Hordeum vulgare* – **Familie 19** (PDB Code: 2BAA), besteht aus einem β -Faltblatt, 10 α -Helices und 3 Disulfidbindungen.^[30]

Die Chitinasen der Familie 19 hingegen zeigen eine den Lysozymen und Chitosanasen ähnliche Faltung („ $\alpha + \beta$ fold“, verfügen über viele α -Helices^[36]) (Abb. 1-5) und wurden bislang ausschließlich in Pflanzen und in Gram-negativen Bakterien gefunden. Diese Enzymgruppe benutzt ein Carboxylat-Ion als Base, um ein Wassermolekül zu aktivieren, welches das anomere Kohlenstoffatom angreift. Die Hydrolyse des Substrats verläuft unter Inversion über ein Oxocarbenium-Ion als Zwischenstufe.^[12]

Weitere signifikante Unterschiede der beiden Familien sind in der Tabelle 1-1 zusammengefasst.

⁴ Triosephosphat-Isomerase

1.1 *Serratia marcescens*

Serratia marcescens (*Sm*) ist ein Gram-negatives Bakterium aus der Familie der Enterobacteriaceae⁵. Das Bakterium hat in den letzten dreißig Jahren Bedeutung bei nosokomialen⁶ Infektionen gewonnen, z. B. Erkrankungen der Harnwege und des Respirationstraktes sowie bei Meningitis, Bindehautentzündungen, Endocarditis und Wundinfektionen.^{[37]-[39]}

Serratia marcescens gehört zu den bezüglich des Vorkommens und der Eigenschaften am besten untersuchten Bakterien. Bisher sind vier Chitinasen (A, B, C1 und C2), eine Chitobiase (*N*-Acetyl- β -D-glucosaminidase) und ein „chitin-binding“ Protein (CBP21) bekannt (Tabelle 1-3).^{[39], [40]}

Tabelle 1-3: Chitinasen, *chb* und *cbp* von *Serratia marcescens*^[40]

Gen (Proteinname)	M _w in kDa	Lokalisierung	Familie	Literatur
<i>chiA</i> (ChiA)	58.7	extrazellulär	18	[23]
<i>chiB</i> (ChiB)	55.5	Periplasma / extrazellulär	18	[24]
<i>chiC</i> (ChiC1)	48	extrazellulär	18	[41], [42]
<i>chiC</i> (ChiC2)	36	extrazellulär	18	[41]
<i>chb</i>	98.5	Periplasma	20	[43], [44]
<i>cbp</i> (CPB21)	18.8-21.6	extrazellulär	33	[45]-[47]

Chb: Chitobiase, *CBP*: „chitin-binding“ Protein, M_w: Molare Masse

Diese vier Chitinasen gehören zur Familie 18 und zeigen Unterschiede im Aufbau. Die beiden Chitinasen A und B zeichnen sich durch eine zum Subtyp A⁷ gehörende katalytische Domäne aus, gekennzeichnet durch eine Insertion zwischen dem siebten und achten β -Strang der „($\beta\alpha$)₈-barrel“-Struktur.^[48]

Die Chitinase A, ein 58.7 kDa Protein, besteht aus drei Domänen, einer *N*-terminalen, einer katalytischen „($\beta\alpha$)₈-barrel“ und einer kleinen „ $\alpha + \beta$ -fold“ Domäne.^{[23], [48]} Der katalytische Spalt ist am carboxyterminalen Ende des „ α/β -barrel“ lokalisiert.^[35] Verschiedene aromatische Reste sind hierbei für die Bindung von kristallinem Chitin von Bedeutung.^[48] Die Fibronectin III-ähnliche chitinbindende Domäne (ChBD) der ChiA vergrößert den Substratbindungsspalt vom nicht-reduzierenden Ende des Substrates in Richtung des katalytischen Zentrums (Abb. 1-6).^{[23], [24], [39]} Daher agiert dieses bakterielle Enzym als *endo*- und *exo*-Chitinase und spaltet Chitin vom reduzierenden Ende in Chitobiose (Abb. 1-7).^[23] Die Chitinase A besitzt eine

⁵ griech. *enteron*: Darm, Familie der Darmbakterien

⁶ im Krankenhaus erworben

⁷ Bakterielle Chitinasen der Familie 18 wurden früher in drei Subfamilien A, B und C eingeteilt.^[41]

große Bindungstasche mit 6 Bindungsstellen⁸, die von -4 (nicht-reduzierendes Ende des Substrates) bis +2 (reduzierendes Ende) lokalisiert sind.^[50] Wahrscheinlich ist dieses Enzym für die extrazelluläre Hydrolyse von Chitin und höheren Chitooligomeren verantwortlich. Diese Eigenschaft ist im großen Substratbindungsbereich und der hohen Affinität zum Chitin begründet.^{[39], [51]}

	1	23	150	563
<i>S. marcescens</i> ChiA	S	FnIII	Cat	
	1		430	499
<i>S. marcescens</i> ChiB	Cat		chitin binding	

Numbers indicate the positions of amino acids in the sequence.
S: signal sequence, Cat: catalytic domain, FnIII: fibronectin type III like sequence

Abb. 1-6: Typische Domänenorganisation der Chitinasen (Familie 18)^[1]

Die *ChiB*, eine *exo*-Chitinase, verfügt über eine katalytische (mit „(β α)₈-fold“) und C-terminale „chitin-binding“ Domäne (ChBD), die wahrscheinlich an Wechselwirkungen mit dem Substrat beteiligt ist (Abb. 1-6).^{[24], [35], [39]} Die ChBD erweitert die Substratbindung vom reduzierenden Ende des Substrates in Richtung des katalytischen Zentrums. Diese Domäne zeigt außerdem einen Pfad an aromatischen Resten sowie einen polaren Kanal, der sich vom katalytischen Zentrum in das „TIM barrel core“ erstreckt.^{[24], [39]} Zu dem erklärt dies die *exo*-Aktivität des Enzyms und Spaltung von Chitin in Chitobiose und Chitotriose vom nicht-reduzierenden Ende (Abb. 1-7).^{[24], [35]} Die *ChiB* besitzt im Vergleich zur *ChiA* nur eine sehr kleine Bindungstasche mit 6 Bindungsstellen, die von -3 bis +3 lokalisiert sind.^[35] Die *ChiB* mit einem tunnelartigen, katalytischen Spalt^[24] verfügt über einen kleinen Substratbindungsbereich und zeigt eine hohe Affinität zur Chitotriose; die Hydrophobie des Aglycons ist dabei entscheidend für die Bindung.^[1] Vermutlich dient diese bakterielle Chitinase zum Abbau von kürzeren Chitooligomeren *in vivo*.^[51] Das „chitin-binding“ Protein CBP 21 von *Serratia marcescens* ist für die vollständige Spaltung von β-Chitin in Gegenwart der Chitinase B essentiell.^[46]

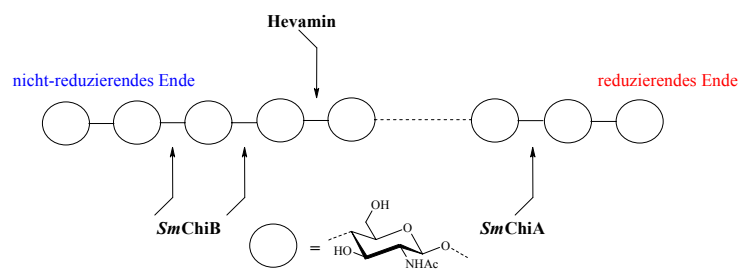
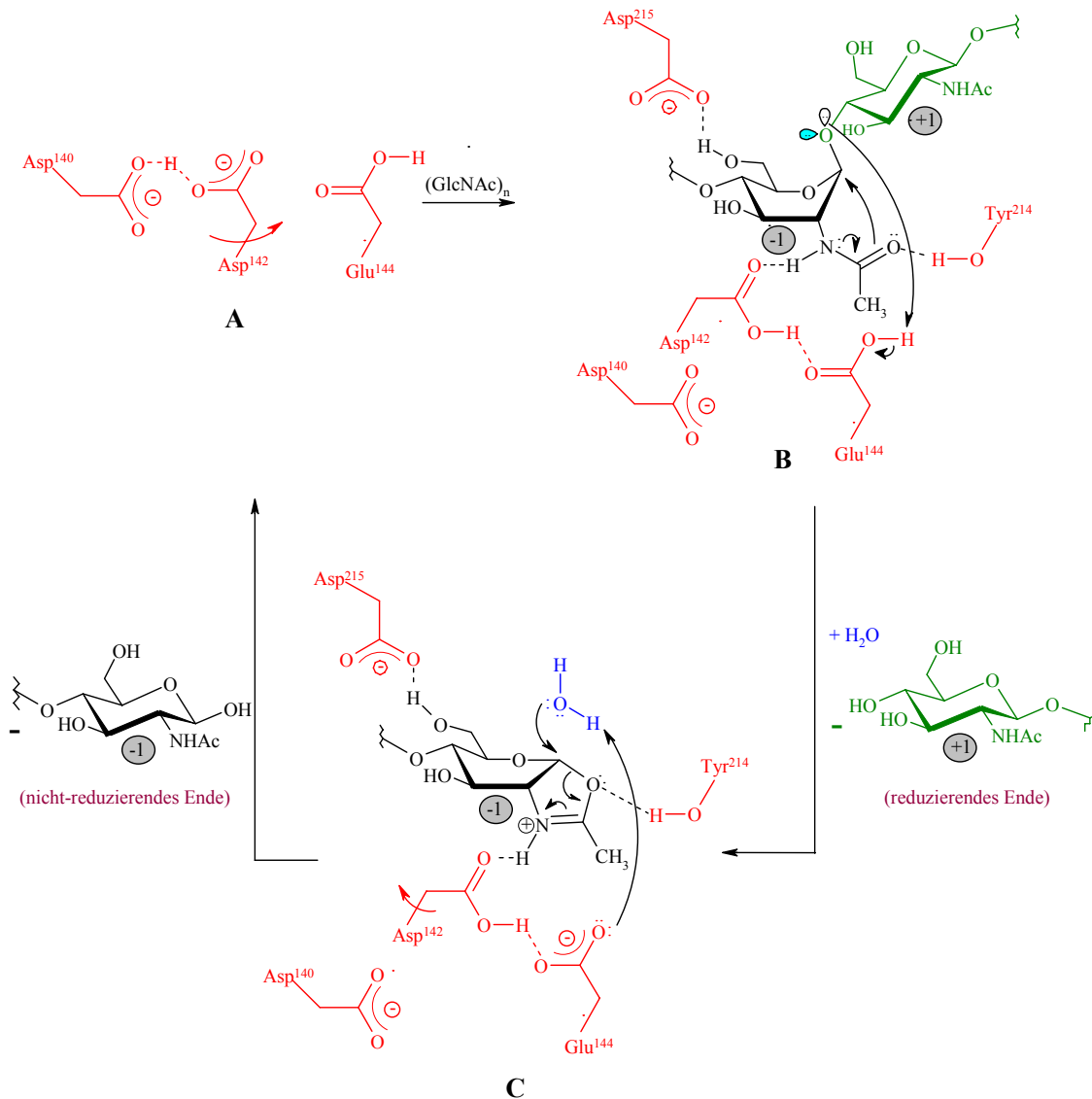


Abb. 1-7: Enzymatische Spaltung von Chitin mit verschiedenen Chitinasen (Familie 18)

⁸ Die Bindungsstellen für Monosaccharid-Einheiten von Oligo- und Polysaccharid-spaltenden Glycosidasen werden nummeriert. Die „links“, d. h. auf der Glycon-Seite, befindlichen Bindungsstellen erhalten negative Vorzeichen, die übrigen Bindungsstellen (Aglycon-Seite) werden mit positivem Vorzeichen versehen.^[49]

In der Abb. 1-8 ist der Mechanismus der enzymatischen Hydrolyse von Chitin in Gegenwart von *SmChiB* dargestellt.



A Beteiligte Enzyme ohne Substrat

B Bindung und Verzerrung des Substrates an -1, Weggang der Abgangsgruppe, Bildung des Oxazolinium-Ions

C Hydrolyse des Oxazolinium-Ions

Abb. 1-8: Enzymatische Spaltung von Chitin mit *SmChiB* (*exo*-Chitinase) der Familie 18:

Asp¹⁴² bildet mit Asp¹⁴⁰ Wasserstoffbrückenbindungen aus; Asp¹⁴² ist zu weit entfernt, um mit Glu¹⁴⁴ zu interagieren (A).^{[12], [34], [35], [52]}

Die Bindung des Substrates an der -1 Bindungsstelle der Chitinase B bewirkt eine Verzerrung des Pyranoseringes und Umwandlung in die Boot-Konformation (B). Die protonierte Asp¹⁴² rotiert von der „down“ in die „up“ Position zu Glu¹⁴⁴. Dadurch werden Wasserstoffbrückenbindungen mit Glu¹⁴⁴, Asp¹⁴² und der Acetamido-Gruppe (NHAc) ausgebildet. Die Konformation der N-Acetyl-Gruppe vom GlcNAc-Rest an -1 ist in einer optimalen Position für den nucleophilen Angriff an das anomere C-Atom (Bildung des Oxazolinium-Ions ist durch molekül-mechanische Berechnungen belegt.^[53]). Der „substrate-assisted catalysis“ Mechanismus wird durch kinetische Daten von *SmChiA* unterstützt; die Polarität vom Carbonyl-Sauerstoff ist hierbei essentiell für die Enzymaktivität.^[12] Die Wasserstoffbrückenbindung mit Asp¹⁴² erhöht die Acidität von Glu¹⁴⁴, Glu¹⁴⁴ protoniert den glycosidischen Sauerstoff - es kommt zur Abspaltung eines Chitinfragments.^{[12], [34], [35], [52]}

Asp¹⁴² stabilisiert die positive Ladung des gebildeten Oxazolinium-Ions (C). Das Intermediat wird unter Retention der Konfiguration am anomeren Zentrum hydrolysiert, Glu¹⁴⁴ wird protoniert. Asp¹⁴² geht in „down“-Position und bildet mit Asp¹⁴⁰ wieder Wasserstoffbrückenbindungen aus.^{[12], [34], [35], [52]}

Vom dritten Chitinasegen *chiC* sind zwei Varianten bekannt, ChiC1 (48 kDa) und ChiC2 (36 kDa), die in *Serratia marcescens* extrazellulär lokalisiert sind.^{[41], [42]} Bei ChiC2 handelt es sich um ein proteolytisches Derivat von ChiC1 ohne Fibronectin III und chitinbindende Domäne. Die Chitinase C1 verfügt über eine Fibronectin III, C-terminale „chitin-binding“ und zum Subtyp B⁹ zugehörige katalytische Domäne.^{[39], [41], [42]} Bisher ist der Mechanismus der Chitinspaltung durch ChiC nicht aufgeklärt.

Die Chitinasen A und B, aber auch A und C1 hydrolysieren Chitin synergistisch.^[42] Sie spalten dabei an unterschiedlichen Stellen des Substrates, die dem einen Enzym nicht zugänglich sind. Dadurch werden neue Angriffsstellen für das andere Enzym geschaffen. Ein synergistischer Effekt der Chitinase B und C1 tritt nicht auf.^{[39], [42]}

In *Serratia marcescens* wurde auch eine Chitobiase im Periplasma nachgewiesen. Sie gehört zur Familie 20 der Glycosylhydrolasen und spaltet Chitobiose in GlcNAc.^[40] Sie besteht aus vier Domänen, u. a. einer katalytischen Domäne mit einem „ α/β -barrel fold“.^{[43], [44]}

Aufgrund der Aminosäuresequenz gehört das „chitin-binding“ Protein CBP 21 von *Serratia marcescens* zur Familie 33, obwohl es keine Enzymaktivität besitzt.^{[40], [45]-[47]}

1.2 Bedeutung von Chitinasen

Chitinasen sind für verschiedene Organismen insbesondere Pilze, Bakterien, Insekten, Krustentiere oder auch Nematoden lebensnotwendig.^{[34], [54]}

Der Parasit *Plasmodium falciparum* (*PfCHT1*), der Erreger der Malaria¹⁰, setzt während der Entwicklung im Mitteldarm des Mosquitos Chitinasen frei, um die chitinhaltige peritrophe Matrix zu überwinden und den Vektor zu infizieren.^{[56]-[59]} Der humanpathogene Pilz *Candida albicans* benutzt Chitinasen für die Zellteilung, um die Tochterzellen zu separieren.^[60] Bakterien verwenden diese Enzyme, um Chitin als Energiequelle zu nutzen.^{[61]-[63]}

Für die postembryonale Entwicklung von Insekten und Krustentieren sind chitin-abbauende Enzyme wichtig, insbesondere bei der Häutung und Verpuppung.^{[3], [61]} Bei der humanpathogenen Filarie *Onchocerca volvulus*, dem Erreger der Onchozerkose¹¹, konnte die Chitinase *Ov-chi-1* im glandulären Ösophagus des Larvenstadiums L3 nachgewiesen

⁹ Die Subfamilien B und C verfügen im Gegensatz zu A über keine Insertionsdomäne.^[41]

¹⁰ 350 bis 500 Millionen Menschen erkranken pro Jahr; mehr als 1 Millionen Menschen pro Jahr sterben direkt an Malaria.^[55]

¹¹ Flussblindheit: Verursacht durch Filarien *Onchocerca volvulus*, die durch den Stich der Kriebelmücke auf Menschen übertragen wird. Führt zur Blindheit, weltweit ca. 250 Millionen Erkrankte (WHO, 2004).^[69]

werden.^{[39], [64]} Vermutlich spielt sie eine Rolle bei der Transmission vom Vektor auf den Wirt. In Pflanzen fungieren Chitinasen als Phytoalexine und schützen vor Pilzinfektionen.^{[62], [65], [66]} Beim Menschen sind bisher zwei Chitinasen bekannt, die „human chitotriosidase“ (*hCHT*)^[27] und „human acidic mammalian chitinase“ (*hAMCase*).^[67] Da Vertebraten kein Chitin besitzen, wird über ihre Funktion noch spekuliert. Es gibt Hinweise, dass sie zur Abwehr von chitinhaltigen Parasiten dien(t)en. CHOI *et al.*^[68] bewiesen, dass Menschen mit einem Mangel an *hCHT* anfälliger für Nematodeninfektionen sind. Außerdem sind humane Chitinasen ein Marker bei verschiedenen Erkrankungen,^[39] wie z. B. der Arteriosklerose (*hCHT*),^[70] der GAUCHER Erkrankung¹² (*hCHT*)^{[71], [72]} oder auch bei Asthma (*hAMCase*)^{[73]-[76]} und allergischen Erkrankungen, einschließlich Neurodermatitis und Heuschnupfen.^[12] ZHU *et al.*^[73] zeigten, dass die *hAMCase* bei Asthma verstärkt im Lungengewebe auftritt. Die Gabe von Allosamidin - ein Chitinaseinhibitor - linderte die Symptome im Mausmodell. Das verstärkt das Interesse am Design neuer natürlicher und synthetischer Chitinaseinhibitoren, die als potentielle Insektizide,^{[60], [77]-[79]} Fungizide,^{[26], [80]-[82]} Antimalaria^{[57], [58]} bzw. Antiasthmatica^[73] eingesetzt werden können. Zwar kann die Onchozerkose mit Antihelminthika (Behandlung mit Ivermectin^[83] oder Diethylcarbamazin) bekämpft werden, dennoch gibt es für die Elefantiasis¹³, eine durch die humanpathogenen Filarien *Brugia malayi* und *Wuchereria bancrofti* übertragene Krankheit,^[84] bisher keine wirkungsvolle Therapie. Außerdem werden die Enzymhemmer benötigt, um Aussagen über das Bindungsverhalten mit den Chitinasen vorzunehmen. Die kristallographische Untersuchung der Chitinase-Inhibitor-Komplexe ergibt Informationen über den Reaktionsmechanismus und Übergangszustand.^[12]

1.3 Chitinaseinhibitoren der Familie 18

Die meisten Chitinaseinhibitoren sind kompetitive Inhibitoren,^[12] d. h. sie ähneln dem Substrat in seiner chemischen Struktur und blockieren reversibel das reaktive Zentrum des Enzyms (Abb. 1-9) durch hydrophobe bzw. π - π Wechselwirkungen sowie durch H-Brückenbindungen.

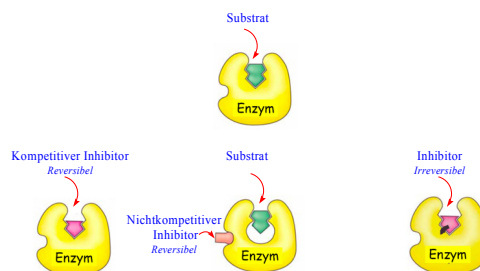


Abb. 1-9: unterschiedliche Arten der Inhibition^[13]

¹² Glucosylceramid-Lipidose

¹³ Abnorme, irreversible Vergrößerung eines Körperteils durch Schwellungen der Lymphknoten im Bindegewebe, weltweit ca. 120 Millionen Infizierte in Afrika.^[84]

Die Mehrheit der Chitinaseinhibitoren sind natürlichen Ursprungs, die vor allem die Chitinasen der Familie 18 im nano- bis micromolaren Bereich hemmen.^[12] Dabei handelt es sich entweder um Pseudo-Trisaccharide,^{[77]-[79], [82], [85]} cyclische Peptide,^{[86]-[90]} Aminosäure-Derivate,^{[91], [92]} Alkaloide^{[93], [94]} oder Heterocyclen.^{[95], [96]}

Allosamidin¹⁴ ^{[77]-[79], [82], [85]} (Abb. 1-10) ist der meist untersuchte Chitinaseinhibitor, von dem inzwischen eine Vielzahl von natürlich vorkommenden oder synthetischen Abkömmlingen beschrieben sind.^{[12], [97]} Der Inhibitor verfügt über viele biologische Eigenschaften,^[12] wobei die IC₅₀ Werte¹⁵ beträchtlich variieren (Tabelle 1-4). Er hemmt die Zellteilung in Pilzen^{[98], [99]} und die Mitteldarm-Chitinase der Moskitos (Blockierung der sporogonischen Vermehrungsphase der Malaria-Parasiten),^[100] ist giftig für Insektenlarven^[79] und wirkt als Antiasthmatikum (Maus).^[73]

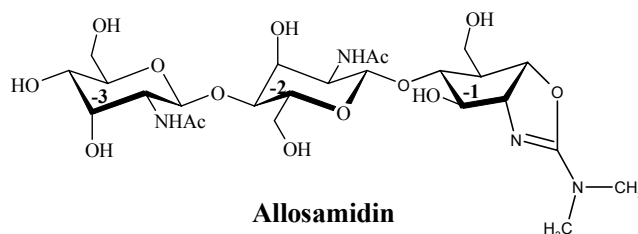


Abb. 1-10: Struktur von Allosamidin^[77]

Die Kristallstrukturen von Allosamidin mit Hevamin,^[101] *SmChiB*,^[52] *SmChiA*,^[102] *CiChi*,¹⁶ ^[103] *hCMT*^[104] und *AjChiB1*¹⁷ ^[93] zeigen, dass die beiden *N*-Acetylallosamin-Einheiten die –3 und –2 Bindungsstellen der Chitinasen besetzen. Das Allosamizolin ist an –1 lokalisiert und wirkt als „transition-state-analogon“^[105] bei der enzymatischen Hydrolyse von Chitin.

Tabelle 1-4: IC₅₀ Werte in nM von Allosamidin^[12]

Chitinasen (Familie 18)	Allosamidin
<i>hCMT</i>	40
<i>mAMCase</i>	400
<i>Neurospora crassa</i>	1600
<i>Trichoderma harzianum</i>	1300
<i>Bombyx mori</i>	48
<i>Candida albicans</i>	300 / 10000
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	54000
<i>Trichoderma</i> sp.	1300

hCMT: human chitotriosidase, *mAMCase*: mouse acidic mammalian chitinase

¹⁴ Pseudo-Trisaccharid aus *Streptomyces*-Bakterien; aufgebaut aus zwei *N*-Acetyl-D-allosamin-Einheiten und einem Heterobicyclus, dem Allosamizolin; 1986 entdeckt

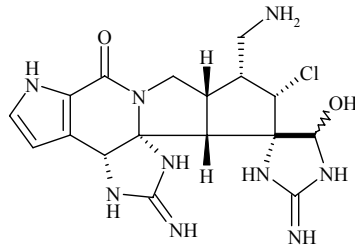
¹⁵ Die Wirksamkeit eines Enzyminhibitors wird in der Inhibitionskonstante IC₅₀ ausgedrückt. Sie gibt diejenige Konzentration eines Inhibitors an, bei der das Enzym (unter standardisierten Bedingungen) nur noch 50% seiner ursprünglichen Aktivität zeigt.^[2]

¹⁶ *Coccidioides immitis*

¹⁷ *Aspergillus fumigatus*

Andere natürlich vorkommende Chitinaseinhibitoren besitzen ein Alkaloidgrundgerüst.

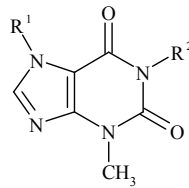
KATO *et al.* [94] isolierten 1995 Styloguanidin (Abb. 1-11) aus *Stylotella aurantium*. Das hexacyclische Bisguanidin hemmt die Häutung der Cyprid-Larve vom Rankenfusskrebs. Synthetische Derivate sind bekannt.[106]



Styloguanidin

Abb. 1-11: Alkaloid Styloguanidin [94]

Die Methylxanthin-Derivate Theophyllin¹⁸, Coffein und Pentoxifyllin¹⁹ (Abb. 1-12) inhibieren nicht nur die menschlichen Chitinasen *hCHT* und *hAMCase* (Tabelle 1-5), sondern auch *AfChiB1* im mikro- bis millimolaren Bereich.[93]



Theophyllin R¹=H R²=CH₃

Coffein R¹=R²=CH₃

Pentoxifyllin R¹=CH₃ R²=(CH₂)₄-CO-CH₃

Abb. 1-12: Methylxanthine [12]

Die Kristallstrukturen der drei Purin-Alkaloide mit *AfChiB1* zeigen Unterschiede im Bindungsverhalten. Theophyllin und Coffein besetzen sowohl die -3 als auch die -1 Bindungsstelle der Chitinase mit je einem Äquivalent Inhibitor; Pentoxifyllin ist aufgrund der sterischen Größe von -3 bis -1 lokalisiert.[93]

Tabelle 1-5: IC₅₀ Werte der Purin-Alkaloide in µM [93]

Chitinasen (Familie 18)	Theophyllin	Coffein	Pentoxifyllin
<i>AfChiB1</i>	1500	469	126
<i>hCHT</i>	>500	257	98
<i>hAMCase</i> (Aktivität bei 1mM in %)	36	36	49

Af: *Aspergillus fumigatus*, *hCHT:* human chitotriosidase, *hAMCase:* human acidic mammalian chitinase

¹⁸ Asthmaatikum

¹⁹ Vasodilatator und Thrombocyten-Aggregationshemmer

Theophyllin und Coffein bilden Wasserstoffbrückenbindungen mit der Seitenkette von Asp¹⁷⁵ (nur bei Theophyllin) und Tyr²⁴⁵ sowie der Hauptkette von Trp¹³⁷ aus.^[93] Pentoxifyllin zeigt die besten inhibierenden Eigenschaften gegenüber *Aspergillus fumigatus* (Tabelle 1-5), da mit Trp¹³⁷ große π - π „stacking interactions“ auftreten.^[93]

Peptide sind seit 10 Jahren als Inhibitoren der Chitinase bekannt.

IZUMIDA *et al.*^[87] isolierten das cyclische Dipeptid **CI-4** (Abb. 1-13) aus dem marinen Bakterium *Pseudomonas* IZ208.

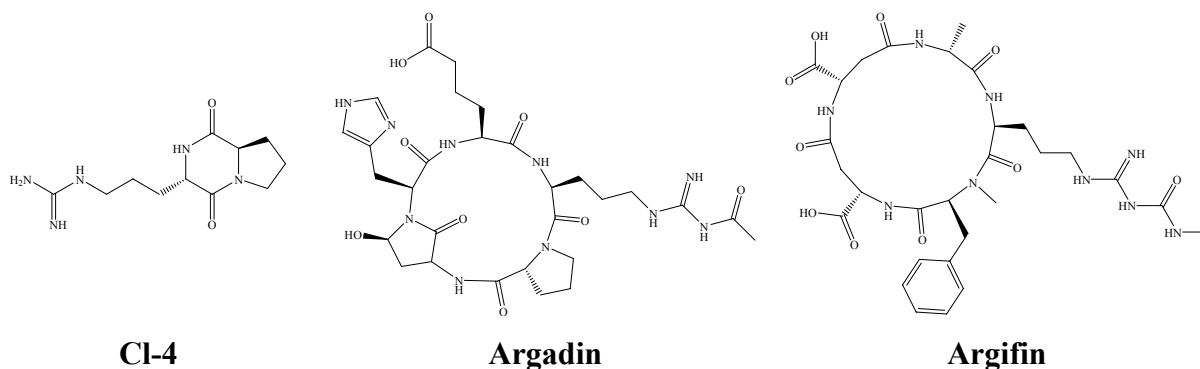


Abb. 1-13: Natürliche Cyclopeptid-Chitinaseinhibitoren^[12]

CI-4 hemmt die Chitinase von *Bacillus* sp.^[87] und *SmChiB*^[12] (Tabelle 1-6), unterdrückt die Zellseparation von *Saccharomyces cerevisiae* und verhindert die morphologische Entwicklung von *Candida albicans*.^[107] Die Kristallstruktur des Inhibitors mit *SmChiB*^[108] zeigt, dass die -1 bis +2 Bindungsstellen des Enzyms besetzt werden. D-Prolin wirkt hierbei als „transition state analogon“. Die Synthese von weiteren cycl. Dipeptiden ist durch HOUSTON *et al.*^[88] beschrieben, wobei *SmChiB* im oberen mikro- bis millimolaren Bereich inhibiert wurde.

Tabelle 1-6: IC₅₀ Werte in μ M^{[12], [109]}

Chitinasen (Familie 18)	CI-4	Argifin	Argadin
<i>Bacillus</i> sp.	17.2%*	–	–
<i>SmChiB</i>	1200	–	–
<i>Lucilia cuprina</i>	–	3.7	0.15
<i>AfChiB1</i>	–	1.1	0.5
<i>hCHT</i>	–	4.5	0.013
<i>Streptomyces griseus</i>	–	14.8	–
<i>Vibrio alginolyticus</i>	–	0.9	–

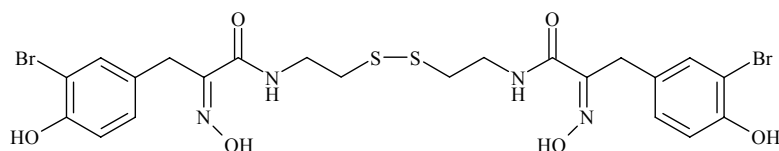
Sm: *Serratia marcescens*, *Af:* *Aspergillus fumigatus*, *hCHT:* human chitotriosidase,

*: Hemmung bei 1 mM **CI-4**

Andere peptidische Inhibitoren sind das von *Gliocladium* sp. FTD-0668 gebildete Argifin^[86] bzw. Argadin aus *Clonostachys* sp. FO-7314 (Abb. 1-13).^{[39], [90]} Diese hemmen verschiedene Chitinasen (Familie 18) im nano- bis mikromolaren Bereich (Tabelle 1-6). Aus den

Kristallstrukturen von Argadin und Argifin mit *SmChiB*, *AfChiB1* und *hCHT* [28], [110] geht hervor, dass die -1 bis +2 Bindungsstellen der Enzyme besetzt werden. Die beiden Cyclopentapeptide interagieren mit ihren Seitenketten über hydrophobe Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen mit dem aktiven Zentrum der Chitinasen. DIXON *et al.* [89], [111] beschrieben kürzlich die Festphasen-Synthese von Argifin und Argadin.

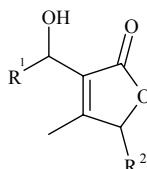
Psammaplin A²⁰ (Abb. 1-14) zeigt antibakterielle und anticancerogene Eigenschaften und wurde aus *Psammaplysilla purpurea* [91] bzw. *Aplysinella rhax* [92] gewonnen. Der Inhibitor hemmt die Chitinase von *Bacillus sp.* (IC₅₀=68 µM) und *SmChiB* (IC₅₀=100 µM), jedoch sind bisher keine Aussagen über das Bindungsverhalten möglich.^[12] Die Synthese, auch von weiteren Derivaten, ist in der Literatur beschrieben.^{[12], [112]}



Psammaplin A

Abb. 1-14: Struktur von Psammaplin A [91], [92]

SÉQUIN *et al.* [95], [96] isolierten α,β -ungesätt. γ -Lactone aus *Streptomyces antibioticus* TÛ 99 (Abb. 1-15), die jedoch nur eine schwache Inhibierung der *SmChi* aufwiesen.



R¹=Alkyl, R²=OH od. H

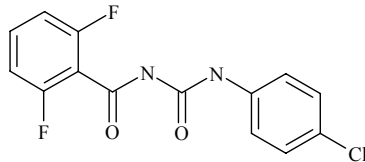
Abb. 1-15: α,β -ungesätt. γ -Lactone - Furanone [95], [96]

NITODA *et al.* [113] gewannen ein wasserlösliches Polysaccharid aus *Sphaeropsis sp.* TNPT116-Cz mit bisher unbekannter chem. Struktur. Der Inhibitor, der aus Glc, Gal, GlcNAc und einem Desoxyzucker aufgebaut ist, hemmt spezifisch die Chitinase von *Spodoptera litura* (IC₅₀=28 nM).

²⁰ Leitet sich biosynthetisch von Bromtyrosin und Cystein ab

In der Literatur sind nur wenige Beispiele für synthetische Chitinaseinhibitoren, meist auf der Basis von Chitobiose oder -triose beschrieben,^{[34], [88], [96], [114]-[119]} jedoch konnten bislang mit keiner dieser Verbindungen IC₅₀ Werte in der Größenordnung des Allosamidins erreicht werden.^[2]

Ein anderer Ansatzpunkt wäre die Hemmung der Chitinbiosynthese, der aber nicht Inhalt dieser Arbeit ist. Daher wird Diflubenzuron (Dimilin®) seit mehr als 20 Jahren als synthetisches Insektizid und Akarizid eingesetzt (Abb. 1-16).^{[120]-[122]}



Diflubenzuron (Dimilin®)

Abb. 1-16: Dimilin® ^{[120], [121]}

1.4 Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit besteht in der Synthese der Pseudo-Oligosaccharide **I/1** und **I/2** als potentielle Chitinaseinhibitoren, in denen zwei oder drei GlcNAc-Reste *S*-glycosidisch miteinander verknüpft sind (Abb. 1-17). Die geringere Basizität vom Schwefel im Vergleich zum Sauerstoff führt zu hydrolysestabilen Glycosid-Bindungen.

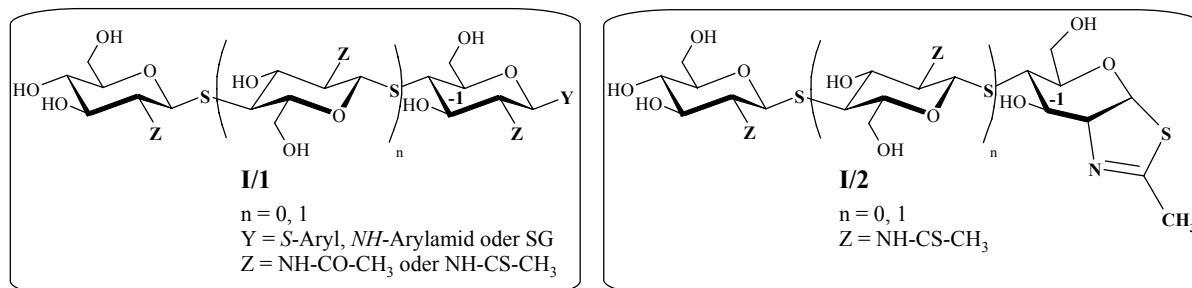
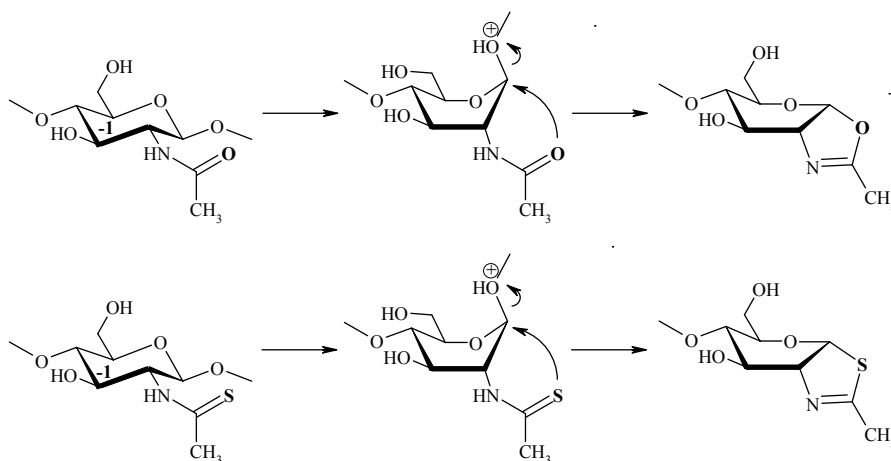


Abb. 1-17: Allgemeine Formel der geplanten Pseudo-Oligosaccharide **I/1** und **I/2**

Als Aglycone sollen für **I/1** aromatische bzw. heteroaromatische Reste verwendet werden, die die \pm -Bindungsstellen^[49] der Chitinasen besetzen (Abb. 1-17, Gruppe **Y**).

Im nächsten Schritt müssen die *N*-Acetyl-Gruppen durch *N*-Thioacetyl-Gruppen von **I/1** ersetzt werden (Abb. 1-17, Gruppe **Z**). Damit wird erreicht, dass nicht die Oxazolin-Zwischenstufe (vgl. Kapitel 1.1, Abb. 1-8) gebildet wird, sondern das stabilere Thiazolin entsteht. Letzteres sollte als „transition-state-analogen“^[105] eine effiziente Hemmung der Chitinase bewirken (Schema 1-1) (vgl. ^[123]). Außerdem wird die an der Säure-Base-Katalyse beteiligte Triade Asp¹⁴⁰-Asp¹⁴²-Glu¹⁴⁴ (*SmChiB*) durch das Thioacetamid bzw. Thiazolin beeinflusst (vgl. ^[124]).



Schema 1-1: Bildung der Oxazolin bzw. Thiazolin-Zwischenstufe bei der enzymatischen Hydrolyse von Chitin

Ein weiterer, viel versprechender Ansatz liegt in der Herstellung der Thiazoline **I/2** (Abb. 1-17), die nach selektiver Abspaltung der aglyconischen Schutzgruppe (Gruppe **Y**) aus den korrespondierenden Thioacetamiden (Gruppe **Z**) **I/1** gebildet werden.

Die Entwicklung von neuen Reaktionen zur Darstellung von *S,O*-Glycosiden, Thioacetamiden und Thiazolinen ist ein wichtiger Aspekt der Arbeit, wie die Blocksynthese von Thiochitooligosacchariden.

Die neuen Pseudo-Oligosaccharide **I/1** und **I/2** werden auf ihre Eigenschaften als potentielle Inhibitoren

- der Chitinase von Bakterien (*Serratia marcescens*), Insekten (*Chironomus tentans*) und der pflanzlichen Chitinase *Hevea brasiliensis*,
- der Nematoden-Chitinase von *Acanthocheilonema viteae* sowie
- der β -*N*-Acetylglucos und -galactosaminidase von Insekten (*Chironomus tentans*)

in einer Kooperation mit Herrn Prof. K.-D. Spindler (Universität Ulm) und Herrn Prof. W. Höhne (Humboldt-Universität zu Berlin, Charité) getestet.

2 Stand der Technik

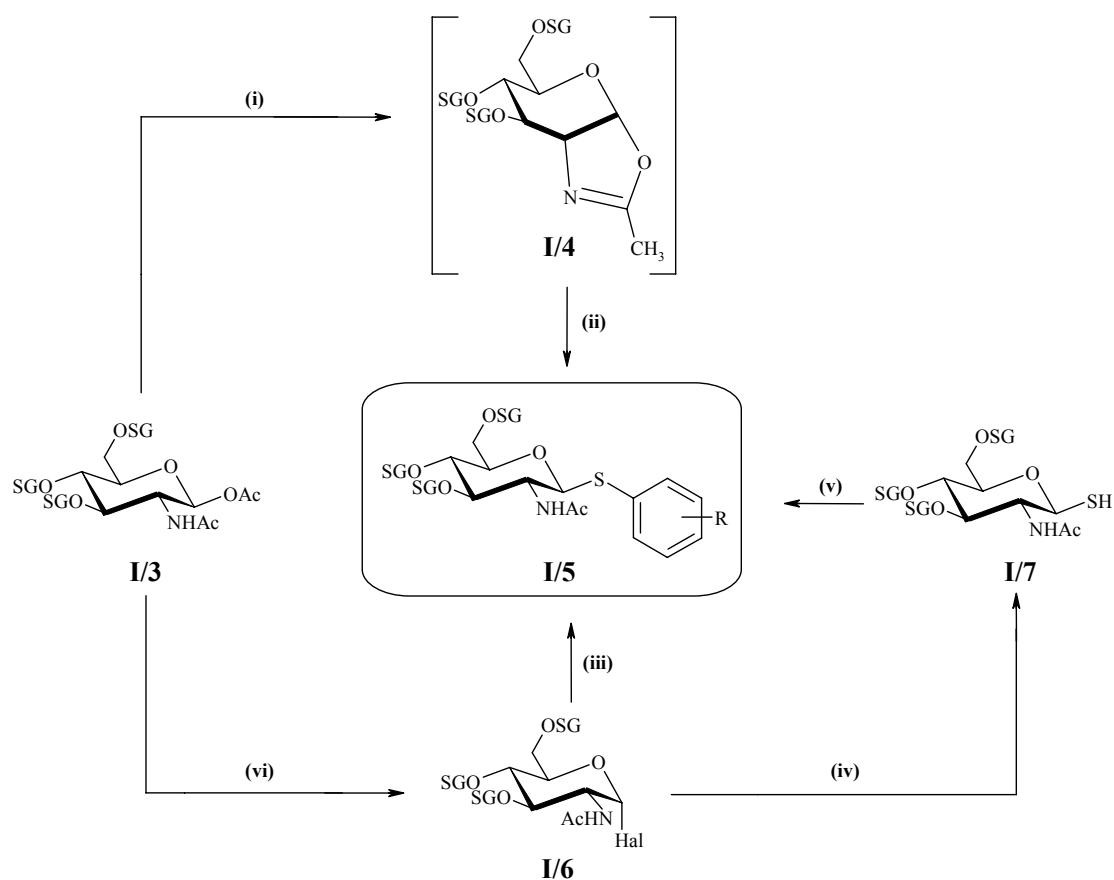
In diesem Kapitel wird ein Literaturüberblick über die Synthesewege gegeben, die für die Planung und Ausführung relevant sind:

- Darstellung aromatischer Thioglycoside von 2-Acetamido-2-desoxy-hexopyranosen
- Darstellung von *N*-Acetyl Thiochitooligosacchariden
- Synthese von Thio(acet)amiden
- Synthese von *gluco*- und *galacto*-Thiazolinen.

2.1 Darstellung aromatischer Thioglycoside von 2-Acetamido-hexopyranosen

Alkyl- und Aryl-1-thioglycoside werden aufgrund ihrer einfachen Synthese und zugleich hohen Stabilität in der Literatur oft als Glycosyl-Donoren in der Blocksynthese (auch Festphasensynthese^{[125], [126]}) von Oligosacchariden verwendet.^{[127], [128]} Desweiteren werden sie als Liganden in der Affinitätschromatographie,^{[129], [130]} als Substratanaloga zur Messung von Enzymkinetiken^[131] und als Inhibitoren^{[132], [133]} benötigt.

In der Literatur sind verschiedene Möglichkeiten zur Darstellung von Thioglycosiden (2-Acetamido-hexopyranosen) bekannt (Schema 2-1).



(i): Lewisäure: $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, TMSOTf, ZnCl_2 , FeCl_3 od. SnCl_4 ; **(ii):** Aryl-SH; **(iii):** Base, Aryl-SH;

(iv): (a) Thioharnstoff, Aceton, Δ ; (b) Na_2SO_3 , Aceton, H_2O ; **(v):** Base, Aryl/Alkyl-Halogenid; **(vi):** AcCl od. HBr / Eisessig

Schema 2-1: Allgemeines Schema zur Darstellung von *S*-Aryl- β -D-hexopyranosiden

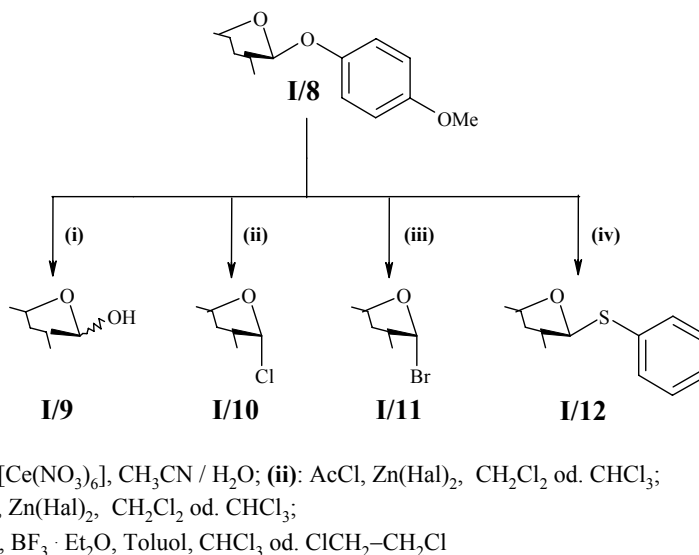
Eine gängige Methode zur Darstellung von 1-Thioglycosiden mit 1,2-*trans* Konfiguration besteht in der Aktivierung der α/β -1-*O*-Acetate von 2-Acetamido-hexopyranosen **I/3** mit starken Lewisäuren, wie z. B. $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$,^[127] TMSOTf ,^[127] ZnCl_2 ,^[134] FeCl_3 ^[135] oder SnCl_4 .^[136] Das entstandene Oxazolin **I/4** reagiert mit dem entsprechenden Thiol zum β -Phenylthioglycosid **I/5**.

Thioglycoside lassen sich auch aus den α -Halogeniden **I/6** und Thiolen in Gegenwart von Basen, z.B. NaOMe ^[137] herstellen.

Eine weitere Möglichkeit zur Synthese von *N*-Acetyl- β -D-thioglycosiden besteht in der Alkylierung der Thiole **I/7** mit Aryl-Halogeniden.^[132] Der Nachteil dieser Methode besteht in der aufwendigen Synthese des Thio-Donors **I/7**. Hierzu wird das α -Pyranosylhalogenid **I/6** mit Thioharnstoff zum Pseudothiuroniumhalogenid umgesetzt, welches anschließend in Gegenwart von Natriumsulfit hydrolysiert wird.^{[138], [139]}

2.1.1 Synthese von Arylthioglycosiden aus *p*-Methoxyphenyl-2-acetamido- β -D-hexopyranosiden

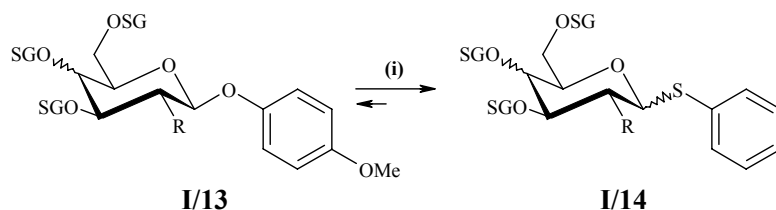
Der Vorteil der *p*-Methoxyphenyl-Schutzgruppe besteht in der einstufigen Umwandlung in das korrespondierende Halbacetal **I/9**,^[140] Chlorid **I/10**, Bromid **I/11** oder in das Phenyl-*S*-glycosid **I/12**^[141], wie das folgende Schema 2-2 zeigt.



Schema 2-2: Abspaltung bzw. Umwandlung der *p*-Methoxyphenyl-Gruppe nach ZHANG *et al.*^[141]

ZHANG *et al.*^[141] beschrieben 1996 erstmalig die einstufige Umwandlung von *p*-Methoxyphenylglycosiden **I/13** in die korrespondierenden Phenylthioglycoside **I/14** in Anwesenheit von $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (Schema 2-3). Diese Reaktion war mit Ausnahme der 2-Acetamido-hexopyranoside für die Herstellung von Gluco- und Galactopyranosiden allgemein

anwendbar. Bei Anwesenheit von nachbargruppenaktiven Substituenten an C-2 entstanden ausschließlich die 1,2-*trans*- β -Thioglycoside.



R=OAc, OBn, OBz, NPhth oder NHTroc

(i): PhSH, BF₃ · Et₂O, Toluol, CHCl₃ od. ClCH₂-CH₂Cl, 40-60°C, 7-20 h, 8-100%

Schema 2-3: Umwandlung von *O*-*p*-Methoxyphenylglycosiden in *S*-Phenylglycoside der D-Galacto- und Glucopyranose nach ZHANG *et al.* [141]

S-Glycoside sind im allgemeinen weniger basisch als die korrespondierenden *O*-Glycoside, [141], [142] während die Thiolate stärkere Nucleophile als die Alkoholate sind. Das Gleichgewicht der durch Lewissäuren katalysierten Umsetzung von *O*-Glycosiden mit Thiolen liegt daher auf der Seite der Thioglycoside.

Die *p*-Methoxyphenyl-Gruppe ist als Akzeptor-Schutzgruppe einsetzbar, da sie unter den gängigen Methoden der Aktivierung des Donors stabil ist, [140], [141] sich aber andererseits in die *S*-Glycoside umwandeln lässt [141], [143]-[149] und daher für die Blocksynthese von Oligosacchariden gut geeignet ist. [143]-[149] Sie wurde bisher jedoch noch nicht bei Synthesen von Chitooligomeren angewendet.

2.2 Darstellung von *N*-Acetyl Thiochitooligosacchariden

Bei einem der wenigen Beispiele für natürlich vorkommende Thioglycoside handelt es sich um Lincomycin[®] (Abb. 2-1), ein Antibiotikum aus Kulturen von *Streptomyces lincolnensis*. Es wird insbesondere bei Infektionen durch Gram-positive Bakterien eingesetzt. [127], [150], [151]

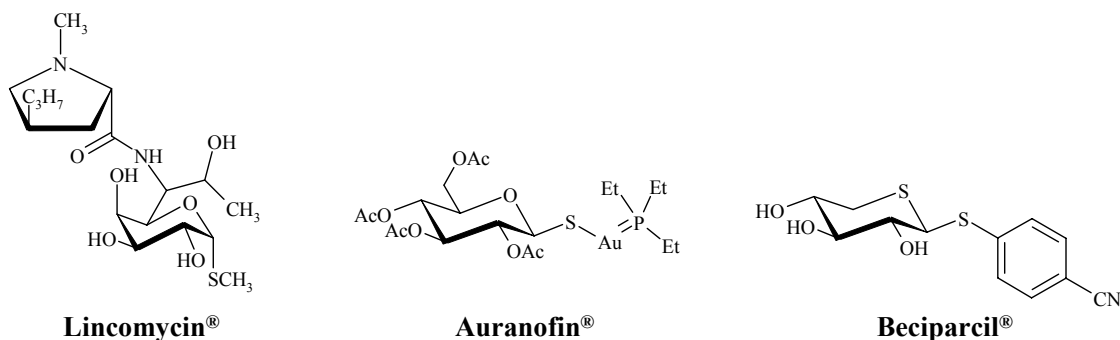
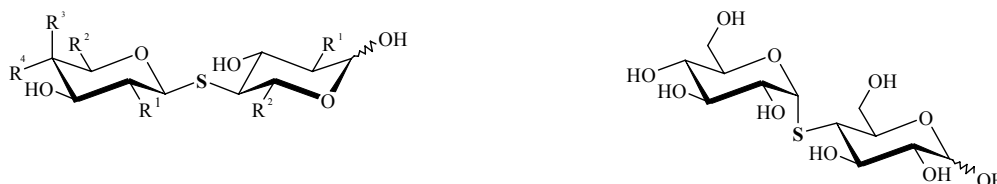


Abb. 2-1: Struktur von Lincomycin[®], Auranofin[®] und Beciparil[®]

In der Medizin werden synthetische Thioglycoside (Abb. 2-1) als Antirheumatika (Ridaura^{®21}) verwendet bzw. als potentielle Antikoagulantia (Beciparil[®]).^{[151], [152]}

Thiozucker, in denen der glycosidische Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist, sind Analoga der natürlich vorkommenden Oligosaccharide (Abb. 2-2). Die Thioglycoside sind gegenüber Glycosidasen stabiler als die korrespondierenden *O*-Glycoside und können somit die enzymatische Hydrolyse inhibieren.^[125]



Thiochitobiose	R ¹ = NHAc, R ² = CH ₂ OH, R ³ = H, R ⁴ = OH
Thiocellobiose	R ¹ = OH, R ² = CH ₂ OH, R ³ = H, R ⁴ = OH
Thioxylobiose	R ¹ = OH, R ² = H, R ³ = H, R ⁴ = OH
Thiolactose	R ¹ = OH, R ² = CH ₂ OH, R ³ = OH, R ⁴ = H

Thiomaltose

Abb. 2-2: 1,4-Thiooligosaccharide^{[153], [154]}

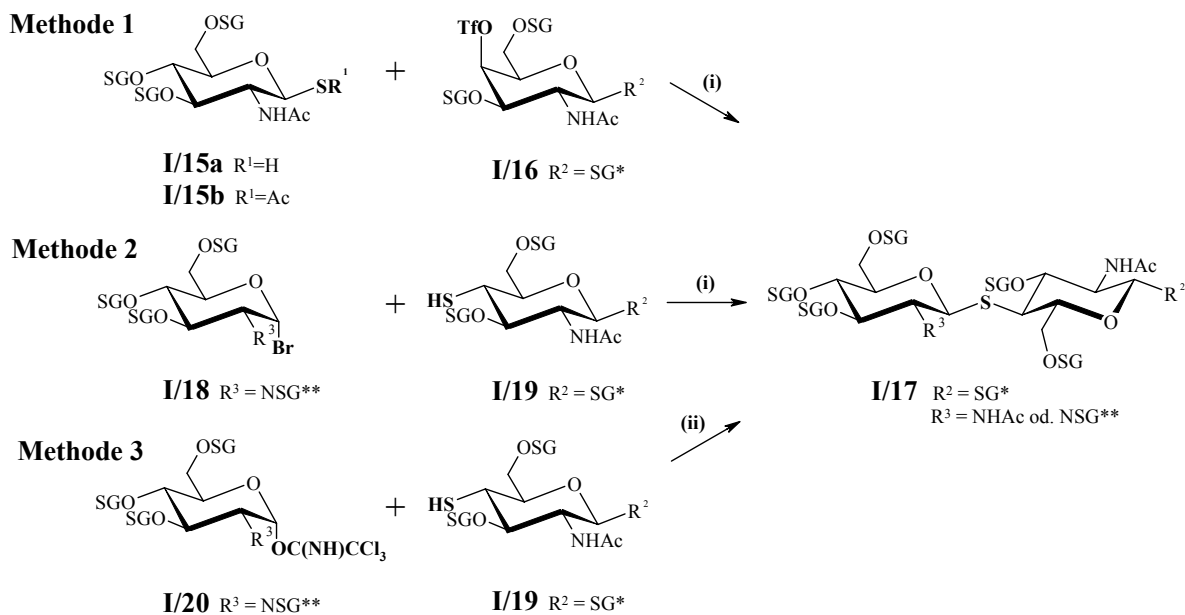
Die Abb. 2-3 zeigt die Verwendung von Thiochitoooligosacchariden.

Thiochitoooligosaccharide	
	Enzyminhibitoren ^[156]
	Untersuchung von biologischen Transportprozessen ^{[157], [158]}
	Erforschung und Wirkungsweise von <i>Nod</i> factors. ^{[139], [159]-[162]}
	NMR-Spektroskopie und „Molecular Modelling“ ^[163]

Abb. 2-3: Verwendung von Thiochitoooligosacchariden

Für den Aufbau thioglycosidischer β -(1',4)-Bindungen von *N*-Acetyl- β -D-glucosaminoligomeren gibt es prinzipiell zwei Synthesestrategien (Schema 2-4).^{[153]-[155]} Die Methoden 1 und 2 basieren auf einer S_N2-Reaktion, wobei entweder eine 1-Thiogluco-pyranose **I/15a** bzw. **I/15b** mit dem Galactopyranosyltriflat **I/16**^{[139], [164]} oder ein α -Glycosyl-Halogenid **I/18** mit dem Glycosyl-Akzeptor **I/19** reagierten.^[161] Bei der Methode 3 handelt es sich um eine durch Lewisäuren katalysierte Glycosylierung eines Thiols **I/19** mit einem Trichloracetimidat **I/20**.^[160]

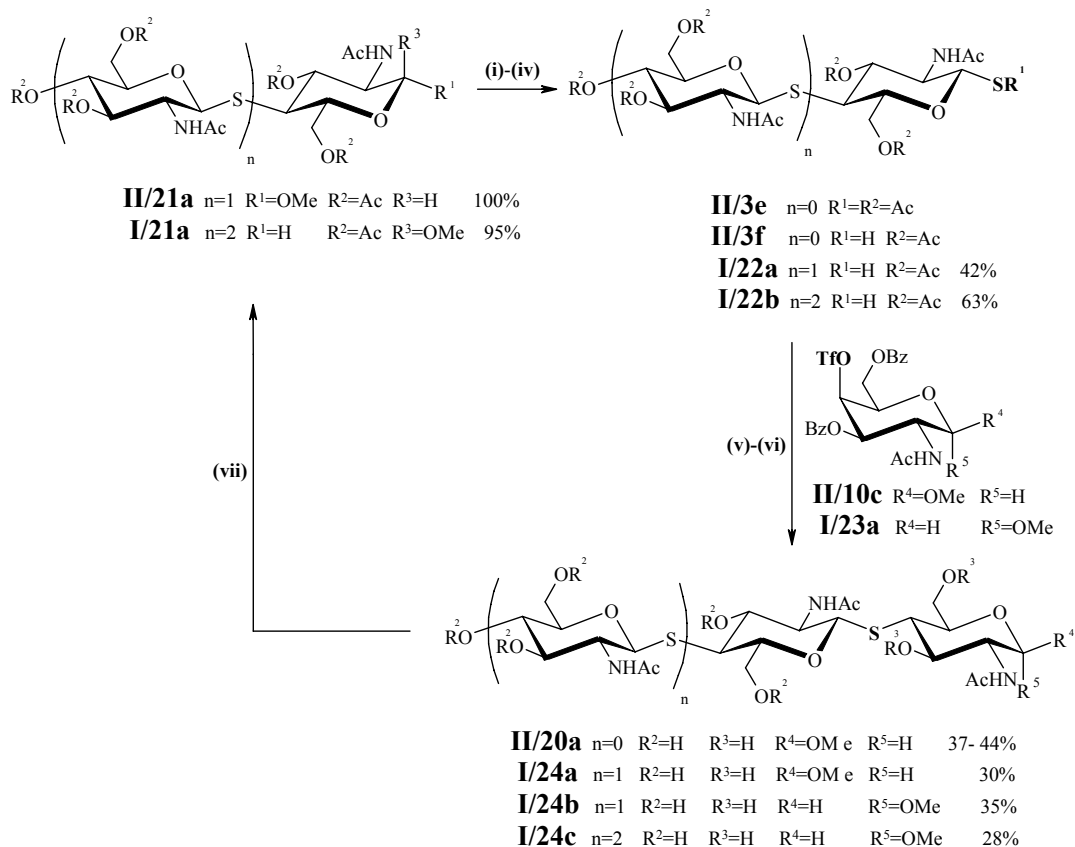
²¹ Wirkstoff: Auranofin[®]



(i): Base, z. B. NaH oder Cysteamin, DTE; (ii): Lewisäure, z. B. TMSOTf

Schema 2-4: Darstellung von *N*-Acetyl Thiochitooligosacchariden

Die Synthesepaltung der Thiochitooligosaccharide orientiert sich zunächst an wenigen Literaturbeispielen.^{[153], [154]}

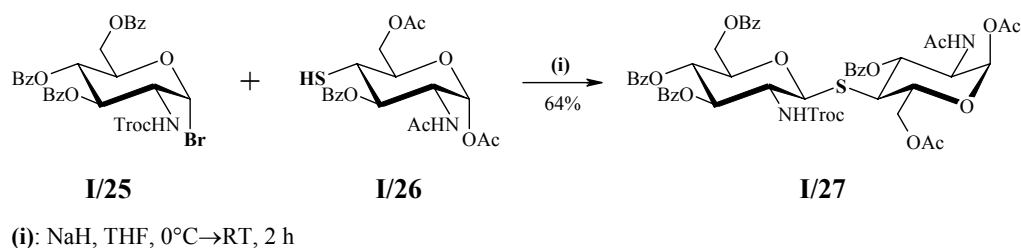


(i): Ac₂O, AcOH, H₂SO₄, RT, 7 h; (ii): AcCl, CH₂Cl₂, HCl_(gas), 0°C→RT, 24 h; (iii): Thioharnstoff, Aceton, Δ, 30 min; (iv): Na₂SO₃, Aceton, H₂O, RT, 30 min; (v): Cysteamin, DTE, DMF, 0°C→RT, 4-20 h oder NaH, DMF, 0°C→RT, 4 h; (vi): NaOMe, MeOH, RT, 16 h; (vii): Ac₂O, Pyridin, RT, 3 h

Schema 2-5: Synthese von *N*-Acetyl Thiochitooligosacchariden^{[139], [164]}

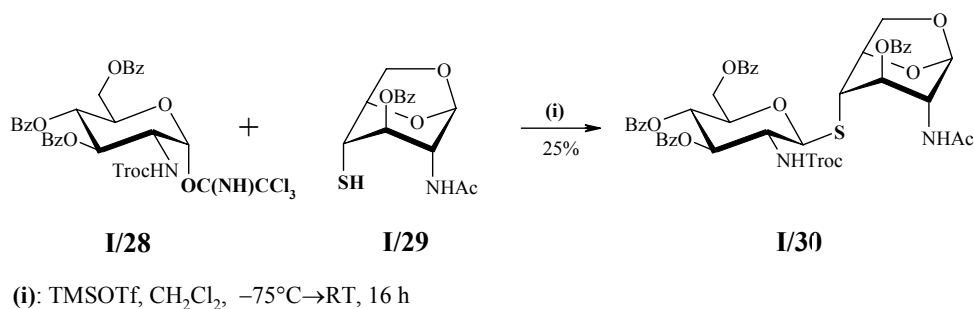
WANG und LEE ^{[139], [164]} synthetisierten 1995/96 erstmals Thiochito-di-, -tri- und -tetrasaccharide **II/20a** bzw. **I/24a-c** (Schema 2-5) im Rahmen einer Blocksynthese in Ausbeuten von 28-44%. Die Autoren verwendeten für die Synthese der *S*-glycosidischen Bindung die Methyl-galactopyranosyltriflate **II/10c** bzw. **I/23a** und das Glycosyl-Thioacetat **II/3e** bzw. die Glycosyl-Thiole **II/3f** oder **I/22a-b**, die unter basischen Bedingungen, d. h. Natriumhydrid oder Cysteamin in DMF, reagierten. Als Konkurrenzreaktion fand eine Eliminierung der Triflat-Gruppe statt. Der Einsatz von Dithioerythriol (DTE) stabilisierte zudem das gebildete Sulfid-Anion. Die Methyl-thiochitooligosaccharide **II/20a** bzw. **I/24b** ließen sich in fünf Stufen (über **II/21a** bzw. **I/21a**) in die korrespondierenden Thiole **I/22a-b** [Schema 2-5, Bed. **(i)-(iv)**] überführen.

AUZANNEAU *et al.* ^{[160], [162]} stellten 1998 die Thiochitobiose **I/27** aus dem *NH*-Troc geschützten Glycosyl-Bromid **I/25** und dem 4-Thio-Glycosyl-Akzeptor **I/26** in 64%iger Ausbeute dar (Schema 2-6).



Schema 2-6: Synthese der *N*-Acetyl Thiochitobiose **I/27** ^[160] (vgl. ^[162])

Die durch Lewisäure katalysierte Glycosylierung des Trichloracetimidats **I/28** mit 1,6-*Anhydro*-glucopyranosylthiol **I/29** lieferte dagegen bei AUZANNEAU *et al.* ^{[160]-[162]} das Thiochitobiosid-Analoga **I/30** (Schema 2-7) in 25%iger Ausbeute.



Schema 2-7: Synthese von **I/30** ^{[160]-[162]}

2.3 Synthese von Thio(acet)amiden

Eine der vielen möglichen Synthesestrategien zum Aufbau von Heterocyclen, z. B. Thiazolen, besteht in der Verwendung von Thioamiden^[165] als Ausgangsmaterial,^[166] welche sich durch „thionation“²² aus ihren Amid-Analoga darstellen lassen.^[167]





Thioamide	
	zum Aufbau von Heterocyclen, z. B. Thiazolen
	Strukturelemente in zahlreichen Pflanzenschutzmitteln und Arzneimitteln
	als Flotationsmittel, Vulkanisationsbeschleuniger, Korrosionsinhibitoren, Additive in Schmierölen
	Liganden in der Koordinationschemie

Abb. 2-4: Verwendung von Thioamiden^{[166], [168], [169]}

Eine Zusammenstellung der zur Synthese von Thioamiden häufig benutzten Methoden zeigt die Tabelle 2-1.

Tabelle 2-1: Übersicht über Methoden zur Darstellung von Thioamiden aus Amiden

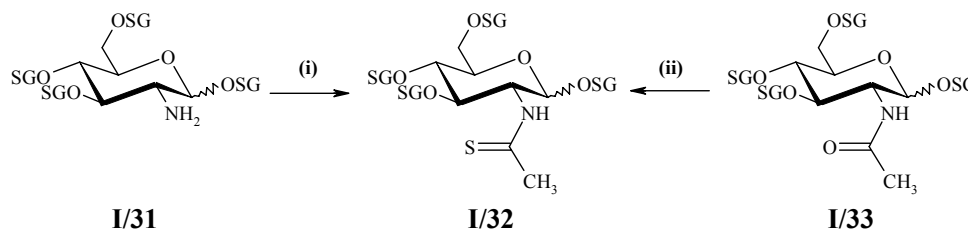
Methoden zur Darstellung von Thioamiden aus Amiden		Literatur
Phosphorpentasulfid		[170]
Phosphorpentasulfid mit	NaHCO ₃	[171]
	Na ₂ CO ₃	[172]
	RLi	[173]
	(TMS) ₂ O	[174]
	Al ₂ O ₃	[175]
Diethylthiocarbamoylchlorid		[176]
Ethylaluminiumsulfid		[177]
Borsulfid		[178]
Lawesson's Reagenz		[179]-[181]
Fluorierte Analoga von Lawesson's Reagenz		[182]
Oxalylchlorid oder Phosphoroxychlorid mit Benzyltriethylammoniumtetrathiomolybdat		[183]
Phosphoroxychlorid mit Hexamethyldisilathian		[184]
Trialkyloxoniumtetrafluorborat mit Natriumhydrogensulfid		[185]
Trifluormethansulfonsäureanhydrid in Gegenwart von Pyridin mit Ammoniumsulfid		[186]

Die heute meist verwendete Methode besteht in der Substitution des Carbonyl-Sauerstoffs mit Schwefel in Gegenwart von Lawesson's Reagenz (**LR**).^{[165]-[167], [179]-[181]}

²² Umwandlung einer Carbonyl- in eine Thiocarbonyl-Gruppe

2.3.1 2-Thioacetamid-Analoga des *N*-Acetylglucosamins

Zur Darstellung von 2-thioacetamido-substituierten Monosacchariden **I/32** lassen sich 2-Aminozucker **I/31** mit geeigneten Reagenzien thioacylieren (Schema 2-8).^{[187], [188]} Alternativ können die korrespondierenden Acetamido-Zucker **I/33** mit Phosphorpentasulfid^{[189], [190]} oder **LR**^[191] in die Thioacetamid-Derivate **I/32** überführt werden.



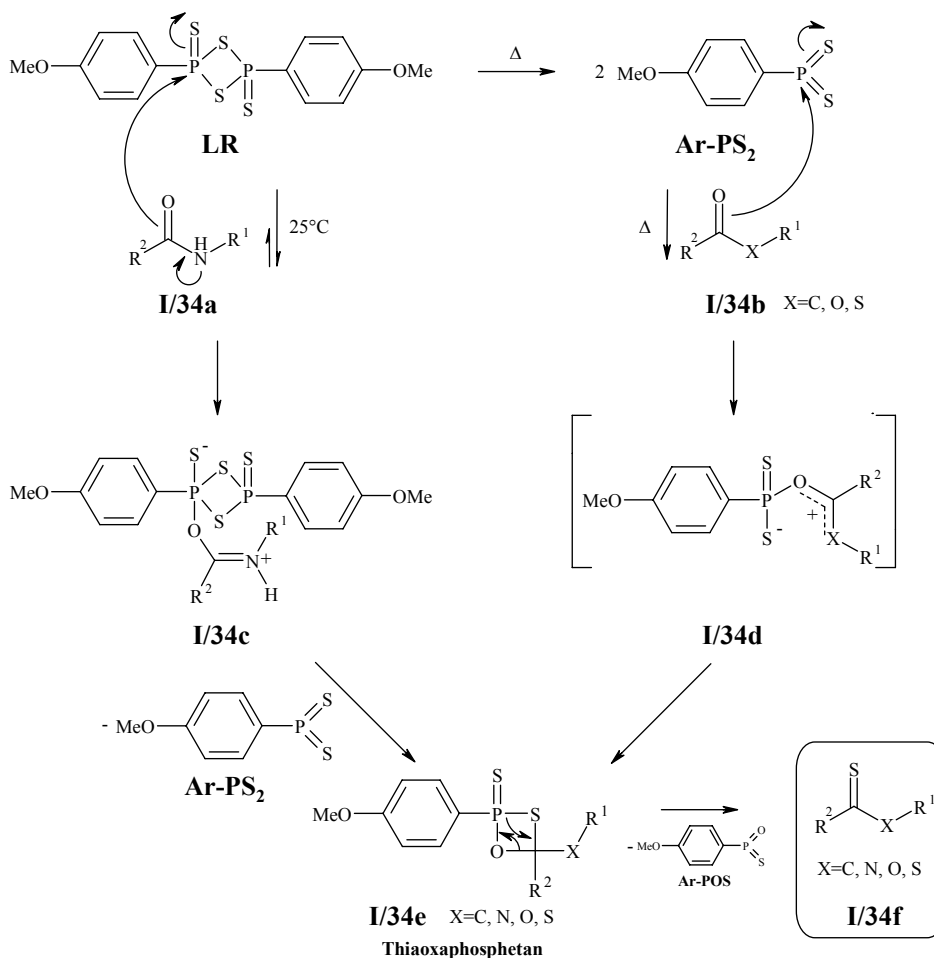
(i): H(CS)OEt, Me(CS)SMe oder Et(CS)SMe / Et₃N; (ii): P₄S₁₀ oder **LR**

Schema 2-8: Allgemeine Synthese von Thioacetamiden^{[187]-[191]}

Bei den in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Synthesen wurde zur Umwandlung einer Carbonyl- in eine Thiocarbonyl-Gruppe stets **LR**^{[167], [170], [179], [191]} verwendet.

Der Reaktionsmechanismus ist abhängig vom Carbonyl-Typ (Nucleophilie).^{[167], [181]} Die direkte „thionation“ von Amiden **I/34a** mit **LR** findet bei ≤ 25°C (RT) statt, wobei der Amid-Sauerstoff nucleophil an **LR** angreift. Aus dem Zwischenprodukt **I/34c** wird die 3-fach koordinierte Spezies **Ar-PS₂** abgespalten.

Die Reaktion von Estern und Thioestern **I/34b** mit **LR** erfordert höhere Temperaturen. Hierbei wird zuerst das dipolare Intermediärprodukt **Ar-PS₂** aus **LR** gebildet (Schema 2-9).^[167] Triebkraft dieser Reaktion ist die Ausbildung der stabileren P-O-Bindung im Vergleich zur P-S-Bindung.

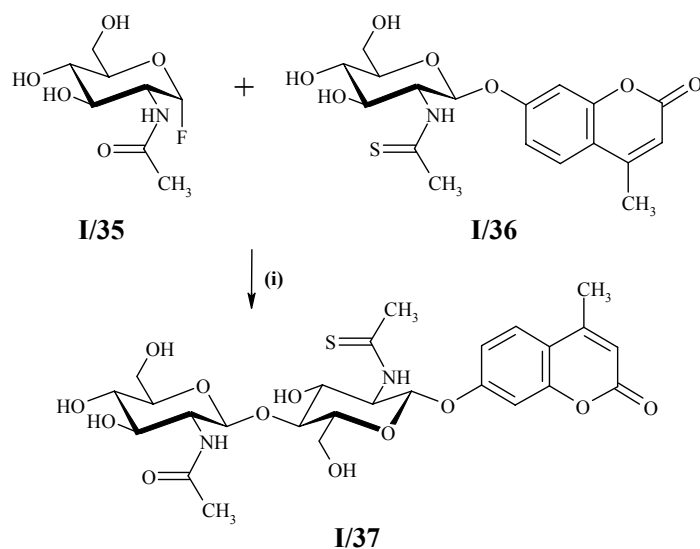


Schema 2-9: Mechanismus der Reaktion von Carbonylverbindungen mit **LR** ^[167]

Von der Umwandlung einer *N*-Acetyl- in eine *N*-Thioacetylgruppe von Oligosacchariden [α -D-GalNAc-(1 \rightarrow 3)- α -D-Fuc-(1 \rightarrow 2)- β -D-Gal-*O*-spacer] mittels Phosphorpentasulfid in Dichlormethan berichteten SHIPOVA *et al.* ^{[190], [192]}

Thioacetamid-Analoga von *O*-glycosidisch verknüpften Chitooligosacchariden wurden von HONDA *et al.* ^[193] bisher nur am Beispiel der enzymatischen Synthese (Chitobiosephosphorylase ^[194]) von β -D-GlcNAc-(1 \rightarrow 4)- β -D-GlcN(TAc)-MU²³ (**I/37**) beschrieben (Schema 2-10). In der Literatur sind Thioacetamide von *S*-Chitooligomeren unbekannt.

²³ 4-Methylumbelliferyl-4-*O*-(2-acetamido-2-desoxy- β -D-glucopyranosyl)-2-desoxy-2-thioacetamido- β -D-glucopyranosid



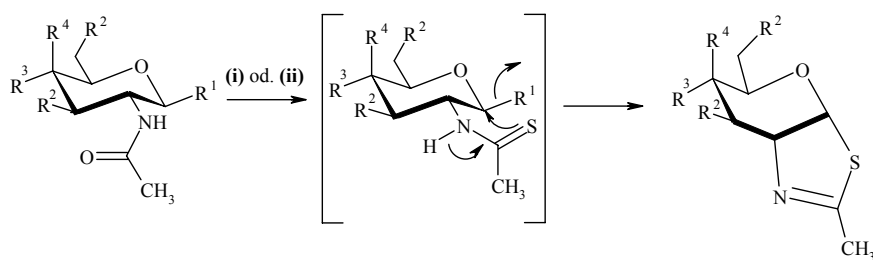
(i): Chitobiosephosphorylase, 50 mM Bis-Tris Puffer (pH=7.5), RT, 48 h

Schema 2-10: Darstellung von β -D-GlcNAc-(1 \rightarrow 4)- β -D-GlcN(TAc)-MU (**I/37**) ^[193]

2.4 Synthese von *gluco*- und *galacto*-Thiazolinen

Thiazoline sind wichtige Strukturelemente zahlreicher biologisch aktiver Naturstoffe und Pharmaka. ^[195]

BEDI *et al.* ^[189] beschrieben erstmals die *gluco*- und *galacto*-Thiazoline **II/28a** und **I/39a**, die bei der Reaktion der *p*-Nitrophenylglycoside **I/38b-c** mit Phosphorpentasulfid in Pyridin (Schema 2-11) in Ausbeuten von 28 bzw. 20% erhalten wurden.



II/3a R¹=R²=R³=OAc R⁴=H

II/28a R²=R³=OAc R⁴=H (i):28%, (ii):100%

I/38a R¹=R²=R⁴=OAc R³=H

I/39a R²=R⁴=OAc R³=H (i):20%, (ii):100%

I/38b R¹=O--NO₂ R²=R³=OAc R⁴=H

I/38c R¹=O--NO₂ R²=R⁴=OAc R³=H

(i): P₄S₁₀, Pyridin, 120°C, 2-3 h; (ii): LR, Toluol, 80°C, 1.5 h

Schema 2-11: Synthese von *gluco*- und *galacto*-Thiazolinen ^{[189], [191], [196]}

KNAPP *et al.* ^{[191], [196]} setzten Pentaacetyl- β -D-gluco- bzw. galactosamin **II/3a** bzw. **I/38a** mit **LR** in Toluol quantitativ zu den korrespondierenden Thioacetamiden um. Bei der selektiven Abspaltung der Acetat-Gruppe am anomeren Zentrum cyclisierten diese zu den Thiazolinen **II/28a** und **I/39a**. Die α -Anomeren von **II/3a** bzw. **I/38a** reagierten unter diesen Reaktionsbedingungen nicht zum Thiazolin. In diesem Falle ist eine Nachbargruppenbeteiligung ausgeschlossen, da sie zu einem gespannten „*trans fused*“ Übergangszustand führen würde.

In der Literatur sind jedoch keine Thiazolin-Analoga von *O*- und *S*-glycosidisch verknüpften Chitooligosacchariden beschrieben.

3 Hauptteil

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Synthesen und Enzymuntersuchungen im Rahmen der Doktorarbeit vorgestellt. Zuerst folgt die retrosynthetische Analyse und Syntheseplanung.

3.1 Retrosynthetische Analyse

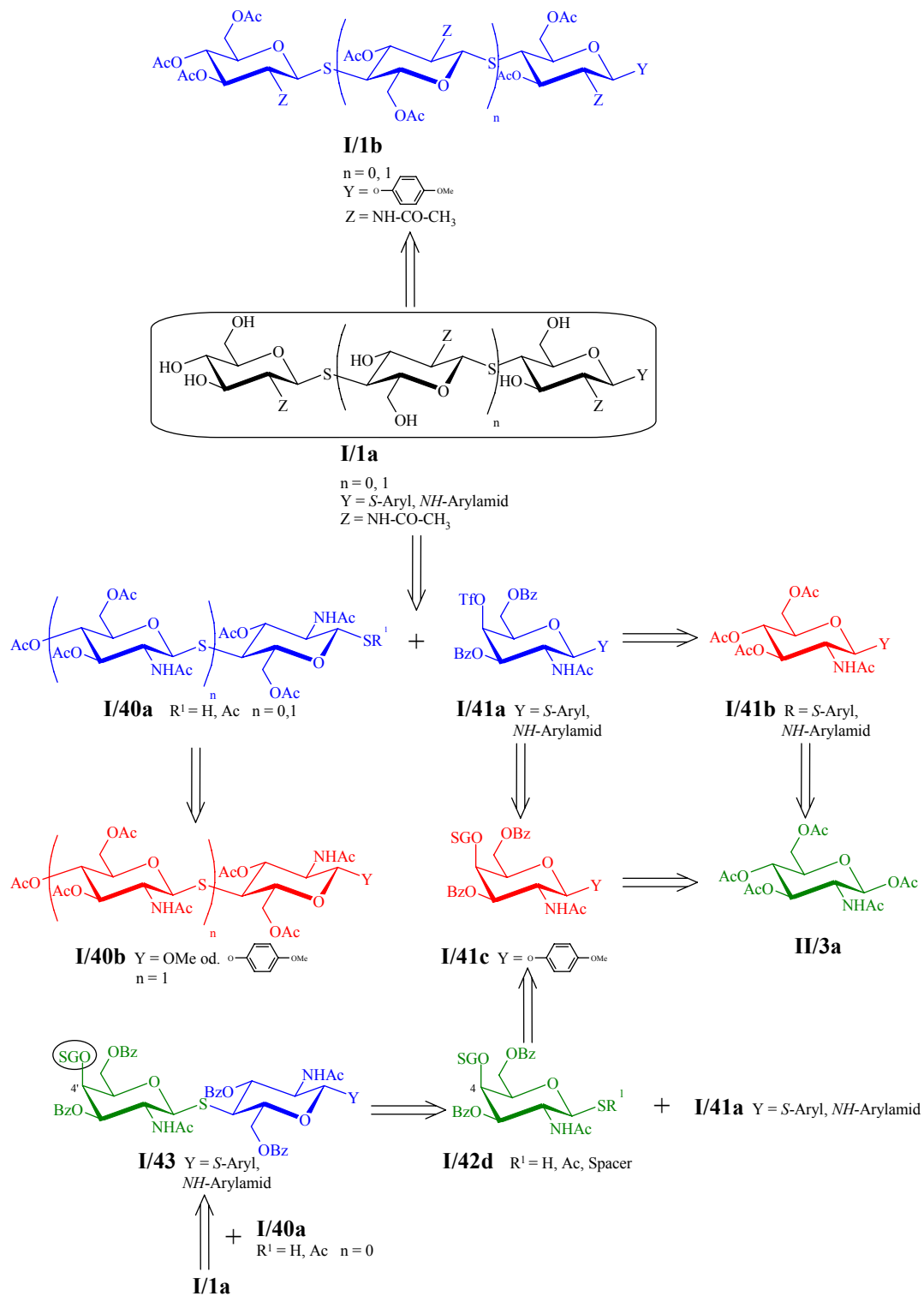
Zunächst müssen die zur Blocksynthese geeigneten, geschützten Thio-GlcNAc- **I/40a** und GalNAc-Bausteine **I/41a** synthetisiert werden (Schema 3-1). Die Synthese von **I/40a** ist in der Literatur beschrieben.^[139] Die Verknüpfung von **I/40a** und **I/41a** gelingt mit Cysteamin / DTE bzw. NaH über eine S_N2-Reaktion.

Es bietet sich an, die Galactopyranosen **I/41a** direkt aus dem korrespondierenden *p*-Methoxyphenylglycosid **I/41c** nach den Reaktionsbedingungen von ZHANG *et al.*^[149] herzustellen. Alternativ können aus Pentaacetylglucosamin (**II/3a**) die *N,S*-Glycoside **I/41b** synthetisiert werden. Diese werden nach 3,6-Di-*O*-benzoylierung in die 4-*O*-Triflyl-GalNAc-Derivate **I/41a** überführt, welche zu den Thiochitooligosacchariden **I/1a** reagieren. Für die Darstellung der *NH*-Arylamid-Aglycone **I/41b** kann auf die Ergebnisse von ROTTMANN *et al.*^[197] zurückgegriffen werden.

Der Schwerpunkt der Synthesen liegt in der Darstellung von höheren Homologen sowie deren *N*- und *S*-Glycoside. Daher sollte die Synthese des Blockbausteins **I/42d** aus **I/41c** möglich sein. Die Kupplung von **I/42d** mit **I/41a** liefert das Disaccharid **I/43**, welches an C-4' über eine maskierte Akzeptor-Funktionalität verfügt. Die Abspaltung der Schutzgruppe und Aktivierung als Triflat führt in der Reaktion mit **I/40a** zu **I/1a**.

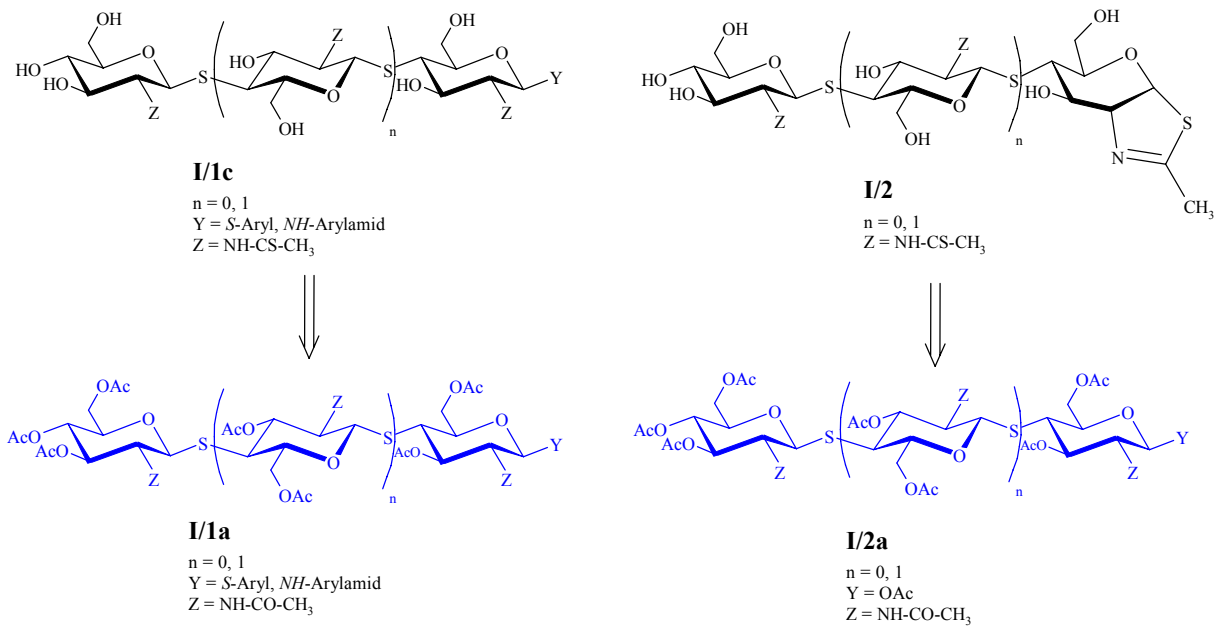
Die *per-O*-acetylierten Thiochitooligosaccharide **I/1b** mit anomerer *p*-Methoxyphenyl-Schutzgruppe können entweder direkt oder über das Glycosyl-Bromid / -Chlorid (vgl. ZHANG *et al.*^[149]) als Zwischenstufe in die korrespondierenden Thiochitooligosaccharide **I/1a** überführt werden (Schema 3-1).

3 Hauptteil



Schema 3-1: Retrosynthese von I/1a

Ein weiterer, viel versprechender Ansatz liegt in der Darstellung der Thioacetamide **I/1c** und Thiazoline **I/2**, die sich direkt aus den entsprechenden Thiochitooligomeren **I/1a** und **I/2a** durch Reaktion mit **LR** herstellen lassen sollten (Schema 3-2).



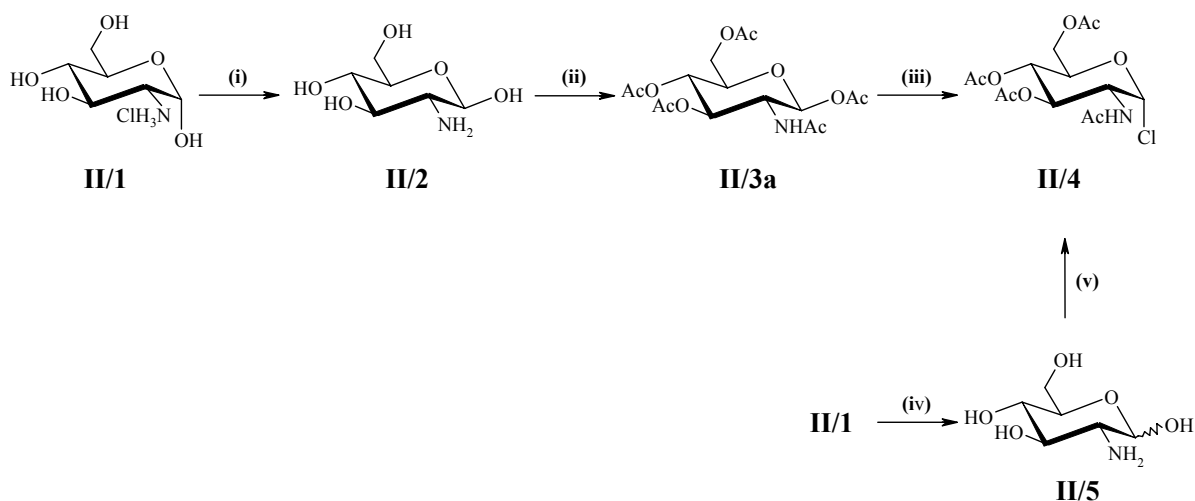
Schema 3-2: Retrosynthese der Thioacetamide **I/1c** und Thiazoline **I/2**

3.2 Darstellung von Glycosiden und Glycosylamiden der 2-Acetamido-hexopyranosen

Für die Darstellung von Thiochitooligosacchariden werden Akzeptoren mit unterschiedlichen Aglyconen aus *N*-Acetyl-glucosaminanaloga synthetisiert. Nach Einführung der anomeren Schutzgruppe bzw. Aglycone, anschließender De-*O*-acetylierung und selektiver 3,6-Di-*O*-benzoylierung erfolgt eine Konfigurationsumkehr an C-4. Aus den gewonnenen Galactopyranosiden werden im letzten Schritt die korrespondierenden 4-*O*-Triflate erzeugt. Für die Darstellung der Pseudo-Oligosaccharide werden neben den Akzeptoren auch die zur Blocksynthese geeigneten Thio-Donoren benötigt.

3.2.1 Darstellung von 2-Acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy- α -D-glucopyranosylchlorid

Für die Synthese der Oligosaccharide werden die Ausgangsverbindungen Pentaacetyl- β -D-glucosamin (**II/3a**) und α -D-Glucopyranosylchlorid (**II/4**) nach Literaturvorschrift hergestellt (Schema 3-3).^{[198]-[203]}



(i): Et_2NH , EtOH , $40^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$, 72 h, 89%; (ii): Py , Ac_2O , $0^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$, 72 h, 77%; (iii): AcCl , RT , 48 h, 97%;
 (iv): NaOMe , MeOH , $0^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$, 5 min, 92-96%; (v): AcCl , RT , 16 h, 67-79%

Schema 3-3: Synthese von 2-Acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy- α -D-glucopyranosylchlorid (**II/4**)^{[198]-[203]}

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **II/4** zeigt für das anomere Proton ein Dublett bei 6.19 ppm mit der für α -Glycoside^{[204], [205]} typischen, kleinen Kopplungskonstanten²⁴ von 3.7 Hz.

3.2.2 Synthese von *O*-Glycosiden aus Glycosyl-Acetaten und Glycosyl-Halogeniden

Die Einführung einer *O*-Glycosyl-Schutzgruppe am anomeren Kohlenstoff erfolgt häufig aus den korrespondierenden Glycosyl-Acetaten oder -Halogeniden. Die Abspaltung gelingt mit

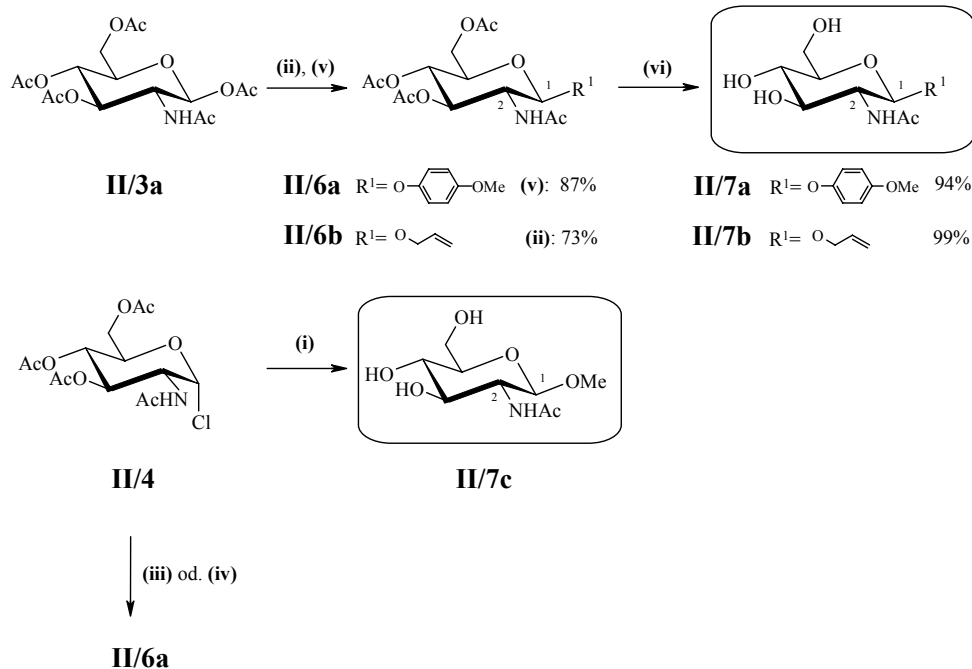
²⁴ Kopplung eines *axialen* mit einem *äquatorialen* Proton

den üblichen Techniken (sauer, basisch, oxidativ oder hydrogenolytisch).^{[206]-[209]} *O*-Glycoside werden daher in der Oligosaccharid-Synthese als Blockbausteine eingesetzt.

Am einfachsten lassen sich *N*-Acetyl-glucopyranosen in die Methylglycoside überführen (Schema 3-4). Das Chlorid **II/4** reagiert mit Natriummethanolat in Methanol zum β -Methylglycosid **II/7c**.^[139] Dabei werden gleichzeitig die *O*-Acetyl-Gruppen abgespalten. Mit einer Ausbeute von 76% ist diese Eintopfreaktion sehr einfach in der Durchführung.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Glycosyl-Acetate in Allylglycoside umzuwandeln (Schema 3-4). Hierzu wird Pentaacetylglucosamin (**II/3a**) mit Eisen(III)-chlorid und Allylalkohol in Dichlormethan umgesetzt. Diese von KISO und ANDERSON^[210] entwickelte Reaktion verläuft über ein Oxazolin als Zwischenstufe und liefert in der eigenen Arbeit das *O*-acetylierte β -Allylglycosid **II/6b** in 73% Ausbeute (KISO *et al.*^[210]: 82%).

Die De-*O*-acetylierung wird in der Literatur sehr oft mittels basenkatalysierter Umesterung in Methanol durchgeführt. Als Basen werden u. a. Natriummethanolat (ZEMPLÉN-Reaktion),^[211] Kaliumcyanid^[212] oder Ammoniak^[213] benutzt. Als Alternative zum Abspalten der *O*-Acetyl-Gruppen hat sich Lithiumhydroxid bewährt.^[199] Letzteres findet aufgrund der einfachen Durchführung für die fast quantitative Herstellung des entschützten Allyl- β -D-glucopyranosids **II/7b** Anwendung.



(i): CH₂Cl₂, MeOH, NaOMe, 2 h, 76%; (ii): Allylalkohol, FeCl₃, Molsieb 4 Å, CH₂Cl₂, 24 h, 73%;
 (iii): *p*-Methoxyphenol, TBAB, CH₂Cl₂, 1M NaOH, RT, 30 min, 39%; (iv): *p*-Methoxyphenol, Na₂CO₃, CH₃CN,
 15-Krone-5, RT, 10 h, 54%; (v): *p*-Methoxyphenol, BF₃ · Et₂O, CH₂Cl₂, RT, 72 h, 87%; (vi): LiOH, MeOH, RT, 4-8 h

Schema 3-4: Synthese von 2-Acetamido-2-desoxy- β -D-glucopyranosidanaloga^{[139], [210], [214], [215]}

Eine andere Schutzgruppe für das anomere Zentrum ist die *p*-Methoxyphenyl-Gruppe (Schema 3-4). Ihre Eigenschaften sind bereits im Kapitel 2.1.1 beschrieben. Eine Möglichkeit **II/6a** herzustellen, beschrieben ROY *et al.*^[214] Das Chlorid **II/4** wurde unter Phasentransferkatalyse, d.h. in Gegenwart von Tetrabutylammoniumbromid (TBAB) und *p*-Methoxyphenol in einem Lösungsmittelgemisch von Dichlormethan und 1M Natronlauge umgesetzt (Schema 3-4). In der eigenen Arbeit liefert diese Methode nur eine unbefriedigende Ausbeute von 39%, da bei der Aufarbeitung mit Kalilauge eine teilweise Verseifung der *O*-Acetate zu beobachten ist. ROY *et al.*^[214] erhielten immerhin 85% an **II/6a**.

KUR'YANO *et al.*^[215] stellten das *p*-Methoxyphenylglycosid **II/6a**, ausgehend vom Chlorid **II/4** mit Natriumcarbonat als Base in Anwesenheit von 15-Krone-5 und *p*-Methoxyphenol in Acetonitril dar (Schema 3-4). Die Anwendung dieser Reaktion ermöglicht eine Ausbeute von 54%, die Autoren^[215] erhielten dagegen nur 43%.

Eine weitere Möglichkeit besteht in der Reaktion von Pentaacetyl- β -D-glucosamin (**II/3a**) mit *p*-Methoxyphenol in Gegenwart von Bortrifluoridetherat zum *O*-Glycosid **II/6a** in einer Ausbeute von 87%. Auch bei dieser Reaktion tritt ein Oxazolin als Zwischenstufe auf. Die Struktur von **II/6a** konnte mittels Kristallstrukturanalyse belegt werden (Abb. 3-1).^[216]

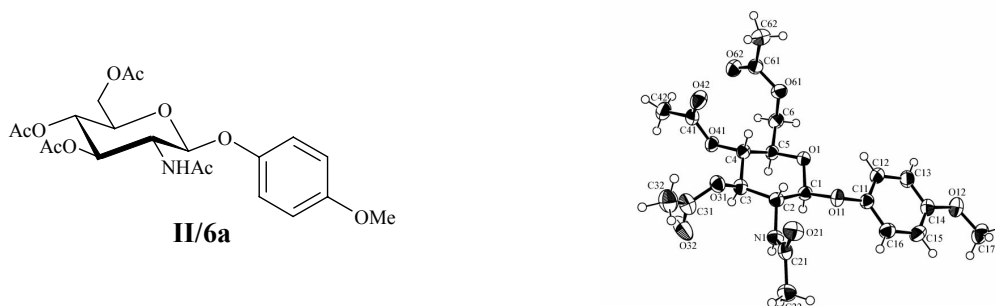


Abb. 3-1: Kristallstruktur von **II/6a**^[216]

Die De-*O*-acetylierung von **II/6a** gelingt effizient mit Lithiumhydroxid in Methanol (Schema 3-4) statt.

Die NMR-Daten der *O*-Glycoside (Tabelle 3-1) weisen mit einer Kopplungskonstante von 8.3 Hz auf die β -Konfiguration hin.^{[204], [205]} Die Aglycon-Signale werden mit den erwarteten chemischen Verschiebungen und Kopplungsmustern in den charakteristischen Bereichen wiedergefunden. IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie ergänzen die analytische Auswertung und stimmen mit den angegebenen Literaturdaten gut überein.

Tabelle 3-1: NMR-Daten der *O*-Glycoside

Name	¹ H-NMR (300 MHz): <i>H-1</i>		NMR-Lösungsmittel
	δ in ppm	³ J _{1,2} in Hz	
II/7c	4.31 ^d	8.3	MeOH-d ₄
II/6a	5.14 ^d	8.3	CDCl ₃
II/6b	4.72 ^d	8.3	CDCl ₃
II/7b	4.45 ^d	8.3	MeOH-d ₄

^d: Dublett

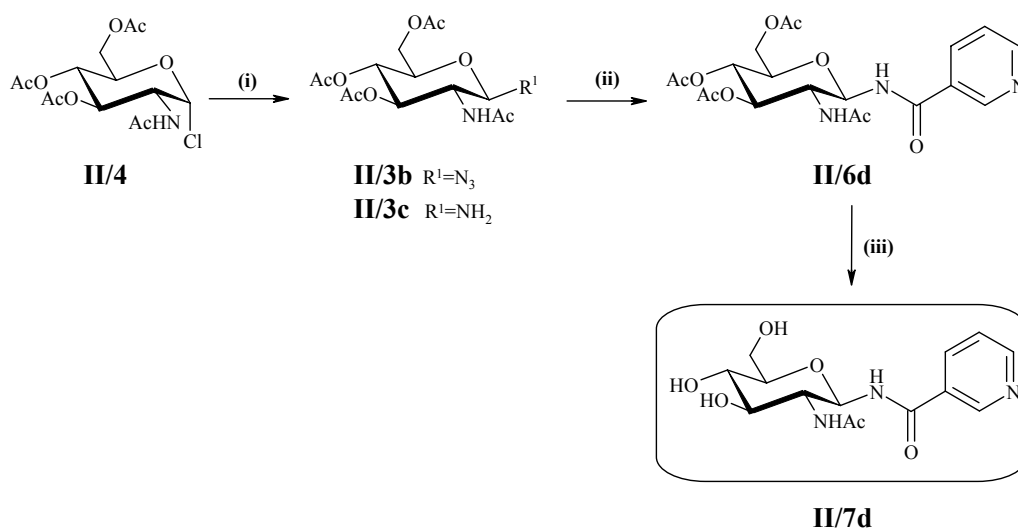
3.2.3 Synthese von Glycosylamiden aus Glycosyl-Halogeniden

Glycosylamine erweisen sich als effektive Auxiliare in der stereoselektiven Synthese (STRECKER-Synthese, UGI-Reaktion).^{[217], [218]} Sie werden für die Herstellung von Glycopeptiden verwendet.^[219] Die erhaltenen *N*-Glycosylamide sind sowohl unter basischen und sauren Bedingungen, als auch gegen Oxidation und Hydrierung stabil. Daher eignen sie sich nur bedingt als Schutzgruppe für den anomeren Kohlenstoff,^[220] sind aber bei Untersuchungen von Enzyminhibitoren von Interesse.^[197]

Bei der Synthese der Glycosylamide kann auf die Arbeiten von ROTTMANN *et al.*^[197] zurückgegriffen werden. Das Glucopyranosylchlorid **II/4** (Schema 3-5) reagiert mit Natriumazid in Chloroform / Wasser in Gegenwart von Aliquat[®] 336 als Phasentransferkatalysator zum β-konfigurierten Azid **II/3b**.^[221] Es wird durch Hydrogenolyse über Palladium auf Aktivkohle oder Platinoxidhydrat in Ausbeuten von 72 bzw. 84% zum Amin **II/3c** reduziert.^{[222], [223]} Zur Knüpfung der *N*-glycosidischen Bindung wird das Amin **II/3c** mit Nicotinsäure in Gegenwart von EEDQ²⁵ ^[224] zum Glycosylamid **II/6d** umgesetzt.^[197] Dabei kann in der eigenen Arbeit die Ausbeute auf 76% gesteigert werden, während ROTTMANN *et al.*^[197] nur 64% erhielten. Die anschließende Abspaltung der *O*-Acetyl-Gruppen verläuft mit Lithiumhydroxid (vgl. Kapitel 3.2.2).

Sowohl die NMR- als auch die IR-Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Werten gut überein. Die Ermittlung der exakten Masse mittels HR-ESI-MS der Nicotinamide **II/6d** und **II/7d** ergänzt die analytische Auswertung.

²⁵ Ethyl-2-ethoxy-1,2-dihydrochinolincarboxylat



(i): (a) NaN₃, Aliquat® 336, CHCl₃, H₂O, RT, 24 h, 90%; (b) PtO₂ · H₂O, H₂, EtOH, RT, 4 h, 84% **oder** Pd-C, H₂, 95%iges EtOH, RT, 4 h, 72%; (ii): Nicotinsäure, EEDQ, CH₂Cl₂, RT, 170 h, 76%; (iii): LiOH, MeOH, RT, 4 h, 96%

Schema 3-5: Synthese von 2-Acetamido-2-desoxy-β-D-glucopyranosylamid ^[197] (vgl. ^{[221]-[223]})

3.2.4 Darstellung der Galactopyranosyltriflate als Akzeptoren

Die selektive 3,6-Di-*O*-benzoylierung der Zucker II/7a bzw. II/7c-f (Schema 3-6) erfolgt mit 2.2 Äquivalenten Benzoylchlorid in Pyridin bei –60°C. Dabei entstehen als Hauptprodukte die Dibenzoate II/8a und II/8c-f. Die Nebenprodukte, d.h. die monobenzoylierten bzw. tribenzoylierten Glucopyranosen können durch Umkristallisation bzw. Säulenchromatographie abgetrennt werden. Diese werden durch Behandlung mit einer 0.1M Natriummethanolat-Lösung wieder in die Edukte II/7a bzw. II/7c-f zurückgeführt. Vom tribenzoylierten *p*-Methoxyphenylglycosid II/8g konnte eine Kristallstruktur erhalten werden (Abb. 3-2).

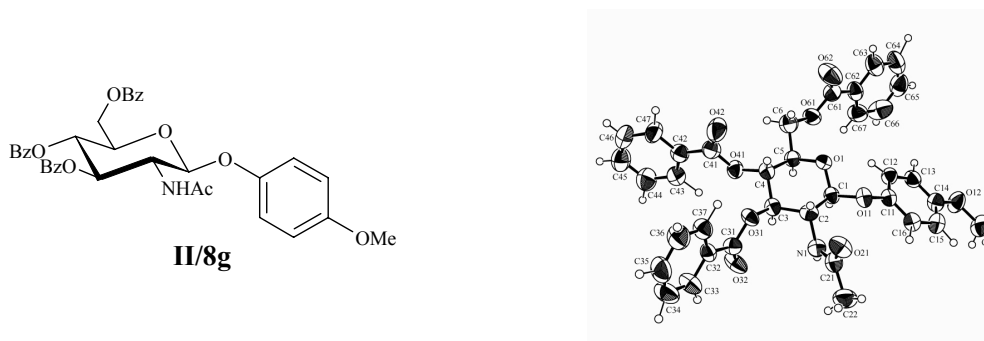
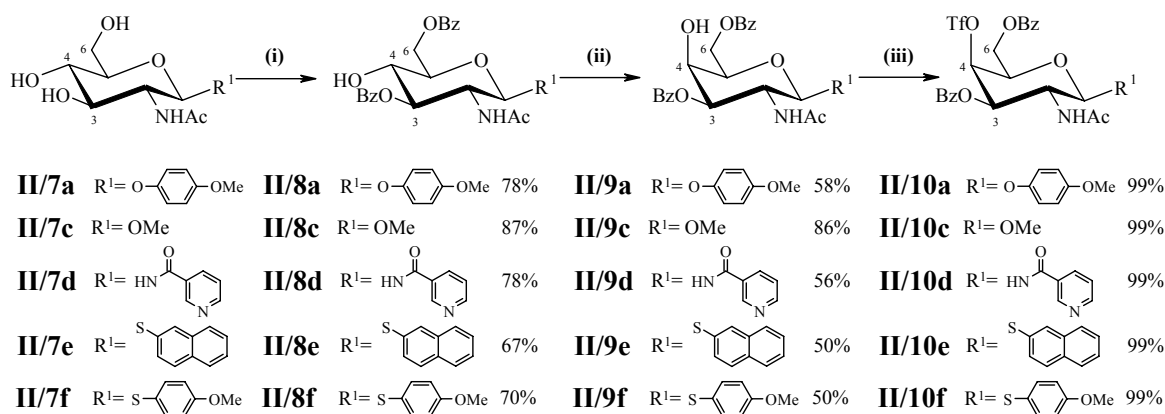


Abb. 3-2: Kristallstruktur von II/8g

Die Glucopyranoside II/8a bzw. II/8c-f werden im nächsten Schritt mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid in Dichlormethan / Pyridin an C-4 verestert. Die korrespondierenden *gluco*-Triflate reagieren anschließend mit Natriumnitrit in *N,N*-Dimethylformamid in einer S_N2-Reaktion. Die intermediär gebildeten Nitrite werden *in situ* zu

den *galacto* konfigurierten Zuckern **II/9a** bzw. **II/9c-f** in Ausbeuten von 50 bis 86% hydrolysiert²⁶.



(i): BzCl, Py, -60°C → RT, 16 h; (ii): (a) Tf₂O, Py, CH₂Cl₂, -15°C, 1 h; (b) NaNO₂, DMF, RT, 16 h;
 (iii): Tf₂O, Py, CH₂Cl₂, 0°C, 2 h

Schema 3-6: Synthese der β-D-Galactopyranosyltriflate als Akzeptoren (Synthese von **II/7e-f** ist im Kapitel 3.2.7 dargestellt)

Die Strukturen **II/8a** bzw. **II/8c-f** und **II/9a** bzw. **II/9c-f** werden durch ¹H-NMR-Spektroskopie belegt. Wie zu erwarten, bewirken die *O*-Benzoyl-Schutzgruppen eine charakteristische Tieffeldverschiebung der Protonen H-3 und H-6 im ¹H-NMR (vgl. [225]). Die *vic.* Kopplungskonstante ³J_{4,3} beträgt im Unterschied zu den Glucopyranosiden (8 und 12 Hz, vgl. [204], [205]) bei den Galactopyranosen ca. 3 Hz (vgl. [204], [205]).

Die nahezu quantitativ erhaltenen Galactopyranosyltriflate **II/10a** bzw. **II/10c-f** (Schema 3-6), werden als Rohprodukte mit den Thio-Donoren **II/3e** bzw. **II/3f** (vgl. Kapitel 3.2.5) für die Synthese der Thiochitooligosaccharide (Kapitel 3.3) eingesetzt.

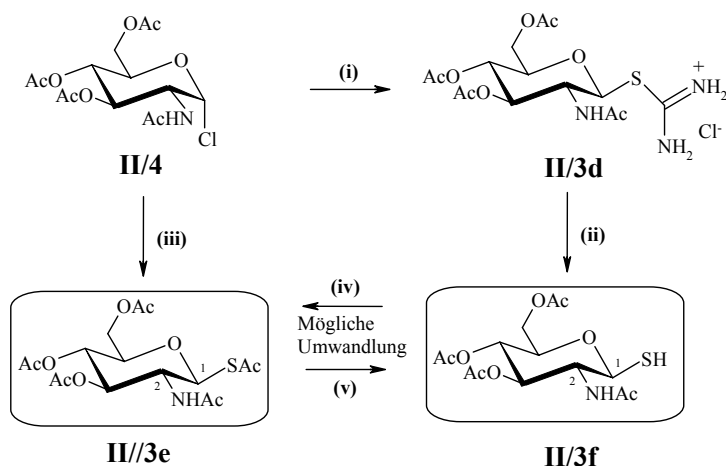
3.2.5 Synthese von Thioglycosiden aus Glycosyl-Halogeniden als Donoren

Für die Darstellung der Thiochitooligosaccharide (Kapitel 3.3) werden die Thio-Donoren **II/3e** und **II/3f** benötigt. Ihre Synthese gelingt ausgehend vom Glucopyranosylchlorid **II/4** (Schema 3-7).^[203] Hierzu kann das Chlorid **II/4** mit Kaliumthioacetat in Aceton zum Glycosyl-Thioacetat **II/3e** umgesetzt werden.^[138] Die Ausbeute von 57% ist jedoch unbefriedigend. Eine andere Möglichkeit besteht darin, dass das Chlorid **II/4** mit Thioharnstoff im ersten Schritt zum Pseudothiuroniumchlorid **II/3d** reagiert und in Gegenwart von Natriumsulfit in einer Gesamtausbeute von 69% zum Thiol **II/3f** hydrolysiert.^{[138], [139]}

Die Thioverbindungen **II/3f** und **II/3e** sind alternativ ineinander umwandelbar (Schema 3-7). Die Reaktion von ENDO *et al.* (vgl. [226]) basiert auf einer Transacylierung mit Cysteamin,

²⁶ Die Verwendung von Pentaacetylgalactosamin als Edukt ist zu teuer!

wodurch der Thioester **II/3e** in das Thiol **II/3f** überführt wird.^[203] Andererseits ist auch eine Acetylierung der freien Thiolgruppe möglich.^[139]



- (i): Thioharnstoff, Aceton, 80°C, 3 h, 89%; (ii): Na₂SO₃, H₂O, Aceton, RT, 3 h, 78%;
 (iii): Kaliumthioacetat, Aceton, RT, 24 h, 57%; (iv): Py, Ac₂O, 0°C → RT, 3 h, 93%;
 (v): Cysteamin, CH₃CN, RT, 1 h, 93%

Schema 3-7: Synthese von Analoga der 2-Acetamido-2-desoxy-1-thio-β-D-glucopyranose^[139] (vgl. ^[138], ^[226])

Die β-Konfiguration der Thioglycoside wird mit Hilfe der NMR-Spektroskopie bewiesen. Die *vic.* Kopplungskonstante der *axial*-ständigen Protonen H-1 und H-2 liegt zwischen 8 und 12 Hz (vgl. ^[205]). Die experimentell ermittelten Kopplungskonstanten sind in Tabelle 3-2 zusammengestellt. Das anomere Proton des Glucosyl-Thioacetats **II/3e** ist im Vergleich zum Thiol **II/3f** tieffeldverschoben (vgl. ^[225]). In den ¹³C-NMR-Spektren der Thioglycoside **II/3e** und **II/3f** zeigen die anomeren Kohlenstoffe im Vergleich zum Glucopyranosylchlorid **II/4** eine charakteristische Hochfeldverschiebung von ca. 10 ppm (vgl. ^[227]) (Tabelle 3-2).

Tabelle 3-2: NMR-Daten der 2-Acetamido-2-desoxy-1-thio-β-D-glucopyranoside

Name	¹ H-NMR (300 MHz, CDCl ₃): H-1		¹³ C-NMR (75 MHz, CDCl ₃): C-1
	δ in ppm	³ J _{1,2} in Hz	
II/4	6.19 ^d	3.7	93.6
II/3f	4.58 ^d	9.6	80.3
II/3e	5.18–5.06 ^m	–	81.6

^d: Dublett, ^m: Multiplett

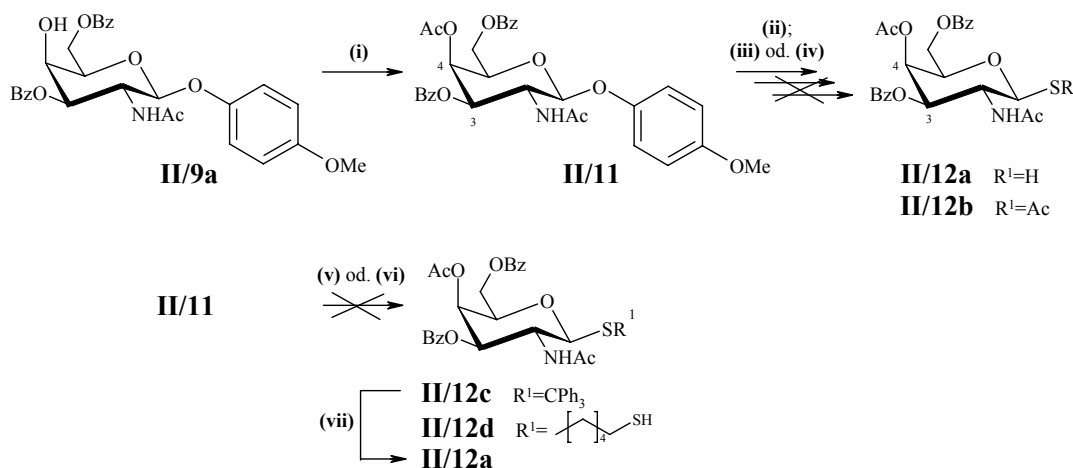
3.2.6 Versuche zur Darstellung von Galactosyl-thioglycosiden als potentielle Donoren

Wie in Schema 3-1 (Kapitel 3.1) erläutert, besteht eine Alternative zum Aufbau von Thiochitooligosacchariden in der Verwendung der Galactosylpyranoside **II/12a-b** als Donoren, wobei diese an C-4 eine maskierte Akzeptor-Funktionalität enthalten.

Um mögliche Thio-Donoren zu synthetisieren, wird das *p*-Methoxyphenylglycosid **II/9a** mit Acetanhydrid in Pyridin acetyliert (Schema 3-8). Im ¹H-NMR-Spektrum von **II/11** erscheint

das Proton H-4 zusammen mit H-3 als tieffeldverschobenes Multiplett im Bereich von 5.70 bis 5.64 ppm.

Das Galactopyranosid **II/11** lässt sich nach den Reaktionsbedingungen von ZHANG *et al.* [141] in das korrespondierende Chlorid umwandeln. Versuche zur Abtrennung des *p*-Methoxyphenols durch Umkristallisation verlaufen nicht erfolgreich. Weder das Thiol **II/12a**, noch der Thioester **II/12b** können in reiner Form isoliert werden, da die Folgereaktion in Gegenwart von *p*-Methoxyphenol nicht durchführbar ist.



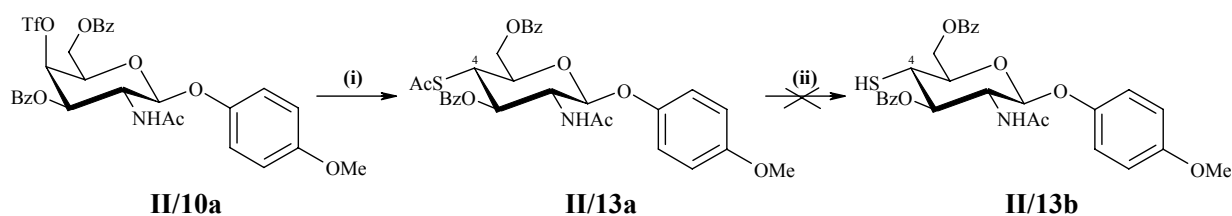
(i): Py, Ac₂O, 0°C → RT, 24 h, 96%; (ii): CHCl₃, AcCl, BF₃ · Et₂O, [ZnI₂], 60°C, 16 h; (iii): (a) Thioharnstoff, Aceton, 80°C, 3 h; (b) Na₂SO₃, H₂O, Aceton, RT, 3 h; (iv): Kaliumthioacetat, Aceton, RT, 24 h; (v): Ph₃C-SH, BF₃ · Et₂O, Molsieb 4 Å, CHCl₃, 60°C, 24 h; (vi): 1,6-Hexandithiol, BF₃ · Et₂O, Molsieb 4 Å, CHCl₃, 60°C, 24 h; (vii): Et₃SiH, 50% TFA/CH₂Cl₂, RT, 1 h

Schema 3-8: Darstellung von **II/11** und **II/12a-d**

Es scheitern auch die Syntheseveruche von **II/12c** bzw. **II/12d**, eine an C-1 maskierte Donor-Funktionalität durch Triphenylmethylmercaptan²⁷ bzw. einen Spacer unter den Reaktionsbedingungen von ZHANG *et al.* [141] einzuführen.

Eine andere Möglichkeit zur Herstellung von Thiochitooligosacchariden (Kapitel 2.2, Schema 2-4, Methode 2) stellt die Synthese des Glycosids **II/13a** aus dem korrespondierenden Galactopyranosyltriflat **II/10a** dar (Schema 3-9). Die *gluco*-Konfiguration von **II/13a** folgt aus der *vic.* Kopplungskonstanten $^3J_{4,5} = ^3J_{4,3}$ von 10.6 Hz. Das ¹³C-NMR Spektrum zeigt die typische Hochfeldverschiebung (vgl. [227]) von C-4 bei 44.7 ppm. Experimente zur Umacylierung des Thioesters **II/13a** zum Thiol **II/13b** mit Cysteamin (vgl. [226]) verlaufen nicht erfolgreich.

²⁷ Schutzgruppe für Thiole

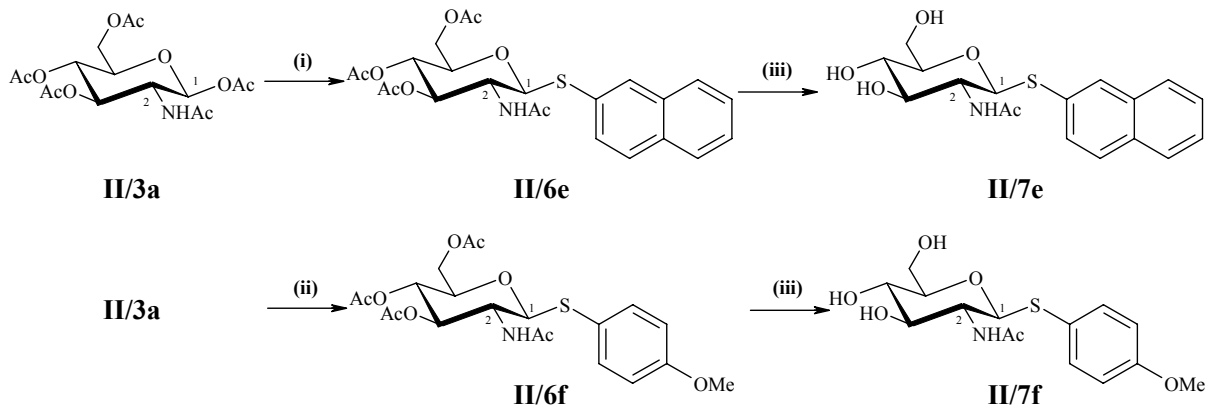


(i): KSAc, DMF, 0°C, 30 min, 60%; (ii): Cysteamin, CH₃CN, RT

Schema 3-9: Darstellung von **II/13a-b**

3.2.7 Synthese von Arylthioglycosiden aus Glycosyl-Acetaten

Eine Möglichkeit 1-Arylthioglycoside herzustellen, besteht in der Glycosylierung von Thiolen mit *N*-Acetylglucosamin **II/3a** in Gegenwart von Lewisäuren, z. B. mit Zinn(IV)-chlorid oder Zinkchlorid (vgl. ^[134], Schema 3-10). So werden mit 2-Naphthalinthiol und *p*-Methoxythiophenol ausschließlich die β-Thioglycoside **II/6e** und **II/6f** in Ausbeuten von 57% bzw. 85% erhalten.



(i): 2-Naphthalinthiol, SnCl₄, CH₂Cl₂, 60°C, 24 h, 57%; (ii): *p*-Methoxythiophenol, ZnCl₂, CHCl₃, 80°C, 24 h, 85%;
 (iii): LiOH, MeOH, RT, 3 h, 100%

Schema 3-10: Darstellung von 2-Naphthyl- und *p*-Methoxyphenyl-2-acetamido-2-desoxy-1-thio-β-D-glycopyranosid [**II/7e** (vgl. ^[134]) und **II/7f**]

Erwartungsgemäß zeigen die Protonen am anomeren Zentrum der Thioglycoside **II/6e** und **II/6f** im Vergleich zum Pentaacetylglucosamin (**II/3a**) ^[199] im ¹H-NMR-Spektrum ein um ca. 0.8 ppm hochfeld-verschobenes Dublett mit ³J_{1,2} = 10.4 Hz (Tabelle 3-3, vgl. ^[205]).

Tabelle 3-3: NMR-Daten der Arylthioglycoside **II/6e** und **II/6f**

Name	¹ H-NMR (300 MHz, CDCl ₃): <i>H-1</i>		¹³ C-NMR (75 MHz, CDCl ₃): <i>C-1</i>
	δ in ppm	³ J _{1,2} in Hz	δ in ppm
II/3a ^[199]	5.72 ^d	8.5	92.5
II/6e	4.95 ^d	10.4	86.6
II/6f	4.68 ^d	10.4	86.7

^d: Dublett

Die Kristallstruktur vom *p*-Methoxyphenylthioglycosid **II/6f** (Abb. 3-3) vervollständigt die analytische Auswertung.

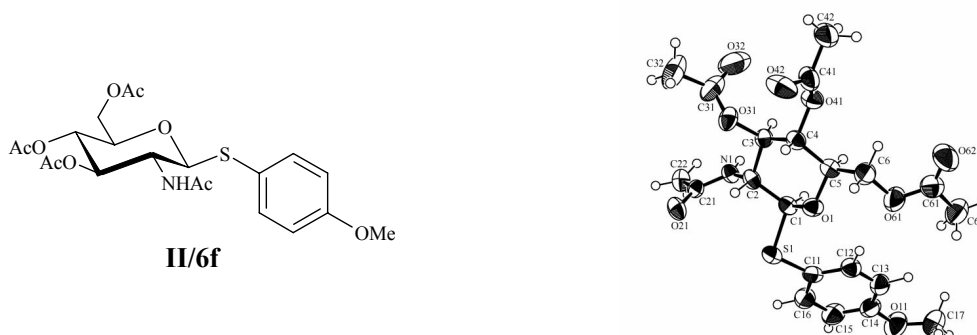


Abb. 3-3: Kristallstruktur von **II/6f**

Die Abspaltung der *O*-Acetyl-Gruppen zum entschützten Naphthylthioglycosid **II/7e** und *p*-Methoxyphenylthioglycosid **II/7f** erfolgt quantitativ mit Lithiumhydroxid in Methanol (Schema 3-10).

3.2.8 Darstellung von Arylthio-2-acetamido- β -D-galactopyranosiden aus den korrespondierenden *p*-Methoxyphenylglycosiden

Aus der Literatur sind nur die drei Arylthio-2-acetamido- β -D-galactopyranoside **I/44a-c** bekannt (Abb. 3-4).^{[129], [228]}

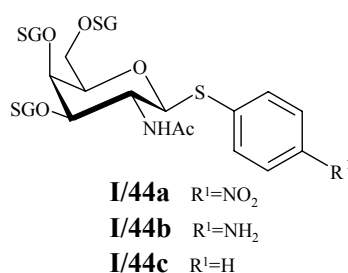
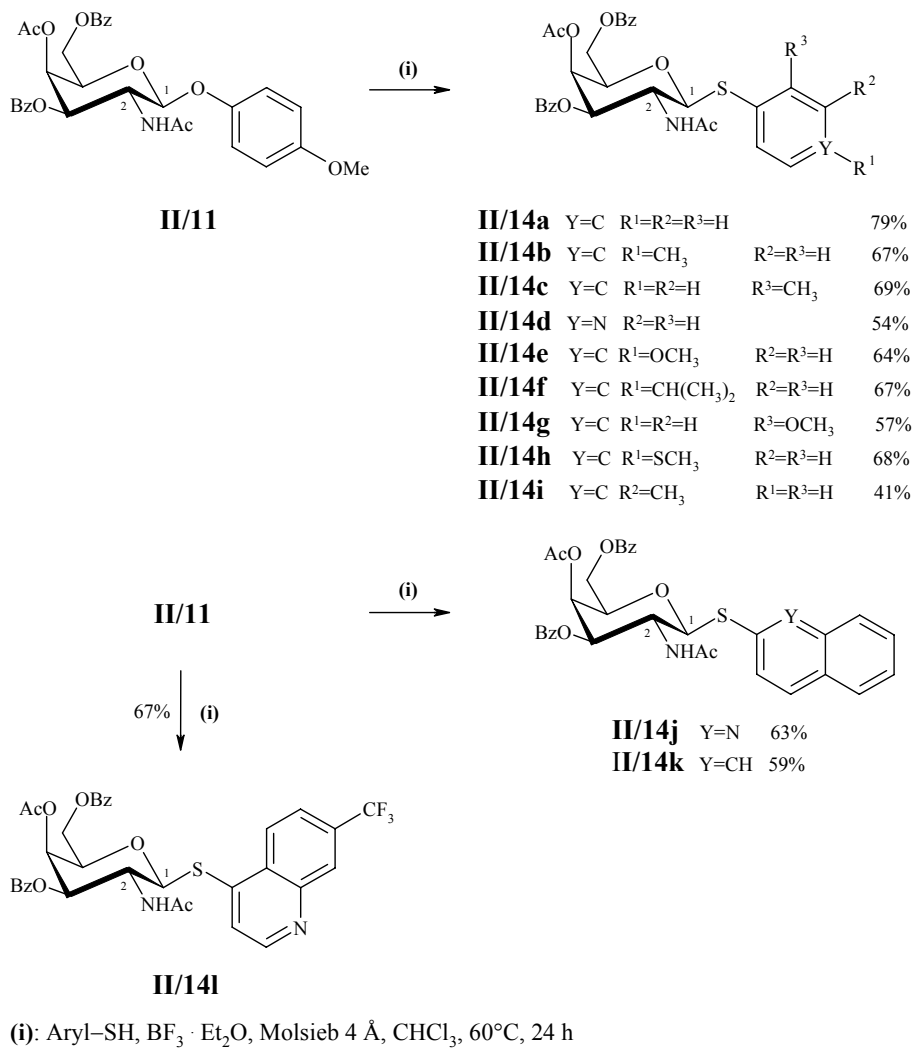


Abb. 3-4: Literaturbekannte Arylthio-2-acetamido- β -D-galactopyranoside^{[129], [228]}

In der eigenen Arbeit lässt sich die von ZHANG *et al.*^[141] entwickelte Reaktion (vgl. Kapitel 2.1.1) auch auf 2-Acetamido-hexopyranosen übertragen (Schema 3-11). Hierzu wird das acylgeschützte *p*-Methoxyphenylglycosid **II/11** mit substituierten Phenyl-, Naphthyl-, Pyridinyl- und Chinolinythiolen in Gegenwart von Bortrifluoridetherat in Chloroform bei 60°C umgesetzt. Es werden ausschließlich die β -Thioglycoside in Ausbeuten von 41 bis 79% erhalten.



Schema 3-11: Umwandlung von *O*-*p*-Methoxyphenylglycosiden in 2-Acetamido-β-D-thiogalactopyranoside

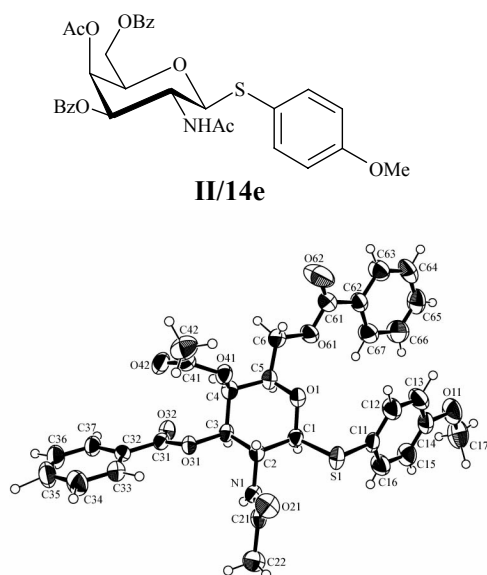
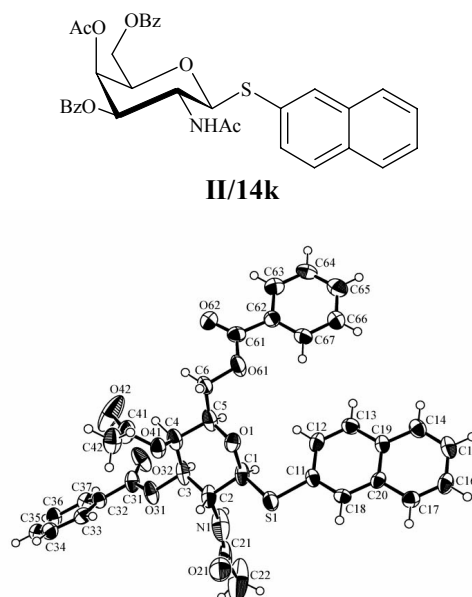
Die β-Konfiguration der Arylthioglycoside (Tabelle 3-4) folgt aus den Kopplungskonstanten $^3J_{1,2}$ von ca. 10.5 Hz (vgl. [205]). In den ¹³C-NMR-Spektren ist C-1 im Vergleich mit **II/11** um ca. 10 bis 20 ppm hochfeldverschoben (vgl. [227]). Die Produkte können durch Umkristallisation gereinigt werden, selten ist eine säulenchromatographische Reinigung notwendig.

Tabelle 3-4: NMR-Daten der geschützten *S*-Aryl- β -D-galactopyranoside (**II/14a-l**)

Name	$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): <i>H-I</i>		$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): <i>C-I</i>
	δ in ppm	$^3J_{1,2}$ in Hz	δ in ppm
II/11	5.24 ^d	8.4	100.6
II/14a	5.03 ^d	10.4	87.7
II/14b	4.95 ^d	10.5	88.0
II/14c	4.98 ^d	10.5	87.7
II/14d	5.27 ^d	10.4	84.9
II/14e	4.88 ^d	10.4	88.3
II/14f	4.95 ^d	10.5	88.1
II/14g	5.05 ^d	10.5	85.3
II/14h	4.94 ^d	10.4	87.8
II/14i	5.04 ^d	10.4	87.7
II/14j	6.16 ^d	10.7	82.7
II/14k	5.16 ^d	10.5	87.5
II/14l	5.35 ^d	10.4	85.1

^d: Dublett

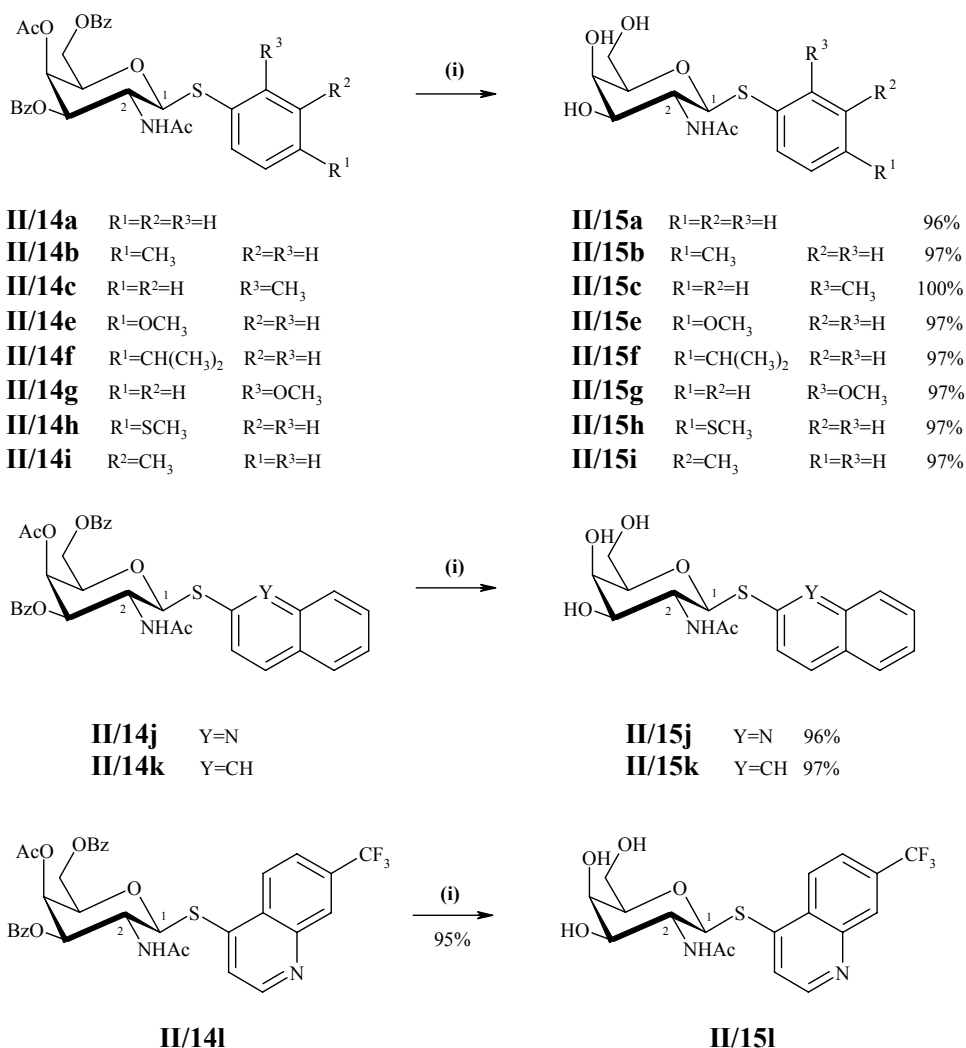
Die Kristallstrukturen der *S*-Aryl- β -D-galactopyranoside **II/14e** und **II/14k** (Abb. 3-5 und Abb. 3-6) ergänzen die analytische Auswertung.

Abb. 3-5: Kristallstruktur von **II/14e**Abb. 3-6: Kristallstruktur von **II/14k**

Die β -D-Galactopyranosen **II/14a-l** (Schema 3-12) lassen sich mit der ZEMPLÉN-Reaktion,^[211] d. h. mit Natriummethanolat in Methanol, in Ausbeuten von 95 bis 100% entschützen.

Aufgrund der begrenzten Löslichkeit der Thioglycoside **II/15a-l** in Methanol müssen für die NMR Spektroskopie Lösungsmittelgemische (DMSO-d_6 ; MeOH-d_4 ; D_2O) verwendet werden. Die Protonen am anomeren Zentrum erscheinen > 4.47 ppm. Die *vic.* Kopplungskonstanten $^3J_{1,2}$ betragen ca. 10.5 Hz, das die β -Konfiguration beweist. Die übrigen Zuckerprotonen überlappen im Bereich von 4.20 bis 3.30 ppm. Die Aglycone zeigen jeweils die erwarteten Signale und Kopplungsmuster im Aromatenbereich.

Im HR-ESI-MS wird jeweils der Molekül-Ionenpeak $[M + H]^+$ sowie das durch Fragmentierung entstandene B-Ion²⁸ ($\hat{=}$ Glycon, $m/z = 204$) beobachtet. Die exakten Massen von **II/15a-l** stimmen mit den berechneten Werten gut überein. Im IR-Spektrum wird die Valenzschwingung der Carbonyl-Gruppe im Bereich von 1656 bis 1634 cm^{-1} beobachtet.^[230]



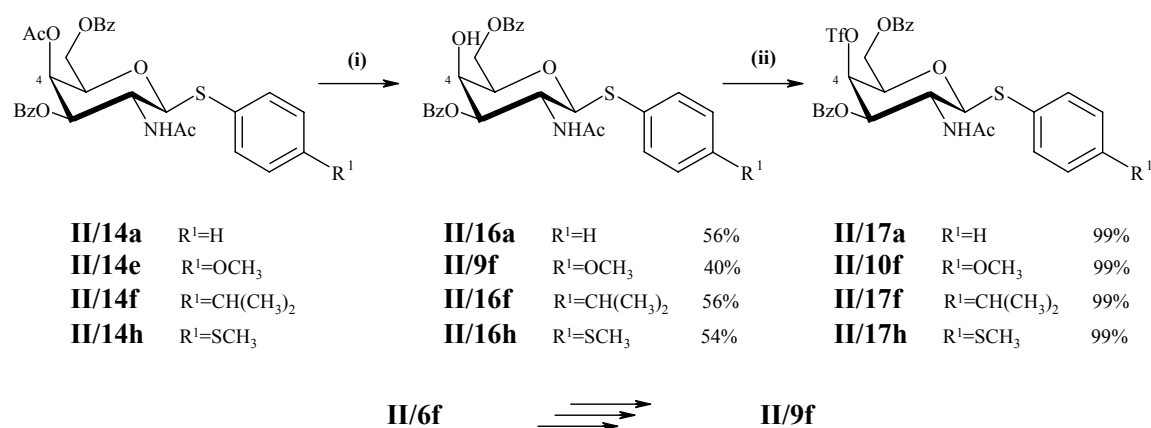
Schema 3-12: Darstellung der entschützten Arylthio-2-acetamido- β -D-galactopyranoside

3.2.9 Darstellung von Arylthio-2-acetamido- β -D-galactopyranosyltriflaten als Akzeptoren
Zur Herstellung der Akzeptoren für die Blocksynthese von Thiochitooligosacchariden (vgl. Kapitel 2.2) können die *galacto*-konfigurierten Arylthioglycoside (vgl. Kapitel 3.2.4, Schema 3-6) direkt eingesetzt werden. Bei Verwendung der 4-*O*-Acetate (vgl. Kapitel 3.2.8) muss zunächst die Acetyl-Gruppe entfernt und anschließend die *sekundäre* Hydroxyl-Gruppe in Form der Triflate aktiviert werden.

²⁸ vgl. Anhang 8.4

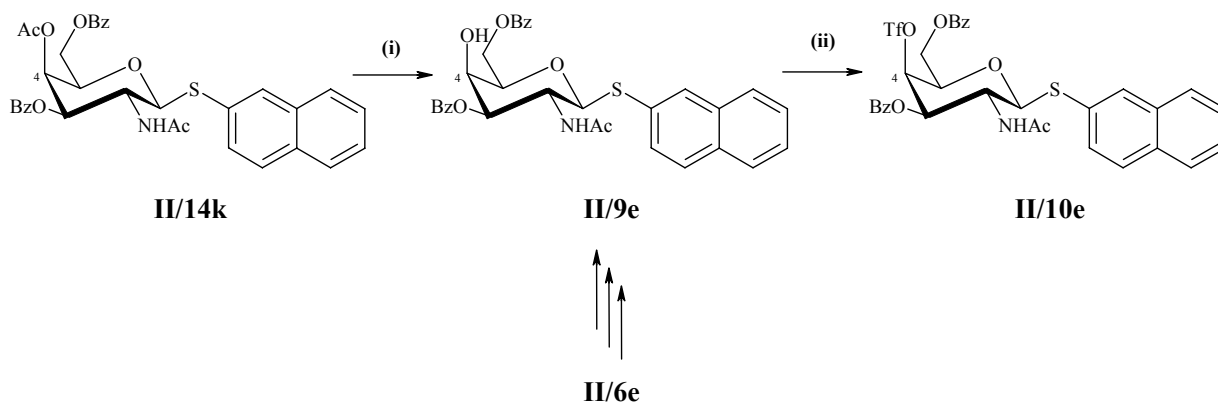
Die selektive Abspaltung der *O*-Acetyl-Gruppen in Anwesenheit von *O*-Benzoyl-Gruppen gelingt weder mit DBU in Methanol^[231] oder Dichlormethan,^[232] noch mit Dibutylzinnoxid in Methanol.^[233] Erfolgreich wird die Reaktion von BYRAMOVA *et al.*,^[234] d.h. Verwendung einer katalytischen Menge an Acetylchlorid in Methanol angewendet. Wie im Schema 3-13 dargestellt ist, liefert diese aus **II/14a**, **II/14f** und **II/14h** die *S*-Aryl-Glycoside **II/16a**, **II/16f** und **II/16h** in Ausbeuten von 54 bis 56%.

Im Falle der Galactosyl-thioglycoside **II/9e** und **II/9f** (Schema 3-13 und Schema 3-14) betragen die Ausbeuten lediglich 40%, was sowohl auf die relativ geringe Reaktivität als auch auf die schlechte Löslichkeit der Ausgangsverbindungen **II/14e** und **II/14k** in Methanol / Chloroform zurückzuführen sein könnte. Als Alternative bietet sich die Synthese von **II/9e** und **II/9f** über den in Schema 3-6 und Schema 3-10 gezeigten Reaktionsweg (vgl. Kapitel 3.2.4 und 3.2.7) ausgehend von **II/6e** und **II/6f** an.



(i): AcCl, MeOH, CHCl₃, 0°C → RT, 24-48 h; (ii): Tf₂O, Py, CH₂Cl₂, 0°C, 2 h

Schema 3-13: Synthese der β -D-Galactopyranosyltriflate **II/17a**, **II/10f**, **II/17f** und **II/17h**



(i): AcCl, MeOH, CHCl₃, 0°C → RT, 72 h, 40%; (ii): Tf₂O, Py, CH₂Cl₂, 0°C, 2 h, 99%

Schema 3-14: Synthese des β -D-Galactopyranosyltriflats **II/10e**

3 Hauptteil

Die selektive De-*O*-acetylierung der Thioglycoside ist mit ¹H-NMR-Daten belegt. Das Proton H-4 erscheint im Vergleich zu den 4-*O*-Acetyl-Galactosiden (Tabelle 3-5) als hochfeldverschobenes Dublett oder Multipllett, das bei Verwendung von DMSO-d₆ als Lösungsmittel mit den Signalen von H-5 (bei **II/16f** H-5 und H-2) überlappt. Die Protonen H-3 und H-6 sind weiterhin tieffeldverschoben.

Tabelle 3-5: NMR-Daten der Arylthio-2-acetamido-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy-β-D-galactopyranoside

Name	¹ H-NMR (300 MHz): <i>H</i> -4		NMR-Lösungsmittel
	δ in ppm	³ <i>J</i> _{4,3} in Hz	
II/14a	5.67 ^d	2.9	CDCl ₃
II/16a	4.20 ^d	2.7	CDCl ₃ / 1% MeOH-d ₄
II/14e	5.64 ^d	3.0	CDCl ₃
II/9f	4.17 ^{s,br.}	–	DMSO-d ₆
II/14f	5.66 ^d	2.7	CDCl ₃
II/16f	4.60–4.37 ^m	–	DMSO-d ₆
II/14h	5.65 ^d	2.8	CDCl ₃
II/16h	4.20 ^m	–	DMSO-d ₆
II/14k	5.68 ^d	3.0	CDCl ₃
II/9e	4.26–4.20 ^m	–	DMSO-d ₆

^d: Dublett, ^{s,br.}: verbreitertes Singulett, ^m: Multipllett

Anschließend können die Galactopyranosen **II/16a**, **II/16f**, **II/16h** und **II/9e-f** mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid in Pyridin (Schema 3-13 und Schema 3-14) quantitativ zu den Akzeptoren **II/17a**, **II/17f**, **II/17h** und **II/10e-f** umgesetzt werden. Auf eine Reinigung der *galacto*-Triflate wird verzichtet. Sie werden direkt für die Oligosaccharid-Synthese eingesetzt (vgl. Kapitel 3.3).

vom DMF solvatisiert sind. Die Anionen sind sehr reaktiv, da sie nicht mit den Kationen assoziiert sind (geringe Solvation).^{[235], [236]}

Der Einsatz von Kronenethern^{[237], [238]}, z. B. 15-Krone-5 oder Kryptofix® 21²⁹ steigert die Nucleophilie der Anionen durch effiziente Komplexbildung der Kationen.

Wird THF und 15-Krone-5 verwendet, kann das Thiol **II/3f** durch Deprotonierung mit Natriumhydrid in „nackte“, nicht solvatisierte, nucleophile Anionen überführt werden, während die Natrium-Ionen vom Kronenether im unpolaren Medium abgeschirmt sind.^{[235],}

^[236] Unter diesen bereits optimierten Bedingungen (vgl. Anhang 8.3, Tabelle 8-1) wird das Disaccharid **II/18b** nach Umkristallisation in einer Ausbeute von 47% isoliert (Schema 3-15). Die erhaltene Kristallstruktur von [Na(15-Krone-5)OTf] (**II/19**) (Abb. 3-7) zeigt Natrium in der Koordinationszahl 7.^[239]

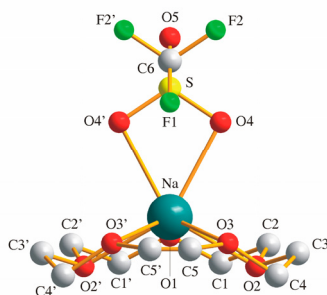
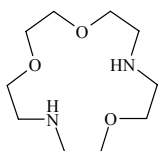
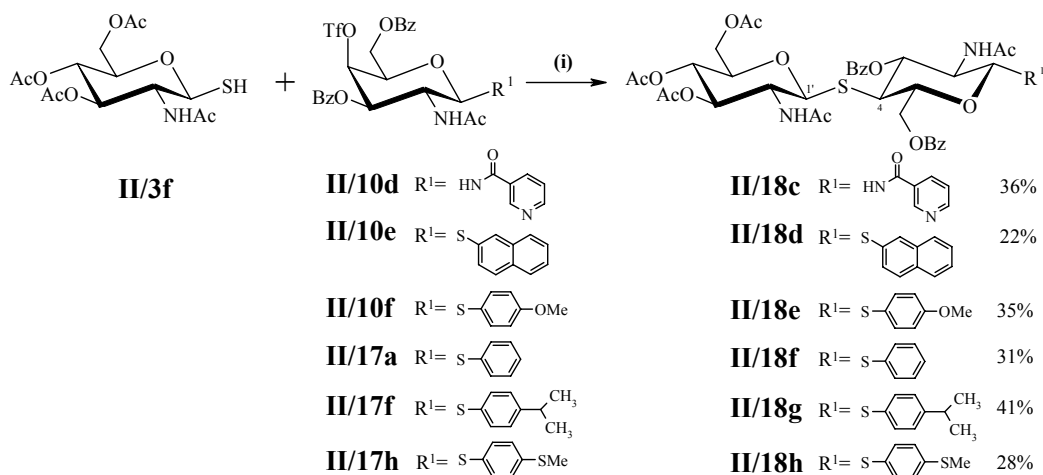


Abb. 3-7: Kristallstruktur von Na(C₁₀H₂₀O₅)(CF₃SO₃) (**II/19**)^[239]

Unter den Bedingungen NaH und 15-Krone-5 in THF entstehen aus den *galacto*-Triflaten **II/10d-f** bzw. **II/17a**, **II/17f** und **II/17h** mit dem Glycosyl-Thiol **II/3f** die korrespondierenden Disaccharide **II/18c-h** in Ausbeuten von 22 bis 41%.



²⁹ 1,4,10-Trioxa-7,13-diazacyclopentadecan



(i): NaH, 15-Krone-5, THF, RT, 6 h

Schema 3-16: Darstellung der acyl-geschützten 4-S,N,N'-Diacetylchitobioside

Die β -(1',4)-glycosidische Bindung der Thiochitobiosederivate **II/18a-h** wird mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen (H,H-COSY, HMQC). Im ^1H -NMR-Spektrum erscheint das Proton H-1' als Dublett zwischen 4.71 und 4.89 ppm mit $^3J_{1,2'} \sim 10.5$ Hz (Tabelle 3-6) (vgl. [205]), das hochfeldverschobene Proton H-4 wird bei ca. 3.00 ppm mit einer *vic.* Kopplungskonstante von ca. 10.5 Hz zugeordnet. Im ^{13}C -NMR-Spektrum ergibt sich für die acyl-geschützten Pseudo-Trisaccharide eine charakteristische Hochfeldverschiebung sowohl für das C-1' als auch für C-4 (Tabelle 3-6) (vgl. [227]).

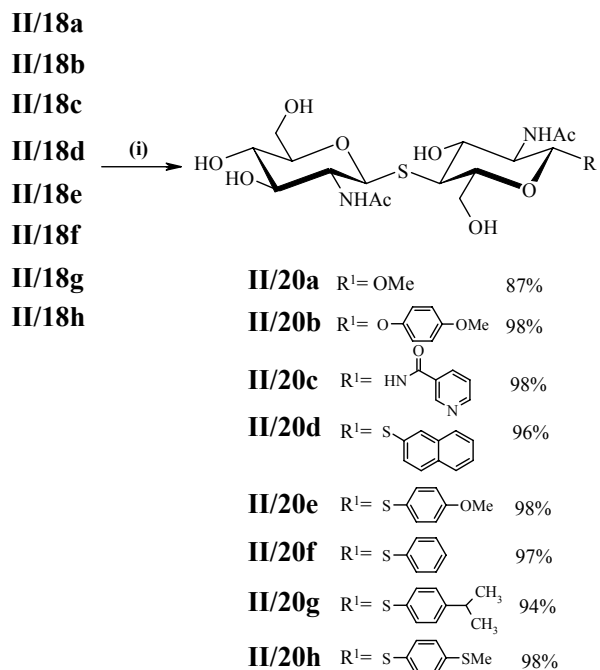
Tabelle 3-6: NMR-Daten der acyl-geschützten Thiochitobiose-Derivate

Name	LM	^1H -NMR (500 MHz):				^{13}C -NMR (125 MHz):	
		$H-1'$ δ in ppm	3J in Hz	$H-4$ δ in ppm	3J in Hz	$C-1'$ δ in ppm	$C-4$ δ in ppm
II/18a ^a	DMSO-d ₆	4.88 ^d	10.4	3.34 ^{dd}	10.5	82.6	45.5
II/18b	CDCl ₃ / 1% MeOH-d ₄	4.87 ^d	10.6	3.09 ^{dd}	10.7	82.3	46.9
II/18c	CDCl ₃	4.75–4.71 ^m	–	3.28 ^{dd}	10.7	82.9	46.4
II/18d	CDCl ₃ / 1% MeOH-d ₄	4.79 ^d	10.6	3.06 ^{dd}	10.8	82.1	46.5
II/18e	CDCl ₃ / 1% MeOH-d ₄	4.80 ^d	10.4	3.01 ^{dd}	10.6	82.0	46.5
II/18f ^a	CDCl ₃ / 1% MeOH-d ₄	4.89 ^d	10.5	3.11 ^{dd}	10.9, 10.7	81.9	46.5
II/18g	CDCl ₃ / 1% MeOH-d ₄	4.80 ^d	10.6	3.05 ^{dd}	10.9	82.0	46.6
II/18h	CDCl ₃ / 1% MeOH-d ₄	4.78 ^d	10.6	3.00 ^{dd}	10.7	82.0	46.5

^a: 300 (^1H) / 75 (^{13}C) MHz, ^d: Dublett, ^{dd}: Doppeldublett, ^m: Multiplett

Im HR-ESI-MS wird jeweils der Molekül-Ionenpeak $[M + H]^+$ sowie das durch Fragmentierung entstandene B-Ion ($\hat{=}$ Disaccharid, $m/z = 757$) beobachtet.

Die Thiochitooligosaccharide **II/18a-h** werden unter Bedingungen der ZEMPLÉN-Reaktion,^[211] d. h. Natriummethanolat in Methanol, in Ausbeuten von 87 bis 98% entschützt (Schema 3-17).



(i): NaOMe, MeOH, RT, 16 h

Schema 3-17: Darstellung der entschützten Thiochitobiose-Derivate

Die Thioglycoside **II/20a-h** sind für die NMR-Spektroskopie in Methanol und D₂O begrenzt löslich. Daher werden Lösungsmittelgemische (DMSO-d₆; MeOH-d₄; D₂O) verwendet. Die eindeutige Zuordnung der chemischen Verschiebungen, insbesondere der Protonen H-1 bzw. H-1' im ¹H-NMR Spektrum, wird durch 2D-Experimente (H,H-COSY, HMQC, HMBC, NOESY bzw. ROESY) (Abb. 3-8) bestätigt. Die Protonen H-1 bzw. H-1' erscheinen ≤ 5.17 ppm. Die Aglycone zeigen die erwarteten Signale und Kopplungsmuster im Aromatenbereich.

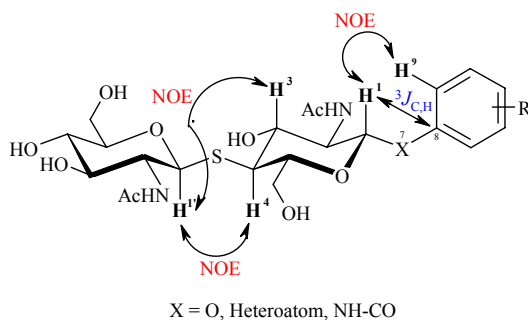
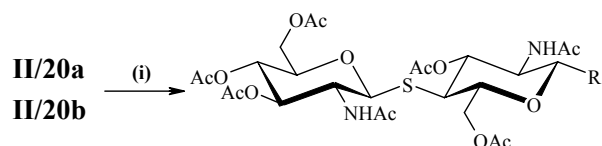


Abb. 3-8: NMR-Experimente (NOESY, HMBC) zur Zuordnung der Protonen H-1 und H-1'

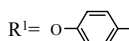
Im IR-Spektrum wird die Valenzschwingung der Carbonyl-Gruppe im Bereich von 1656 bis 1634 cm^{-1} beobachtet.^[230]

3.3.1 Versuche zur Darstellung von höheren Homologen bzw. *N,S*-Glycosiden von Thiochitooligosacchariden

Die nahezu quantitativ verlaufende per-*O*-Acetylierung liefert aus den Thiochitobiosen **II/20a-b** die Disaccharide **II/21a-b** (Schema 3-18).



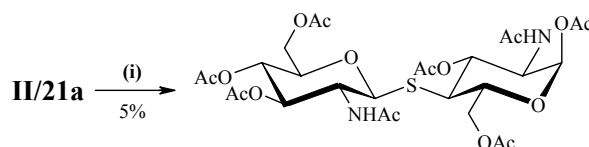
II/21a R¹ = OMe 99%

II/21b R¹ = -OMe 99%

(i): Py, Ac₂O, RT, 16 h

Schema 3-18: Synthese von **II/21a-b**

Das Thiochitobioseacetat **II/22a** entsteht unter den Bedingungen einer Acetylierung (Acetanhydrid, Essigsäure, Schwefelsäure) aus dem Methylglycosid **II/21a** (Schema 3-19). Die Bildung von zahlreichen nicht charakterisierten Nebenprodukten sowie die schlechte säulenchromatographische Trennung sind Ursache für die unbefriedigende Ausbeute von nur 5%, WANG und LEE^[139] erhielten 57%. Vielfache Optimierungsversuche führen zu keiner Steigerung der Ausbeuten. Daher lässt sich das Methylglycosid **II/21a** nicht zur Darstellung von höheren Homologen bzw. *N,S*-Glycosiden von Thiochitooligosacchariden einsetzen (vgl. Kapitel 2.2).

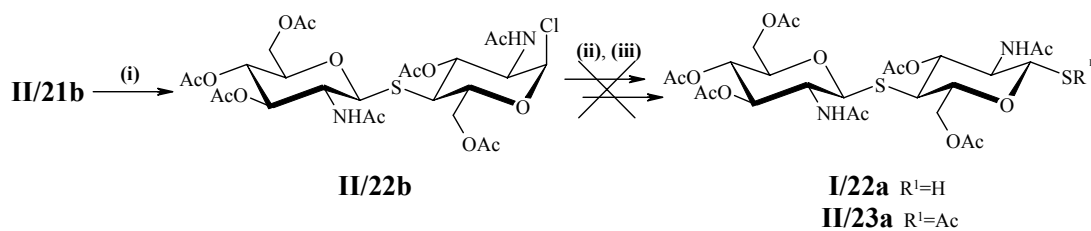


II/22a

(i): Ac₂O, AcOH, H₂SO₄ (8 : 2 : 1), RT, 7 h

Schema 3-19: Synthese von **II/22a**^[139]

Die Umwandlung des *p*-Methoxyphenylglycosids **II/21b** in das korrespondierende Chlorid **II/22b** führt in Gegenwart von BF₃·Et₂O, Acetylchlorid und Zinkiodid zur Bildung von Nebenprodukten (Schema 3-20). Eine Säulenchromatographie führt zur Zersetzung von **II/22b**. Daher ist eine Reinigung des Produktes nicht möglich. Folglich können die Glycosyl-Donoren **I/22a** bzw. **II/23a** nicht synthetisiert werden. Über diesem Syntheseweg ist kein Zugang zu höheren Thiochitooligomeren möglich.

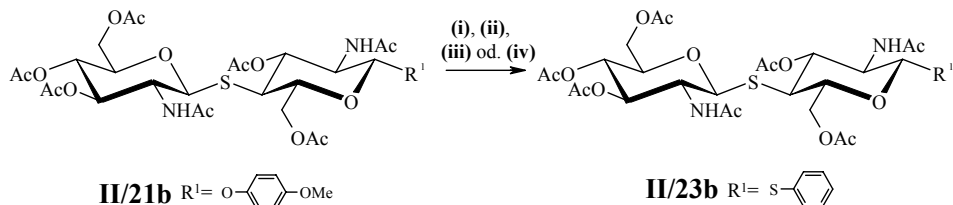


(i): CHCl_3 , AcCl , $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, $[\text{ZnI}_2]$, 60°C , 16 h; **(ii):** (a) Thioharnstoff, Aceton, 80°C , 3 h;
(b) Na_2SO_3 , H_2O , Aceton, 25°C , 3 h; **(iii):** Kaliumthioacetat, Aceton, 25°C , 24 h

Schema 3-20: Versuch zur Darstellung von Thiochitobiosylchlorid **II/22b** (vgl. ^[141])

Die Synthese von Arylthioglycosiden aus dem entsprechenden *p*-Methoxyphenylglycosid **II/21b** ist nur bedingt nach der Reaktion von ZHANG *et al.* (vgl. ^[141]) erfolgreich.

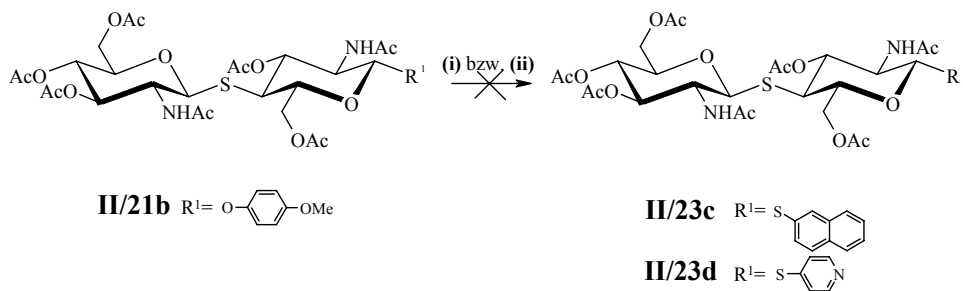
Im Falle der Umsetzung von **II/21b** mit Thiophenol verläuft die Reaktion unvollständig (Schema 3-21), wie aus dem ¹H-NMR-Spektrum erkennbar ist. Eine Reinigung durch FC ist auch unter optimierten Bedingungen nicht möglich, da Edukt und Produkt fast identische R_f -Werte besitzen.



(i): Ph-SH , $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, Toluol, 60°C , 16 h; **(ii):** Ph-SH , $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, CHCl_3 , 60°C , 16 h;
(iii): Ph-SH , $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, $\text{ClCH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$, 50°C , 16 h;
(iv): $\text{Ph-S-Si}-(\text{CH}_3)_3$, $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, $\text{ClCH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$, 50°C , 16 h

Schema 3-21: Synthese von **II/23b**

Die Reaktion von **II/21b** mit 2-Naphthalinthiol bzw. 4-Mercaptopyridin gelingt nicht (Schema 3-22).



(i): 2-Naphthalinthiol, $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, $\text{ClCH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$, 50°C , 16 h; **(ii):** 4-Mercaptopyridin, $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, $\text{ClCH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$, 50°C , 16 h

Schema 3-22: Synthese von **II/23c-d**

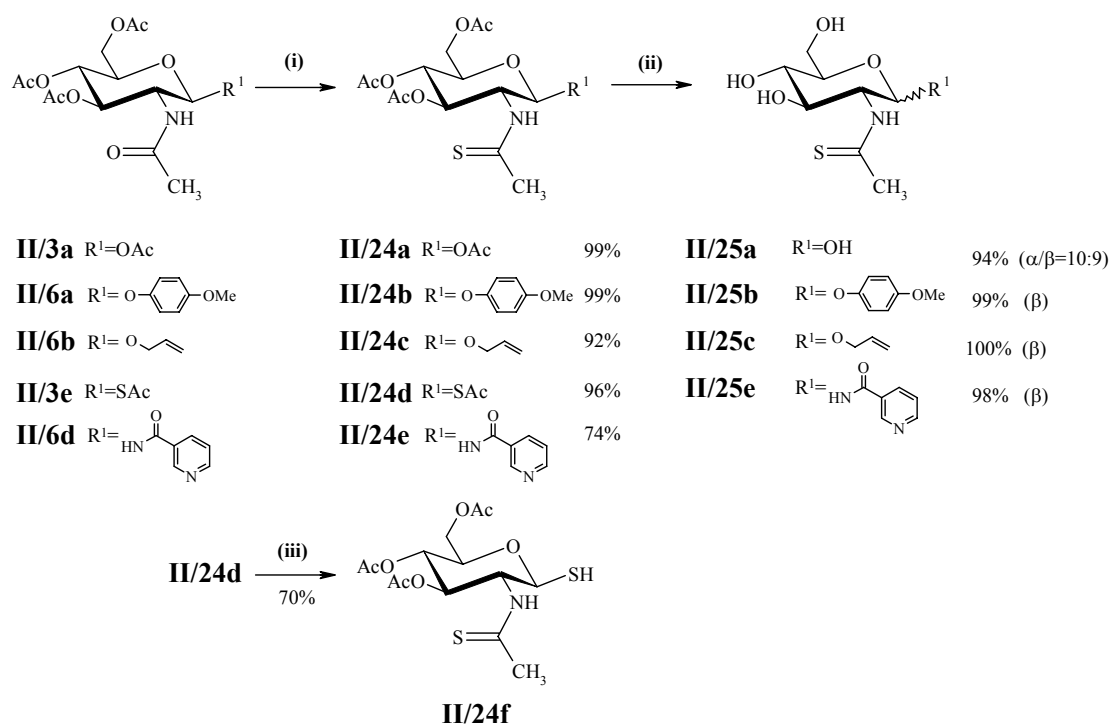
Die *N,S*-Glycoside von *S*-Chitooligosacchariden müssen daher über den im Kapitel 3.3 (Schema 3-16) gezeigten alternativen Reaktionsweg dargestellt werden.

3.4 Synthese von Thioacetamiden

Die Synthese der Thioacetamide erfolgt aus den korrespondierenden Amiden mit Lawesson's Reagenz (LR).

Die Thioacetamide **II/24a-e** (Schema 3-23) werden aus den entsprechenden per *O*-acetylierten *N*-Acetyl- β -D-glucopyranosen **II/3a**, **II/3e**, **II/6a-b** bzw. **II/6d** durch Umsetzung mit LR in THF mit einer Ausbeute von 74 bis 99% erhalten. Die Abspaltung der *O*-Acetyl-Gruppen mit Lithiumhydroxid in Methanol liefert die Thioacetamide **II/25a-c** bzw. **II/25e** in nahezu quantitativer Ausbeute (Schema 3-23).

Die Transacylierung mit Cysteamin überführt den Thioester **II/24d** in das Thiol **II/24f** (Schema 3-23).



(i): LR, THF, RT, 24 h; (ii): LiOH, MeOH, RT, 1-5 h; (iii): Cysteamin, MeCN, RT, 2 h

Schema 3-23: Synthese von 2-Thioacetamid-Analoga an *N*-Acetyl- β -D-glucopyranosen

Die Thioacetamide werden mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie sowie HR-ESI-MS charakterisiert.

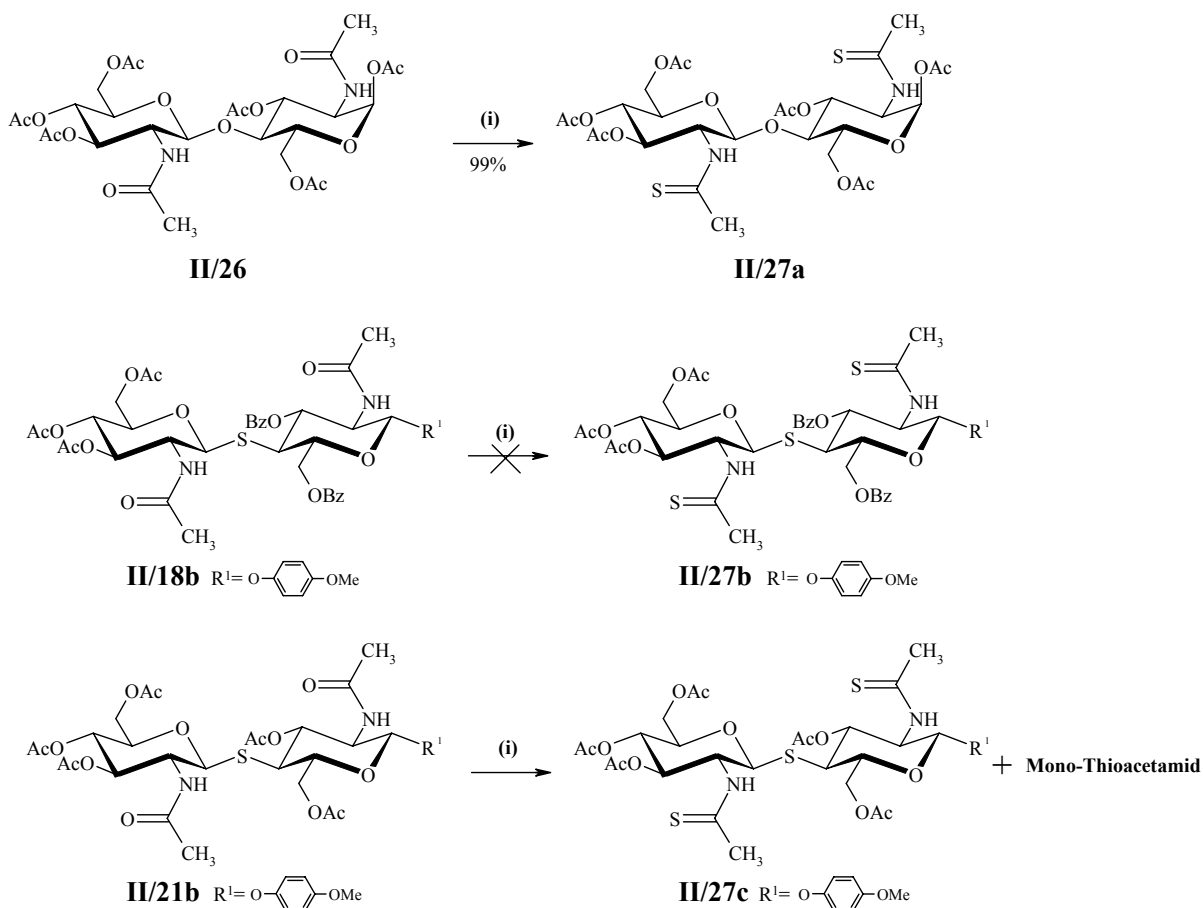
Die ¹³C-NMR Spektren zeigen bei den *N*-Thioacetyl-glucopyranosiden im Vergleich zu den *N*-Acetyl-Verbindungen eine Tieffeldverschiebung des Carbonyl-Kohlenstoffs um ca. 30 ppm und der Methyl-Gruppe um ca. 10 bis 15 ppm (Tabelle 3-7) (vgl. [240]). Die Aglycon-Signale werden mit den erwarteten Signalen und Kopplungsmustern im Aromatenbereich gefunden. Im IR-Spektrum erscheint die charakteristische IR-Bande der Thiocarbonyl-Gruppe im Bereich von 1140 bis 1090 cm⁻¹ (vgl. [241]).

Tabelle 3-7: NMR-Daten der Thioacetamide

Name	¹ H-NMR (300 MHz), δ in ppm	¹³ C-NMR (75 MHz), δ in ppm		Lösungsmittel
	CH ₃ -C=S	CH ₃ -C=S	CH ₃ -C=S	
II/24a	2.47	34.4	203.7	CDCl ₃
II/24b	2.50	34.6	203.3	CDCl ₃
II/24c	2.50	34.7	203.0	CDCl ₃
II/24d	2.43	34.2	203.2	CDCl ₃
II/24e	2.43	34.2	205.2	CDCl ₃
II/24f	2.52	34.4	203.7	CDCl ₃
II/25b	2.58	33.9	204.5	MeOH-d ₄
II/25c	2.57	33.8	204.1	MeOH-d ₄
II/25e	2.46	33.7	205.5	MeOH-d ₄

3.4.1 2-Thioacetamid-Analoga von *S*- und *O*-glycosidisch verknüpften Chitooligosacchariden

Die α-Octaacetylchitobiose II/26 liefert mit LR in THF fast quantitativ das gewünschte Di-Thioacetamid II/27a (Schema 3-24).



(i): LR, THF, RT, 24 h

Schema 3-24: Darstellung von Thioacetamiden von *S*- und *O*-glycosidisch verknüpften Chitooligosacchariden

Das partiell *O*-benzoylierte β -*p*-Methoxyphenylthiochitobiosid **II/18b** reagiert unter den gleichen Bedingungen nicht zum korrespondierenden Bis-Thioacetamid **II/27b** (Schema 3-24). Dagegen erhält man aus dem per-*O*-acetylierten β -*p*-Methoxyphenylthiochitobiosid **II/21b** eine Mischung des Bis-Thioacetamids **II/27c** und eines Mono-Thioacetamids³⁰, die auch unter optimierten Bedingungen nicht durch Säulenchromatographie aufgetrennt werden können.

Die mittels NMR Spektroskopie von **II/27a** ermittelten chemischen Verschiebungen der Thioacetamid-Gruppen sind in Tabelle 3-8 wiedergegeben.

Tabelle 3-8: NMR-Daten des Di-Thioacetamids **II/27a**

Name	Lösungsmittel	¹ H-NMR (300 MHz), δ in ppm CH ₃ -C=S	¹³ C-NMR (75 MHz), δ in ppm	
			CH ₃ -C=S	CH ₃ -C=S
II/27a	CDCl ₃	2.52 und 2.45	34.4 und 34.1	203.3 und 203.2

³⁰ Die Position der Thioamid-Gruppe wurde nicht zugeordnet.

3.5 Gluco- und galacto-Thiazoline aus *N*-Acetylglucos- und galactosaminen

Die Synthese der Thiazoline gelingt direkt aus den korrespondierenden Amiden mit Lawesson's Reagenz (LR).

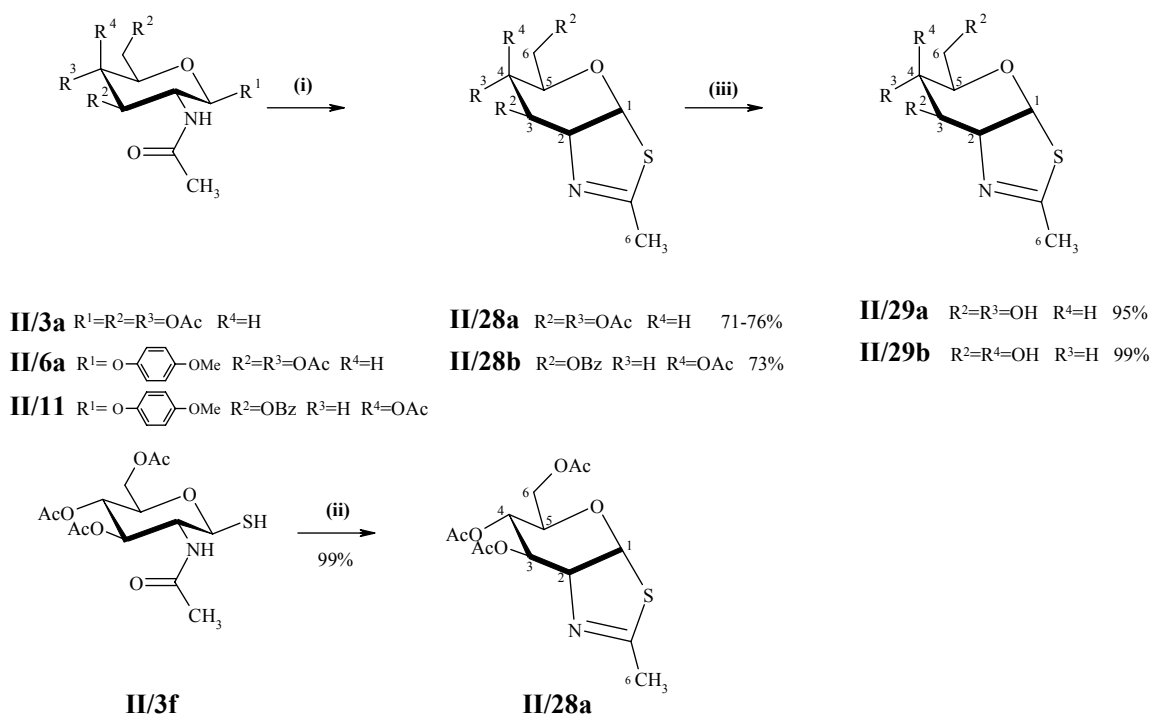
Das Thiazolin **II/28a** wird aus Pentaacetyl- β -D-glucosamin (**II/3a**) mit LR in Toluol bei 80°C hergestellt und nach säulenchromatographischer Reinigung in einer Ausbeute von 71% als farbloses, hygroskopisches Öl isoliert (Schema 3-25).^[191]

Unter den gleichen Reaktionsbedingungen entsteht aus dem *p*-Methoxyphenylglycosid **II/6a** nicht das erwartete Thioacetamid **II/24b** (vgl. Kapitel 3.4, Schema 3-23), sondern in 76%iger Ausbeute das *gluco*-Thiazolin **II/28a**. Als Abgangsgruppe fungiert in diesem Fall *p*-Methoxyphenol.

Bemerkenswerterweise entsteht bei der Reaktion des Glucopyranosylthiols **II/3f** mit LR in THF bei 25°C ebenfalls das *gluco*-Thiazolin **II/28a** in hoher Ausbeute (vgl. Kapitel 3.4, Schema 3-23).

Das *galacto*-Thiazolin **II/28b** wird nach der Reaktion des *p*-Methoxyphenyl-Galactopyranosids **II/11** mit LR in Toluol bei 80°C als farbloser kristalliner Feststoff erhalten (Schema 3-25).

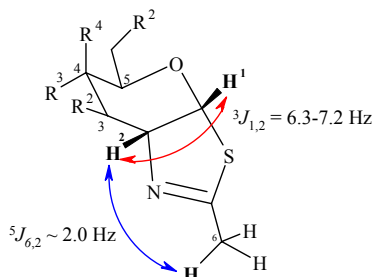
Die Abspaltung der *O*-Acetyl- und *O*-Benzoyl-Gruppen der *gluco*- und *galacto*-Thiazoline **II/28a** bzw. **II/28b** (Schema 3-25) gelingt mit Lithiumhydroxid bzw. Natriummethanolat in Methanol in 95 bzw. 99%iger Ausbeute.



(i): LR, Toluol, 80°C, 3-24 h; (ii): LR, THF, RT, 24 h; (iii): LiOH od. NaOMe, MeOH, RT, 3-16 h

Schema 3-25: Synthese der *gluco*- und *galacto*-Thiazoline **II/29a-b**^{[191], [196]}

In den $^1\text{H-NMR}$ Spektren erscheinen die Protonen H-1 der *gluco*- bzw. *galacto*-Thiazoline **II/28a-b** und **II/29a-b** jeweils als Dublett zwischen 6.37 und 6.16 ppm (Tabelle 3-9). Die aus den Kopplungskonstanten abgeschätzten Diederwinkel ($\Phi_{1,2}$ ca. 16 bis 23° ; Tabelle 3-10) zeigen, dass die beiden Protonen H-1 und H-2 *cis* zueinander stehen (Abb. 3-9). Die Methyl-Gruppe (H-6, Thiazolin) spaltet in ein Dublett mit $^5J_{6,2} \sim 2.0$ Hz auf (Tabelle 3-10).



II/28a $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{OAc}$ $\text{R}^4=\text{H}$

II/28b $\text{R}^2=\text{OBz}$ $\text{R}^3=\text{H}$ $\text{R}^4=\text{OAc}$

II/29a $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{OH}$ $\text{R}^4=\text{H}$

II/29b $\text{R}^2=\text{R}^4=\text{OH}$ $\text{R}^3=\text{H}$

Abb. 3-9: *H,H*-Kopplungskonstanten der *gluco*- und *galacto*-Thiazoline **II/28a-b** und **II/29a-b**

Die Unterschiede der Konfiguration an C-4 spiegeln sich auch in den Kopplungskonstanten und den daraus abschätzbaren Diederwinkeln $\Phi_{3,4}$ und $\Phi_{4,5}$ wieder. Demnach liegen die *gluco*- und *galacto*-Tetrahydropyranringe in den Thiazolinen **II/28a-b** und **II/29a-b** als verzerrter Halbsessel vor. Die gleiche Konformation wurde auch beim *gluco*-Oxazolintriacetat gefunden.^[242]

Im IR-Spektrum wird die charakteristische C=N Bande (vgl. ^[243]) bei 1637 bis 1611 cm^{-1} gefunden.

Tabelle 3-9: NMR-Daten der *gluco*- und *galacto*-Thiazoline **II/28a-b** und **II/29a-b**

Name	LM	$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz)							
		H-1		H-2		H-3		H-4	
		δ in ppm	J in Hz	δ in ppm	J in Hz	δ in ppm	J in Hz	δ in ppm	J in Hz
II/28a	CDCl_3	6.16 ^d	$^3J_{1,2}=7.2$	4.39 ^m	–	5.48 ^{dd}	$^3J_{3,2}=3.2$ $^3J_{3,4}=1.7$	4.87 ^{dt}	$^3J_{4,5}=9.5$ $^3J_{4,3}=1.5$
II/28b	MeOH-d_4	6.36 ^d	$^3J_{1,2}=7.1$	4.32 ^m	–	4.13 ^{dd}	$^3J_{3,2}=4.6$ $^3J_{3,4}=4.0$	3.57 ^{dd}	$^3J_{4,5}=9.0$ $^3J_{4,3}=3.7$
II/29a	CDCl_3	6.36 ^d	$^3J_{1,2}=6.3$	4.62 ^{ddd}	$^3J_{2,1}=6.3$ $^3J_{2,3}=6.3$ $^5J_{2,6}=1.8$	5.80 ^{dd}	$^3J_{3,2}=6.5$ $^3J_{3,4}=4.0$	5.69 ^{dd}	$^3J_{4,3}=4.1$ $^3J_{4,5}=4.1$
II/29b	MeOH-d_4	6.37 ^d	$^3J_{1,2}=6.5$	4.27 ^{ddd}	$^3J_{2,3}=7.1$ $^3J_{2,1}=6.5$ $^5J_{2,6}=1.5$	3.94–3.83 ^m	–	3.94–3.83 ^m	–

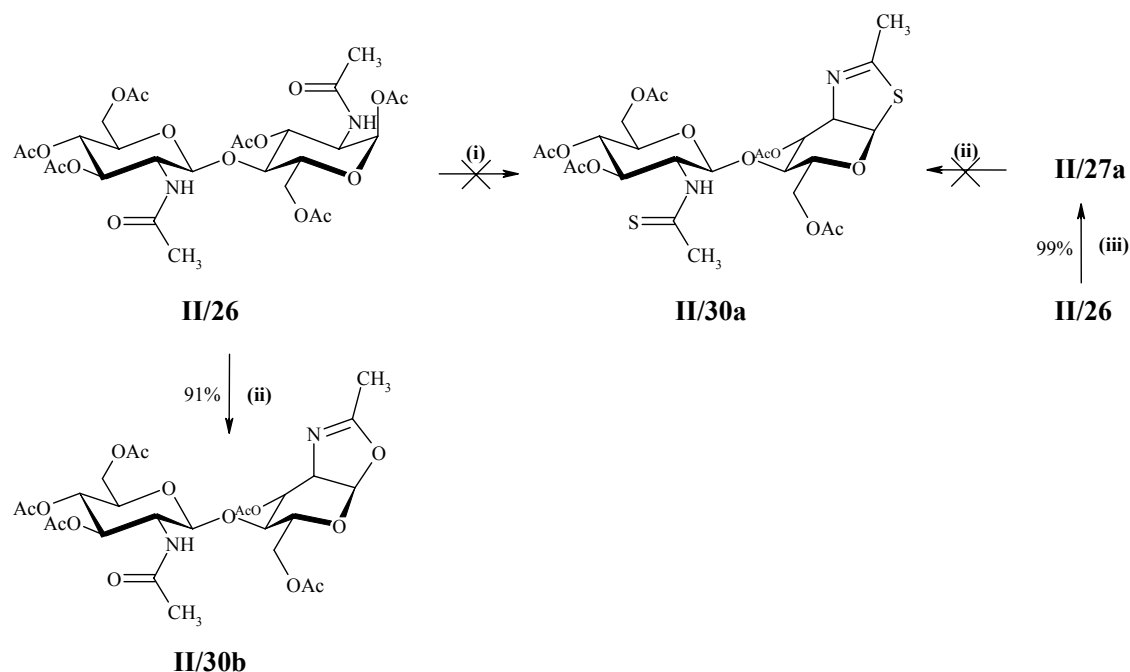
^d: Dublett, ^{dd}: Doppeldublett, ^{ddd}: Doppeldoppeldublett, ^{dt}: Doppeltriplett, ^m: Multipllett

Tabelle 3-10: Aus den Kopplungskonstanten abgeschätzte Diederwinkel Φ , Rechnung mit Mestre-J 1.0 ^[244]

Name	Diederwinkel			
	$\Phi_{1,2}$	$\Phi_{2,3}$	$\Phi_{3,4}$	$\Phi_{4,5}$
III/3a	$\sim 16^\circ$	$\sim 110^\circ$	$\sim 111^\circ$	$\sim 172^\circ$
III/4a	$\sim 17^\circ$	$\sim 120^\circ$	$\sim 129^\circ$	$\sim 164^\circ$
III/3c	$\sim 23^\circ$	$\sim 130^\circ$	$\sim 48^\circ$	$\sim 61^\circ$
III/4c	$\sim 21^\circ$	$\sim 135^\circ$	–	–

3.5.1 Synthese von Thioacetamiden / Thiazolinen von *S*- bzw. *O*-glycosidisch verknüpften Chitooligosacchariden

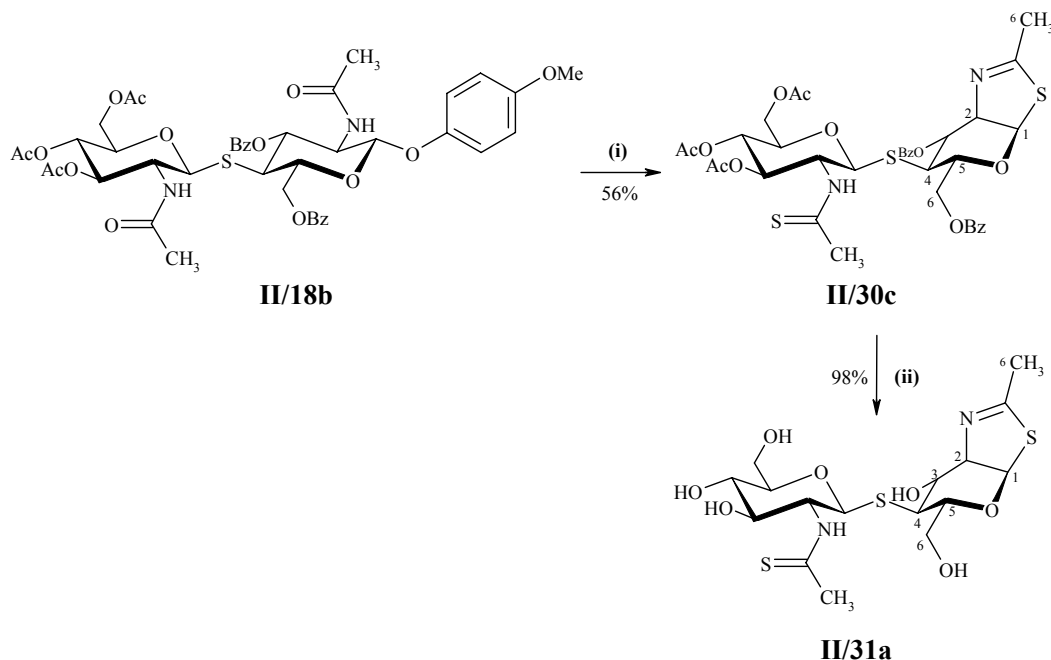
Wie vorstehend in Kapitel 3.4.1 erwähnt, liefert die α -Octaacetylchitobiose **II/26** mit **LR** in THF bei RT zwar das Bis-Thioacetamid **II/27a**, nicht aber das korrespondierende Thiazolin **II/30a** in Toluol bei 80°C (Schema 3-26), da eine Cyclisierung aufgrund der *axial*-ständigen Acetat-Gruppe am anomeren Zentrum unter diesen Reaktionsbedingungen nicht erfolgen kann (vgl. Kapitel 2.4). Die für die Herstellung des korrespondierenden Chitobiosyloxazolins **II/30b** in der Literatur ^{[245], [246]} beschriebene Umsetzung von α -Octaacetylchitobiose **II/26** mit TMSOTf in 1,2-Dichlorethan lässt sich auf das Bis-Thioacetamid **II/27a** nicht anwenden. In diesem Falle werden lediglich Produktmischungen erhalten, welche nicht weiter untersucht sind.



(i): **LR**, Toluol, 80°C, 24 h; (ii): TMSOTf, CICH₂-CH₂Cl, 50°C, 5 h; (iii): **LR**, THF, RT, 24 h

Schema 3-26: Darstellung von **II/30b** ^{[245], [246]} und **II/30a**

In Analogie zur Reaktion des Monosaccharids **II/6a** (vgl. Schema 3-25) wird aus dem β -*p*-Methoxyphenylthiochitobiosid **II/18b** (Schema 3-27) nach Umsetzung mit **LR** das Thiazolin **II/30c** in 56%iger Ausbeute erhalten. Die Abspaltung der Acyl-Schutzgruppen von **II/30c** unter ZEMPLÉN-Bedingungen (vgl. [211]) liefert das Thioacetamido-Thiazolin **II/31a** in nahezu quantitativer Ausbeute.



(i): **LR**, Toluol, 80°C, 72 h; (ii): NaOMe, MeOH, RT, 16 h

Schema 3-27: Synthese eines Thioacetamido-Thiazolins **II/31a** aus *S*-glycosidisch verknüpfter Chitobiose

Die Thiazolin- und Thioacetamidverbindungen **II/30c** bzw. **II/31a** werden mit H,H-COSY und HMQC NMR-Spektroskopie charakterisiert.

Aus den Kopplungskonstanten im ^1H -NMR-Spektrum können die Diederwinkel Φ errechnet werden. Das anomere Proton H-1 erscheint als Dublett, wobei der Diederwinkel $\Phi_{1,2}$ von ca. 18° zeigt, dass H-1 und H-2 *cis* zueinander stehen (Tabelle 3-11). Für die Methyl-Gruppe (H-6) wird ein Dublett ($^5J_{6,2} \sim 2.0$ Hz) gefunden. Das Proton H-4 der Thiazolin- und Thioacetamidverbindung **II/30c** tritt als Doppeldublett und in **II/31a** als Dublett (Tabelle 3-11) mit deutlich verschiedenen Kopplungskonstanten $^3J_{3,4}$ auf. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass die beiden Thiochitobiosen **II/30c** bzw. **II/31a** in unterschiedlichen Konformationen vorliegen. Eine genauere Analyse ist aufgrund überlappender Signale im ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz) derzeit nicht möglich.

Tabelle 3-11: NMR-Daten der Verbindungen **II/30c** und **II/31a**

Name	LM	¹ H-NMR (500 MHz)							
		<i>H-1</i>		<i>H-2</i>		<i>H-3</i>		<i>H-4</i>	
		δ in ppm	<i>J</i> in Hz	δ in ppm	<i>J</i> in Hz	δ in ppm	<i>J</i> in Hz	δ in ppm	<i>J</i> in Hz
II/30c	CDCl ₃	6.44 ^{<i>d</i>}	³ <i>J</i> _{1,2} = 7.0	4.62 ^{<i>m</i>}	–	6.03 ^{<i>dd</i>}	³ <i>J</i> _{3,2} = 3.0	3.25 ^{<i>dd</i>}	³ <i>J</i> _{4,5} = 10.6 ³ <i>J</i> _{4,3} = 1.9
II/31a	D ₂ O	6.36 ^{<i>d</i>}	³ <i>J</i> _{1,2} = 7.0	4.53 ^{<i>m</i>}	–	4.83–4.76 ^{<i>m</i>}	–	2.97 ^{<i>d</i>}	³ <i>J</i> _{4,5} = 10.2 ³ <i>J</i> _{4,3} ≈ 0

^{*d*}: Dublett, ^{*dd*}: Doppeldublett, ^{*m*}: Multiplett

Die chemischen Verschiebungen der Thioacetamid-Gruppen der Pseudo-Disaccharide **II/30c** bzw. **II/31a** sind in Tabelle 3-12 zusammengefasst. Sie zeigen die gleichen Tendenzen wie bei den entsprechenden Monosacchariden (vgl. Kapitel 3.4, Tabelle 3-7).

Tabelle 3-12: NMR-Daten von **II/30c** und **II/31a**

Name	Lösungsmittel	¹ H-NMR (500 MHz), δ in ppm		¹³ C-NMR (125 MHz), δ in ppm	
		CH ₃ -C=S		CH ₃ -C=S	CH ₃ -C=S
II/30c	CDCl ₃		2.42	34.2	203.0
II/31a	D ₂ O		2.55	33.7	205.2

Die Bestimmung der exakten Masse mittels HR-ESI-MS bestätigt die chem. Struktur von **II/30c** bzw. **II/31a**. Die charakteristische C=N Bande (vgl. ^[243]) liegt im IR-Spektrum bei 1625 bis 1620 cm⁻¹, während die Thiocarbonyl-Gruppe im Bereich von 1170 bis 1100 cm⁻¹ (vgl. ^[241]) gefunden wird.

3.6 Enzymatische Untersuchungen

Die entschützten Glycoside werden an Chitinasen und β -*N*-Acetylglucosaminidasen verschiedener Herkunft getestet. Bei allen Untersuchungen werden 4-Methylumbelliferylchitoglycoside als Substrate eingesetzt. Die Enzymaktivität wird durch Messen der Fluoreszenz ($\lambda_{Ex} = 360$ nm, $\lambda_{Fl} = 440$ nm) nach Abbrechen der Reaktion des freien 4-Methylumbelliferons (MU, 7-Hydroxy-4-methylcumarin) bestimmt. Als signifikante Chitinasehemmung wird ein IC_{50} Wert ≤ 200 μ M bzw. 15% Restaktivität bei 1 mM Testsubstanz definiert.

3.6.1 Hemmung der Chitinaseaktivitäten von *N,S,O*-GlcNAc- und *S*-GalNAc-Glycosiden

Die Glycoside **II/7a-b** und **II/7d-f** zeigen keine Hemmung der Chitinasen von *Serratia marcescens* und *Chironomus tentans* (Abb. 3-10). Die Ursache hierfür liegt in der geringen Bindungsaffinität zu den Enzymen, da es sich nur um Monosaccharide handelt.

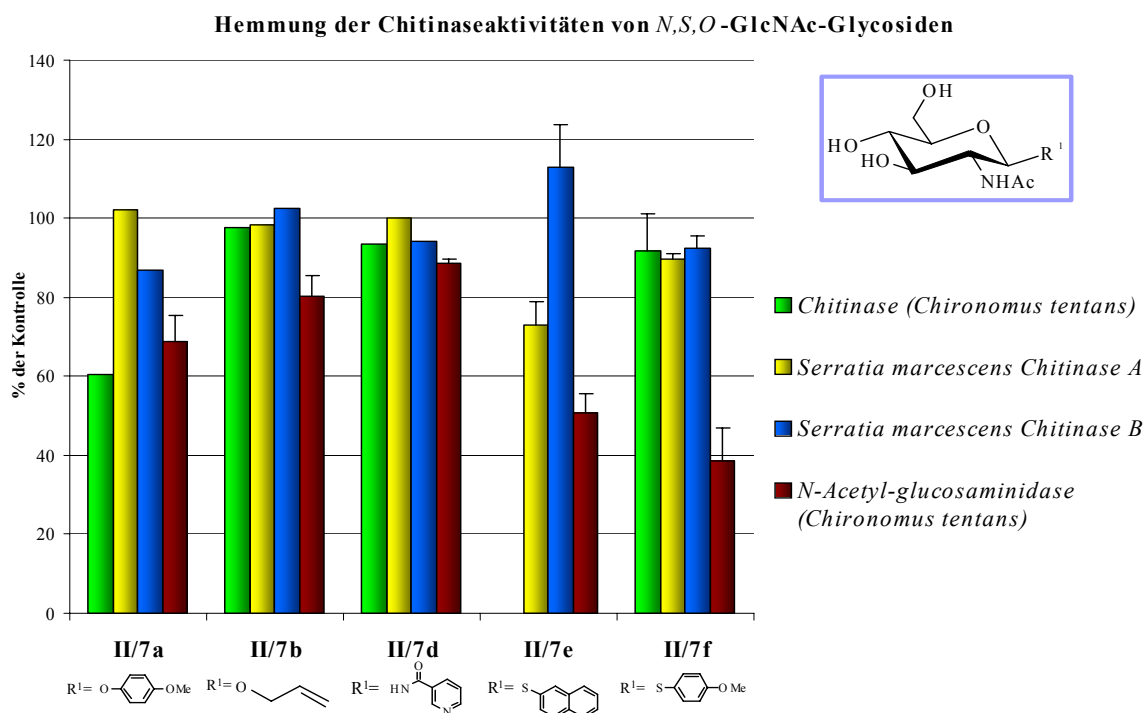


Abb. 3-10: Hemmung der Chitinaseaktivitäten von *N,S,O*-GlcNAc-Glycosiden bei 1 mM (Assay: Prof. Spindler)

Die β -*N*-Acetylglucosaminidase spaltet terminale GlcNAc-Einheiten vom nicht-reduzierenden Ende sowohl von länger-kettigen als auch von kürzeren Chitooligomeren, z. B. der Chitobiose, ab. Das erklärt die schwache Inhibition des Enzyms durch **II/7f**. Der IC_{50} Wert für **II/7f** beträgt 342 μ M (Tabelle 3-13).

Tabelle 3-13: IC₅₀ in µM (Assay: Prof. Spindler, Ulm)

	Chitinase ^{a)} <i>Chironomus tentans</i>	Chitinase A ^{a)} <i>Serratia marcescens</i>	Chitinase B ^{a)} <i>Serratia marcescens</i>	N-Acetyl-β-D-glucosaminidase ^{b)} <i>Chironomus tentans</i>
II/7f	> 10 ³	> 10 ³	> 10 ³	342

^{a)}: Substrat: (GlcNAc)₂-MU, ^{b)}: Substrat: GlcNAc-MU

Auch die *S*-Aryl-galactopyranoside **II/15a-c** und **II/15e-l** zeigen bei 1 mM keinerlei Hemmung der Chitinasen (Abb. 3-11).

Die Untersuchungen der *S*-Aryl-GalNAc **II/15a-c** und **II/15e-l** an der *N*-Acetylglucosaminidase und -galactosaminidase³¹ von *Chironomus tentans* ergeben keine signifikante Aktivitätserniedrigung.

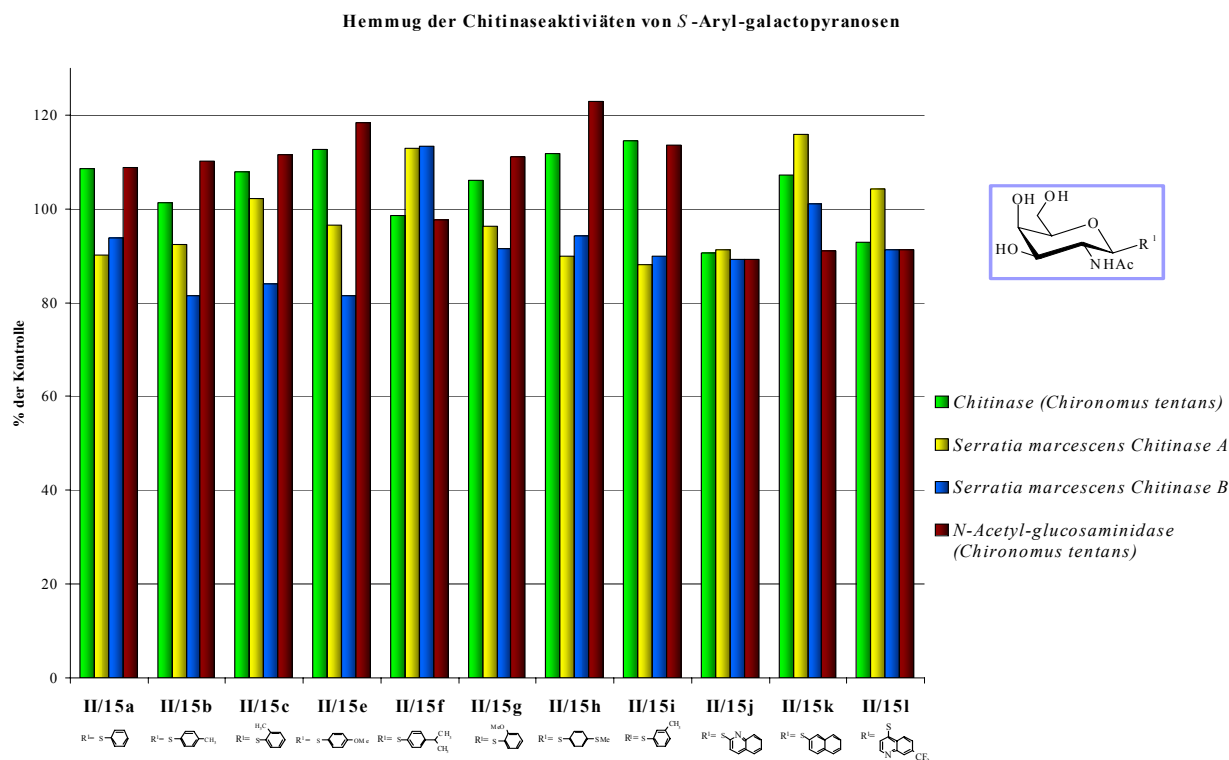


Abb. 3-11: Hemmung der Chitinaseaktivitäten von *S*-Aryl-galactopyranosen bei 1 mM (Assay: Prof. Spindler)

3.6.2 Hemmung der Chitinaseaktivitäten von Thiochitooligosacchariden

Die Thiochitooligosaccharide lassen sich aufgrund der geringeren Basizität des Schwefels im Vergleich zum Sauerstoff schwieriger enzymatisch spalten. Keine der Thiochitobiosen **II/20a-h** zeigen jedoch eine signifikante Chitinasehemmung (Abb. 3-12) einschließlich der Nematoden-Chitinase *Acanthocheilonema viteae* (Ergebnisse s. Anhang Kapitel 8.5.2). Lediglich das *S*-Phenylthiochitobiosid **II/20f** bewirkt eine schwache Hemmung der Chitinase

³¹ Ergebnisse sind nicht graphisch festgehalten; lagen bis Redaktionsschluss nicht vor.

B von *Serratia marcescens* (*Sm*) mit einem IC_{50} =380 μ M (Tabelle 3-14). Dieses Enzym (Chitotriosidase) spaltet vom nicht-reduzierenden Ende und verfügt, wie im Kapitel 1.1 ausführlich diskutiert wurde, über einen kleinen Substratbindungsbereich. Im Vergleich dazu, besitzt die Chitinase A von *Sm* einen größeren Substratbindungsbereich und spaltet vom reduzierenden Ende. Dies erklärt den größeren IC_{50} Wert von 960 μ M für **II/20f**.

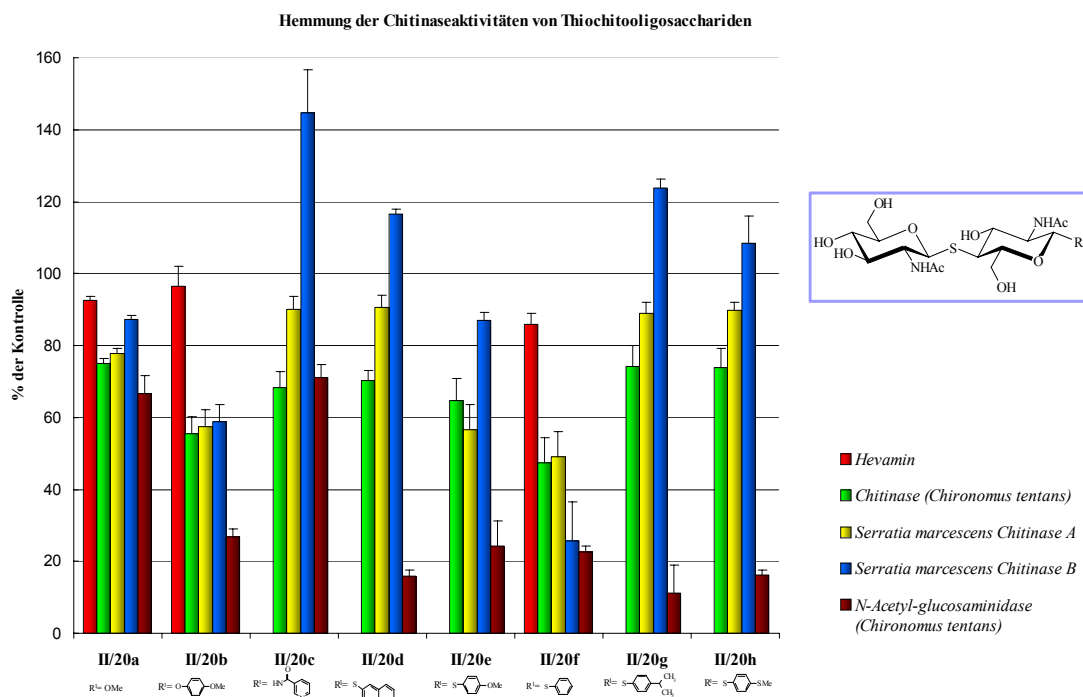


Abb. 3-12: Hemmung der Chitinaseaktivitäten von Thiochitooligosacchariden bei 1 mM (Assay: Prof. Spindler)

Die Thiooligosaccharide **II/20b** und **II/20d-h** führen zur Hemmung der *N*-Acetylglucosaminidase (*Chironomus tentans*) mit IC_{50} Werten ≤ 300 μ M, wobei die Art des Aglycons entscheidend ist. Unter den Pseudo-Oligosacchariden zeigt **II/20g** die beste Inhibitorwirkung mit einem IC_{50} =80 μ M.

Tabelle 3-14: IC_{50} in μ M (Assay: Prof. Spindler, Ulm)

	Chitinase ^{a)}	Chitinase A ^{a)}	Chitinase B ^{a)}	<i>N</i> -Acetyl- β -D-glucosaminidase ^{b)}
	<i>Chironomus tentans</i>	<i>Serratia marcescens</i>		<i>Chironomus tentans</i>
II/20b	> 10 ³	> 10 ³	> 10 ³	150
II/20d	> 10 ³	> 10 ³	> 10 ³	200
II/20e	> 10 ³	> 10 ³	> 10 ³	300
II/20f	< 10 ³	960	380	110
II/20g	> 10 ³	> 10 ³	> 10 ³	80
II/20h	> 10 ³	> 10 ³	> 10 ³	160

^{a)}: Substrat: (GlcNAc)₂-MU, ^{b)}: Substrat: GlcNAc-MU

3.6.3 Hemmung der Chitinaseaktivitäten von Thioacetamiden und Thiazolinen

Die Thioacetamide **II/25a-c** und **II/25e** bewirken keine Hemmung der Chitinasen und *N*-Acetylglucosaminidase (Abb. 3-13).

Das *gluco*-Thiazolin **II/29a** erweist sich, wie bereits aus der Literatur^[191] bekannt ist, nicht nur als potenter Inhibitor der *N*-Acetylglucosaminidase von *Canavalia ensiformis*³² („jack bean“), sondern auch von *Chironomus tentans* mit einem IC₅₀ Wert von 32 µM (Tabelle 3-15). Das korrespondierende *galacto*-Thiazolin **II/29b** inhibiert die *N*-Acetylglucosaminidase. Die beiden Thiazoline **II/29a** und **II/29b** senken die Chitinaseaktivität nur unbedeutend (Abb. 3-13). Das Pseudo-Oligosaccharid **II/31a**, welches sowohl ein Thioacetamid als auch ein Thiazolin enthält, zeigt eine schwache Hemmung der ChiB von *Sm* mit einem IC₅₀=560 µM.

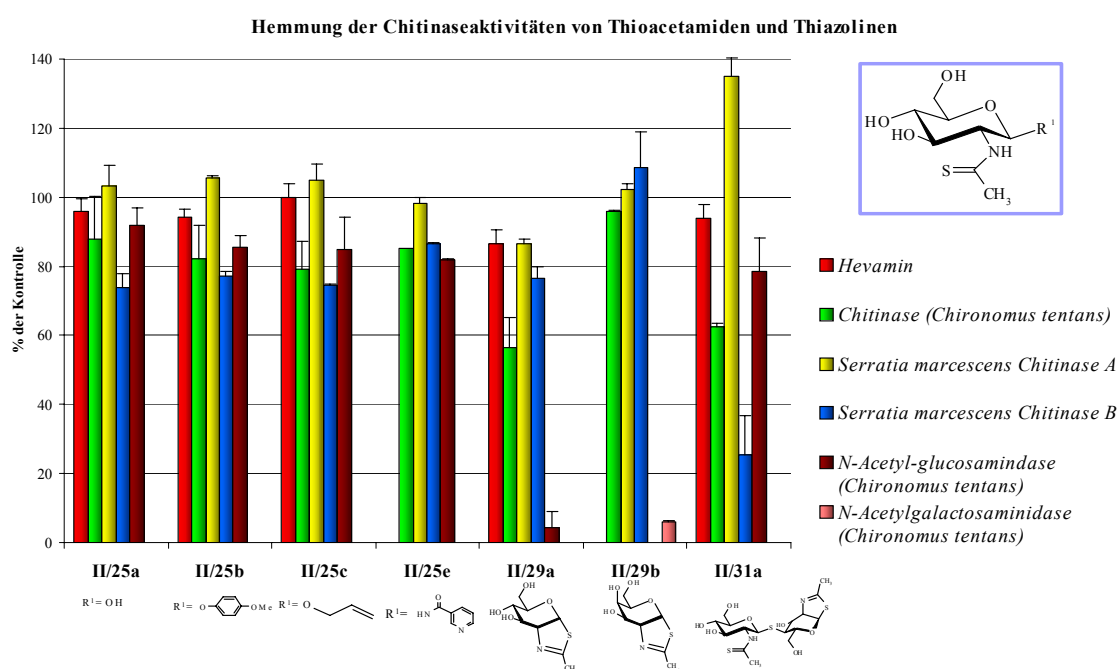


Abb. 3-13: Hemmung der Chitinaseaktivitäten von Thioacetamiden und Thiazolinen bei 1 mM (Assay: Prof. Spindler)

Tabelle 3-15: IC₅₀ in µM (Assay: Prof. Spindler, Ulm)

	Chitinase ^{a)}	Chitinase A ^{a)}	Chitinase B ^{a)}	<i>N</i> -Acetyl-β-D-glucosaminidase ^{b)}
	<i>Chironomus tentans</i>	<i>Serratia marcescens</i>		<i>Chironomus tentans</i>
II/29a	~ 10 ³	> 10 ³	> 10 ³	32
II/29b	> 10 ³	> 10 ³	> 10 ³	140 [<i>N</i> -Acetyl-β-D-galactosaminidase ^{c)}]
II/31a	> 10 ³	> 10 ³	560	> 10 ³

a): Substrat: (GlcNAc)₂-MU, b): Substrat: GlcNAc-MU, c): Substrat: GalNAc-MU

³² Für **II/29a**: K_i = 280 nM (*N*-Acetylglucosaminidase von „jack bean“^[191])

4 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Pseudo-Oligosaccharide, in denen zwei GlcNAc-Reste *S*-glycosidisch verknüpft sind, synthetisiert. Als Aglycone dienten u. a. aromatische bzw. heteroaromatische Reste.

Für die Herstellung von Thiochitooligosacchariden wurden Akzeptoren aus *N*-Acetylglucosaminanaloga synthetisiert. Nach Einführung der Schutzgruppe am anomeren Zentrum bzw. der Aglycone, anschließender De-*O*-acetylierung und selektiver 3,6-Di-*O*-benzoylierung erfolgte eine Konfigurationsumkehr an C-4. Aus den gewonnenen 4-OH-Galactopyranosiden wurden im letzten Schritt die korrespondierenden 4-*O*-Triflate erzeugt.

Alternativ wurde die Synthese vom *p*-Methoxyphenyl-Galactopyranosid **II/11** ausgehend von **II/3a** mit maskierter Akzeptor-Funktionalität an C-4 durchgeführt. In nur einer Stufe wurden nach einer neuen Methode die korrespondierenden Thiogalactoside **II/14a-l** aus **II/11** in Gegenwart von Bortrifluoridetherat und einer Vielzahl an Arylthiolen (subst. Phenyl-, Naphthyl-, Pyridinyl- und Chinolinylthiolen) in Ausbeuten von 41 bis 79% hergestellt. Nach Abspaltung der *O*-Acetyl-Gruppe wurde anschließend die *sek.* Hydroxyl-Gruppe (C-4) als Triflat aktiviert.

Die acyl-geschützten Thiooligosaccharide **II/18b-h** wurden aus den *galacto*-Triflaten **II/10d-f**, **II/17a**, **II/17f** bzw. **II/17h** und dem Thio-Donor **II/3f** in Anwesenheit von Natriumhydrid und 15-Krone-5 in THF (Ausnahme: **II/18a** NaH, DMF) hergestellt. Als Nebenprodukt dieser Reaktion wurde 15-Krone-5 mit Natriumtriflat erhalten, dessen Kristallstruktur mittels Röntgenbeugung aufgeklärt wurde.

Die Methyl- und *p*-Methoxyphenylglycoside **II/21a-b** lassen sich nicht zur Darstellung von höheren Homologen bzw. *N,S*-Glycosiden von Thiochitooligosacchariden verwenden.

Die Thiochitobiosen **II/20b-h** bewirken eine Hemmung der *N*-Acetylglucosaminidase von *Chironomus tentans* im Bereich von 80 bis 300 μM (IC_{50}). Die Chitinase B von *Serratia marcescens* wird lediglich durch das *S*-Phenylthiochitobiosid **II/20f** schwach inhibiert ($\text{IC}_{50}=380 \mu\text{M}$).

Ein weiterer Aspekt der Arbeit lag in der Synthese der Thioacetamide und Thiazoline von Chito- bzw. Thiochitooligomeren.

Die zumeist quantitativ verlaufende Reaktion von *N*-Acetylglucopyranosen mit Lawesson's Reagenz (**LR**) in THF führte zu einer Vielzahl von neuen Thioacetamiden **II/24a-f**. Auch die α -Octaacetylchitobiose **II/26** reagierte unter diesen Bedingungen zum Bis-Thioacetamid **II/27a**. Die Reaktion war nicht auf *S*-glycosidisch verknüpfte Thiochitobiosen anwendbar.

Für die Darstellung der *gluco*- und *galacto*-Thiazoline **II/28a-b** erwies sich die *p*-Methoxyphenyl-Gruppe als vorteilhaft. β -*p*-Methoxyphenylglycoside von 2-Acetamidohexopyranosen cyclisieren in Gegenwart von **LR** und Toluol bei 80°C zu den korrespondierenden Thiazolinen **II/28a-b** in Ausbeuten von 71 bis 76%. In Analogie entstand aus dem per-*O*-acetylierten *p*-Methoxyphenylthiochitobiosid **II/18b** das entsprechende Thio-Disaccharid **II/30c**, in der das reduzierende Ende als Thiazolin vorlag, während die Monosaccharid-Einheit am nicht-reduzierenden Ende ein Thioacetamid an C-2' aufwies.

Bemerkenswerterweise entstand bei der Reaktion des Glucopyranosylthiols **II/3f** mit **LR** in THF bei 25°C ebenfalls das *gluco*-Thiazolin **II/28a** in fast quantitativer Ausbeute.

Das entschützte *gluco*-Thiazolin **II/29a** erwies sich mit einem $IC_{50}=32 \mu\text{M}$ als potenter Inhibitor der *N*-Acetylglucosaminidase von *Chironomus tentans*.

5 Ausblick

Um eine effiziente Hemmung der Chitinasen zu erzielen, müssen höhere Homologe sowie deren *N*- und *S*-Glycoside der Thiochitooligosaccharide hergestellt werden. Da diese bisher nicht über das Methyl- bzw. *p*-Methoxyphenylthiochitobiosid **II/21a** bzw. **II/21b** zugänglich sind, wird im Rahmen einer Diplomarbeit das β -Thiochitobiosylthiol **I/22a** über eine aufbauende Synthese hergestellt. Eine Kopplung des Thiol **I/22a** mit den *galacto*-Triflaten **II/10d-f**, **II/17a**, **II/17f** bzw. **II/17h** wäre möglich.

Die Synthese der Thioacetamide bzw. Thiazoline sollte auch auf die Thiochitotriose-Derivate erweitert werden.

6 Experimenteller Teil

6.1 Verwendete Geräte, Arbeitstechniken und Reagenzien

Die NMR-Spektren wurden an einem 300 MHz Spektrometer ARX-300 ($^1\text{H-NMR}$: 300 MHz, $^{13}\text{C-NMR}$: 75 MHz, Raumtemperatur) bzw. 500 MHz Spektrometer ARX-500 ($^1\text{H-NMR}$: 500 MHz, $^{13}\text{C-NMR}$: 125 MHz, Raumtemperatur) der Fa. Bruker gemessen.

Die Proben wurden in CDCl_3 (interner Standard: TMS, $\delta = 0$ ppm), D_2O (interner Standard: HDO, $\delta = 4.78$ ppm), MeOH-d_4 (interner Standard: CHD_2OD , $\delta = 3.31$ ppm) und / oder DMSO-d_6 (interner Standard: Me_2SO , $\delta = 2.50$ ppm) gelöst.

Die chemischen Verschiebungen sind auf die δ -Skala bezogen und in ppm angegeben; dabei bedeutet s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), dd (Doppeldublett), ddd (Dublett eines Doppeldubletts), dt (Dublett eines Triplets), sept (Septett), m (Multiplet) und br (verbreitert). Die Signale der Aglycone im $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum wurden mit den Indizes Ar – Aromat, All – Allyl und Thia – Thiazolin angegeben; die diastereotopen Protonen der Methylen-Gruppen wurden mit den Indizes A bzw. B benannt, sofern eine Unterscheidung möglich war.

Der Substitutionsgrad der Kohlenstoffatome wurde, aus den APT-Spektren entnommen und mit C – quartär, CH – tertiär, CH_2 – sekundär und CH_3 – primär angegeben. Die Spektren wurden nach erster Ordnung ausgewertet und die Angabe der Kopplungskonstanten erfolgte in Hz.

Die Zuordnung der Signale im $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum wurde durch die Aufnahme von H,H-COSY-, HMBC-, HMQC-, 2D-NOESY- und/oder 2D-ROESY-Spektren ermittelt, wobei die Rohdaten mit den Programmen MestRe-C bzw. MestRe-J^[244] ausgewertet wurden.

Spektroskopische Daten von bekannten Verbindungen sind nur dann angegeben, wenn sie bisher aus der Literatur nicht entnommen werden konnten bzw. abwichen.

Die ESI-Spektren (*positive ion mode*) wurden mit einem Q-TOF_{micro} Massenspektrometer der Fa. Micromass aufgenommen. Die Elementarzusammensetzung wurde durch die Bestimmung der exakten Masse mit einer Standardabweichung kleiner als 5 ppm ermittelt.

Die IR-Spektren wurden mit einem FT-IR 16 PC der Fa. Perkin Elmer gemessen. Feste Proben wurden in einer Kaliumbromidmatrix präpariert. Die Intensitätsangaben wurden wie folgt abgekürzt: ss – sehr stark, s – stark, m – mittel, w – schwach und br – verbreitert. Die Lage der Absorptionsbanden ist in Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) angegeben.

Die Röntgendatensätze wurden mit einem Image Plate Diffraction System IPDS-2 der Fa. Stoe unter Verwendung von Mo-K_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å, Graphitmonochromator) aufgenommen. Zur Darstellung der Molekülstrukturen wurde das Programm ORTEP-3 für Windows^[248] verwendet.

Die Schmelzpunkte wurden mit einem digitalen Schmelzpunktgerät Electrothermal IA9100 gemessen und sind unkorrigiert.

Die Drehwerte wurden mit dem digitalen Polarimeter DIP-1000 der Fa. Jasco in einer 1 dm-Mikroküvette bei 589 nm bestimmt.

Die Elementaranalysen wurden mit dem Autoanalysator CHNS-932 (LECO-Instrumente GmbH) bzw. Elementaranalysator CHNOS VarioEL III (elementar Analysensysteme GmbH) ermittelt.

Die enzymatischen Untersuchungen der potentiellen Inhibitoren an den Chitinasen (*Serratia marcescens*, *Chironomus tentans* und Hevamin^{[96], [197]}) wurden von Prof. K.-D. Spindler (Universität Ulm) an einem Mikrotiterplatter-Fluoreszenz-Reader (Cytofluor 4000) der Fa. Perseptive Biosystems nach Literatur^{[96], [197]} durchgeführt. Als Substrat wurde GlcNAc-MU für die *N*-Acetylglucosaminidase verwendet, $(\text{GlcNAc})_2$ -MU für die anderen Chitinasen.

6 Experimenteller Teil

Die Oligosaccharide wurden auch als Inhibitoren der Nematoden-Chitinase *Acanthocheilonema viteae* von Prof. W. Höhne (Humboldt-Universität zu Berlin, Charité) nach Standardmethoden getestet (vgl. Anhang 8.5.2).

Für die Flashchromatographie (FC) ^[249] wurde Kieselgel der Fa. Merck mit einer Korngröße von 0.040 – 0.063 mm benutzt.

Zur Dünnschichtchromatographie wurden DC-Fertigplatten (Kieselgel 60 F₂₅₄ auf Aluminium, E. Merck) verwendet. Die Detektion der Substanzen erfolgte durch Fluoreszenzlöschung bei 254 nm und / oder Eintauchen in eine 0.1% *m*-Methoxyphenol-Lösung in EtOH – konz. H₂SO₄ mit nachfolgendem Anfärben durch Erwärmen bei 150°C.

Die Feststoffe wurden an der Drehschieber-Ölpumpe RZ 5 bzw. RZ 6 der Fa. Vacuubrand mit einem Endvakuum von $3 \cdot 10^{-3}$ bis $1 \cdot 10^{-1}$ mbar getrocknet.

Die Lyophilisation der in Wasser suspendierten Proben erfolgte mit dem Modell Alpha 1-2 der Fa. Christ (-45°C), gekoppelt mit der Chemie-Hybrid-Pumpe RC 5 der Fa. Vacuubrand bei $7 \cdot 10^{-2}$ mbar.

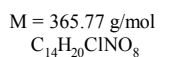
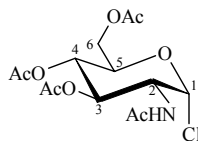
Molsieb (3 bzw. 4 Å) wurde durch Erhitzen auf 380°C innerhalb von 16 – 24 h aktiviert.

Alle Reagenzien, die zur Herstellung der folgenden Verbindungen benötigt wurden, sind im Chemikalienhandel kommerziell erhältlich. Die in Reaktionen oder zur Chromatographie verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch destilliert und wenn erforderlich, nach den üblichen Verfahren ^{[250], [251]} gereinigt oder getrocknet. Als Schutzgas diente ausschließlich Argon (Ar), das zusätzlich über NaOH-Plätzchen und Molsieb 4 Å getrocknet wurde.

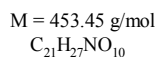
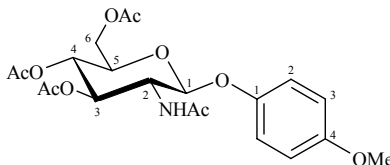
Zum Einengen der Lösungsmittel wurde ein Rotationsverdampfer Modell VV 2000 bzw. Laborota 4001-efficient der Fa. Heidolph (Wasserbadtemperatur, sofern nicht anders aufgeführt: 40°C) verwendet, verbunden mit einer Chemie-Membranpumpe PC 2004 vario der Fa. Vacuubrand.

2-Acetamido-1,3,4,6-tetra-*O*-acetyl-2-desoxy-β-D-glucoopyranose (**II/3a**) wurde nach Literaturangaben synthetisiert. ^[199]

6.2 Arbeitsvorschriften

6.2.1 Darstellung von α -D-Glucopyranosylchlorid2-Acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy- α -D-glucopyranosylchlorid (**II/4**) ^[203]**II/4**

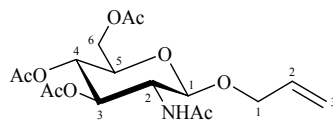
II/4 wird nach Arbeitsvorschrift von PETERSEN ^[203] hergestellt aus: 2-Acetamido-1,3,4,6-tetra-*O*-acetyl-2-desoxy- β -D-glucopyranose (**II/3a**) (10.00 g, 25.7 mmol) und AcCl (240 mL, 3.36 mol). Die farblosen Kristalle werden 3 h im HV getrocknet und unter Ar bei -30°C aufbewahrt, Ausbeute: 9.10 g (97%) [Lit. ^[203]: 86%], Schmp. $121.0\text{--}122.0^\circ\text{C}$ [Lit. ^[203]: $124\text{--}126^\circ\text{C}$], $R_f = 0.58$ (CHCl_3 / MeOH / 2-PrOH, 14 : 0.5 : 0.5). – Die NMR Daten (CDCl_3) entsprechen der Lit. ^[203]

6.2.2 Darstellung von 2-Acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosiden4-Methoxyphenyl-2-acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosid (**II/6a**) ^{[214], [215]}**II/6a**

a) **II/6a** wird nach Arbeitsvorschrift von ROY *et al.* ^[214] hergestellt aus: 2-Acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy- α -D-glucopyranosylchlorid (**II/4**) (3.00 g, 8.20 mmol), Tetrabutylammoniumbromid (2.64 g, 8.20 mmol), 4-Methoxyphenol (2.04 g, 16.40 mmol), CH_2Cl_2 (30 mL) und 1M NaOH (30 mL). Nach Umkristallisieren aus EtOAc / *n*-Hexan wird ein farbloser Feststoff erhalten, Ausbeute: 1.46 g (39%) [Lit. ^[214]: 85%].

b) **II/6a** wird nach Arbeitsvorschrift von KURYANO *et al.* ^[215] hergestellt aus: 2-Acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy- α -D-glucopyranosylchlorid (**II/4**) (1.00 g, 2.74 mmol), tr. CH_3CN (25 mL), 4-Methoxyphenol (340 mg, 2.74 mmol), Na_2CO_3 (290 mg, 2.74 mmol) und 15-Krone-5 (0.11 mL, 0.55 mmol). Nach Umkristallisieren aus EtOAc / *n*-Hexan wird ein farbloser Feststoff erhalten, Ausbeute: 671 mg (54%) [Lit. ^[215]: 43%].

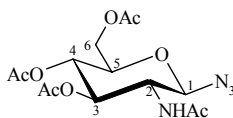
c) 2-Acetamido-1,3,4,6-tetra-*O*-acetyl-2-desoxy- β -D-glucopyranose (**II/3a**) (10.00 g, 25.7 mmol) und 4-Methoxyphenol (9.50 g, 76.7 mmol) werden 3 h im HV getrocknet und unter Ar in tr. CH_2Cl_2 (180 mL) gelöst. Nach dem Kühlen der Lösung auf 0°C wird frisch destilliertes $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (5.4 mL, 43 mmol) zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 72 h bei RT gerührt, in CH_2Cl_2 (100 mL) aufgenommen, mit H_2O (2×100 mL), ges. NaHCO_3 -Lösung (100 mL), H_2O (3×100 mL) gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Abfiltrieren der Feststoffe wird das Lösungsmittel im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wird aus EtOAc / *n*-Hexan umkristallisiert, die Mutterlauge wird durch FC (Kieselgel; *n*-Hexan / EtOAc, 1 : 9) gereinigt. Die farblosen Kristalle werden 3 h im HV getrocknet, Ausbeute: 10.10 g (87%), Schmp. 193°C [Lit. ^[214]: $195.8\text{--}196.4^\circ\text{C}$], $R_f = 0.28$ (CHCl_3 / Aceton, 3 : 1). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3321$ (m), 2953 (w), 2836 (w), 1748 (ss), 1667 (s), 1535 (s), 1509 (ss), 1374 (s), 1225 (ss, br), 1046 (s, br), 826 (m), 757 (m) cm^{-1} . – Die $^1\text{H NMR}$ Daten (CDCl_3) entsprechen der Lit. ^[215] – $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 170.8, 170.6, 170.4$ und 169.4 ($4 \times \text{C}, \text{CH}_3\text{CO}$), 155.6 und 151.1 ($2 \times \text{C}, \text{C}_{Ar-1}, \text{C}_{Ar-4}$), 118.6 und 114.5 ($2 \times \text{CH}, \text{C}_{Ar-2}, \text{C}_{Ar-3}$), 100.1 (CH, C-1), 72.1, 71.9 und 68.6 ($3 \times \text{CH}, \text{C-3}, \text{C-4}, \text{C-5}$), 62.1 ($\text{CH}_2, \text{C-6}$), 55.6 und 54.9 (CH, C-2 und $\text{CH}_3, \text{OCH}_3$), 23.3, 20.7, 20.6 und 20.6 ($4 \times \text{CH}_3, \text{CH}_3\text{CO}$) ppm.

Allyl-2-acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosid (II/6b) ^[210]

M = 387.39 g/mol
C₁₇H₂₅N₁O₉

II/6b

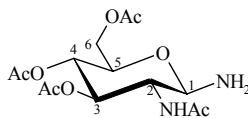
II/6b wird nach Arbeitsvorschrift von KISO *et al.* ^[210] hergestellt aus: FeCl₃ (6.25 g, 38.55 mmol), MS 4 Å (1.00 g), Allylalkohol (5.27 mL, 114.88 mmol), tr. CH₂Cl₂ (200 mL) und einer Lösung von 2-Acetamido-1,3,4,6-tetra-*O*-acetyl-2-desoxy- β -D-glucopyranose (**II/3a**) (10.00 g, 25.7 mmol) in tr. CH₂Cl₂ (70 mL). Das Rohprodukt wird aus EtOH / *n*-Hexan umkristallisiert. Der farblose kristalline Feststoff wird 2 h im HV getrocknet, Ausbeute: 7.30 g (73%) [Lit. ^[210]: 82%], Schmp. 165.5–166.0°C [Lit. ^[210]: 164–167°C], *R*_f = 0.46 (CHCl₃ / Aceton, 3 : 1). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu}$ = 3321 (m), 3087 (w), 2949 (w), 2885 (w), 1751 (ss), 1664 (ss), 1547 (s), 1379 (s), 1228 (ss, br), 1050 (ss), 940 (m), 600 (m) cm⁻¹. – **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 5.86 [m, 1 H, 2-H_{All}], 5.67 [d, ³*J*_{NH,2} = 8.6 Hz, 1 H, NH], 5.35–5.17 [m, 3 H, 3-H, 3-H_{A,B-All}], 5.08 [dd, ³*J*_{4,3} = 9.7, ³*J*_{4,5} = 9.5 Hz, 1 H, 4-H], 4.72 [d, ³*J*_{1,2} = 8.3 Hz, 1 H, 1-H], 4.40–4.23 [m, 2 H, 1-H_{A-All}, 6-H_A], 4.18–4.05 [m, 2 H, 1-H_{B-All}, 6-H_B], 3.89 [ddd, ³*J*_{2,3} = 9.7, ³*J*_{2,NH} = 9.0, ³*J*_{2,1} = 8.7 Hz, 1 H, 2-H], 3.71 [m, 1 H, 5-H], 2.09 [s, 3 H, CH₃CO], 2.04 [s, 3 H, CH₃CO], 2.03 [s, 3 H, CH₃CO], 1.96 [s, 3 H, CH₃CO] ppm. – **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ = 170.9, 170.2, 170.2 und 169.4 (4 × C, CH₃CO), 133.5 (CH, C_{All-2}), 117.8 (CH₂, C_{All-3}), 99.6 (CH, C-1), 72.3, 71.8 und 68.6 (3 × CH, C-3, C-4, C-5), 69.9 und 62.1 (2 × CH₂, C-6 und C_{All-1}), 54.7 (CH, C-2), 23.3, 20.7, 20.7 und 20.6 (4 × CH₃, CH₃CO) ppm.

2-Acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosylazid (II/3b) ^[221]

M = 372.34 g/mol
C₁₄H₂₀N₄O₈

II/3b

II/3b wird nach Arbeitsvorschrift von UNVERZAGT *et al.* ^[221] hergestellt aus: 2-Acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy- α -D-glucopyranosylchlorid (**II/4**) (5.00 g, 13.67 mmol), Aliquat[®] 336 (0.31 mL, 0.68 mmol), CHCl₃ (50 mL) und einer Lösung von NaN₃ (1.24 g, 19.14 mmol) in H₂O (12 mL). Das Rohprodukt wird aus EtOAc / *n*-Hexan umkristallisiert und 2 h im HV getrocknet. Farblose Kristalle, Ausbeute: 4.59 g (90%) [Lit. ^[221]: 88%], Schmp. 162.0–163.0°C [Lit. ^[221]: 164°C], *R*_f = 0.47 (CHCl₃ / MeOH / 2-PrOH, 14 : 0.5 : 0.5). – Die **¹H NMR** Daten (CDCl₃) entsprechen der Lit. ^[223]

2-Acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosylamin (II/3c) ^{[222], [223]}

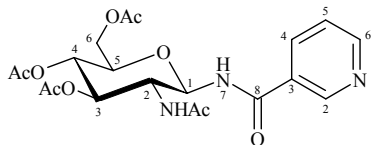
M = 346.34 g/mol
C₁₄H₂₂N₂O₈

II/3c

a) 10% Pd/C (100 mg) wird 2 h in 95 %igem EtOH (25 mL) vorhydriert. Zu dieser Mischung wird eine Lösung von 2-Acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosylazid (**II/3b**) (0.50 g, 1.34 mmol) in 95 %igem EtOH (10 mL) getropft. Das Gemisch wird 4 h unter H₂ bei RT und Standarddruck hydriert und gerührt. Nach Filtrieren über Celite[®] wird das Lösungsmittel im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wird aus EtOAc / *n*-Hexan umkristallisiert. Die farblosen Kristalle werden im HV getrocknet, Ausbeute: 334 mg (72%).

b) **II/3c** wird nach Arbeitsvorschrift von HUANG *et al.* [223] hergestellt aus: 2-Acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosylazid (**II/3b**) (0.50 g, 1.34 mmol), tr. EtOH (25 mL) und PtO₂ · H₂O (Adams-Katalysator) (50 mg, 0.22 mmol). Farblose Kristalle, Ausbeute: 388 mg (84%) [Lit. [222]: 30%], Schmp. 143.6–144.2°C [Lit. [222]: 225–230°C; Lit. [223]: 150–151°C], $R_f = 0.13$ (CHCl₃ / MeOH / 2-PrOH, 14 : 0.5 : 0.5). – Die ¹H NMR (CDCl₃) entsprechen der Lit.. [223]

N-(2-Acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosyl)nicotinsäureamid (II/6d**)** [197]

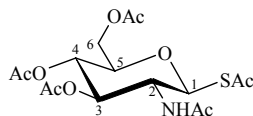


M = 451.44 g/mol
C₂₀H₂₅N₃O₉

II/6d

II/6d wird nach Arbeitsvorschrift von ROTTMANN *et al.* [197] hergestellt aus: Nicotinsäure (213 mg, 1.73 mmol) in tr. CH₂Cl₂ (30 mL), EEDQ³³ (714 mg, 2.90 mmol) und einer Lösung von 2-Acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosylamin (**II/3c**) (500 mg, 1.44 mmol) in tr. CH₂Cl₂ (5 mL). Farbloser Feststoff, Ausbeute: 508 mg (78%) [Lit. [197]: 64%], Schmp. 226.8–227.0°C [Lit. [197]: 214°C (Zers.)], $R_f = 0.13$ (CHCl₃ / EtOH, 10 : 1). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu} = 3309$ (s), 3065 (w), 2947 (w), 2875 (w), 1744 (ss), 1658 (ss), 1534 (ss), 1376 (s), 1301 (m), 1243 (ss, br), 1050 (ss), 705 (m), 598 (m) cm⁻¹. – Die **NMR** Daten (CDCl₃) entsprechen der Lit.. [197]

2-Acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-1-*S*-acetyl-2-desoxy- β -D-glucopyranose (II/3e**)** [138], [139]

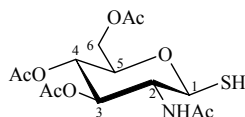


M = 405.43 g/mol
C₁₆H₂₃NO₉S

II/3e

II/3e wird nach Arbeitsvorschrift von HORTON *et al.* [138] hergestellt aus: 2-Acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy- α -D-glucopyranosylchlorid (**II/4**) (5.00 g, 13.7 mmol), KSAC (1.60 g, 13.7 mmol) und tr. Aceton (50 mL). Farbloser Feststoff, Ausbeute: 3.17 g (57%) [Lit. [138]: 53%], Schmp. 195.5–196.0°C [Lit. [138]: 194.0–197.0°C], $R_f = 0.49$ (CHCl₃ / EtOH, 10 : 1). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu} = 3345$ (m), 2963 (w), 1744 (ss), 1701 (s), 1664 (s), 1530 (s), 1370 (s), 1234 (ss, br) 1052 (s), 627 (m) cm⁻¹. – Die ¹H NMR Daten (CDCl₃) entsprechen der Lit.. [139] – ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 193.6$ (C, SCH₃CO), 171.3, 170.6, 170.0 und 169.2 (4 × C, CH₃CO), 81.6 (CH, C-1), 76.6, 74.1 und 67.8 (3 × CH, C-3, C-4, C-5), 61.9 (CH₂, C-6), 52.3 (CH, C-2), 30.8 (CH₃, SCH₃CO), 23.1, 20.7, 20.6 und 20.5 (4 × CH₃, CH₃CO) ppm.

2-Acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy-1-thio- β -D-glucopyranose (II/3f**)** [138], [139]



M = 363.39 g/mol
C₁₄H₂₁NO₈S

II/3f

II/3f wird nach Arbeitsvorschrift von WANG *et al.* [139] hergestellt aus:

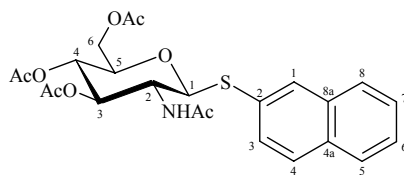
Die Umsetzung von 2-Acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy- α -D-glucopyranosylchlorid (**II/4**) (7.32 g, 20 mmol), Thioharnstoff (3.05 g, 40 mmol) in tr. Aceton (100 mL) liefert *S*-(2-Acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-

³³ Ethyl-2-ethoxy-1,2-dihydrochinolin-1-carboxylat

desoxy- β -D-glucopyranosyl)pseudothiuroniumhydrochlorid (**II/3d**). Der farblose Feststoff **II/3d** wird 2 h im HV getrocknet, Ausbeute: 7.89 g (89%) [Lit. ^[138]: 82%], Schmp. 179°C [Lit. ^[138]: 179–181°C].

Zur Hydrolyse wird das Pseudothioharnstoff-Derivat **II/3d** (7.0 g, 15.8 mmol) mit H₂O (60 mL), Aceton (10 mL) und Na₂SO₃ (4.03 g, 32 mmol) umgesetzt. Die farblosen Kristalle **II/3f** werden 3 h im HV getrocknet, Ausbeute: 4.50 g (78%) [Lit. ^[139]: 88% ohne Umkristallisation], Schmp. 151.2–152.1°C [Lit. ^[139]: 150–152°C], $R_f = 0.42$ (CHCl₃ / EtOH, 10 : 1). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu} = 3325$ (m), 2955 (w), 2563 (w), 1747 (ss), 1662 (ss), 1534 (s), 1374 (s), 1248 (ss, br), 1099 (m), 1044 (ss), 915 (m) cm⁻¹ – Die ¹H NMR Daten (CDCl₃) entsprechen der Lit. ^[139] – ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 171.2, 170.7, 170.4$ und 169.2 (4 \times C, CH₃CO), 80.3 (CH, C-1), 76.3, 73.5 und 68.2 (3 \times CH, C-3, C-4, C-5), 62.2 (CH₂, C-6), 56.8 (CH, C-2), 23.3, 20.7, 20.6 und 20.5 (4 \times CH₃, CH₃CO) ppm.

2-Naphthyl-2-acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy-1-thio- β -D-glucopyranosid (**II/6e**) ^[134]

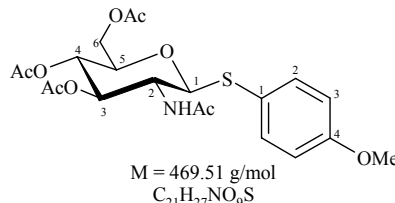


M = 489.55 g/mol
C₂₄H₂₇NO₈S

II/6e

Zu einer Lösung von 2-Acetamido-1,3,4,6-tetra-*O*-acetyl-2-desoxy- β -D-glucopyranose (**II/3a**) (3.00 g, 7.71 mmol) in tr. CH₂Cl₂ (100 mL) wird unter Ar 2-Naphthalinthiol (1.85 g, 11.57 mmol) gegeben und SnCl₄ (0.90 mL, 7.71 mmol) getropft. Die gelbe Lösung wird 24 h bei 60°C unter Rückfluss erhitzt und gerührt. Die Reaktionsmischung wird in CH₂Cl₂ (100 mL) aufgenommen, mit ges. NaHCO₃-Lösung (100 mL), ges. NaCl-Lösung (2 \times 100 mL), H₂O (100 mL) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Abfiltrieren der Feststoffe wird das Lösungsmittel im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wird aus EtOAc / *n*-Hexan umkristallisiert, die Mutterlauge liefert nach FC (Kieselgel; CHCl₃ / EtOH, 40 : 1) weiteres Produkt. Die farblosen Kristalle werden 3 h im HV getrocknet, Ausbeute: 2.15 g (57%) [Lit. ^[134]: 62%], Schmp. 218°C [Lit. ^[134]: 215°C], $R_f = 0.36$ (CHCl₃ / EtOH, 10 : 1). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu} = 3305$ (w), 3056 (w), 2949 (w), 1747 (ss), 1662 (s), 1540 (m), 1371 (s), 1236 (ss), 1044 (ss), 913 (w), 820 (w), 748 (w), 602 (w), 476 (w) cm⁻¹. – ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.98$ [s, 1 H, 1-H_{Ar}], 7.83–7.74 [m, 3 H, *Ph*], 7.56 [dd, ³*J* = 8.7, ⁵*J* = 1.4 Hz, 1 H, *Ph*], 7.52–7.46 [m, 2 H, *Ph*], 5.71 [d, ³*J*_{NH,2} = 9.0 Hz, 1 H, NH], 5.25 [dd, ³*J*_{3,2} = 9.9, ³*J*_{3,4} = 9.6 Hz, 1 H, 3-H], 5.05 [dd, ³*J*_{4,5} = 9.8, ³*J*_{4,3} = 9.6 Hz, 1 H, 4-H], 4.95 [d, ³*J*_{1,2} = 10.4 Hz, 1 H, 1-H], 4.23–4.14 [m, 2 H, 6-H_{A,B}], 4.06 [ddd, ³*J*_{2,1} = ³*J*_{2,3} = 10.1, ³*J*_{2,NH} = 9.5 Hz, 1 H, 2-H], 3.73 [m, 1 H, 5-H], 2.01 [s, 3 H, CH₃CO], 2.01 [s, 3 H, CH₃CO], 2.00 [s, 3 H, CH₃CO], 1.99 [s, 3 H, CH₃CO] ppm. – ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 171.0, 170.6, 170.0$ und 169.3 (4 \times C, CH₃CO), 133.5, 132.7 und 132.6 (3 \times C, C_{Ar}-2, C_{Ar}-4a, C_{Ar}-8a), 131.8, 129.7, 128.4, 127.7, 127.6, 126.6 und 126.6 (7 \times CH, C_{Ar}-1, C_{Ar}-3, C_{Ar}-4, C_{Ar}-5, C_{Ar}-6, C_{Ar}-7, C_{Ar}-8), 86.6 (CH, C-1), 75.9 (CH, C-5), 73.7 (CH, C-3), 68.4 (CH, C-4), 62.4 (CH₂, C-6), 53.5 (CH, C-2), 23.3, 20.7, 20.6 und 20.5 (4 \times CH₃, CH₃CO) ppm.

4-Methoxyphenyl-2-acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy-1-thio- β -D-glucopyranosid (**II/6f**)



M = 469.51 g/mol
C₂₁H₂₇NO₉S

II/6f

Zu einer Lösung von 2-Acetamido-1,3,4,6-tetra-*O*-acetyl-2-desoxy- β -D-glucopyranose (**II/3a**) (4.00 g, 10.27 mmol) in tr. CHCl₃ (40 mL) wird unter Ar 4-(Methoxy)thiophenol (1.90 mL, 15.41 mmol) und ZnCl₂ (1.40 g, 10.27 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wird 24 h bei 80°C erhitzt und gerührt, in CHCl₃ (50 mL) aufgenommen, mit ges. NaHCO₃-Lösung (60 mL), ges. NaCl-Lösung (2 \times 60 mL), H₂O (2 \times 60 mL) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Abfiltrieren der Feststoffe wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck

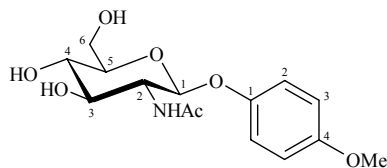
eingengt. Das Rohprodukt wird aus EtOAc / *n*-Hexan umkristallisiert. Die farblosen Kristalle werden 2 h im HV getrocknet, Ausbeute: 4.10 g (85%), Schmp. 210.9–212.8°C (Zers.), $R_f = 0.40$ (CHCl₃ / EtOH, 10 : 1). – $[\alpha]_D^{28} = -34.6$ ($c = 0.5$, CHCl₃). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu} = 3297$ (m), 3078 (w), 2951 (m), 1746 (ss), 1661 (s), 1542 (s), 1495 (s), 1372 (s), 1287 (s), 1244 (ss), 1045 (ss), 913 (m), 830 (m), 600 (m) cm⁻¹. – **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.45$ [d, $^3J_{2,3} = 8.9$ Hz, 2 H, 2-H_{Ar}], 6.82 [d, $^3J_{3,2} = 8.9$ Hz, 2 H, 3-H_{Ar}], 5.79 [d, $^3J_{NH,2} = 9.2$ Hz, 1 H, NH], 5.19 [dd, $^3J_{3,2} = 10.1$ Hz, $^3J_{3,4} = 9.5$ Hz, 1 H, 3-H], 4.99 [dd, $^3J_{4,5} = 9.8$ Hz, $^3J_{4,3} = 9.6$ Hz, 1 H, 4-H], 4.68 [d, $^3J_{1,2} = 10.4$ Hz, 1 H, 1-H], 4.21–4.11 [m, 2 H, 6-H_{A,B}], 3.93 [ddd, $^3J_{2,1} = ^3J_{2,3} = 10.2$ Hz, $^3J_{2,NH} = 9.3$ Hz, 1 H, 2-H], 3.79 [s, 3 H, OCH₃], 3.66 [m, 1 H, 5-H], 2.05 [s, 3 H, CH₃CO], 2.00 [s, 3 H, CH₃CO], 1.98 [s, 3 H, CH₃CO], 1.97 [s, 3 H, CH₃CO] ppm. – **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 170.9$, 170.5, 169.9 und 169.3 (4 × C, CH₃CO), 160.2 (C, C_{Ar}-4), 136.1 (CH, C_{Ar}-2), 121.7 (C, C_{Ar}-1), 114.4 (CH, C_{Ar}-3), 86.7 (CH, C-1), 75.7 (CH, C-5), 73.9 (CH, C-3), 68.4 (CH, C-4), 62.3 (CH₂, C-6), 55.3 (CH₃, OCH₃), 53.2 (CH, C-2), 23.3, 20.7, 20.6 und 20.5 (4 × CH₃, CH₃CO) ppm. – **HR-ESI-MS**: exakte Masse ber. für C₂₁H₂₈NO₉S [M + H]⁺: 470.1485; gef.: 470.1504. – C₂₁H₂₇NO₉S (469.51): ber.: C 53.61, H 6.00, N 2.98, S 6.81; gef.: C 53.69, H 5.82, N 2.87, S 6.78.

6.2.3 Darstellung von 2-Acetamido-2-desoxy-β-D-glucopyranosiden

Allg. Arbeitsvorschrift:

Zu einer Lösung von β-D-Glucopyranosid in tr. MeOH wird LiOH · H₂O gegeben. Die Reaktionsmischung wird 4 bis 8 h bei RT unter Ar gerührt. Nach Neutralisieren mit Dowex[®] 50WX8 (H⁺-Form) wird der Ionenaustauscher abfiltriert und mit MeOH mehrmals gewaschen. Nach Einengen des Lösungsmittels im Vakuum wird der farblose Feststoff in H₂O suspendiert und anschließend lyophilisiert.

4-Methoxyphenyl-2-acetamido-2-desoxy-β-D-glucopyranosid (II/7a) [214], [215]

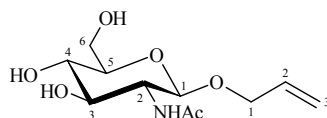


M = 327.34 g/mol
C₁₅H₂₁NO₇

II/7a

II/7a aus: 4-Methoxyphenyl-2-acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy-β-D-glucopyranosid (**II/6a**) (3.04 g, 6.7 mmol), tr. MeOH (300 mL) und LiOH · H₂O (13 mg, 0.31 mmol). Farbloser Feststoff, Ausbeute: 2.06 g (94%) [Lit. [214]: 100%], Schmp. 243°C [Lit. [214]: 245.4–245.7°C], $R_f = 0.41$ (CHCl₃ / MeOH, 7 : 3). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu} = 3480$ (s), 3268 (s), 2937 (w), 2868 (w), 1658 (ss), 1510 (ss), 1374 (m), 1232 (ss), 1084 (ss), 825 (m), 756 (m) cm⁻¹. – Die NMR-Daten entsprechen der Lit. [215]

Allyl-2-acetamido-2-desoxy-β-D-glucopyranosid (II/7b) [247]



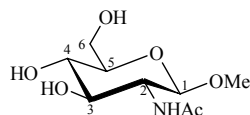
M = 261.23 g/mol
C₁₁H₁₉NO₆

II/7b

II/7b aus: Allyl-2-acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy-β-D-glucopyranosid (**II/6b**) (4.00 g, 10.33 mmol), tr. MeOH (100 mL) und LiOH · H₂O (13 mg, 0.31 mmol). Farbloser Feststoff, Ausbeute: 2.68 g (99%) [Lit. [247]: 80%], Schmp. 166.0–167.0°C [Lit. [247]: 171–172°C], $R_f = 0.36$ (CHCl₃ / MeOH, 7 : 3). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu} = 3286$ (ss, br), 3097 (s), 2875 (s), 1652 (ss), 1562 (ss), 1405 (m), 1375 (s), 1319 (m), 1167 (m), 1083 (ss, br), 928 (m), 628 (s), 565 (s) cm⁻¹. – **¹H NMR** (300 MHz, MeOH-d₄): $\delta = 5.90$ [m, 1 H, 2-H_{Allyl}], 5.28 [ddd, $^3J_{trans} = 17.6$, $^2J_{gem} = 3.7$, $^5J = 1.9$ Hz, 1 H, 3-H_{A-Allyl}], 5.14 [ddd, $^3J_{cis} = 8.8$, $^2J_{gem} = 3.7$, $^5J = 1.9$ Hz, 1 H, 3-H_{B-Allyl}], 4.45 [d, $^3J_{1,2} = 8.3$ Hz, 1 H, 1-H], 4.35 [ddt, $^2J_{gem} = 13.4$, $^3J_{1B,2} = 5.0$, $^5J = 1.4$ Hz, 1 H, 1-H_{B-Allyl}], 4.08 [ddt, $^2J_{gem} = 13.4$, $^3J_{1A,2} = 5.9$,

$^5J = 1.4$ Hz, 1 H, 1-H_{A-All}], 3.89 [dd, $^2J_{\text{gem}} = 12.0$, $^3J_{6B,5} = 2.3$ Hz, 1 H, 6-H_B], 3.73–3.60 [m, 2 H, 2-H, 6-H_A], 3.46 [dd, $^3J_{3,2} = 7.9$, $^3J_{3,4} = 8.3$ Hz, 1 H, 3-H], 3.37–3.23 [m, 2 H, 4-H, 5-H], 1.98 [s, 3 H, CH₃CO] ppm. – $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, MeOH-d₄): $\delta = 173.8$ (C, CH₃CO), 135.6 (CH, C_{All-2}), 116.9 (CH₂, C_{All-3}), 101.9 (CH, C-1), 78.0, 76.1 und 72.2 (3 × CH, C-3, C-4, C-5), 70.7 (CH₂, C_{All-1}), 62.8 (CH₂, C-6), 57.3 (CH, C-2), 22.9 (CH₃, CH₃CO) ppm.

Methyl-2-acetamido-2-desoxy-β-D-glucopyranosid (II/7c) ^[139]

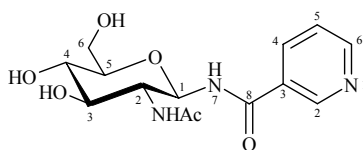


M = 235.24 g/mol
C₉H₁₇NO₆

II/7c

II/7c wird nach Arbeitsvorschrift von WANG *et al.* ^[139] hergestellt aus: 2-Acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy-α-D-glucopyranosylchlorid (**II/4**) (7.00 g, 19.14 mmol), tr. CH₂Cl₂ (10 mL), tr. MeOH (70 mL) und NaOMe–MeOH (13.8 mL, 4.37 mol/L). Farbloser Feststoff, Ausbeute: 3.41 g (76%) [Lit. ^[139]: 76%], Schmp. 196.0–197.0°C [Lit. ^[139]: 198–200°C], $R_f = 0.27$ (CHCl₃ / MeOH, 7 : 3). – $[\alpha]_D^{25} = -38.0$ ($c = 1.1$, MeOH). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu} = 3269$ (ss, br), 3099 (s), 2964 (m), 2881 (m), 1653 (ss), 1566 (ss), 1445 (s), 1377 (s), 1319 (s), 1081 (ss, br), 607 (m) cm⁻¹. – **¹H NMR** (300 MHz, MeOH-d₄): $\delta = 4.31$ [d, $^3J_{1,2} = 8.3$ Hz, 1 H, 1-H], 3.88 [dd, $^2J_{\text{gem}} = 12.0$, $^3J_{6B,5} = 1.8$ Hz, 1 H, 6-H_B], 3.73–3.60 [m, 2 H, 3-H, 6-H_A], 3.46 [s, 3 H, OCH₃], 3.44–3.23 [m, 3 H, 2-H, 4-H, 5-H], 1.98 [s, 3 H, CH₃CO] ppm. – **¹³C NMR** (75 MHz, MeOH-d₄): $\delta = 173.8$ (C, CH₃CO), 103.5 (CH, C-1), 78.0, 76.2 und 72.1 (3 × CH, C-3, C-4, C-5), 62.8 (CH₂, C-6), 57.2 und 57.0 (CH, C-2 und CH₃, OCH₃), 23.0 (CH₃, CH₃CO) ppm.

N-(2-Acetamido-2-desoxy-β-D-glucopyranosyl)nicotinsäureamid (II/7d) ^[197]

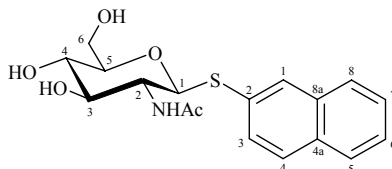


M = 325.32 g/mol
C₁₄H₁₉N₃O₆

II/7d

II/7d aus: *N*-(2-Acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy-β-D-glucopyranosyl)nicotinsäureamid (**II/6d**) (444 mg, 0.98 mmol), tr. MeOH (20 mL) und LiOH · H₂O (13 mg, 0.31 mmol). Farbloser Feststoff, Ausbeute: 307 mg (96%) [Lit. ^[197]: 100%], Schmp. 153.5–154.3°C (Zers.) [Lit. ^[197]: 129°C (Zers.)], $R_f = 0.31$ (CHCl₃ / MeOH, 7 : 3). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu} = 3303$ (ss, br), 2884 (m), 1663 (ss), 1594 (s), 1545 (ss, br), 1421 (m), 1373 (m), 1303 (s), 1080 (ss, br), 706 (m), 613 (m) cm⁻¹. – Die NMR Daten (MeOH-d₄) entsprechen der Lit. ^[197]

2-Naphthyl-2-acetamido-2-desoxy-1-thio-β-D-glucopyranosid (II/7e)



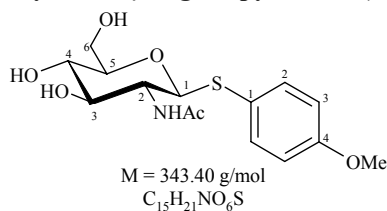
M = 363.44 g/mol
C₁₈H₂₁NO₅S

II/7e

II/7e aus: 2-Naphthyl-2-acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy-1-thio-β-D-glucopyranosid (**II/6e**) (100 mg, 0.20 mmol), tr. MeOH (15 mL) und LiOH · H₂O (13 mg, 0.31 mmol). Farbloser Feststoff, Ausbeute: 74 mg (100%), Schmp. 221.8°C, $R_f = 0.69$ (CHCl₃ / MeOH, 7 : 3). – $[\alpha]_D^{29} = +18.1$ ($c = 0.8$, DMSO). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu} = 3294$ (ss, br), 2932 (m), 1657 (ss), 1538 (ss), 1428 (s), 1372 (s), 1310 (s), 1275 (m), 1061 (ss, br), 943 (m), 887 (m),

854 (m), 812 (s), 743 (s), 609 (m), 473 (m) cm^{-1} . – $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, MeOH-d_4 / 6% DMSO-d_6): δ = 8.08 [s, 1 H, 1- H_{Ar}], 7.93–7.85 [m, 3 H, Ph], 7.62 [dd, $^3J = 8.7$, $^5J = 1.7$ Hz, 1 H, Ph], 7.57–7.50 [m, 2 H, Ph], 5.00 [d, $^3J_{1,2} = 10.4$ Hz, 1 H, 1-H], 3.94 [dd, $^2J_{\text{gem}} = 12.0$, $^3J_{6\text{B},5} = 1.7$ Hz, 1 H, 6- H_{B}], 3.86 [dd, $^3J_{2,1} = ^3J_{2,3} = 10.2$ Hz, 1 H, 2-H], 3.71 [dd, $^2J_{\text{gem}} = 12.0$, $^3J_{6\text{A},5} = 5.7$ Hz, 1 H, 6- H_{A}], 3.54 [dd, $^3J = 9.6$, $^3J = 8.4$ Hz, 1 H, 3-H], 3.44 [m, 1 H, 5-H], 3.39 [dd, $^3J = 9.6$, $^3J = 8.4$ Hz, 1 H, 4-H], 2.03 [s, 3 H, CH_3CO] ppm. – $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, MeOH-d_4 / 6% DMSO-d_6): δ = 172.7 (C, CH_3CO), 135.1, 134.1 und 133.4 (3 \times C, $\text{C}_{\text{Ar}-2}$, $\text{C}_{\text{Ar}-4\text{a}}$, $\text{C}_{\text{Ar}-8\text{a}}$), 129.6, 129.4, 129.3, 128.9, 128.6, 127.8 und 127.2 (7 \times CH, $\text{C}_{\text{Ar}-1}$, $\text{C}_{\text{Ar}-3}$, $\text{C}_{\text{Ar}-4}$, $\text{C}_{\text{Ar}-5}$, $\text{C}_{\text{Ar}-6}$, $\text{C}_{\text{Ar}-7}$, $\text{C}_{\text{Ar}-8}$), 88.1 (CH, C-1), 82.5 (CH, C-5), 77.3 (CH, C-3), 71.9 (CH, C-4), 62.8 (CH_2 , C-6), 56.2 (CH, C-2), 23.5 (CH_3 , CH_3CO) ppm. – **HR-ESI-MS**: exakte Masse ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{NO}_5\text{S}$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$: 364.1219; gef.: 364.1223. – $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_5\text{S}$ (363.44): ber.: C 59.49, H 5.82, N 3.85, S 8.82; gef.: C 59.32, H 5.56, N 3.77, S 8.93.

4-Methoxyphenyl-2-acetamido-2-desoxy-1-thio- β -D-glucopyranosid (II/7f)



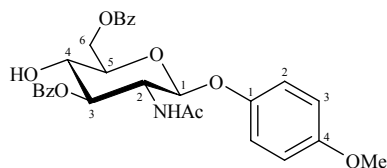
II/7f

II/7f aus: 4-Methoxyphenyl-2-acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy-1-thio- β -D-glucopyranosid (**II/6f**) (2.00 g, 4.26 mmol), tr. MeOH (200 mL) und $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (13 mg, 0.31 mmol). Farbloser Feststoff, Ausbeute: 1.46 g (100%), Schmp. 247.1–248.0°C, $R_f = 0.69$ (CHCl_3 / MeOH, 7 : 3). – $[\alpha]_{\text{D}}^{27} = +58.7$ ($c = 0.4$, MeOH / 40% DMSO). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu} = 3299$ (ss, br), 3080 (m), 2939 (m), 1649 (ss), 1592 (s), 1546 (ss), 1493 (ss), 1312 (s), 1248 (s), 1286 (ss), 1174 (m), 1100 (s), 1059 (s), 1028 (s), 828 (m), 604 (m) cm^{-1} . – $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, MeOH-d_4 / 40% DMSO-d_6): δ = 7.40–7.35 [d, $^3J_{2,3} = 8.9$ Hz, 2 H, 2- H_{Ar}], 6.83–6.79 [d, $^3J_{3,2} = 8.9$ Hz, 2 H, 3- H_{Ar}], 4.53 [d, $^3J_{1,2} = 10.5$ Hz, 1 H, 1-H], 3.74–3.68 [m, 4 H, 6- H_{B} , OCH_3], 3.58–3.46 [m, 2 H, 2-H, 6- H_{A}], 3.32 [dd, $^3J = 9.7$ Hz, $^3J = 8.5$ Hz, 1 H, 3-H], 3.20–3.09 [m, 2 H, 4-H, 5-H], 1.87 [s, 3 H, CH_3CO] ppm. – $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, MeOH-d_4 / 40% DMSO-d_6): δ = 172.2 (C, CH_3CO), 160.8 (C, $\text{C}_{\text{Ar}-4}$), 135.2 (CH, $\text{C}_{\text{Ar}-2}$), 126.0 (C, $\text{C}_{\text{Ar}-1}$), 115.7 (CH, $\text{C}_{\text{Ar}-3}$), 89.0 (CH, C-1), 82.3 und 71.9 (2 \times CH, C-4, C-5), 77.2 (CH, C-3), 62.8 (CH_2 , C-6), 56.2 und 56.2 (CH, C-2 und CH_3 , OCH_3), 23.7 (CH_3 , CH_3CO) ppm. – **HR-ESI-MS**: exakte Masse ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{NO}_6\text{S}$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$: 344.1168; gef.: 344.1197. – $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_6\text{S}$ (343.40): ber.: C 52.47, H 6.16, N 4.08, S 9.34; gef.: C 52.19, H 5.96, N 3.81, S 9.53.

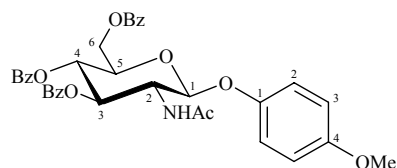
6.2.4 Darstellung von 2-Acetamido-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosiden

Allg. Vorschrift:

Zu einer Lösung von β -D-Glucopyranosid in tr. Py wird unter Ar bei -60°C tropfenweise BzCl hinzugegeben. Diese Suspension wird 2 h bei -50°C gerührt und langsam auf RT erwärmt. Nach 16 h wird das Lösungsmittel im Vakuum bei 45°C eingengt, gegebenenfalls mit Toluol (3 \times 30 mL) redestilliert. Der Rückstand wird in CHCl_3 (100 mL) aufgenommen, mit 5 %iger HCl (3 \times 50 mL), ges. NaHCO_3 -Lösung (2 \times 50 mL) und H_2O (50 mL) gewaschen. Nach Trocknen über MgSO_4 und Abfiltrieren der Feststoffe wird das Lösungsmittel im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wird durch FC und, soweit möglich, durch Umkristallisieren gereinigt. Der Feststoff wird 3 h im HV getrocknet.

4-Methoxyphenyl-2-acetamido-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosid (**II/8a**)

M = 535.56 g/mol
C₂₉H₂₉NO₉

II/8aund 4-Methoxyphenyl-2-acetamido-3,4,6-tri-*O*-benzoyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosid (**II/8g**)

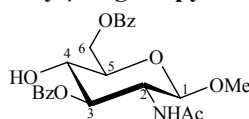
M = 639.66 g/mol
C₃₆H₃₃NO₁₀

II/8g

4-Methoxyphenyl-2-acetamido-2-desoxy- β -D-glucopyranosid (**II/7a**) (0.80 g, 2.44 mmol) wird nach allg. Vorschrift mit BzCl (0.60 mL, 5.12 mmol) in tr. Py (23 mL) umgesetzt. Das Rohprodukt wird aus EtOAc / *n*-Hexan umkristallisiert, die Mutterlauge wird durch FC (Kieselgel; CHCl₃ / EtOH, 40 : 1) gereinigt. Es werden 1.02 g (78%) 4-Methoxyphenyl-2-acetamido-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosid (**II/8a**) und 295 mg (9%) 4-Methoxyphenyl-2-acetamido-3,4,6-tri-*O*-benzoyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosid (**II/8g**) erhalten.

II/8a: Farbloser Feststoff, Schmp. 241.6–242.5°C, $R_f = 0.51$ (CHCl₃ / EtOH, 10 : 1). – $[\alpha]_D^{27} = +31.7$ ($c = 1.1$, DMSO). – **IR (KBr):** $\tilde{\nu} = 3467$ (m), 3297 (m), 3068 (w), 2954 (w), 2835 (w), 1723 (ss), 1665 (ss), 1507 (ss), 1273 (ss, br), 1071 (ss, br), 712 (ss) cm⁻¹. – **¹H NMR** (300 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 8.09$ [d, ³ $J_{NH,2} = 9.2$ Hz, 1 H, NH], 8.05–7.94 [m, 4 H, *PhCO*], 7.74–7.50 [m, 6 H, *PhCO*], 6.97–6.91 [d, ³ $J_{2,3} = 9.0$ Hz, 2 H, 2-H_{Ar}], 6.76–6.70 [d, ³ $J_{3,2} = 9.0$ Hz, 2 H, 3-H_{Ar}], 5.27 [dd, ³ $J_{3,4} = 10.4$, ³ $J_{3,2} = 9.1$ Hz, 1 H, 3-H], 5.17 [d, ³ $J_{1,2} = 8.6$ Hz, 1 H, 1-H], 4.63 [dd, ² $J_{gem} = 11.6$, ³ $J_{6B,5} = 1.9$ Hz, 1 H, 6-H_B], 4.45 [dd, ² $J_{gem} = 11.7$, ³ $J_{6A,5} = 6.7$ Hz, 1 H, 6-H_A], 4.12 [ddd, ³ $J_{2,3} = 9.9$, ³ $J_{2,NH} = 3J_{2,1} = 9.1$ Hz, 1 H, 2-H], 3.94 [m, 1 H, 5-H], 3.74 [m, 1 H, 4-H], 3.67 [s, 3 H, OCH₃], 1.68 [s, 3 H, CH₃CO] ppm. – **¹³C NMR** (75 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 170.1$, 166.5 und 166.4 (3 × C, CO), 155.6 und 151.8 (2 × C, C_{Ar}-1, C_{Ar}-4), 134.3 und 134.0 (2 × CH, *PhCO*), 130.8 und 130.5 (2 × C, *PhCO*), 129.2, 129.1, 128.6 und 128.4 (CH, *PhCO*), 118.8 und 115.2 (2 × CH, C_{Ar}-2, C_{Ar}-3), 100.1 (CH, C-1), 77.2 (CH, C-3), 74.5 (CH, C-5), 69.4 (CH, C-4), 64.6 (CH₂, C-6), 56.2 (CH₃, OCH₃), 54.2 (CH, C-2), 23.5 (CH₃, CH₃CO) ppm. – **HR-ESI-MS:** exakte Masse ber. für C₂₉H₃₀NO₉ [M + H]⁺: 536.1921; gef.: 536.1943. – C₂₉H₂₉NO₉ (535.56): ber.: C 65.04, H 5.46, N 2.62; gef.: C 65.01, H 5.56, N 2.32.

II/8g aus: Farbloser Feststoff, Schmp. 190°C, $R_f = 0.60$ (CHCl₃ / EtOH, 10 : 1). – $[\alpha]_D^{30} = -27.9$ ($c = 0.5$, CHCl₃). – **IR (KBr):** $\tilde{\nu} = 3293$ (w), 3067 (w), 2954 (w), 2835 (w), 1725 (ss), 1660 (m), 1507 (s), 1273 (ss), 1222 (s), 1109 (ss, br), 1068 (s), 1027 (m), 711 (s) cm⁻¹. – **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.04$ –7.87 [m, 6 H, *PhCO*], 7.59–7.29 [m, 10 H, *PhCO*], 6.99 [d, ³ $J_{2,3} = 9.0$ Hz, 2 H, 2-H_{Ar}], 6.70 [d, ³ $J_{3,2} = 9.0$ Hz, 2 H, 3-H_{Ar}], 5.93–5.84 [m, 2 H, 3-H, NH], 5.64 [dd, 2 × ³ $J = 9.6$ Hz, 1 H, 3-H], 5.35 [d, ³ $J_{1,2} = 8.2$ Hz, 1 H, 1-H], 4.63 [dd, ² $J_{gem} = 12.0$, ³ $J_{6B,5} = 3.0$ Hz, 1 H, 6-H_B], 4.49 [dd, ² $J_{gem} = 12.0$, ³ $J_{6A,5} = 6.5$ Hz, 1 H, 6-H_A], 4.36 [ddd, ³ $J_{2,3} = 10.3$, ³ $J_{2,NH} = 3J_{2,1} = 8.5$ Hz, 1 H, 2-H], 4.24 [m, 1 H, 5-H], 3.73 [s, 3 H, OCH₃], 1.89 [s, 3 H, CH₃CO] ppm. – **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 170.4$, 166.5, 166.0 und 165.3 (4 × C, CO), 155.6 und 151.1 (2 × C, C_{Ar}-1, C_{Ar}-4), 133.5, 133.5 und 133.1 (3 × CH, *PhCO*), 128.8 (C, *PhCO*), 129.9, 129.8, 129.7, 128.5, 128.4 und 128.5 (CH, *PhCO*), 118.7 und 114.5 (2 × CH, C_{Ar}-2, C_{Ar}-3), 100.4 (CH, C-1), 72.6 und 72.3 (2 × CH, C-3, C-5), 69.8 (CH, C-4), 63.4 (CH₂, C-6), 55.6 (CH₃, OCH₃), 55.3 (CH, C-2), 23.3 (CH₃, CH₃CO) ppm. – **HR-ESI-MS:** exakte Masse ber. für C₃₆H₃₄NO₁₀ [M + H]⁺: 640.2183; gef.: 640.2214. – C₃₆H₃₃NO₁₀ (639.66): ber.: C 67.60, H 5.20, N 2.19; gef.: C 67.82, H 5.08, N 2.18.

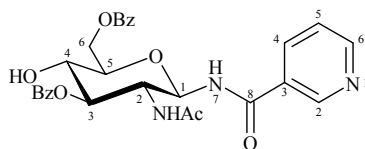
Methyl-2-acetamido-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosid (II/8c**)** ^[139]

M = 443.46 g/mol
C₂₃H₂₅NO₈

II/8c

II/8c aus: Methyl-2-acetamido-2-desoxy- β -D-glucopyranosid (**II/7c**) (2.35 g, 10.0 mmol), tr. Py (25 mL) und BzCl (2.56 mL, 22.0 mmol). Das Rohprodukt wird durch FC (Kieselgel; CHCl₃ / EtOH, 20 : 1) gereinigt. Farbloser Feststoff, Ausbeute: 3.46 g (78%) [Lit. ^[139]: 83%], Schmp. 183°C [Lit. ^[139]: 97–100°C], R_f = 0.37 (CHCl₃ / EtOH, 10 : 1). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu}$ = 3303 (m), 3070 (m), 2963 (m), 1722 (ss), 1661 (s), 1549 (s), 1316 (ss, br), 1117 (ss), 1070 (ss), 712 (ss) cm⁻¹. – Die ¹H NMR Daten (CDCl₃) entsprechen der Lit. ^[139] – ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 170.4, 167.6 und 167.0 (3 \times C, CO), 133.6, 133.3, 129.9, 129.8, 128.5 und 128.4 (CH, PhCO), 129.6 und 129.1 (2 \times C, PhCO), 102.0 (CH, C-1), 76.1, 74.3 und 69.4 (3 \times CH, C-3, C-4, C-5), 63.6 (CH₂, C-6), 56.6 und 54.1 (CH, C-2 und CH₃, OCH₃), 23.3 (CH₃, CH₃CO) ppm.

N-(2-Acetamido-3,6-di-O-benzoyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosyl)nicotinsäureamid (II/8d)

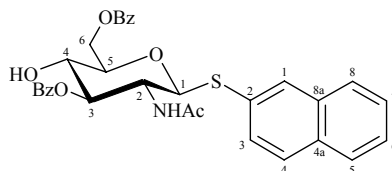


M = 533.54 g/mol
C₂₈H₂₇N₃O₈

II/8d

II/8d aus: N-(2-Acetamido-2-desoxy- β -D-glucopyranosyl)nicotinsäureamid (**II/7d**) (525 mg, 1.61 mmol), tr. Py (10 mL) und BzCl (412 μ L, 3.55 mmol). Das Rohprodukt wird in EtOAc (100 mL) aufgenommen. Nach FC (Kieselgel; CHCl₃ / EtOH, 10 : 1) wird ein farbloser Feststoff erhalten, Ausbeute: 653 mg (76%), Schmp. 139.2–142.7°C, R_f = 0.19 (CHCl₃ / EtOH, 10 : 1). – $[\alpha]_D^{29}$ = –47.8 (c = 0.6, CHCl₃). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu}$ = 3306 (m, br), 3064 (m), 2933 (w), 1721 (ss), 1666 (ss), 1592 (m), 1537 (s), 1451 (m), 1373 (m), 1273 (ss, br), 1071 (ss, br), 1026 (s), 711 (s) cm⁻¹. – ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 9.08 [d, ⁵J_{2,6} = 1.8 Hz, 1 H, 2-H_{Ar}], 8.68 [dd, ³J_{6,5} = 4.8, ⁵J_{6,2} = 1.4 Hz, 1 H, 6-H_{Ar}], 8.17 [d, ³J_{4,5} = 7.9 Hz, 1 H, 4-H_{Ar}], 8.11–7.99 [m, 5 H, PhCO, H-7], 7.60–7.51 [m, 2 H, PhCO], 7.47–7.30 [m, 5 H, PhCO, 5-H_{Ar}], 6.89 [d, ³J_{NH,2} = 8.0 Hz, 1 H, NH], 5.45–5.43 [m, 2 H, 1-H, 3-H], 4.80 [dd, ²J_{gem} = 12.1, ³J_{6B,5} = 2.8 Hz, 1 H, 6-H_B], 4.61 [d, ²J_{gem} = 11.9 Hz, 1 H, 6-H_A], 4.41 [s, br, 1 H, 4-OH], 4.33 [ddd, ³J_{2,3} = 10.1, ³J_{2,1} = 9.4, ³J_{2,NH} = 8.3 Hz, 1 H, 2-H], 3.93–3.85 [m, 2 H, 4-H, 5-H], 1.80 [s, 3 H, CH₃CO] ppm. – ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 172.8 (C, CH₃CO), 167.9 und 167.3 (2 \times C, PhCO), 165.8 (C, C_{Ar}-8), 152.5 und 148.8 (2 \times CH, C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 135.2, 133.8 und 133.4 (3 \times CH, PhCO, C_{Ar}-4), 130.0, 128.6 und 128.4 (CH, PhCO), 129.5, 128.8 und 128.7 (3 \times C, PhCO, C_{Ar}-3), 123.5 (CH, C_{Ar}-5), 81.1, 76.1 und 75.8 (3 \times CH, C-1, C-3, C-5), 68.7 (CH, C-4), 63.6 (CH₂, C-6), 53.8 (CH, C-2), 23.0 (CH₃, CH₃CO) ppm. – **HR-ESI-MS**: exakte Masse ber. für C₂₈H₂₈N₃O₈ [M + H]⁺: 534.1876; gef.: 534.1876. – C₂₈H₂₇N₃O₈ (533.54): ber.: C 63.03, H 5.10, N 7.88; gef.: C 62.97, H 5.03, N 7.96.

2-Naphthyl-2-acetamido-3,6-di-O-benzoyl-2-desoxy-1-thio- β -D-glucopyranosid (II/8e)



M = 571.65 g/mol
C₃₂H₂₉NO₇S

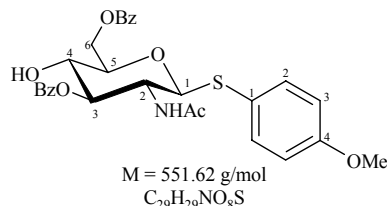
II/8e

II/8e aus: 2-Naphthyl-2-acetamido-2-desoxy-1-thio- β -D-glucopyranosid (**II/7e**) (1.50 g, 4.12 mmol), tr. Py (20 mL) und BzCl (1.00 mL, 8.66 mmol). Das Rohprodukt wird aus EtOAc / *n*-Hexan umkristallisiert, die Mutterlauge wird durch FC (Kieselgel; CHCl₃ / EtOH, 40 : 1) gereinigt. Farbloser Feststoff, Ausbeute: 1.59 mg (67%), Schmp. 230.3–231.0°C, R_f = 0.49 (CHCl₃ / EtOH, 10 : 1). – $[\alpha]_D^{29}$ = +15.4 (c = 1.1, CHCl₃ / 1% MeOH). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu}$ = 3293 (m), 3058 (m), 2937 (w), 1721 (ss), 1663 (ss), 1543 (m), 1450 (m), 1372 (m), 1274 (ss), 1120 (s), 1070 (s), 1027 (m), 814 (w), 744 (w), 711 (s), 476 (w) cm⁻¹. – ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃ / 1% MeOH-d₄): δ = 7.98–7.88 [m, 5 H, Ph], 7.67 [d, ³J = 8.0 Hz, 1 H, Ph], 7.59–7.47 [m, 5 H, Ph], 7.43–7.25 [m, 6

6 Experimenteller Teil

H, Ph], 5.27 [dd, $J_{3,2} = 9.9$, $^3J_{3,4} = 9.1$ Hz, 1 H, 3-H], 4.98 [d, $^3J_{1,2} = 10.4$ Hz, 1 H, 1-H], 4.73 [dd, $^2J_{\text{gem}} = 12.0$, $^3J_{6\text{B},5} = 1.6$ Hz, 1 H, 6-H_B], 4.47 [dd, $^2J_{\text{gem}} = 12.0$, $^3J_{6\text{A},5} = 6.4$ Hz, 1 H, 6-H_A], 4.23 [dd, $^3J_{2,1} = ^3J_{2,3} = 10.3$ Hz, 1 H, 2-H], 3.83 [m, 1 H, 5-H], 3.73 [dd, $^3J_{4,3} = 9.0$, $^3J_{4,5} = 9.7$ Hz, 1 H, 4-H], 1.83 [s, 3 H, CH₃CO] ppm. – ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃ / 1% MeOH-d₄): δ = 171.1 (C, CH₃CO), 167.2 und 166.7 (2 × C, PhCO), 132.3, 132.2, 130.3, 129.5 und 129.1 (5 × C, C_{Ar}-2, C_{Ar}-4a, C_{Ar}-8a, PhCO), 133.3, 133.1, 130.7, 129.6, 129.5, 129.2, 128.2, 128.1, 127.4, 127.3, 126.3 und 126.1 (CH), 86.4 (CH, C-1), 77.9 (CH, C-5), 77.1 (CH, C-3), 68.7 (CH, C-4), 64.1 (CH₂, C-6), 52.5 (CH, C-2), 22.5 (CH₃, CH₃CO) ppm. – HR-ESI-MS: exakte Masse ber. für C₃₂H₃₀NO₇S [M + H]⁺: 572.1743; gef.: 572.1745. – C₃₂H₂₉NO₇S (571.65): ber.: C 67.24, H 5.11, N 2.45, S 5.61; gef.: C 67.01, H 5.32, N 2.26, S 5.52.

4-Methoxyphenyl-2-acetamido-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy-1-thio-β-D-glucopyranosid (II/8f)



II/8f

II/8f aus: 4-Methoxyphenyl-2-acetamido-2-desoxy-1-thio-β-D-glucopyranosid (**II/7f**) (2.50 g, 7.28 mmol), tr. Py (30 mL) und BzCl (1.78 mL, 15.3 mmol). Das Rohprodukt wird aus EtOAc / *n*-Hexan umkristallisiert, die Mutterlauge wird durch FC (Kieselgel; CHCl₃ / EtOH, 40 : 1) gereinigt. Farbloser Feststoff, 2.81 g (70 %), Schmp. 210.9–212.8°C (Zers.), $R_f = 0.42$ (CHCl₃ / EtOH, 10 : 1). – $[\alpha]_{\text{D}}^{28} = -19.5$ ($c = 0.4$, DMSO). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3289$ (m), 3073 (w), 2956 (m), 2873 (m), 1721 (ss), 1659 (ss), 1550 (s), 1493 (s), 1451 (s), 1377 (m), 1270 (ss, br), 1175 (s), 1124 (s), 1071 (ss), 1048 (s), 1026 (s), 833 (m), 710 (ss) cm⁻¹. – ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 8.09 [d, $^3J_{\text{NH},2} = 9.5$ Hz, 1 H, NH], 8.01–7.91 [m, 4 H, PhCO], 7.75–7.48 [m, 6 H, PhCO], 7.35 [d, $^3J_{2,3} = 8.8$ Hz, 2 H, 2-H_{Ar}], 6.65 [d, $^3J_{3,2} = 8.8$ Hz, 2 H, 3-H_{Ar}], 5.76 [d, $^3J = 6.1$ Hz, 1 H, 4-OH], 5.19 [dd, $^3J_{3,2} = ^3J_{3,4} = 9.6$ Hz, 1 H, 3-H], 4.86 [d, $^3J_{1,2} = 10.5$ Hz, 1 H, 1-H], 4.67 [dd, $^2J_{\text{gem}} = 12.0$ Hz, $^3J_{6\text{B},5} = 1.7$ Hz, 1 H, 6-H_B], 4.42 [dd, $^2J_{\text{gem}} = 12.0$ Hz, $^3J_{6\text{A},5} = 6.2$ Hz, 1 H, 6-H_A], 3.92 [ddd, $^3J_{2,3} = ^3J_{2,1} = ^3J_{2,\text{NH}} = 10.0$ Hz, 1 H, 2-H], 3.76 [m, 1 H, 5-H], 3.66–3.57 [m, 4 H, OCH₃ und 4-H], 1.68 [s, 3 H, CH₃CO] ppm. – ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆): δ = 168.7, 165.4 und 165.3 (3 × C, CO), 158.9 (C, C_{Ar}-4), 133.9 (CH, C_{Ar}-2), 133.3, 133.0, 129.2, 129.1, 128.6 und 128.4 (CH, PhCO), 129.8 und 129.5 (2 × C, PhCO), 122.7 (C, C_{Ar}-1), 114.1 (CH, C_{Ar}-3), 85.6 (CH, C-1), 77.3 (2 × CH, C-3, C-5), 68.0 (CH, C-4), 63.4 (CH₂, C-6), 55.0 (CH₃, OCH₃), 52.0 (CH, C-2), 22.5 (CH₃, CH₃CO) ppm. – HR-ESI-MS: exakte Masse ber. für C₂₉H₃₀NO₈S [M + H]⁺: 552.1692; gef.: 552.1670. – C₂₉H₂₉NO₈S (551.62): ber.: C 63.15, H 5.30, N 2.54, S 5.81; gef.: C 62.85, H 5.39, N 2.63, S 5.81.

6.2.5 Darstellung von 2-Acetamido-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy-β-D-galactopyranosiden

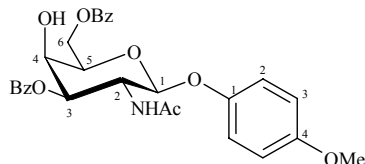
Allg. Vorschriften:

Methode 1

Zu einer auf –15°C gekühlten Suspension von β-D-Glucopyranosid in tr. CH₂Cl₂ wird unter Ar tr. Py, dann eine Lösung von Tf₂O in tr. CH₂Cl₂ getropft. Die Reaktionsmischung wird 1 h bei –15°C gerührt. Danach wird mit CH₂Cl₂ (50 mL) verdünnt, mit 5 %iger kalter HCl (2 × 30 mL), ges. NaHCO₃-Lösung (30 mL) und H₂O (30 mL) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Abfiltrieren der Feststoffe wird das Lösungsmittel im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wird unter Ar in tr. DMF gelöst und mit NaNO₂ 16 h bei RT gerührt. Die gelbe Reaktionsmischung wird in CHCl₃ (100 mL) aufgenommen, mit ges. NaCl-Lösung (2 × 50 mL) und H₂O (2 × 50 mL) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Abfiltrieren der Feststoffe wird das Lösungsmittel bei 45°C im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wird durch FC und, soweit möglich, durch Umkristallisation gereinigt. Der Feststoff wird 2 h im HV getrocknet.

Methode 2

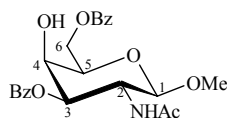
Zu einer Lösung von Aryl-2-acetamido-4-*O*-acetyl-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy-1-thio- β -D-galactopyranosid in tr. CHCl_3 wird unter Ar eine auf 0°C gekühlte Lösung von AcCl in tr. MeOH getropft. Die Reaktionsmischung wird 24 bis 72 h bei RT gerührt, anschließend mit CH_2Cl_2 (80 mL) verdünnt und mit ges. NaHCO_3 -Lösung (40 mL) und H_2O (40 mL) gewaschen. Nach Trocknen der org. Phase über MgSO_4 und Abfiltrieren der Feststoffe wird das Lösungsmittel im Vakuum eingeeengt. Das Rohprodukt wird durch FC und, soweit möglich, durch Umkristallisieren gereinigt. Der Feststoff wird 2 h im HV getrocknet.

4-Methoxyphenyl-2-acetamido-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy- β -D-galactopyranosid (II/9a)

M = 535.56 g/mol
 $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{NO}_9$

II/9a

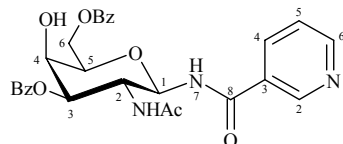
II/9a nach *Methode 1* aus: 4-Methoxyphenyl-2-acetamido-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosid (**II/8a**) (1.00 g, 1.87 mmol), tr. CH_2Cl_2 (30 mL), tr. Py (450 μL , 5.61 mmol) und Lösung von TiF_2O (470 μL , 2.81 mmol) in tr. CH_2Cl_2 (5 mL); tr. DMF (6 mL) und NaNO_2 (1.29 g, 18.7 mmol). Das Rohprodukt wird aus EtOH oder EtOAc / *n*-Hexan umkristallisiert, die Mutterlauge wird durch FC (Kieselgel; CHCl_3 / EtOH, 40 : 1) gereinigt. Farbloser bis orangefarbener Feststoff, Ausbeute: 580 mg (58%), Schmp. 250.1–251.6°C, $R_f = 0.60$ (CHCl_3 / EtOH, 10 : 1). – $[\alpha]_D^{24} = +78.4$ ($c = 0.9$, DMSO). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu} = 3530$ (s), 3288 (s), 3103 (m), 2952 (m), 1730 (ss), 1700 (ss), 1662 (ss), 1560 (ss), 1506 (ss), 1452 (s), 1317 (ss, br), 1072 (ss, br), 708 (ss) cm^{-1} . – **^1H NMR** (300 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 8.04$ – 7.94 [m, 4 H, *PhCO*], 7.75 – 7.51 [m, 6 H, *PhCO*], 6.99 – 6.92 [d, $^3J_{2,3} = 9.1$ Hz, 2 H, 2- H_{Ar}], 6.75 – 6.68 [d, $^3J_{3,2} = 9.1$ Hz, 2 H, 3- H_{Ar}], 5.55 [d, $^3J_{\text{NH},2} = 5.9$ Hz, 1 H, NH], 5.09 [d, $^3J_{1,2} = 8.5$ Hz, 1 H, 1-H], 5.05 [dd, $^3J_{3,2} = 8.1$, $^3J_{3,4} = 3.1$ Hz, 1 H, 3-H], 4.58 – 4.40 [m, 3 H, 2-H, 6- $\text{H}_{\text{A,B}}$], 4.23 – 4.17 [m, 2 H, 4-H, 5-H], 3.67 [s, 3 H, OCH_3], 1.75 [s, 3 H, CH_3CO] ppm. – **^{13}C NMR** (75 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 169.3$, 165.3 und 165.4 ($3 \times \text{C}$, CO), 154.4 und 150.9 ($2 \times \text{C}$, $\text{C}_{\text{Ar}-1}$, $\text{C}_{\text{Ar}-4}$), 133.3 und 133.2 ($2 \times \text{CH}$, *PhCO*), 129.7 und 129.5 ($2 \times \text{C}$, *PhCO*), 129.3 , 129.1 , 128.6 und 128.5 (CH, *PhCO*), 117.7 und 114.1 ($2 \times \text{CH}$, $\text{C}_{\text{Ar}-2}$, $\text{C}_{\text{Ar}-3}$), 99.6 (CH, C-1), 74.5 (CH, C-3), 72.2 und 64.9 ($2 \times \text{CH}$, C-4, C-5), 63.7 (CH_2 , C-6), 55.2 (CH_3 , OCH_3), 49.0 (CH, C-2), 22.7 (CH_3 , CH_3CO) ppm. – **HR-ESI-MS**: exakte Masse ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{NO}_9$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$: 536.1921; gef.: 536.1933. – $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{NO}_9$ (535.56): ber.: C 65.04, H 5.46, N 2.62; gef.: C 65.12, H 5.34, N 2.56.

Methyl-2-acetamido-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy- β -D-galactopyranosid (II/9c) ^[139]

M = 443.46 g/mol
 $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{NO}_8$

II/9c

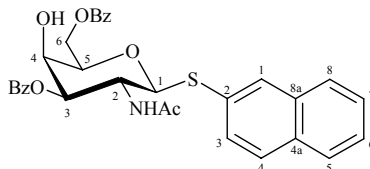
II/9c nach *Methode 1* aus: Methyl-2-acetamido-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosid (**II/8c**) (1.33 g, 3.0 mmol), tr. CH_2Cl_2 (20 mL), tr. Py (0.73 mL, 9.0 mmol) und Lösung von TiF_2O (0.76 mL, 4.5 mmol) in tr. CH_2Cl_2 (5 mL); tr. DMF (6 mL) und NaNO_2 (2.10 g, 30 mmol). Nach Umkristallisieren aus EtOH wird ein farbloser Feststoff erhalten, Ausbeute: 1.14 g (86%) [Lit. ^[139]: 82%], Schmp. 237.3–237.7°C [Lit. ^[139]: 237–242°C], $R_f = 0.36$ (CHCl_3 / EtOH, 10 : 1). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu} = 3441$ (m), 3280 (s), 3091 (w), 2936 (w), 2836 (w), 1725 (ss), 1701 (ss), 1646 (s), 1561 (s), 1452 (s), 1315 (ss, br), 1121 (ss), 1072 (ss), 712 (ss) cm^{-1} . – Die **^1H NMR** Daten (DMSO-d_6) entsprechen der Lit. ^[139] – **^{13}C NMR** (75 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 169.1$, 165.5 und 165.4 ($3 \times \text{C}$, CO), 133.3 , 133.2 , 129.2 , 129.0 , 128.6 und 128.4 (CH, *PhCO*), 129.7 und 129.5 ($2 \times \text{C}$, *PhCO*), 101.5 (CH, C-1), 74.8 (CH, C-3), 71.8 (CH, C-5), 64.9 (CH, C-4), 63.5 (CH_2 , C-6), 54.9 (CH_3 , OCH_3), 48.6 (CH, C-2), 22.7 (CH_3 , CH_3CO) ppm.

N-(2-Acetamido-3,6-di-O-benzoyl-2-desoxy-β-D-galactopyranosyl)nicotinsäureamid (II/9d)

M = 533.54 g/mol
C₂₈H₂₇N₃O₈

II/9d

II/9d nach *Methode 1* aus: N-(2-Acetamido-3,6-di-O-benzoyl-2-desoxy-β-D-glucopyranosyl)nicotinsäureamid (**II/8d**) (500 mg, 0.94 mmol), tr. CH₂Cl₂ (20 mL), tr. Py (226 μL, 2.81 mmol) und Lösung von Tf₂O (236 μL, 1.41 mmol) in tr. CH₂Cl₂ (5 mL). Die Reaktionsmischung wird in EtOAc (70 mL) aufgenommen, die weitere Aufarbeitung erfolgt nach *Methode 1*. Tr. DMF (20 mL) und NaNO₂ (647 mg, 9.4 mmol). Der Rückstand wird hierzu in EtOAc (100 mL) aufgenommen und durch FC (Kieselgel; CHCl₃ / EtOH, 10 : 1) gereinigt. Nach Umkristallisieren aus EtOAc / EtOH wird ein farbloser Feststoff erhalten, Ausbeute: 250 mg (50%), Schmp. 243.9°C, R_f = 0.18 (CHCl₃ / EtOH, 10 : 1). – [α]_D²⁸ = +34.4 (c = 1.0, DMSO). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu}$ = 3287 (s), 3068 (m), 1720 (ss), 1653 (ss), 1541 (s), 1276 (ss), 1113 (s, br), 1027 (m), 711 (s) cm⁻¹. – **¹H NMR** (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 9.25 [d, ³J = 8.5 Hz, 1 H, NH], 8.98 [s, 1 H, 2-H_{Ar}], 8.72 [m, 1 H, 6-H_{Ar}], 8.17 [d, ³J_{4,5} = 7.3 Hz, 1 H, 4-H_{Ar}], 8.07–7.94 [m, 5 H, PhCO, NH], 7.72–7.63 [m, 2 H, PhCO], 7.61–7.48 [m, 5 H, PhCO, 5-H_{Ar}], 5.54 [d, ³J_{4,5} = 4.2 Hz, 1 H, 4-H], 5.37 [dd, ³J = 9.2, ³J = 9.1 Hz, 1 H, 3-H], 5.08 [d, ³J_{1,2} = 9.4 Hz, 1 H, 1-H], 4.58 [ddd, 2 × ³J = 9.6, ³J = 9.3 Hz, 1 H, 2-H], 4.46–4.38 [m, 2 H, 6-H_{A,B}], 4.25 [s, br, 1 H, 4-OH], 4.15 [m, 1 H, 5-H], 1.70 [s, 3 H, CH₃CO] ppm. – **¹³C NMR** (75 MHz, DMSO-d₆): δ = 170.1 (C, CH₃CO), 165.5, 165.4 und 165.2 (3 × C, CO), 152.1 und 148.7 (2 × CH, C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 135.2 (CH, C_{Ar}-4), 133.4 und 133.2 (2 × CH, PhCO), 129.3, 129.1, 128.7 und 128.6 (CH, PhCO), 129.9, 129.5 und 129.4 (3 × C, PhCO, C_{Ar}-3), 123.3 (CH, C_{Ar}-5), 79.5 (CH, C-3), 75.0 (CH, C-1), 73.5 (CH, C-5), 64.7 (CH, C-4), 63.7 (CH₂, C-6), 48.2 (CH, C-2), 22.6 (CH₃, CH₃CO) ppm. – **HR-ESI-MS**: exakte Masse ber. für C₂₈H₂₈N₃O₈ [M + H]⁺: 534.1876; gef.: 534.1882. – C₂₈H₂₇N₃O₈ (533.54): ber.: C 63.03, H 5.10, N 7.88; gef.: C 63.09, H 5.18, N 7.98.

2-Naphthyl-2-acetamido-3,6-di-O-benzoyl-2-desoxy-1-thio-β-D-galactopyranosid (II/9e)

M = 571.65 g/mol
C₃₂H₂₉NO₇S

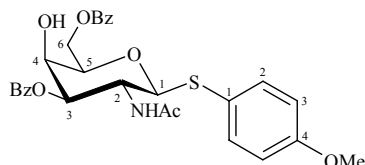
II/9e

a) **II/9e** nach *Methode 2* aus: 2-Naphthyl-2-acetamido-4-O-acetyl-3,6-di-O-benzoyl-2-desoxy-1-thio-β-D-galactopyranosid (**II/14k**) (200 mg, 0.33 mmol), tr. CHCl₃ (0.7 mL) und Lösung von AcCl (0.2 mL, 2.8 mmol) in tr. MeOH (5 mL). Die Reaktionsmischung wird mit EtOAc (50 mL) verdünnt, die weitere Aufarbeitung erfolgt nach *Methode 2*. Nach Umkristallisieren aus Toluol / n-Hexan / EtOH werden farblose Kristalle erhalten, Ausbeute: 74 mg (40%).

b) **II/9e** nach *Methode 1* aus: 2-Naphthyl-2-acetamido-3,6-di-O-benzoyl-2-desoxy-1-thio-β-D-glucopyranosid (**II/8e**) (1.59 g, 2.87 mmol), tr. CH₂Cl₂ (30 mL), tr. Py (671 μL, 8.34 mmol) und eine Lösung von Tf₂O (700 μL, 4.17 mmol) in tr. CH₂Cl₂ (5 mL); tr. DMF (10 mL) und NaNO₂ (1.90 g, 28.7 mmol). Nach Umkristallisieren aus EtOAc werden farblose Kristalle erhalten, Ausbeute: 800 mg (50%), Schmp. 253.0–253.4°C, R_f = 0.60 (CHCl₃ / EtOH, 10 : 1). – [α]_D²⁸ = +68.6 (c = 0.7, DMSO). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu}$ = 3507 (w), 3265 (m), 3058 (w), 1720 (ss), 1657 (s), 1556 (s), 1451 (m), 1371 (m), 1277 (ss, br), 1115 (s), 1071 (s), 711 (s) cm⁻¹. – **¹H NMR** (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 8.23 [d, ³J = 9.5 Hz, 1 H, Ph], 7.99–7.87 [m, 4 H, Ph], 7.83 [d, ³J = 8.6 Hz, 1 H, Ph], 7.72–7.61 [m, 4 H, Ph], 7.58–7.40 [m, 7 H, Ph], 5.60 [d, ³J_{2,NH} = 5.7 Hz, 1 H, NH], 5.26 [d, ³J_{1,2} = 10.5 Hz, 1 H, 1-H], 5.08 [dd, ³J_{3,2} = 10.6, ³J_{3,4} = 2.5 Hz, 1 H, 3-H], 4.52–4.43 [m, 3 H, 2-H, 6-H_{A,B}], 4.26–4.20 [m, 2 H, 4-H, 5-H], 1.76 [s,

3 H, CH₃CO] ppm. – ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆): δ = 169.2, 165.5 und 165.3 (3 × C, CO), 133.0, 132.3, 131.3, 129.7 und 129.4 (5 × C, C_{Ar}-2, C_{Ar}-4a, C_{Ar}-8a, PhCO), 133.2, 129.2, 129.0, 128.5, 128.4, 128.1, 127.4, 127.0, 126.9, 126.4 und 125.7 (CH), 85.4 (CH, C-1), 75.7 und 75.4 (2 × CH, C-3, C-5), 65.3 (CH, C-4), 64.6 (CH₂, C-6), 47.4 (CH, C-2), 22.7 (CH₃, CH₃CO) ppm. – HR-ESI-MS: exakte Masse ber. für C₃₂H₃₀NO₇S [M + H]⁺: 572.1743; gef.: 572.1743. – C₃₂H₂₉NO₇S (571.65): ber.: C 67.24, H 5.11, N 2.45, S 5.61; gef.: C 67.01, H 5.01, N 2.49, S 5.64.

4-Methoxyphenyl-2-acetamido-3,6-di-O-benzoyl-2-desoxy-1-thio-β-D-galactopyranosid (II/9f)



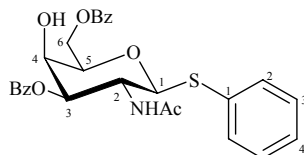
M = 551.62 g/mol
C₂₉H₂₉NO₈S

II/9f

a) **II/9f** nach *Methode 2* aus: 4-Methoxyphenyl-2-acetamido-4-O-acetyl-3,6-di-O-benzoyl-2-desoxy-1-thio-β-D-galactopyranosid (**II/14e**) (374 mg, 0.63 mmol), tr. CHCl₃ (2 mL) und Lösung von AcCl (0.2 mL, 2.8 mmol) in tr. MeOH (5 mL). Nach Umkristallisieren aus Toluol / *n*-Hexan / EtOH wird ein farbloser Feststoff erhalten, Ausbeute: 139 mg (40%).

b) **II/9f** nach *Methode 1* aus: 4-Methoxyphenyl-2-acetamido-3,6-di-O-benzoyl-2-desoxy-1-thio-β-D-glucopyranosid (**II/8f**) (2.60 g, 4.70 mmol), tr. CH₂Cl₂ (30 mL), tr. Py (1.14 mL, 14.10 mmol) und Lösung von Tf₂O (1.18 mL, 7.05 mmol) in tr. CH₂Cl₂ (5 mL); tr. DMF (10 mL) und NaNO₂ (3.20 g, 47.0 mmol). Nach Umkristallisieren aus EtOAc werden farblose Kristalle erhalten, Ausbeute: 1.30 g (50%), Schmp. 244.7–244.8°C, R_f = 0.59 (CHCl₃ / EtOH, 10 : 1). – [α]_D²⁸ = +27.7 (c = 0.4, DMSO). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3497 (w), 3289 (m), 3067 (w), 2940 (w), 2836 (w), 1719 (ss), 1658 (s), 1592 (m), 1551 (m), 1493 (s), 1451 (m), 1371 (m), 1247 (ss, br), 1115 (s), 1072 (s), 1028 (s), 827 (m), 712 (s) cm⁻¹. – ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 8.01–7.93 [m, 5 H, PhCO, NH], 7.75–7.63 [m, 2 H, PhCO], 7.60–7.50 [m, 4 H, PhCO], 7.37 [d, ³J_{2,3} = 8.8 Hz, 2 H, 2-H_{Ar}], 6.68 [d, ³J_{3,2} = 8.8 Hz, 2 H, 3-H_{Ar}], 5.50 [s, br, 1 H, 4-OH], 4.98 [dd, ³J_{3,2} = 10.6 Hz, ³J_{3,4} = 3.0 Hz, 1 H, 3-H], 4.83 [d, ³J_{1,2} = 10.5 Hz, 1 H, 1-H], 4.52 [dd, ²J_{gem} = 11.4, ³J_{6A,5} = 8.3 Hz, 1 H, 6-H_A], 4.45–4.34 [m, 2 H, 2-H, 6-H_B], 4.17 [s, br, 1 H, 4-H], 4.03 [m, 1 H, 5-H], 3.66 [s, 3 H, OCH₃], 1.75 [s, 3 H, CH₃CO] ppm. – ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆): δ = 169.1, 165.4 und 165.3 (3 × C, CO), 158.9 (C, C_{Ar}-4), 132.8 (CH, C_{Ar}-2), 133.3, 133.2, 129.2, 129.1, 128.6 und 128.5 (CH, PhCO), 129.7 und 129.5 (2 × C, PhCO), 124.3 (C, C_{Ar}-1), 114.2 (CH, C_{Ar}-3), 86.9 (CH, C-1), 75.6 und 75.5 (2 × CH, C-3, C-5), 65.1 (CH, C-4), 64.3 (CH₂, C-6), 55.0 (CH₃, OCH₃), 47.6 (CH, C-2), 22.7 (CH₃, CH₃CO) ppm. – HR-ESI-MS: exakte Masse ber. für C₂₉H₃₀NO₈S [M + H]⁺: 552.1692; gef.: 552.1690. – C₂₉H₂₉NO₈S (551.62): ber.: C 63.15, H 5.30, N 2.54, S 5.81; gef.: C 63.27, H 5.30, N 2.49, S 5.69.

Phenyl-2-acetamido-3,6-di-O-benzoyl-2-desoxy-1-thio-β-D-galactopyranosid (II/16a)



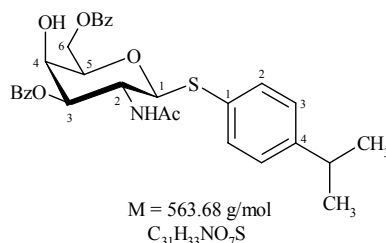
M = 521.59 g/mol
C₂₈H₂₇NO₇S

II/16a

II/16a nach *Methode 2* aus: Phenyl-2-acetamido-4-O-acetyl-3,6-di-O-benzoyl-2-desoxy-1-thio-β-D-galactopyranosid (**II/14a**) (350 mg, 0.62 mmol), tr. CHCl₃ (10 mL) und Lösung von AcCl (1.4 mL, 19.6 mmol) in tr. MeOH (20 mL). Das Rohprodukt wird aus EtOAc / *n*-Hexan / EtOH umkristallisiert. Aus der Mutterlauge wird nach FC (Kieselgel; *n*-Hexan / EtOAc, 1 : 1) weiteres Produkt erhalten. Farblose Kristalle, Ausbeute: 180 mg (56%), Schmp. 238.3–238.5°C, R_f = 0.48 (CHCl₃ / EtOH, 20 : 1). – [α]_D²⁸ = +77.6 (c = 1.0, CHCl₃ / 1%

MeOH). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu}$ = 3490 (m), 3290 (m), 3063 (m), 1719 (ss), 1659 (s), 1548 (m), 1451 (m), 1372 (m), 1276 (ss, br), 1115 (s), 1070 (s), 1026 (m), 712 (s) cm^{-1} . – **$^1\text{H NMR}$** (300 MHz, CDCl_3 / 1% MeOH- d_4): δ = 8.03–7.95 [m, 4 H, *Ph*], 7.58–7.50 [m, 2 H, *Ph*], 7.47–7.35 [m, 6 H, *Ph*], 7.17–7.04 [m, 3 H, *Ph*], 5.17 [dd, $^3J_{2,3}$ = 10.7, $^3J_{3,4}$ = 3.1 Hz, 1 H, 3-H], 4.89 [d, $^3J_{1,2}$ = 10.5 Hz, 1 H, 1-H], 4.59–4.50 [m, 3 H, 2-H, 6- $\text{H}_{\text{A,B}}$], 4.20 [d, $^3J_{4,3}$ = 2.7 Hz, 1 H, 4-H], 4.00 [dd, $2 \times ^3J$ = 6.0 Hz, 1 H, 5-H], 1.84 [s, 3 H, CH_3CO] ppm. – **$^{13}\text{C NMR}$** (75 MHz, CDCl_3 / 1% MeOH- d_4): δ = 171.5, 166.5 und 166.4 (3 \times C, CO), 133.8, 129.1 und 129.0 (3 \times C, $\text{C}_{\text{Ar-1}}$, *PhCO*), 133.3, 133.0, 131.0, 129.6, 129.4, 128.6, 128.3, 128.2 und 127.1 (CH), 87.2 (CH, C-1), 76.4, 74.9 und 66.7 (3 \times CH, C-3, C-4, C-5), 64.0 (CH_2 , C-6), 48.7 (CH, C-2), 22.7 (CH_3 , CH_3CO) ppm. – **HR-ESI-MS**: exakte Masse ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{NO}_7\text{S}$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$: 522.1586; gef.: 522.1589. – $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{NO}_7\text{S}$ (521.59): ber.: C 64.48, H 5.22, N 2.69, S 6.15; gef.: C 64.56, H 5.29, N 2.77, S 6.02.

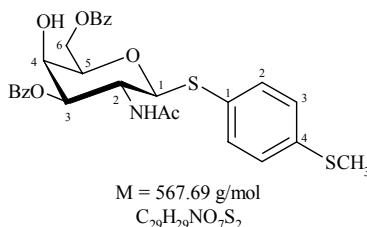
4-(2-Propyl)-phenyl-2-acetamido-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy-1-thio- β -D-galactopyranosid (II/16f)



II/16f

II/16f nach *Methode 2* aus: 4-(2-Propyl)-phenyl-2-acetamido-4-*O*-acetyl-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy-1-thio- β -D-galactopyranosid (**II/14f**) (316 mg, 0.52 mmol), CHCl_3 (2 mL) und Lösung von AcCl (0.2 mL, 2.8 mmol) in tr. MeOH (5 mL). Nach Umkristallisieren aus EtOAc / Toluol wird ein farbloser Feststoff erhalten, Ausbeute: 165 mg (56%), Schmp. 233.5–233.9°C, R_f = 0.60 (CHCl_3 / EtOH, 10 : 1). – $[\alpha]_{\text{D}}^{27}$ = +71.3 (c = 0.5, DMSO). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu}$ = 3278 (m), 3067 (w), 2959 (m), 2870 (w), 1721 (ss), 1657 (s), 1549 (m), 1450 (m), 1371 (m), 1277 (ss, br), 1115 (s), 1071 (s), 711 (s) cm^{-1} . – **$^1\text{H NMR}$** (300 MHz, DMSO- d_6): δ = 8.08–7.93 [m, 5 H, *PhCO*], 7.77–7.63 [m, 2 H, *PhCO*], 7.62–7.50 [m, 3 H, *PhCO*], 7.35–7.29 [d, $^3J_{2,3}$ = 7.7 Hz, 2 H, 2- H_{Ar}], 6.98–6.90 [d, $^3J_{3,2}$ = 7.4 Hz, 2 H, 3- H_{Ar}], 5.54 [s, 1 H, NH], 5.05–4.93 [m, 2 H, 3-H, 1-H], 4.60–4.37 [m, 3 H, 2-H, 4-H, 5-H], 4.24–4.09 [m, 2 H, 6- $\text{H}_{\text{A,B}}$], 2.76 [sept, A_6X -System, 1 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$], 1.74 [s, 3 H, CH_3CO], 1.11 [s, 3 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$] und 1.09 [s, 3 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$] ppm. – **$^{13}\text{C NMR}$** (75 MHz, DMSO- d_6): δ = 169.2 (C, CH_3CO), 165.4 und 165.3 (2 \times C, *PhCO*), 146.7 (C, $\text{C}_{\text{Ar-4}}$), 131.8 (C, $\text{C}_{\text{Ar-1}}$), 133.3, 133.2, 129.3, 129.2, 128.6, 128.5 und 126.6 (CH), 129.7 und 129.5 (2 \times C, *PhCO*), 86.1 (CH, C-1), 75.7 und 75.4 (2 \times CH, C-3, C-5), 65.2 (CH, C-4), 64.5 (CH_2 , C-6), 47.5 (CH, C-2), 32.8 (CH, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 23.6 (CH_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 23.5 (CH_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 22.7 (CH_3 , CH_3CO) ppm. – **HR-ESI-MS**: exakte Masse ber. für $\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{NO}_7\text{S}$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$: 564.2056; gef.: 564.2059. – $\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{NO}_7\text{S}$ (563.68): ber.: C 66.06, H 5.90, N 2.48, S 5.69; gef.: C 66.24, H 5.93, N 2.38, S 5.61.

4-Methylthiophenyl-2-acetamido-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy-1-thio- β -D-galactopyranosid (II/16h)



II/16h

II/16h nach *Methode 2* aus: 4-Methylthiophenyl-2-acetamido-4-*O*-acetyl-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy-1-thio- β -D-galactopyranosid (**II/14h**) (200 mg, 0.33 mmol), tr. CHCl_3 (0.7 mL) und Lösung von AcCl (0.2 mL, 2.8 mmol) in tr. MeOH (5 mL). Nach Umkristallisieren aus Aceton / *n*-Hexan wird ein farbloser Feststoff erhalten, Ausbeute: 100 mg (54%), Schmp. 242.3–243.7°C, R_f = 0.45 (CHCl_3 / EtOH, 20 : 1). – $[\alpha]_{\text{D}}^{27}$ = +84.1 (c = 0.4, DMSO). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu}$ = 3504 (w), 3296 (m), 3066 (w), 2920 (w), 1719 (ss), 1654 (ss), 1547 (m), 1478 (m), 1450 (s), 1315 (s), 1279 (ss), 1108 (ss), 1070 (s), 1026 (m), 712 (s) cm^{-1} . – **$^1\text{H NMR}$** (300 MHz, DMSO- d_6): δ = 8.04–7.93

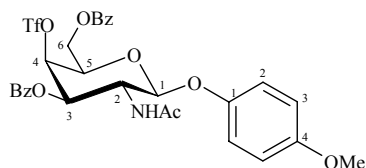
[m, 4 H, *PhCO*], 7.75–7.63 [m, 2 H, *PhCO*], 7.61–7.50 [m, 4 H, *PhCO*], 7.39–7.32 [d, $^3J_{2,3} = 8.4$ Hz, 2 H, 2- H_{Ar}], 7.01–6.94 [d, $^3J_{3,2} = 8.4$ Hz, 2 H, 3- H_{Ar}], 5.53 [d, $^3J_{NH,2} = 5.7$ Hz, 1 H, NH], 5.01 [dd, $^3J_{3,2} = 10.9$, $^3J_{3,4} = 2.7$ Hz, 1 H, 3-H], 4.97 [d, $^3J_{1,2} = 10.7$ Hz, 1 H, 1-H], 4.56–4.37 [m, 3 H, 2-H, 6- $H_{A,B}$], 4.20 [m, 1 H, 4-H], 4.12 [m, 1 H, 5-H], 2.38 [s, 3 H, SCH_3], 1.75 [s, 3 H, CH_3CO] ppm. – ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 169.1$, 165.4 und 165.3 (3 \times C, CO), 136.7 (C, C_{Ar-4}), 133.3, 133.2, 130.3, 129.2, 129.1, 128.6, 128.5 und 126.1 (CH), 130.4, 129.7 und 129.5 (3 \times C, C_{Ar-1} , *PhCO*), 85.9 (CH, C-1), 75.7 und 75.4 (2 \times CH, C-3, C-5), 65.2 (CH, C-4), 64.3 (CH₂, C-6), 47.4 (CH, C-2), 22.6 (CH₃, CH_3CO), 14.6 (CH₃, SCH_3) ppm. – **HR-ESI-MS**: exakte Masse ber. für C₂₉H₂₉NO₇S₂Na [M + Na]⁺: 590.1283; gef.: 590.1299. – C₂₉H₂₉NO₇S₂ (567.69): ber.: C 61.36, H 5.15, N 2.47, S 11.30; gef.: C 61.17, H 5.09, N 2.33, S 11.01.

6.2.6 Darstellung von 2-Acetamido-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy-4-*O*-trifluormethansulfonyl- β -D-galactopyranosiden

Allg. Vorschrift:

Zu einer auf 0°C gekühlten Suspension von β -D-Galactopyranosid in tr. CH₂Cl₂ wird zuerst tr. Py, dann eine Lösung von Tf₂O in tr. CH₂Cl₂ (3 mL) unter Ar getropft. Die Reaktionsmischung wird 2 h bei 0°C gerührt, mit CH₂Cl₂ (80 mL) verdünnt und mit 5 %iger kalter HCl (2 \times 30 mL), ges. NaHCO₃-Lösung (30 mL) und H₂O (30 mL) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Abfiltrieren der Feststoffe wird das Lösungsmittel im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt (gelber Schaum) wird 2 h im HV getrocknet und direkt für die Oligosaccharid-Synthese eingesetzt.

4-Methoxyphenyl-2-acetamido-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy-4-*O*-trifluormethansulfonyl- β -D-galactopyranosid (II/10a)



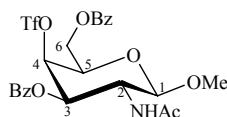
M = 667.62 g/mol
C₃₀H₂₈F₃NO₁₁S

II/10a

II/10a aus: 4-Methoxyphenyl-2-acetamido-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy- β -D-galactopyranosid (**II/9a**) (572 mg, 1.1 mmol), tr. CH₂Cl₂ (10 mL), tr. Py (241 μ L, 3.05 mmol) und Lösung von Tf₂O (283 μ L, 1.7 mmol) in tr. CH₂Cl₂ (3 mL). Gelber Schaum, Ausbeute: 706 mg (99%), $R_f = 0.75$ (CHCl₃ / EtOH, 10 : 1). – **HR-ESI-MS**: exakte Masse ber. für C₃₀H₂₉F₃NO₁₁S [M + H]⁺: 668.1413; gef.: 668.1428.

Methyl-2-acetamido-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy-4-*O*-trifluormethansulfonyl- β -D-galactopyranosid (II/10c)

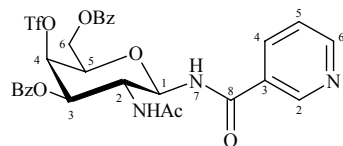
[139]



M = 575.52 g/mol
C₂₄H₂₄F₃NO₁₀S

II/10c

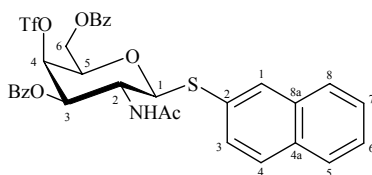
II/10c aus: Methyl-2-acetamido-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy- β -D-galactopyranosid (**II/9c**) (887 mg, 2.0 mmol), tr. CH₂Cl₂ (10 mL), tr. Py (0.65 mL, 8.0 mmol) und Lösung von Tf₂O (0.67 mL, 4.00 mmol) in tr. CH₂Cl₂ (3 mL). Gelber Schaum, Ausbeute: 1.24 g (99%) [Lit. [139]: 100%], $R_f = 0.45$ (CHCl₃ / EtOH, 10 : 1).

***N*-(2-Acetamido-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy-4-*O*-trifluormethansulfonyl- β -D-galactopyranosyl)nicotinsäureamid (II/10d)**

M = 665.60 g/mol
 $C_{29}H_{26}F_3N_3O_{10}S$

II/10d

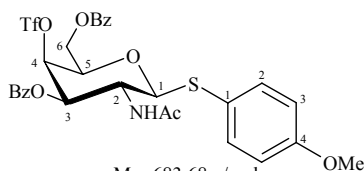
II/10d aus: *N*-(2-Acetamido-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy- β -D-galactopyranosyl)nicotinsäureamid (**II/9d**) (200 mg, 0.37 mmol), tr. CH_2Cl_2 (15 mL), tr. Py (121 μ L, 1.50 mmol) und Lösung von Tf_2O (126 μ L, 0.75 mmol) in tr. CH_2Cl_2 (3 mL). Gelber Schaum, Ausbeute: 243 mg (99%), $R_f = 0.27$ ($CHCl_3$ / EtOH, 10 : 1). – **HR-ESI-MS**: exakte Masse ber. für $C_{29}H_{27}F_3N_3O_{10}S$ $[M + H]^+$: 666.1369; gef.: 666.1345.

2-Naphthyl-2-acetamido-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy-1-thio-4-*O*-trifluormethansulfonyl- β -D-galactopyranosid (II/10e)

M = 703.72 g/mol
 $C_{33}H_{28}F_3NO_9S_2$

II/10e

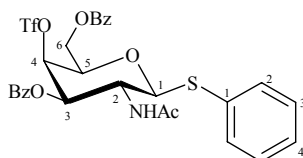
II/10e aus: 2-Naphthyl-2-acetamido-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy-1-thio- β -D-galactopyranosid (**II/9e**) (50 mg, 0.09 mmol), tr. CH_2Cl_2 (8 mL), tr. Py (28 μ L, 0.35 mmol) und Lösung von Tf_2O (29 μ L, 0.17 mmol) in tr. CH_2Cl_2 (1.5 mL). Gelber Schaum, Ausbeute: 61 mg (99%), $R_f = 0.43$ ($CHCl_3$ / EtOH, 10 : 1). – **HR-ESI-MS**: exakte Masse ber. für $C_{33}H_{29}F_3NO_9S_2$ $[M + H]^+$: 704.1236; gef.: 704.1251.

4-Methoxyphenyl-2-acetamido-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy-1-thio-4-*O*-trifluormethansulfonyl- β -D-galactopyranosid (II/10f)

M = 683.68 g/mol
 $C_{30}H_{28}F_3NO_{10}S_2$

II/10f

II/10f aus: 4-Methoxyphenyl-2-acetamido-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy-1-thio- β -D-galactopyranosid (**II/9f**) (600 mg, 1.09 mmol), tr. CH_2Cl_2 (15 mL), tr. Py (351 μ L, 4.36 mmol) und Lösung von Tf_2O (366 μ L, 2.18 mmol) in tr. CH_2Cl_2 (1.5 mL). Gelber Schaum, Ausbeute: 736 mg (99%), $R_f = 0.78$ ($CHCl_3$ / EtOH, 10 : 1). – **HR-ESI-MS**: exakte Masse ber. für $C_{30}H_{29}F_3NO_{10}S_2$ $[M + H]^+$: 684.1185; gef.: 684.1154.

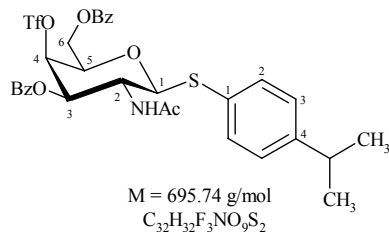
Phenyl-2-acetamido-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy-1-thio-4-*O*-trifluormethansulfonyl- β -D-galactopyranosid (II/17a)

M = 653.66 g/mol
 $C_{29}H_{26}F_3NO_9S_2$

II/17a

II/17a aus: Phenyl-2-acetamido-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy-1-thio-β-D-galactopyranosid (**II/16a**) (166 mg, 0.32 mmol), tr. CH₂Cl₂ (13 mL), tr. Py (102.5 μL, 1.28 mmol) und Lösung von Tf₂O (107.5 μL, 0.64 mmol) in tr. CH₂Cl₂ (1.5 mL). Gelber Schaum, Ausbeute: 121 mg (99%), *R*_f = 0.48 (CHCl₃ / EtOH, 10 : 1). – **HR-ESI-MS:** exakte Masse ber. für C₂₉H₂₇F₃NO₉S₂ [M + H]⁺: 654.1079; gef.: 654.1063.

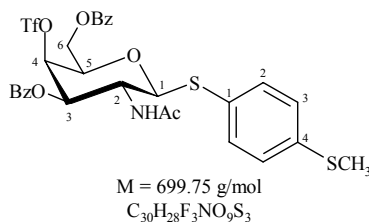
4-(2-Propyl)-phenyl-2-acetamido-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy-1-thio-4-*O*-trifluormethansulfonyl-β-D-galactopyranosid (II/17f)



II/17f

II/17f aus: 4-(2-Propyl)-phenyl-2-acetamido-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy-1-thio-β-D-galactopyranosid (**II/16f**) (100 mg, 0.18 mmol), tr. CH₂Cl₂ (13 mL), tr. Py (58 μL, 0.72 mmol) und Lösung von Tf₂O (60 μL, 0.36 mmol) in tr. CH₂Cl₂ (2 mL). Gelber Schaum, Ausbeute: 122 mg (99%), *R*_f = 0.60 (CHCl₃ / EtOH, 10 : 1). – **HR-ESI-MS:** exakte Masse ber. für C₃₂H₃₃F₃NO₉S₂ [M + H]⁺: 696.1549; gef.: 696.1526.

4-Methylthiophenyl-2-acetamido-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy-1-thio-4-*O*-trifluormethansulfonyl-β-D-galactopyranosid (II/17h)

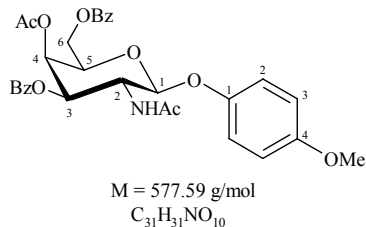


II/17h

II/17h aus: 4-Methylthiophenyl-2-acetamido-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy-1-thio-β-D-galactopyranosid (**II/16h**) (153 mg, 0.27 mmol), tr. CH₂Cl₂ (15 mL), tr. Py (86.9 μL, 1.08 mmol) und Lösung von Tf₂O (90.7 μL, 0.54 mmol) in tr. CH₂Cl₂ (2 mL). Gelber Schaum, Ausbeute: 186 mg (99%), *R*_f = 0.61 (CHCl₃ / EtOH, 10 : 1). – **HR-ESI-MS:** exakte Masse ber. für C₃₀H₂₉F₃NO₉S₃ [M + H]⁺: 700.0957; gef.: 700.0932.

6.2.7 Darstellung von *p*-Methoxyphenylglycosiden als potentielle Blockbausteine

4-Methoxyphenyl-2-acetamido-4-*O*-acetyl-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy-β-D-galactopyranosid (II/11)

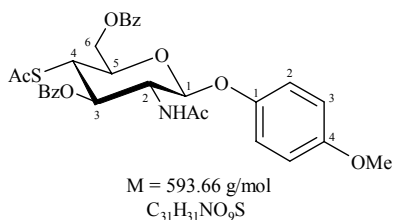


II/11

Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 4-Methoxyphenyl-2-acetamido-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy-β-D-galactopyranosid (**II/9a**) (540 mg, 0.93 mmol) in tr. Py (10 mL) wird unter Ar Ac₂O (5 mL) getropft. Die Reaktionsmischung wird 24 h bei RT (langsameres Auftauen des Eisbades) gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum bei 45°C eingengt, gegebenenfalls mit Toluol (3 × 15 mL) redestilliert. Der Rückstand wird in CHCl₃ (100 mL) aufgenommen, mit 5 %iger kalter HCl (2 × 50 mL), ges. NaHCO₃-Lösung (50 mL) und H₂O (50 mL) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Abfiltrieren der Feststoffe wird das Lösungsmittel bei 45°C unter vermindertem Druck eingengt. Das dunkelgelbe Rohprodukt wird aus EtOAc / *n*-Hexan umkristallisiert, die

Mutterlauge liefert nach FC (Kieselgel; CHCl₃ / EtOH, 30 : 1) weiteres Produkt. Der farblose Feststoff wird 3 h im HV getrocknet, Ausbeute: 557 mg (96%), Schmp. 173.1–173.6°C, $R_f = 0.81$ (CHCl₃ / EtOH, 10 : 1). – $[\alpha]_D^{30} = +23.6$ ($c = 1.0$, CHCl₃). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu} = 3302$ (m), 3066 (w), 2958 (w), 2834 (w), 1724 (ss), 1664 (s), 1508 (s), 1274 (ss, br), 1220 (ss), 1109 (s), 1070 (s), 711 (s) cm⁻¹. – **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.04$ – 7.91 [m, 4 H, *PhCO*], 7.60 – 7.37 [m, 6 H, *PhCO*], 7.00 – 6.94 [d, $^3J_{2,3} = 9.1$ Hz, 2 H, 2-H_{Ar}], 6.70 – 6.64 [d, $^3J_{3,2} = 9.1$ Hz, 2 H, 3-H_{Ar}], 5.96 [d, $^3J_{NH,2} = 8.9$ Hz, 1 H, NH], 5.70 – 5.64 [m, 2 H, 3-H, 4-H], 5.24 [d, $^3J_{1,2} = 8.4$ Hz, 1 H, 1-H], 4.58 – 4.49 [m, 2 H, 2-H, 6-H_A], 4.42 [dd, $^2J_{gem} = 11.3$, $^3J_{6B,5} = 5.5$ Hz, 1 H, 6-H_B], 4.30 [dd, $^3J_{5,6A} = 6.0$, $^3J_{5,6B} = 5.8$ Hz, 1 H, 5-H], 3.71 [s, 3 H, OCH₃], 2.19 [s, 3 H, CH₃CO], 1.86 [s, 3 H, CH₃CO] ppm. – **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 170.5$, 170.0 , 166.0 und 166.1 (4 × C, CO), 155.5 und 151.2 (2 × C, C_{Ar-1}, C_{Ar-4}), 133.5 , 133.3 , 129.8 , 129.7 (CH, *PhCO*), 129.6 und 129.1 (2 × C, *PhCO*), 118.4 (2 × CH, C_{Ar-2}, C_{Ar-3}), 100.6 (CH, C-1), 71.3 (CH, C-5), 70.7 und 67.1 (2 × CH, C-3, C-4), 62.3 (CH₂, C-6), 55.6 (CH₃, OCH₃), 51.8 (CH, C-2), 23.3 und 20.6 (2 × CH₃, CH₃CO) ppm. – **HR-ESI-MS**: exakte Masse ber. für C₃₁H₃₂NO₁₀ [M + H]⁺: 578.2026; gef.: 578.2012. – C₃₁H₃₁NO₁₀ (577.59): ber.: C 64.46, H 5.41, N 2.43; gef.: C 64.32, H 5.36, N 2.28.

4-Methoxyphenyl-2-acetamido-4-*S*-acetyl-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy-β-D-glucopyranosid (II/13a)



II/13a

Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 4-Methoxyphenyl-2-acetamido-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy-4-*O*-trifluormethylsulfonyl-β-D-galactopyranosid (**II/10a**) (508 mg, 0.76 mmol) in tr. DMF (3 mL) wird unter Ar KSAc (432 mg, 3.78 mmol) gegeben. Die Mischung wird 30 min bei 0°C gerührt und ohne weitere Aufarbeitung sofort durch FC (Kieselgel; *n*-Hexan / EtOAc, 2 : 1) gereinigt. Das Produkt wird aus EtOAc / *n*-Hexan umkristallisiert. Die farblosen Kristalle werden 3 h im HV getrocknet, Ausbeute: 269 mg (60%), Schmp. 188°C (Zers.), $R_f = 0.33$ (*n*-Hexan / EtOAc, 3 : 1). – $[\alpha]_D^{25} = +14.8$ ($c = 0.5$, CHCl₃). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu} = 3290$ (w), 3067 (w), 2953 (w), 2835 (w), 1723 (ss), 1507 (ss), 1271 (ss, br), 1068 (ss, br), 712 (s) cm⁻¹. – **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.10$ – 7.96 [m, 4 H, *PhCO*], 7.62 – 7.39 [m, 6 H, *PhCO*], 6.98 – 6.94 [d, $^3J_{2,3} = 9.1$ Hz, 2 H, 2-H_{Ar}], 6.67 – 6.63 [d, $^3J_{3,2} = 9.1$ Hz, 2 H, 3-H_{Ar}], 6.13 [d, $^3J_{NH,2} = 8.9$ Hz, 1 H, NH], 5.68 [dd, $^3J_{3,2} = ^3J_{3,4} = 10.6$ Hz, 1 H, 3-H], 5.25 [d, $^3J_{1,2} = 8.4$ Hz, 1 H, 1-H], 4.73 [dd, $^2J_{gem} = 11.9$, $^3J_{6B,5} = 2.2$ Hz, 1 H, 6-H_B], 4.48 [dd, $^2J_{gem} = 11.9$, $^3J_{6A,5} = 6.7$ Hz, 1 H, 6-H_A], 4.33 [ddd, $^3J_{2,3} = 10.4$, $^3J_{2,NH} = 8.6$, $^3J_{2,1} = 8.4$ Hz, 1 H, 2-H], 4.20 [m, 1 H, 5-H], 4.03 [dd, $^3J_{4,3} = ^3J_{4,5} = 10.6$ Hz, 1 H, 4-H], 3.70 [s, 3 H, OCH₃], 2.20 [s, 3 H, CH₃CO], 1.83 [s, 3 H, CH₃CO] ppm. – **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 192.8$ (C, CH₃COS), 170.4 , 166.5 und 166.1 (3 × C, CO), 155.5 und 151.2 (2 × C, C_{Ar-1}, C_{Ar-4}), 133.6 und 133.1 (2 × CH, *PhCO*), 130.0 , 129.8 , 128.6 und 128.4 (CH, *PhCO*), 128.9 und 128.8 (2 × C, *PhCO*), 118.7 und 114.4 (2 × CH, C_{Ar-2}, C_{Ar-3}), 100.3 (CH, C-1), 72.9 und 72.0 (2 × CH, C-3, C-5), 64.1 (CH₂, C-6), 56.2 (CH, C-2), 55.6 (CH₃, OCH₃), 44.7 (CH, C-4), 30.7 (CH₃, CH₃COS), 23.2 (CH₃, CH₃CO) ppm. – **HR-ESI-MS**: exakte Masse ber. für C₃₁H₃₂NO₉S [M + H]⁺: 594.1798; gef.: 594.1812. – C₃₁H₃₁NO₉S (593.66): ber.: C 62.72, H 5.26, N 2.36, S 5.40; gef.: C 62.89, H 5.05, N 2.14, S 5.23.

6.2.8 Darstellung von acyl-geschützten Arylthio-2-acetamido-β-D-galactopyranosiden aus korrespondierenden *p*-Methoxyphenylglycosiden

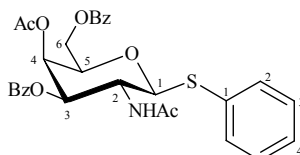
Allg. Vorschrift:

Eine Lösung von 4-Methoxyphenyl-2-acetamido-4-*O*-acetyl-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy-β-D-galactopyranosid (**II/11**) (150 mg, 0.26 mmol) in tr. CHCl₃ (25 mL) wird unter Ar mit MS 4 Å (200 mg), Arylthiol (1.22 mmol) (Tabelle 6-1) und BF₃ · Et₂O (153 μL, 1.22 mmol) versetzt. Unter Rühren wird die Mischung 24 h bei 60°C erwärmt, in CHCl₃ (50 mL) aufgenommen, mit ges. NaHCO₃-Lösung (2 × 40 mL) und H₂O (50 mL) gewaschen.

Nach Trocknen über MgSO_4 und Abfiltrieren der Feststoffe wird das Lösungsmittel im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wird umkristallisiert. Aus der Mutterlauge wird nach FC (Kieselgel; CHCl_3 / EtOH, 40 : 1) weiteres Produkt erhalten. Der Feststoff wird 3 h im HV getrocknet.

Tabelle 6-1: Übersicht über eingesetzte Arylthiole

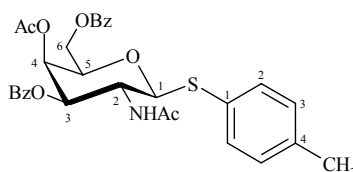
Produkt	Arylthiol	m in mg	V in μL
II/14a	Thiophenol	134	124
II/14b	<i>p</i> -Toluenthiole	152	–
II/14c	<i>o</i> -Toluenthiole	152	144
II/14d	4-Mercaptopyridin	136	–
II/14e	<i>p</i> -Methoxybenzenthiole	171	150
II/14f	<i>p</i> -Isopropylthiophenol	186	190
II/14g	<i>o</i> -Methoxybenzenthiole	171	150
II/14h	4-(Methylthio)-thiophenol	191	–
II/14i	<i>m</i> -Toluenthiole	152	145
II/14j	2-Mercaptochinolin	197	–
II/14k	2-Naphthalinthiole	195	–
II/14l	4-Mercapto-7-(trifluormethyl)-chinolin	280	–

Phenyl-2-acetamido-4-*O*-acetyl-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy-1-thio- β -D-galactopyranosid (II/14a)

M = 563.63 g/mol
 $\text{C}_{30}\text{H}_{29}\text{NO}_8\text{S}$

II/14a

Nach Umkristallisieren aus EtOAc / *n*-Hexan werden farblose Kristalle erhalten, Ausbeute: 116 mg (79%), Schmp. 183.0–184.0°C, $R_f = 0.57$ (CHCl_3 / EtOH, 20 : 1). – $[\alpha]_D^{31} = +10.8$ ($c = 0.7$, CHCl_3). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3301$ (w), 3064 (w), 1748 (ss), 1661 (s), 1273 (ss), 1112 (s), 712 (s) cm^{-1} . – $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.04$ – 7.87 [m, 4 H, *Ph*], 7.63 – 7.10 [m, 11 H, *Ph*], 5.82 [d, $^3J_{\text{NH},2} = 9.3$ Hz, 1 H, NH], 5.67 [d, $^3J_{4,3} = 2.9$ Hz, 1 H, 4-H], 5.49 [dd, $^3J_{3,2} = 10.7$, $^3J_{3,4} = 3.2$ Hz, 1 H, 3-H], 5.03 [d, $^3J_{1,2} = 10.4$ Hz, 1 H, 1-H], 4.57 – 4.46 [m, 2 H, 2-H, 6- H_B], 4.39 [dd, $^2J_{\text{gem}} = 11.5$, $^3J_{6A,5} = 5.3$ Hz, 1 H, 6- H_A], 4.22 [m, 1 H, 5-H], 2.19 [s, 3 H, CH_3CO], 1.88 [s, 3 H, CH_3CO] ppm. – $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 170.3$, 170.1 , 166.1 und 166.0 ($4 \times \text{C}$, CO), 133.6 , 133.3 , 131.7 , 129.8 , 129.7 , 128.9 , 128.6 , 128.4 und 127.6 (CH), 133.5 , 129.5 und 129.4 ($3 \times \text{C}$, $\text{C}_{\text{Ar}-1}$, *PhCO*), 87.7 (CH, C-1), 74.8 (CH, C-5), 71.9 (CH, C-3), 67.4 (CH, C-4), 62.6 (CH_2 , C-6), 49.9 (CH, C-2), 23.3 und 20.7 ($2 \times \text{CH}_3$, CH_3CO) ppm. – HR-ESI-MS: exakte Masse ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{NO}_8\text{S}$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$: 564.1692; gef.: 564.1696. – $\text{C}_{30}\text{H}_{29}\text{NO}_8\text{S}$ (563.63): ber.: C 63.93, H 5.19, N 2.49, S 5.69; gef.: C 63.87, H 5.27, N 2.25, S 5.79.

4-Methylphenyl-2-acetamido-4-*O*-acetyl-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy-1-thio- β -D-galactopyranosid (II/14b)

M = 577.66 g/mol
 $\text{C}_{31}\text{H}_{31}\text{NO}_8\text{S}$

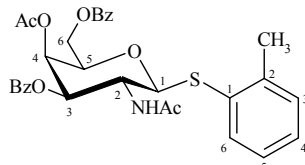
II/14b

Nach Umkristallisieren aus EtOAc / *n*-Hexan werden farblose Kristalle erhalten, Ausbeute: 101 mg (67%), Schmp. 199.2–199.9°C, $R_f = 0.57$ (CHCl_3 / EtOH, 20 : 1). – $[\alpha]_D^{27} = +7.1$ ($c = 1.0$, CHCl_3). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3291$ (w), 3066 (w), 2957 (w), 1749 (ss), 1724 (ss), 1371 (m), 1273 (ss, br), 1225 (s), 1112 (s), 1070 (s), 712 (s) cm^{-1} . – $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.04$ – 7.88 [m, 4 H, *PhCO*], 7.62 – 7.52 [m, 2 H, *PhCO*], 7.47 – 7.36 [m,

6 Experimenteller Teil

6 H, *PhCO*, 2- H_{Ar}], 6.99–6.93 [d, $^3J_{3,2} = 7.9$ Hz, 2 H, 3- H_{Ar}], 5.78 [d, $^3J_{NH,2} = 9.2$ Hz, 1 H, NH], 5.65 [d, $^3J_{4,3} = 2.8$ Hz, 1 H, 4-H], 5.47 [dd, $^3J_{3,2} = 10.7$, $^3J_{3,4} = 3.2$ Hz, 1 H, 3-H], 4.95 [d, $^3J_{1,2} = 10.5$ Hz, 1 H, 1-H], 4.55–4.45 [m, 2 H, 2-H, 6- H_B], 4.37 [dd, $^2J_{gem} = 11.4$, $^3J_{6A,5} = 5.4$ Hz, 1 H, 6- H_A], 4.17 [m, 1 H, 5-H], 2.27 [s, 3 H, CH_3], 2.18 [s, 3 H, CH_3CO], 1.89 [s, 3 H, CH_3CO] ppm. – ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 170.2$, 170.1, 166.1 und 166.0 ($4 \times C$, CO), 137.9 (C, C_{Ar-4}), 133.6, 133.2, 132.4, 129.8, 129.7, 129.6, 128.5 und 128.4 (CH), 129.6, 129.5 und 129.0 ($3 \times C$, C_{Ar-1} , *PhCO*), 88.0 (CH, C-1), 74.8, 72.1 und 67.4 ($3 \times CH$, C-3, C-4, C-5), 62.6 (CH_2 , C-6), 50.0 (CH, C-2), 23.3, 21.1 und 20.6 ($3 \times CH_3$, CH_3) ppm. – HR-ESI-MS: exakte Masse ber. für $C_{31}H_{31}NO_8S$ [$M + H$] $^+$: 578.1849; gef.: 578.1820. – $C_{31}H_{31}NO_8S$ (577.66): ber.: C 64.46, H 5.41, N 2.42, S 5.55; gef.: C 64.34, H 5.49, N 2.33, S 5.38.

2-Methylphenyl-2-acetamido-4-O-acetyl-3,6-di-O-benzoyl-2-desoxy-1-thio- β -D-galactopyranosid (II/14c)

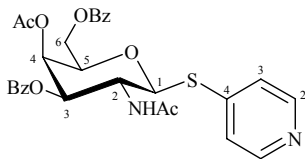


$M = 577.66$ g/mol
 $C_{31}H_{31}NO_8S$

II/14c

Nach Umkristallisieren aus EtOAc / *n*-Hexan werden farblose Kristalle erhalten, Ausbeute: 104 mg (69%), Schmp. 163.8–164.4°C, $R_f = 0.68$ ($CHCl_3$ / EtOH, 20 : 1). – $[\alpha]_D^{26} = +7.3$ ($c = 0.9$, $CHCl_3$). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3284$ (w), 3064 (w), 2954 (w), 1752 (s), 1722 (ss), 1652 (m), 1555 (m), 1451 (m), 1373 (m), 1314 (m), 1273 (ss), 1224 (s), 1114 (s), 1070 (m), 710 (s) cm^{-1} . – 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 8.02$ – 7.88 [m, 4 H, *Ph*], 7.60– 7.51 [m, 3 H, *Ph*], 7.46– 7.36 [m, 4 H, *Ph*], 7.15– 7.10 [m, 2 H, 3- H_{Ar} , 5- H_{Ar}], 6.94 [m, 1 H, 4- H_{Ar}], 5.84 [d, $^3J_{NH,2} = 9.3$ Hz, 1 H, NH], 5.66 [d, $^3J_{4,3} = 2.9$ Hz, 1 H, 4-H], 5.49 [dd, $^3J_{3,2} = 10.7$, $^3J_{3,4} = 3.2$ Hz, 1 H, 3-H], 4.98 [d, $^3J_{1,2} = 10.5$ Hz, 1 H, 1-H], 4.56 [ddd, $^3J_{2,1} = ^3J_{2,3} = 10.4$, $^3J_{2,NH} = 9.5$ Hz, 1 H, 2-H], 4.46 [dd, $^2J_{gem} = 11.5$, $^3J_{6B,5} = 3.8$ Hz, 1 H, 6- H_B], 4.38 [dd, $^2J_{gem} = 11.5$, $^3J_{6A,5} = 5.2$ Hz, 1 H, 6- H_A], 4.19 [m, 1 H, 5-H], 2.38 [s, 3 H, CH_3], 2.20 [s, 3 H, CH_3CO], 1.88 [s, 3 H, CH_3CO] ppm. – ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 170.2$, 170.1, 166.1 und 166.0 ($4 \times C$, CO), 139.5, 133.1, 129.4 und 129.0 ($4 \times C$, C_{Ar-1} , C_{Ar-2} , *PhCO*), 133.6, 133.2, 131.8, 130.2, 129.8, 129.7, 128.6, 128.4, 127.7 und 126.6 (CH), 87.7 (CH, C-1), 74.8, 72.0 und 67.5 ($3 \times CH$, C-3, C-4, C-5), 62.7 (CH_2 , C-6), 50.1 (CH, C-2), 23.2, 20.8 und 20.7 ($3 \times CH_3$, CH_3) ppm. – HR-ESI-MS: exakte Masse ber. für $C_{31}H_{32}NO_8S$ [$M + H$] $^+$: 578.1849; gef.: 578.1841. – $C_{31}H_{31}NO_8S$ (577.66): ber.: C 64.46, H 5.41, N 2.42, S 5.55; gef.: C 64.27, H 5.38, N 2.40, S 5.43.

4-Pyridinyl-2-acetamido-4-O-acetyl-3,6-di-O-benzoyl-2-desoxy-1-thio- β -D-galactopyranosid (II/14d)



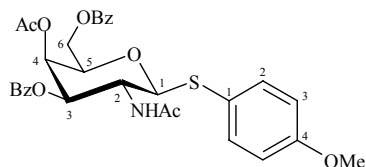
$M = 564.62$ g/mol
 $C_{29}H_{28}N_2O_8S$

II/14d

Nach Umkristallisieren aus EtOAc / *n*-Hexan werden farblose Kristalle erhalten, Ausbeute: 60 mg (54%), Schmp. 209.8°C, $R_f = 0.24$ ($CHCl_3$ / EtOH, 20 : 1). – $[\alpha]_D^{27} = +17.6$ ($c = 0.7$, $CHCl_3$). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3378$ (m, br) 3064 (w), 1749 (ss), 1724 (ss), 1662 (s), 1574 (s), 1371 (m), 1273 (ss), 1224 (s), 1110 (s), 1069 (s), 711 (s) cm^{-1} . – 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 8.26$ – 8.17 [s, br, 2 H, 2- H_{Ar}], 8.04– 7.88 [m, 4 H, *PhCO*], 7.62– 7.53 [m, 2 H, *PhCO*], 7.48– 7.36 [m, 4 H, *PhCO*], 7.28– 7.22 [m, 2 H, 3- H_{Ar}], 6.27 [d, $^3J_{NH,2} = 9.1$ Hz, 1 H, NH], 5.73 [d, $^3J_{4,3} = 3.0$ Hz, 1 H, 4-H], 5.59 [dd, $^3J_{3,2} = 10.7$, $^3J_{3,4} = 3.2$ Hz, 1 H, 3-H], 5.27 [d, $^3J_{1,2} = 10.4$ Hz, 1 H, 1-H], 4.61 [ddd, $^3J_{2,1} = ^3J_{2,3} = 10.4$, $^3J_{2,NH} = 9.3$ Hz, 1 H, 2-H], 4.51– 4.46 [m, 2 H, 6- $H_{A,B}$], 4.39 [m, 1 H, 5-H], 2.22 [s, 3 H, CH_3CO], 1.86 [s, 3 H, CH_3CO] ppm. – ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 170.6$, 170.0, 166.2 und 166.0 ($4 \times CO$), 149.4 (CH, C_{Ar-2}), 146.2 (C, C_{Ar-4}), 133.8, 133.5, 129.7, 128.6 und 128.5 (CH, *PhCO*), 129.3 und 128.8 ($2 \times C$,

PhCO), 122.4 (CH, C_{Ar}-3), 84.9 (CH, C-1), 75.2, 71.6 und 67.4 (3 × CH, C-3, C-4, C-5), 62.9 (CH₂, C-6), 49.6 (CH, C-2), 23.2 und 20.7 (2 × CH₃, CH₃CO) ppm. – **HR-ESI-MS**: exakte Masse ber. für C₂₉H₂₉N₂O₈S [M + H]⁺: 565.1645; gef.: 565.1694. – C₂₉H₂₈N₂O₈S (564.62): ber.: C 61.69, H 5.00, N 4.96, S 5.68; gef.: C 61.39, H 5.31, N 5.08, S 5.39.

4-Methoxyphenyl-2-acetamido-4-*O*-acetyl-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy-1-thio-β-D-galactopyranosid (II/14e)

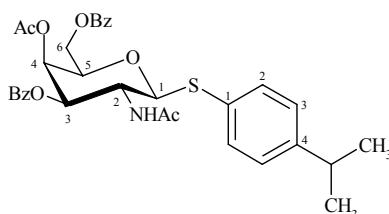


M = 593.66 g/mol
C₃₁H₃₁NO₉S

II/14e

Nach Umkristallisieren aus EtOAc / *n*-Hexan werden farblose Kristalle erhalten, Ausbeute: 99 mg (64%), Schmp. 182.4–183.1°C, *R*_f = 0.43 (CHCl₃ / EtOH, 20 : 1). – [α]_D³¹ = +1.0 (*c* = 0.8, CHCl₃). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu}$ = 3286 (w), 3067 (w), 2959 (w), 2837 (w), 1748 (ss), 1723 (ss), 1659 (s), 1494 (s), 1273 (ss, br), 1112 (s), 1070 (s), 1027 (s), 712 (s) cm⁻¹. – **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.02–7.88 [m, 4 H, *PhCO*], 7.60–7.35 [m, 8 H, *PhCO*, 2-H_{Ar}], 6.70–6.65 [d, ³*J*_{3,2} = 8.9 Hz, 2 H, 3-H_{Ar}], 5.92 [d, ³*J*_{NH,2} = 9.3 Hz, 1 H, NH], 5.64 [d, ³*J*_{4,3} = 3.0 Hz, 1 H, 4-H], 5.46 [dd, ³*J*_{3,2} = 10.7, ³*J*_{3,4} = 3.2 Hz, 1 H, 3-H], 4.88 [d, ³*J*_{1,2} = 10.4 Hz, 1 H, 1-H], 4.55–4.42 [m, 2 H, 2-H, 6-H_B], 4.35 [dd, ²*J*_{gem} = 11.5, ³*J*_{6A,5} = 5.3 Hz, 1 H, 6-H_A], 4.15 [m, 1 H, 5-H], 3.71 [s, 3 H, OCH₃], 2.16 [s, 3 H, CH₃CO], 1.89 [s, 3 H, CH₃CO] ppm. – **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ = 170.2, 170.0, 166.1 und 166.0 (4 × C, CO), 159.9 (C, C_{Ar}-4), 135.0 (CH, C_{Ar}-2), 133.5, 133.2, 129.8, 129.7, 128.5 und 128.4 (CH), 129.5, 129.0 und 123.2 (3 × C, C_{Ar}-1, *PhCO*), 114.4 (CH, C_{Ar}-3), 88.3 (CH, C-1), 74.7, 72.1 und 67.5 (3 × CH, C-3, C-4, C-5), 62.6 (CH₂, C-6), 55.2 (CH₃, OCH₃), 49.9 (CH, C-2), 23.3 und 20.6 (2 × CH₃, CH₃CO) ppm. – **HR-ESI-MS**: exakte Masse ber. für C₃₁H₃₂NO₉S [M + H]⁺: 594.1798; gef.: 594.1776. – C₃₁H₃₁NO₉S (593.66): ber.: C 62.72, H 5.26, N 2.36, S 5.40; gef.: C 62.61, H 5.38, N 2.49, S 5.12.

4-(2-Propyl)-phenyl-2-acetamido-4-*O*-acetyl-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy-1-thio-β-D-galactopyranosid (II/14f)



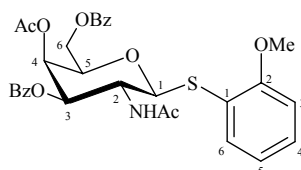
M = 605.71 g/mol
C₃₃H₃₅NO₈S

II/14f

Nach Umkristallisieren aus EtOAc / Toluol / *n*-Hexan werden farblose Kristalle erhalten, Ausbeute: 106 mg (67%), Schmp. 190.8–191.4°C, *R*_f = 0.67 (CHCl₃ / EtOH, 20 : 1). – [α]_D²⁷ = +12.7 (*c* = 1.0, CHCl₃). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu}$ = 3295 (w), 3068 (w), 2961 (m), 2870 (w), 1749 (ss), 1725 (ss), 1540 (m), 1451 (m), 1371 (w), 1272 (ss, br), 1224 (s), 1112 (s), 1071 (s), 1026 (m), 712 (s) cm⁻¹. – **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.09–7.89 [m, 4 H, *Ph*], 7.62–7.36 [m, 8 H, *Ph*, 2-H_{Ar}], 7.02–6.96 [d, ³*J*_{3,2} = 8.1 Hz, 2 H, 3-H_{Ar}], 5.79 [d, ³*J*_{NH,2} = 9.3 Hz, 1 H, NH], 5.66 [d, ³*J*_{4,3} = 2.7 Hz, 1 H, 4-H], 5.47 [dd, ³*J*_{3,2} = 10.7, ³*J*_{3,4} = 3.1 Hz, 1 H, 3-H], 4.95 [d, ³*J*_{1,2} = 10.5 Hz, 1 H, 1-H], 4.57–4.46 [m, 2 H, 2-H, 6-H_B], 4.39 [dd, ²*J*_{gem} = 11.5, ³*J*_{6A,5} = 5.2 Hz, 1 H, 6-H_A], 4.21 [m, 1 H, 5-H], 2.81 [sept, A₆X-System, 1 H, (CH₃)₂CH], 2.18 [s, 3 H, CH₃CO], 1.88 [s, 3 H, CH₃CO], 1.19 [s, 3 H, (CH₃)₂CH], 1.16 [s, 3 H, (CH₃)₂CH] ppm. – **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ = 170.2, 170.1, 166.1 und 166.0 (4 × C, CO), 148.7 (C, C_{Ar}-4), 133.6, 133.3, 132.1, 129.8, 129.7, 128.6, 128.5, 127.0 (CH), 132.9, 130.3 und 129.0 (3 × C, C_{Ar}-1, *PhCO*), 88.1 (CH, C-1), 74.7, 72.1 und 67.4 (3 × CH, C-3, C-4, C-5), 62.6 (CH₂, C-6), 50.0 (CH, C-2), 33.7 (CH, CH(CH₃)₂), 23.8, 23.7, 23.3 und 20.7 (4 × CH₃, CH₃) ppm. – **HR-ESI-MS**: exakte Masse ber. für C₃₃H₃₆NO₈S

$[M + H]^+$: 606.2162; gef.: 606.2168. – $C_{33}H_{35}NO_8S$ (605.71): ber.: C 65.44, H 5.82, N 2.31, S 5.29; gef.: C 65.31, H 5.72, N 2.29, S 5.34.

2-Methoxyphenyl-2-acetamido-4-O-acetyl-3,6-di-O-benzoyl-2-desoxy-1-thio- β -D-galactopyranosid (II/14g)

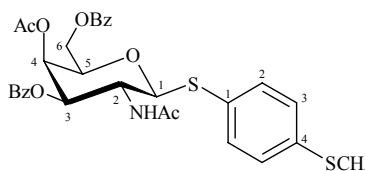


M = 593.66 g/mol
 $C_{31}H_{31}NO_9S$

II/14g

Nach Umkristallisieren aus EtOAc / Toluol / *n*-Hexan werden farblose Kristalle erhalten, Ausbeute: 88 mg (57%), Schmp. 188.4–189.8°C, $R_f = 0.66$ (CHCl₃ / EtOH, 20 : 1). – $[\alpha]_D^{22} = -0.2$ ($c = 1.6$, CHCl₃). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu} = 3359$ (w), 3065 (w), 2955 (w), 1723 (ss), 1659 (s), 1530 (m), 1477 (m), 1451 (m), 1370 (m), 1274 (ss, br), 1113 (s), 1069 (s), 1024 (m), 754 (m), 709 (s) cm⁻¹. – **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.01$ – 7.91 [m, 4 H, *Ph*], 7.61– 7.37 [m, 7 H, *Ph*, 6-H_{Ar}], 7.23 [m, 1 H, 4-H_{Ar}], 6.87 [d, $^3J_{3,4} = 8.1$ Hz, 1 H, 3-H_{Ar}], 6.75 [dd, $^3J = 7.6$, $^3J = 7.4$ Hz, 1 H, 5-H_{Ar}], 5.89 [d, $^3J_{NH,2} = 9.2$ Hz, 1 H, NH], 5.66 [d, $^3J_{4,3} = 2.8$ Hz, 1 H, 4-H], 5.47 [dd, $^3J_{3,2} = 10.6$, $^3J_{3,4} = 3.1$ Hz, 1 H, 3-H], 5.05 [d, $^3J_{1,2} = 10.5$ Hz, 1 H, 1-H], 4.55 [ddd, $^3J_{2,3} = ^3J_{2,1} = 10.4$, $^3J_{2,NH} = 9.5$ Hz, 1 H, 2-H], 4.43 [dd, $^2J_{gem} = 11.5$, $^3J_{6B,5} = 3.9$ Hz, 1 H, 6-H_B], 4.37 [dd, $^2J_{gem} = 11.5$, $^3J_{6A,5} = 5.5$ Hz, 1 H, 6-H_A], 4.15 [m, 1 H, 5-H], 3.84 [s, 3 H, OCH₃], 2.18 [s, 3 H, CH₃CO], 1.88 [s, 3 H, CH₃CO] ppm. – **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 170.3$, 170.0, 166.0 und 166.0 (4 × C, CO), 157.6 (C, C_{Ar-2}), 133.5, 133.2, 132.1, 129.8, 128.7, 128.5 und 128.4 (CH), 129.5 und 129.0 (2 × C, *Ph*CO), 121.8 (C, C_{Ar-1}), 121.3 und 111.1 (2 × CH, C_{Ar-3}, C_{Ar-5}), 85.3 (CH, C-1), 74.7, 72.3 und 67.4 (3 × CH, C-3, C-4, C-5), 62.6 (CH₂, C-6), 55.9 (CH₃, OCH₃), 49.9 (CH, C-2), 23.3 und 20.6 (2 × CH₃, CH₃CO) ppm. – **HR-ESI-MS**: exakte Masse ber. für $C_{31}H_{32}NO_9S$ $[M + H]^+$: 594.1798; gef.: 594.1783. – $C_{31}H_{31}NO_9S$ (593.66): ber.: C 62.72, H 5.26, N 2.36, S 5.40; gef.: C 62.79, H 5.37, N 2.22, S 5.49.

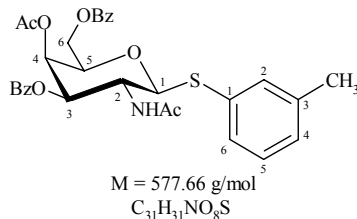
4-Methylthiophenyl-2-acetamido-4-O-acetyl-3,6-di-O-benzoyl-2-desoxy-1-thio- β -D-galactopyranosid (II/14h)



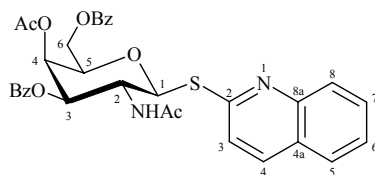
M = 609.72 g/mol
 $C_{31}H_{31}NO_8S_2$

II/14h

Nach Umkristallisieren aus EtOAc / *n*-Hexan werden farblose Kristalle erhalten, Ausbeute: 107 mg (68%), Schmp. 196.1–196.5°C, $R_f = 0.58$ (CHCl₃ / EtOH, 20 : 1). – $[\alpha]_D^{27} = +14.8$ ($c = 0.8$, CHCl₃). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu} = 3290$ (m), 3067 (w), 2924 (w), 1748 (ss), 1660 (s), 1546 (m), 1450 (m), 1371 (m), 1273 (ss, br), 1224 (s), 1109 (s), 1071 (s), 711 (s) cm⁻¹. – **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.03$ – 7.88 [m, 4 H, *Ph*CO], 7.63– 7.52 [m, 2 H, *Ph*CO], 7.49– 7.36 [m, 6 H, *Ph*CO, 2-H_{Ar}], 7.03– 6.96 [d, $^3J_{3,2} = 8.4$ Hz, 2 H, 3-H_{Ar}], 5.85 [d, $^3J_{NH,2} = 9.3$ Hz, 1 H, NH], 5.65 [d, $^3J_{4,3} = 2.8$ Hz, 1 H, 4-H], 5.47 [dd, $^3J_{3,2} = 10.7$, $^3J_{3,4} = 3.1$ Hz, 1 H, 3-H], 4.94 [d, $^3J_{1,2} = 10.4$ Hz, 1 H, 1-H], 4.55– 4.44 [m, 2 H, 2-H, 6-H_B], 4.37 [dd, $^2J_{gem} = 11.5$, $^3J_{6A,5} = 5.1$ Hz, 1 H, 6-H_A], 4.19 [dd, $^3J_{5,6A} = 5.7$, $^3J_{5,6B} = 4.8$ Hz, 1 H, 5-H], 2.39 [s, 3 H, SCH₃], 2.18 [s, 3 H, CH₃CO], 1.89 [s, 3 H, CH₃CO] ppm. – **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 170.2$, 170.0, 166.1 und 166.0 (4 × C, CO), 138.9 (C, C_{Ar-4}), 133.6, 133.2, 132.8, 129.8, 129.7, 128.6, 128.5 und 126.6 (CH), 129.5, 129.4 und 129.1 (3 × C, C_{Ar-1}, *Ph*CO), 87.8 (CH, C-1), 74.8, 72.0 und 67.4 (3 × CH, C-3, C-4, C-5), 62.7 (CH₂, C-6), 50.0 (CH, C-2), 23.3 und 20.7 (2 × CH₃, CH₃CO), 15.5 (CH₃, SCH₃) ppm. – **HR-ESI-MS**: exakte Masse ber. für $C_{31}H_{32}NO_8S_2$ $[M + H]^+$: 610.1569; gef.: 610.1566. – $C_{31}H_{31}NO_8S_2$ (609.72): ber.: C 61.07, H 5.12, N 2.30, S 10.52; gef.: C 61.13, H 5.22, N 2.39, S 10.66.

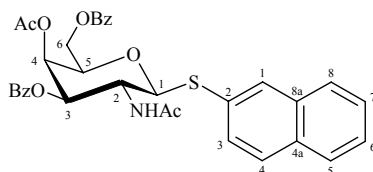
3-Methylphenyl-2-acetamido-4-O-acetyl-3,6-di-O-benzoyl-2-desoxy-1-thio-β-D-galactopyranosid (II/14i)**II/14i**

Nach Umkristallisieren aus Toluol / *n*-Hexan werden farblose Kristalle erhalten, Ausbeute: 61 mg (41%), Schmp. 142.6–143.0°C, $R_f = 0.53$ (CHCl₃ / EtOH, 20 : 1). – $[\alpha]_D^{22} = +4.9$ ($c = 1.0$, CHCl₃). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu} = 3300$ (m), 3063 (w), 2951 (w), 1726 (ss), 1662 (s), 1539 (s), 1450 (m), 1372 (m), 1313 (m), 1273 (ss), 1221 (ss), 1112 (s), 1068 (s), 1040 (s), 710 (ss) cm⁻¹. – **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.01$ – 7.89 [m, 4 H, *Ph*], 7.59–7.52 [m, 2 H, *Ph*], 7.45–7.29 [m, 6 H, *Ph*], 7.05–7.02 [m, 2 H, *Ph*], 5.83 [d, ³ $J_{\text{NH},2} = 9.2$ Hz, 1 H, NH], 5.67 [d, ³ $J_{4,3} = 3.1$ Hz, 1 H, 4-H], 5.49 [dd, ³ $J_{3,2} = 10.7$, ³ $J_{3,4} = 3.3$ Hz, 1 H, 3-H], 5.04 [d, ³ $J_{1,2} = 10.4$ Hz, 1 H, 1-H], 4.56–4.46 [m, 2 H, 2-H, 6-H_B], 4.38 [dd, ² $J_{\text{gem}} = 11.5$, ³ $J_{6A,5} = 5.5$ Hz, 1 H, 6-H_A], 4.21 [m, 1 H, 5-H], 2.24 [s, 3 H, CH₃], 2.19 [s, 3 H, CH₃CO], 1.88 [s, 3 H, CH₃CO] ppm. – **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 170.2$, 170.1, 166.1 und 166.0 (4 × C, CO), 138.7 (C, C_{Ar}-3), 133.2 (C, C_{Ar}-1), 133.6, 133.2, 132.3, 129.7, 128.8, 128.5 und 128.4 (CH), 129.5 und 129.0 (2 × C, *Ph*CO), 87.7 (CH, C-1), 74.8, 72.0 und 67.5 (3 × CH, C-3, C-4, C-5), 62.6 (CH₂, C-6), 50.0 (CH, C-2), 23.3, 21.2 und 20.7 (3 × CH₃, CH₃) ppm. – **HR-ESI-MS**: exakte Masse ber. für C₃₁H₃₂NO₈S [M + H]⁺: 578.1849; gef.: 578.1873. – C₃₁H₃₁NO₈S (577.66): ber.: C 64.46, H 5.41, N 2.42, S 5.55; gef.: C 64.39, H 5.37, N 2.29, S 5.28.

2-Chinolinyl-2-acetamido-4-O-acetyl-3,6-di-O-benzoyl-2-desoxy-1-thio-β-D-galactopyranosid (II/14j)**II/14j**

Das Rohprodukt wird nach FC (Kieselgel; CHCl₃ / EtOH, 40 : 1) gereinigt, mit Aktivkohle behandelt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck eingengt. Nach Umkristallisieren aus EtOAc / *n*-Hexan werden farblose Kristalle erhalten, Ausbeute: 100 mg (63%), Schmp. 166.8°C, $R_f = 0.52$ (CHCl₃ / EtOH, 20 : 1). – $[\alpha]_D^{26} = +62.8$ ($c = 0.8$, CHCl₃). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu} = 3279$ (w), 3064 (w), 1750 (ss), 1723 (ss), 1555 (m), 1371 (m), 1273 (ss), 1224 (s), 1112 (s, br), 712 (s) cm⁻¹. – **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.02$ – 7.85 [m, 6 H, *Ph*], 7.76 [d, ³ $J = 7.7$ Hz, 1 H, *Ph*], 7.67–7.40 [m, 6 H, *Ph*], 7.31–7.18 [m, 3 H, *Ph*], 6.29 [d, ³ $J_{\text{NH},2} = 9.3$ Hz, 1 H, NH], 6.16 [d, ³ $J_{1,2} = 10.7$ Hz, 1 H, 1-H], 5.77 [d, ³ $J_{4,3} = 3.2$ Hz, 1 H, 4-H], 5.52 [dd, ³ $J_{3,2} = 10.7$, ³ $J_{3,4} = 3.3$ Hz, 1 H, 3-H], 4.90 [ddd, ³ $J_{2,1} = ^3J_{2,3} = 10.5$, ³ $J_{2,\text{NH}} = 9.7$ Hz, 1 H, 2-H], 4.47–4.34 [m, 3 H, 5-H, 6-H_{A,B}], 2.23 [s, 3 H, CH₃CO], 1.76 [s, 3 H, CH₃CO] ppm. – **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 170.4$, 170.1, 166.3 und 166.0 (4 × C, CO), 156.8, 148.0, 129.4, 129.1 und 126.4 (5 × C, C_{Ar}-2, C_{Ar}-4a, C_{Ar}-8a, *Ph*CO), 136.2, 133.5 und 133.0 (3 × CH), 130.1, 129.8, 129.7, 128.6, 128.2, 128.0 und 127.8 (CH), 125.9 und 121.3 (2 × CH), 82.7 (CH, C-1), 75.6, 73.1 und 67.5 (3 × CH, C-3, C-4, C-5), 62.4 (CH₂, C-6), 49.8 (CH, C-2), 23.2 und 20.7 (2 × CH₃, CH₃CO) ppm. – **HR-ESI-MS**: exakte Masse ber. für C₃₃H₃₁N₂O₈S [M + H]⁺: 615.1801; gef.: 615.1790. – C₃₃H₃₀N₂O₈S (614.68): ber.: C 64.48, H 4.92, N 4.56, S 5.22; gef.: C 64.52, H 5.02, N 4.59, S 5.29.

2-Naphthyl-2-acetamido-4-O-acetyl-3,6-di-O-benzoyl-2-desoxy-1-thio-β-D-galactopyranosid (II/14k)

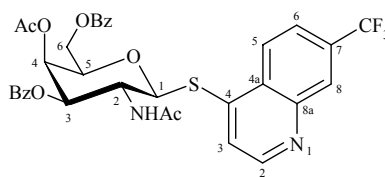


M = 613.69 g/mol
C₃₄H₃₁NO₈S

II/14k

Nach Umkristallisieren aus Toluol / *n*-Hexan werden farblose Kristalle erhalten, Ausbeute: 124 mg (59%), Schmp. 154.2–155.2°C, $R_f = 0.54$ (CHCl₃ / EtOH, 20 : 1). – $[\alpha]_D^{31} = +13.3$ ($c = 0.8$, CHCl₃). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu} = 3307$ (m), 3060 (w), 2957 (w), 1742 (ss), 1719 (ss), 1663 (ss), 1546 (m), 1451 (m), 1372 (m), 1272 (ss, br), 1231 (s), 1111 (s), 1070 (s), 710 (s) cm⁻¹. – **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.99$ – 7.89 [m, 5 H, *Ph*], 7.73 [d, ³ $J = 7.8$ Hz, 1 H, *Ph*], 7.64–7.31 [m, 11 H, *Ph*], 6.02 [d, ³ $J_{NH,2} = 9.2$ Hz, 1 H, NH], 5.68 [d, ³ $J_{4,3} = 3.0$ Hz, 1 H, 4-H], 5.54 [dd, ³ $J_{3,2} = 10.7$, ³ $J_{3,4} = 3.2$ Hz, 1 H, 3-H], 5.16 [d, ³ $J_{1,2} = 10.5$ Hz, 1 H, 1-H], 4.61–4.48 [m, 2 H, 2-H, 6-H_B], 4.41 [dd, ² $J_{gem} = 11.5$, ³ $J_{6A,5} = 5.1$ Hz, 1 H, 6-H_A], 4.24 [dd, $2 \times$ ³ $J = 5.6$ Hz, 1 H, 5-H], 2.17 [s, 3 H, CH₃CO], 1.90 [s, 3 H, CH₃CO] ppm. – **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 170.4$, 170.1, 166.1 und 166.1 (4 × C, CO), 133.6, 133.2, 130.3, 129.7, 128.9, 128.6, 128.5, 128.4, 127.6, 127.5, 126.5 und 126.3 (CH), 133.4, 132.4, 130.8, 129.5 und 129.4 (5 × C, C_{Ar}-2, C_{Ar}-4a, C_{Ar}-8a, *Ph*CO), 87.5 (CH, C-1), 74.8, 71.9 und 67.5 (3 × CH, C-3, C-4, C-5), 62.8 (CH₂, C-6), 49.9 (CH, C-2), 23.3 und 20.7 (2 × CH₃, CH₃CO) ppm. – **HR-ESI-MS**: exakte Masse ber. für C₃₄H₃₂NO₈S [M + H]⁺: 614.1849; gef.: 614.1843. – C₃₄H₃₁NO₈S (613.69): ber.: C 66.54, H 5.09, N 2.28, S 5.22; gef.: C 66.51, H 4.99, N 2.35, S 5.49.

4-(7-Trifluormethyl)-chinolinyl-2-acetamido-4-O-acetyl-3,6-di-O-benzoyl-2-desoxy-1-thio-β-D-galactopyranosid (II/14l)



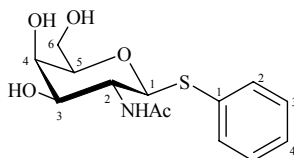
M = 682.68 g/mol
C₃₄H₂₉F₃N₂O₈S

II/14l

Das Rohprodukt wird mit Aktivkohle behandelt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck eingengt. Nach Umkristallisieren aus Toluol werden farblose Kristalle erhalten, Ausbeute: 118 mg (67%), Schmp. 212.5–213.3°C, $R_f = 0.30$ (CHCl₃ / EtOH, 20 : 1). – $[\alpha]_D^{27} = +5.1$ ($c = 1.0$, CHCl₃). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu} = 3304$ (m, br), 3064 (w), 2956 (w), 1749 (ss), 1727 (s), 1666 (s), 1567 (m), 1503 (m), 1452 (m), 1372 (m), 1328 (s), 1272 (ss, br), 1125 (ss, br), 711 (s) cm⁻¹. – **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.37$ [d, ³ $J_{5,6} = 4.6$ Hz, 1 H, 5-H_{Ar}], 8.32 [s, 1 H, 8-H_{Ar}], 8.23 [d, ³ $J_{2,3} = 8.8$ Hz, 1 H, 2-H_{Ar}], 8.04–7.87 [m, 4 H, *Ph*], 7.71–7.36 [m, 8 H, *Ph*], 6.01 [d, ³ $J_{NH,2} = 9.1$ Hz, 1 H, NH], 5.76 [d, ³ $J_{4,3} = 2.7$ Hz, 1 H, 4-H], 5.60 [dd, ³ $J_{3,2} = 10.7$, ³ $J_{3,4} = 3.0$ Hz, 1 H, 3-H], 5.35 [d, ³ $J_{1,2} = 10.4$ Hz, 1 H, 1-H], 4.74 [ddd, ³ $J_{2,1} =$ ³ $J_{2,3} = 10.3$, ³ $J_{2,NH} = 9.7$ Hz, 1 H, 2-H], 4.52–4.46 [m, 2 H, 6-H_{A,B}], 4.41 [m, 1 H, 5-H], 2.25 [s, 3 H, CH₃CO], 1.88 [s, 3 H, CH₃CO] ppm. – **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 170.6$, 170.0, 166.3 und 166.0 (4 × C, CO), 165.3, 160.0, 146.8, 144.9, 131.5, 129.3 und 128.4 (7 × C, C_{Ar}-4, C_{Ar}-4a, C_{Ar}-7, C_{Ar}-8a, CF₃, *Ph*CO), 150.6 (CH, C_{Ar}-5), 133.9, 133.7, 129.7, 129.6, 128.7 und 128.6 (CH), 125.3 (CH, C_{Ar}-2), 122.3 (CH, C_{Ar}-3), 120.6 (CH, C_{Ar}-6), 85.1 (CH, C-1), 75.4, 71.6 und 67.3 (3 × CH, C-3, C-4, C-5), 62.8 (CH₂, C-6), 49.8 (CH, C-2), 23.2 und 20.7 (2 × CH₃, CH₃CO) ppm. – **HR-ESI-MS**: exakte Masse ber. für C₃₄H₃₀F₃N₂O₈S [M + H]⁺: 683.1675; gef.: 683.1686. – C₃₄H₂₉F₃N₂O₈S (682.68): ber.: C 59.82, H 4.28, N 4.10, S 4.70; gef.: C 59.93, H 4.38, N 4.05, S 4.56.

6.2.9 Darstellung von Arylthio-2-acetamido- β -D-galactopyranosiden**Allg. Vorschrift:**

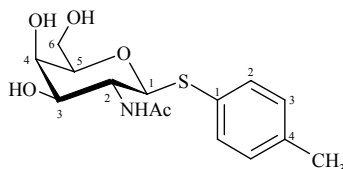
Eine Lösung von β -D-Galactopyranosid in NaOMe–MeOH (20 mL, 0.4 mol/L) wird 16 h unter Ar bei RT gerührt. Nach Neutralisieren mit Dowex[®] 50WX8 (H⁺-Form) wird der Ionenaustauscher abfiltriert und mit MeOH mehrmals gewaschen. Nach Einengen des Lösungsmittels im Vakuum wird der farblose Feststoff in H₂O suspendiert und anschließend lyophilisiert.

Phenyl-2-acetamido-2-desoxy-1-thio- β -D-galactopyranosid (II/15a)

M = 313.38 g/mol
C₁₄H₁₉NO₅S

II/15a

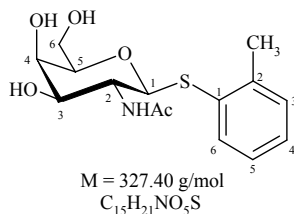
II/15a aus: Phenyl-2-acetamido-4-*O*-acetyl-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy-1-thio- β -D-galactopyranosid (**II/14a**) (60 mg, 0.11 mmol). Farbloser Feststoff, Ausbeute: 32 mg (96%), Schmp. 241.0–241.6°C, $R_f = 0.45$ (CHCl₃ / MeOH, 7 : 3). – $[\alpha]_D^{28} = +1.1$ ($c = 0.6$, DMSO). – **IR (KBr):** $\tilde{\nu} = 3303$ (ss, br), 3078 (m), 2890 (m), 1654 (ss), 1548 (ss), 1479 (s), 1438 (s), 1373 (s), 1076 (ss, br), 866 (m), 742 (s), 692 (s), 604 (m) cm⁻¹. – **¹H NMR** (300 MHz, MeOH-d₄ / 10% DMSO-d₆): $\delta = 7.41$ – 7.35 [d, $^3J_{2,3} = 7.2$ Hz, 2 H, 2-H_{Ar}], 7.25 – 7.18 [dd, $^3J_{3,4} = 7.6$, $^3J_{3,2} = 7.1$ Hz, 2 H, 3-H_{Ar}], 7.14 [m, 1 H, 4-H_{Ar}], 4.70 [d, $^3J_{1,2} = 10.5$ Hz, 1 H, 1-H], 3.95 [dd, $^3J_{2,3} = ^3J_{2,1} = 10.3$ Hz, 1 H, 2-H], 3.77 [d, $^3J_{4,3} = 2.7$ Hz, 1 H, 4-H], 3.61 – 3.56 [m, 2 H, 6-H_{A,B}], 3.49 [dd, $^3J_{3,2} = 10.2$, $^3J_{3,4} = 3.0$ Hz, 1 H, 3-H], 3.44 [dd, $2 \times ^3J = 5.7$ Hz, 1 H, 5-H], 1.85 [s, 3 H, CH₃CO] ppm. – **¹³C NMR** (75 MHz, MeOH-d₄ / 10% DMSO-d₆): $\delta = 172.7$ (C, CH₃CO), 137.0 (C, C_{Ar}-1), 131.1 und 130.2 (2 \times CH, C_{Ar}-2, C_{Ar}-3), 127.8 (CH, C_{Ar}-4), 88.5 (CH, C-1), 80.8 (CH, C-5), 74.1 (CH, C-3), 69.5 (CH, C-4), 62.4 (CH₂, C-6), 52.5 (CH, C-2), 23.6 (CH₃, CH₃CO) ppm. – **HR-ESI-MS:** exakte Masse ber. für C₁₄H₂₀NO₅S [M + H]⁺: 314.1062; gef.: 314.1071. – C₁₄H₁₉NO₅S (313.38): ber.: C 53.66, H 6.11, N 4.47, S 10.23; gef.: C 53.73, H 6.01, N 4.34, S 10.02.

4-Methylphenyl-2-acetamido-2-desoxy-1-thio- β -D-galactopyranosid (II/15b)

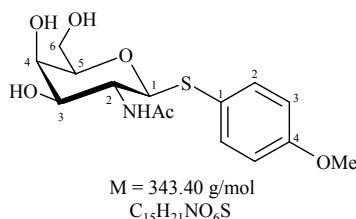
M = 327.40 g/mol
C₁₅H₂₁NO₅S

II/15b

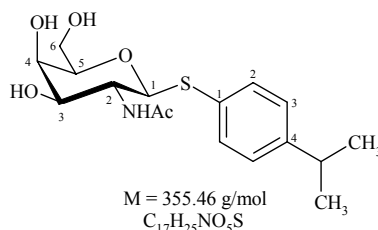
II/15b aus: 4-Methylphenyl-2-acetamido-4-*O*-acetyl-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy-1-thio- β -D-galactopyranosid (**II/14b**) (60 mg, 0.10 mmol). Farbloser Feststoff, Ausbeute: 33 mg (97%), Schmp. 244.5–245.0°C, $R_f = 0.56$ (CHCl₃ / MeOH, 7 : 3). – $[\alpha]_D^{28} = +23.4$ ($c = 0.5$, DMSO). – **IR (KBr):** $\tilde{\nu} = 3295$ (ss, br), 3080 (m), 2925 (m), 1653 (ss), 1546 (ss), 1493 (m), 1372 (s), 1309 (m), 1085 (ss, br), 979 (m), 866 (m), 808 (s), 603 (m) cm⁻¹. – **¹H NMR** (300 MHz, MeOH-d₄ / 7% DMSO-d₆): $\delta = 7.31$ – 7.25 [d, $^3J_{2,3} = 8.0$ Hz, 2 H, 2-H_{Ar}], 7.06 – 7.00 [d, $^3J_{3,2} = 8.0$ Hz, 2 H, 3-H_{Ar}], 4.60 [d, $^3J_{1,2} = 10.5$ Hz, 1 H, 1-H], 3.92 [dd, $^3J_{2,1} = 10.3$, $^3J_{2,3} = 10.2$ Hz, 1 H, 2-H], 3.76 [d, $^3J_{4,3} = 2.5$ Hz, 1 H, 4-H], 3.62 – 3.56 [m, 2 H, 6-H_{A,B}], 3.47 [dd, $^3J_{3,2} = 10.2$, $^3J_{3,4} = 2.9$ Hz, 1 H, 3-H], 3.40 [dd, $^3J = 6.0$, $^3J = 5.8$ Hz, 1 H, 5-H], 2.20 [s, 3 H, CH₃], 1.86 [s, 3 H, CH₃] ppm. – **¹³C NMR** (75 MHz, MeOH-d₄ / 7% DMSO-d₆): $\delta = 173.1$ (C, CH₃CO), 138.1 (C, C_{Ar}-4), 132.9 (C, C_{Ar}-1), 132.1 (CH, C_{Ar}-2), 130.7 (CH, C_{Ar}-3), 89.0 (CH, C-1), 80.7 (CH, C-5), 74.2 (CH, C-3), 69.5 (CH, C-4), 62.5 (CH₂, C-6), 52.7 (CH, C-2), 23.4 und 21.3 (2 \times CH₃, CH₃) ppm. – **HR-ESI-MS:** exakte Masse ber. für C₁₅H₂₂NO₅S [M + H]⁺: 328.1219; gef.: 328.1220. – C₁₅H₂₁NO₅S (327.40): ber.: C 55.03, H 6.47, N 4.28, S 9.79; gef.: C 54.99, H 6.45, N 4.23, S 9.75.

2-Methylphenyl-2-acetamido-2-desoxy-1-thio-β-D-galactopyranosid (II/15c)**II/15c**

II/15c aus: 2-Methylphenyl-2-acetamido-4-*O*-acetyl-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy-1-thio-β-D-galactopyranosid (**II/14c**) (60 mg, 0.10 mmol). Farbloser Feststoff, Ausbeute: 34 mg (100%), Schmp. 243.0–244.8°C, $R_f = 0.54$ (CHCl₃ / MeOH, 7 : 3). – $[\alpha]_D^{31} = +48.4$ ($c = 0.2$, MeOH). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu} = 3306$ (ss, br), 2892 (m), 1655 (ss), 1549 (ss), 1469 (s), 1373 (ss), 1309 (s), 1081 (ss, br), 866 (m), 750 (s), 604 (m) cm⁻¹. – **¹H NMR** (300 MHz, MeOH-d₄): $\delta = 7.58$ [m, 1 H, 6-H_{Ar}], 7.19–7.11 [m, 3 H, 3-H_{Ar}, 4-H_{Ar}, 5-H_{Ar}], 4.72 [d, ³ $J_{1,2} = 10.5$ Hz, 1 H, 1-H], 4.11 [dd, ³ $J_{2,1} = ^3J_{2,3} = 10.4$ Hz, 1 H, 2-H], 3.90 [d, ³ $J_{4,3} = 2.9$ Hz, 1 H, 4-H], 3.78–3.71 [m, 2 H, 6-H_{A,B}], 3.62 [dd, ³ $J_{3,2} = 10.2$, ³ $J_{3,4} = 3.1$ Hz, 1 H, 3-H], 3.53 [dd, 2 × ³ $J = 5.9$ Hz, 1 H, 5-H], 2.35 [s, 3 H, CH₃], 2.00 [s, 3 H, CH₃CO] ppm. – **¹³C NMR** (75 MHz, MeOH-d₄): $\delta = 173.9$ (C, CH₃CO), 139.8 und 135.7 (2 × C, C_{Ar}-1, C_{Ar}-2), 132.2, 131.0, 128.2 und 127.7 (4 × CH, C_{Ar}-3, C_{Ar}-4, C_{Ar}-5, C_{Ar}-6), 88.9 (CH, C-1), 80.7 (CH, C-5), 74.3 (CH, C-3), 69.7 (CH, C-4), 62.6 (CH₂, C-6), 53.1 (CH, C-2), 23.1 (CH₃, CH₃CO), 20.9 (CH₃, CH₃) ppm. – **HR-ESI-MS**: exakte Masse ber. für C₁₅H₂₂NO₅S [M + H]⁺: 328.1219; gef.: 328.1219. – C₁₅H₂₁NO₅S (327.40): ber.: C 55.03, H 6.47, N 4.28, S 9.79; gef.: C 55.09, H 6.52, N 4.26, S 9.82.

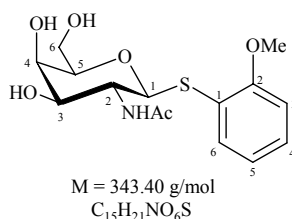
4-Methoxyphenyl-2-acetamido-2-desoxy-1-thio-β-D-galactopyranosid (II/15e)**II/15e**

II/15e aus: 4-Methoxyphenyl-2-acetamido-4-*O*-acetyl-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy-1-thio-β-D-galactopyranosid (**II/14e**) (60 mg, 0.10 mmol). Farbloser Feststoff, Ausbeute: 34 mg (97%), Schmp. 238°C, $R_f = 0.40$ (CHCl₃ / MeOH, 7 : 3). – $[\alpha]_D^{28} = +20.1$ ($c = 0.5$, DMSO). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu} = 3291$ (ss, br), 2934 (w), 1652 (ss), 1544 (ss), 1494 (ss), 1373 (m), 1286 (s), 1246 (s), 1082 (ss, br), 866 (m), 826 (m) cm⁻¹. – **¹H NMR** (300 MHz, MeOH-d₄ / 6% DMSO-d₆): $\delta = 7.38$ –7.33 [d, ³ $J_{2,3} = 8.9$ Hz, 2 H, 2-H_{Ar}], 6.80–6.75 [d, ³ $J_{3,2} = 8.9$ Hz, 2 H, 3-H_{Ar}], 4.47 [liegt unter LM-Signal, 1 H, 1-H], 3.87 [dd, ³ $J_{2,1} = 10.4$, ³ $J_{2,3} = 10.2$ Hz, 1 H, 2-H], 3.74 [d, ³ $J_{4,3} = 2.8$ Hz, 1 H, 4-H], 3.67 [s, 3 H, OCH₃], 3.61–3.57 [m, 2 H, 6-H_{A,B}], 3.45 [dd, ³ $J_{3,2} = 10.2$, ³ $J_{3,4} = 3.0$ Hz, 1 H, 3-H], 3.36 [dd, ³ $J = 5.9$, ³ $J = 6.1$ Hz, 1 H, 5-H], 1.88 [s, 3 H, CH₃CO] ppm. – **¹³C NMR** (75 MHz, MeOH-d₄ / 6% DMSO-d₆): $\delta = 173.2$ (C, CH₃CO), 161.0 (C, C_{Ar}-4), 135.4 (CH, C_{Ar}-2), 126.1 (C, C_{Ar}-1), 115.6 (CH, C_{Ar}-3), 89.6 (CH, C-1), 80.7 (CH, C-5), 74.3 (CH, C-3), 69.6 (CH, C-4), 62.5 (CH₂, C-6), 56.0 (CH₃, OCH₃), 52.8 (CH, C-2), 23.4 (CH₃, CH₃CO) ppm. – **HR-ESI-MS**: exakte Masse ber. für C₁₅H₂₂NO₆S [M + H]⁺: 344.1168; gef.: 344.1164. – C₁₅H₂₁NO₆S (343.40): ber.: C 52.47, H 6.16, N 4.08, S 9.34; gef.: C 52.38, H 6.17, N 4.11, S 9.39.

4-(2-Propyl)-phenyl-2-acetamido-2-desoxy-1-thio-β-D-galactopyranosid (II/15f)**II/15f**

II/15f aus: 4-(2-Propyl)-phenyl-2-acetamido-4-*O*-acetyl-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy-1-thio- β -D-galactopyranosid (**II/14f**) (60 mg, 0.10 mmol). Farbloser Feststoff, Ausbeute: 34 mg (97%), Schmp. 199.0–203.0°C, $R_f = 0.45$ (CHCl₃ / MeOH, 7 : 3). – $[\alpha]_D^{28} = +25.9$ ($c = 0.5$, DMSO). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu} = 3309$ (ss, br), 2960 (s), 2930 (m), 2882 (m), 1635 (ss), 1546 (ss), 1495 (s), 1372 (s), 1089 (ss, br), 865 (m), 824 (m), 609 (m) cm⁻¹. – **¹H NMR** (300 MHz, MeOH-d₄ / 3% DMSO-d₆): $\delta = 7.33$ – 7.28 [d, $^3J_{2,3} = 8.3$ Hz, 2 H, 2-H_{Ar}], 7.10 – 7.05 [d, $^3J_{3,2} = 8.3$ Hz, 2 H, 3-H_{Ar}], 4.61 [d, $^3J_{1,2} = 10.5$ Hz, 1 H, 1-H], 3.93 [dd, $^3J_{2,3} = ^3J_{2,1} = 10.3$ Hz, 1 H, 2-H], 3.76 [d, $^3J_{4,3} = 2.8$ Hz, 1 H, 4-H], 3.62 – 3.58 [m, 2 H, 6-H_{A,B}], 3.48 [dd, $^3J_{3,2} = 10.2$, $^3J_{3,4} = 3.1$ Hz, 1 H, 3-H], 3.42 [dd, $^3J = 6.4$, $^3J = 5.7$ Hz, 1 H, 5-H], 2.77 [sept, A₆X-System, 1 H, (CH₃)₂CH], 1.86 [s, 3 H, CH₃CO], 1.13 [s, 3 H, (CH₃)₂CH], 1.10 [s, 3 H, (CH₃)₂CH] ppm. – **¹³C NMR** (75 MHz, MeOH-d₄ / 3% DMSO-d₆): $\delta = 173.2$ (C, CH₃CO), 149.1 (C, C_{Ar}-4), 133.3 (C, C_{Ar}-1), 132.1 (CH, C_{Ar}-2), 128.1 (CH, C_{Ar}-3), 89.1 (CH, C-1), 80.7 (CH, C-5), 74.2 (CH, C-3), 69.6 (CH, C-4), 62.6 (CH₂, C-6), 52.8 (CH, C-2), 34.9 (CH, (CH₃)₂CH), 24.5 (CH₃, (CH₃)₂CH), 24.5 (CH₃, (CH₃)₂CH), 23.4 (CH₃, CH₃CO) ppm. – **HR-ESI-MS**: exakte Masse ber. für C₁₇H₂₆NO₅S [M + H]⁺: 356.1532; gef.: 356.1527. – C₁₇H₂₅NO₅S (355.46): ber.: C 57.44, H 7.09, N 3.94, S 9.02; gef.: C 57.41, H 7.05, N 3.99, S 9.07.

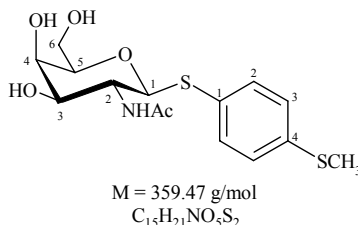
2-Methoxyphenyl-2-acetamido-2-desoxy-1-thio- β -D-galactopyranosid (**II/15g**)



II/15g

II/15g aus: 2-Methoxyphenyl-2-acetamido-4-*O*-acetyl-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy-1-thio- β -D-galactopyranosid (**II/14g**) (65 mg, 0.11 mmol). Farbloser Feststoff, Ausbeute: 37 mg (97%), Schmp. 227.0–227.6°C, $R_f = 0.50$ (CHCl₃ / MeOH, 7 : 3). – $[\alpha]_D^{27} = -25.4$ ($c = 0.5$, DMSO). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu} = 3339$ (ss, br), 2927 (m), 2892 (w), 2851 (w), 1654 (ss), 1578 (s), 1539 (ss), 1477 (s), 1379 (m), 1313 (m), 1243 (ss), 1066 (ss, br), 870 (m), 744 (s), 598 (m) cm⁻¹. – **¹H NMR** (300 MHz, MeOH-d₄ / 10% DMSO-d₆): $\delta = 7.35$ [d, $^3J_{6,5} = 7.6$ Hz, 1 H, 6-H_{Ar}], 7.10 [dd, $^3J_{4,5} = ^3J_{4,3} = 7.6$ Hz, 1 H, 4-H_{Ar}], 6.89 – 6.82 [m, 2 H, 3-H_{Ar}, 5-H_{Ar}], 4.76 [d, $^3J_{1,2} = 10.5$ Hz, 1 H, 1-H], 4.01 [dd, $^3J_{2,1} = 10.4$, $^3J_{2,3} = 10.3$ Hz, 1 H, 2-H], 3.79 [d, $^3J = 2.0$ Hz, 1 H, 4-H], 3.74 [s, 3 H, OCH₃], 3.60 – 3.45 [m, 4 H, 3-H, 5-H, 6-H_{A,B}], 1.84 [s, 3 H, CH₃CO] ppm. – **¹³C NMR** (75 MHz, MeOH-d₄ / 10% DMSO-d₆): $\delta = 172.7$ (C, CH₃CO), 157.6 (C, C_{Ar}-2), 129.5 (CH, C_{Ar}-6), 128.1 (CH, C_{Ar}-4), 126.0 (C, C_{Ar}-1), 122.6 und 112.0 (2 × CH, C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 85.8 (CH, C-1), 80.7 und 74.1 (2 × CH, C-3, C-5), 69.5 (CH, C-4), 62.4 (CH₂, C-6), 56.6 (CH₃, OCH₃), 52.4 (CH, C-2), 22.7 (CH₃, CH₃CO) ppm. – **HR-ESI-MS**: exakte Masse ber. für C₁₅H₂₂NO₆S [M + H]⁺: 344.1168; gef.: 344.1165. – C₁₅H₂₁NO₆S (343.40): ber.: C 52.47, H 6.16, N 4.08, S 9.34; gef.: C 52.44, H 6.21, N 4.16, S 9.39.

4-Methylthiophenyl-2-acetamido-2-desoxy-1-thio- β -D-galactopyranosid (**II/15h**)

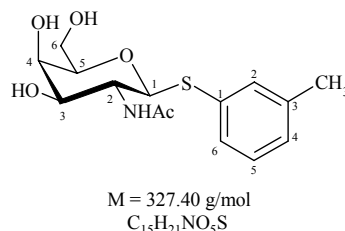


II/15h

II/15h aus: 4-Methylthiophenyl-2-acetamido-4-*O*-acetyl-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy-1-thio- β -D-galactopyranosid (**II/14h**) (60 mg, 0.10 mmol). Farbloser Feststoff, Ausbeute: 34 mg (97%), Schmp. 226.0–227.0°C, $R_f = 0.52$ (CHCl₃ / MeOH, 7 : 3). – $[\alpha]_D^{27} = +27.8$ ($c = 0.5$, DMSO). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu} = 3292$ (ss, br), 2919 (m), 1651 (ss), 1545 (ss), 1478 (s), 1435 (s), 1371 (s), 1310 (s), 1107 (ss, br), 976 (m), 865 (m), 808 (s), 603 (m) cm⁻¹. – **¹H**

NMR (300 MHz, MeOH-d₄ / 20% DMSO-d₆): δ = 7.37–7.32 [d, $^3J_{2,3}$ = 8.3 Hz, 2 H, 2-H_{Ar}], 7.17–7.12 [d, $^3J_{3,2}$ = 8.1 Hz, 2 H, 3-H_{Ar}], 4.63 [d, $^3J_{1,2}$ = 10.5 Hz, 1 H, 1-H], 3.91 [dd, $^3J_{2,3}$ = $^3J_{2,1}$ = 10.2 Hz, 1 H, 2-H], 3.74 [d, $^3J_{4,3}$ = 2.0 Hz, 1 H, 4-H], 3.57–3.52 [m, 2 H, 6-H_{A,B}], 3.47 [dd, $^3J_{3,2}$ = 10.1, $^3J_{3,4}$ = 2.4 Hz, 1 H, 3-H], 3.41 [dd, $2 \times ^3J$ = 5.8 Hz, 1 H, 5-H], 2.41 [s, 3 H, SCH₃], 1.84 [s, 3 H, CH₃CO] ppm. – **¹³C NMR** (75 MHz, MeOH-d₄ / 20% DMSO-d₆): δ = 171.9 (C, CH₃CO), 138.5 (C, C_{Ar}-4), 132.9 (C, C_{Ar}-1), 132.3 (CH, C_{Ar}-2), 127.9 (CH, C_{Ar}-3), 88.6 (CH, C-1), 80.8 (CH, C-5), 73.9 (CH, C-3), 69.3 (CH, C-4), 62.3 (CH₂, C-6), 52.3 (CH, C-2), 24.0 (CH₃, CH₃CO), 16.0 (CH₃, SCH₃) ppm. – **HR-ESI-MS**: exakte Masse ber. für C₁₅H₂₂NO₅S₂ [M + H]⁺: 360.0939; gef.: 360.0922. – C₁₅H₂₁NO₅S₂ (359.47): ber.: C 50.12, H 5.89, N 3.90, S 17.84; gef.: C 50.07, H 5.79, N 3.84, S 17.99.

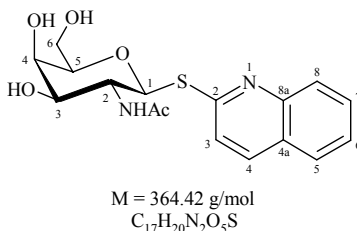
3-Methylphenyl-2-acetamido-2-desoxy-1-thio-β-D-galactopyranosid (II/15i)



II/15i

II/15i aus: 3-Methylphenyl-2-acetamido-4-O-acetyl-3,6-di-O-benzoyl-2-desoxy-1-thio-β-D-galactopyranosid (**II/14i**) (65 mg, 0.11 mmol). Farbloser Feststoff, Ausbeute: 36 mg (97%), Schmp. 210°C, R_f = 0.51 (CHCl₃ / MeOH, 7 : 3). – $[\alpha]_D^{27}$ = +19.6 (c = 0.5, DMSO). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu}$ = 3293 (ss, br), 3083 (w), 2955 (w), 2903 (w), 2859 (w), 1653 (ss), 1546 (ss), 1417 (m), 1371 (m), 1312 (m), 1086 (ss), 1071 (ss), 873 (m), 776 (s), 691 (m), 601 (m) cm⁻¹. – **¹H NMR** (300 MHz, MeOH-d₄ / 7% DMSO-d₆): δ = 7.22 [s, 1 H, 2-H_{Ar}], 7.16 [d, $^3J_{6,5}$ = 7.6 Hz, 1 H, 6-H_{Ar}], 7.08 [dd, $^3J_{5,6}$ = 7.6, $^3J_{5,4}$ = 7.4 Hz, 1 H, 5-H_{Ar}], 6.95 [d, $^3J_{4,5}$ = 7.3 Hz, 1 H, 4-H_{Ar}], 4.67 [d, $^3J_{1,2}$ = 10.4 Hz, 1 H, 1-H], 3.95 [dd, $^3J_{2,1}$ = 10.3, $^3J_{2,3}$ = 10.1 Hz, 1 H, 2-H], 3.63–3.57 [m, 2 H, 6-H_{A,B}], 3.52–3.42 [m, 2 H, 3-H; 5-H], 2.21 [s, 3 H, CH₃], 1.86 [s, 3 H, CH₃] ppm. – **¹³C NMR** (75 MHz, MeOH-d₄ / 7% DMSO-d₆): δ = 173.0 (C, CH₃CO), 139.9 (C, C_{Ar}-3), 136.7 (C, C_{Ar}-1), 131.7 (CH, C_{Ar}-2), 130.0 (CH, C_{Ar}-5), 128.6 und 128.2 (2 × CH, C_{Ar}-4, C_{Ar}-6), 88.6 (CH, C-1), 80.8 und 74.1 (2 × CH, C-3, C-5), 69.5 (CH, C-4), 62.6 (CH₂, C-6), 52.6 (CH, C-2), 23.5 und 21.7 (2 × CH₃, CH₃) ppm. – **HR-ESI-MS**: exakte Masse ber. für C₁₅H₂₂NO₅S [M + H]⁺: 328.1219; gef.: 328.1215. – C₁₅H₂₁NO₅S (327.40): ber.: C 55.03, H 6.47, N 4.28, S 9.79; gef.: C 55.10, H 6.37, N 4.26, S 9.71.

2-Chinolinyl-2-acetamido-2-desoxy-1-thio-β-D-galactopyranosid (II/15j)

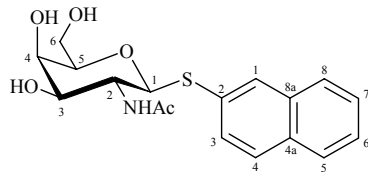


II/15j

II/15j aus: 2-Chinolinyl-2-acetamido-4-O-acetyl-3,6-di-O-benzoyl-2-desoxy-1-thio-β-D-galactopyranosid (**II/14j**) (40 mg, 0.07 mmol). Farbloser Feststoff, Ausbeute: 23 mg (96%), Schmp. 167.6–167.7°C, R_f = 0.54 (CHCl₃ / MeOH, 7 : 3). – $[\alpha]_D^{27}$ = +49.0 (c = 0.5, DMSO). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu}$ = 3302 (ss, br), 3064 (m), 2887 (m), 1634 (ss), 1588 (ss), 1555 (ss), 1496 (s), 1422 (s), 1373 (s), 1296 (m), 1085 (ss, br), 866 (m), 813 (m), 781 (m), 753 (m) cm⁻¹. – **¹H NMR** (300 MHz, MeOH-d₄ / 11% DMSO-d₆): δ = 8.09 [d, $^3J_{4,3}$ = 8.7 Hz, 1 H, 4-H_{Ar}], 7.83–7.78 [m, 2 H, 5-H_{Ar}, 8-H_{Ar}], 7.64 [ddd, $^3J_{7,6}$ = 6.9, $^3J_{7,8}$ = 8.3 Hz, 1 H, 7-H_{Ar}], 7.44 [ddd, $^3J_{6,7}$ = 6.9, $^3J_{6,5}$ = 8.0 Hz, 1 H, 6-H_{Ar}], 7.38 [d, $^3J_{3,4}$ = 8.7 Hz, 1 H, 3-H_{Ar}], 5.55 [d, $^3J_{1,2}$ = 10.7 Hz, 1 H, 1-H], 4.17 [dd, $^3J_{2,3}$ = $^3J_{2,1}$ = 10.4 Hz, 1 H, 2-H], 3.86 [d, 3J = 3.0 Hz, 1 H, 4-H], 3.66–3.55 [m, 4 H, 3-H, 5-H, 6-H_{A,B}], 1.82 [s, 3 H, CH₃CO] ppm. – **¹³C NMR** (75 MHz, MeOH-d₄ / 11% DMSO-d₆): δ = 172.7 (C, CH₃CO), 160.1 (C, C_{Ar}-2), 149.2 (C, C_{Ar}-

8a), 137.9 (CH, C_{Ar}-4), 131.4 (CH, C_{Ar}-7), 129.3 und 128.9 (2 × CH, C_{Ar}-5, C_{Ar}-8), 127.6 (C, C_{Ar}-4a), 127.1 (CH, C_{Ar}-6), 122.0 (CH, C_{Ar}-3), 84.5 (CH, C-1), 81.1 und 74.2 (2 × CH, C-3, C-5), 69.5 (CH, C-4), 62.3 (CH₂, C-6), 51.8 (CH, C-2), 23.6 (CH₃, CH₃CO) ppm. – **HR-ESI-MS**: exakte Masse ber. für C₁₇H₂₁N₂O₅S [M + H]⁺: 365.1171; gef.: 365.1177. – C₁₇H₂₀N₂O₅S (364.42): ber.: C 56.03, H 5.53, N 7.69, S 8.80; gef.: C 55.95, H 5.49, N 7.71, S 8.76.

2-Naphthyl-2-acetamido-2-desoxy-1-thio-β-D-galactopyranosid (II/15k)

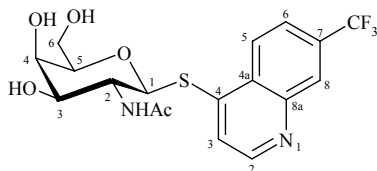


M = 363.43 g/mol
C₁₈H₂₁NO₅S

II/15k

II/15k aus: 2-Naphthyl-2-acetamido-4-*O*-acetyl-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy-1-thio-β-D-galactopyranosid (**II/14k**) (60 mg, 0.10 mmol). Farbloser Feststoff, Ausbeute: 35 mg (97%), Schmp. 243°C, *R*_f = 0.45 (CHCl₃ / MeOH, 7 : 3). – [α]_D³¹ = +16.4 (*c* = 0.6, DMSO). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu}$ = 3300 (ss, br), 3052 (m), 2888 (m), 1634 (ss), 1548 (ss), 1372 (s), 1133 (s), 1093 (ss, br), 1037 (s), 866 (m), 808 (m), 742 (m), 611 (m) cm⁻¹. – **¹H NMR** (300 MHz, DMSO-d₆ / 10% D₂O): δ = 7.90 [s, 1 H, 1-H_{Ar}], 7.85–7.75 [m, 3 H, 4-H_{Ar}, 5-H_{Ar}, 8-H_{Ar}], 7.50–7.41 [m, 3 H, 3-H_{Ar}, 6-H_{Ar}, 7-H_{Ar}], 4.84 [d, ³*J*_{1,2} = 10.4 Hz, 1 H, 1-H], 3.95 [dd, ³*J*_{2,3} = ³*J*_{2,1} = 10.3 Hz, 1 H, 2-H], 3.76 [d, ³*J* = 2.5 Hz, 1 H, 4-H], 3.57–3.51 [m, 4 H, 3-H, 6-H_{A,B}, 5-H], 1.84 [s, 3 H, CH₃CO] ppm. – **¹³C NMR** (75 MHz, DMSO-d₆ / 10% D₂O): δ = 172.2 (C, CH₃CO), 134.1, 133.3 und 132.3 (3 × C, C_{Ar}-2, C_{Ar}-4a, C_{Ar}-8a), 129.2, 128.4, 128.1, 128.0, 128.0, 127.7 und 127.0 (7 × CH, C_{Ar}-1, C_{Ar}-3, C_{Ar}-4, C_{Ar}-5, C_{Ar}-6, C_{Ar}-7, C_{Ar}-8), 86.9 (CH, C-1), 79.8 und 72.7 (2 × CH, C-3, C-5), 68.4 (CH, C-4), 61.5 (CH₂, C-6), 51.4 (CH, C-2), 25.5 (CH₃, CH₃CO) ppm. – **HR-ESI-MS**: exakte Masse ber. für C₁₈H₂₂NO₅S [M + H]⁺: 364.1219; gef.: 364.1218. – C₁₈H₂₁NO₅S (363.44): ber.: C 59.49, H 5.82, N 3.85, S 8.82; gef.: C 59.41, H 5.73, N 3.65, S 8.73.

4-(7-Trifluormethyl)-chinolinyl-2-acetamido-2-desoxy-1-thio-β-D-galactopyranosid (II/15l)



M = 432.42 g/mol
C₁₈H₁₉F₃N₂O₅S

II/15l

II/15l aus: 4-(7-Trifluormethyl)-chinolinyl-2-acetamido-4-*O*-acetyl-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy-1-thio-β-D-galactopyranosid (**II/14l**) (60 mg, 0.09 mmol). Der Niederschlag wird abgesaugt, die Mutterlauge vorsichtig mit Dowex[®] 50WX8 (H⁺-Form) neutralisiert, der Ionenaustauscher wird abfiltriert und mit MeOH (30 mL) mehrmals gewaschen. Farbloser Feststoff, Ausbeute: 36 mg (95%), Schmp. 234.0–234.6°C, *R*_f = 0.34 (CHCl₃ / MeOH, 7 : 3). – [α]_D²⁶ = –11.6 (*c* = 0.5, DMSO). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu}$ = 3267 (ss, br), 2894 (m), 1656 (ss), 1569 (s), 1505 (s), 1459 (s), 1373 (s), 1329 (ss), 1289 (ss), 1123 (s), 1068 (ss, br), 983 (m), 898 (m), 824 (m), 740 (m), 681 (m), 609 (m) cm⁻¹. – **¹H NMR** (300 MHz, MeOH-d₄ / 50% DMSO-d₆): δ = 8.84 [d, ³*J*_{5,6} = 4.8 Hz, 1 H, 5-H_{Ar}], 8.31 [s, 1 H, 8-H_{Ar}], 8.20 [d, ³*J*_{2,3} = 8.8 Hz, 1 H, 2-H_{Ar}], 7.88 [dd, ³*J*_{3,2} = 8.8, ⁵*J* = 1.5 Hz, 1 H, 3-H_{Ar}], 7.78 [d, ³*J*_{6,5} = 4.8 Hz, 1 H, 6-H_{Ar}], 5.09 [d, ³*J*_{1,2} = 10.5 Hz, 1 H, 1-H], 4.19 [dd, ³*J*_{2,3} = ³*J*_{2,1} = 10.3 Hz, 1 H, 2-H], 3.82 [d, ³*J* = 2.8 Hz, 1 H, 4-H], 3.68 [dd, 2 × ³*J* = 5.9 Hz, 1 H, 5-H], 3.63–3.54 [m, 3 H, 3-H, 6-H_{A,B}], 1.83 [s, 3 H, CH₃CO] ppm. – **¹³C NMR** (75 MHz, MeOH-d₄ / 50% DMSO-d₆): δ = 182.4 (C, C_{Ar}-4), 170.0 (C, CH₃CO), 151.4 (CH, C_{Ar}-5), 146.4, 146.1, 129.9 und 127.9 (4 × C, C_{Ar}-4a, C_{Ar}-7, C_{Ar}-8a, CF₃), 127.3 (CH, C_{Ar}-8), 125.6 (CH, C_{Ar}-2), 122.0 (CH, C_{Ar}-3), 120.0 (CH, C_{Ar}-6), 84.2 (CH, C-1), 79.8 und 72.1 (2 × CH, C-3, C-5), 67.7 (CH, C-4), 60.7 (CH₂, C-6), 50.2 (CH, C-2), 22.9 (CH₃, CH₃CO) ppm. – **HR-ESI-MS**: exakte Masse ber. für C₁₈H₂₀F₃N₂O₅S [M + H]⁺:

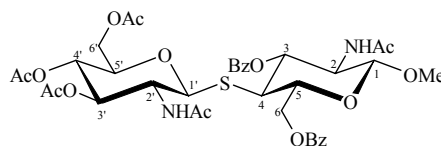
433.1045; gef.: 433.1031. – C₁₈H₁₉F₃N₂O₅S (432.42): ber.: C 50.00, H 4.43, N 6.48, S 7.41; gef.: C 50.09, H 4.34, N 6.45, S 7.37.

6.2.10 Darstellung von acyl-geschützten Thiochitooligosacchariden

Allg. Vorschrift:

Zu einer Lösung von 2-Acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy-1-thio-β-D-glucopyranose (**II/3f**) in tr. THF wird unter Ar NaH (60% in Paraffinöl) gegeben und 5 min gerührt, bis die H₂-Entwicklung beendet ist. Danach wird eine Lösung von β-D-Galactopyranosyltriflat in tr. THF und 15-Krone-5 zugetropft und 6 h bei RT gerührt. Die hellgelbe Reaktionsmischung wird auf Eiswasser (100 mL) gegossen und mit EtOAc (3 × 50 mL) extrahiert. Nach Trocknen über MgSO₄ wird das Lösungsmittel im Vakuum bei 35°C eingeengt. Das ölige Rohprodukt wird FC (Kieselgel; CHCl₃ / EtOH, 40 : 1), und soweit möglich, durch Umkristallisation gereinigt. Der Feststoff wird 3 h im HV getrocknet.

Methyl-2-acetamido-4-*S*-(2-acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy-4-thio-β-D-glucopyranosid (II/18a**)** ^[139]



M = 788.83 g/mol
C₃₇H₄₄N₂O₁₅S

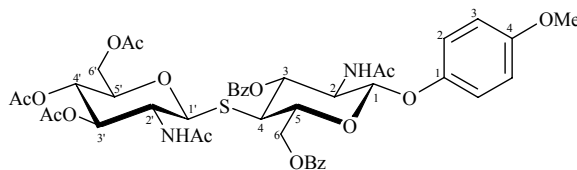
II/18a

II/18a wird nach Arbeitsvorschrift von WANG *et al.* ^[139] hergestellt aus:

a) 2-Acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-1-*S*-acetyl-2-desoxy-β-D-glucopyranose (**II/3e**) (487 mg, 1.20 mmol), 1,4-Dithioerythriol (154 mg, 1.00 mmol), tr. DMF (8 mL), Cysteamin (116 mg, 1.50 mmol) und Methyl-2-acetamido-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy-4-*O*-trifluormethansulfonyl-β-D-galactopyranosid (**II/10c**) (590 mg, 1.00 mmol). Farbloser Feststoff, Ausbeute: 100 mg (13%) [Lit. ^[139]: 43%].

b) 2-Acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy-1-thio-β-D-glucopyranose (**II/3f**) (400 mg, 1.10 mmol), tr. DMF (5 mL), Cysteamin (96.5 mg, 1.25 mmol), 1,4-Dithioerythriol (115.5 mg, 0.75 mmol) und Methyl-2-acetamido-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy-4-*O*-trifluormethansulfonyl-β-D-galactopyranosid (**II/10c**) (590 mg, 1.00 mmol). Farbloser Feststoff, Ausbeute: 328 mg (38%) [Lit. ^[139]: 52%].

c) 2-Acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy-1-thio-β-D-glucopyranose (**II/3f**) (400 mg, 1.10 mmol), tr. DMF (4 mL), NaH (48 mg, 1.20 mmol), Lösung von Methyl-2-acetamido-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy-4-*O*-trifluormethansulfonyl-β-D-galactopyranosid (**II/10c**) (590 mg, 1.00 mmol) in tr. DMF (2 mL). Die Reaktionsmischung wird analog der Vorschrift a) aufgearbeitet, aber ohne FC. Das ölige Rohprodukt wird in Toluol gelöst und mit *n*-Hexan gefällt. Der farblose Niederschlag wird 3 h im HV getrocknet, Ausbeute: 448 mg (57%) [Lit. ^[139]: 45%], Schmp. 261°C [Lit. ^[139]: 165°C], *R*_f = 0.44 (CHCl₃ / EtOH, 10 : 1). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu}$ = 3309 (m), 2951 (w), 1747 (ss), 1662 (s), 1537 (m), 1374 (m), 1240 (ss, br), 1045 (s) cm⁻¹. – Die ¹H NMR Daten (DMSO-d₆) entsprechen der Lit. ^[139] – **¹³C NMR** (75 MHz, DMSO-d₆): δ = 169.8, 169.5, 169.1, 168.9, 168.8, 165.3 und 165.2 (7 × C, CO), 133.4, 133.1, 129.4, 129.1, 128.7 und 128.3 (CH, *PhCO*), 129.5 und 129.4 (2 × C, *PhCO*), 100.8 (CH, C-1), 82.6 (CH, C-1'), 74.4, 73.4, 72.9 und 72.5 (4 × CH, C-3, C-3', C-5, C-5'), 68.5 (CH, C-4'), 63.9 und 62.1 (2 × CH₂, C-6, C-6'), 55.6 (CH₃, OCH₃), 54.4 (CH, C-2'), 52.4 (CH, C-2), 45.5 (CH, C-4), 22.5, 22.4, 20.3, 20.2 und 20.1 (5 × CH₃, CH₃CO) ppm.

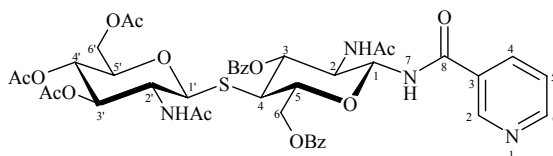
4-Methoxyphenyl-2-acetamido-4-S-(2-acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-3,6-di-O-benzoyl-2-desoxy-4-thio-β-D-glucopyranosid (II/18b)

M = 880.93 g/mol
C₄₃H₄₈N₂O₁₆S

II/18b

a) **II/18b** wird nach Arbeitsvorschrift von WANG *et al.* ^[139] hergestellt aus: Lösung (−20°C) von 2-Acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy-1-thio-β-D-glucopyranose (**II/3f**) (119.6 mg, 0.33 mmol) in tr. DMF (3 mL), NaH (13.8 mg, 0.58 mmol) und Lösung von 4-Methoxyphenyl-2-acetamido-3,6-di-O-benzoyl-2-desoxy-4-O-trifluormethansulfonyl-β-D-galactopyranosid (**II/10a**) (200 mg, 0.3 mmol) in tr. DMF (4 mL). Farbloser Feststoff, Ausbeute: 35 mg (13%).

b) **II/18b** wird nach allg. Vorschrift hergestellt aus: Lösung von 2-Acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy-1-thio-β-D-glucopyranose (**II/3f**) (381.6 mg, 1.05 mmol) in tr. THF (3 mL), NaH (42 mg, 1.05 mmol), Lösung von 4-Methoxyphenyl-2-acetamido-3,6-di-O-benzoyl-2-desoxy-4-O-trifluormethansulfonyl-β-D-galactopyranosid (**II/10a**) (700 mg, 1.05 mmol) in tr. THF (6 mL) und 15-Krone-5 (208 μL, 1.05 mmol). Das ölige Rohprodukt wird aus EtOAc / EtOH / *n*-Hexan umkristallisiert. Aus der Mutterlauge wird nach FC (Kieselgel; CHCl₃ / EtOH, 40 : 1) weiteres Produkt erhalten, Ausbeute: 437 mg (47%), Schmp. 199.0–200.0°C, *R*_f = 0.65 (CHCl₃ / EtOH, 10 : 1). – [α]_D³¹ = +2.1 (*c* = 1.0, CHCl₃ / 1% MeOH). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3305 (m), 3066 (m), 2930 (m), 1747 (ss), 1669 (s), 1507 (ss), 1371 (s), 1272 (ss, br), 1109 (s), 1047 (s), 714 (s) cm^{−1}. – ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃ / 1% MeOH-d₄): δ = 8.05–7.99 [m, 4 H, *PhCO*], 7.62–7.55 [m, 2 H, *PhCO*], 7.47–7.42 [m, 4 H, *PhCO*], 6.94–6.91 [d, ³*J*_{2,3} = 9.1 Hz, 2 H, 2-H_{Ar}], 6.63–6.60 [d, ³*J*_{3,2} = 9.1 Hz, 2 H, 3-H_{Ar}], 5.91 [dd, 2 × ³*J* = 10.3 Hz, 1 H, 3-H], 5.31 [d, ³*J*_{1,2} = 8.3 Hz, 1 H, 1-H], 5.09 [dd, ³*J* = 9.8, ³*J* = 9.6 Hz, 1 H, 3'-H], 4.99–4.93 [m, 2 H, 4'-H, 6-H_B], 4.87 [d, ³*J*_{1,2'} = 10.6 Hz, 1 H, 1'-H], 4.69 [dd, ²*J*_{gem} = 11.8, ³*J*_{6A,5} = 6.3 Hz, 1 H, 6-H_A], 4.17 [m, 1 H, 5-H], 4.13–4.06 [m, 2 H, 2'-H, 6'-H_B], 4.01 [dd, ²*J*_{gem} = 12.3, ³*J*_{6'A,5'} = 6.1 Hz, 1 H, 6'-H_A], 3.90 [dd, ³*J* = 9.5, ³*J* = 8.7 Hz, 1 H, 2-H], 3.72 [m, 1 H, 5'-H], 3.69 [s, 3 H, OCH₃], 3.09 [dd, 2 × ³*J* = 10.7 Hz, 1 H, 4-H], 2.00 [s, 3 H, CH₃CO], 1.96 [s, 3 H, CH₃CO], 1.91 [s, 3 H, CH₃CO], 1.80 [s, 3 H, CH₃CO], 1.68 [s, 3 H, CH₃CO] ppm. – ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃ / 1% MeOH-d₄): δ = 170.8, 170.6, 170.3, 169.4, 169.3, 166.9 und 166.1 (7 × C, CO), 155.6 und 150.9 (2 × C, C_{Ar-1}, C_{Ar-4}), 133.9, 133.1, 129.9, 129.7, 128.6 und 128.4 (CH, *PhCO*), 129.8 und 128.8 (2 × C, *PhCO*), 119.4 und 114.3 (2 × CH, C_{Ar-2}, C_{Ar-3}), 99.9 (CH, C-1), 82.3 (CH, C-1'), 75.7, 74.0, 73.9, 69.7 und 68.3 (5 × CH, C-3, C-3', C-4', C-5, C-5'), 64.1 (CH₂, C-6), 62.5 (CH₂, C-6'), 56.6 und 52.2 (2 × CH, C-2, C-2'), 55.5 (CH₃, OCH₃), 46.9 (CH, C-4), 23.2, 22.4, 20.5, 20.4 und 20.3 (5 × CH₃, CH₃CO) ppm. – HR-ESI-MS: exakte Masse ber. für C₄₃H₄₉N₂O₁₆S [M + H]⁺: 881.2803; gef.: 881.2828. – C₄₃H₄₈N₂O₁₆S (880.93): ber.: C 58.63, H 5.49, N 3.18, S 3.64; gef.: C 58.72, H 5.50, N 3.01, S 3.62.

***N*-[2-Acetamido-4-S-(2-acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-3,6-di-O-benzoyl-2-desoxy-4-thio-β-D-glucopyranosyl]nicotinsäureamid (II/18c)**

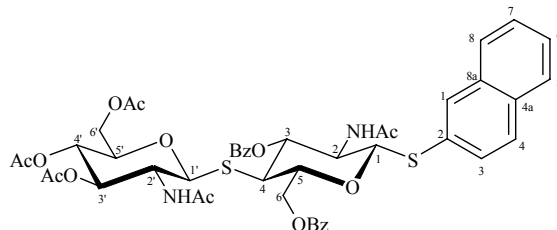
M = 878.92 g/mol
C₄₂H₄₆N₄O₁₅S

II/18c

II/18c wird nach allg. Vorschrift hergestellt aus: Lösung von 2-Acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy-1-thio-β-D-glucopyranose (**II/3f**) (150 mg, 0.41 mmol) in tr. THF (8 mL), NaH (16.4 mg, 0.41 mmol), 15-Krone-5 (82 μL,

0.41 mmol) und Lösung von *N*-(2-Acetamido-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy-4-*O*-trifluormethansulfonyl- β -D-galactopyranosyl)nicotinsäureamid (**II/10d**) (250 mg, 0.38 mmol) in tr. THF (8 mL). Nach Umkristallisieren aus EtOAc / Toluol / EtOH / *n*-Hexan wird ein farbloser Feststoff erhalten, Ausbeute: 120 mg (36%), Schmp. 211.0–214.2°C, $R_f = 0.24$ (CHCl₃ / EtOH, 10 : 1). – $[\alpha]_D^{28} = -38.4$ ($c = 0.7$, CHCl₃). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu} = 3307$ (m, br), 3064 (m), 1747 (ss, br), 1670 (ss), 1538 (ss), 1372 (s), 1273 (ss, br), 1110 (s), 1045 (ss), 713 (s) cm⁻¹. – **¹H NMR** (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 9.08$ [s, 1 H, 2-H_{Ar}], 8.74 [d, ³ $J_{6,5} = 4.9$ Hz, 1 H, 6-H_{Ar}], 8.10–8.05 [m, 5 H, *PhCO*, 4-H_{Ar}], 7.96 [d, ³ $J_{7,1} = 8.0$ Hz, 1 H, 7-H], 7.64–7.58 [m, 2 H, *PhCO*], 7.50–7.44 [m, 4 H, *PhCO*], 7.38 [dd, ³ $J_{5,4} = 7.9$, ³ $J_{5,6} = 4.9$ Hz, 1 H, 5-H_{Ar}], 6.41 [d, ³ $J_{NH,2} = 8.1$ Hz, 1 H, NH], 5.72 [d, ³ $J_{NH',2'} = 9.5$ Hz, 1 H, NH'], 5.43 [dd, $2 \times ^3J = 10.6$ Hz, 1 H, 3-H], 5.34 [dd, ³ $J_{1,2} = 9.6$, ³ $J_{1,7} = 8.2$ Hz, 1 H, 1-H], 5.04 [dd, ³ $J = 9.9$, ³ $J = 9.6$ Hz, 1 H, 3'-H], 4.97–4.90 [m, 2 H, 6-H_B, 4'-H], 4.75–4.71 [m, 2 H, 6-H_A, 1'-H], 4.41 [ddd, ³ $J_{2,3} = 10.0$, ³ $J_{2,1} = 9.7$, ³ $J_{2,NH} = 8.2$ Hz, 1 H, 2-H], 4.20 [m, 1 H, 5-H], 4.10 [dd, ² $J_{gem} = 12.3$, ³ $J_{6'B,5'} = 2.2$ Hz, 1 H, 6'-H_B], 4.08–4.00 [m, 2 H, 2'-H, 6'-H_A], 3.53 [m, 1 H, 5'-H], 3.28 [dd, $2 \times ^3J = 10.7$ Hz, 1 H, 4-H], 2.12 [s, 3 H, CH₃CO], 2.01 [s, 3 H, CH₃CO], 1.98 [s, 3 H, CH₃CO], 1.89 [s, 3 H, CH₃CO], 1.50 [s, 3 H, CH₃CO] ppm. – **¹³C NMR** (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 172.6$, 171.0, 170.7, 170.0, 169.3, 167.7, 166.2 und 165.7 (8 \times C, CO, C_{Ar}-8), 152.8 und 149.0 (2 \times CH, C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 134.9, 134.3, 133.4, 130.1, 129.8, 128.7 und 128.6 (CH), 129.7, 128.7 und 128.4 (3 \times C, C_{Ar}-3, *PhCO*), 123.4 (CH, C_{Ar}-5), 82.9 (CH, C-1'), 81.1 (CH, C-1), 76.0 und 76.0 (2 \times CH, C-5, C-5'), 73.5 (CH, C-3'), 70.9 (CH, C-3), 68.3 (CH, C-4'), 63.8 (CH₂, C-6), 62.5 (CH₂, C-6'), 54.8 (CH, C-2), 52.6 (CH, C-2'), 46.4 (CH, C-4), 23.1, 22.5, 20.8, 20.6 und 20.5 (5 \times CH₃, CH₃CO) ppm. – **HR-ESI-MS**: exakte Masse ber. für C₄₂H₄₇N₄O₁₅S [M + H]⁺: 879.2759; gef.: 879.2737. – C₄₂H₄₆N₄O₁₅S (878.92): ber.: C 57.40, H 5.28, N 6.37, S 3.65; gef.: C 57.12, H 5.05, N 6.27, S 3.69.

2-Naphthyl-2-acetamido-4-S-(2-acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosyl)-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy-1,4-dithio- β -D-glucopyranosid (II/18d**)**



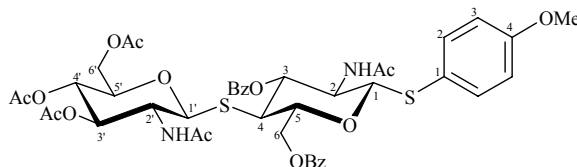
M = 917.03 g/mol
C₄₆H₄₈N₂O₁₄S₂

II/18d

II/18d wird nach allg. Vorschrift hergestellt aus: 2-Acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy-1-thio- β -D-glucopyranose (**II/3f**) (132 mg, 0.36 mmol) in tr. THF (8 mL), NaH (15 mg, 0.36 mmol), 15-Krone-5 (61 μ L, 0.30 mmol) und Lösung von 2-Naphthyl-2-acetamido-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy-1-thio-4-*O*-trifluormethansulfonyl- β -D-galactopyranosid (**II/10e**) (198 mg, 0.28 mmol) in tr. THF (4 mL). Nach Umkristallisieren aus EtOAc / EtOH / *n*-Hexan wird ein farbloser Feststoff erhalten, Ausbeute: 57 mg (22%), Schmp. 259.7–260.0°C, $R_f = 0.38$ (CHCl₃ / EtOH, 10 : 1). – $[\alpha]_D^{28} = -1.9$ ($c = 0.4$, CHCl₃ / 1% MeOH). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu} = 3305$ (w), 3058 (w), 1745 (ss), 1724 (ss), 1664 (s), 1531 (m), 1372 (m), 1270 (ss, br), 1115 (m), 1043 (s), 712 (s) cm⁻¹. – **¹H NMR** (500 MHz, CDCl₃ / 1% MeOH-d₄): $\delta = 7.98$ –7.90 [m, 5 H, *Ph*], 7.68 [d, ³ $J = 8.0$ Hz, 1 H, *Ph*], 7.63 [d, ³ $J = 8.0$ Hz, 1 H, *Ph*], 7.56–7.49 [m, 4 H, *Ph*], 7.44–7.36 [m, 4 H, *Ph*], 7.36–7.31 [m, 2 H, *Ph*], 5.59 [dd, ³ $J = 10.4$, ³ $J = 10.1$ Hz, 1 H, 3-H], 5.09 [d, ³ $J_{1,2} = 10.4$ Hz, 1 H, 1-H], 5.04 [dd, $2 \times ^3J = 9.7$ Hz, 1 H, 3'-H], 4.88 [dd, ² $J_{gem} = 11.9$, ³ $J_{6B,5} = 1.9$ Hz, 1 H, 6-H_B], 4.85 [dd, ³ $J_{4',5'} = 9.9$, ³ $J_{4',3'} = 9.6$ Hz, 1 H, 4'-H], 4.79 [d, ³ $J_{1',2'} = 10.6$ Hz, 1 H, 1'-H], 4.67 [dd, ² $J_{gem} = 11.9$, ³ $J_{6A,5} = 5.3$ Hz, 1 H, 6-H_A], 4.08–3.97 [m, 3 H, 2'-H, 5-H, 6'-H_B], 3.96–3.86 [m, 2 H, 2-H, 6'-H_A], 3.61 [m, 1 H, 5'-H], 3.06 [dd, $2 \times ^3J = 10.8$ Hz, 1 H, 4-H], 1.95 [s, 3 H, CH₃CO], 1.92 [s, 3 H, CH₃CO], 1.88 [s, 3 H, CH₃CO], 1.54 [s, 3 H, CH₃CO], 1.45 [s, 3 H, CH₃CO] ppm. – **¹³C NMR** (125 MHz, CDCl₃ / 1% MeOH-d₄): $\delta = 171.1$, 170.9, 170.6, 170.6, 169.5, 167.0 und 166.3 (7 \times C, CO), 133.8, 133.1 und 133.0 (3 \times CH), 130.7, 129.8, 129.6, 128.5, 128.4, 128.3, 127.6 und 127.5 (CH), 133.3, 132.7, 129.7, 129.0 und 128.7 (5 \times C, C_{Ar}-2, C_{Ar}-4a, C_{Ar}-8a, *PhCO*), 86.1 (CH, C-1), 82.1 (CH, C-1'), 77.8 (CH, C-5), 75.4 (CH, C-5'), 73.7 (CH, C-3'), 71.5 (CH, C-3), 68.4 (CH, C-4'), 64.3 (CH₂, C-6), 62.4 (CH₂, C-6'), 55.0 (CH,

C-2), 52.2 (CH, C-2'), 46.5 (CH, C-4), 22.8, 22.2, 20.4, 20.3 und 19.9 ($5 \times \text{CH}_3$, CH_3CO) ppm. – **HR-ESI-MS**: exakte Masse ber. für $\text{C}_{46}\text{H}_{49}\text{N}_2\text{O}_{14}\text{S}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$: 917.2625; gef.: 917.2617. – $\text{C}_{46}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_{14}\text{S}_2$ (917.03): ber.: C 60.25, H 5.28, N 3.05, S 6.99; gef.: C 60.17, H 5.35, N 3.29, S 7.09.

4-Methoxyphenyl-2-acetamido-4-S-(2-acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosyl)-3,6-di-O-benzoyl-2-desoxy-1,4-dithio- β -D-glucopyranosid (II/18e)

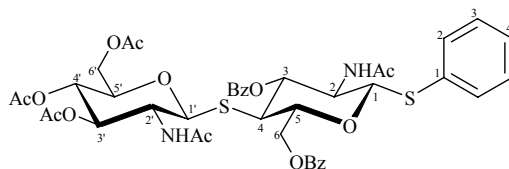


M = 896.98 g/mol
 $\text{C}_{43}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_{15}\text{S}_2$

II/18e

II/18e wird nach allg. Vorschrift hergestellt aus: Lösung von 2-Acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy-1-thio- β -D-glucopyranose (**II/3f**) (246 mg, 0.68 mmol) in tr. THF (3 mL), NaH (27 mg, 0.68 mmol), 4-Methoxyphenyl-2-acetamido-3,6-di-O-benzoyl-2-desoxy-1-thio-4-O-trifluormethansulfonyl- β -D-galactopyranosid (**II/10f**) (358 mg, 0.52 mmol) in tr. THF (5 mL) und 15-Krone-5 (114 μL , 0.57 mmol). Nach Umkristallisieren aus EtOAc / Toluol / EtOH / *n*-Hexan wird ein farbloser Feststoff erhalten, Ausbeute: 164 mg (35%), Schmp. 285°C (Zers.), R_f = 0.40 (CHCl_3 / EtOH, 10 : 1). – $[\alpha]_{\text{D}}^{28}$ = +6.3 (c = 0.3, CHCl_3 / 1% MeOH). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu}$ = 3306 (w), 3069 (w), 2958 (w), 1746 (ss), 1723 (ss), 1668 (ss), 1522 (s), 1494 (s), 1371 (s), 1250 (ss), 1113 (s), 1069 (s), 1042 (s), 713 (s) cm^{-1} . – **$^1\text{H NMR}$** (500 MHz, CDCl_3 / 1% MeOH- d_4): δ = 8.01–7.93 [m, 4 H, *PhCO*], 7.59–7.51 [m, 2 H, *PhCO*], 7.46–7.36 [m, 6 H, *PhCO*, 2- H_{Ar}], 6.62–6.52 [d, $^3J_{3,2}$ = 7.7 Hz, 2 H, 3- H_{Ar}], 5.54 [dd, $^3J_{3,4}$ = 10.6, $^3J_{3,2}$ = 9.6 Hz, 1 H, 3-H], 5.05 [dd, 3J = 9.5, 3J = 9.1 Hz, 1 H, 3'-H], 4.90–4.82 [m, 3 H, 1-H, 4'-H, 6- H_{B}], 4.80 [d, $^3J_{1',2'}$ = 10.4 Hz, 1 H, 1'-H], 4.64 [dd, $^2J_{\text{gem}}$ = 11.2, $^3J_{6\text{A},5}$ = 4.3 Hz, 1 H, 6- H_{A}], 4.03–3.88 [m, 4 H, 2'-H, 5-H, 6'- $\text{H}_{\text{A,B}}$], 3.81 [dd, $^3J_{2,1}$ = 9.9, $^3J_{2,3}$ = 9.5 Hz, 1 H, 2-H], 3.67–3.61 [m, 4 H, OCH_3 , 5'-H], 3.01 [dd, $2 \times ^3J$ = 10.6 Hz, 1 H, 4-H], 1.95 [s, 3 H, CH_3CO], 1.91 [s, 3 H, CH_3CO], 1.84 [s, 3 H, CH_3CO], 1.72 [s, 3 H, CH_3CO], 1.43 [s, 3 H, CH_3CO] ppm. – **$^{13}\text{C NMR}$** (125 MHz, CDCl_3 / 1% MeOH- d_4): δ = 171.0, 170.9, 170.7, 170.6, 169.5, 167.1 und 166.2 ($7 \times \text{C}$, CO), 160.0 (C, $\text{C}_{\text{Ar-4}}$), 136.4 (CH, $\text{C}_{\text{Ar-2}}$), 133.8, 133.2, 129.8, 129.6, 128.5 und 128.4 (CH, *PhCO*), 129.7 und 128.6 ($2 \times \text{C}$, *PhCO*), 121.6 (C, $\text{C}_{\text{Ar-1}}$), 114.2 (CH, $\text{C}_{\text{Ar-3}}$), 86.2 (CH, C-1), 82.0 (CH, C-1'), 77.6 (CH, C-5), 75.3 (CH, C-5'), 73.7 (CH, C-3'), 71.6 (CH, C-3), 68.4 (CH, C-4'), 64.2 (CH_2 , C-6), 62.5 (CH_2 , C-6'), 55.1 (CH_3 , OCH_3), 54.7 (CH, C-2), 52.2 (CH, C-2'), 46.5 (CH, C-4), 22.7, 22.2, 20.4, 20.3 und 20.1 ($5 \times \text{CH}_3$, CH_3) ppm. – **HR-ESI-MS**: exakte Masse ber. für $\text{C}_{43}\text{H}_{49}\text{N}_2\text{O}_{15}\text{S}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$: 897.2574; gef.: 897.2609. – $\text{C}_{43}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_{15}\text{S}_2$ (896.98): ber.: C 57.58, H 5.39, N 3.12, S 7.15; gef. C 57.36, H 5.49, N 3.01, S 7.41.

Phenyl-2-acetamido-4-S-(2-acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosyl)-3,6-di-O-benzoyl-2-desoxy-1,4-dithio- β -D-glucopyranosid (II/18f)



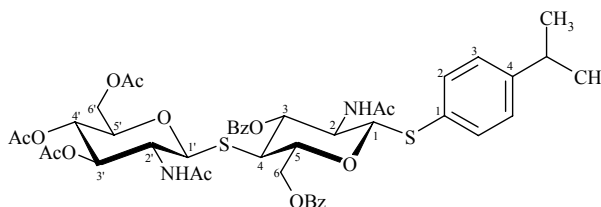
M = 866.97 g/mol
 $\text{C}_{42}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_{14}\text{S}_2$

II/18f

II/18f wird nach allg. Vorschrift hergestellt aus: Lösung von 2-Acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy-1-thio- β -D-glucopyranose (**II/3f**) (112.3 mg, 0.31 mmol) in tr. THF (3 mL), NaH (12.4 mg, 0.31 mmol), Lösung von Phenyl-2-acetamido-3,6-di-O-benzoyl-2-desoxy-1-thio-4-O-trifluormethansulfonyl- β -D-galactopyranosid (**II/17a**) (202 mg, 0.31 mmol) in tr. THF (5 mL) und 15-Krone-5 (61 μL , 0.31 mmol). Nach Umkristallisieren aus EtOAc wird ein farbloser Feststoff erhalten, Ausbeute: 83 mg (31%), Schmp. 308°C, R_f = 0.48 (CHCl_3 / EtOH, 10 : 1). – $[\alpha]_{\text{D}}^{27}$ = –7.8 (c = 1.0, CHCl_3 / 1% MeOH). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu}$ = 3310 (m), 3064 (w), 2935 (w), 1747 (ss),

br), 1666 (s), 1540 (s), 1451 (m), 1371 (s), 1271 (ss, br), 1091 (ss, br), 714 (s) cm^{-1} . – $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 / 1% MeOH- d_4): δ = 8.06–7.99 [m, 4 H, *Ph*], 7.67–7.57 [m, 2 H, *Ph*], 7.54–7.42 [m, 6 H, *Ph*], 7.27–7.11 [m, 3 H, *Ph*], 5.61 [dd, $2 \times {}^3J = 10.0$ Hz, 1 H, 3-H], 5.15 [dd, ${}^3J \approx 10.0$, ${}^3J = 9.6$ Hz, 1 H, 3'-H], 5.08 [d, ${}^3J_{1,2} = 10.5$ Hz, 1 H, 1-H], 4.97 [dd, ${}^2J_{\text{gem}} = 11.9$, ${}^3J_{6\text{B},5} = 1.9$ Hz, 1 H, 6- H_B], 4.92 [dd, $2 \times {}^3J = 9.6$ Hz, 1 H, 4'-H], 4.89 [d, ${}^3J_{1',2'} = 10.5$ Hz, 1 H, 1'-H], 4.70 [dd, ${}^2J_{\text{gem}} = 12.1$, ${}^3J_{6\text{A},5} = 5.7$ Hz, 1 H, 6- H_A], 4.14–3.94 [m, 5 H, 6'- $\text{H}_{\text{A,B}}$, 5-H, 2-H, 2'-H], 3.71 [m, 1 H, 5'-H], 3.11 [dd, ${}^3J = 10.9$, ${}^3J = 10.7$ Hz, 1 H, 4-H], 2.02 [s, 3 H, CH_3CO], 1.98 [s, 3 H, CH_3CO], 1.90 [s, 3 H, CH_3CO], 1.79 [s, 3 H, CH_3CO], 1.53 [s, 3 H, CH_3CO] ppm. – $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 / 1% MeOH- d_4): δ = 171.2, 170.8, 170.7, 170.6, 169.5, 166.8 und 166.2 ($7 \times \text{C}$, CO), 133.7, 133.1, 133.0, 129.7, 129.5, 128.6, 128.4, 128.3 und 127.9 (CH), 132.0, 129.6 und 129.5 ($3 \times \text{C}$, $\text{C}_{\text{Ar}}-1$, *PhCO*), 86.0 (CH, C-1), 81.9 (CH, C-1'), 77.6 (CH, C-5), 75.2 (CH, C-5'), 73.6 (CH, C-3'), 71.6 (CH, C-3) 68.3 (CH, C-4'), 64.3 (CH_2 , C-6), 62.3 (CH_2 , C-6'), 54.7 und 52.2 ($2 \times \text{CH}$, C-2, C-2'), 46.5 (CH, C-4), 22.5, 22.0, 20.2, 20.2 und 20.1 ($5 \times \text{CH}_3$, CH_3CO) ppm. – **HR-ESI-MS**: exakte Masse ber. für $\text{C}_{42}\text{H}_{47}\text{N}_2\text{O}_{14}\text{S}_2$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$: 867.2469; gef.: 867.2491. – $\text{C}_{42}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_{14}\text{S}_2$ (866.97): ber.: C 58.19, H 5.35, N 3.23, S 7.40; gef.: C 58.28, H 5.46, N 3.27, S 7.29.

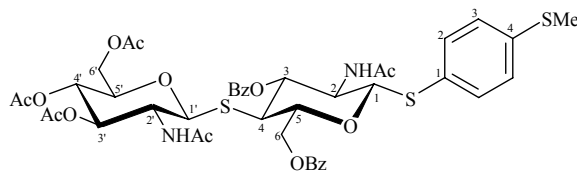
4-(2-Propyl)-phenyl-2-acetamido-4-S-(2-acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosyl)-3,6-di-O-benzoyl-2-desoxy-1,4-dithio- β -D-glucopyranosid (II/18g)



M = 909.05 g/mol
 $\text{C}_{45}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_{14}\text{S}_2$

II/18g

II/18g wird nach allg. Vorschrift hergestellt aus: Lösung von 2-Acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy-1-thio- β -D-glucopyranose (**II/3f**) (104 mg, 0.29 mmol) in tr. THF (5 mL), NaH (11 mg, 0.29 mmol), Lösung von 4-(2-Propyl)-phenyl-2-acetamido-3,6-di-O-benzoyl-2-desoxy-1-thio-4-trifluormethansulfonyl- β -D-galactopyranosid (**II/17f**) (150 mg, 0.22 mmol) in tr. THF (5 mL) und 15-Krone-5 (48 μL , 0.24 mmol). Nach Umkristallisieren aus EtOAc / Toluol / EtOH / *n*-Hexan wird ein farbloser Feststoff erhalten, Ausbeute: 80 mg (41%), Schmp. 249.9–250.7°C, $R_f = 0.38$ (CHCl_3 / EtOH, 10 : 1). – $[\alpha]_{\text{D}}^{28} = +45.9$ ($c = 0.5$, CHCl_3 / 1% MeOH). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu} = 3308$ (m), 3066 (w), 2960 (m), 2870 (w), 1747 (ss), 1666 (ss), 1532 (s), 1451 (m), 1371 (s), 1270 (ss, br), 1114 (ss), 1044 (ss, br), 712 (s) cm^{-1} . – $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 / 1% MeOH- d_4): δ = 8.02–7.95 [m, 4 H, *PhCO*], 7.60–7.52 [m, 2 H, *PhCO*], 7.46–7.35 [m, 6 H, *PhCO*, 2- H_{Ar}], 6.92–6.89 [d, ${}^3J_{3,2} = 8.2$ Hz, 2 H, 3- H_{Ar}], 5.56 [dd, $2 \times {}^3J = 10.3$ Hz, 1 H, 3-H], 5.05 [dd, ${}^3J_{3',2'} = 9.8$, ${}^3J_{3',4'} = 9.6$ Hz, 1 H, 3'-H], 4.95 [d, ${}^3J_{1,2} = 10.5$ Hz, 1 H, 1-H], 4.90 [dd, ${}^2J_{\text{gem}} = 11.9$, ${}^3J_{6\text{B},5} = 1.9$ Hz, 1 H, 6- H_B], 4.86 [dd, ${}^3J_{4',5'} = 9.9$, ${}^3J_{4',3'} = 9.6$ Hz, 1 H, 4'-H], 4.80 [d, ${}^3J_{1',2'} = 10.6$ Hz, 1 H, 1'-H], 4.67 [dd, ${}^2J_{\text{gem}} = 11.9$, ${}^3J_{6\text{A},5} = 5.7$ Hz, 1 H, 6- H_A], 4.05–3.96 [m, 3 H, 2'-H, 6'- H_B , 5-H], 3.93 [dd, ${}^2J_{\text{gem}} = 12.2$, ${}^3J_{6'\text{A},5'} = 6.5$ Hz, 1 H, 6'- H_A], 3.88 [dd, $2 \times {}^3J = 10.0$ Hz, 1 H, 2-H], 3.64 [m, 1 H, 5'-H], 3.05 [dd, $2 \times {}^3J = 10.9$ Hz, 1 H, 4-H], 2.74 [sept, A_6X -System, 1 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$], 1.96 [s, 3 H, CH_3CO], 1.92 [s, 3 H, CH_3CO], 1.84 [s, 3 H, CH_3CO], 1.68 [s, 3 H, CH_3CO], 1.43 [s, 3 H, CH_3CO], 1.12 [s, 3 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$], 1.10 [s, 3 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$] ppm. – $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 / 1% MeOH- d_4): δ = 171.1, 170.9, 170.6, 170.5, 169.5, 167.1 und 166.2 ($7 \times \text{C}$, CO), 149.1 (C, $\text{C}_{\text{Ar}}-4$), 137.8, 133.5, 133.2, 129.8, 129.6, 128.5, 128.4 und 126.7 (CH), 128.8, 128.7 und 138.6 ($3 \times \text{C}$, $\text{C}_{\text{Ar}}-1$, *PhCO*), 86.4 (CH, C-1), 82.0 (CH, C-1'), 77.7 (CH, C-5), 75.4 (CH, C-5'), 73.7 (CH, C-3'), 71.5 (CH, C-3), 68.4 (CH, C-4'), 64.3 (CH_2 , C-6), 62.5 (CH_2 , C-6'), 54.9 (CH, C-2), 52.2 (CH, C-2'), 46.6 (CH, C-4), 33.6 (CH, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 23.7, 23.6, 22.8, 22.2, 20.4 und 20.1 ($7 \times \text{CH}_3$, CH_3) ppm. – **HR-ESI-MS**: exakte Masse ber. für $\text{C}_{45}\text{H}_{53}\text{N}_2\text{O}_{14}\text{S}_2$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$: 909.2938; gef.: 909.2936. – $\text{C}_{45}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_{14}\text{S}_2$ (909.05): ber.: C 59.46, H 5.77, N 3.08, S 7.05; gef.: C 59.38, H 5.80, N 3.18, S 7.11.

4-Methylthiophenyl-2-acetamido-4-S-(2-acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-3,6-di-O-benzoyl-2-desoxy-1,4-dithio-β-D-glucopyranosid (II/18h)

M = 913.06 g/mol
C₄₃H₄₈N₂O₁₄S₃

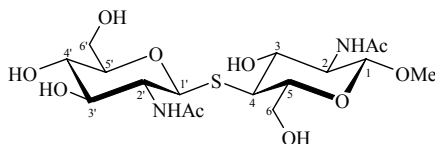
II/18h

II/18h wird nach allg. Vorschrift hergestellt aus: Lösung von 2-Acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy-1-thio-β-D-glucopyranose (**II/3f**) (73 mg, 0.2 mmol) in tr. THF (3 mL), NaH (8 mg, 0.2 mmol), Lösung von 4-Methylthiophenyl-2-acetamido-3,6-di-O-benzoyl-2-desoxy-1-thio-4-O-trifluormethansulfonyl-β-D-galactopyranosid (**II/17h**) (138 mg, 0.2 mmol) in tr. THF (5 mL) und 15-Krone-5 (40 μL, 0.2 mmol). Nach Umkristallisieren aus EtOAc / EtOH / *n*-Hexan wird ein farbloser Feststoff erhalten, Ausbeute: 50 mg (28%), Schmp. 295°C (Zers.), $R_f = 0.42$ (CHCl₃ / EtOH, 10 : 1). – $[\alpha]_D^{27} = -15.3$ ($c = 0.5$, CHCl₃ / 1% MeOH). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu} = 3306$ (m, br), 3065 (w), 2933 (w), 1748 (ss, br), 1665 (s), 1530 (m), 1370 (s), 1271 (ss, br), 1108 (s), 1069 (s), 1045 (ss), 712 (s) cm⁻¹. – **¹H NMR** (500 MHz, CDCl₃ / 1% MeOH-d₄): $\delta = 7.96$ – 7.92 [m, 4 H, *Ph*], 7.58–7.50 [m, 2 H, *Ph*], 7.45–7.41 [m, 2 H, *Ph*], 7.40–7.32 [m, 4 H, *Ph*], 6.88–6.85 [d, ³*J*_{3,2} = 8.4 Hz, 2 H, 3-H_{Ar}], 5.51 [dd, 2 × ³*J* = 10.4 Hz, 1 H, 3-H], 5.03 [dd, 2 × ³*J* = 9.8 Hz, 1 H, 3'-H], 4.90–4.82 [m, 3 H, 1-H, 4'-H, 6-H_B], 4.78 [d, ³*J*_{1',2'} = 10.6 Hz, 1 H, 1'-H], 4.64 [dd, ²*J*_{gem} = 11.8, ³*J*_{6A,5} = 5.6 Hz, 1 H, 6-H_A], 4.02–3.89 [m, 4 H, 2'-H, 5-H, 6'-H_{A,B}], 3.84 [dd, 2 × ³*J* = 9.9 Hz, 1 H, 2-H], 3.62 [m, 1 H, 5'-H], 3.00 [dd, 2 × ³*J* = 10.7 Hz, 1 H, 4-H], 2.30 [s, 3 H, SCH₃], 1.94 [s, 3 H, CH₃CO], 1.90 [s, 3 H, CH₃CO], 1.82 [s, 3 H, CH₃CO], 1.72 [s, 3 H, CH₃CO], 1.43 [s, 3 H, CH₃CO] ppm. – **¹³C NMR** (125 MHz, CDCl₃ / 1% MeOH-d₄): $\delta = 171.1$, 170.9, 170.7, 170.6, 169.5, 167.0 und 166.2 (7 × C, CO), 139.6, 129.6, 128.6 und 127.2 (4 × C, C_{Ar}-1, C_{Ar}-4, *Ph*CO), 134.4, 133.8, 133.2, 129.8, 129.6, 128.5, 128.4 und 126.0 (CH), 85.9 (CH, C-1), 82.0 (CH, C-1'), 77.7 (CH, C-5'), 75.3 (CH, C-5), 73.6 (CH, C-3'), 71.5 (CH, C-3), 68.4 (CH, C-4'), 64.2 (CH₂, C-6), 62.4 (CH₂, C-6'), 54.7 (CH, C-2), 52.2 (CH, C-2'), 46.5 (CH, C-4), 22.7, 22.1, 20.4, 20.3 und 20.1 (5 × CH₃, CH₃CO), 15.0 (CH₃, SCH₃) ppm. – **HR-ESI-MS**: exakte Masse ber. für C₄₃H₄₉N₂O₁₄S₃ [M + H]⁺: 913.2346; gef.: 913.2313. – C₄₃H₄₈N₂O₁₄S₃ (913.06): ber.: C 56.57, H 5.30, N 3.07, S 10.53; gef.: C 56.28, H 5.20, N 2.97, S 10.76.

6.2.11 Darstellung von entschützten Thiochitooligosacchariden

Allg. Vorschrift:

s. Kapitel 6.2.9

Methyl-2-acetamido-4-S-(2-acetamido-2-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-2-desoxy-4-thio-β-D-glucopyranosid (II/20a) ^[139]

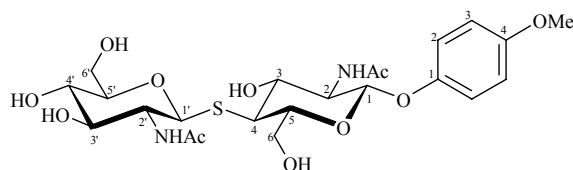
M = 454.50 g/mol
C₁₇H₃₀N₂O₁₀S

II/20a

II/20a aus: Methyl-2-acetamido-4-S-(2-acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-3,6-di-O-benzoyl-2-desoxy-4-thio-β-D-glucopyranosid (**II/18a**). Farbloser Feststoff, Ausbeute: 99 mg (87%) [Lit. ^[139]: 85%], Schmp. 285.6°C [Lit. ^[139]: 200°C], $R_f = 0.14$ (CHCl₃ / MeOH, 7 : 3). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu} = 3271$ (ss, br), 2940 (m), 2863 (m), 1650 (ss), 1553 (ss), 1377 (s), 1315 (s), 1104 (ss, br), 616 (s) cm⁻¹. – Die **¹H NMR** Daten (D₂O) entsprechen der Lit. ^[139] – **¹³C NMR** (75 MHz, D₂O): $\delta = 175.1$ und 175.0 (2 × C, CH₃CO), 102.1 (CH, C-1),

84.2 (CH, C-1'), 80.3, 76.8, 75.3, 72.0, 70.1 (5 × CH, C-3, C-3', C-4', C-5, C-5'), 61.9 und 61.2 (2 × CH₂, C-6, C-6'), 57.4, 57.2 und 55.4 (2 × CH, C-2, C-2' und CH₃, OCH₃), 48.7 (CH, C-4), 22.6 und 22.5 (2 × CH₃, CH₃CO) ppm.

4-Methoxyphenyl-2-acetamido-4-*S*-(2-acetamido-2-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-2-desoxy-4-thio-β-D-glucopyranosid (II/20b)

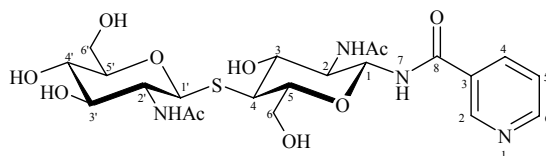


M = 546.60 g/mol
C₂₃H₃₄N₂O₁₁S

II/20b

II/20b aus: 4-Methoxyphenyl-2-acetamido-4-*S*-(2-acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy-4-thio-β-D-glucopyranosid (**II/18b**) (113 mg, 0.13 mmol). Farbloser Feststoff, Ausbeute: 69 mg (98%), Schmp. 240.3–241.0°C, *R*_f = 0.25 (CHCl₃ / MeOH, 7 : 3). – [α]_D²³ = –12.9 (*c* = 0.2, H₂O). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu}$ = 3347 (ss, br), 2930 (m), 1658 (ss), 1548 (s), 1507 (ss), 1381 (s), 1219 (s), 1058 (ss, br), 752 (m) cm^{–1}. – **¹H NMR** (500 MHz, D₂O): δ = 7.03–7.02 [d, ³*J*_{2,3} = 9.1 Hz, 2 H, 2-H_{Ar}], 6.96–6.94 [d, ³*J*_{3,2} = 9.1 Hz, 2 H, 3-H_{Ar}], 5.00 [d, ³*J*_{1,2} = 8.5 Hz, 1 H, 1-H], 4.74 [d, ³*J*_{1',2'} = 10.5 Hz, 1 H, 1'-H], 4.07 [dd, ²*J*_{gem} = 12.3, ³*J*_{6B,5} = 1.6 Hz, 1 H, 6-H_B], 3.95–3.88 [m, 3 H, 6-H_A, 6'-H_B, 2-H], 3.79 [s, 3 H, OCH₃], 3.78–3.70 [m, 3 H, 5-H, 2'-H, 6'-H_A], 3.68 [dd, 2 × ³*J* = 10.2 Hz, 1 H, 3-H], 3.58 [m, 1 H, 3'-H], 3.48–3.45 [m, 2 H, 4'-H, 5'-H], 2.97 [dd, 2 × ³*J* = 10.7 Hz, 1 H, 4-H], 2.05 [s, 3 H, CH₃CO], 2.03 [s, 3 H, CH₃CO] ppm. – **¹³C NMR** (125 MHz, D₂O): δ = 175.8 und 175.5 (2 × C, CH₃CO), 155.8 und 152.0 (2 × C, C_{Ar}-1, C_{Ar}-4), 119.2 und 116.0 (2 × CH, C_{Ar}-2, C_{Ar}-3), 101.3 (CH, C-1), 84.8 (CH, C-1'), 80.8, 77.5, 75.8, 72.1 und 70.6 (5 × CH, C-3, C-3', C-4', C-5, C-5'), 62.2 und 61.7 (2 × CH₂, C-6, C-6'), 57.8, 56.7 und 55.9 (2 × CH, C-2, C-2' und CH₃, OCH₃), 48.9 (CH, C-4), 23.1 und 23.1 (2 × CH₃, CH₃CO) ppm. – **HR-ESI-MS**: exakte Masse ber. für C₂₃H₃₅N₂O₁₁S [M + H]⁺: 547.1962; gef.: 547.1967. – C₂₃H₃₄N₂O₁₁S (546.60): ber.: C 50.54, H 6.27, N 5.13, S 5.87; gef.: C 50.38, H 6.31, N 5.09, S 5.92.

***N*-[2-Acetamido-4-*S*-(2-acetamido-2-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-2-desoxy-4-thio-β-D-glucopyranosyl]nicotinsäureamid (II/20c)**



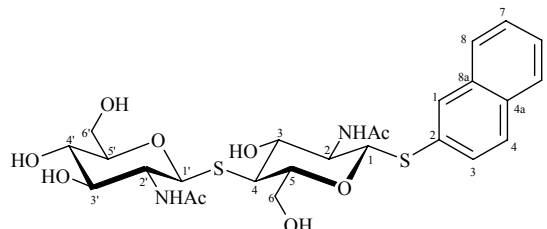
M = 544.59 g/mol
C₂₂H₃₂N₄O₁₀S

II/20c

II/20c aus: *N*-[2-Acetamido-4-*S*-(2-acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy-4-thio-β-D-glucopyranosyl]nicotinsäureamid (**II/18c**) (50 mg, 5.69 mmol). Farbloser Feststoff, Ausbeute: 30 mg (98%), Schmp. 222°C (Zers.), *R*_f = 0.18 (CHCl₃ / MeOH, 7 : 3). – [α]_D²⁹ = –16.7 (*c* = 0.5, MeOH). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu}$ = 3283 (ss, br), 2931 (s, br), 1661 (ss), 1553 (ss), 1419 (m), 1374 (s), 1307 (s), 1055 (ss, br), 706 (m), 609 (s) cm^{–1}. – **¹H NMR** (500 MHz, MeOH-*d*₄): δ = 8.97 [d, ⁵*J*_{2,6} = 1.7 Hz, 1 H, 2-H_{Ar}], 8.70 [dd, ³*J*_{6,5} = 4.7, ⁵*J*_{6,2} = 1.7 Hz, 1 H, 6-H_{Ar}], 8.22 [dt, ³*J*_{4,5} = 7.9 Hz, 1 H, 4-H_{Ar}], 7.55 [dd, ³*J*_{5,4} = 7.9, ³*J*_{5,6} = 4.9 Hz, 1 H, 5-H_{Ar}], 5.17 [d, ³*J*_{1,2} = 9.8 Hz, 1 H, 1-H], 4.71 [d, ³*J*_{1',2'} = 10.2 Hz, 1 H, 1'-H], 3.99 [dd, ²*J*_{gem} = 12.4, ³*J* = 2.1 Hz, 1 H, 6-H_A], 3.97–3.92 [m, 2 H, 2-H, 6-H_B], 3.89 [d, ²*J*_{gem} = 11.4 Hz, 1 H, 6'-H_B], 3.72 [dd, 2 × ³*J* = 10.1 Hz, 1 H, 2'-H], 3.69–3.58 [m, 3 H, 3-H, 5-H, 6'-H_A], 3.49 [m, 1 H, 3'-H], 3.36–3.33 [m, 2 H, 4'-H, 5'-H], 2.96 [dd, 2 × ³*J* = 10.7 Hz, 1 H, 4-H], 2.00 [s, 3 H, CH₃CO], 1.95 [s, 3 H, CH₃CO] ppm. – **¹³C NMR** (125 MHz, MeOH-*d*₄): δ = 174.6 und 173.8 (2 × C, CH₃CO), 167.9 (C, C_{Ar}-8), 153.2 und 149.5 (2 × CH, C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 137.2 (CH, C_{Ar}-4), 131.3 (C, C_{Ar}-3), 125.2 (CH, C_{Ar}-5), 85.0 (CH, C-1'), 82.2 (CH, C-5'), 81.1 (CH, C-1), 80.1 (CH, C-3 od. C-5),

77.0 (CH, C-3'), 73.6 (CH, C-3 od. C-5), 71.8 (CH, C-4'), 62.9 und 62.8 (2 × CH₂, C-6, C-6'), 57.3 und 57.2 (2 × CH, C-2, C-2'), 48.9 (CH, C-4), 23.0 und 22.8 (2 × CH₃, CH₃CO) ppm. – **HR-ESI-MS**: exakte Masse ber. für C₂₂H₃₃N₄O₁₀S [M + H]⁺: 545.1917; gef.: 545.1903. – C₂₂H₃₂N₄O₁₀S (544.59): ber.: C 48.52, H 5.92, N 10.29, S 5.89; gef.: C 48.39, H 5.81, N 10.03, S 5.99.

2-Naphthyl-2-acetamido-4-S-(2-acetamido-2-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-2-desoxy-1,4-dithio-β-D-glucopyranosid (II/20d)

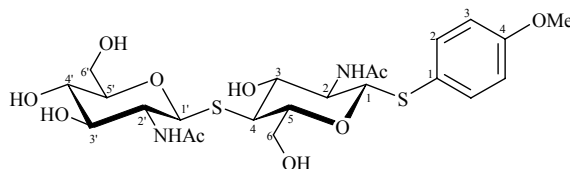


M = 582.70 g/mol
C₂₆H₃₄N₂O₉S₂

II/20d

II/20d aus: 2-Naphthyl-2-acetamido-4-S-(2-acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-3,6-di-O-benzoyl-2-desoxy-1,4-dithio-β-D-glucopyranosid (**II/18d**) (28 mg, 0.03 mmol). Farbloser Feststoff, Ausbeute: 17 mg (96%), Schmp. 210°C (Zers.), *R_f* = 0.50 (CHCl₃ / MeOH, 7 : 3). – [α]_D²⁸ = –68.5 (*c* = 0.3, H₂O / 40% DMSO). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu}$ = 3281 (ss, br), 2925 (ss, br), 1727 (s), 1660 (ss), 1559 (ss, br), 1415 (s), 1373 (s), 1274 (s), 1060 (ss, br), 712 (s) cm⁻¹. – **¹H NMR** (500 MHz, D₂O / 40% DMSO-d₆): δ = 7.85 [s, 1 H, 1-H_{Ar}], 7.83–7.75 [m, 3 H, 4-H_{Ar}, 5-H_{Ar}, 8-H_{Ar}], 7.48–7.40 [m, 3 H, 3-H_{Ar}, 6-H_{Ar}, 7-H_{Ar}], 4.90 [d, ³*J*_{1,2} = 10.4 Hz, 1 H, 1-H], 4.53 [d, ³*J*_{1',2'} = 10.4 Hz, 1 H, 1'-H], 3.87 [d, ²*J*_{gem} = 10.4 Hz, 1 H, 6-H_B], 3.71–3.64 [m, 2 H, 2-H, 6'-H_B], 3.63–3.57 [m, 2 H, 6-H_A, 5-H], 3.52–3.44 [m, 2 H, 2'-H, 3-H], 3.40 [dd, ²*J*_{gem} = 11.8, ³*J*_{6'A,5'} = 6.8 Hz, 1 H, 6'-H_A], 3.26 [dd, ³*J* = 9.3, ³*J* = 9.1 Hz, 1 H, 3'-H], 3.19 [m, 1 H, 5'-H], 3.08 [dd, 2 × ³*J* = 9.1 Hz, 1 H, 4'-H], 2.68 [dd, ³*J* = 10.2 Hz, 1 H, 4-H], 1.85 [s, 3 H, CH₃CO], 1.82 [s, 3 H, CH₃CO] ppm. – **¹³C NMR** (125 MHz, D₂O / 40% DMSO-d₆): δ = 172.0 und 171.8 (2 × C, CH₃CO), 134.1, 133.0 und 132.2 (3 × C, C_{Ar}-2, C_{Ar}-4a, C_{Ar}-8a), 129.9, 129.2, 128.4, 128.1, 127.9, 127.7 und 127.6 (7 × CH, C_{Ar}-1, C_{Ar}-3, C_{Ar}-4, C_{Ar}-5, C_{Ar}-6, C_{Ar}-7, C_{Ar}-8), 86.1, 83.4, 81.5, 81.2, 75.8, 72.5 und 70.9 (7 × CH, C-1, C-1', C-3, C-3', C-4', C-5, C-5'), 62.2 und 61.9 (2 × CH₂, C-6, C-6'), 56.1 und 55.5 (2 × CH, C-2, C-2'), 48.7 (CH, C-4), 23.5 und 23.4 (2 × CH₃, CH₃CO) ppm. – **HR-ESI-MS**: exakte Masse ber. für C₂₆H₃₅N₂O₉S₂ [M + H]⁺: 583.1784; gef.: 583.1762. – C₂₆H₃₄N₂O₉S₂ (582.70): ber.: C 53.59, H 5.88, N 4.81, S 11.00; gef.: C 53.68, H 6.01, N 4.94, S 11.26.

4-Methoxyphenyl-2-acetamido-4-S-(2-acetamido-2-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-2-desoxy-1,4-dithio-β-D-glucopyranosid (II/20e)



M = 562.65 g/mol
C₂₃H₃₄N₂O₁₀S₂

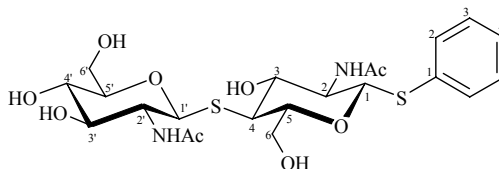
II/20e

II/20e aus: 4-Methoxyphenyl-2-acetamido-4-S-(2-acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-3,6-di-O-benzoyl-2-desoxy-1,4-dithio-β-D-glucopyranosid (**II/18e**) (100 mg, 0.11 mmol). Farbloser Feststoff, Ausbeute: 62 mg (98%), Schmp. 290°C (Zers.), *R_f* = 0.44 (CHCl₃ / MeOH, 7 : 3). – [α]_D²⁸ = –4.2 (*c* = 0.3, MeOH / 20% DMSO). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu}$ = 3296 (ss, br), 2936 (m), 1652 (ss), 1555 (ss), 1494 (ss), 1374 (s), 1287 (s), 1054 (ss, br), 828 (m), 616 (m) cm⁻¹. – **¹H NMR** (500 MHz, MeOH-d₄ / 20% DMSO-d₆): δ = 7.38–7.34 [d, ³*J*_{2,3} = 8.3 Hz, 2 H, 2-H_{Ar}], 6.82–6.77 [d, ³*J*_{3,2} = 8.3 Hz, 2 H, 3-H_{Ar}], 4.58–4.52 [m, 2 H, 1'-H, 1-H], 3.87 [d, ²*J*_{gem} = 11.8 Hz, 1 H, 6-H_B], 3.74–3.66 [m, 5 H, 6-H_A, 6'-H_B, OCH₃], 3.61–3.51 [m, 2 H, 2'-H, 2-H], 3.47 [dd, ²*J*_{gem} =

6 Experimenteller Teil

11.2, $^3J_{6'A,5'} = 4.6$ Hz, 1 H, 6'-H_A], 3.43–3.34 [m, 2 H, 3-H, 5-H], 3.30 [dd, $^3J = 8.9$, $^3J = 8.0$ Hz, 1 H, 3'-H], 3.16–3.11 [m, 2 H, 4'-H, 5'-H], 2.72 [dd, $^3J = 10.6$, $^3J = 10.5$ Hz, 1 H, 4-H], 1.87 [s, 3 H, CH₃CO], 1.83 [s, 3 H, CH₃CO] ppm. – $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, MeOH-d₄ / 20% DMSO-d₆): $\delta = 172.1$ und 171.7 (2 × C, CH₃CO), 160.3 (C, C_{Ar}-4), 134.8 (CH, C_{Ar}-2), 125.1 (C, C_{Ar}-1), 115.1 (CH, C_{Ar}-3), 88.1 (CH, C-1), 84.2 (CH, C-1'), 81.8, 81.6 und 73.7 (3 × CH, C-3, C-5, C-5'), 76.5 (CH, C-3'), 71.3 (CH, C-4'), 62.5 und 62.3 (2 × CH₂, C-6, C-6'), 56.6, 56.2 und 55.5 (2 × CH, C-2, C-2' und CH₃, OCH₃), 49.0 (CH, C-4), 23.0 und 22.9 (2 × CH₃, CH₃CO) ppm. – **HR-ESI-MS**: exakte Masse ber. für C₂₃H₃₅N₂O₁₀S₂ [M + H]⁺: 563.1733; gef.: 563.1715. – C₂₃H₃₄N₂O₁₀S₂ (562.65): ber.: C 49.10, H 6.09, N 4.98, S 11.40; gef.: C 49.05, H 6.18, N 5.07, S 11.12.

Phenyl-2-acetamido-4-*S*-(2-acetamido-2-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-2-desoxy-1,4-dithio-β-D-glucopyranosid (II/20f)

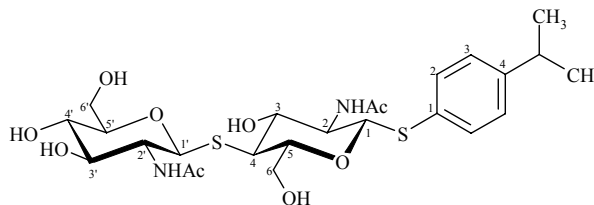


M = 532.64 g/mol
C₂₂H₃₂N₂O₉S₂

II/20f

II/20f aus: Phenyl-2-acetamido-4-*S*-(2-acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy-1,4-dithio-β-D-glucopyranosid (**II/18f**) (78 mg, 0.09 mmol). Farbloser Feststoff, Ausbeute: 46 mg (97%), Schmp. 280°C (Zers.), $R_f = 0.30$ (CHCl₃ / MeOH, 7 : 3). – $[\alpha]_D^{27} = -25.6$ ($c = 0.3$, DMSO). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu} = 3386$ (ss, br), 2928 (s), 1654 (ss), 1553 (ss), 1374 (s), 1310 (s), 1056 (ss, br), 610 (m) cm⁻¹. – **$^1\text{H NMR}$** (500 MHz, D₂O / 5% DMSO-d₆): $\delta = 7.34$ – 7.31 [d, $^3J_{2,3} = 7.4$ Hz, 2 H, 2-H_{Ar}], 7.27–7.23 [dd, $^3J = 7.7$, $^3J = 7.3$ Hz, 2 H, 3-H_{Ar}], 7.19 [dd, $^3J = 7.4$, $^3J = 7.1$ Hz, 1 H, 4-H_{Ar}], 4.75 [d, $^3J_{1,2} = 10.4$ Hz, 1 H, 1-H], 4.53 [d, $^3J_{1',2'} = 10.7$ Hz, 1 H, 1'-H], 3.84 [dd, $^2J_{\text{gem}} = 11.2$, $^3J_{6B,5} \approx 2.0$ Hz, 1 H, 6-H_B], 3.71–3.65 [m, 2 H, 6-H_A, 6'-H_B], 3.63 [dd, $^3J_{2,1} = ^3J_{2,3} = 10.1$ Hz, 1 H, 2-H], 3.55–3.50 [m, 2 H, 2'-H, 5-H], 3.48 [dd, $^2J_{\text{gem}} = 12.4$, $^3J_{6'A,5'} = 6.2$ Hz, 1 H, 6'-H_A], 3.44 [dd, 2 × $^3J = 9.9$ Hz, 1 H, 3-H], 3.33 [dd, $^3J = 9.6$, $^3J = 8.8$ Hz, 1 H, 3'-H], 3.24 [m, 1 H, 5'-H], 3.19 [dd, $^3J = 9.7$, $^3J = 8.7$ Hz, 1 H, 4'-H], 2.72 [dd, 2 × $^3J = 10.7$ Hz, 1 H, 4-H], 1.85 [s, 3 H, CH₃CO], 1.84 [s, 3 H, CH₃CO] ppm. – $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, D₂O / 5% DMSO-d₆): $\delta = 174.5$ und 174.3 (2 × C, CH₃CO), 134.6 (C, C_{Ar}-1), 131.6, 130.8 und 128.9 (3 × CH, C_{Ar}-2, C_{Ar}-3, C_{Ar}-4), 87.1 (CH, C-1), 84.5 (CH, C-1'), 81.8 (CH, C-5), 81.3 (CH, C-5'), 76.2 (CH, C-3'), 73.4 (CH, C-3), 71.1 (CH, C-4'), 62.8 (CH₂, C-6), 62.2 (CH₂, C-6'), 56.9 (CH, C-2), 56.1 (CH, C-2'), 49.2 (CH, C-4), 23.8 und 23.7 (2 × CH₃, CH₃CO) ppm. – **HR-ESI-MS**: exakte Masse ber. für C₂₂H₃₃N₂O₉S₂ [M + H]⁺: 533.1627; gef.: 533.1627. – C₂₂H₃₂N₂O₉S₂ (532.64): ber.: C 49.61, H 6.06, N 5.26, S 12.04; gef.: C 49.72, H 6.14, N 5.31, S 12.06.

4-(2-Propyl)-phenyl-2-acetamido-4-*S*-(2-acetamido-2-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-2-desoxy-1,4-dithio-β-D-glucopyranosid (II/20g)



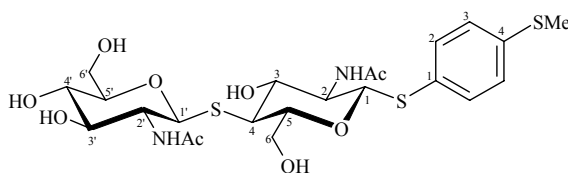
M = 574.72 g/mol
C₂₅H₃₈N₂O₉S₂

II/20g

II/20g aus: 4-(2-Propyl)-phenyl-2-acetamido-4-*S*-(2-acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy-1,4-dithio-β-D-glucopyranosid (**II/18g**) (20 mg, 0.02 mmol). Farbloser Feststoff, Ausbeute: 12 mg (94%), Schmp. 250.0–255.0°C (Zers.), $R_f = 0.50$ (CHCl₃ / MeOH, 7 : 3). – $[\alpha]_D^{28} = -117.3$ ($c = 0.2$, DMSO / 40% H₂O). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu} = 3299$ (ss, br), 2959 (m), 2927 (m), 2870 (m), 1661 (ss), 1550 (ss),

1373 (s), 1309 (m), 1053 (ss, br), 829 (m), 712 (m), 609 (m), 574 (m) cm^{-1} . – $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6 / 40% D_2O): $\delta = 7.27\text{--}7.24$ [d, $^3J_{2,3} = 8.3$ Hz, 2 H, 2- H_{Ar}], 7.16–7.13 [d, $^3J_{3,2} = 8.3$ Hz, 2 H, 3- H_{Ar}], 4.71 [d, $^3J_{1,2} = 10.4$ Hz, 1 H, 1-H], 4.52 [d, $^3J_{1',2'} = 10.4$ Hz, 1 H, 1'-H], 3.83 [d, $^2J_{\text{gem}} = 11.2$ Hz, 1 H, 6- H_{B}], 3.69–3.59 [m, 3 H, 6- H_{A} , 2-H, 6'- H_{B}], 3.54–3.47 [m, 2 H, 3-H, 2'-H], 3.46–3.40 [m, 2 H, 6'- H_{A} , 5-H], 3.30 [dd, $^3J = 9.5$, $^3J = 9.0$ Hz, 1 H, 3'-H], 3.21 [m, 1 H, 5'-H], 3.14 [dd, $^3J = 9.5$, $^3J = 9.0$ Hz, 1 H, 4'-H], 2.77 [sept, A_6X -System, 1 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$], 2.69 [dd, $^3J = 10.7$, $^3J = 10.6$ Hz, 1 H, 4-H], 1.84 [s, 3 H, CH_3CO], 1.83 [s, 3 H, CH_3CO], 1.10 [s, 3 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$], 1.08 [s, 3 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$] ppm. – $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6 / 40% D_2O): $\delta = 173.3$ und 173.2 ($2 \times \text{C}$, CH_3CO), 149.6 (C, $\text{C}_{\text{Ar-4}}$), 131.7 (C, $\text{C}_{\text{Ar-1}}$), 131.1 und 128.4 ($2 \times \text{CH}$, $\text{C}_{\text{Ar-2}}$, $\text{C}_{\text{Ar-3}}$), 87.0 (CH, C-1), 83.9 (CH, C-1'), 81.5 (CH, C-3), 81.2 (CH, C-5'), 76.0 (CH, C-3'), 72.9 (CH, C-5), 71.0 (CH, C-4'), 62.6 und 62.1 ($2 \times \text{CH}_2$, C-6, C-6'), 56.6 und 55.8 ($2 \times \text{CH}$, C-2, C-2'), 48.8 (CH, C-4), 34.1 (CH, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 24.7, 24.7, 23.7 und 23.6 ($4 \times \text{CH}_3$, CH_3) ppm. – **HR-ESI-MS**: exakte Masse ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{O}_9\text{S}_2$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$: 575.2097; gef.: 575.2076. – $\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_9\text{S}_2$ (574.72): ber.: C 52.25, H 6.66, N 4.87, S 11.16; gef.: C 52.31, H 6.72, N 4.76, S 11.32.

4-Methylthiophenyl-2-acetamido-4-*S*-(2-acetamido-2-desoxy- β -D-glucopyranosyl)-2-desoxy-1,4-dithio- β -D-glucopyranosid (**II/20h**)



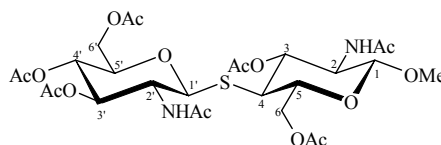
M = 578.73 g/mol
 $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_9\text{S}_3$

II/20h

II/20h aus: 4-Methylthiophenyl-2-acetamido-4-*S*-(2-acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosyl)-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy-1,4-dithio- β -D-glucopyranosid (**II/18h**) (45 mg, 0.05 mmol). Farbloser Feststoff, Ausbeute: 28 mg (98%), Schmp. 197.0–199.7°C, $R_f = 0.53$ (CHCl_3 / MeOH, 7 : 3). – $[\alpha]_{\text{D}}^{28} = -66.9$ ($c = 0.4$, H_2O / 50 % DMSO). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu} = 3281$ (ss, br), 2925 (s), 1654 (ss), 1562 (ss), 1407 (s, br), 1374 (s), 1105 (s), 1057 (s, br), 812 (w), 613 (m) cm^{-1} . – $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, D_2O / 50% DMSO- d_6): $\delta = 7.31\text{--}7.28$ [d, $^3J_{2,3} = 8.3$ Hz, 2 H, 2- H_{Ar}], 7.16–7.12 [d, $^3J_{3,2} = 8.3$ Hz, 2 H, 3- H_{Ar}], 4.68 [d, $^3J_{1,2} = 10.5$ Hz, 1 H, 1-H], 4.52 [d, $^3J_{1',2'} = 10.4$ Hz, 1 H, 1'-H], 3.82 [d, $^2J_{\text{gem}} = 11.4$ Hz, 1 H, 6- H_{B}], 3.69–3.62 [m, 2 H, 6- H_{A} , 6'- H_{B}], 3.60 [dd, $^3J = 10.1$, $^3J = 9.9$ Hz, 1 H, 2-H], 3.51 [dd, $^3J_{2',1'} = 10.4$, $^3J_{2',3'} = 9.7$ Hz, 1 H, 2'-H], 3.48–3.38 [m, 3 H, 3-H, 5-H, 6'- H_{A}], 3.30 [dd, $^3J_{3',2'} = 9.4$, $^3J_{3',4'} = 9.0$ Hz, 1 H, 3'-H], 3.21 [m, 1 H, 5'-H], 3.14 [dd, $^3J_{4',5'} = 9.3$, $^3J_{4',3'} = 9.1$ Hz, 1 H, 4'-H], 2.68 [dd, $^3J = 10.7$, $^3J = 10.6$ Hz, 1 H, 4-H], 2.35 [s, 3 H, SCH_3], 1.85 [s, 3 H, CH_3CO], 1.82 [s, 3 H, CH_3CO] ppm. – $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, D_2O / 50% DMSO- d_6): $\delta = 173.4$, 173.1 ($2 \times \text{C}$, CH_3CO), 138.6 (C, $\text{C}_{\text{Ar-4}}$), 132.3 (CH, $\text{C}_{\text{Ar-2}}$), 130.6 (C, $\text{C}_{\text{Ar-1}}$), 127.6 (CH, $\text{C}_{\text{Ar-3}}$), 86.9 (CH, C-1), 84.0 (CH, C-1'), 81.5 und 81.2 ($2 \times \text{CH}$, C-5, C-5'), 76.0 (CH, C-3'), 72.9 (CH, C-3), 71.0 (CH, C-4'), 62.5 und 62.1 ($2 \times \text{CH}_2$, C-6, C-6'), 56.5 (CH, C-2), 55.8 (CH, C-2'), 48.8 (CH, C-4), 23.7 und 23.6 ($2 \times \text{CH}_3$, CH_3CO), 15.6 (CH_3 , SCH_3) ppm. – **HR-ESI-MS**: exakte Masse ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{O}_9\text{S}_3$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$: 579.1505; gef.: 579.1514. – $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_9\text{S}_3$ (578.73): ber.: C 47.74, H 5.92, N 4.84, S 16.62; gef.: C 47.65, H 5.99, N 4.76, S 16.53.

6.2.12 Darstellung von per *O*-acetylierten Thiochitooligosacchariden**Allg. Vorschrift:**

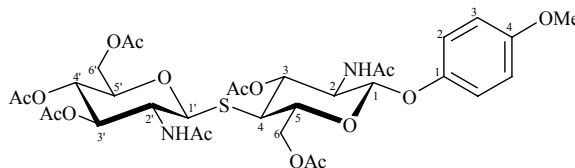
s. Kapitel 6.2.7 Verbindung II/11

Methyl-2-acetamido-4-*S*-(2-acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosyl)-3,6-di-*O*-acetyl-2-desoxy-4-thio- β -D-glucopyranosid (II/21a) ^[139]

M = 664.69 g/mol
 $C_{27}H_{40}N_2O_{15}S$

II/21a

II/21a aus: Methyl-2-acetamido-4-*S*-(2-acetamido-2-desoxy- β -D-glucopyranosyl)-2-desoxy-4-thio- β -D-glucopyranosid (**II/20a**) (600 mg, 1.32 mmol), Py (10 mL) und Ac_2O (10 mL). Nach Umkristallisieren aus EtOAc / EtOH werden farblose Kristalle erhalten, Ausbeute: 869 mg (99%) [Lit. ^[139]: 100%], Schmp. 260°C [Lit. ^[139]: 248.0–250.0°C], $R_f = 0.36$ ($CHCl_3$ / EtOH, 10 : 1). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu} = 3293$ (m), 2958 (w), 1747 (ss), 1663 (s), 1548 (s), 1373 (s), 1235 (ss, br), 1044 (ss, br) cm^{-1} . – Die NMR Daten ($CDCl_3$) entsprechen der Lit. ^[139]

4-Methoxyphenyl-2-acetamido-4-*S*-(2-acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosyl)-3,6-di-*O*-acetyl-2-desoxy-4-thio- β -D-glucopyranosid (II/21b)

M = 756.79 g/mol
 $C_{33}H_{44}N_2O_{16}S$

II/21b

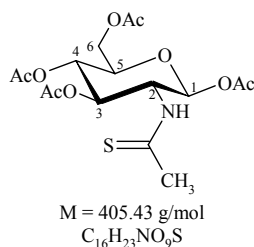
II/21b aus: 4-Methoxyphenyl-2-acetamido-4-*S*-(2-acetamido-2-desoxy- β -D-glucopyranosyl)-2-desoxy-4-thio- β -D-glucopyranosid (**II/20b**) (991 mg, 1.80 mmol), tr. Py (20 mL) und Ac_2O (5 mL). Nach Umkristallisieren aus EtOAc / EtOH werden farblose Kristalle erhalten, Ausbeute: 1.36 g (99 %), Schmp. 262.0–263.0°C, $R_f = 0.36$ ($CHCl_3$ / EtOH, 10 : 1). – $[\alpha]_D^{22} = -38.4$ ($c = 0.7$, $CHCl_3$ / 1% MeOH). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu} = 3386$ (m, br), 2935 (w), 1748 (ss), 1666 (s), 1507 (s), 1371 (s), 1231 (ss, br), 1043 (ss) cm^{-1} . – **1H NMR** (300 MHz, $CDCl_3$ / 1% MeOH- d_4): $\delta = 6.85$ – 6.79 [d, $^3J_{2,3} = 9.0$ Hz, 2 H, 2- H_{Ar}], 6.69–6.63 [d, $^3J_{3,2} = 9.0$ Hz, 2 H, 3- H_{Ar}], 5.40 [dd, $2 \times ^3J = 10.3$ Hz, 1 H, 3-H], 5.07 [d, $^3J_{1,2} = 8.6$ Hz, 1 H, 1-H], 5.02 [dd, $2 \times ^3J = 9.6$ Hz, 1 H, 3'-H], 4.84 [dd, $2 \times ^3J = 9.7$ Hz, 1 H, 4'-H], 4.68 [d, $^3J_{1',2'} = 10.6$ Hz, 1 H, 1'-H], 4.45 [dd, $^2J_{gem} = 11.8$, $^3J_{6B,5} = 2.5$ Hz, 1 H, 6- H_B], 4.34 [dd, $^2J_{gem} = 11.8$, $^3J_{6A,5} = 5.5$ Hz, 1 H, 6- H_A], 4.06 [dd, $^2J_{gem} = 12.3$, $^3J_{6'B,5'} = 2.0$ Hz, 1 H, 6'- H_B], 3.97–3.88 [m, 2 H, 6'- H_A , 2'-H], 3.85 [m, 1 H, 5-H], 3.63 [s, 3 H, OCH_3], 3.67–3.59 [m, 2 H, 5'-H, 2-H], 2.75 [dd, $2 \times ^3J = 10.8$ Hz, 1 H, 4-H], 1.98 [s, 3 H, CH_3CO], 1.93 [s, 3 H, CH_3CO], 1.90 [s, 3 H, CH_3CO], 1.88 [s, 3 H, CH_3CO], 1.84 [s, 3 H, CH_3CO], 1.81 [s, 3 H, CH_3CO], 1.77 [s, 3 H, CH_3CO] ppm. – **^{13}C NMR** (75 MHz, $CDCl_3$ / 1% MeOH- d_4): $\delta = 171.2$, 170.9, 170.7 und 169.5 (C, CH_3CO), 155.6 und 151.0 ($2 \times$ C, C_{Ar-1} , C_{Ar-4}), 119.1 und 114.2 ($2 \times$ CH, C_{Ar-2} , C_{Ar-3}), 99.7 (CH, C-1), 81.7 (CH, C-1'), 75.1, 73.7, 73.3, 69.6 und 68.4 ($5 \times$ CH, C-3, C-3', C-4', C-5, C-5'), 63.6 und 68.4 ($2 \times$ CH_2 , C-6, C-6'), 56.3 und 52.2 ($2 \times$ CH, C-2, C-2'), 55.4 (CH_3 , OCH_3), 46.2 (CH, C-4), 22.5, 22.2, 20.4, 20.3, 20.2 und 20.0 (CH_3 , CH_3CO) ppm. – **HR-ESI-MS**: exakte Masse ber. für $C_{33}H_{45}N_2O_{16}S$ [$M + H$]⁺: 757.2490; gef.: 757.2467. – $C_{33}H_{44}N_2O_{16}S$ (756.786): ber.: C 52.38, H 5.86, N 3.70, S 4.24; gef.: C 52.53, H 5.62, N 3.63, S 4.07.

6.2.13 Darstellung von 2-Thioacetamid-Analoga an *N*-Acetyl- β -D-glucopyranosiden

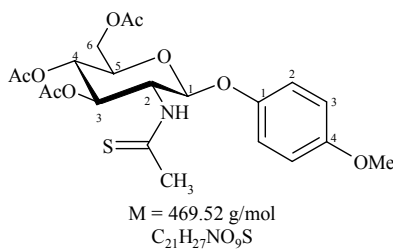
6.2.13.1 Acyl-geschützte 2-Thioacetamid-Analoga

Allg. Vorschrift:

Zu einer Lösung von β -D-Glucopyranosid in tr. THF wird unter Ar **LR** gegeben. Die Reaktionsmischung wird 24 h bei RT gerührt, in CHCl_3 (100 mL) aufgenommen und mit ges. NaHCO_3 -Lösung (2×50 mL), ges. NaCl -Lösung (2×50 mL) sowie H_2O (50 mL) gewaschen. Nach Trocknen über MgSO_4 und Abfiltrieren der Feststoffe wird das Lösungsmittel im Vakuum eingeeengt. Das Rohprodukt wird durch FC (Kieselgel; CHCl_3 / EtOH, 20 : 1) gereinigt. Der Feststoff wird 2 h im HV getrocknet.

1,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl-2-desoxy-2-thioacetamido- β -D-glucopyranose (II/24a)**II/24a**

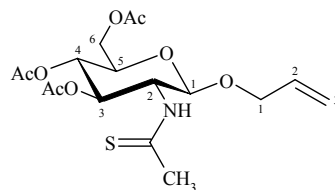
II/24a aus: 2-Acetamido-1,3,4,6-tetra-*O*-acetyl-2-desoxy- β -D-glucopyranose (**II/3a**) (1.00 g, 2.57 mmol), tr. THF (25 mL) und **LR** (1.04 g, 2.57 mmol). Farbloser Schaum, Ausbeute: 1.04 g (99%), Schmp. 162°C, $R_f = 0.59$ (CHCl_3 / Aceton, 3 : 1). – $[\alpha]_D^{25} = -61.6$ ($c = 1.0$, CHCl_3). – **IR (KBr):** $\tilde{\nu} = 3199$ (m), 3051 (m), 2949 (w), 1748 (ss), 1375 (ss), 1225 (ss, br), 1078 (ss), 1044 (ss), 743 (m) cm^{-1} . – **¹H NMR** (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.60$ [d, $^3J_{\text{NH},2} = 8.7$ Hz, 1 H, NH], 5.80 [d, $^3J_{1,2} = 8.2$ Hz, 1 H, 1-H], 5.34–5.17 [m, 3 H, 2-H, 3-H, 4-H], 4.28 [dd, $^2J_{\text{gem}} = 12.5$, $^3J_{6A,5} = 4.7$ Hz, 1 H, 6-H_A], 4.16 [dd, $^2J_{\text{gem}} = 12.5$, $^3J_{6B,5} = 2.4$ Hz, 1 H, 6-H_B], 3.87 [m, 1 H, 5-H], 2.47 [s, 3 H, CH_3CS], 2.11 [s, 3 H, CH_3CO], 2.10 [s, 3 H, CH_3CO], 2.06 [s, 3 H, CH_3CO], 2.04 [s, 3 H, CH_3CO] ppm. – **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 203.7$ (C, CH_3CS), 171.5, 170.6, 169.7 und 169.2 (4 \times C, CH_3CO), 92.5 (CH, C-1), 73.1, 72.7 und 67.6 (3 \times CH, C-3, C-4, C-5), 61.7 (CH₂, C-6), 58.0 (CH, C-2), 34.4 (CH₃, CH_3CS), 20.9, 20.7, 20.6 und 20.5 (4 \times CH₃, CH_3CO) ppm. – **HR-ESI-MS:** exakte Masse ber. für C₁₆H₂₄NO₉S [M + H]⁺: 406.1172; gef.: 406.1161. – C₁₆H₂₃NO₉S (405.43): ber.: C 47.40, H 5.72, N 3.45, S 7.91; gef.: C 47.40, H 5.57, N 3.15, S 7.91.

4-Methoxyphenyl-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy-2-thioacetamido- β -D-glucopyranosid (II/24b)**II/24b**

II/24b aus: 4-Methoxyphenyl-2-acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosid (**II/6a**) (907 mg, 2 mmol), tr. THF (20 mL) und **LR** (1.05 g, 2.6 mmol). Farbloser Feststoff, Ausbeute: 928 mg (99%), Schmp. 162.5–163.0°C, $R_f = 0.72$ (*n*-Hexan / EtOAc, 1 : 9). – $[\alpha]_D^{29} = -22.9$ ($c = 1.0$, CHCl_3). – **IR (KBr):** $\tilde{\nu} = 3322$ (s), 3084 (w), 2932 (m), 1751 (ss), 1736 (ss), 1559 (s), 1504 (ss), 1367 (s), 1216 (ss, br), 1032 (ss), 738 (m) cm^{-1} . – **¹H NMR** (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.47$ [d, $^3J_{\text{NH},2} = 8.9$ Hz, 1 H, NH], 6.95–6.91 [d, $^3J_{2,3} = 9.1$ Hz, 2 H, 2-H_{Ar}], 6.80–6.77 [d, $^3J_{3,2} = 9.1$ Hz, 2 H, 3-H_{Ar}], 5.36–5.11 [m, 3 H, 2-H, 3-H, 4-H], 5.07 [d, $^3J_{1,2} = 7.6$ Hz, 1 H, 1-H], 4.28 [dd, $^2J_{\text{gem}} = 12.2$, $^3J_{6A,5} = 5.3$ Hz, 1 H, 6-H_A], 4.19 [dd, $^2J_{\text{gem}} = 12.2$, $^3J_{6B,5} = 2.7$ Hz, 1 H, 6-H_B], 3.83 [m, 1 H, 5-H], 3.75 [s, 3 H, OCH_3], 2.50 [s, 3 H, CH_3CS], 2.09 [s, 3 H, CH_3CO], 2.04 [s, 3 H, CH_3CO], 2.02 [s, 3 H, CH_3CO] ppm. – **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 203.3$ (C, CH_3CS), 171.4, 170.6 und 169.2 (3 \times C, CH_3CO),

155.8 und 150.9 (2 × C, C_{Ar}-1, C_{Ar}-4), 118.7 und 114.5 (2 × CH, C_{Ar}-2, C_{Ar}-3), 100.3 (CH, C-1), 72.6, 72.2 und 68.1 (3 × CH, C-3, C-4, C-5), 62.2 (CH₂, C-6), 58.8 (CH, C-2), 55.6 (CH₃, OCH₃), 34.6 (CH₃, CH₃CS), 20.7, 20.6 und 20.5 (3 × CH₃, CH₃CO) ppm. – **HR-ESI-MS**: exakte Masse ber. für C₂₁H₂₈NO₉S [M + H]⁺: 470.1485; gef.: 470.1466. – C₂₁H₂₇NO₉S (469.52): ber.: C 53.72, H 5.80, N 2.98, S 6.83; gef.: C 53.89, H 5.53, N 2.72, S 6.72.

Allyl-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy-2-thioacetamido-β-D-glucopyranosid (II/24c)

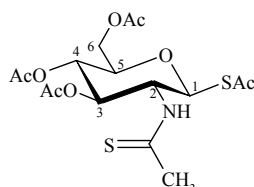


M = 403.46 g/mol
C₁₇H₂₅NO₈S

II/24c

II/24c aus: Allyl-2-acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy-β-D-glucopyranosid (**II/6b**) (500 mg, 1.29 mmol), tr. THF (17 mL) und **LR** (680 mg, 1.68 mmol). Farbloser Feststoff, Ausbeute: 480 mg (92%), Schmp. 127.8–128.2°C, *R*_f = 0.35 (CHCl₃ / EtOH, 20 : 1). – [α]_D³⁰ = –82.3 (*c* = 0.7, CHCl₃). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu}$ = 3325 (s), 3078 (w), 2931 (w), 2873 (w), 1747 (ss), 1555 (m), 1375 (s), 1238 (ss, br), 1046 (ss), 914 (w), 742 (m) cm⁻¹. – **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.18 [d, ³*J*_{NH,2} = 9.4 Hz, 1 H, NH], 5.84 [m, 1 H, 2-H_{All}], 5.31–5.16 [m, 4 H, 3-H_{A,B-All}, 3-H, 4-H], 5.10 [m, 1 H, 2-H], 4.67 [d, ³*J*_{1,2} = 8.0 Hz, 1 H, 1-H], 4.35 [m, 1 H, 1-H_{A-All}], 4.27 [dd, ²*J*_{gem} = 12.2, ³*J*_{6A,5} = 4.7 Hz, 1 H, 6-H_A], 4.17 [dd, ²*J*_{gem} = 12.2, ³*J*_{6B,5} = 2.6 Hz, 1 H, 6-H_B], 4.08 [m, 1 H, 1-H_{B-All}], 3.70 [m, 1 H, 5-H], 2.50 [s, 3 H, CH₃CS], 2.10 [s, 3 H, CH₃CO], 2.04 [s, 3 H, CH₃CO], 2.03 [s, 3 H, CH₃CO] ppm. – **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ = 203.0 (C, CH₃CS), 171.4, 171.2 und 170.7 (3 × C, CH₃CO), 133.3 (CH, C_{All}-2), 117.8 (CH₂, C_{All}-3), 99.5 (CH, C-1), 72.9, 72.1 und 68.1 (3 × CH, C-3, C-4, C-5), 70.7 (CH₂, C_{All}-1), 62.1 (CH₂, C-6), 58.7 (CH, C-2), 34.7 (CH₃, CH₃CS), 20.7, 20.7, 20.6 (3 × CH₃, CH₃CO) ppm. – **HR-ESI-MS**: exakte Masse ber. für C₁₇H₂₆NO₈S [M + H]⁺: 404.1379; gef.: 404.1392. – C₁₇H₂₅NO₈S (403.46): ber.: C 50.61, H 6.25, N 3.47, S 7.95; gef.: C 50.78, H 6.22, N 3.27, S 7.87.

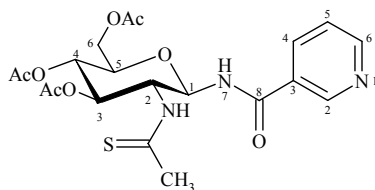
3,4,6-Tri-*O*-acetyl-1-*S*-acetyl-2-desoxy-2-thioacetamido-β-D-glucopyranose (II/24d)



M = 421.49 g/mol
C₁₆H₂₃NO₈S₂

II/24d

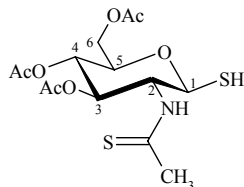
II/24d aus: 2-Acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-1-*S*-acetyl-2-desoxy-β-D-glucopyranose (**II/3e**) (100 mg, 0.25 mmol), tr. THF (20 mL) und **LR** (100 mg, 0.25 mmol), 3 h Reaktionszeit. Nach FC (Kieselgel; CHCl₃ / EtOH, 35 : 1) wird ein hellgelber Feststoff erhalten, der aus EtOAc / *n*-Hexan umkristallisiert wird, Ausbeute: 100 mg (96%), Schmp. 195.4–195.7°C, *R*_f = 0.50 (CHCl₃ / EtOH, 20 : 1). – [α]_D²⁹ = –18.7 (*c* = 0.8, CHCl₃). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu}$ = 3317 (m), 3198 (m), 3048 (m), 2935 (m), 1745 (ss), 1375 (s), 1234 (ss, br), 1051 (ss) cm⁻¹. – **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.66 [d, ³*J*_{NH,2} = 7.9 Hz, 1 H, NH], 5.32–5.15 [m, 4 H, 1-H, 2-H, 3-H, 4-H], 4.25 [dd, ²*J*_{gem} = 12.5, ³*J*_{6A,5} = 4.6 Hz, 1 H, 6-H_A], 4.10 [dd, ²*J*_{gem} = 12.5, ³*J*_{6B,5} = 2.2 Hz, 1 H, 6-H_B], 3.85 [m, 1 H, 5-H], 2.43 [s, 3 H, CH₃CS], 2.36 [s, 3 H, CH₃COS], 2.08 [s, 3 H, CH₃CO], 2.05 [s, 3 H, CH₃CO], 2.03 [s, 3 H, CH₃CO] ppm. – **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ = 203.2 (C, CH₃CS), 193.8 (C, CH₃COS), 171.7, 170.6 und 169.1 (3 × C, CH₃CO), 80.9 (CH, C-1), 76.7, 74.4 und 67.7 (3 × CH, C-3, C-4, C-5), 61.9 (CH₂, C-6), 57.2 (CH, C-2), 34.2 (CH₃, CH₃CS), 30.8 (CH₃, CH₃COS), 20.7, 20.6 und 20.5 (3 × CH₃, CH₃CO) ppm. – **HR-ESI-MS**: exakte Masse ber. für C₁₆H₂₄NO₈S₂ [M + H]⁺: 422.0943; gef.: 422.0929. – C₁₆H₂₃NO₈S₂ (421.49): ber.: C 45.60, H 5.50, N 3.32, S 15.21; gef.: C 45.82, H 5.32, N 3.48, S 15.09.

***N*-(3,4,6-Tri-*O*-acetyl-2-desoxy-2-thioacetamido- β -D-glucopyranosyl)nicotinsäureamid (II/24e)**

M = 467.50 g/mol
C₂₀H₂₅N₃O₈S

II/24e

II/24e aus: *N*-(2-Acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosyl)nicotinsäureamid (**II/6d**) (65 mg, 0.14 mmol), tr. THF (10 mL) und **LR** (122 mg, 0.30 mmol) Die Reaktionsmischung wird in EtOAc (100 mL) aufgenommen, die weitere Aufarbeitung erfolgt nach allg. Vorschrift. Nach FC (Kieselgel; CHCl₃ / EtOH, 10 : 1) wird ein farbloser Feststoff erhalten, Ausbeute: 50 mg (74%), Schmp. 112°C, *R_f* = 0.37 (CHCl₃ / EtOH, 10 : 1). – $[\alpha]_D^{28} = -22.4$ (*c* = 0.5, CHCl₃). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu} = 3300$ (m), 3042 (w), 2934 (w), 1747 (ss), 1674 (s), 1538 (s), 1369 (s), 1235 (ss), 1046 (ss) cm⁻¹. – **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 9.10$ [d, ⁵*J*_{2,6} = 1.7 Hz, 1 H, 2-H_{Ar}], 8.75 [dd, ³*J*_{6,5} = 4.8, ⁵*J*_{6,2} = 1.6 Hz, 1 H, 6-H_{Ar}], 8.26–8.19 [m, 2 H, NH, 7-H], 8.12 [dt, ³*J*_{5,4} = 8.2 Hz, 1 H, 4-H_{Ar}], 7.39 [m, 1 H, 5-H_{Ar}], 5.52 [dd, ³*J* = 9.3, ³*J* = 8.6 Hz, 1 H, 3-H], 5.37–5.18 [m, 3 H, 1-H, 2-H, 4-H], 4.36 [dd, ²*J*_{gem} = 12.6, ³*J*_{6A,5} = 4.3 Hz, 1 H, 6-H_A], 4.13 [dd, ²*J*_{gem} = 12.6, ³*J*_{6B,5} = 2.1 Hz, 1 H, 6-H_B], 3.91 [m, 1 H, 5-H], 2.43 [s, 3 H, CH₃CS], 2.09 [s, 3 H, CH₃CO], 2.08 [s, 3 H, CH₃CO], 2.07 [s, 3 H, CH₃CO] ppm. – **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 205.2$ (C, CH₃CS), 172.0, 170.6 und 169.2 (3 × C, CH₃CO), 165.9 (C, C_{Ar}-8), 153.0 und 149.2 (2 × CH, C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 135.2 (CH, C_{Ar}-4), 128.4 (C, C_{Ar}-3), 123.4 (CH, C_{Ar}-5), 80.7 (CH, C-3), 73.4 (CH, C-5), 73.0 (CH, C-1), 67.7 (CH, C-4), 61.7 (CH₂, C-6), 58.3 (CH, C-2), 34.2 (CH₃, CH₃CS), 20.7, 20.7 und 20.6 (3 × CH₃, CH₃CO) ppm. – **HR-ESI-MS**: exakte Masse ber. für C₂₀H₂₆N₃O₈S [M + H]⁺: 468.1441; gef.: 468.1458. – C₂₀H₂₅N₃O₈S (467.50): ber.: C 51.38, H 5.39, N 8.99, S 6.86; gef.: C 51.49, H 5.24, N 9.15, S 6.99.

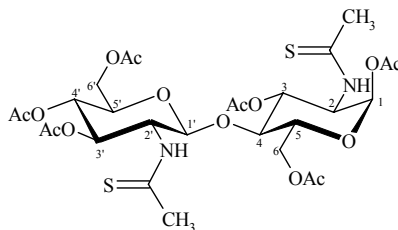
3,4,6-Tri-*O*-acetyl-2-desoxy-1-thio-2-thioacetamido- β -D-glucopyranose (II/24f)

M = 379.45 g/mol
C₁₄H₂₁NO₇S₂

II/24f

Zu einer Lösung von 3,4,6-Tri-*O*-acetyl-1-*S*-acetyl-2-desoxy-2-thioacetamido- β -D-glucopyranose (**II/24d**) (390 mg, 0.93 mmol) in tr. CH₃CN (40 mL) wird Cysteamin (143 mg, 1.85 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wird 2 h bei RT unter Ar gerührt. Nach Zugabe von H₂O (10 mL) wird mit CHCl₃ (80 mL) verdünnt, die org. Phase abgetrennt und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum bei 35°C eingengt. Nach FC (Kieselgel; CHCl₃ / EtOH, 25 : 1) wird ein farbloser Feststoff erhalten, der aus Toluol / *n*-Hexan umkristallisiert und 2 h im HV getrocknet wird, Ausbeute: 245 mg (70%), Schmp. 130°C, *R_f* = 0.23 (CHCl₃ / EtOH, 20 : 1). – $[\alpha]_D^{28} = -40.5$ (*c* = 0.5, CHCl₃). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu} = 3313$ (m), 2932 (w), 2540 (w), 1741 (ss), 1534 (m), 1377 (s), 1227 (ss, br), 1045 (ss) cm⁻¹. – **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.45$ [d, ³*J*_{NH,2} = 9.6 Hz, 1 H, NH], 5.28–5.08 [m, 3 H, 2-H, 3-H, 4-H], 4.62 [d, ³*J*_{1,2} = 9.9 Hz, 1 H, 1-H], 4.25 [dd, ²*J*_{gem} = 12.5, ³*J*_{6A,5} = 4.8 Hz, 1 H, 6-H_A], 4.14 [dd, ²*J*_{gem} = 12.5, ³*J*_{6B,5} = 2.4 Hz, 1 H, 6-H_B], 3.71 [m, 1 H, 5-H], 3.00 [s, br, 1 H, SH], 2.52 [s, 3 H, CH₃CS], 2.11 [s, 3 H, CH₃CO], 2.03 [s, 3 H, CH₃CO], 2.02 [s, 3 H, CH₃CO] ppm. – **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 203.7$ (C, CH₃CS), 171.6, 170.7 und 169.1 (3 × C, CH₃CO), 80.2 (CH, C-1), 76.4, 73.9 und 67.8 (3 × CH, C-3, C-4, C-5), 62.1 (CH₂, C-6), 61.2 (CH, C-2), 34.4 (CH₃, CH₃CS), 20.7, 20.6 und 20.5 (3 × CH₃, CH₃CO) ppm. – **HR-ESI-MS**: exakte Masse ber. für C₁₄H₂₂NO₇S₂ [M + H]⁺: 380.0838; gef.: 380.0836. – C₁₄H₂₁NO₇S₂ (379.45): ber.: C 44.32, H 5.58, N 3.69, S 16.90; gef.: C 44.04, H 5.37, N 3.76, S 17.05.

1,3,6-Tri-*O*-acetyl-4-*O*-(3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy-2-thioacetamido- β -D-glucopyranosyl)-2-desoxy-2-thioacetamido- α -D-glucopyranose (II/27a)



M = 708.76 g/mol
C₂₈H₄₀N₂O₁₅S₂

II/27a

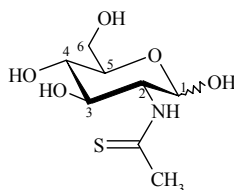
II/27a aus: α -Octaacetylchitobiose (**II/26**) (100 mg, 0.15 mmol), tr. THF (7 mL) und **LR** (149 mg, 0.37 mmol). Farbloser Feststoff, Ausbeute: 104 mg (99%), Schmp. 200°C (Zers.), $R_f = 0.77$ (CHCl₃ / EtOH, 10 : 1). – $[\alpha]_D^{29} = -71.3$ ($c = 0.7$, CHCl₃). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu} = 3315$ (m), 2933 (w), 1747 (ss), 1540 (m), 1371 (s), 1228 (ss, br), 1045 (s, br), 935 (m) cm⁻¹. – **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.86$ [d, ³ $J_{\text{NH},2} = 9.1$ Hz, 1 H, NH], 7.49 [d, ³ $J_{\text{NH},2} = 8.6$ Hz, 1 H, NH], 6.30 [d, ³ $J_{1,2} = 3.7$ Hz, 1 H, 1-H], 5.34 [dd, ³ $J_{3,2} = ^3J_{3,4} = 8.8$ Hz, 1 H, 3-H], 5.16–5.02 [m, 4 H, 3'-H, 4'-H, 2'-H, 2-H], 4.62 [dd, ² $J_{\text{gem}} = 12.4$, ³ $J_{6B,5} = 2.8$ Hz, 1 H, 6-H_B], 4.42 [d, ³ $J_{1',2'} = 8.0$ Hz, 1 H, 1'-H], 4.38 [dd, ² $J_{\text{gem}} = 12.5$, ³ $J_{6'A,5'} = 4.1$ Hz, 1 H, 6'-H_A], 4.07–3.99 [m, 2 H, 6-H_A, 6'-H_B], 3.89 [m, 1 H, 5-H], 3.73 [dd, ³ $J_{4,3} = 9.0$, ³ $J_{4,5} = 8.0$ Hz, 1 H, 4-H], 3.62 [m, 1 H, 5'-H], 2.52 [s, 3 H, CH₃CS], 2.45 [s, 3 H, CH₃CS], 2.19 [s, 3 H, CH₃CO], 2.19 [s, 3 H, CH₃CO], 2.08 [s, 3 H, CH₃CO], 2.05 [s, 3 H, CH₃CO], 2.01 [s, 3 H, CH₃CO], 1.99 [s, 3 H, CH₃CO] ppm. – **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 203.3$ und 203.2 (2 × C, CH₃CS), 171.9, 171.8, 170.9, 170.4, 169.1 und 168.7 (6 × C, CH₃CO), 102.0 (CH, C-1'), 88.9 (CH, C-1), 76.1, 72.9, 72.3, 70.9, 70.7 und 67.4 (6 × CH, C-3, C-3', C-4, C-4', C-5, C-5'), 61.6 und 61.2 (2 × CH₂, C-6, C-6'), 59.0 und 57.0 (2 × CH, C-2, C-2'), 34.4 und 34.1 (2 × CH₃, CH₃CS), 21.1, 21.0, 20.6, 20.6, 20.5 und 20.4 (6 × CH₃, CH₃CO) ppm. – **HR-ESI-MS**: exakte Masse ber. für C₂₈H₄₀N₂O₁₅S₂ [M]⁺: 708.1870; gef.: 708.1859. – C₂₈H₄₀N₂O₁₅S₂ (708.76): ber.: C 47.45, H 5.69, N 3.95, S 9.05; gef.: C 47.32, H 5.89, N 4.12, S 9.36.

6.2.13.2 Entschützte 2-Thioacetamid-Analoga

Allg. Vorschrift:

siehe Kapitel 6.2.3

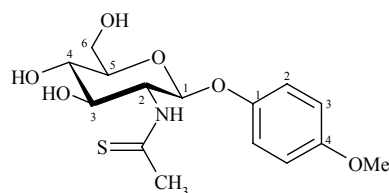
2-Desoxy-2-thioacetamido- α,β -D-glucopyranose (II/25a) [188]



M = 237.23 g/mol
C₈H₁₅NO₃S

II/25a

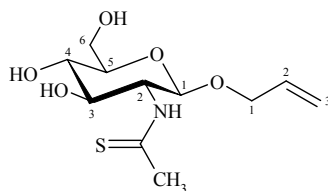
II/25a aus: 1,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl-2-desoxy-2-thioacetamido- β -D-glucopyranose (**II/24a**) (100 mg, 0.25 mmol), tr. MeOH (10 mL) und LiOH · H₂O (13 mg, 0.31 mmol). Farbloser Feststoff, Ausbeute: 55 mg (94%) $\alpha / \beta = 10 : 9$ [Lit. [188]: 84%], Schmp. 178°C (Zers.), $R_f = 0.51$ (CHCl₃ / MeOH, 7 : 3). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu} = 3312$ (ss, br), 2929 (s), 1653 (m), 1556 (s), 1393 (ss, br), 1179 (s), 1054 (ss, br) cm⁻¹. – Die NMR-Daten (D₂O) entsprechen der Lit. [188]

4-Methoxyphenyl-2-desoxy-2-thioacetamido- β -D-glucopyranosid (**II/25b**)

M = 343.40 g/mol
C₁₅H₂₁NO₆S

II/25b

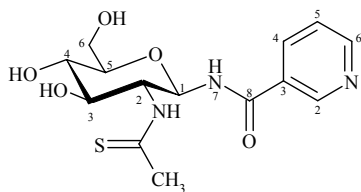
II/25b aus: 4-Methoxyphenyl-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy-2-thioacetamido- β -D-glucopyranosid (**II/24b**) (440 mg, 0.94 mmol), tr. MeOH (30 mL) und LiOH · H₂O (13 mg, 0.31 mmol). Farbloser Feststoff, Ausbeute: 320 mg (99%), Schmp. 179.7–180.3°C, $R_f = 0.77$ (CHCl₃ / MeOH, 7 : 3). – $[\alpha]_D^{28} = +43.5$ ($c = 1.1$, MeOH). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu} = 3325$ (s, br), 3058 (w), 2934 (w), 1507 (ss), 1386 (m), 1217 (s), 1074 (ss, br), 755 (w) cm⁻¹. – **¹H NMR** (300 MHz, MeOH-d₄): $\delta = 7.03$ – 7.01 [d, ³ $J_{2,3} = 9.1$ Hz, 2 H, 2-H_{Ar}], 6.89–6.86 [d, ³ $J_{3,2} = 9.1$ Hz, 2 H, 3-H_{Ar}], 5.07 [d, ³ $J_{1,2} = 8.4$ Hz, 1 H, 1-H], 4.95 [m, 1 H, 2-H], 3.98 [dd, ² $J_{gem} = 12.2$, ³ $J_{6B,5} = 2.2$ Hz, 1 H, 6-H_B], 3.80 [dd, ² $J_{gem} = 12.0$, ³ $J_{6A,5} = 5.5$ Hz, 1 H, 6-H_A], 3.79 [s, 3 H, OCH₃], 3.71 [dd, ³ $J_{3,2} = 10.2$, ³ $J_{3,4} = 8.4$ Hz, 1 H, 3-H], 3.53 [dd, ³ $J_{4,5} = 9.6$, ³ $J_{4,3} = 8.3$ Hz, 1 H, 4-H], 3.37 [m, 1 H, 5-H], 2.58 [s, 3 H, CH₃CS] ppm. – **¹³C NMR** (75 MHz, MeOH-d₄): $\delta = 204.5$ (C, CH₃CS), 156.9 und 153.2 (2 × C, C_{Ar-1}, C_{Ar-4}), 119.3 und 115.6 (2 × CH, C_{Ar-2}, C_{Ar-3}), 102.0 (CH, C-1), 78.4, 76.5, 71.8 (3 × CH, C-3, C-4, C-5), 62.6 (CH₂, C-6), 62.6 (CH, C-2), 56.1 (CH₃, OCH₃), 33.9 (CH₃, CH₃CS) ppm. – **HR-ESI-MS**: exakte Masse ber. für C₁₅H₂₂NO₆S [M + H]⁺: 344.1168; gef.: 344.1152. – C₁₅H₂₁NO₆S (343.40): ber.: C 52.47, H 6.16, N 4.08, S 9.34; gef.: C 52.43, H 6.09, N 3.97, S 9.06.

Allyl-2-desoxy-2-thioacetamido- β -D-glucopyranosid (**II/25c**)

M = 277.34 g/mol
C₁₁H₁₉NO₅S

II/25c

II/25c aus: Allyl-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy-2-thioacetamido- β -D-glucopyranosid (**II/24c**) (350 mg, 0.87 mmol), tr. MeOH (20 mL) und LiOH · H₂O (13 mg, 0.31 mmol). Farbloser Feststoff, Ausbeute: 241 mg (100%), Schmp. 220°C (Zers.), $R_f = 0.73$ (CHCl₃ / MeOH, 7 : 3). – $[\alpha]_D^{29} = -80.4$ ($c = 0.8$, MeOH). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu} = 3256$ (ss, br), 3061 (s), 2929 (s), 2873 (s), 1658 (m), 1550 (s), 1389 (ss), 1074 (ss, br), 927 (m), 737 (m) cm⁻¹. – **¹H NMR** (300 MHz, MeOH-d₄): $\delta = 5.94$ [m, 1 H, 2-H_{All}], 5.34 [dd, ³ $J_{trans} = 17.2$, ⁴ $J = 1.7$ Hz, 1 H, 3-H_{A-All}], 5.19 [dd, ³ $J_{cis} = 10.9$, ⁴ $J = 1.6$ Hz, 1 H, 3-H_{B-All}], 4.74 [dd, ³ $J_{2,3} = 10.2$, ³ $J_{2,1} = 8.4$ Hz, 1 H, 2-H], 4.61 [d, ³ $J_{1,2} = 8.4$ Hz, 1 H, 1-H], 4.42 [m, 1 H, 1-H_{A-All}], 4.13 [m, 1 H, 1-H_{B-All}], 3.96 [dd, ² $J_{gem} = 12.0$, ³ $J_{6B,5} = 2.3$ Hz, 1 H, 6-H_B], 3.77 [dd, ² $J_{gem} = 12.0$, ³ $J_{6A,5} = 5.8$ Hz, 1 H, 6-H_A], 3.63 [dd, ³ $J_{3,2} = 10.0$, ³ $J_{3,4} = 8.7$ Hz, 1 H, 3-H], 3.46 [dd, ³ $J_{4,5} = 9.6$, ³ $J_{4,3} = 8.7$ Hz, 1 H, 4-H], 3.37 [m, 1 H, 5-H], 2.57 [s, 3 H, CH₃CS] ppm. – **¹³C NMR** (75 MHz, MeOH-d₄): $\delta = 204.1$ (C, CH₃CS), 135.4 (CH, C_{All-2}), 116.9 (CH₂, C_{All-3}), 101.7 (CH, C-1), 78.2 (CH, C-5), 76.7 (CH, C-3), 72.0 (CH, C-4), 70.7 (CH₂, C_{All-1}), 62.7 (CH₂, C-6), 62.5 (CH, C-2), 33.8 (CH₃, CH₃CS) ppm. – **HR-ESI-MS**: exakte Masse ber. für C₁₁H₂₀NO₅S [M + H]⁺: 278.1062; gef.: 278.1069. – C₁₁H₁₉NO₅S (277.34): ber.: C 47.64, H 6.91, N 5.05, S 11.56; gef.: C 47.86, H 6.65, N 4.95, S 11.74.

***N*-(2-Desoxy-2-thioacetamido-β-D-glucopyranosyl)nicotinsäureamid (II/25e)**

M = 341.39 g/mol
C₁₄H₁₉N₃O₅S

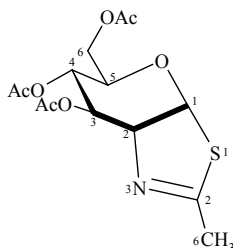
II/25e

II/25e aus: *N*-(3,4,6-Tri-*O*-acetyl-2-desoxy-2-thioacetamido-β-D-glucopyranosyl)nicotinsäureamid (**II/24e**) (70 mg, 0.15 mmol), tr. MeOH (15 mL) und LiOH · H₂O (13 mg, 0.31 mmol). Farbloser Feststoff, Ausbeute: 50 mg (98%), Schmp. 148.0–151.0°C, *R*_f = 0.57 (CHCl₃ / MeOH, 7 : 3). – [α]_D³¹ = +8.0 (*c* = 0.4, MeOH). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu}$ = 3422 (ss, br), 3052 (m), 2929 (m), 1667 (ss), 1594 (s), 1537 (ss), 1385 (s), 1302 (s), 1183 (s), 1052 (ss, br), 706 (s), 668 (s) cm⁻¹. – **¹H NMR** (300 MHz, MeOH-d₄): δ = 8.98 [d, ⁵*J*_{2,6} = 1.7 Hz, 1 H, 2-H_{Ar}], 8.68 [dd, ³*J*_{6,5} = 4.9, ⁵*J*_{6,2} = 1.5 Hz, 1 H, 6-H_{Ar}], 8.24 [dt, ³*J*_{4,5} = 8.1 Hz, 1 H, 4-H_{Ar}], 7.52 [dd, ³*J*_{5,4} = 8.0, ³*J*_{5,6} = 4.9 Hz, 1 H, 5-H_{Ar}], 5.29 [d, ³*J*_{1,2} = 9.7 Hz, 1 H, 1-H], 4.87 [m, 1 H, 2-H], 3.89 [d, ²*J*_{gem} = 11.5 Hz, 1 H, 6-H_A], 3.76–3.67 [m, 2 H, 3-H, 6-H_B], 3.47–3.43 [m, 2 H, 4-H, 5-H], 2.46 [s, 3 H, CH₃CS] ppm. – **¹³C NMR** (75 MHz, MeOH-d₄): δ = 205.5 (C, CH₃CS), 167.8 (C, C_{Ar}-8), 153.2 und 149.7 (2 × CH, C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 137.4 (CH, C_{Ar}-4), 131.0 (C, C_{Ar}-3), 125.2 (CH, C_{Ar}-5), 81.7 (CH, C-1), 80.1, 76.0 und 71.8 (3 × CH, C-3, C-4, C-5), 62.6 (CH₂, C-6), 61.5 (CH, C-2), 33.7 (CH₃, CH₃CS) ppm. – **HR-ESI-MS**: exakte Masse ber. für C₁₄H₂₀N₃O₅S [M + H]⁺: 342.1124; gef.: 342.1126. – C₁₄H₁₉N₃O₅S (341.39): ber.: C 49.26, H 5.61, N 12.31, S 9.39; gef.: C 49.02, H 5.49, N 12.22, S 9.19.

6.2.14 Darstellung von *gluco*- und *galacto*-Thiazolinen aus *N*-Acetylglucos- und galactosaminen

6.2.14.1 Acyl-geschützte Thiazoline

2-Methyl-(3,4,6-tri-*O*-acetyl-1,2-didesoxy-α-D-glucopyrano)-[2,1-*d*]-2-thiazolin (**II/28a**)^{[189],[191]}



M = 345.37 g/mol
C₁₄H₁₉NO₇S

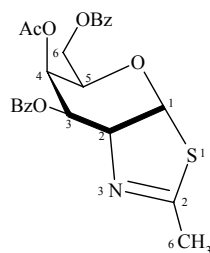
II/28a

a) Zu einer Lösung von 4-Methoxyphenyl-2-acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy-β-D-glucopyranosid (**II/6a**) (100 mg, 0.22 mmol) in tr. Toluol (5 mL) wird unter Ar **LR** (80 mg, 0.22 mol) gegeben. Die Reaktionsmischung wird 24 h bei 80°C erhitzt und gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum bei 40°C eingengt. Der Rückstand wird in CHCl₃ (50 mL) aufgenommen, mit ges. NaHCO₃-Lösung (25 mL), ges. NaCl-Lösung (25 mL) und H₂O (25 mL) gewaschen. Nach Trocknen über MgSO₄ und Abfiltrieren der Feststoffe wird das Lösungsmittel im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wird durch FC (Kieselgel; CHCl₃ / EtOH, 60 : 1) gereinigt. Das gelbe Öl wird 3 h im HV getrocknet, Ausbeute: 70 mg (76%).

b) Zu einer Lösung von 2-Acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy-1-thio-β-D-glucopyranose (**II/3f**) (100 mg, 0.28 mmol) in tr. THF (6 mL) wird unter Ar **LR** (167 mg, 0.41 mol) gegeben. Die Reaktionsmischung wird 24 h bei RT gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter a) beschrieben, Ausbeute: 94 mg (99%).

c) **II/28a** nach Arbeitsvorschrift von KNAPP *et al.* [191] aus: 2-Acetamido-1,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranose (**II/3a**) (1.00 g, 2.57 mmol), tr. Toluol (10 mL) und **LR** (1.25 g, 3.08 mmol). Ausbeute: 626 mg (71%) [Lit. [191]: 100%], $R_f = 0.54$ (*n*-Hexan / EtOAc, 1 : 9). – $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.16$ [d, $^3J_{1,2} = 7.2$ Hz, 1 H, 1-H], 5.48 [dd, $^3J_{3,2} = 3.2$, $^3J_{3,4} = 1.7$ Hz, 1 H, 3-H], 4.87 [dt, $^3J_{4,5} = 9.5$, $^3J_{4,3} = 1.5$ Hz, 1 H, 4-H], 4.39 [m, 1 H, 2-H], 4.05–4.02 [m, 2 H, 6-H_{A,B}], 3.46 [ddd, $^3J_{5,4} = 9.5$, $^3J_{5,6} = 4.4$ Hz, 1 H, 5-H], 2.23 [d, $^5J_{6,2} = 2.3$ Hz, 3 H, 6-H_{Thia}], 2.05 [s, 3 H, CH_3CO], 2.00 [s, 3 H, CH_3CO], 1.99 [s, 3 H, CH_3CO] ppm. – $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 170.2$, 169.2 und 169.0 (3 \times C, CH_3CO), 167.7 (C, C_{Thia-2}), 88.6 (CH, C-1), 76.5 (CH, C-2), 70.5 (CH, C-3), 69.1 (CH, C-4), 68.2 (CH, C-5), 63.1 (CH_2 , C-6), 20.7, 20.6, 20.4 und 20.4 (4 \times CH_3 , CH_3CO und C_{Thia-6}) ppm.

2-Methyl-(4-*O*-acetyl-3,6-di-*O*-benzoyl-1,2-didesoxy- α -D-galactopyrano)-[2,1-*d*]-2-thiazolin (**II/28b**)

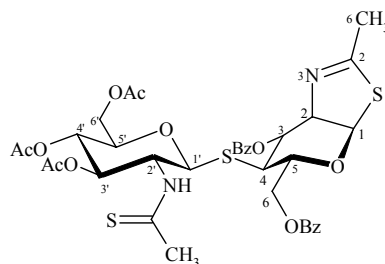


M = 469.52 g/mol
C₂₄H₂₃NO₇S

II/28b

Zu einer Lösung von 4-Methoxyphenyl-2-acetamido-4-*O*-acetyl-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy- β -D-galactopyranosid (**II/11**) (107 mg, 0.19 mmol) in tr. Toluol (10 mL) wird unter Ar **LR** (67 mg, 0.17 mol) gegeben und 24 h bei 80°C erhitzt und gerührt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt nach **II/28a**. Nach Umkristallisieren aus EtOAc / *n*-Hexan werden farblose Kristalle erhalten, Ausbeute: 63 mg (73%), Schmp. 96–98°C, $R_f = 0.54$ (CHCl_3 / EtOH, 10 : 1). – $[\alpha]_D^{28} = +23.1$ ($c = 0.9$, CHCl_3). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu} = 3058$ (w), 3032 (w), 2952 (w), 1720 (ss), 1637 (m), 1451 (m), 1374 (m), 1317 (m), 1277 (ss), 1227 (ss), 1110 (ss), 1028 (s), 934 (m), 712 (s) cm^{-1} . – $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.08$ –7.99 [m, 4 H, *PhCO*], 7.62–7.53 [m, 2 H, *PhCO*], 7.49–7.40 [m, 4 H, *PhCO*], 6.36 [d, $^3J_{1,2} = 6.3$ Hz, 1 H, 1-H], 5.80 [dd, $^3J_{3,2} = 6.5$, $^3J_{3,4} = 4.0$ Hz, 1 H, 3-H], 5.69 [dd, $^3J_{4,3} = ^3J_{4,5} = 4.1$ Hz, 1 H, 4-H], 4.62 [ddd, $^3J_{2,1} = ^3J_{2,3} = 6.3$, $^5J_{2,8} = 1.8$ Hz, 1 H, 2-H], 4.59 [dd, $^2J_{\text{gem}} = 11.2$, $^3J_{6A,5} = 7.3$ Hz, 1 H, 6-H_A], 4.43 [ddd, $^3J_{5,6A} = 7.2$, $^3J_{5,6B} = 4.8$, $^3J_{5,4} = 4.3$ Hz, 1 H, 5-H], 4.34 [dd, $^2J_{\text{gem}} = 11.2$, $^3J_{6B,5} = 5.2$ Hz, 1 H, 6-H_B], 2.31 [d, $^5J_{6,2} = 1.7$ Hz, 3 H, 6-H_{Thia}], 2.04 [s, 3 H, CH_3CO] ppm. – $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 169.5$, 168.8, 166.2 und 165.6 (4 \times C, CH_3CO und C_{Thia-2}), 133.2, 133.4, 129.8, 129.7, 128.5 und 128.4 (CH, *PhCO*), 129.5 und 129.4 (2 \times C, *PhCO*), 88.9 (CH, C-1), 75.5 (CH, C-2), 69.9 und 69.8 (2 \times CH, C-3, C-5), 66.4 (CH, C-4), 61.6 (CH_2 , C-6), 21.3 und 20.5 (2 \times CH_3 , CH_3CO und C_{Thia-6}) ppm. – **HR-ESI-MS**: exakte Masse ber. für C₂₄H₂₄NO₇S [M + H]⁺: 470.1273; gef.: 470.1276. – C₂₄H₂₃NO₇S (469.52): ber.: C 61.40, H 4.94, N 2.98, S 6.83; gef.: C 61.09, H 5.09, N 3.08, S 6.98.

2-Methyl-4-*S*-[(3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy-2-thioacetamido- β -D-glucopyranosyl)]-(3,6-di-*O*-benzoyl-1,2-dideoxy- α -D-galactopyrano)-[2,1-*d*]-2-thiazolin (**II/30c**)



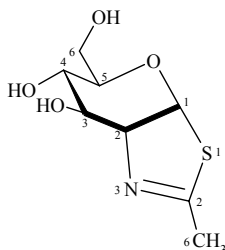
M = 788.92 g/mol
C₃₆H₄₀N₂O₁₂S₃

II/30c

Zu einer Lösung von 4-Methoxyphenyl-2-acetamido-4-*S*-(2-acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosyl)-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy-4-thio- β -D-glucopyranosid (**II/18b**) (200 mg, 0.23 mmol) in tr. Toluol (30 mL) wird unter Ar **LR** (275 mg, 0.68 mmol) gegeben. Die Mischung wird 72 h bei 80°C erhitzt und gerührt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt nach **II/28a**. Nach FC (Kieselgel; CHCl₃ / EtOH, 40 : 1) wird ein farbloser Feststoff erhalten, Ausbeute: 100 mg (56%), Schmp. 113.0–114.0°C, $R_f = 0.70$ (CHCl₃ / EtOH, 10 : 1). – $[\alpha]_D^{23} = -15.7$ ($c = 0.6$ CHCl₃). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu} = 3321$ (m), 3062 (w), 2927 (w), 1723 (ss), 1626 (m), 1543 (w), 1451 (m), 1372 (s), 1271 (ss, br), 1103 (s), 1046 (ss), 713 (s) cm⁻¹. – **¹H NMR** (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.00$ – 7.90 [m, 4 H, *PhCO*], 7.73 [d, ³ $J_{\text{NH},2'} = 8.6$ Hz, 1 H, NH'], 7.60 [dd, ³ $J = 7.3$, ³ $J = 7.1$ Hz, 1 H, *PhCO*], 7.51–7.39 [m, 3 H, *PhCO*], 7.29–7.22 [m, 2 H, *PhCO*], 6.44 [d, ³ $J_{1,2} = 7.0$ Hz, 1 H, 1-H], 6.03 [dd, ³ $J_{3,2} = 3.0$, 3-H], 5.30 [m, 1 H, 3'-H], 5.18–5.08 [m, 2 H, 2'-H, 4'-H], 4.94 [m, 1 H, 1'-H], 4.83 [dd, ² $J_{\text{gem}} = 12.2$, ³ $J_{6A,5} = 3.7$ Hz, 1 H, 6-H_A], 4.62 [m, 1 H, 2-H], 4.49 [dd, ² $J_{\text{gem}} = 12.2$, ³ $J_{6B,5} = 1.8$ Hz, 1 H, 6-H_B], 4.21–4.17 [m, 2 H, 6'-H_{A,B}], 3.84 [m, 1 H, 5'-H], 3.78 [m, 1 H, 5-H], 3.25 [dd, ³ $J_{4,5} = 10.6$, ³ $J_{4,3} = 1.9$ Hz, 1 H, 4-H], 2.42 [s, 3 H, CH₃CS], 2.36 [d, ⁵ $J_{6,2} = 2.03$ Hz, 3 H, 6-H_{Thia}], 2.03 [s, 3 H, CH₃CO], 2.01 [s, 3 H, CH₃CO], 2.00 [s, 3 H, CH₃CO] ppm. – **¹³C NMR** (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 203.0$ (C, CH₃CS), 171.0, 170.7, 169.5, 169.1, 166.4 und 165.5 (5 × C, CO und C_{Thia}-2), 133.5 und 133.2 (CH, *PhCO*), 129.7, 129.5, 128.5 und 128.3 (CH, *PhCO*), 129.3 und 129.2 (2 × C, *PhCO*), 89.5 (CH, C-1), 85.8 (CH, C-1'), 76.1 und 76.0 (2 × CH, C-2, C-5), 74.0 und 73.9 (2 × CH, C-3, C-3'), 70.1 (CH, C-5), 67.9 (CH, C-4'), 63.5 (CH₂, C-6), 62.2 (CH₂, C-6'), 57.7 (CH, C-2'), 44.3 (CH, C-4), 34.2 (CH₃, CH₃CS), 20.9, 20.7, 20.6 und 20.5 (4 × CH₃, CH₃CO und C_{Thia}-6) ppm. – **HR-ESI-MS**: exakte Masse ber. für C₃₆H₄₁N₂O₁₂S₃ [M + H]⁺: 789.1822; gef.: 789.1837. – C₃₆H₄₀N₂O₁₂S₃ (788.92): ber.: C 54.81, H 5.11, N 3.55, S 12.19; gef.: C 55.03, H 5.01, N 3.74, S 12.47.

6.2.14.2 Entschützte Thiazoline

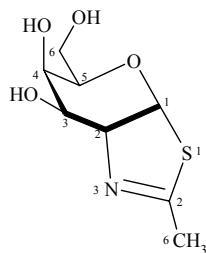
2-Methyl-(1,2-didesoxy- α -D-glucopyrano)-[2,1-*d*]-2-thiazolin (**II/29a**)^[191]



M = 219.26 g/mol
C₈H₁₃NO₄S

II/29a

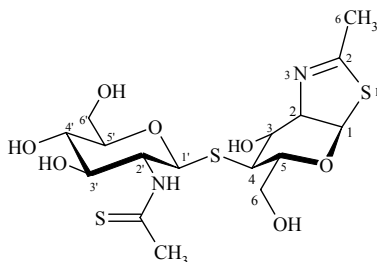
II/29a wird nach allg. Vorschrift Kapitel 6.2.3 hergestellt aus: 2-Methyl-(3,4,6-tri-*O*-acetyl-1,2-dideoxy- α -D-glucopyrano)-[2,1-*d*]-2-thiazolin (**II/28a**) (289 mg, 0.84 mmol), tr. MeOH (8 mL) und LiOH · H₂O (13 mg, 0.31 mmol). Farbloses Öl, Ausbeute: 174 mg (95%) [Lit.^[191]: 68%], $R_f = 0.56$ (CHCl₃ / MeOH, 7 : 3). – $[\alpha]_D^{29} = +6.4$ ($c = 0.8$, MeOH). – **¹H NMR** (300 MHz, MeOH-*d*₄): $\delta = 6.36$ [d, ³ $J_{1,2} = 7.1$ Hz, 1 H, 1-H], 4.32 [m, 1 H, 2-H], 4.13 [dd, ³ $J_{3,2} = 4.6$, ³ $J_{3,4} = 4.0$ Hz, 1 H, 3-H], 3.74 [dd, ² $J_{\text{gem}} = 12.1$, ³ $J_{6B,5} = 2.5$ Hz, 1 H, 6-H_B], 3.61 [dd, ² $J_{\text{gem}} = 12.1$, ³ $J_{6A,5} = 6.2$ Hz, 1 H, 6-H_A], 3.57 [dd, ³ $J_{4,5} = 9.0$, ³ $J_{4,3} = 3.7$ Hz, 1 H, 4-H], 3.36 [ddd, ³ $J_{5,4} = 8.9$, ³ $J_{5,6A} = 6.2$, ³ $J_{5,6B} = 2.7$ Hz, 1 H, 5-H], 2.26 [d, ⁵ $J_{6,2} = 2.1$ Hz, 3 H, 6-H_{Thia}] ppm. – Die **¹³C NMR** Daten (MeOH-*d*₄) entsprechen der Lit.^[191]

2-Methyl-(1,2-didesoxy- α -D-galactopyrano)-[2,1-*d*]-2-thiazolin (II/29b) ^[196]

M = 219.26 g/mol
C₈H₁₃NO₄S

II/29b

II/29b wird nach allg. Vorschrift Kapitel 6.2.9 hergestellt aus: 2-Methyl-(4-*O*-acetyl-3,6-di-*O*-benzoyl-1,2-dideoxy- α -D-galactopyrano)-[2,1-*d*]-2-thiazolin (**II/28b**) (65 mg, 0.14 mmol). Farbloser Feststoff, Ausbeute: 30 mg (99%) [Lit. ^[196]: 100%], Schmp. 168.5–169.0°C [Lit. ^[196]: 157–158°C], $R_f = 0.64$ (CHCl₃ / MeOH, 7 : 3). – $[\alpha]_D^{29} = -1.0$ ($c = 1.1$, MeOH). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu} = 3327$ (ss, br), 2940 (s), 2916 (s), 1611 (s), 1429 (m), 1277 (m), 1124 (ss), 1071 (ss), 1045 (s), 952 (s), 848 (m), 673 (m) cm⁻¹. – **¹H NMR** (300 MHz, MeOH-*d*₄): $\delta = 6.37$ [d, ³ $J_{1,2} = 6.5$ Hz, 1 H, 1-H], 4.27 [ddd, ³ $J_{2,3} = 7.1$, ³ $J_{2,1} = 6.5$, ⁵ $J_{2,6} = 1.5$ Hz, 1 H, 2-H], 3.94–3.83 [m, 3 H, 3-H, 4-H, 5-H], 3.77 [dd, ² $J_{gem} = 11.6$, ³ $J_{6A,5} = 6.8$ Hz, 1 H, 6-H_A], 3.70 [dd, ² $J_{gem} = 11.6$, ³ $J_{6B,5} = 5.0$ Hz, 1 H, 6-H_B], 2.24 [d, ⁵ $J_{6,2} = 1.5$ Hz, 3 H, 6-H_{Thia}] ppm. – **¹³C NMR** (75 MHz, MeOH-*d*₄): $\delta = 171.5$ (C, C_{Thia}-2), 91.6 (CH, C-1), 77.9 (CH, C-2), 76.5, 71.9 und 68.6 (3 × CH, C-3, C-4, C-5), 62.0 (CH₂, C-6), 21.4 (CH₃, C_{Thia}-6) ppm.

2-Methyl-4-S-[(2-desoxy-2-thioacetamido- β -D-glucopyranosyl)]-(1,2-dideoxy- α -D-glucopyrano)-[2,1-*d*]-2-thiazolin (II/31a)

M = 454.59 g/mol
C₁₆H₂₆N₂O₇S₃

II/31a

II/31a wird nach allg. Vorschrift Kapitel 6.2.9 hergestellt aus: 2-Methyl-4-S-[(3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy-2-thioacetamido- β -D-glucopyranosyl)]-(3,6-di-*O*-benzoyl-1,2-dideoxy- α -D-glucopyrano)-[2,1-*d*]-2-thiazolin (**II/30c**) (70 mg, 0.09 mmol). Farbloser Feststoff, Ausbeute: 39 mg (98%), Schmp. 146.0–148.0°C, $R_f = 0.55$ (CHCl₃ / MeOH, 7 : 3). – $[\alpha]_D^{27} = +25.2$ ($c = 0.4$, H₂O). – **IR (KBr)**: $\tilde{\nu} = 3330$ (ss, br), 3059 (s), 2928 (s), 1621 (m), 1556 (m), 1385 (s, br), 1277 (m), 1172 (s), 1051 (ss, br) cm⁻¹. – **¹H NMR** (500 MHz, D₂O): $\delta = 6.36$ [d, ³ $J_{1,2} = 7.0$ Hz, 1 H, 1-H], 4.83–4.76 [m, 2 H, 1'-H, 3-H], 4.70 [dd, ³ $J_{2,1'} = 10.2$, ³ $J_{2,3'} = 9.8$ Hz, 1 H, 2'-H], 4.53 [m, 1 H, 2-H], 3.95 [dd, ² $J_{gem} = 12.5$, ³ $J_{6'B,5'} = 1.7$ Hz, 1 H, 6'-H_B], 3.83 [dd, ² $J_{gem} = 12.3$, ³ $J_{6B,5} = 1.8$ Hz, 1 H, 6-H_B], 3.76 [dd, ² $J_{gem} = 12.5$, ³ $J_{6'A,5'} = 5.2$ Hz, 1 H, 6'-H_A], 3.68 [dd, ³ $J_{3',2'} = 9.3$, ³ $J_{3',4'} = 8.4$ Hz, 1 H, 3'-H], 3.63 [dd, ² $J_{gem} = 12.3$, ³ $J_{6A,5} = 6.8$ Hz, 1 H, 6-H_A], 3.55–3.50 [m, 2 H, 4'-H, 5'-H], 3.39 [m, 1 H, 5-H], 2.97 [d, ³ $J_{4,5} = 10.2$ Hz, 1 H, 4-H], 2.55 [s, 3 H, CH₃CS], 2.29 [d, ⁵ $J_{6,2} = 2.0$ Hz, 3 H, 6-H_{Thia}] ppm. – **¹³C NMR** (125 MHz, D₂O): $\delta = 205.2$ (C, CH₃CS), 173.1 (C, C_{Thia}-2), 88.8 (CH, C-1), 86.5 (CH, C-1'), 81.0 (CH, C-5'), 78.5 (CH, C-2), 76.3 (CH, C-3'), 74.4 (CH, C-5), 73.1 (CH, C-3), 70.5 (CH, C-4'), 63.1 (CH₂, C-6), 61.8 (CH₂, C-6'), 61.3 (CH, C-2'), 46.8 (CH, C-4), 33.7 (CH₃, CH₃CS), 20.3 (CH₃, C_{Thia}-6) ppm. – **HR-ESI-MS**: exakte Masse ber. für C₁₆H₂₇N₂O₇S₃ [M + H]⁺: 455.0980; gef.: 455.0996. – C₁₆H₂₆N₂O₇S₃ (454.59): ber.: C 42.28, H 5.77, N 6.16, S 21.16; gef.: C 42.02, H 5.95, N 5.98, S 21.32.

7 Literaturverzeichnis

- [1] Peter, M. G. (2002) Chitin and chitosan from animal sources, in: *Biopolymers*, Vol.6 (Steinbüchel, A., Vandamme, E. J., de Baets, S.), S. 481-574. Wiley-VCH: Weinheim.
- [2] Schanzenbach, D. (2000) Chitin und Chitosan, Chemie und Biochemie vielseitiger Naturstoffe, *Praxis der Naturwissenschaften Chemie* **49**, 8-17.
- [3] Merzendorfer, H., Zimoch, L. (2003) Chitin metabolism in insects: structure, function and regulation of chitin synthases and chitinases, *J. Exp. Biol.* **206**, 4393-4412.
- [4] Peter, M. G. (1993) Die molekulare Architektur des Exoskeletts von Insekten, *Chemie in unserer Zeit* **27**, 189-197.
- [5] Cabib, E., Silvermann, S. J., Shaw, J. A. (1992) Chitinase and chitin synthase 1: counterbalancing activities in cell separation of *Saccharomyces cerevisiae*, *J. Gen. Microbiol.* **138**, 97-102.
- [6] Fuhrmann, J. A., Piessens, W. F. (1985) Chitin synthesis and seath morphogenesis in *Brugia malayi* microfilariae, *Mol. Biochem. Parasitol.* **17**, 93-104.
- [7] Araujo, A. C., Souto-Padron, T., de Souza, W. (1993) Cytochemical localization of carbohydrate residues in microfilariae of *Wuchereria bancrofti* and *Brugia malayi*, *J. Histochem. Cytochem.* **41**, 571-578.
- [8] Bakkers, J., Kijne, J. W., Spaink, H. P. (1999) Function of chitin oligosaccharides in plant and animal development, *EXS* **87**, 71-83.
- [9] Henrissat, B. (1991) A classification of glycosyl hydrolases based on amino acid sequence similarities, *Biochem. J.* **280**, 309-316.
- [10] Henrissat, B., Bairoch, A. (1993) New families in the classification of glycosyl hydrolases based on amino acid sequence similarities, *Biochem. J.* **293**, 781-788.
- [11] <http://www.expasy.org/cgi-bin/lists?glycosid.txt>
- [12] Andersen, O. A., Dixon, M. J., Eggleston, I. M., van Aalten, D. M. F. (2005) Natural product family 18 chitinase inhibitors, *Nat. Prod. Rep.* **22**, 563-579, u. d. z. L..
- [13] <http://www.img.bio.uni-goettingen.de/ms-www/teaching.html>
- [14] <http://afmb.cnrs-mrs.fr/CAZY/>
- [15] Neuhaus, J.-M., Fritig, B., Linthorst, H. J. M., Meins, F., Mikkelsen, J. D., Ryals, J. (1996) A revised nomenclature for chitinase genes, *Plant Mol. Biol. Rep.* **14**, 102-104.
- [16] Henrissat, B. (1999) Classification of chitinases modules, *EXS* **87**, 137-156.
- [17] Heightmann, T. D., Vasella, A. T. (1999) Neue Erkenntnisse über Hemmung, Struktur und Mechanismus konfigurationserhaltender Glycosidasen, *Angew. Chem.* **111**, 794-815.
- [18] Vasella, A., Davies, G. J., Böhm, M. (2002) Glycosidase mechanism, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **6**, 619-629.
- [19] Ohno, T., Armand, S., Hata, T., Nikaidou, N., Henrissat, B., Mitsutomi, M., Watanabe, T. (1996) A modular family 19 chitinase found in the prokaryotic organism *Streptomyces griseus* HUT 6037, *J. Bacteriol.* **178**, 5065-5070.
- [20] Kojima, M., Yoshikawa, T., Ueda, M., Nonomura, T., Matsuda, Y., Toyoda, H., Miyatake, K., Arai, M., Fukamizo, T. (2005) Family 19 chitinase from *Aeromonas* sp. no.10S-24: Role of chitin-binding domain in the enzymatic activity, *J. Biochem.* **137**, 235-242, u. d. z. L..
- [21] Cohen-Kupiec, R., Chet, I. (1998) The molecular biology of chitin digestion, *Curr. Opin. Biotechnol.* **9**, 270-277.
- [22] Terwissch van Scheltinga, A. C., Kalk, K. H., Beitema, J. J., Dijkstra, B. W. (1994) Crystal structure of hevamine, a plant defence protein with chitinase and lysozyme activity, and its complex with an inhibitor, *Structure* **15**, 1181-1189.
- [23] Perrakis, A., Tews, I., Dauter, Z., Oppenheim, A. B., Chet, I., Wilson, K. S., Vorgias, C. E. (1994) Crystal structure of a bacterial chitinase at 2.3 Å resolution, *Structure* **15**, 1169-1180.
- [24] van Aalten, D. M. F., Synstad, B., Brurberg, M. B., Hough, E., Riise, B.W., Eijsink, V. G. H., Wierenga, R. K. (2000) Structure of a two-domain chitotriosidase from *Serratia marcescens* at 1.9 Å resolution, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **97**, 5842-5847.

- [25] Matsumoto, T., Nonaka, T., Hashimoto, M., Watanabe, T., Mitsui, Y. (1999) Three-dimensional structure of the catalytic domain of chitinase A1 from *Bacillus circulans* WL-12 at a very high resolution, *Proc. Jpn. Acad., Ser. B, Phys. Biol. Sci.* **75**, 269-274.
- [26] Hollis, T., Monzingo, A. F., Bortone, K., Ernst, S., Cox, R., Robertus, J. D. (2000) The X-ray structure of a chitinase from the pathogenic fungus *Coccidioides immitis*, *Protein Sci.* **9**, 544-551.
- [27] Fusetti, F., von Moeller, H., Houston, D., Rozeboom, H. J., Dijkstra, B. W., Boot, R. G., Aerts, J. M. F. G., van Aalten, D. M. F. (2002) Structure of human chitotriosidase. Implications for specific inhibitor design and function of mammalian chitinase-like lectins, *J. Biol. Chem.* **277**, 25537-25544.
- [28] Rao, F. R., Houston, D. R., Boot, R. G., Aerts, J. M. F. G., Hodkinson, M., Adams, D. J., Shiomi, K., Ōmura, S., van Aalten, D. M. F. (2005) Specificity and affinity of natural product cyclopentapeptide inhibitors against *A. fumigatus*, human, and bacterial chitinase, *Chem. Biol.* **12**, 65-76.
- [29] Matsui, T., Kumasaka, T., Endo, K., Sato, T., Nakamura, S., Tanaka, N. (2004) Crystallization and preliminary X-ray crystallographic analysis of chitinase F1 (ChiF1) from the alkaliphilic *Nocardiopsis* sp. strain F96, *Acta Cryst.* **D60**, 2016-2018.
- [30] Hart, P. J., Pfluger, H. D., Monzingo, A. F., Hollis, T., Robertus, J. D. (1995) The refined crystal structure of an endochitinase from *Hordeum vulgare* L. seeds at 1.8 Å resolution, *J. Mol. Biol.* **248**, 402-413.
- [31] Hart, P. J., Monzingo, A. F., Ready, M. P., Ernst, S. R., Robertus, J. D. (1993) Crystal structure of an endochitinase from *Hordeum vulgare* L. seeds, *J. Mol. Biol.* **229**, 189-193.
- [32] Hahn, M., Hennig, M., Schlesier, B., Höhne, W. (2000) Structure of jack bean chitinase, *Acta Cryst.* **D56**, 1096-1099.
- [33] Kezuka, Y., Ohishia, M., Itohb, Y., Watanabe, J., Mitsutomic, M., Watanabe, T., Nonaka, T. (2006) Structural studies of a two-domain chitinase from *Streptomyces griseus* HUT6037, *J. Mol. Biol.* **358**, 472-484.
- [34] van Aalten, D. M. F., Eijsink, V. G. H., Gåseidnes, S., Komander, D., Rottmann, A., Spindler, K.-D., Synstad, B., Thiele, G., Peter, M. G. (2002) Structures and mechanisms of chitinases. *Advan. Chitin Sci.* **5**, 373-378, u. d. z. L..
- [35] Eijsink, V. G. H., Kolstad, G., Gåseidnes, S., Synstad, B., Peter, M. G., Nielsen, J. E., Komander, D., Houston, D., van Aalten, D. M. F. (2004) Details in the reaction mechanism of chitinases, *Enzyme Funct.*, 229-246.
- [36] Ueda, M., Kojima, M., Yoshikawa, T., Mitsuda, N., Araki, K., Kawaguchi, T., Miyatake, K., Arai, M., Fukamizo, T. (2003) A novel type of family 19 chitinase from *Aeromonas* sp. No. 10S-24 - Cloning, sequence, expression, and the enzymatic properties, *Eur. J. Biochem.* **270**, 2513-2520.
- [37] Su, L. H., Ou, J. T., Leu, H. S., Chiang, P. C., Chiu, Y. P., Chia, J. H., Kuo, A. J., Chiu, C. H., Chu, C., Wu, T. S., Sun, C. F., Riley, T. V., Chang, B. J. and the Infection Control Group (2003) Extended epidemic of nosocomial urinary tract infections caused by *Serratia marcescens*, *J. Clin. Microbiol.* **41**, 4726-4732.
- [38] Kumar, A., Worobec, E. A. (2003) *Serratia marcescens* and antibiotic resistance, *Recent Res. Devel. Microbiology* **7**, 307-324.
- [39] Petter, C. (2006) Selektion von Peptidbibliotheken auf Chitinaseinhibitoren und Charakterisierung der Wechselwirkungen, *Dissertation*, Humboldt-Universität zu Berlin.
- [40] Burberg, M. B., Synstad, B., Klemsdal, S. S., van Aalten, D. M. F., Sundheim, L., Eijsink, V. G. H. (2001) Chitinases from *Serratia marcescens*, *Recent Res. Devel. Microbiology* **5**, 187-204, u. d. z. L..
- [41] Suzuki, K., Taiyoji, M., Sugawara, N., Nikaidou, N., Henrissat, B., Watanabe, T. (1999) The third chitinase gene (*chiC*) of *Serratia marcescens* 2170 and the relationship of its product to other bacterial chitinases, *Biochem. J.* **343**, 587-596.
- [42] Suzuki, K., Sugawara, N., Suzuki, M., Uchiyama, T., Katouno, F., Nikaidou, N., Watanabe, T. (2002) Chitinases A, B, and C1 of *Serratia marcescens* 2170 produced by recombinant *Escherichia coli*: Enzymatic properties and synergism on chitin degradation, *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **66**, 1075-1083.
- [43] Tews, I., Vincentelli, R., Vorgias, C. E. (1996) *N*-Acetylglucosaminidase (chitobiase) from *Serratia marcescens*: Gene sequence, and protein production and purification in *Escherichia coli*, *Gene* **170**, 63-67.

- [44] Drouillard, S., Armand, S., Davies, G. J., Vorgias, C. E., Henrissat, B. (1997) *Serratia marcescens* chitinase is a retaining glycosidase utilizing substrate acetamido group participation, *Biochem. J.* **328**, 945-949.
- [45] Suzuki, K., Suzuki, M., Taiyoji, M., Nikaidou, N., Watanabe, T. (1998) Chitin binding protein (CBP21) in the culture supernatant of *Serratia marcescens* 2170, *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **62**, 128-135.
- [46] Vaaje-Kolstad, G., Horn, S. J., van Aalten, D. M. F., Synstad, B., Eijsink, V. G. H. (2005) The non-catalytic chitin-binding protein CBP21 from *Serratia marcescens* is essential for chitin degradation, *J. Biol. Chem.* **280**, 28492-28497.
- [47] Vaaje-Kolstad, G., Houston, D. R., Riemen, A. H. K., Eijsink, V. G. H., van Aalten, D. M. F. (2005) Crystal structure and binding properties of the *Serratia marcescens* chitin-binding protein CBP21, *J. Biol. Chem.* **280**, 11313-11319.
- [48] Uchiyama, T., Katoumo, F., Nikaidou, N., Nonaka, T., Sugiyama, J., Watanabe, T. (2001) Roles of the exposed aromatic residues in crystalline chitin hydrolysis by chitinase A from *Serratia marcescens* 2170, *J. Biol. Chem.* **276**, 41343-41349.
- [49] Davies, G. J., Wilson, K. S., Henrissat, B. (1997) Nomenclature for sugar-binding subsites in glycosyl hydrolases, *Biochem. J.* **321**, 557-559.
- [50] Aronson, N. N., Halloran, B. A., Alexyev, M. F., Amable, L., Madura, J. D., Pasupulati, L., Worth, C., van Roey, P. (2003) Family 18 chitinase-oligosaccharide substrate interaction: subsite preference and anomer selectivity of *Serratia marcescens* chitinase A, *Biochem. J.* **376**, 87-95.
- [51] Brurberg, M. B., Nes, I. F., Eijsink, V. G. H. (1996) Comparative studies chitinase A and B from *Serratia marcescens*, *Microbiol.* **142**, 1581-1589.
- [52] van Aalten, D. M. F., Komander, D., Synstad, B., Gåseidnes, S., Peter, M. G., Eijsink, V. G. H. (2001) Structural insights into catalytic mechanism of a family 18 exo-chitinase, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **98**, 8979-8984.
- [53] Brameld, K. A., Shrader, W. D., Imperiali, B., Goddard, W. A. (1998) Substrate assistance in the mechanism of family 18 chitinases: theoretical studies of potential intermediates and inhibitors, *J. Mol. Biol.* **280**, 913-923.
- [54] Eijsink, V. G. H., Synstad, B., Kolstad, G., Gåseidnes, S., Komander, D., Houston, D., Peter, M. G., van Aalten, D. M. F. (2002) Structure and function of chitinolytic enzymes, *Advan. Chitin Sci.* **6**, 71-78.
- [55] Groß, M. (2006) Chemie im Kampf gegen Malaria, *Nachr. Chem.* **54**, 782-784, u. d. z. L..
- [56] Huber, M., Cabib, E., Miller, L. H. (1991) Malaria parasite chitinase and penetration of the mosquito peritrophic membrane, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **88**, 2807-2810.
- [57] Vinetz, J. M., Dave, S. K., Specht, C. A., Brameld, K. A., Xu, B., Hayward, R., Fidock, D. A. (1999) The chitinase PfCht1 from the human malaria parasite *Plasmodium falciparum* lacks proenzyme and chitin-binding domains and displays unique substrate preferences, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **96**, 14061-14066.
- [58] Vinetz, J. M., Valenzuela, J. G., Spechi, C. A., Aravind, L., Langer, R. C., Ribeiro, J. M. C., Kaslow, D. C. (2000) Chitinases of the avian malaria parasite *Plasmodium gallinaceum*, a class of enzymes necessary for parasite invasion of the mosquito midgut, *J. Biol. Chem.* **275**, 10331-10341.
- [59] Dessens, J., Mendoza, J., Claudianos, C., Vinetz, J. M., Khater, E., Hassard, S., Ranawaka, G., Sinden, R. (2001) Knockout of the rodent malaria parasite chitinase PbCht1 reduces infectivity to mosquitoes, *Infect. Immun.* **69**, 4041-4047.
- [60] Cohen, E. (1993) Chitin synthesis and degradation as targets for pesticide action, *Arch. Insect Biochem. Physiol.* **22**, 245-261.
- [61] Kramer, K. J., Copruz, L., Choi, H. K., Muthukrishnan, S. (1993) Sequence of cDNA and expression of the gene encoding epidermal and gut chitinases of *Manduca sexta*, *Insect Biochem. Mol. Biol.* **23**, 691-701.
- [62] Sahai, A. S., Manocha, M. S. (1993) Chitinases of fungi and plants: their involvement in morphogenesis and host-parasite interaction, *FEMS Microbiol. Rev.* **11**, 317-338.
- [63] Morgavi, D. P., Sakurada, M., Tomita, Y., Onodera, R. (1994) Presence in rumen bacterial and protozoal populations of enzymes capable of degrading fungal cell walls, *Microbiogyl.* **140**, 631-636.

- [64] Wu, Y., Egerton, G., Underwood, A. P., Sakuda, S., Bianco, A. E. (2001) Expression and secretion of a larval-specific chitinase (family 18), glycosyl hydrolase by the infective stages of the parasitic nematode, *Onchocerca volvulus*, *J. Biol. Chem.* **276**, 42557-42564.
- [65] Collinge, D. B., Kragh, K. M., Mikkelsen, J. D., Nielsen, K. K., Rasmussen, U., Vad, K. (1993) Plant chitinases, *Plant J.* **3**, 31-40.
- [66] Kasprzewska, A. (2003) Plant chitinase - regulation and function, *Cell. Mol. Biol. Lett.* **8**, 809-824, u. d. z. L..
- [67] Boot, R. G., Blommaart, E. F. C., Swart, E., Ghauharali-van der Vlugt, K., Bijl, N., Moe, C., Place, A., Aerts, J. M. F. G. (2001) Identification of a novel acidic mammalian chitinase distinct from chitotriosidase, *J. Biol. Chem.* **276**, 6770-6778.
- [68] Choi, E. H., Zimmermann, P. A., Foster, C. B., Zhu, S., Kumaraswami, V., Nutman, T. B., Chanock, S. J. (2001) Genetic polymorphisms in molecules of innate immunity and susceptibility to infection with *Wuchereria bancrofti* in south India, *Genes and Immunity* **2**, 248-253.
- [69] <http://www.who.int/topics/filariasis/en/>
- [70] Boot, R. G., van Achterberg, T. A. E., van Aken, B. E., Renkema, G. H., Jacobs, M. J. H. M., Aerts, J. M. F. G., de Vries, C. J. M. (1999) Strong induction of members of the chitinase family of proteins in atherosclerosis: Chitotriosidase and human cartilage gp-39 expressed in lesion macrophages, *Arterioscler Thromb Vasc Biol.* **19**, 687-694.
- [71] Hollak, C. E. M., van Weely, S., van Oers, M. H. J., Aerts, J. M. F. G. (1994) Marked elevation of plasma chitotriosidase activity, *J. Clin. Invest.* **93**, 1288-1292.
- [72] Giraldo, P., Cenarro, A., Alfonso, P., Pérez-Calvo, J. L., Rubio-Félix, D., Giralto, M., Pocoví, M. (2001) Chitotriosidase genotype and plasma activity in patients with type 1 Gaucher's disease and their relatives (carriers and non-carriers), *Haematologica* **86**, 977-984.
- [73] Zhu, Z., Zheng, T., Homer, R. J., Kim, Y. K., Chen, N. Y., Cohn, L., Hamid, Q., Elias, J. A. (2004) Acidic mammalian chitinase in asthmatic Th2 inflammation and IL-13 pathway activation, *Science* **304**, 1678-1682.
- [74] Elias, J. A., Homer, R. J., Hamid, Q., Lee, C. G. (2005) Chitinase and chitinase-like proteins in Th2 inflammation and asthma, *J. Allergy Clin. Immunol.* **116**, 497-500.
- [75] Zhao, J., Zhu, H., Wong, C. H., Leung, K. Y., Wong, W. S. F. (2005) Increased lung chitinase and chitinase levels in allergic airway inflammation: A proteomics approach, *Proteomics* **5**, 2799-2807.
- [76] Donnelly, L. E., Barnes, P. J. (2004) Acidic mammalian chitinase – a potential target for asthma therapy, *Trend Pharmacol. Sci.* **25**, 509-511.
- [77] Sakuda, S., Isogai, A., Matsumoto, S., Suzuki, A. (1986) The structure of allosamidin, a novel insect chitinase inhibitor, produced by *Streptomyces sp.*, *Tetrahedron Lett.* **27**, 2475-2478.
- [78] Koga, D., Isogai, L., Sakuda, S., Matsumoto, S., Suzuki, A., Rimura, S., Ide, A. (1987) Specific inhibition of *Bombyx mori* chitinase by allosamidin, *Agric. Biol. Chem.* **51**, 471-476.
- [79] Sakuda, S., Isogai, A., Matsumoto, S., Suzuki, A. (1987) Search for microbial growth regulators II. Allosamidin, a novel insect chitinase inhibitors, *J. Antibiot.* **40**, 296-300.
- [80] Sándor, E., Pusztahelyi, T., Karaffa, L., Karányi, Z., Pócsi, I., Biró, S., Szentirmai, A., Pócsi, I. (1998) Allosamidin inhibits the fragmentation of *Acremonium chrysogenum* but does not influence the cephalosporin-C production of the fungus, *FEMS Microbiol. Lett.* **164**, 231-236.
- [81] Schlumbaum, A., Mauch, F., Vögeli, U., Boller, T. (1986) Plant chitinase are potent inhibitors of fungal growth, *Nature* **324**, 365-367.
- [82] Dickinson, K., Keer, V., Hitchcock, C. A., Adams, D. J. (1989) Chitinase activity from candida-albicans and its inhibition by allosamidin, *J. Gen. Microbiol.* **135**, 1417-1421.
- [83] Dourmishev, A. L., Dourmishev, L. A., Schwartz, R. A. (2005) Ivermectin: Pharmacology and application in dermatology, *Int. J. Dermatol.* **44**, 981-988.
- [84] Dhananjeyan, M. R., Milev, Y. P., Kron, M. A., Nair, M. G. (2005) Synthesis and activity of substituted anthraquinones against a human filarial parasite, *Brugia malayi*, *J. Med. Chem.* **48**, 2822-2830.
- [85] Berecibar, A., Grandjean, C., Siriwardena, A. (1999) Synthesis and biological activity of natural aminocyclopentitol glycosidase inhibitors: mannostatins, trehazolin, allosamidins and their analogues, *Chem. Rev.* **99**, 779-844.

- [86] Arai, N., Shiomi, K., Iwai, Y., Ōmura, S. (2000) Argifin, a new chitinase inhibitor, produced by *Gliocladium* sp. FTD-0668, II. Isolation, physico-chemical properties, and structure elucidation, *J. Antibiot.* **53**, 609-617.
- [87] Izumida, H., Imamura, N., Sano, H. (1996) A novel chitinase inhibitors from a marine bacterium, *Pseudomonas* sp., *J. Antibiot.* **49**, 76-80.
- [88] Houston, D. R., Synstad, B., Eijsink, V. G. H., Stark, M. J. R., Eggleston, I. M., van Aalten, D. M. F. (2004) Structure-based exploration of cyclic dipeptide chitinase inhibitors, *J. Med. Chem.* **47**, 5713-5720, u. d. z. L..
- [89] Dixon, M. J., Andersen, O. A., van Aalten, D. M. F., Eggleston, I. M. (2005) An efficient synthesis of argifin: A natural product chitinase inhibitor with chemotherapeutic potential, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **15**, 4717-4721, u. d. z. L..
- [90] Arai, N., Shiomi, K., Yamaguchi, Y., Masuma, R., Iwai, Y., Turberg, A., Kölbl, H., Ōmura, S. (2000) Argadin, a new chitinase inhibitor, produced by *Clonostachys* sp. FO-7314, *Chem. Pharm. Bull.* **48**, 1442-1446.
- [91] Quiñoa, E., Crews, P. (1987) Phenolic constituents of psammaphysilla, *Tetrahedron Lett.* **28**, 3229-3232.
- [92] Tabudravu, J. N., Eijsink, V. G. H., Gooday, G. W., Jaspars, M., Komander, D., Legg, M., Synstad, B., van Aalten, D. M. F. (2002) Psammaphin A, a chitinase inhibitor isolated from the fijian marine sponge *Aplysinella rhax*, *Bioorg. Med. Chem.* **10**, 1123-1128.
- [93] Rao, F. V., Andersen, O. A., Vora, K. A., DeMartino, J. A., van Aalten, D. M. F. (2005) Methylxanthine drugs are chitinase inhibitors: Investigation of inhibition and binding modes, *Chem. Biol.* **12**, 973-980.
- [94] Kato, T., Shizuri, Y., Izumida, H., Yokoyama, A., Endo, M. (1995) Styloguanidines, new chitinase inhibitors from the marine sponge *Stylotella aurantium*, *Tetrahedron Lett.* **36**, 2133-2136.
- [95] Braun, D., Pauli, N., Séquin, U., Zähler, H. (1995) New butenolides from the photoconductivity screening of *Streptomyces antibioticus* (Waksman and Woodruff) Waksman and Henrici 1948, *FEMS Microbiol. Lett.* **126**, 37-42.
- [96] Grossmann, G., Jolivet, B., Bornand, M., Séquin, U., Spindler, K. D. (2005) Synthesis and biological evaluation of some furanones as putative chitinase inhibitors, *Synthesis* **9**, 1543-1549, u. d. z. L..
- [97] Griffith, D. A., Danishefsky, S. J. (1991) Total synthesis of allosamidin: An application of the sulfonamidoglycosylation of glycals, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 5863-5864.
- [98] Kuranda, M. J., Robbins, P. W. (1991) Chitinase is required cell separation during growth of *Saccharomyces cerevisiae*, *J. Biol. Chem.* **266**, 19758-19767.
- [99] Sakuda, S., Nishimoto, Y., Ohi, M., Watanabe, M., Takayama, S., Isogai, A., Yamada, Y. (1990) Effects of demethylallosamidin, a potent yeast chitinase inhibitor, on the cell division of yeast, *Agric. Biol. Chem.* **54**, 1333-1335.
- [100] Shahabuddin, M., Toyoshima, T., Aikawa, M., Kaslow, D. C. (1993) Transmission-blocking activity of a chitinase inhibitor and activation of malarial parasite chitinase by mosquito protease, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **90**, 4266-4270.
- [101] van Scheltinga, A. C. T., Armand, S., Kalk, K. H., Isogai, A., Henrissat, B., Dijkstra, B. W. (1995) Stereochemistry of chitin hydrolysis by a plant chitinase lysozyme and x-ray structure of a complex with allosamidin: Evidence for substrate assisted catalysis, *Biochemistry* **34**, 15619-15623.
- [102] Papanikolaou, Y., Tavlas, G., Vorgias, C. E., Petratos, K. (2003) *De novo* purification scheme and crystallization conditions yield high-resolution structures of chitinase A and its complex with the inhibitor allosamidin, *Acta Cryst. Section D: Biol. Crystallogr.* **59**, 400-403.
- [103] Bortone, K., Monzingo, A. F., Ernst, S., Robertus, J. D. (2002) The structure of an allosamidin complex with the *Coccidioides immitis* chitinase defines a role for a second residue in substrate-assisted mechanism, *J. Mol. Biol.* **320**, 293-302.
- [104] Rao, F. V., Houston, D. R., Boot, R. G., Aerts, J. M. F. G., Sakuda, S., van Aalten, D. M. F. (2003) Crystal structures of allosamidin derivatives in complex with human macrophage chitinase, *J. Biol. Chem.* **278**, 20110-20116.
- [105] Lillelund, V. H., Jensen, H. H., Liang, X., Bols, M. (2002) Recent developments of transition-state analogue glycosidase inhibitors of non-natural product origin, *Chem. Rev.* **102**, 515-553

- [106] Overmann, L. E., Rogers B., Tellew, J. E., Trenkle, W. C. (1997) Stereocontrolled synthesis of the tetracyclic core of the bisguanidine alkaloids palau'amine and styloguandine, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 7159-7160.
- [107] Takadera, T., Nomoto, A., Izumida, H., Nishijima, M., Sano, H. (1996) The effect of chitinase inhibitors, *cyclo*(Arg-Pro) against cell separation of *Saccharomyces cerevisiae* and the morphological change of *Candida albicans*, *J. Antibiot.* **49**, 829-831.
- [108] Houston, D. R., Eggleston, I., Synstad, B., Eijsink, V. G. H., van Aalten, D. M. F. (2002) The cyclic dipeptide Cl-4 [*cyclo*-(L-Arg-D-Pro)] inhibits family 18 chitinase by structural mimicry of a reaction intermediate, *Biochem. J.* **368**, 23-27.
- [109] Ōmura, S., Arai, N., Yamaguchi, Y., Masuma, R., Iwai, Y., Namkoshi, M., Turberg, A., Kölbi, H., Shiomi, K. (2000) Argifin, a new chitinase inhibitor, produced by *Gliocladium* sp. FTD-0668, I. Taxonomy, fermentation, and biological activities, *J. Antibiot.* **53**, 603-608.
- [110] Houston, D. R., Shiomi, K., Arai, N., Ōmura, S., Peter, M. G., Turberg, A., Synstad, B., Eijsink, V. G. H., van Aalten, D. M. F. (2002) High-resolution structures of a chitinase complexed with natural product cyclopentapeptide inhibitors: Mimicry of carbohydrate substrate, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **99**, 9127-9132.
- [111] Dixon, M. J., Andersen, O. A., van Aalten, D. M. F., Eggleston, I. M. (2006) First synthesis of argadin: a nanomolar inhibitor of family 18 chitinases, *Eur. J. Org. Chem.*, in press.
- [112] Hoshio, O., Murakata, M., Yamada, K. (1992) A convenient synthesis of a bromotyrosine derived metabolite, psammaplin A, from *psammaplysilla* sp., *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2**, 1561-1562.
- [113] Nitoda, T., Usuki, H., Kanzaki, H. (2003) A potent insect chitinase inhibitor of fungal origin, *Z. Naturforsch.* **58c**, 891-894.
- [114] Bhatnagar, R. K., Arora, N., Sachidanand, S., Shahabuddin, M., Keister, D., Chauhan, V. S. (2003) Synthetic propeptide inhibits mosquito midgut chitinase and blocks sporogonic development of malaria parasite, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **304**, 783-787.
- [115] Rottmann, A., Synstad, B., Thiele, G., Schanzenbach, D., Eijsink, V. G. H., Peter, M. G. (2002) Approaches towards the design of new chitinase inhibitors, *Advan. Chitin Sci.* **4**, 553-557, u. d. z. L..
- [116] Kolstadt, G. V., Vasella, A., Peter, M. G., Netter, C., Houston, D. R., Westereng, B., Synstad, B., Eijsink, V. G. H., van Aalten, D. M. F. (2004) Interaction of a family 18 chitinase with the designed inhibitor HM508 and its degradation product, chitobiono- δ -lactone, *J. Biol. Chem.* **279**, 3612-3619.
- [117] Thiele, G., Rottmann, A., Germer, A., Kleinpeter, E., Spindler, K. D., Synstad, B., Eijsink, V. G. H., Peter, M. G. (2002) Synthesis and conformational analysis of pseudosugar analogues of chitotriose, *J. Carbohydr. Chem.* **21**, 471-489.
- [118] Ley, J. P., Schweikart, F., Peter, M. G. (1997) Chitinase inhibitors, in: *Chitin Handbook* (Muzzarelli, R. A. A., Peter, M. G.), S. 313-320. Atec Edizioni: Grottammare, Italy.
- [119] Huang, G. L., Zhang, D. W., Zhao, H. J., Zhang, H. C., Wang, P. G. (2006) Chemo-enzymatic synthesis of 1,4-oxazepanyl sugar as potent inhibitor of chitinase, *Bioorg. Med. Chem.* **14**, 2446-2449.
- [120] Yu, C. C., Kuhr, R. (1976) Synthesis and insecticidal activity of substituted 1-phenyl-3-benzoylureas and 1-phenyl-3-benzoyl-2-thoureas, *J. Agric. Food. Chem.* **24**, 134-136.
- [121] Kempter, G., Jumar, A. (1991) Harnstoffderivate, in: *Chemie organischer Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel*, 4. Auflage, S. 74-80. Deutscher Verlag der Wissenschaften: Berlin.
- [122] Jäkel, A., Roth, M. (1999) Auswirkungen von Insektiziden (Diflubenzuron, *Bacillus thuringiensis* var. *Kurstaki*) auf Nichtzielorganismen (edaphische Arthropodenfauna) in Kiefernforsten, *Verhandlungen der Gesellschaft für Ökologie* **29**, 237-246.
- [123] Mark, B. L., Voadlo, D. J., Knapp, S., Triggs-Raine, B. L., Withers, S. G., James, M. N. G. (2001) Crystallographic evidence for substrate-assisted catalysis in a bacterial β -hexosaminidase, *J. Biol. Chem.* **276**, 10330-10337.
- [124] Kolstad, G. V., Houston, D. R., Rao, F. V., Peter, M. G., Synstad, B., van Aalten, D. M. F., Eijsink, V. G. H. (2004) Structure of the D142N mutant of the family 18 chitinase ChiB from *Serratia marcescens* and its complex with allosamidin, *BBA* **1696**, 103-111.
- [125] Hummel, G., Hindsgaul, O. (1999) Solid-Phase synthesis of thio-oligosaccharides, *Angew. Chem. Int. Ed.* **38**, 1782-1784.

- [126] Nicolaou, K. C., Watanabe, N., Li, J., Pastor, J., Winssinger, N. (1998) Solid-phase synthesis of oligosaccharides: Construction of a dodecasaccharide, *Angew. Chem. Int. Ed.* **37**, 1559-1561.
- [127] Oscarson, S. (2000) Thioglycosides, in: *Carbohydrates in Chemistry and Biology*, Vol.1 (Ernst, B., Hart, G. W., Sinaÿ, P.), S. 93-116. Wiley-VCH: Weinheim.
- [128] Garegg, P. J. (1997) Thioglycosides as glycosyl donors in oligosaccharide synthesis, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **52**, 179-205.
- [129] Jones, C. S., Shah, R. H., Kosman, D. J., Bahl, O. P. (1974) Glycosidases. Ligands for affinity chromatography. III. Synthesis of *p*-nitrophenyl 2-acetamido-2-deoxy-2-thio- β -D-glucopyranoside and -galactopyranosides, *Carbohydr. Res.* **36**, 241-245.
- [130] Piyachomkwan, K., Penner, M. H. (1998) Aryl thioglycoside-based affinity purification of *exo*-acting cellulase, *Anal. Biochem.* **255**, 223-235.
- [131] Tsai, C. S., Reyes-Zamora, C., Otson, R. (1971) Effect of glycosidic isologs in lysozyme catalysis, *Biochim. Biophys. Acta* **250**, 172-181.
- [132] Paul, B., Korytnyk, W. (1984) *S*-, *N*-, and *O*-Glycosyl derivatives of 2-acetamido-2-deoxy-D-glucose with hydrophobic aglycons as potential chemotherapeutic agents and *N*-acetyl- β -D-glucosaminidase inhibitor, *Carbohydr. Res.* **126**, 27-43.
- [133] Barr, B. K., Holewinski, R. J. (2002) 4-Methyl-7-thioubelliferyl- β -D-cellobioside: A fluorescent, nonhydrolyzable substrate analogue for cellulases, *Biochemistry* **41**, 4447-4452.
- [134] Shimadate, T., Chiba, S., Inouye, K., Iino, T., Hosoyama, Y. (1982) The fusion synthesis of aryl 1-thioglycosides, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **55**, 3552-3554.
- [135] Dasgupta, F., Garegg, P. J. (1989) Synthesis of ethyl and phenyl 1-thio-D-glycopyranosides from the corresponding per-*O*-acetylated glycopyranoses having a 1,2-*trans*-configuration using anhydrous ferric chloride as a promoter, *Acta Chem. Scand.* **43**, 471-475.
- [136] Benakli, K., Zha, C., Kerns, R. J. (2001) Oxazolidinone protected 2-amino-2-deoxy-D-glucose derivatives as versatile intermediates in stereoselective oligosaccharides synthesis and the formation of α -linked glycosides, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 9461-9462.
- [137] Iino, N., Yoshida, K. (1976) An improved method for the synthesis of *p*-aminophenyl 1-thio- β -D-glycosides, *Carbohydr. Res.* **51**, 223-228.
- [138] Horton, D., Wolfrom, M. L. (1962) Thiosugars. 1. Synthesis of derivatives of 2-amino-2-deoxy-1-thio-D-glucose, *J. Org. Chem.* **27**, 1794-1800.
- [139] Wang, L. X., Lee, Y. C. (1996) Stereoselective synthesis of *N*-acetyl thiochitooligosaccharides. Different behaviours of methyl *N*-acetyl- α - and - β -thiochitobiosides during acetolysis, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1**, 581-591.
- [140] Greene, T. W., Wuts, P. G. M. (1999) *p*-Methoxyphenyl ether, in: *Protective groups in organic synthesis*, 3. Auflage, S. 75. Wiley-VCH: Weinheim.
- [141] Zhang, Z., Magnusson, G. (1996) Conversion of *p*-methoxyphenyl glycosides into the corresponding glycosyl chlorides and bromides, and into thiophenyl glycosides, *Carbohydr. Res.* **295**, 41-55.
- [142] Green, L. G., Ley, S. V. (2000) Protecting groups: Effects on reactivity, glycosylation stereoselectivity, and coupling efficiency, in: *Carbohydrates in Chemistry and Biology*, Vol.1 (Ernst, B., Hart, G. W., Sinaÿ, P.), S. 427-448. Wiley-VCH: Weinheim.
- [143] Ohlsson, J., Jass, J., Uhlin, B. E., Kihlberg, J., Nilsson, U. J. (2002) Discovery of potent inhibitors of papG adhesins from uropathogenic *Escherichia coli* through synthesis and evaluation of galabiose derivatives, *ChemBioChem.* **3**, 772-779.
- [144] Oberthür, M., Peters, S., Das, S. K., Lichtenthaler, F. W. (2002) Synthesis of linear β -(1 \rightarrow 4)-galacto-hexa- and heptasaccharides and studies directed towards cyclogalactans, *Carbohydr. Res.* **337**, 2171-2180.
- [145] Lichtenthaler, F. W., Oberthür, M., Peters, S. (2001) Directed and efficient synthesis of β (1 \rightarrow 4)-linked galacto-oligosaccharides, *Eur. J. Org. Chem.* **20**, 3849-3869.
- [146] Ohlsson, J., Magnusson, G. (2000) Galabiosyl donors; efficient synthesis from 1,2,3,4,6-penta-*O*-acetyl- β -D-galactopyranose, *Carbohydr. Res.* **329**, 49-55.
- [147] Nitz, M., Bundle, D. R. (2000) Efficient synthesis of 3,6-dideoxy- β -D-*arabino*-hexopyranosyl-terminated laciNac glycan chains of the *Trichinella spiralis* parasite, *J. Org. Chem.* **65**, 3064-3073.

- [148] Bazin, H. G., Polat, Y. D., Linhardt, R. J. (1999) Synthesis of a versatile neuraminic acid "C"-disaccharide precursor for the synthesis of C-glycoside analogues of gangliosides, *J. Org. Chem.* **64**, 7254-7259.
- [149] Zhang, Z., Magnusson, G. (1996) Synthesis of double-chain bis-sulfone neoglycolipids of the 2-, 3-, and 6-deoxyglucotrioses, *J. Org. Chem.* **61**, 2383-2393.
- [150] Herr, R. R., Slomp, G. (1967) Lincomycin. II. Characterisation and gross structure, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 2444-2447.
- [151] Witzak, Z. J. (1999) Thio sugars: Biological relevance as potential new therapeutics, *Curr. Med. Chem.* **6**, 165-178, u. d. z. L..
- [152] Bozó, É., Boros, S., Kuszmann, J. (1998) Synthesis of 4-cyanophenyl and 4-nitrophenyl 1,5-dithio-L- and -D-arabinopyranosides possessing antithrombotic activity, *Carbohydr. Res.* **311**, 191-202, u. d. z. L..
- [153] Fairweather, J. K., Driguez, H. (2000) Synthesis of oligosaccharide mimics: S-Analogs, in: *Carbohydrates in Chemistry and Biology*, Vol.1 (Ernst, B., Hart, G. W., Sinaÿ, P.), S. 531-564. Wiley-VCH: Weinheim.
- [154] Driguez, H. (1997) Thiooligosaccharides in glycobiology, *Top. Curr. Chem.* **187**, 85-116.
- [155] Driguez, H. (2001) Thiooligosaccharides as tools for structural biology, *ChemBioChem.* **2**, 311-318.
- [156] Wang, L. X., Keyhani, N. O., Roseman, S., Lee, Y. C. (1997) 4-Methylumbelliferyl glycosides of N-acetyl 4 thiochito-oligosaccharides as fluorogenic substrates for chitodextrinase from *Vibrio furnissii*, *Glycobiology* **7**, 855-860.
- [157] Keyhani, N., Wang, L. X., Lee, Y. C., Rosemann, S. (2000) The chitin disaccharide, N,N'-diacetylchitobiose, is catabolized by *Escherichia coli* and is transported/phosphorylated by the phosphoenolpyruvate: glucose phosphotransferase system, *J. Biol. Chem.* **275**, 33084-33090.
- [158] Keyhani, N. O., Roseman, S. (1996) The chitin catabolic cascade in the marine bacterium *Vibrio furnissii*, molecular cloning, isolation, and characterization of a periplasmic chitodextrinase, *J. Biol. Chem.* **271**, 33414-33424.
- [159] Southwick, A. M., Wang, L. X., Long, S. R., Lee, Y. C. (2002) Activity of *Sinorhizobium meliloti* NodAB and NodH enzymes on thiochito-oligosaccharides, *J. Bacteriol.* **184**, 4039-4043.
- [160] Auzanneau, F. I., Bennis, K., Fanton, E., Promé, D., Defaye, J., Gelas, J. (1998) Synthesis of S-linked thiooligosaccharide analogues of Nod factors. Part 1. selectively N-protected 4-thiochitobiose precursors, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1**, 3629-3635.
- [161] Morais, L. L., Bennis, K., Ripoché, I., Liao, L., Auzanneau, F. I., Gelas, J. (2003) Synthesis of S-linked thiooligosaccharide analogues of Nod factors: synthesis of new protected thiodisaccharide and thiotrisaccharide intermediates, *Carbohydr. Res.* **338**, 1369-1379.
- [162] Auzanneau, F. I., Mialon, M., Promé, D., Promé, J. C., Gelas, J. (1998) Synthesis of S-linked thiooligosaccharide analogues of nodulation factors. 2.¹ synthesis of an intermediate thiotrisaccharide, *J. Org. Chem.* **63**, 6460-6465.
- [163] Muñoz, J. L., García-Herrero, A., Asensio, J. L., Auzanneau, F. I., Cañada, F. J., Jiménez-Barbero, J. (2001) Conformational selection of non-hydrozable glycomimetics: the conformation of N,N'-diacetylthiochitobiose bound to wheat germ agglutinin, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1**, 867-872.
- [164] Wang, L. X., Lee, Y. C. (1995) The first synthesis of N,N'-diacetyl-thiochitobiose and related compounds, *Carbohydr. Lett.* **1**, 185-190.
- [165] Schaumann, E. (1991) Synthesis of Thioamides and Thiolactams, in: *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 6 (Trost, B. M., Fleming, I., Hrsg.), S. 419-434. Pergamon: Oxford.
- [166] Jagodzinski, T. S. (2003) Thioamides as useful synthons in the synthesis of heterocycles, *Chem. Rev.* **103**, 197-227.
- [167] Brillon, D. (1992) Recent developments in the area of thionation methods and related synthetic applications, *Sulfur Reports* **12**, 297-338, u. d. z. L..
- [168] Falbe, J., Regitz, M. (1990) *Römpp Chemie Lexikon*, 9. Auflage, Band 3, S. 1786-1788. Thieme: Stuttgart.
- [169] Hurd, R. N., DeLamater, G. (1961) The preparation and chemical properties of thioamides, *Chem. Rev.* **61**, 45-86, u. d. z. L..

- [170] Hartke, K., Gerber, H. D. (1996) Tetrathosphorus decasulfide, revival of an old thionating agent, *J. Prakt. Chem.* **338**, 763-765.
- [171] Scheeren, J. W., Ooms, P. H. J., Nivard, R. J. F. (1973) General procedure for the conversion of a carbonyl group into a thione group with tetrathosphorus decasulfide, *Synthesis* **3**, 149-151.
- [172] Brillon, D. (1990) *In situ* reagents for thionation of amides, peptides and lactams, *Synth. Commun.* **20**, 3085-3095.
- [173] Goel, O. P., Krolls, U. (1987) Reaction of phosphorus pentasulfide with organolithiums. An *in situ* reagent for the preparation of thiolactams, *Synthesis*, 162-164.
- [174] Curphey, T. J. (2002) Thionation with the reagent combination of phosphorus pentasulfide and hexamethyldisiloxane, *J. Org. Chem.* **67**, 6461-6473.
- [175] Polshettiwar, V., Kaushik, M. P. (2006) Alumina encapsulated phosphorus pentasulfide (P₄S₁₀/Al₂O₃) mediated efficient thionation of long chain amides, *Tetrahedron Lett.* **47**, 2315-2317.
- [176] Ogata, M., Matsumoto, H. (1978) The reaction of amides with diethylthiocarbonyl chloride: A new procedure for the preparation of nitriles and thioamides, *Heterocycles* **11**, 139-147.
- [177] Hirabayashi, T., Inoue K., Yokota, K. (1975) Synthesis and properties of ethylaluminium sulfide, the initial product in the reaction of triethylaluminium with hydrogen sulfide, *J. Organomet. Chem.* **92**, 139-145.
- [178] Steliou, K., Mirani, M. (1982) Tin-assisted sulfuration: A highly potent new method for the conversion of carbonyl units into their corresponding thiocarbonyl analogues, *J. Amer. Chem. Soc.* **104**, 3104-3106.
- [179] Cava, M. P., Levinson, M. I. (1985) Thionation reactions of Lawesson's reagent, *Tetrahedron* **41**, 5061-5087.
- [180] Varma, R. S., Kumar, D. (1999) Microwave-accelerated solvent-free synthesis of thioketones, thiolactones, thioamides, thioesters and thioflavonoids, *Org. Lett.* **1**, 697-700.
- [181] Jesberger, M., Davis, T. P., Barner, L. (2003) Applications of Lawesson's reagent in organic and organometallic syntheses, *Synthesis* **13**, 1929-1958, u. d. z. L..
- [182] Kaleta, Z., Makowski, B. T., Soós, T., Dembinski, R. (2006) Thionation using fluorous Lawesson's reagent, *Org. Lett.* **8**, 1625-1628.
- [183] Ilankumaran, P., Ramesha, A. R., Chandrasekaran, S. (1995) A facile conversion of amides and lactams to thioamides and thiolactams using tetrathiomolybdate, *Tetrahedron Lett.* **36**, 8311-8314.
- [184] Smith, D. C., Lee, S. W., Fuchs, P. L. (1994) Conversion of amides and lactams to thioamides and thiolactams using hexamethyldisilathiane, *J. Org. Chem.* **59**, 348-354.
- [185] Bodine, J. J., Kaloustian, M. (1982) An efficient conversion of *N*-alkyllactams to *N*-alkylthiolactams, *Synth. Commun.* **12**, 787-793.
- [186] Charette, A. B., Grenon, M. (2003) Mild method for the conversion of amides to thioamides, *J. Org. Chem.* **68**, 5792-5794.
- [187] Herczegh, P., Bognár, R. (1978) Synthesis of 2-amino-3-thio-2-deoxy-D-mannopyranose pentaacetate, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **98**, 321-326.
- [188] Isecke, R., Brossmer, R. (1993) Synthesis of *N*-thioacylated amino sugar, *Tetrahedron* **49**, 10009-10016.
- [189] Bedi, G. S., Shah, R. H., Bahl, O. P. (1978) A convenient synthesis of *p*-nitrophenyl 2-deoxy-2-(thioacetamido)-β-D-glucopyranoside, -galactopyranoside, and their 1-thio analogs as inhibitors of 2-acetamido-2-deoxy-β-D-glucosidase, *Carbohydr. Res.* **62**, 253-259.
- [190] Shipova, E. V., Korchagina, E. Y., Zemlyanukhina, T. V., Galamina, O. E., Bovin, N. V. (1993) Synthesis of thioacetamido analogs of the blood group trisaccharide A and its fragments, *Bioorg. Khim.* **19**, 1095-1101.
- [191] Knapp, S., Vocadlo, D., Gao, Z., Kirk, B., Lou, J., Withers, S. G. (1996) NAG-thiazoline, an *N*-acetyl-β-hexosaminidase inhibitor that implicates acetamido participation, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 6804-6805.
- [192] Shipova, E. V., Bovin, N. V. (2001) Modified blood group a trisaccharide probe: Synthesis and interaction with antibodies, *Carbohydr. Lett.* **4**, 85-90.
- [193] Honda, Y., Kitaoka, M., Hayashi, K. (2004) Kinetic evidence related to substrated-assisted catalysis of family 18 chitinases, *FEBS Letters* **567**, 307-310.
- [194] Honda, Y., Kitaoka, M., Hayashi, K. (2004) Reaction mechanism of chitobiose phosphorylase from *vibrio proteolyticus*: identification of family 36 glycosyltransferase in *vibrio*, *Biochem. J.* **377**, 225-232.

- [195] Roy, R. S., Gehring, A. M., Milne, J. C., Belshaw, P. J., Walsh, C. T. (1999) Thiazole and oxazole peptides: biosynthesis and molecular machinery, *Nat. Prod. Rep.* **16**, 249-263, u. d. z. L..
- [196] Knapp, S., Myers, D. S. (2002) Synthesis of α -GalNAc thioconjugates from an α -GalNAc mercaptane, *J. Org. Chem.* **67**, 2995-2999.
- [197] Rottmann, A., Synstad, B., Eijnsink, V., Peter M. G. (1999) Synthesis of *N*-acetylglucosaminyl and diacetylchitobiosyl amides of heterocyclic carboxylic acids as potential chitinase inhibitors, *Eur. J. Org. Chem.* **9**, 2293-2297.
- [198] Westphal, O., Holzmann, H. (1942) α - und β -Glucosamin und Pentaacetyl-glucosamin, *Ber.* **75B**, 1277-1282.
- [199] Peikow, D. (2001) Neue Strategien zur Synthese von Chito-Oligosacchariden, *Diplomarbeit*, Universität Potsdam.
- [200] Horton, D. (1979) 2-Acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-deoxy- α -D-glucopyranosyl chloride, *Org. Synthesis* **46**, 1-5.
- [201] Horton, D. (1972) 2-Acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-deoxy- α -D-glucopyranosyl chloride, *Methods in Carbohydr. Chem.* **VI**, 282-285.
- [202] Ley, J., Peter, M. G. (1994) Synthesis of *N*-(2-acetamido-2-deoxy- β -D-glucopyranosyl) and *N*-(*N,N'*-diacetylchitobiosyl) amides of L-histidine, *Synthesis*, 28-30.
- [203] Petersen, S. (1995) Synthese und enzymatische Untersuchungen einiger *O*- und *S*-Glycoside von GlcNAc-Oligomeren, *Dissertation*, Universität Bonn.
- [204] Kleinpeter, E. (1992) Anwendung der vicinalen H,H-Spin-Spin-Kopplungskonstante zur Aufklärung chemischer Strukturprobleme, in: *NMR-Spektroskopie-Struktur, Dynamik und Chemie des Moleküls*, S. 55-77. Johann Ambrosius Barth: Leipzig · Berlin · Heidelberg.
- [205] Friebolin, H. (1999) Vicinale H,H-Kopplungen ($^3J(H,H)$), in: *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, 3. Auflage, S. 89-96. Wiley-VCH: Weinheim.
- [206] Anonym (2003) Glycosides and disaccharides, in: *Carbohydrate Chemistry* (Ferrier, R. J., Blattner, R., Field, R. A., Furneaux, R. H., Gardiner, J. M., Hoberg, J. O., Kartha, K. P. R., Tilbrook, D. M. G., Tyler, P. C., Wightman, R. H.), S. 14-61.
- [207] Green, L. G., Ley, S. V. (2000) Protecting groups: Effects on reactivity, glycosylation stereoselectivity, and coupling efficiency, in: *Carbohydrates in Chemistry and Biology*, Vol.1 (Ernst, B., Hart, G. W., Sinaÿ, P.), S. 93-116. Wiley-VCH: Weinheim.
- [208] Greene, T. W., Wuts, P. G. M. (1999) *Protective groups in organic synthesis*, 3. Auflage. Wiley-VCH: Weinheim.
- [209] Lindhorst, T. K. (2003) Protecting groups for carbohydrates, in: *Essential of carbohydrate chemistry and biochemistry*, 2. Auflage, S. 39-78. Wiley-VCH: Weinheim.
- [210] Kiso, M., Anderson, L. (1979) The ferric chloride-catalyzed glycosylation of alcohols by 2-acylamino-2-deoxy- β -D-glucopyranose 1-acetates *Carbohydr. Res.* **72**, C12-C14.
- [211] Zemplén, G. (1927) Abbau der reduzierenden Biosen, VII.: Konstitutions-Ermittlung der Maltose, *Ber.* **60**, 1555-1564.
- [212] Herzig, J. (1986) Studies in sugar chemistry. 2. A simple method for *O*-deacylation of polyacylated sugars, *J. Org. Chem.* **51**, 727-730.
- [213] Greene, T. W., Wuts, P. G. M. (1999) Acetate esters, in: *Protective groups in organic synthesis*, 3. Auflage, S. 150-160. Wiley-VCH: Weinheim.
- [214] Roy, R., Tropper, F. (1990) Stereospecific synthesis of aryl- β -D-*N*-acetylglucopyranosides by phase transfer catalysis, *Synth. Commun.* **20**, 2097-2102.
- [215] Kur'vano, V. O., Chupakhina, T. A., Zemlyakov, A. E., Kotlyar, S. A., Kamalov, G. L., Chirva, V. Ya. (2001) Synthesis of *N*-acetylglucosamine aryl β -glycosides catalysed by crown compounds, *Russ. J. Bioorg. Chem.* **27**, 385-389.
- [216] Peikow, D., Geßner, A., Matern, C.-M., Peter, M. G., Kelling, A., Schilde, U. (2006) Synthesis and crystal structure of *p*-Methoxyphenyl 2-acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-deoxy- β -D-glucopyranoside, *Anal. Sci. X-ray Struc. Anal. Online* **22**, x113-x114.

- [217] Kunz, H., Schultz, M. (2000) Glycopeptide synthesis in solution and on the solid phase, in: *Carbohydrates in Chemistry and Biology*, Vol.1 (Ernst, B., Hart, G. W., Sinaý, P.), S. 267-304. Wiley-VCH: Weinheim.
- [218] Knauer, S., Kranke, B., Krause, L., Kunz, H. (2004) Amino sugars and glycosylamines as tool in stereoselective synthesis, *Curr. Org. Chem.* **8**, 1739-1761.
- [219] Bianchi, A., Bernardi, A. (2006) Traceless Staudinger ligation of glycosyl azides with triaryl phosphines: Stereoselective synthesis of glycosyl amides, *J. Org. Chem.* **71**, 4565-4577, u. d. z. L..
- [220] Pleuß, N., Kunz, H. (2003) *N*-Glycosylamide - Abspaltung der anomeren Schutzgruppe und Einsatz als Glycosyldonoren in der Glycosidsynthese, *Angew. Chem.* **115**, 3282-3284.
- [221] Unverzagt, C., Kunz, H. (1992) Stereoselective synthesis of glycosides and anomeric azides of glucosamine, *J. prakt. Chem.* **334**, 570-578.
- [222] Bolton C., Jeanloz R. (1963) The synthesis of a glucosamine-asparagine compound. benzyl *N*²-carbobenzyloxy-*N*-(2-acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-L-asparaginate, *J. Org. Chem.* **28**, 3228-3230.
- [223] Huang, D. H., Risley, J. M. (2000) Synthesis of *N*⁴-(2-acetamido-2-deoxy-β-D-glucopyranosyl)-L-asparagine analogues: Succinamide, L-2-hydroxysuccinamide, and L-2-hydroxysuccinamic acid hydrazide analogues, *Carbohydr. Res.* **329**, 487-493.
- [224] Belleau, B., Malek, G. (1968) A new convenient reagent for peptide syntheses, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 1651-1652.
- [225] Friebolin, H. (1999) Chemische Veränderung der Substanzen in: *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, 3. Auflage, S. 146. Wiley-VCH: Weinheim.
- [226] Endo, T., Oda, K., Mukaiyama, T. (1974) Facile conversion of thioesters into thiols using cysteamine, *Chem. Lett.*, 443-444.
- [227] Kalinowski, H. O., Berger, S., Braun, S. (1984) Aliphatische Sauerstoff- und Schwefelverbindungen, in: *¹³C-NMR-Spektroskopie*, S. 155. Thieme Verlag: Stuttgart.
- [228] Kanie, Osamu (2005) Mitsubishi Chemical Corporation, Japan, Preparation of oligosaccharides via glycosidation on solid phase, WO 2005000861 [Chem. Abstr. 142:114359].
- [229] Domon, B., Costello, C. E. (1988) A systematic nomenclature for carbohydrate fragmentation in FAB-MS/MS spectra of glycoconjugates, *Glycoconj. J.* **5**, 297-409.
- [230] Pretsch, E., Bühlmann, P., Affolter, C., Badertscher, M. (2001) Amide und Lactame, in: *Spektroskopische Daten zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen*, S. 295-298. Springer: Berlin, Heidelberg, New York.
- [231] Baptistella, L., Santos, J., Ballabio, K., Marsaioli, A. (1989) 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene as a mild deprotective agent for acetyl groups, *Synthesis*, 436-438.
- [232] Lindhorst, T. K. (2003) Acyl protecting groups, in: *Essential of carbohydrate chemistry and biochemistry*, 2. Auflage, S. 46-53. Wiley-VCH: Weinheim.
- [233] Liu, H., Yan, X., Li, W., Huang, C. (2002) A mild and selective method for cleavage of *O*-acetyl groups with dibutyltin oxide, *Carbohydr. Res.* **337**, 1763-1767.
- [234] Byramova, N. E., Ovchinnikov, M. V., Backinowsky, L. V., Kochetkov, N. K. (1983) Selective removal of *O*-acetyl groups in the presence of *O*-benzoyl groups by acid-catalysed methanolysis, *Carbohydr. Res.* **124**, C8-C11.
- [235] Carey, F. A., Sundberg, R. J. (2004) Lösungsmiteleinflüsse, in: *Organische Chemie*, 2. Auflage, S. 224-230. Wiley-VCH: Weinheim.
- [236] Carey, F. A., Sundberg, R. J. (2004) Die allgemeinen Lösungsmiteleffekte, in: *Organische Chemie*, 2. Auflage, S. 876-878. Wiley-VCH: Weinheim.
- [237] Pedersen, C. J. (1967) Cyclic Polyethers and their complexes with metal salts, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 7017-7036.
- [238] Pedersen, C. J. (1988) Entdeckung der Kronenether, *Angew. Chem.* **100**, 1053-1059.
- [239] Peikow, D., Matern, C.-M., Peter, M. G., Schilde, U. (2005) Crystal structure of (1,4,7,10,13-pentaoxacyclopentadecane-*O*,*O'*,*O''*,*O'''*,*O''''*)(trifluoromethanesulfonato-*O*,*O'*)sodium, Na(C₁₀H₂₀O₅)(CF₃SO₃), *Z. Kristallogr. NCS* **220**, 431-432.

- [240] Kalinowski, H. O., Berger, S., Braun, S. (1984) Carbonyl-Verbindungen in: *¹³C-NMR-Spektroskopie*, S. 170-172. Thieme: Stuttgart.
- [241] Pretsch, E., Bühlmann, P., Affolter, C., Badertscher, M. (2001) Thiocarbonylderivate, in: *Spektroskopische Daten zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen*, Seite 283-285. Springer: Heidelberg.
- [242] Srivastava, V. K. (1982) A facile synthesis of 2-Methyl-(3,4,6-tri-*O*-acetyl-1,2-dideoxy- α -D-glucopyrano)-[2,1-*d*]-2-oxazoline, *Carbohydr. Res.* **103**, 286-292.
- [243] Pretsch, E., Bühlmann, P., Affolter, C., Badertscher, M. (2001) Imine und Oxime, in: *Spektroskopische Daten zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen*, S. 272-274. Springer: Heidelberg.
- [244] <http://www.mestrec.com>
- [245] Nishimura, S.-I., Kuzuhara, H., Takiguchi, Y., Shimahara, K. (1989) Peracetylated chitobiose: preparation by specific degradations of chitin, and chemical manipulations, *Carbohydr. Res.* **194**, 223-231.
- [246] Lee, J., Coward, J. K. (1992) Enzyme-catalyzed glycosylation of peptides using a synthetic lipid disaccharide substrate, *J. Org. Chem.* **57**, 4126-4135.
- [247] Lee, R. T., Lee, Y. C. (1974) Synthesis of 3-(2-aminoethylthio)propyl glycosides, *Carbohydr. Res.* **37**, 193-201.
- [248] Farrugia, L. J. (1997) ORTEP-3 for windows - a version of ORTEP-III with a graphical user interface, *J. Appl. Cryst.* **30**, 565.
- [249] Still, W. C., Kahn, M., Mitra, A. (1978) Rapid chromatographic technique for preparative separations with moderate resolutions, *J. Org. Chem.* **43**, 2923-2925.
- [250] Perrin, D. D., Armarego, W. L. F. (1988) Purification of Laboratory Chemicals, 3. Auflage. Pergamon: London.
- [251] Autorenkollektiv (1996) Eigenschaften, Reinigung und Darstellung wichtiger Reagenzien, Lösungsmittel und Hilfsstoffe (Reagenzienanhang), im: *Organikum*, 20. Auflage, S. 685-708. Johann Ambrosius Bath Verlag: Leipzig · Heidelberg.

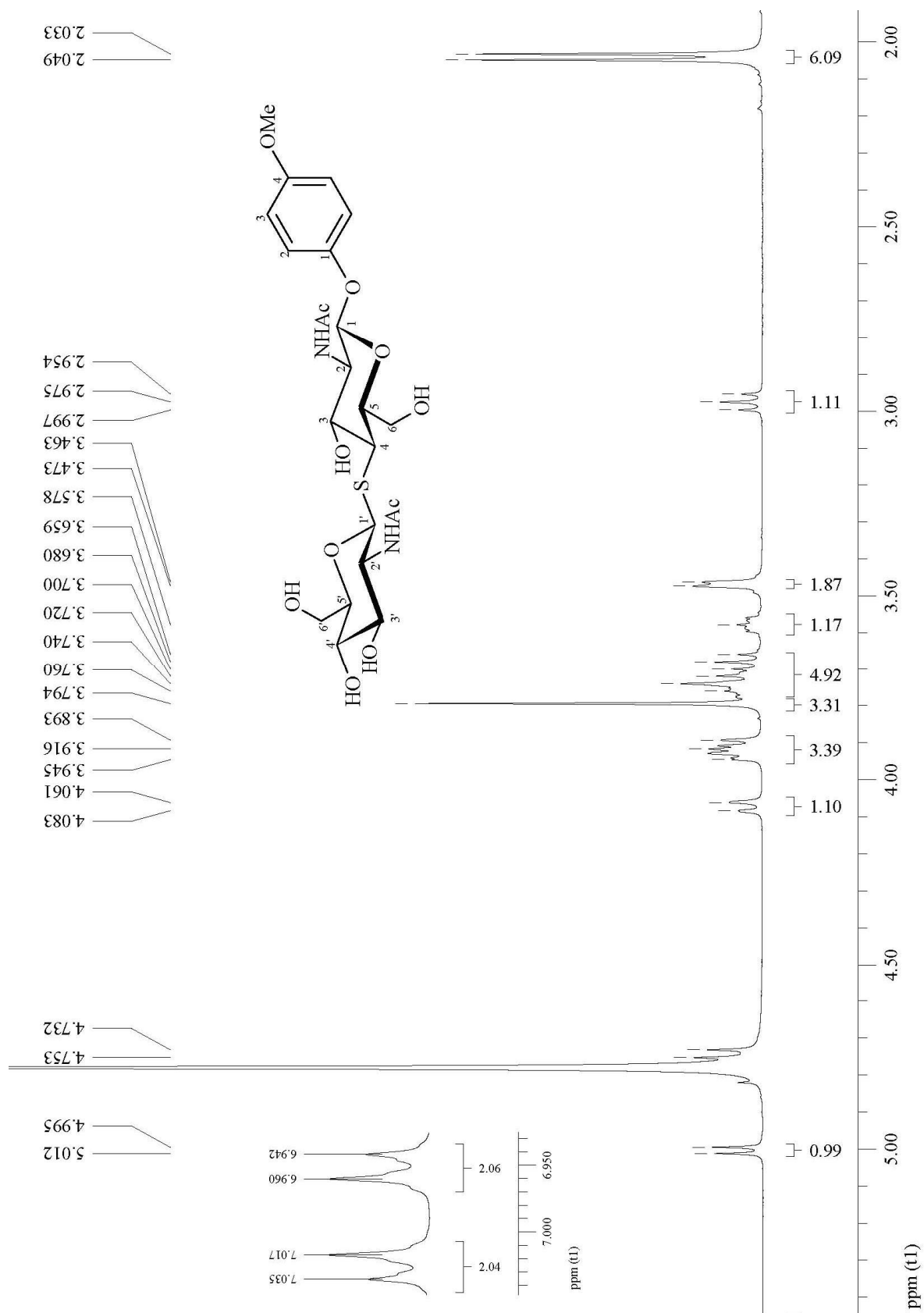
8 Anhang

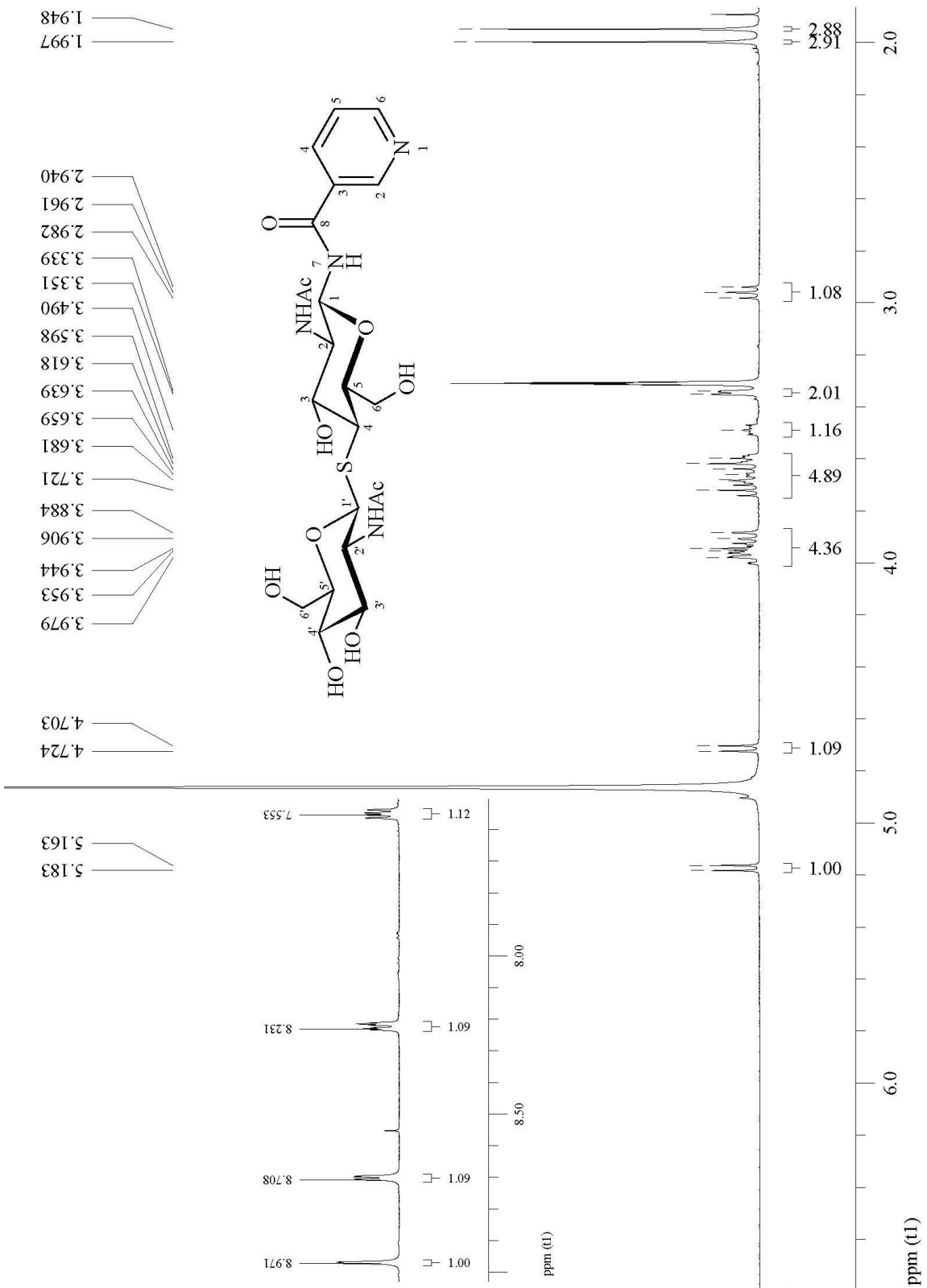
8.1 Abkürzungsverzeichnis

15-Krone-5	1,4,7,10,13-Pentaoxacylopentadecan
Δ	Erhitzen unter Rückfluss
δ	chem. Verschiebung (NMR)
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl (IR)
$[\alpha]_D$	spezifischer Drehwert bei 589 nm
2-PrOH	Isopropanol
Ac	Acetyl
Ac ₂ O	Acetanhydrid
<i>Af</i>	<i>Aspergillus fumigatus</i>
Äq.	Äquivalent
APT	Attached Proton Test (NMR)
Ar	Aromat (NMR), Argon
Asp	Asparaginsäure
ber.	berechnet
br	verbreitert
Bz	Benzoyl
<i>c</i>	Konzentration
ChBD	„chitin-binding“ Domäne
Chi	Chitinase
<i>Ci</i>	<i>Coccidioides immitis</i>
COSY	Correlated Spectroscopy
d	Dublett (NMR)
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DC	Dünnschichtchromatographie
dd	Dublett eines Dubletts (NMR)
ddd	Dublett eines Doppeldubletts (NMR)
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMPU	1,3-Dimethyltetrahydro-2(1H)-pyrimidinon, Dimethylpropylenharnstoff
dt	Dublett eines Tripletts (NMR)
DTE	Dithioerythriol
EEDQ	Ethyl-2-ethoxy-1,2-dihydrochinolin-1-carboxylat
Et	Ethyl
<i>et al.</i>	<i>et alii</i> , und andere
FC	Flash chromatography
Fuc	Fucose
Gal	Galactose
GalNAc	<i>N</i> -Acetyl- β -D-galactosamin
gef.	gefunden
ges.	gesättigt
GlcN	β -D-Glucosamin
GlcNAc	<i>N</i> -Acetyl- β -D-glucosamin
Glu	Glutaminsäure
h	Stunde
<i>hAMCase</i>	„human acidic mammalian chitinase“
<i>hCHT</i>	„human chitotriosidase“
HMBC	Heteronuclear Multiple-Bond Correlation
HMPA	Hexamethylphosphortriamid
HMQC	Heteronuclear Multiple-Quantum Correlation

HR-ESI-MS	High Resolution Elektrospray-Ionisation Mass Spectrometry
HV	Hochvakuum
Hz	Hertz
IC ₅₀	Inhibitionskonzentration (50%ige Inhibition)
IR	Infrarot-Spektrum
<i>J</i>	Kopplungskonstante (NMR)
kDa	Kilo-Dalton, 1 Da = 1.66018 · 10 ⁻²⁴ g
Lit.	Literatur
LM	Lösungsmittel
LR	Lawesson's Reagenz
m	Multipllett (NMR), mittelintensive IR-Bande
M	Molpeak (Massenspektrometrie), Molarität
Me	Methyl
MHz	Megahertz (NMR)
min	Minute
MS	Molsieb
MU	7-Hydroxy-4-methylcumarin
N	Normal
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NOE	Nuclear Overhauser Effekt
NOESY	Nuclear Overhauser Effekt Spectroscopy
<i>N</i> -Phth	<i>N</i> -Phthalimido
<i>p</i>	Pyranose
Ph	Phenyl
ppm	<i>parts per million</i>
Py	Pyridin
q	quartet (NMR)
R, R ¹ , etc.	Rest
<i>R_f</i>	Retentionsfaktor
ROESY	Rotating frame Overhauser Effekt Spectroscopy
RT	Raumtemperatur (25°C)
s	Singulett (NMR), intensive IR-Bande
Schmp.	Schmelzpunkt
sept	Septett (NMR)
SG	Schutzgruppe
<i>Sm</i>	<i>Serratia marcescens</i>
ss	sehr intensive IR-Bande
t	Triplett (NMR), Tonne
TBAB	Tetrabutylammoniumbromid
Tf	Trifluormethansulfonyl (Triflat)
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetrametylsilan (NMR)
TMSOTf	Trimethylsilyltriflat
tr.	trocken
Troc	2,2,2-Trichlorethoxycarbonyl
Trp	Tryptophan
Tyr	Tyrosin
u. d. z. L.	<u>und</u> <u>darin</u> <u>zitierte</u> <u>L</u> iteratur
w	schwache IR-Bande
Zers.	Zersetzung

8.2 NMR-Spektren

Abb. 8-1: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (500 MHz, D_2O) von II/20b

Abb. 8-2: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (500 MHz, MeOH-d_4) von **II/20c**

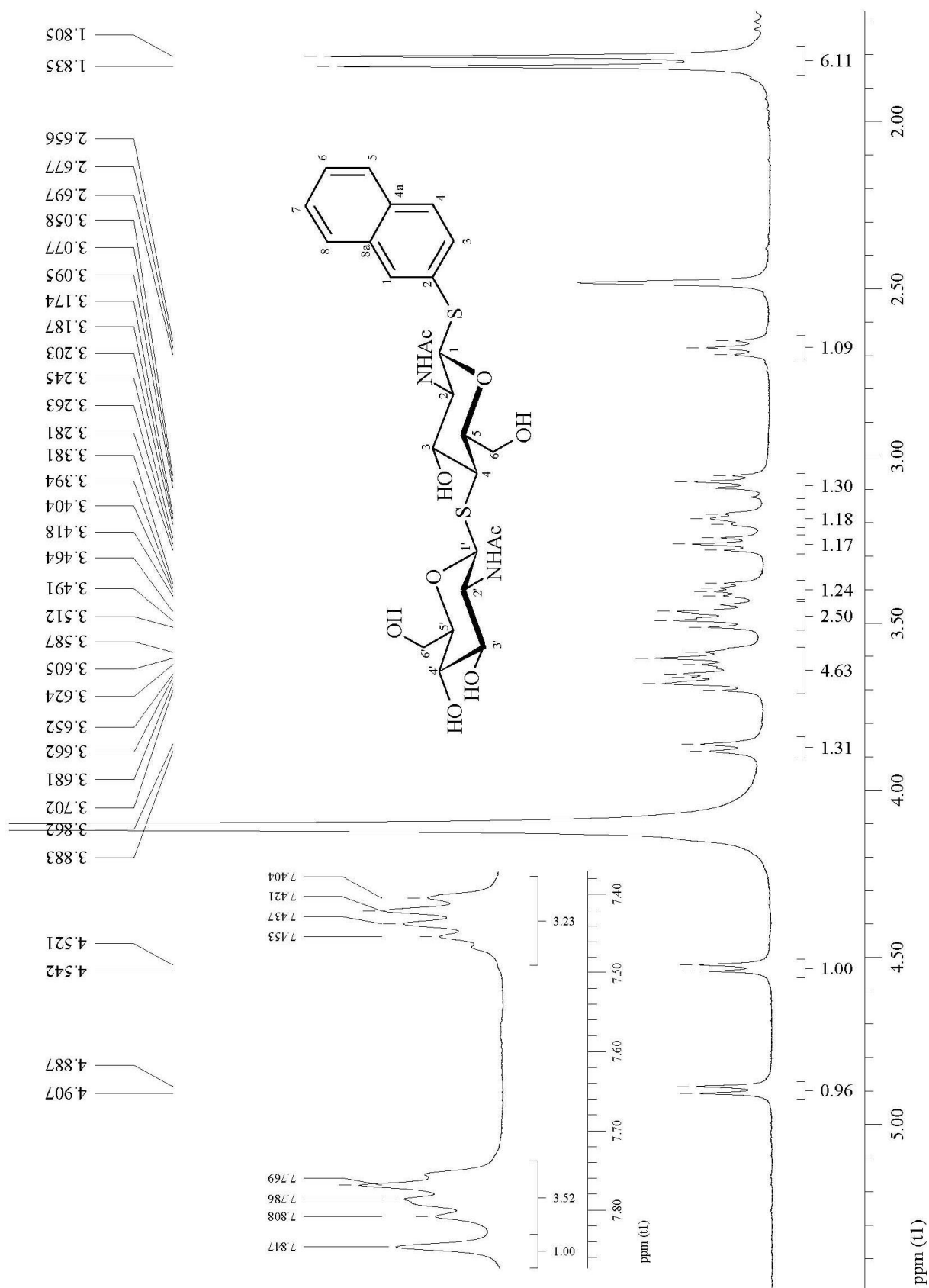


Abb. 8-3: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (500 MHz, $\text{D}_2\text{O} / 40\% \text{DMSO-}d_6$) von **II/20d**

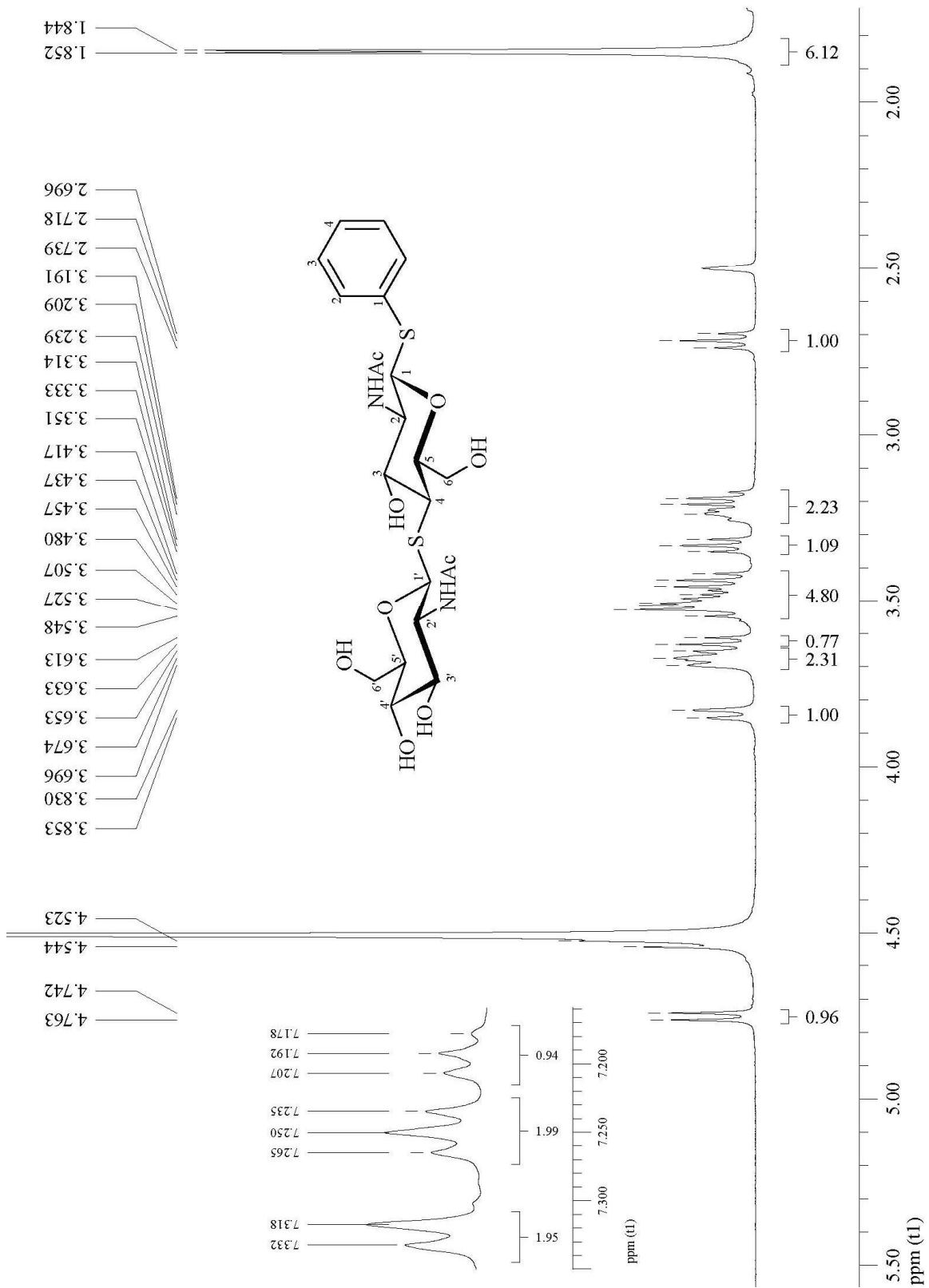
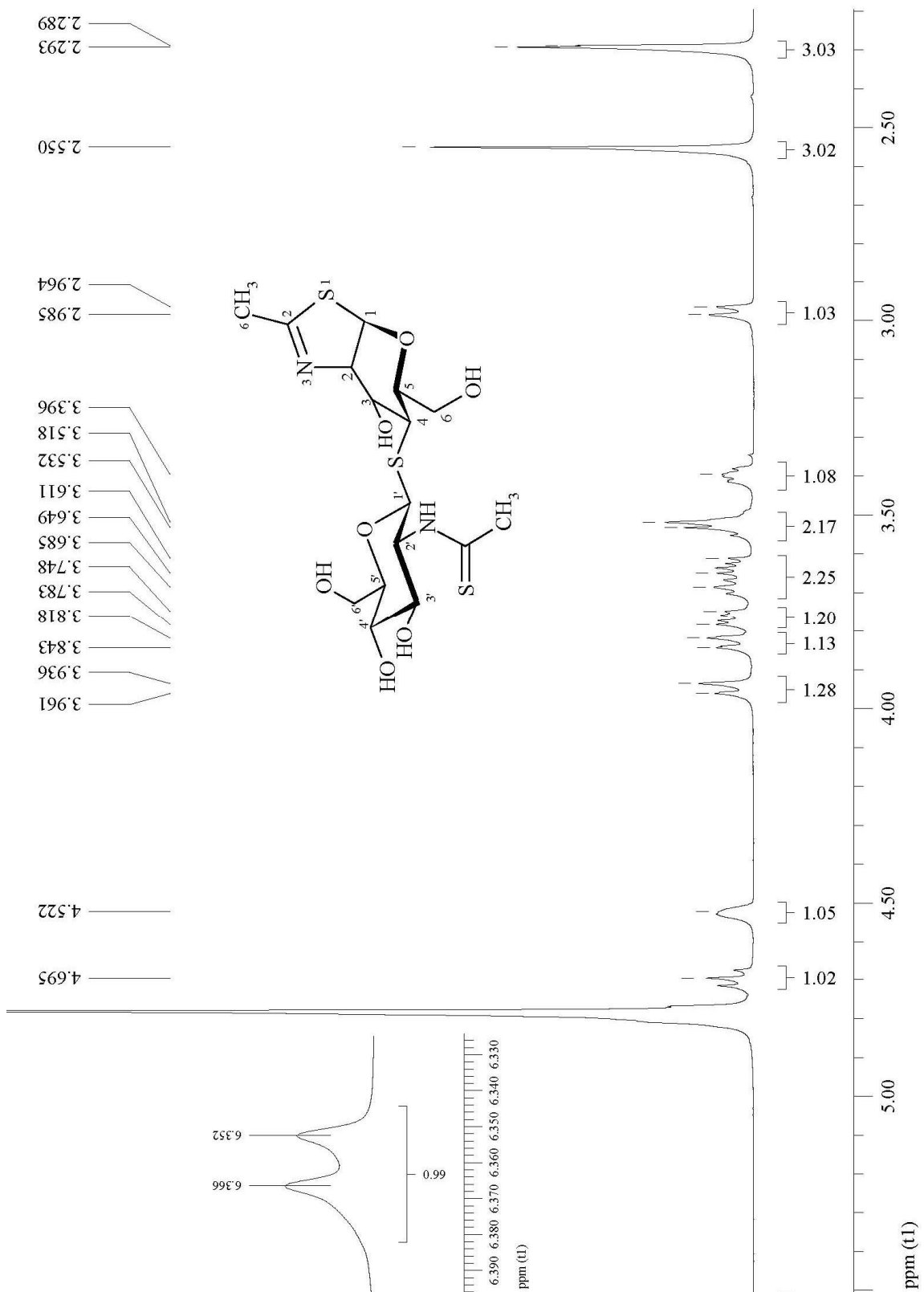
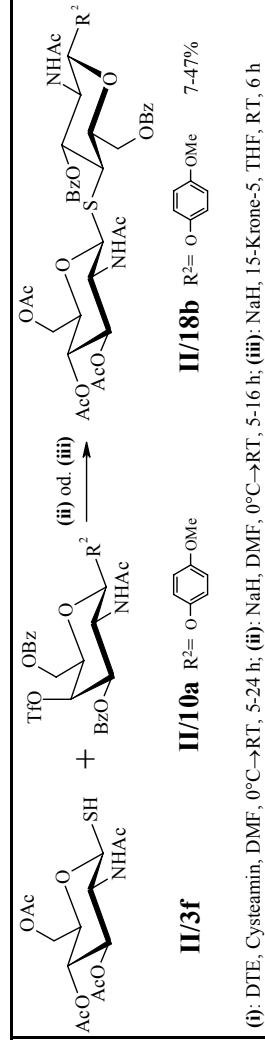


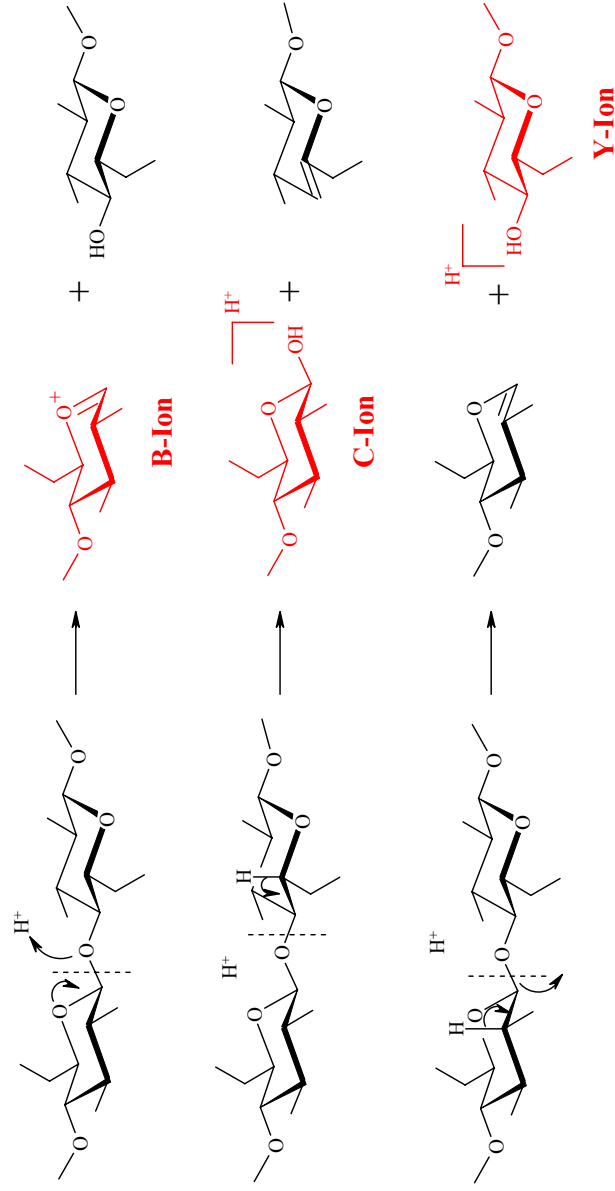
Abb. 8-4: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (500 MHz, D_2O / 5% DMSO-d_6) von II/20f

Abb. 8-8-5: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (500 MHz, D_2O) von II/31a

8.3 Optimierung der Synthese vom *p*-Methoxyphenylthiochitobiosid II/18bSchema 8-1: Synthese vom *p*-Methoxyphenylthiochitobiosid II/18bTabelle 8-1: Optimierung der Synthese vom *p*-Methoxyphenylthiochitobiosid II/18b

lfd. Nr.	Temp. in °C	[II/3f] in Äq.	[II/10a] in Äq.	LM	[NaH] in Äq.	[Cysteamin] in Äq.	[DTE] in Äq.	[15-Krone-5] in Äq.	[Kryptofix® 21] in Äq.	Ausbeute in %
1.	0	1.1	1.0	DMF		1.25	0.75			7
2.	0	1.1	1.0	DMF		1.25	0.75			11
3.	-20	1.1	1.0	DMF	1.15					13
4.	-20	1.1	1.0	DMF	1.15					11
5.	-10	1.1	1.0	DMF	1.2	1.15		1.20		10
6.	-10	1.1	1.0	DMF			0.75			10
7.	RT	1.1	1.0	THF	1.2				0.2	17
8.	RT	1.1	1.0	THF	1.2			0.20		26
9.	RT	1.0	1.0	THF	1.0			0.45		27
10.	RT	1.0	1.0	THF	1.0			0.45		40
11.	RT	1.0	1.0	THF	1.2			0.50		26
12.	RT	1.0	1.0	THF	2.5			1.00		32
13.	RT	1.05	1.0	THF	1.2			0.50		33
14.	RT	1.0	1.0	THF	1.1			0.50		30
15.	RT	1.0	1.0	THF	1.0			0.50		47
16.	RT	1.0	1.0	THF	1.0			1.00		46
17.	RT	1.0	1.0	THF	1.0			1.18		40
18.	RT	1.0	1.0	THF	1.0			1.20		34
19.	RT	1.0	1.0	THF	1.0			1.20		35
20.	RT	1.0	1.0	THF	1.0			1.00		40

8.4 MS-Fragmentierung von Oligosacchariden

Schema 8-2: Bildung von Ionen durch MS-Fragmentierung von Oligosacchariden (*positive ion mode*) nach DOMON *et al.* [229]

8.5 Enzymassay

8.5.1 Ergebnisse der Kooperation mit Prof. K.-D. Spindler (Universität Ulm)

- Inhibition der Chitinasen (*Serratia marcescens*, *Chironomus tentans* und *Hevea brasiliensis*), der β -N-Acetylglucosid- und -galactosaminidase von *Chironomus tentans*

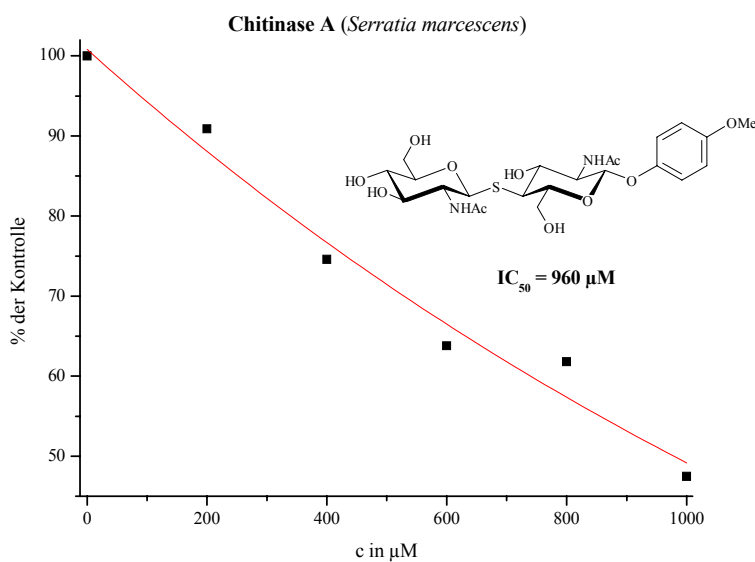


Abb. 8-6: Hemmung der Chitinase A von *Serratia marcescens* durch **II/20b** ($R^2=0.978$)

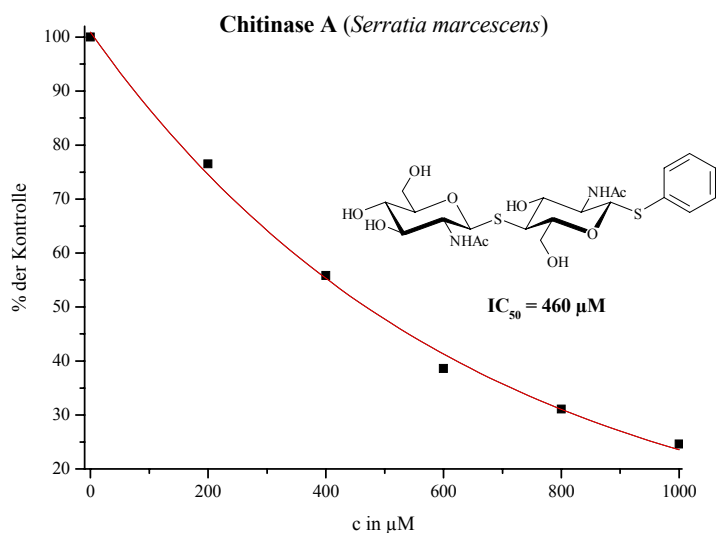


Abb. 8-7: Hemmung der Chitinase A von *Serratia marcescens* durch **II/20f** ($R^2=0.997$)

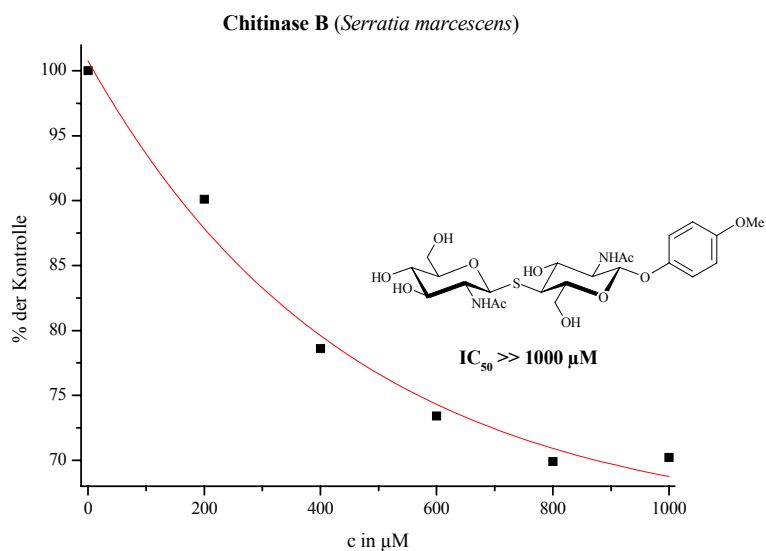


Abb. 8-8: Hemmung der Chitinase B von *Serratia marcescens* durch **II/20b** ($R^2=0.986$)

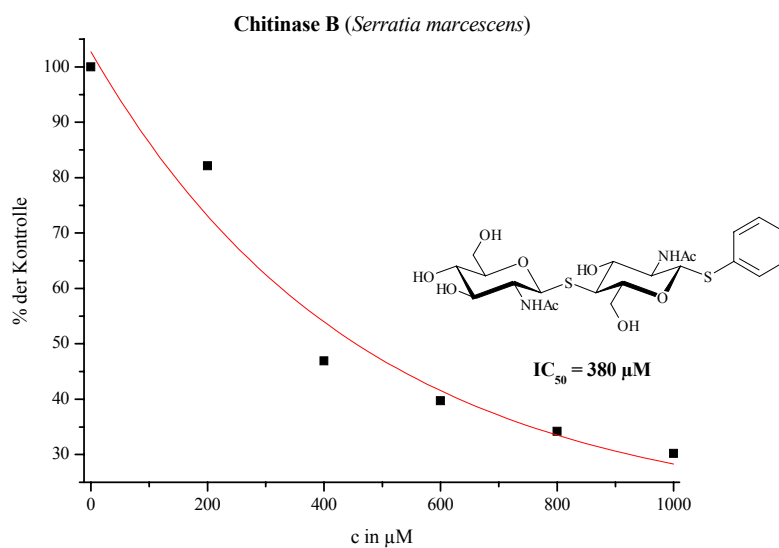


Abb. 8-9: Hemmung der Chitinase B von *Serratia marcescens* durch **II/20f** ($R^2=0.965$)

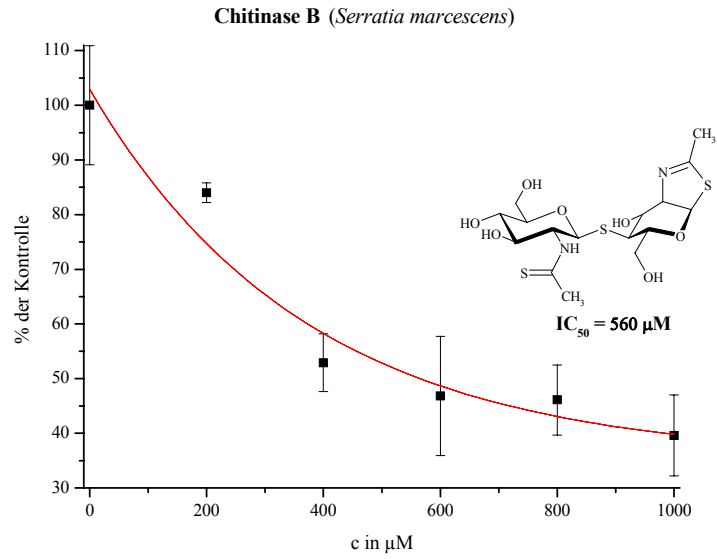


Abb. 8-10: Hemmung der Chitinase B von *Serratia marcescens* durch **II/31a** ($n=3$, $\pm \sigma_{\chi}$, $R^2=0.951$)

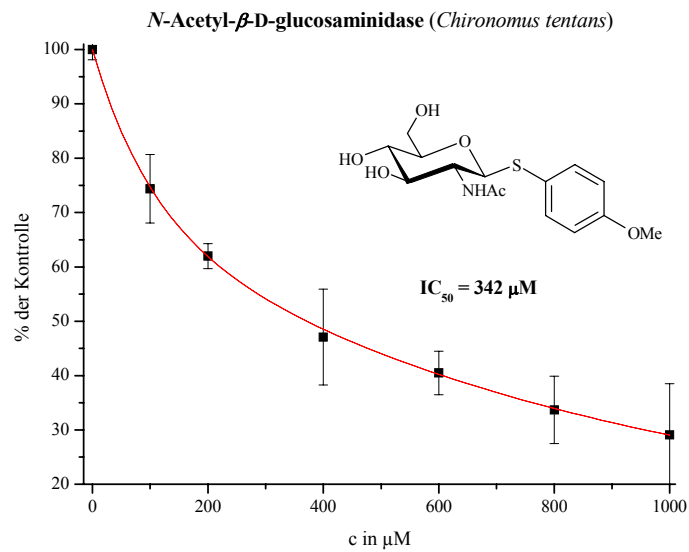


Abb. 8-11: Hemmung der *N*-Acetyl- β -D-glucosaminidase von *Chironomus tentans* durch **II/7f** ($n=3$, $\pm \sigma_{\chi}$, $R^2=0.999$)

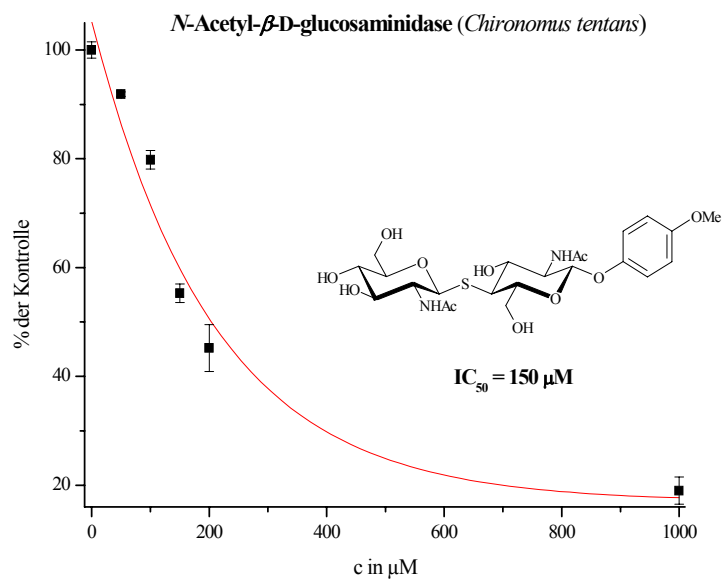


Abb. 8-12: Hemmung der *N*-Acetyl- β -D-glucosaminidase von *Chironomus tentans* durch **II/20b** ($n=3$, $\pm \sigma_{\chi}$, $R^2=0.977$)

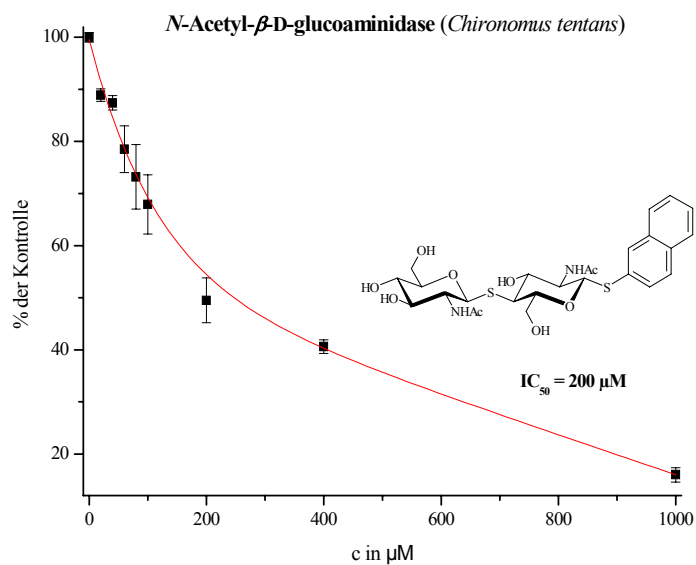


Abb. 8-13: Hemmung der *N*-Acetyl- β -D-glucosaminidase von *Chironomus tentans* durch **II/20d** ($n=3$, $\pm \sigma_{\chi}$, $R^2=0.977$)

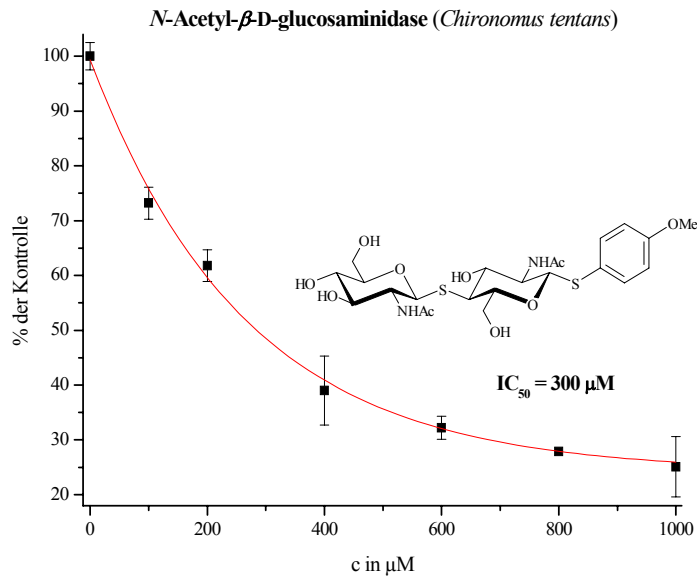


Abb. 8-14: Hemmung der *N*-Acetyl- β -D-glucosaminidase von *Chironomus tentans* durch **II/20e** (n=3, $\pm \sigma_{\lambda}$, R²=0.998)

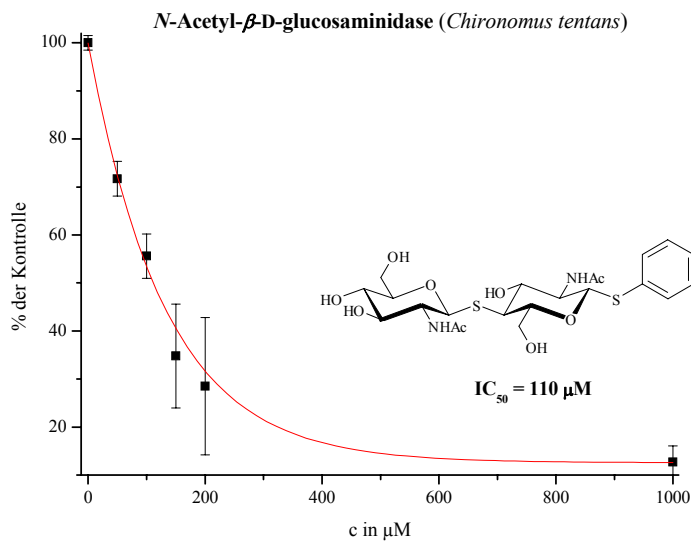


Abb. 8-15: Hemmung der *N*-Acetyl- β -D-glucosaminidase von *Chironomus tentans* durch **II/20f** (n=3, $\pm \sigma_{\lambda}$, R²=0.999)

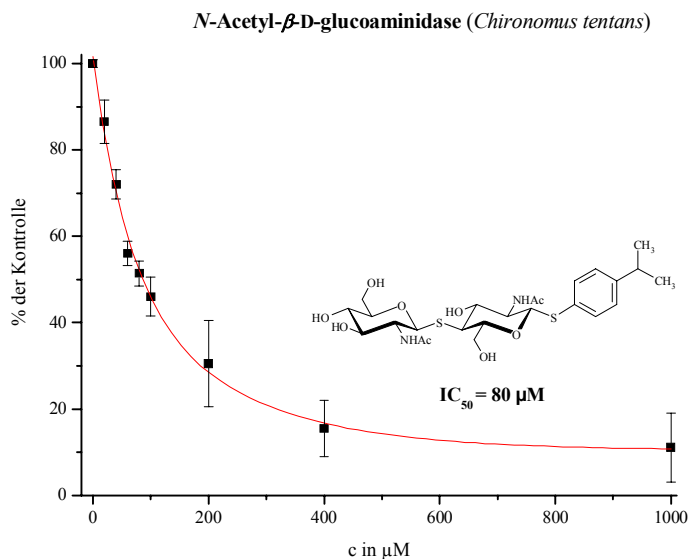


Abb. 8-16: Hemmung der *N*-Acetyl- β -D-glucosaminidase von *Chironomus tentans* durch **II/20g** ($n=3$, $\pm \sigma_{\chi}$, $R^2=0.997$)

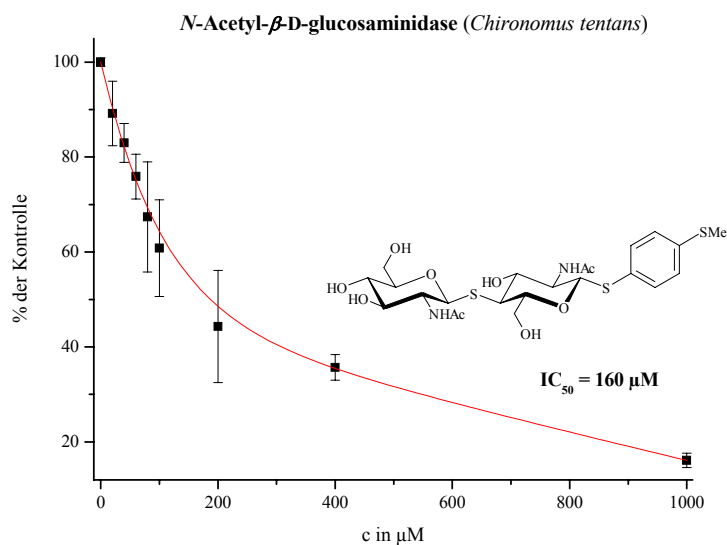


Abb. 8-17: Hemmung der *N*-Acetyl- β -D-glucosaminidase von *Chironomus tentans* durch **II/20h** ($n=3$, $\pm \sigma_{\chi}$, $R^2=0.999$)

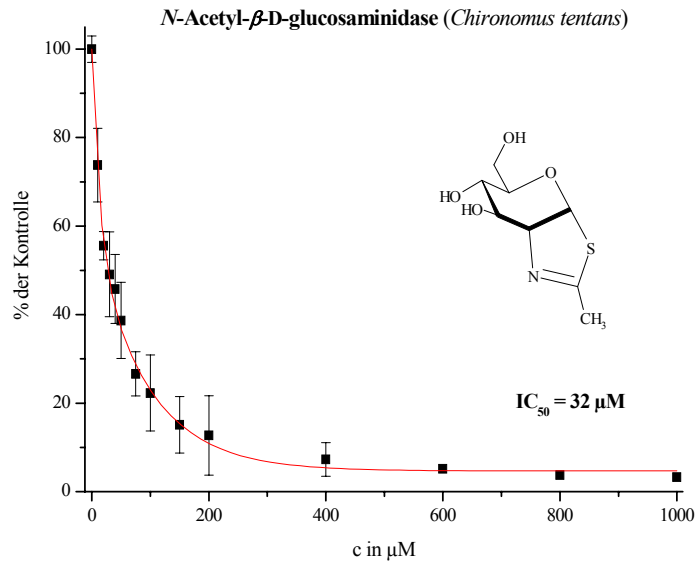


Abb. 8-18: Hemmung der *N*-Acetyl- β -D-glucosaminidase von *Chironomus tentans* durch **II/29a** ($n=3$, $\pm \sigma_x$, $R^2=0.998$)

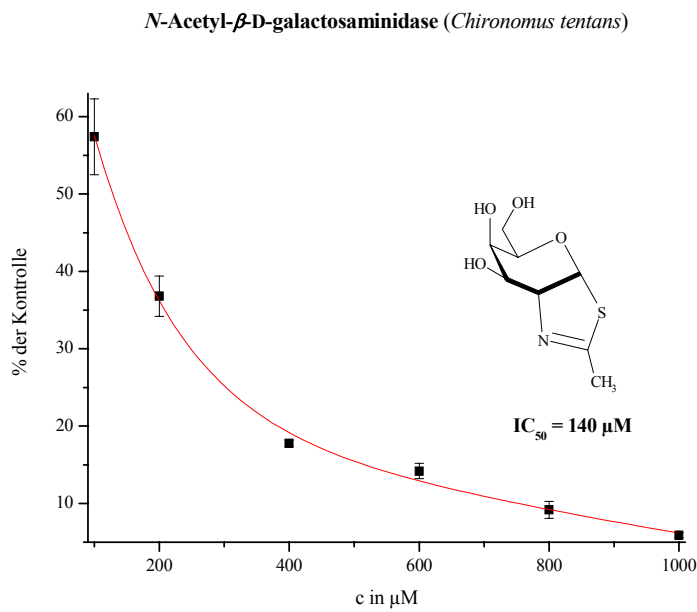
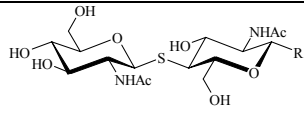
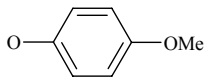
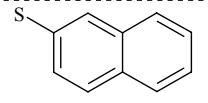
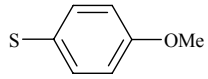
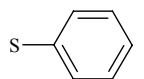
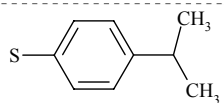
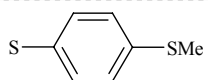
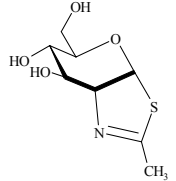
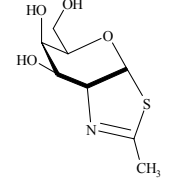
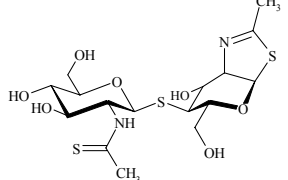


Abb. 8-19: Hemmung der *N*-Acetyl- β -D-galactosaminidase von *Chironomus tentans* durch **II/29b** ($n=3$, $\pm \sigma_x$, $R^2=0.995$)

8.5.2 Ergebnisse der Kooperation mit Prof. W. Höhne (Humboldt-Universität zu Berlin)

Tabelle 8-2: Hemmung der Nematoden-Chitinase von *Acanthocheilonema viteae* in % bei 200 μM

	Chitinase^{a)} <i>Acanthocheilonema viteae</i>
OMe II/20a	k. H.
 II/20b	k. H.
 II/20d	8
 II/20e	16
 II/20f	12
 II/20g	13
 II/20h	5
 II/29a	k. H.
 II/29b	8
 II/31a	k. H.

k. H.: keine Hemmung; Messbedingungen: Fluorimeter, 2 mL, 37°C, ^{a)} Substrat (GlcNAc)₃-MU; Chitinase-charge 18 (lt. Pogonka 0.778 mg/mL) 1:500 verdünnt, 25 μL /2 mL; Substrat 50 μM ; Inhibitoren 200 μM

8.6 Kristallographische Informationen der Verbindungen II/6a, II/8g, II/6f, II/14e, II/14k und II/19

p-Methoxyphenyl-2-acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosid (II/6a)

```

_audit_creation_method      SHELXL-97

_chemical_name_systematic
;
p-Methoxyphenyl 2-acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-deoxy- $\beta$ -D-glucopyranoside
;
_chemical_formula_moiety    'C21 H27 N O10'
_chemical_formula_sum       'C21 H27 N O10'
_chemical_formula_weight    453.44

loop_
_atom_type_symbol
_atom_type_description
_atom_type_scatter_dispersion_real
_atom_type_scatter_dispersion_imag
_atom_type_scatter_source
'C' 'C' 0.0033 0.0016
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
'H' 'H' 0.0000 0.0000
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
'N' 'N' 0.0061 0.0033
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
'O' 'O' 0.0106 0.0060
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'

_symmetry_cell_setting      hexagonal
_symmetry_space_group_name_H-M 'P 65'

loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
'x, y, z'
'-x, -y, z+1/2'
'-y, x-y, z+2/3'
'y, -x+y, z+1/6'
'-x+y, -x, z+1/3'
'x-y, x, z+5/6'

_cell_length_a              12.5772(5)
_cell_length_b              12.5772(5)
_cell_length_c              25.0158(12)
_cell_angle_alpha           90.00
_cell_angle_beta            90.00
_cell_angle_gamma           120.00
_cell_volume                 3427.0(3)
_cell_formula_units_Z       6
_cell_measurement_temperature 210(2)
_cell_measurement_reflns_used 28441
_cell_measurement_theta_min 1.77
_cell_measurement_theta_max 28.59

_exptl_crystal_description  'needle'
_exptl_crystal_colour       'colorless'
_exptl_crystal_size_max     1.2
_exptl_crystal_size_mid     0.17
_exptl_crystal_size_min     0.13
_exptl_crystal_density_meas 'not measured'
_exptl_crystal_density_diffn 1.318
_exptl_crystal_F_000        1440
_exptl_absorpt_coefficient_mu 0.106
_exptl_absorpt_correction_type sphere
_exptl_absorpt_correction_T_min 0.9684
_exptl_absorpt_correction_T_max 0.9687

_diffn_measurement_device   '2-circle goniometer'
_diffn_measurement_device_type 'STOE IPDS 2'
_diffn_detector             'image plate (34 cm diameter)'
_diffn_detector_type        'STOE'
_diffn_detector_area_resol_mean 6.67
_diffn_source
;
sealed X-ray tube, 12 x 0.4 mm long-fine focus

```



```

;
_diffrn_source_voltage      50
_diffrn_source_current     40
_diffrn_source_power       2.00
_diffrn_radiation_type     'Mo K\alpha'
_diffrn_radiation_wavelength 0.71073
_diffrn_radiation_monochromator 'plane graphite'
_diffrn_radiation_polarisn_norm 0
_diffrn_radiation_collimation '0.5 mm diameter, multiple pinhole'
_diffrn_ambient_temperature 210
_diffrn_measurement_method 'rotation method, delta omega = 1.0 deg'
_diffrn_measurement_details
;
;
364 frames, detector distance = 100 mm
;

_diffrn_reflns_number      44777
_diffrn_reflns_av_R_equivalents 0.0720
_diffrn_reflns_av_sigmaI/netI 0.0362
_diffrn_reflns_limit_h_min -14
_diffrn_reflns_limit_h_max 14
_diffrn_reflns_limit_k_min -14
_diffrn_reflns_limit_k_max 14
_diffrn_reflns_limit_l_min -27
_diffrn_reflns_limit_l_max 29
_diffrn_reflns_theta_min 1.87
_diffrn_reflns_theta_max 25.00

_reflns_number_total      3955
_reflns_number_gt        3320
_reflns_threshold_expression >2sigma(I)

_computing_data_collection 'X-AREA (Stoe, 2004)'
_computing_cell_refinement 'X-AREA (STOE 2004)'
_computing_data_reduction 'X-RED (STOE 2004)'
_computing_structure_solution 'SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)'
_computing_structure_refinement 'SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)'
_computing_molecular_graphics 'ORTEP (Johnson, 1970)'
_computing_publication_material 'SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)'

_refine_ls_structure_factor_coef Fsqd
_refine_ls_matrix_type full
_refine_ls_weighting_scheme calc
_refine_ls_weighting_details
'calc w=1/[sigma^2(Fo^2)+(0.0277P)^2+0.0000P] where P=(Fo^2+2Fc^2)/3'
_atom_sites_solution_primary direct
_atom_sites_solution_secondary difmap
_atom_sites_solution_hydrogens difmap
_refine_ls_hydrogen_treatment refall
_refine_ls_extinction_method SHELXL
_refine_ls_extinction_coef 0.0122(6)
_refine_ls_extinction_expression
'Fc^*^=kFc[1+0.001xFc^2^/sin(2\q)]^-1/4^'
_refine_ls_abs_structure_details
'Flack H D (1983), Acta Cryst. A39, 876-881'
_refine_ls_abs_structure_Flack -0.1(6)
_refine_ls_number_reflns 3955
_refine_ls_number_parameters 407
_refine_ls_number_restraints 1
_refine_ls_R_factor_all 0.0312
_refine_ls_R_factor_gt 0.0243
_refine_ls_wR_factor_ref 0.0495
_refine_ls_wR_factor_gt 0.0485
_refine_ls_goodness_of_fit_ref 0.897
_refine_ls_restrained_S_all 0.897
_refine_ls_shift/su_max 0.001
_refine_ls_shift/su_mean 0.000
_refine_diff_density_max 0.125
_refine_diff_density_min -0.125
_refine_diff_density_rms 0.028

loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_U_iso_or_equiv
_atom_site_adp_type

```

_atom_site_occupancy
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_calc_flag
_atom_site_refinement_flags
_atom_site_disorder_assembly
_atom_site_disorder_group
C1 C 0.72222(14) 0.76296(14) 0.14237(7) 0.0312(3) Uani 1 1 d . . .
H1 H 0.7919(13) 0.7910(11) 0.1172(6) 0.014(3) Uiso 1 1 d . . .
C2 C 0.73017(14) 0.68729(14) 0.18784(6) 0.0308(3) Uani 1 1 d . . .
H2 H 0.6726(14) 0.6806(14) 0.2149(6) 0.028(4) Uiso 1 1 d . . .
C3 C 0.70287(15) 0.56010(14) 0.16984(6) 0.0322(4) Uani 1 1 d . . .
H3 H 0.7666(15) 0.5634(13) 0.1524(7) 0.031(4) Uiso 1 1 d . . .
C4 C 0.59241(14) 0.50089(14) 0.13336(7) 0.0311(3) Uani 1 1 d . . .
H4 H 0.5204(14) 0.4813(13) 0.1542(6) 0.023(4) Uiso 1 1 d . . .
C5 C 0.60661(14) 0.58888(13) 0.08866(6) 0.0315(4) Uani 1 1 d . . .
H5 H 0.6849(14) 0.6156(12) 0.0678(6) 0.025(4) Uiso 1 1 d . . .
C6 C 0.50373(15) 0.53827(17) 0.04866(7) 0.0378(4) Uani 1 1 d . . .
H6A H 0.5047(16) 0.4761(17) 0.0263(7) 0.042(5) Uiso 1 1 d . . .
H6B H 0.5145(14) 0.6046(16) 0.0258(7) 0.035(4) Uiso 1 1 d . . .
C11 C 0.73945(14) 0.96170(14) 0.13428(6) 0.0337(4) Uani 1 1 d . . .
C12 C 0.66298(16) 0.94984(16) 0.09278(7) 0.0400(4) Uani 1 1 d . . .
H12 H 0.5996(17) 0.8730(17) 0.0838(7) 0.044(5) Uiso 1 1 d . . .
C13 C 0.67926(17) 1.05297(15) 0.06626(7) 0.0428(4) Uani 1 1 d . . .
H13 H 0.6272(17) 1.0463(16) 0.0372(8) 0.048(5) Uiso 1 1 d . . .
C14 C 0.77167(15) 1.16861(14) 0.08138(7) 0.0375(4) Uani 1 1 d . . .
C15 C 0.84851(16) 1.17986(16) 0.12304(7) 0.0437(4) Uani 1 1 d . . .
H15 H 0.9099(17) 1.2589(18) 0.1352(8) 0.053(5) Uiso 1 1 d . . .
C16 C 0.83248(15) 1.07613(15) 0.14943(7) 0.0407(4) Uani 1 1 d . . .
H16 H 0.8820(16) 1.0816(16) 0.1805(8) 0.051(5) Uiso 1 1 d . . .
C17 C 0.8612(2) 1.38592(18) 0.07109(11) 0.0593(6) Uani 1 1 d . . .
H17A H 0.8467(18) 1.443(2) 0.0475(9) 0.065(6) Uiso 1 1 d . . .
H17B H 0.8501(19) 1.4007(19) 0.1111(10) 0.067(6) Uiso 1 1 d . . .
H17C H 0.944(2) 1.401(2) 0.0727(10) 0.079(7) Uiso 1 1 d . . .
C21 C 0.86572(15) 0.79957(14) 0.26260(6) 0.0343(4) Uani 1 1 d . . .
C22 C 0.99695(18) 0.87893(19) 0.28016(9) 0.0467(4) Uani 1 1 d . . .
H22A H 1.051(2) 0.883(2) 0.2518(9) 0.071(7) Uiso 1 1 d . . .
H22B H 1.009(2) 0.954(3) 0.2922(10) 0.096(9) Uiso 1 1 d . . .
H22C H 1.012(2) 0.850(2) 0.3141(11) 0.081(7) Uiso 1 1 d . . .
C31 C 0.74527(19) 0.44024(18) 0.23241(8) 0.0505(5) Uani 1 1 d . . .
C32 C 0.7120(3) 0.3848(3) 0.28641(9) 0.0572(6) Uani 1 1 d . . .
H32A H 0.632(3) 0.362(3) 0.2947(12) 0.117(11) Uiso 1 1 d . . .
H32B H 0.737(3) 0.324(4) 0.2902(15) 0.160(14) Uiso 1 1 d . . .
H32C H 0.765(3) 0.429(3) 0.3077(14) 0.125(13) Uiso 1 1 d . . .
C41 C 0.48439(16) 0.28184(14) 0.12491(7) 0.0372(4) Uani 1 1 d . . .
C42 C 0.4796(2) 0.17888(18) 0.09372(10) 0.0488(5) Uani 1 1 d . . .
H42A H 0.435(2) 0.171(2) 0.0620(12) 0.082(8) Uiso 1 1 d . . .
H42B H 0.436(2) 0.106(2) 0.1136(9) 0.069(6) Uiso 1 1 d . . .
H42C H 0.558(2) 0.195(2) 0.0814(9) 0.079(7) Uiso 1 1 d . . .
C61 C 0.30490(15) 0.36839(14) 0.06837(7) 0.0386(4) Uani 1 1 d . . .
C62 C 0.19297(19) 0.3304(2) 0.10125(10) 0.0526(5) Uani 1 1 d . . .
H62A H 0.182(2) 0.394(2) 0.1093(10) 0.082(8) Uiso 1 1 d . . .
H62B H 0.197(2) 0.301(3) 0.1380(13) 0.104(9) Uiso 1 1 d . . .
H62C H 0.121(3) 0.266(3) 0.0840(13) 0.121(11) Uiso 1 1 d . . .
N1 N 0.84977(13) 0.75367(12) 0.21356(6) 0.0330(3) Uani 1 1 d . . .
H21 H 0.9101(16) 0.7724(14) 0.1933(7) 0.031(5) Uiso 1 1 d . . .
O1 O 0.61121(9) 0.69379(9) 0.11339(4) 0.0338(3) Uani 1 1 d . . .
O11 O 0.71920(10) 0.86214(9) 0.16660(4) 0.0366(3) Uani 1 1 d . . .
O12 O 0.77700(12) 1.26423(10) 0.05311(5) 0.0505(3) Uani 1 1 d . . .
O21 O 0.77951(11) 0.78007(11) 0.29219(5) 0.0475(3) Uani 1 1 d . . .
O31 O 0.67552(10) 0.48791(10) 0.21790(5) 0.0373(3) Uani 1 1 d . . .
O32A O 0.8429(7) 0.4709(6) 0.2085(4) 0.076(2) Uani 0.50 1 d P . . .
O32B O 0.8001(8) 0.4164(6) 0.2002(3) 0.081(2) Uani 0.50 1 d P . . .
O41 O 0.58236(10) 0.39149(9) 0.10968(4) 0.0356(3) Uani 1 1 d . . .
O42 O 0.41249(11) 0.27353(10) 0.15826(5) 0.0507(3) Uani 1 1 d . . .
O61 O 0.38722(10) 0.48912(10) 0.07551(5) 0.0406(3) Uani 1 1 d . . .
O62 O 0.32297(12) 0.30285(11) 0.03959(5) 0.0484(3) Uani 1 1 d . . .

loop_
_atom_site_aniso_label
_atom_site_aniso_U_11
_atom_site_aniso_U_22
_atom_site_aniso_U_33
_atom_site_aniso_U_23
_atom_site_aniso_U_13
_atom_site_aniso_U_12
C1 0.0299(8) 0.0293(8) 0.0332(9) -0.0030(7) 0.0003(7) 0.0139(7)
C2 0.0290(8) 0.0331(8) 0.0304(9) -0.0024(7) 0.0025(7) 0.0155(7)
C3 0.0346(9) 0.0334(8) 0.0312(9) 0.0023(7) 0.0058(7) 0.0189(7)
C4 0.0310(8) 0.0293(8) 0.0338(9) -0.0025(7) 0.0048(7) 0.0157(7)

C5 0.0337(9) 0.0285(8) 0.0337(9) -0.0026(7) 0.0011(7) 0.0167(7)
C6 0.0391(9) 0.0355(9) 0.0353(9) 0.0002(8) 0.0012(8) 0.0160(8)
C11 0.0338(8) 0.0309(8) 0.0370(9) -0.0015(7) 0.0029(7) 0.0166(7)
C12 0.0414(9) 0.0317(9) 0.0463(11) -0.0059(8) -0.0067(8) 0.0177(8)
C13 0.0503(11) 0.0396(10) 0.0446(11) -0.0058(8) -0.0093(9) 0.0271(9)
C14 0.0432(10) 0.0340(9) 0.0390(9) 0.0020(7) 0.0059(8) 0.0220(8)
C15 0.0396(9) 0.0317(9) 0.0498(11) -0.0004(8) 0.0032(8) 0.0102(8)
C16 0.0396(9) 0.0378(10) 0.0414(11) -0.0031(8) -0.0063(8) 0.0170(8)
C17 0.0623(14) 0.0338(10) 0.0725(16) 0.0124(10) 0.0147(12) 0.0171(10)
C21 0.0419(9) 0.0364(9) 0.0312(9) -0.0004(7) 0.0011(7) 0.0245(8)
C22 0.0447(10) 0.0487(12) 0.0460(12) -0.0069(10) -0.0107(10) 0.0228(9)
C31 0.0616(13) 0.0579(12) 0.0463(12) 0.0043(10) 0.0004(10) 0.0405(11)
C32 0.0725(17) 0.0628(14) 0.0437(13) 0.0088(11) -0.0032(11) 0.0394(13)
C41 0.0398(9) 0.0311(8) 0.0422(11) 0.0062(7) 0.0016(8) 0.0188(7)
C42 0.0519(12) 0.0332(10) 0.0600(13) -0.0017(9) 0.0016(11) 0.0203(9)
C61 0.0386(9) 0.0357(9) 0.0400(10) -0.0024(8) -0.0100(8) 0.0175(8)
C62 0.0409(11) 0.0486(11) 0.0580(14) -0.0015(10) -0.0007(9) 0.0147(10)
N1 0.0285(7) 0.0394(8) 0.0310(7) -0.0010(6) 0.0042(6) 0.0169(6)
O1 0.0327(6) 0.0292(5) 0.0409(6) -0.0040(5) -0.0045(5) 0.0165(5)
O11 0.0462(6) 0.0306(6) 0.0373(6) -0.0020(5) 0.0001(5) 0.0225(5)
O12 0.0646(8) 0.0381(7) 0.0527(8) 0.0054(6) 0.0033(6) 0.0286(6)
O21 0.0470(7) 0.0600(8) 0.0396(7) -0.0108(6) 0.0037(6) 0.0298(6)
O31 0.0398(6) 0.0400(6) 0.0365(6) 0.0077(5) 0.0022(5) 0.0231(5)
O32A 0.074(4) 0.104(5) 0.081(4) 0.033(4) 0.015(3) 0.068(4)
O32B 0.137(7) 0.115(6) 0.055(3) 0.034(4) 0.039(4) 0.110(5)
O41 0.0361(6) 0.0293(6) 0.0425(7) -0.0009(5) 0.0051(5) 0.0172(5)
O42 0.0529(7) 0.0373(7) 0.0569(8) 0.0078(6) 0.0169(7) 0.0188(6)
O61 0.0328(6) 0.0363(6) 0.0487(7) -0.0067(5) -0.0033(5) 0.0142(5)
O62 0.0499(7) 0.0365(6) 0.0571(8) -0.0076(6) -0.0072(6) 0.0203(6)

loop_

_geom_bond_atom_site_label_1
_geom_bond_atom_site_label_2
_geom_bond_distance
_geom_bond_site_symmetry_2
_geom_bond_publ_flag
C1 O11 1.4043(19) . ?
C1 O1 1.4203(18) . ?
C1 C2 1.518(2) . ?
C1 H1 0.989(14) . ?
C2 N1 1.455(2) . ?
C2 C3 1.527(2) . ?
C2 H2 0.963(16) . ?
C3 O31 1.4406(19) . ?
C3 C4 1.511(2) . ?
C3 H3 0.895(17) . ?
C4 O41 1.4445(19) . ?
C4 C5 1.520(2) . ?
C4 H4 0.965(15) . ?
C5 O1 1.4320(18) . ?
C5 C6 1.502(2) . ?
C5 H5 1.011(16) . ?
C6 O61 1.440(2) . ?
C6 H6A 0.966(19) . ?
C6 H6B 0.964(17) . ?
C11 C12 1.372(2) . ?
C11 C16 1.378(2) . ?
C11 O11 1.4028(18) . ?
C12 C13 1.378(2) . ?
C12 H12 0.922(18) . ?
C13 C14 1.385(2) . ?
C13 H13 0.95(2) . ?
C14 O12 1.368(2) . ?
C14 C15 1.379(3) . ?
C15 C16 1.384(3) . ?
C15 H15 0.95(2) . ?
C16 H16 0.98(2) . ?
C17 O12 1.430(2) . ?
C17 H17A 1.01(2) . ?
C17 H17B 1.04(2) . ?
C17 H17C 0.96(2) . ?
C21 O21 1.2319(19) . ?
C21 N1 1.328(2) . ?
C21 C22 1.505(2) . ?
C22 H22A 0.97(2) . ?
C22 H22B 0.93(3) . ?
C22 H22C 0.98(3) . ?
C31 O32B 1.192(9) . ?
C31 O32A 1.241(9) . ?

C31 O31 1.337(2) . ?
C31 C32 1.481(3) . ?
C32 H32A 0.92(3) . ?
C32 H32B 0.96(4) . ?
C32 H32C 0.82(3) . ?
C41 O42 1.196(2) . ?
C41 O41 1.3661(19) . ?
C41 C42 1.487(3) . ?
C42 H42A 0.95(3) . ?
C42 H42B 0.94(3) . ?
C42 H42C 0.95(3) . ?
C61 O62 1.199(2) . ?
C61 O61 1.3555(19) . ?
C61 C62 1.488(3) . ?
C62 H62A 0.89(3) . ?
C62 H62B 1.00(3) . ?
C62 H62C 0.97(3) . ?
N1 H21 0.841(18) . ?
O32A O32B 0.659(10) . ?

loop_

_geom_angle_atom_site_label_1
_geom_angle_atom_site_label_2
_geom_angle_atom_site_label_3
_geom_angle
_geom_angle_site_symmetry_1
_geom_angle_site_symmetry_3
_geom_angle_publ_flag
O11 C1 O1 108.03(11) . . ?
O11 C1 C2 105.84(13) . . ?
O1 C1 C2 110.56(12) . . ?
O11 C1 H1 111.7(7) . . ?
O1 C1 H1 108.5(8) . . ?
C2 C1 H1 112.1(8) . . ?
N1 C2 C1 110.17(13) . . ?
N1 C2 C3 110.98(13) . . ?
C1 C2 C3 112.66(13) . . ?
N1 C2 H2 104.8(9) . . ?
C1 C2 H2 107.4(9) . . ?
C3 C2 H2 110.5(9) . . ?
O31 C3 C4 108.81(12) . . ?
O31 C3 C2 105.79(12) . . ?
C4 C3 C2 111.36(13) . . ?
O31 C3 H3 111.2(11) . . ?
C4 C3 H3 108.1(11) . . ?
C2 C3 H3 111.6(10) . . ?
O41 C4 C3 109.76(12) . . ?
O41 C4 C5 108.32(13) . . ?
C3 C4 C5 109.95(12) . . ?
O41 C4 H4 110.8(8) . . ?
C3 C4 H4 108.3(9) . . ?
C5 C4 H4 109.7(9) . . ?
O1 C5 C6 107.90(12) . . ?
O1 C5 C4 106.80(12) . . ?
C6 C5 C4 114.76(13) . . ?
O1 C5 H5 109.4(8) . . ?
C6 C5 H5 106.7(9) . . ?
C4 C5 H5 111.2(8) . . ?
O61 C6 C5 110.31(14) . . ?
O61 C6 H6A 110.1(11) . . ?
C5 C6 H6A 111.8(10) . . ?
O61 C6 H6B 108.7(10) . . ?
C5 C6 H6B 108.1(10) . . ?
H6A C6 H6B 107.7(14) . . ?
C12 C11 C16 120.31(15) . . ?
C12 C11 O11 122.33(14) . . ?
C16 C11 O11 117.00(14) . . ?
C11 C12 C13 119.73(16) . . ?
C11 C12 H12 119.4(11) . . ?
C13 C12 H12 120.9(11) . . ?
C12 C13 C14 120.57(17) . . ?
C12 C13 H13 120.8(11) . . ?
C14 C13 H13 118.6(11) . . ?
O12 C14 C15 125.22(15) . . ?
O12 C14 C13 115.37(15) . . ?
C15 C14 C13 119.40(15) . . ?
C14 C15 C16 119.95(16) . . ?
C14 C15 H15 120.5(11) . . ?
C16 C15 H15 119.4(11) . . ?

C11 C16 C15 120.03(16) . . ?
 C11 C16 H16 118.1(11) . . ?
 C15 C16 H16 121.7(11) . . ?
 O12 C17 H17A 106.0(12) . . ?
 O12 C17 H17B 113.6(12) . . ?
 H17A C17 H17B 110.2(17) . . ?
 O12 C17 H17C 112.3(13) . . ?
 H17A C17 H17C 116.2(18) . . ?
 H17B C17 H17C 98.7(19) . . ?
 O21 C21 N1 122.82(15) . . ?
 O21 C21 C22 121.38(15) . . ?
 N1 C21 C22 115.80(15) . . ?
 C21 C22 H22A 109.3(13) . . ?
 C21 C22 H22B 109.8(16) . . ?
 H22A C22 H22B 116(2) . . ?
 C21 C22 H22C 110.8(14) . . ?
 H22A C22 H22C 113(2) . . ?
 H22B C22 H22C 98(2) . . ?
 O32B C31 O32A 31.3(5) . . ?
 O32B C31 O31 121.4(5) . . ?
 O32A C31 O31 120.0(5) . . ?
 O32B C31 C32 124.1(4) . . ?
 O32A C31 C32 126.0(5) . . ?
 O31 C31 C32 111.39(18) . . ?
 C31 C32 H32A 110.9(18) . . ?
 C31 C32 H32B 110(2) . . ?
 H32A C32 H32B 118(3) . . ?
 C31 C32 H32C 109(3) . . ?
 H32A C32 H32C 118(3) . . ?
 H32B C32 H32C 90(3) . . ?
 O42 C41 O41 122.95(15) . . ?
 O42 C41 C42 126.18(16) . . ?
 O41 C41 C42 110.85(16) . . ?
 C41 C42 H42A 106.7(14) . . ?
 C41 C42 H42B 108.6(13) . . ?
 H42A C42 H42B 108.3(19) . . ?
 C41 C42 H42C 113.6(14) . . ?
 H42A C42 H42C 105(2) . . ?
 H42B C42 H42C 114.6(19) . . ?
 O62 C61 O61 123.25(16) . . ?
 O62 C61 C62 125.82(16) . . ?
 O61 C61 C62 110.93(16) . . ?
 C61 C62 H62A 112.2(16) . . ?
 C61 C62 H62B 114.3(16) . . ?
 H62A C62 H62B 100(2) . . ?
 C61 C62 H62C 111(2) . . ?
 H62A C62 H62C 111(2) . . ?
 H62B C62 H62C 108(2) . . ?
 C21 N1 C2 123.10(14) . . ?
 C21 N1 H21 121.0(11) . . ?
 C2 N1 H21 115.0(11) . . ?
 C1 O1 C5 111.06(11) . . ?
 C11 O11 C1 118.08(12) . . ?
 C14 O12 C17 117.58(16) . . ?
 C31 O31 C3 120.39(13) . . ?
 O32B O32A C31 70.2(14) . . ?
 O32A O32B C31 78.4(15) . . ?
 C41 O41 C4 116.89(12) . . ?
 C61 O61 C6 117.56(14) . . ?

loop_

_geom_torsion_atom_site_label_1
 _geom_torsion_atom_site_label_2
 _geom_torsion_atom_site_label_3
 _geom_torsion_atom_site_label_4
 _geom_torsion
 _geom_torsion_site_symmetry_1
 _geom_torsion_site_symmetry_2
 _geom_torsion_site_symmetry_3
 _geom_torsion_site_symmetry_4
 _geom_torsion_publ_flag
 O11 C1 C2 N1 -69.56(15) ?
 O1 C1 C2 N1 173.69(12) ?
 O11 C1 C2 C3 165.92(12) ?
 O1 C1 C2 C3 49.17(17) ?
 N1 C2 C3 O31 73.70(15) ?
 C1 C2 C3 O31 -162.23(12) ?
 N1 C2 C3 C4 -168.24(13) ?
 C1 C2 C3 C4 -44.17(18) ?

O31 C3 C4 O41 -73.92(15) ?
 C2 C3 C4 O41 169.86(12) ?
 O31 C3 C4 C5 167.02(12) ?
 C2 C3 C4 C5 50.80(17) ?
 O41 C4 C5 O1 177.68(11) ?
 C3 C4 C5 O1 -62.38(15) ?
 O41 C4 C5 C6 58.15(17) ?
 C3 C4 C5 C6 178.09(14) ?
 O1 C5 C6 O61 -66.98(17) ?
 C4 C5 C6 O61 51.94(18) ?
 C16 C11 C12 C13 -0.2(2) ?
 O11 C11 C12 C13 172.65(15) ?
 C11 C12 C13 C14 -0.4(3) ?
 C12 C13 C14 O12 -178.36(15) ?
 C12 C13 C14 C15 0.6(3) ?
 O12 C14 C15 C16 178.62(16) ?
 C13 C14 C15 C16 -0.3(3) ?
 C12 C11 C16 C15 0.5(2) ?
 O11 C11 C16 C15 -172.66(16) ?
 C14 C15 C16 C11 -0.3(3) ?
 O21 C21 N1 C2 6.9(2) ?
 C22 C21 N1 C2 -172.56(15) ?
 C1 C2 N1 C21 110.41(16) ?
 C3 C2 N1 C21 -124.11(16) ?
 O11 C1 O1 C5 -178.49(12) ?
 C2 C1 O1 C5 -63.10(16) ?
 C6 C5 O1 C1 -166.56(13) ?
 C4 C5 O1 C1 69.57(15) ?
 C12 C11 O11 C1 62.35(19) ?
 C16 C11 O11 C1 -124.62(15) ?
 O1 C1 O11 C11 -75.57(16) ?
 C2 C1 O11 C11 165.98(12) ?
 C15 C14 O12 C17 -6.1(2) ?
 C13 C14 O12 C17 172.88(17) ?
 O32B C31 O31 C3 -27.2(5) ?
 O32A C31 O31 C3 9.4(5) ?
 C32 C31 O31 C3 172.00(17) ?
 C4 C3 O31 C31 121.60(16) ?
 C2 C3 O31 C31 -118.66(15) ?
 O31 C31 O32A O32B -102.1(15) ?
 C32 C31 O32A O32B 98.0(16) ?
 O31 C31 O32B O32A 97.1(16) ?
 C32 C31 O32B O32A -104.6(15) ?
 O42 C41 O41 C4 -3.9(2) ?
 C42 C41 O41 C4 174.71(15) ?
 C3 C4 O41 C41 112.34(15) ?
 C5 C4 O41 C41 -127.60(14) ?
 O62 C61 O61 C6 -2.7(2) ?
 C62 C61 O61 C6 176.49(15) ?
 C5 C6 O61 C61 -119.97(15) ?

loop_

_geom_hbond_atom_site_label_D
 _geom_hbond_atom_site_label_H
 _geom_hbond_atom_site_label_A
 _geom_hbond_distance_DH
 _geom_hbond_distance_HA
 _geom_hbond_distance_DA
 _geom_hbond_angle_DHA
 _geom_hbond_site_symmetry_A

N1 H21 O21 0.841(18) 2.012(18) 2.8086(18) 157.6(15) 6_654

4-Methoxyphenyl-2-acetamido-3,4,6-tri-*O*-benzoyl-2-deoxy- β -D-glucopyranosid (**II/8g**) – Nebenprodukt der Benzoylierung von **II/8a**

_audit_creation_date 06-06-12
 _audit_creation_method SHELXL-97

_chemical_name_systematic
 4-Methoxyphenyl 2-acetamido-3,4,6-tri-*O*-benzoyl-2-deoxy- β -D-glucopyranoside

_chemical_formula_moiety ?
 _chemical_formula_sum 'C72 H66 N2 O20'
 _chemical_formula_weight 1279.27
 _chemical_melting_point 190°C
 _chemical_compound_source ?

loop_

```

_atom_type_symbol
_atom_type_description
_atom_type_scatter_dispersion_real
_atom_type_scatter_dispersion_imag
_atom_type_scatter_source
'C' 'C' 0.0033 0.0016
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
'H' 'H' 0.0000 0.0000
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
'N' 'N' 0.0061 0.0033
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
'O' 'O' 0.0106 0.0060
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'

_symmetry_cell_setting      monoclinic
_symmetry_space_group_name_H-M  P 21

loop
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
'x, y, z'
'-x, y+1/2, -z'

_cell_length_a      13.954(3)
_cell_length_b      16.243(2)
_cell_length_c      15.184(3)
_cell_angle_alpha    90.00
_cell_angle_beta     102.183(17)
_cell_angle_gamma    90.00
_cell_volume         3364.0(12)
_cell_formula_units_Z  2
_cell_measurement_temperature  210(2)
_cell_measurement_reflns_used  23431
_cell_measurement_theta_min  1.37
_cell_measurement_theta_max  22.14

_exptl_crystal_description  'needle'
_exptl_crystal_colour      'colorless'
_exptl_crystal_size_max    1.450
_exptl_crystal_size_mid    0.562
_exptl_crystal_size_min    0.085
_exptl_crystal_density_meas  ?
_exptl_crystal_density_diffn  1.263
_exptl_crystal_density_method  'not measured'
_exptl_crystal_F_000      1344
_exptl_absorpt_coefficient_mu  0.093
_exptl_absorpt_correction_type  spherical
_exptl_absorpt_correction_T_min  0.9774
_exptl_absorpt_correction_T_max  0.9776

_diffn_measurement_device  '2-circle goniometer'
_diffn_measurement_device_type  'STOE IPDS 2'
_diffn_detector            'image plate (34 cm diameter)'
_diffn_detector_type      'STOE'
_diffn_detector_area_resol_mean  6.67
_diffn_source              'sealed X-ray tube, 12 x 0.4 mm long-fine focus'
_diffn_source_voltage      50
_diffn_source_current      40
_diffn_source_power        2.00
_diffn_radiation_type      'Mo K\alpha'
_diffn_radiation_wavelength  0.71073
_diffn_radiation_monochromator  'plane graphite'
_diffn_radiation_polarisation_norm  0
_diffn_radiation_collimation  '0.5 mm diameter, multiple pinhole'
_diffn_ambient_temperature  210
_diffn_measurement_method  'rotation method, delta omega = 1.0 deg'
_diffn_measurement_details
; 360 frames, detector distance = 140 mm
;
_diffn_reflns_number      41236
_diffn_reflns_av_R_equivalents  0.1418
_diffn_reflns_av_sigmaI/netI  0.1553
_diffn_reflns_limit_h_min  -16
_diffn_reflns_limit_h_max  16
_diffn_reflns_limit_k_min  -17
_diffn_reflns_limit_k_max  19
_diffn_reflns_limit_l_min  -17
_diffn_reflns_limit_l_max  17
_diffn_reflns_theta_min  1.37
_diffn_reflns_theta_max  24.86

```

```

_reflns_number_total      11038
_reflns_number_gt        4789
_reflns_threshold_expression  >2sigma(I)

_computing_data_collection 'STOE X-AREA'
_computing_cell_refinement 'STOE X-AREA'
_computing_data_reduction 'STOE X-RED'
_computing_structure_solution 'SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)'
_computing_structure_refinement 'SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)'
_computing_molecular_graphics ?
_computing_publication_material ?

_refine_ls_structure_factor_coef Fsqd
_refine_ls_matrix_type full
_refine_ls_weighting_scheme calc
_refine_ls_weighting_details
'calc w=1/[s^2*(Fo^2)+(0.0207P)^2+0.0000P] where P=(Fo^2+2Fc^2)/3'
_atom_sites_solution_primary direct
_atom_sites_solution_secondary difmap
_atom_sites_solution_hydrogens geom
_refine_ls_hydrogen_treatment mixed
_refine_ls_extinction_method SHELXL
_refine_ls_extinction_coef 0.0053(3)
_refine_ls_extinction_expression
'Fc^*=kFc[1+0.001xFc^2/l^3/sin(2\q)]^-1/4^'
_refine_ls_abs_structure_details
'Flack H D (1983), Acta Cryst. A39, 876-881'
_refine_ls_abs_structure_Flack -0.9(10)
_refine_ls_number_reflns 11038
_refine_ls_number_parameters 1037
_refine_ls_number_restraints 1
_refine_ls_R_factor_all 0.1399
_refine_ls_R_factor_gt 0.0494
_refine_ls_wR_factor_ref 0.0993
_refine_ls_wR_factor_gt 0.0784
_refine_ls_goodness_of_fit_ref 0.796
_refine_ls_restrained_S_all 0.796
_refine_ls_shift/su_max 0.010
_refine_ls_shift/su_mean 0.000
_refine_diff_density_max 0.178
_refine_diff_density_min -0.162
_refine_diff_density_rms 0.035

```

loop_

```

_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_U_iso_or_equiv
_atom_site_adp_type
_atom_site_occupancy
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_calc_flag
_atom_site_refinement_flags
_atom_site_disorder_assembly
_atom_site_disorder_group
C1A C 0.9987(4) 0.6125(3) -0.2857(3) 0.0477(13) Uani 1 1 d . . .
H1 H 0.990(3) 0.677(3) -0.321(3) 0.057 Uiso 1 1 d . . .
C2A C 0.9607(4) 0.5407(3) -0.3499(3) 0.0479(14) Uani 1 1 d . . .
H2 H 0.989(3) 0.490(3) -0.318(3) 0.057 Uiso 1 1 d . . .
C3A C 0.8482(4) 0.5400(3) -0.3727(3) 0.0452(13) Uani 1 1 d . . .
H3 H 0.821(3) 0.581(3) -0.413(3) 0.054 Uiso 1 1 d . . .
C4A C 0.8088(4) 0.5437(4) -0.2867(4) 0.0523(14) Uani 1 1 d . . .
H4 H 0.831(3) 0.493(3) -0.245(3) 0.063 Uiso 1 1 d . . .
C5A C 0.8477(4) 0.6227(3) -0.2356(3) 0.0503(14) Uani 1 1 d . . .
H5 H 0.833(3) 0.674(3) -0.279(3) 0.060 Uiso 1 1 d . . .
C11A C 1.1551(4) 0.6523(3) -0.1903(3) 0.0526(14) Uani 1 1 d . . .
C12A C 1.1215(4) 0.7261(4) -0.1659(4) 0.0592(15) Uani 1 1 d . . .
H6 H 1.055(4) 0.739(3) -0.183(3) 0.071 Uiso 1 1 d . . .
C13A C 1.1863(4) 0.7747(4) -0.1025(4) 0.0679(16) Uani 1 1 d . . .
H7 H 1.165(4) 0.839(3) -0.087(3) 0.081 Uiso 1 1 d . . .
C14A C 1.2806(5) 0.7464(4) -0.0671(4) 0.0669(16) Uani 1 1 d . . .
C15A C 1.3129(5) 0.6748(4) -0.0938(4) 0.0663(16) Uani 1 1 d . . .
H8 H 1.390(4) 0.660(3) -0.070(3) 0.080 Uiso 1 1 d . . .
C16A C 1.2513(4) 0.6250(4) -0.1565(4) 0.0605(15) Uani 1 1 d . . .
H9 H 1.288(3) 0.568(3) -0.187(3) 0.073 Uiso 1 1 d . . .
C17A C 1.4279(6) 0.7689(6) 0.0494(6) 0.102(3) Uani 1 1 d . . .

```


H10A H 1.414(6) 0.729(5) 0.081(5) 0.123 Uiso 1 1 d ...
H10B H 1.475(5) 0.756(4) -0.005(5) 0.123 Uiso 1 1 d ...
H10C H 1.454(5) 0.831(4) 0.087(4) 0.123 Uiso 1 1 d ...
C21A C 1.0777(4) 0.4976(3) -0.4422(4) 0.0499(14) Uani 1 1 d ...
C22A C 1.1185(5) 0.5227(4) -0.5224(4) 0.0585(17) Uani 1 1 d ...
H12A H 1.070(3) 0.586(3) -0.562(3) 0.070 Uiso 1 1 d ...
H12B H 1.165(4) 0.549(4) -0.499(4) 0.070 Uiso 1 1 d ...
H12C H 1.144(3) 0.480(3) -0.550(3) 0.070 Uiso 1 1 d ...
C31A C 0.7611(4) 0.4636(3) -0.5015(4) 0.0551(14) Uani 1 1 d ...
C32A C 0.7438(4) 0.3794(3) -0.5413(4) 0.0505(13) Uani 1 1 d ...
C33A C 0.7079(4) 0.3704(4) -0.6335(4) 0.0624(16) Uani 1 1 d ...
H13 H 0.699(4) 0.423(3) -0.662(3) 0.075 Uiso 1 1 d ...
C34A C 0.6962(4) 0.2933(4) -0.6721(4) 0.0686(17) Uani 1 1 d ...
H14 H 0.671(4) 0.287(3) -0.734(4) 0.082 Uiso 1 1 d ...
C35A C 0.7168(5) 0.2253(5) -0.6179(5) 0.083(2) Uani 1 1 d ...
H15 H 0.710(5) 0.175(4) -0.637(4) 0.099 Uiso 1 1 d ...
C36A C 0.7466(5) 0.2316(4) -0.5256(4) 0.0756(19) Uani 1 1 d ...
H16 H 0.765(4) 0.178(4) -0.482(4) 0.091 Uiso 1 1 d ...
C37A C 0.7621(5) 0.3095(4) -0.4882(4) 0.0610(16) Uani 1 1 d ...
H17 H 0.774(4) 0.318(4) -0.435(3) 0.073 Uiso 1 1 d ...
C41A C 0.6554(5) 0.5052(4) -0.2576(5) 0.0758(18) Uani 1 1 d ...
C42A C 0.5473(5) 0.4959(3) -0.2957(4) 0.0653(16) Uani 1 1 d ...
C43A C 0.5063(5) 0.5128(4) -0.3867(5) 0.0782(19) Uani 1 1 d ...
H18 H 0.5456 0.5314 -0.4250 0.094 Uiso 1 1 calc R ...
C44A C 0.4056(5) 0.5014(4) -0.4188(5) 0.087(2) Uani 1 1 d ...
H19 H 0.382(4) 0.517(4) -0.493(4) 0.105 Uiso 1 1 d ...
C45A C 0.3478(6) 0.4739(4) -0.3595(6) 0.086(2) Uani 1 1 d ...
H20 H 0.263(5) 0.466(4) -0.382(4) 0.104 Uiso 1 1 d ...
C46A C 0.3880(5) 0.4572(4) -0.2702(6) 0.087(2) Uani 1 1 d ...
H21 H 0.334(4) 0.444(4) -0.222(4) 0.104 Uiso 1 1 d ...
C47A C 0.4884(5) 0.4681(4) -0.2376(4) 0.0754(18) Uani 1 1 d ...
H22 H 0.5161 0.4569 -0.1775 0.091 Uiso 1 1 calc R ...
C6A C 0.8145(5) 0.6333(4) -0.1479(4) 0.0613(16) Uani 1 1 d ...
H23A H 0.845(4) 0.581(3) -0.102(3) 0.074 Uiso 1 1 d ...
H23B H 0.747(4) 0.637(3) -0.154(3) 0.074 Uiso 1 1 d ...
C61A C 0.8597(4) 0.7219(4) -0.0212(4) 0.0640(16) Uani 1 1 d ...
C62A C 0.8957(4) 0.8034(4) 0.0119(4) 0.0639(16) Uani 1 1 d ...
C63A C 0.8768(5) 0.8299(5) 0.0959(4) 0.077(2) Uani 1 1 d ...
H24 H 0.853(4) 0.783(4) 0.119(4) 0.093 Uiso 1 1 d ...
C64A C 0.9033(6) 0.9093(5) 0.1266(5) 0.097(3) Uani 1 1 d ...
H25 H 0.877(4) 0.943(4) 0.191(4) 0.116 Uiso 1 1 d ...
C65A C 0.9480(7) 0.9620(6) 0.0754(6) 0.110(3) Uani 1 1 d ...
H26 H 0.953(5) 1.018(5) 0.090(5) 0.132 Uiso 1 1 d ...
C66A C 0.9692(6) 0.9367(5) -0.0053(5) 0.098(2) Uani 1 1 d ...
H27 H 1.005(4) 0.983(4) -0.054(4) 0.117 Uiso 1 1 d ...
C67A C 0.9407(6) 0.8566(5) -0.0364(4) 0.080(2) Uani 1 1 d ...
H28 H 0.951(5) 0.840(4) -0.082(4) 0.096 Uiso 1 1 d ...
C1B C 0.7697(4) 0.7782(3) 0.5184(3) 0.0453(13) Uani 1 1 d ...
H29 H 0.757(3) 0.834(3) 0.506(3) 0.054 Uiso 1 1 d ...
C2B C 0.7622(4) 0.7303(3) 0.4323(3) 0.0468(13) Uani 1 1 d ...
H30 H 0.776(3) 0.675(3) 0.440(3) 0.056 Uiso 1 1 d ...
C3B C 0.6558(4) 0.7348(3) 0.3749(3) 0.0461(13) Uani 1 1 d ...
H31 H 0.654(3) 0.795(3) 0.353(3) 0.055 Uiso 1 1 d ...
C4B C 0.5828(4) 0.7143(3) 0.4326(3) 0.0465(13) Uani 1 1 d ...
H32 H 0.592(3) 0.658(3) 0.445(3) 0.056 Uiso 1 1 d ...
C5B C 0.6016(4) 0.7688(3) 0.5169(3) 0.0470(13) Uani 1 1 d ...
H33 H 0.602(3) 0.829(3) 0.499(3) 0.056 Uiso 1 1 d ...
C11B C 0.9057(4) 0.8231(3) 0.6323(3) 0.0444(12) Uani 1 1 d ...
C12B C 0.8540(4) 0.8626(3) 0.6883(4) 0.0500(14) Uani 1 1 d ...
H34 H 0.790(4) 0.843(3) 0.677(3) 0.060 Uiso 1 1 d ...
C13B C 0.8993(4) 0.9264(3) 0.7435(3) 0.0564(14) Uani 1 1 d ...
H35 H 0.859(3) 0.968(3) 0.793(3) 0.068 Uiso 1 1 d ...
C14B C 0.9964(4) 0.9489(3) 0.7427(4) 0.0552(14) Uani 1 1 d ...
C15B C 1.0484(5) 0.9089(3) 0.6894(4) 0.0621(16) Uani 1 1 d ...
H36 H 1.122(4) 0.923(3) 0.684(3) 0.075 Uiso 1 1 d ...
C16B C 1.0018(4) 0.8454(3) 0.6313(3) 0.0510(14) Uani 1 1 d ...
H37 H 1.036(3) 0.811(3) 0.582(3) 0.061 Uiso 1 1 d ...
C17B C 1.1343(6) 1.0367(5) 0.8013(5) 0.087(2) Uani 1 1 d ...
H39A H 1.142(4) 1.085(4) 0.845(4) 0.104 Uiso 1 1 d ...
H39B H 1.174(4) 0.985(4) 0.820(4) 0.104 Uiso 1 1 d ...
H39C H 1.138(5) 1.064(4) 0.749(4) 0.104 Uiso 1 1 d ...
C21B C 0.9175(4) 0.7162(4) 0.3802(4) 0.0560(15) Uani 1 1 d ...
C22B C 0.9908(7) 0.7619(6) 0.3370(6) 0.090(3) Uani 1 1 d ...
H40A H 0.997(7) 0.740(6) 0.304(5) 0.108 Uiso 1 1 d ...
H40B H 0.956(4) 0.801(4) 0.286(4) 0.108 Uiso 1 1 d ...
H40C H 1.043(5) 0.727(4) 0.363(4) 0.108 Uiso 1 1 d ...
C31B C 0.6417(4) 0.6979(3) 0.2184(4) 0.0509(14) Uani 1 1 d ...
C32B C 0.6261(4) 0.6253(3) 0.1559(3) 0.0487(13) Uani 1 1 d ...
C33B C 0.6306(5) 0.6396(4) 0.0666(4) 0.0737(18) Uani 1 1 d ...

H41 H 0.648(4) 0.700(4) 0.052(4) 0.088 Uiso 1 1 d . . .
C34B C 0.6206(6) 0.5740(5) 0.0055(5) 0.087(2) Uani 1 1 d . . .
H42 H 0.641(4) 0.585(4) -0.054(4) 0.105 Uiso 1 1 d . . .
C35B C 0.6052(5) 0.4969(6) 0.0347(5) 0.087(2) Uani 1 1 d . . .
H43 H 0.590(4) 0.443(4) -0.011(4) 0.104 Uiso 1 1 d . . .
C36B C 0.5972(6) 0.4836(4) 0.1223(5) 0.084(2) Uani 1 1 d . . .
H44 H 0.601(5) 0.438(4) 0.135(5) 0.101 Uiso 1 1 d . . .
C37B C 0.6086(4) 0.5482(4) 0.1838(4) 0.0604(15) Uani 1 1 d . . .
H45 H 0.609(3) 0.532(3) 0.254(3) 0.073 Uiso 1 1 d . . .
C41B C 0.4165(4) 0.6730(4) 0.3635(4) 0.0657(16) Uani 1 1 d . . .
C42B C 0.3247(4) 0.6974(4) 0.2968(4) 0.0600(15) Uani 1 1 d . . .
C43B C 0.3186(5) 0.7709(4) 0.2512(4) 0.0758(18) Uani 1 1 d . . .
H46 H 0.391(4) 0.813(3) 0.267(3) 0.091 Uiso 1 1 d . . .
C44B C 0.2321(5) 0.7900(5) 0.1851(5) 0.094(2) Uani 1 1 d . . .
H47 H 0.225(4) 0.856(4) 0.139(4) 0.113 Uiso 1 1 d . . .
C45B C 0.1557(5) 0.7314(5) 0.1691(5) 0.086(2) Uani 1 1 d . . .
H48 H 0.093(4) 0.742(4) 0.123(4) 0.104 Uiso 1 1 d . . .
C46B C 0.1631(4) 0.6603(5) 0.2167(5) 0.0826(19) Uani 1 1 d . . .
H49 H 0.1107 0.6236 0.2059 0.099 Uiso 1 1 calc R . . .
C47B C 0.2470(5) 0.6401(4) 0.2817(5) 0.0760(19) Uani 1 1 d . . .
H50 H 0.248(4) 0.575(3) 0.321(4) 0.091 Uiso 1 1 d . . .
C6B C 0.5329(5) 0.7490(4) 0.5793(4) 0.0683(19) Uani 1 1 d . . .
H51A H 0.547(4) 0.699(4) 0.593(4) 0.082 Uiso 1 1 d . . .
H51B H 0.464(4) 0.756(3) 0.545(4) 0.082 Uiso 1 1 d . . .
C61B C 0.5761(4) 0.7782(4) 0.7384(4) 0.0615(15) Uani 1 1 d . . .
C62B C 0.6055(4) 0.8457(4) 0.8048(4) 0.0597(15) Uani 1 1 d . . .
C63B C 0.6194(5) 0.8218(4) 0.8958(4) 0.0766(19) Uani 1 1 d . . .
H52 H 0.611(4) 0.759(4) 0.910(4) 0.092 Uiso 1 1 d . . .
C64B C 0.6473(5) 0.8822(6) 0.9635(5) 0.093(2) Uani 1 1 d . . .
H53 H 0.644(4) 0.855(4) 1.036(4) 0.111 Uiso 1 1 d . . .
C65B C 0.6666(5) 0.9611(6) 0.9409(6) 0.093(2) Uani 1 1 d . . .
H54 H 0.687(5) 1.007(4) 0.982(5) 0.112 Uiso 1 1 d . . .
C66B C 0.6537(6) 0.9840(5) 0.8511(6) 0.098(3) Uani 1 1 d . . .
H55 H 0.644(5) 1.037(5) 0.828(5) 0.118 Uiso 1 1 d . . .
C67B C 0.6209(5) 0.9257(4) 0.7815(5) 0.0778(19) Uani 1 1 d . . .
H56 H 0.605(4) 0.947(4) 0.720(4) 0.093 Uiso 1 1 d . . .
N1A N 1.0017(3) 0.5452(3) -0.4306(3) 0.0481(11) Uani 1 1 d . . .
H11 H 0.979(4) 0.578(3) -0.472(3) 0.058 Uiso 1 1 d . . .
N1B N 0.8341(4) 0.7583(3) 0.3814(3) 0.0503(12) Uani 1 1 d . . .
H38 H 0.834(4) 0.802(3) 0.370(4) 0.060 Uiso 1 1 d . . .
O1A O 0.9536(2) 0.6120(2) -0.2100(2) 0.0498(9) Uani 1 1 d . . .
O11A O 1.1001(2) 0.5954(2) -0.2522(2) 0.0556(9) Uani 1 1 d . . .
O12A O 1.3353(3) 0.8009(3) -0.0016(3) 0.0907(13) Uani 1 1 d . . .
O21A O 1.1097(3) 0.4407(2) -0.3910(2) 0.0624(10) Uani 1 1 d . . .
O31A O 0.8184(2) 0.46242(19) -0.4173(2) 0.0503(9) Uani 1 1 d . . .
O32A O 0.7279(3) 0.5265(2) -0.5397(3) 0.0819(14) Uani 1 1 d . . .
O41A O 0.7027(2) 0.5465(2) -0.3160(2) 0.0558(10) Uani 1 1 d . . .
O42A O 0.6942(3) 0.4791(3) -0.1833(3) 0.0844(13) Uani 1 1 d . . .
O61A O 0.8539(3) 0.7123(2) -0.1102(2) 0.0624(10) Uani 1 1 d . . .
O62A O 0.8389(4) 0.6680(3) 0.0238(3) 0.122(2) Uani 1 1 d . . .
O1B O 0.6998(2) 0.7494(2) 0.5664(2) 0.0487(9) Uani 1 1 d . . .
O11B O 0.8646(2) 0.75985(19) 0.5724(2) 0.0511(9) Uani 1 1 d . . .
O12B O 1.0328(3) 1.0122(3) 0.8000(3) 0.0778(12) Uani 1 1 d . . .
O21B O 0.9330(3) 0.6472(3) 0.4116(2) 0.0697(11) Uani 1 1 d . . .
O31B O 0.6449(2) 0.67352(19) 0.3045(2) 0.0483(9) Uani 1 1 d . . .
O32B O 0.6492(3) 0.7680(2) 0.1972(2) 0.0739(12) Uani 1 1 d . . .
O41B O 0.4860(2) 0.7342(2) 0.3774(2) 0.0549(9) Uani 1 1 d . . .
O42B O 0.4285(3) 0.6080(3) 0.4039(3) 0.0988(16) Uani 1 1 d . . .
O61B O 0.5545(3) 0.8078(2) 0.6529(2) 0.0633(10) Uani 1 1 d . . .
O62B O 0.5708(4) 0.7064(3) 0.7554(3) 0.0912(14) Uani 1 1 d . . .

loop_

_atom_site_aniso_label
_atom_site_aniso_U_11
_atom_site_aniso_U_22
_atom_site_aniso_U_33
_atom_site_aniso_U_23
_atom_site_aniso_U_13
_atom_site_aniso_U_12
C1A 0.053(4) 0.035(3) 0.053(3) -0.007(3) 0.004(3) 0.004(3)
C2A 0.069(4) 0.036(3) 0.038(3) 0.004(3) 0.010(3) 0.007(3)
C3A 0.050(3) 0.033(3) 0.050(3) 0.000(3) 0.004(3) 0.009(3)
C4A 0.054(4) 0.051(3) 0.053(4) 0.002(3) 0.016(3) -0.002(3)
C5A 0.063(4) 0.045(3) 0.046(3) -0.009(3) 0.017(3) 0.003(3)
C11A 0.061(4) 0.043(3) 0.053(3) 0.001(3) 0.008(3) 0.000(3)
C12A 0.057(3) 0.059(4) 0.060(4) -0.009(3) 0.010(3) 0.009(3)
C13A 0.071(4) 0.055(4) 0.073(4) -0.002(3) 0.005(3) -0.001(3)
C14A 0.071(4) 0.061(4) 0.063(4) 0.000(3) 0.000(3) -0.018(4)
C15A 0.062(4) 0.062(4) 0.070(4) 0.002(4) 0.004(3) 0.001(4)

C16A 0.058(4) 0.060(4) 0.062(4) -0.002(3) 0.008(3) -0.003(3)
C17A 0.093(6) 0.100(7) 0.097(6) -0.001(5) -0.016(5) -0.005(5)
C21A 0.057(4) 0.034(3) 0.060(4) -0.013(3) 0.015(3) -0.006(3)
C22A 0.075(5) 0.038(4) 0.067(4) -0.015(3) 0.025(4) -0.006(3)
C31A 0.063(4) 0.050(4) 0.052(4) -0.002(3) 0.011(3) -0.010(3)
C32A 0.054(3) 0.046(3) 0.051(3) -0.003(3) 0.009(3) -0.005(3)
C33A 0.062(4) 0.057(4) 0.070(4) 0.001(3) 0.017(3) -0.017(3)
C34A 0.082(5) 0.063(5) 0.061(4) -0.017(4) 0.017(3) -0.011(4)
C35A 0.093(5) 0.057(5) 0.107(6) -0.033(5) 0.043(4) -0.010(4)
C36A 0.121(5) 0.046(4) 0.059(4) -0.013(3) 0.015(4) 0.007(4)
C37A 0.075(4) 0.047(4) 0.061(4) -0.005(4) 0.014(3) -0.003(3)
C41A 0.072(5) 0.063(4) 0.090(5) -0.017(4) 0.012(4) -0.005(4)
C42A 0.076(4) 0.052(4) 0.068(4) -0.005(3) 0.015(4) -0.005(3)
C43A 0.065(4) 0.069(4) 0.098(5) 0.013(4) 0.010(4) -0.013(4)
C44A 0.079(5) 0.068(5) 0.107(6) 0.012(4) 0.001(5) -0.010(4)
C45A 0.068(5) 0.071(5) 0.120(7) 0.020(4) 0.020(5) 0.000(4)
C46A 0.078(5) 0.063(4) 0.126(7) -0.013(5) 0.036(5) -0.005(4)
C47A 0.081(5) 0.076(5) 0.075(4) 0.002(3) 0.028(4) -0.012(4)
C6A 0.063(4) 0.053(4) 0.069(4) -0.013(3) 0.017(3) 0.002(3)
C61A 0.077(4) 0.071(5) 0.044(4) 0.005(3) 0.012(3) 0.002(4)
C62A 0.063(4) 0.078(5) 0.048(4) -0.009(4) 0.005(3) 0.008(4)
C63A 0.068(4) 0.106(6) 0.052(4) -0.013(4) 0.000(3) 0.006(4)
C64A 0.111(6) 0.099(6) 0.065(5) -0.050(5) -0.013(4) 0.011(5)
C65A 0.126(7) 0.101(7) 0.090(6) -0.041(6) -0.010(5) -0.014(6)
C66A 0.135(7) 0.074(5) 0.082(5) -0.039(4) 0.017(5) -0.012(5)
C67A 0.096(5) 0.087(5) 0.055(4) -0.017(4) 0.009(4) 0.008(4)
C1B 0.048(3) 0.042(3) 0.044(3) 0.003(3) 0.004(3) 0.003(3)
C2B 0.062(4) 0.028(3) 0.052(3) 0.003(3) 0.016(3) -0.003(3)
C3B 0.058(3) 0.030(3) 0.047(3) -0.001(3) 0.003(3) -0.005(3)
C4B 0.052(3) 0.045(3) 0.041(3) -0.001(3) 0.005(3) 0.001(3)
C5B 0.052(3) 0.045(3) 0.046(3) -0.006(3) 0.012(3) -0.005(3)
C11B 0.050(3) 0.033(3) 0.046(3) 0.002(3) 0.003(3) 0.004(3)
C12B 0.051(3) 0.045(3) 0.052(3) -0.001(3) 0.006(3) -0.006(3)
C13B 0.063(4) 0.061(4) 0.045(3) -0.004(3) 0.009(3) -0.002(3)
C14B 0.062(4) 0.049(3) 0.053(3) -0.017(3) 0.009(3) -0.003(3)
C15B 0.055(4) 0.056(4) 0.070(4) -0.005(3) 0.002(3) 0.000(3)
C16B 0.054(4) 0.047(3) 0.052(3) -0.006(3) 0.009(3) 0.010(3)
C17B 0.082(5) 0.084(6) 0.090(6) -0.027(5) 0.011(5) -0.033(4)
C21B 0.056(4) 0.054(4) 0.055(3) 0.000(3) 0.004(3) 0.004(3)
C22B 0.073(5) 0.124(8) 0.079(6) 0.024(5) 0.033(4) 0.024(5)
C31B 0.061(4) 0.044(4) 0.051(4) -0.004(3) 0.018(3) -0.002(3)
C32B 0.053(3) 0.053(4) 0.039(3) -0.008(3) 0.006(2) 0.000(3)
C33B 0.104(5) 0.071(4) 0.048(4) -0.002(4) 0.019(3) 0.006(4)
C34B 0.123(6) 0.090(6) 0.056(4) -0.016(4) 0.035(4) -0.009(5)
C35B 0.093(5) 0.099(6) 0.066(5) -0.032(5) 0.008(4) -0.009(4)
C36B 0.103(5) 0.067(5) 0.079(5) -0.007(5) 0.010(4) -0.014(5)
C37B 0.076(4) 0.049(4) 0.055(4) -0.007(3) 0.010(3) -0.007(3)
C41B 0.074(5) 0.065(4) 0.058(4) -0.003(4) 0.014(3) -0.013(4)
C42B 0.071(4) 0.053(4) 0.056(4) -0.004(3) 0.013(3) -0.004(3)
C43B 0.077(5) 0.083(5) 0.064(4) 0.005(4) 0.007(3) -0.012(4)
C44B 0.072(5) 0.114(6) 0.092(5) 0.002(5) 0.006(4) 0.003(5)
C45B 0.064(5) 0.095(6) 0.094(5) -0.010(5) 0.004(4) 0.008(5)
C46B 0.059(4) 0.088(5) 0.096(5) -0.019(4) 0.005(4) -0.012(4)
C47B 0.064(4) 0.081(5) 0.080(5) -0.016(4) 0.010(4) -0.024(4)
C6B 0.084(4) 0.067(4) 0.057(4) -0.023(4) 0.020(3) -0.020(4)
C61B 0.055(4) 0.069(5) 0.062(4) 0.000(4) 0.014(3) 0.000(3)
C62B 0.060(4) 0.068(4) 0.049(4) -0.012(3) 0.007(3) 0.007(3)
C63B 0.075(4) 0.084(5) 0.067(4) 0.001(4) 0.005(3) 0.022(4)
C64B 0.093(5) 0.119(7) 0.058(5) -0.009(5) -0.002(4) 0.009(5)
C65B 0.074(5) 0.123(8) 0.081(6) -0.041(5) 0.015(4) -0.011(5)
C66B 0.117(6) 0.076(5) 0.116(7) -0.030(5) 0.057(6) -0.025(5)
C67B 0.094(5) 0.078(5) 0.065(4) -0.011(4) 0.027(4) -0.016(4)
N1A 0.058(3) 0.041(3) 0.044(3) 0.006(2) 0.008(2) 0.006(2)
N1B 0.059(3) 0.033(3) 0.057(3) 0.006(2) 0.009(2) -0.003(3)
O1A 0.055(2) 0.053(2) 0.040(2) -0.0031(17) 0.0071(17) 0.0062(18)
O11A 0.054(2) 0.050(2) 0.059(2) -0.0048(19) 0.0032(19) 0.0085(18)
O12A 0.090(3) 0.076(3) 0.093(3) -0.009(3) -0.010(3) -0.016(3)
O21A 0.077(3) 0.036(2) 0.074(3) 0.010(2) 0.018(2) 0.008(2)
O31A 0.066(2) 0.039(2) 0.042(2) 0.0003(17) 0.0035(18) 0.0029(18)
O32A 0.110(3) 0.040(2) 0.075(3) 0.012(2) -0.027(2) -0.006(2)
O41A 0.058(3) 0.050(2) 0.063(2) -0.0033(19) 0.021(2) -0.0064(19)
O42A 0.090(3) 0.097(3) 0.061(3) 0.017(2) 0.003(2) -0.005(3)
O61A 0.082(3) 0.061(3) 0.044(2) -0.0118(19) 0.0121(19) 0.001(2)
O62A 0.202(6) 0.114(4) 0.053(3) 0.001(3) 0.031(3) -0.050(4)
O1B 0.052(2) 0.055(2) 0.0390(18) 0.0052(16) 0.0094(17) -0.0065(18)
O11B 0.057(2) 0.039(2) 0.052(2) -0.0032(17) -0.0018(17) 0.0036(18)
O12B 0.063(3) 0.088(3) 0.080(3) -0.035(2) 0.010(2) -0.022(2)
O21B 0.086(3) 0.064(3) 0.060(2) 0.008(2) 0.018(2) 0.025(2)
O31B 0.073(2) 0.0358(19) 0.0353(19) -0.0058(17) 0.0098(17) -0.0043(17)

8 Anhang

O32B 0.130(4) 0.047(3) 0.044(2) 0.004(2) 0.018(2) 0.001(2)
O41B 0.056(2) 0.052(2) 0.053(2) -0.0061(18) 0.0052(18) -0.006(2)
O42B 0.091(3) 0.081(3) 0.107(4) 0.032(3) -0.018(3) -0.030(3)
O61B 0.075(3) 0.069(3) 0.048(2) -0.006(2) 0.0190(19) -0.010(2)
O62B 0.144(4) 0.058(3) 0.068(3) 0.005(2) 0.015(3) 0.002(3)

loop_
_geom_bond_atom_site_label_1
_geom_bond_atom_site_label_2
_geom_bond_distance
_geom_bond_site_symmetry_2
_geom_bond_publ_flag
C1A O1A 1.422(6) . ?
C1A O11A 1.425(6) . ?
C1A C2A 1.541(6) . ?
C2A N1A 1.459(6) . ?
C2A C3A 1.534(7) . ?
C3A O31A 1.450(5) . ?
C3A C4A 1.522(7) . ?
C4A O41A 1.454(6) . ?
C4A C5A 1.538(7) . ?
C5A O1A 1.457(6) . ?
C5A C6A 1.510(7) . ?
C11A C12A 1.366(7) . ?
C11A C16A 1.404(7) . ?
C11A O11A 1.423(6) . ?
C12A C13A 1.414(7) . ?
C13A C14A 1.390(8) . ?
C14A C15A 1.341(8) . ?
C14A O12A 1.425(6) . ?
C15A C16A 1.398(7) . ?
C17A O12A 1.454(8) . ?
C21A O21A 1.230(6) . ?
C21A N1A 1.354(6) . ?
C21A C22A 1.504(8) . ?
C31A O32A 1.217(6) . ?
C31A O31A 1.357(6) . ?
C31A C32A 1.494(7) . ?
C32A C37A 1.385(7) . ?
C32A C33A 1.391(7) . ?
C33A C34A 1.378(8) . ?
C34A C35A 1.371(9) . ?
C35A C36A 1.379(9) . ?
C36A C37A 1.384(8) . ?
C41A O42A 1.220(7) . ?
C41A O41A 1.385(7) . ?
C41A C42A 1.504(8) . ?
C42A C47A 1.403(8) . ?
C42A C43A 1.406(8) . ?
C43A C44A 1.400(8) . ?
C44A C45A 1.403(9) . ?
C45A C46A 1.380(9) . ?
C46A C47A 1.394(8) . ?
C6A O61A 1.464(6) . ?
C61A O62A 1.185(6) . ?
C61A O61A 1.345(6) . ?
C61A C62A 1.466(8) . ?
C62A C67A 1.369(9) . ?
C62A C63A 1.422(8) . ?
C63A C64A 1.395(9) . ?
C64A C65A 1.389(11) . ?
C65A C66A 1.382(10) . ?
C66A C67A 1.412(9) . ?
C1B O1B 1.414(6) . ?
C1B O11B 1.434(5) . ?
C1B C2B 1.507(7) . ?
C2B N1B 1.462(7) . ?
C2B C3B 1.557(7) . ?
C3B O31B 1.445(5) . ?
C3B C4B 1.514(7) . ?
C4B O41B 1.468(6) . ?
C4B C5B 1.533(7) . ?
C5B O1B 1.452(6) . ?
C5B C6B 1.518(8) . ?
C11B C12B 1.383(7) . ?
C11B C16B 1.393(7) . ?
C11B O11B 1.411(6) . ?
C12B C13B 1.397(7) . ?
C13B C14B 1.407(7) . ?

C14B C15B 1.360(7) . ?
 C14B O12B 1.373(6) . ?
 C15B C16B 1.422(7) . ?
 C17B O12B 1.467(8) . ?
 C21B O21B 1.219(6) . ?
 C21B N1B 1.353(7) . ?
 C21B C22B 1.519(10) . ?
 C31B O32B 1.193(6) . ?
 C31B O31B 1.359(6) . ?
 C31B C32B 1.501(7) . ?
 C32B C37B 1.361(7) . ?
 C32B C33B 1.391(7) . ?
 C33B C34B 1.400(8) . ?
 C34B C35B 1.360(9) . ?
 C35B C36B 1.375(10) . ?
 C36B C37B 1.392(9) . ?
 C41B O42B 1.213(6) . ?
 C41B O41B 1.374(6) . ?
 C41B C42B 1.509(8) . ?
 C42B C43B 1.375(7) . ?
 C42B C47B 1.411(7) . ?
 C43B C44B 1.431(9) . ?
 C44B C45B 1.412(9) . ?
 C45B C46B 1.355(9) . ?
 C46B C47B 1.402(8) . ?
 C6B O61B 1.452(6) . ?
 C61B O62B 1.200(6) . ?
 C61B O61B 1.357(6) . ?
 C61B C62B 1.488(8) . ?
 C62B C67B 1.375(8) . ?
 C62B C63B 1.408(7) . ?
 C63B C64B 1.415(9) . ?
 C64B C65B 1.367(11) . ?
 C65B C66B 1.389(11) . ?
 C66B C67B 1.421(9) . ?

loop_

_geom_angle_atom_site_label_1
 _geom_angle_atom_site_label_2
 _geom_angle_atom_site_label_3
 _geom_angle
 _geom_angle_site_symmetry_1
 _geom_angle_site_symmetry_3
 _geom_angle_publ_flag
 O1A C1A O11A 106.6(4) . . ?
 O1A C1A C2A 110.8(4) . . ?
 O11A C1A C2A 105.2(4) . . ?
 N1A C2A C3A 112.0(4) . . ?
 N1A C2A C1A 110.4(4) . . ?
 C3A C2A C1A 110.3(4) . . ?
 O31A C3A C4A 108.3(4) . . ?
 O31A C3A C2A 106.9(4) . . ?
 C4A C3A C2A 110.1(4) . . ?
 O41A C4A C3A 105.5(4) . . ?
 O41A C4A C5A 110.8(4) . . ?
 C3A C4A C5A 108.2(4) . . ?
 O1A C5A C6A 105.1(4) . . ?
 O1A C5A C4A 105.3(4) . . ?
 C6A C5A C4A 113.5(5) . . ?
 C12A C11A C16A 122.4(5) . . ?
 C12A C11A O11A 125.5(5) . . ?
 C16A C11A O11A 112.2(5) . . ?
 C11A C12A C13A 117.9(5) . . ?
 C14A C13A C12A 119.7(6) . . ?
 C15A C14A C13A 121.4(6) . . ?
 C15A C14A O12A 125.8(6) . . ?
 C13A C14A O12A 112.9(6) . . ?
 C14A C15A C16A 120.7(6) . . ?
 C15A C16A C11A 117.9(6) . . ?
 O21A C21A N1A 122.5(5) . . ?
 O21A C21A C22A 124.5(5) . . ?
 N1A C21A C22A 113.0(5) . . ?
 O32A C31A O31A 123.3(5) . . ?
 O32A C31A C32A 124.2(5) . . ?
 O31A C31A C32A 112.4(5) . . ?
 C37A C32A C33A 118.8(5) . . ?
 C37A C32A C31A 121.4(5) . . ?
 C33A C32A C31A 119.8(5) . . ?
 C34A C33A C32A 120.6(6) . . ?

C35A C34A C33A 119.0(6) . . ?
C34A C35A C36A 122.1(6) . . ?
C35A C36A C37A 118.1(6) . . ?
C36A C37A C32A 121.1(5) . . ?
O42A C41A O41A 125.6(6) . . ?
O42A C41A C42A 122.3(6) . . ?
O41A C41A C42A 112.1(6) . . ?
C47A C42A C43A 120.6(6) . . ?
C47A C42A C41A 117.6(6) . . ?
C43A C42A C41A 121.7(6) . . ?
C44A C43A C42A 119.2(6) . . ?
C43A C44A C45A 119.3(7) . . ?
C46A C45A C44A 121.5(7) . . ?
C45A C46A C47A 119.7(7) . . ?
C46A C47A C42A 119.7(6) . . ?
O61A C6A C5A 106.6(5) . . ?
O62A C61A O61A 121.6(6) . . ?
O62A C61A C62A 125.2(6) . . ?
O61A C61A C62A 113.1(5) . . ?
C67A C62A C63A 118.8(6) . . ?
C67A C62A C61A 123.3(6) . . ?
C63A C62A C61A 117.8(6) . . ?
C64A C63A C62A 119.6(7) . . ?
C65A C64A C63A 120.1(7) . . ?
C66A C65A C64A 121.2(8) . . ?
C65A C66A C67A 118.3(8) . . ?
C62A C67A C66A 122.0(6) . . ?
O1B C1B O11B 106.9(4) . . ?
O1B C1B C2B 110.4(4) . . ?
O11B C1B C2B 106.0(4) . . ?
N1B C2B C1B 111.6(4) . . ?
N1B C2B C3B 111.7(4) . . ?
C1B C2B C3B 110.1(4) . . ?
O31B C3B C4B 107.3(4) . . ?
O31B C3B C2B 108.7(4) . . ?
C4B C3B C2B 110.2(4) . . ?
O41B C4B C3B 105.8(4) . . ?
O41B C4B C5B 108.8(4) . . ?
C3B C4B C5B 109.8(4) . . ?
O1B C5B C6B 106.3(4) . . ?
O1B C5B C4B 106.5(4) . . ?
C6B C5B C4B 112.3(4) . . ?
C12B C11B C16B 120.9(5) . . ?
C12B C11B O11B 122.7(5) . . ?
C16B C11B O11B 116.4(5) . . ?
C11B C12B C13B 119.0(5) . . ?
C12B C13B C14B 120.1(5) . . ?
C15B C14B O12B 124.3(5) . . ?
C15B C14B C13B 121.1(5) . . ?
O12B C14B C13B 114.6(5) . . ?
C14B C15B C16B 119.0(6) . . ?
C11B C16B C15B 119.8(5) . . ?
O21B C21B N1B 122.8(5) . . ?
O21B C21B C22B 122.5(6) . . ?
N1B C21B C22B 114.7(6) . . ?
O32B C31B O31B 123.4(5) . . ?
O32B C31B C32B 126.1(5) . . ?
O31B C31B C32B 110.5(5) . . ?
C37B C32B C33B 120.4(5) . . ?
C37B C32B C31B 122.6(5) . . ?
C33B C32B C31B 117.0(5) . . ?
C32B C33B C34B 120.0(6) . . ?
C35B C34B C33B 119.1(7) . . ?
C34B C35B C36B 120.7(7) . . ?
C35B C36B C37B 120.7(7) . . ?
C32B C37B C36B 119.1(6) . . ?
O42B C41B O41B 122.3(5) . . ?
O42B C41B C42B 125.0(6) . . ?
O41B C41B C42B 112.6(5) . . ?
C43B C42B C47B 121.8(6) . . ?
C43B C42B C41B 121.4(5) . . ?
C47B C42B C41B 116.8(6) . . ?
C42B C43B C44B 119.7(6) . . ?
C45B C44B C43B 118.0(7) . . ?
C46B C45B C44B 120.9(7) . . ?
C45B C46B C47B 122.2(6) . . ?
C46B C47B C42B 117.4(6) . . ?
O61B C6B C5B 106.6(5) . . ?
O62B C61B O61B 122.6(6) . . ?

O62B C61B C62B 126.2(6) . . . ?
O61B C61B C62B 111.2(6) . . . ?
C67B C62B C63B 121.1(6) . . . ?
C67B C62B C61B 123.8(6) . . . ?
C63B C62B C61B 115.1(6) . . . ?
C62B C63B C64B 118.8(7) . . . ?
C65B C64B C63B 120.4(7) . . . ?
C64B C65B C66B 120.4(7) . . . ?
C65B C66B C67B 120.5(7) . . . ?
C62B C67B C66B 118.7(6) . . . ?
C21A N1A C2A 122.5(4) . . . ?
C21B N1B C2B 122.5(4) . . . ?
C1A O1A C5A 112.4(4) . . . ?
C11A O11A C1A 117.8(4) . . . ?
C14A O12A C17A 115.8(5) . . . ?
C31A O31A C3A 118.8(4) . . . ?
C41A O41A C4A 112.4(4) . . . ?
C61A O61A C6A 115.6(4) . . . ?
C1B O1B C5B 109.9(3) . . . ?
C11B O11B C1B 114.7(4) . . . ?
C14B O12B C17B 116.0(5) . . . ?
C31B O31B C3B 119.2(4) . . . ?
C41B O41B C4B 117.6(4) . . . ?
C61B O61B C6B 118.1(5) . . . ?

loop_

_geom_torsion_atom_site_label_1
_geom_torsion_atom_site_label_2
_geom_torsion_atom_site_label_3
_geom_torsion_atom_site_label_4
_geom_torsion
_geom_torsion_site_symmetry_1
_geom_torsion_site_symmetry_2
_geom_torsion_site_symmetry_3
_geom_torsion_site_symmetry_4
_geom_torsion_publ_flag
O1A C1A C2A N1A 175.7(4) ?
O11A C1A C2A N1A -69.4(5) ?
O1A C1A C2A C3A 51.4(5) ?
O11A C1A C2A C3A 166.2(4) ?
N1A C2A C3A O31A 68.0(5) ?
C1A C2A C3A O31A -168.5(4) ?
N1A C2A C3A C4A -174.5(4) ?
C1A C2A C3A C4A -51.0(6) ?
O31A C3A C4A O41A -65.9(5) ?
C2A C3A C4A O41A 177.5(4) ?
O31A C3A C4A C5A 175.4(4) ?
C2A C3A C4A C5A 58.8(6) ?
O41A C4A C5A O1A 179.8(4) ?
C3A C4A C5A O1A -64.9(5) ?
O41A C4A C5A C6A 65.3(6) ?
C3A C4A C5A C6A -179.4(5) ?
C16A C11A C12A C13A -1.8(8) ?
O11A C11A C12A C13A 179.4(5) ?
C11A C12A C13A C14A -0.1(8) ?
C12A C13A C14A C15A 2.0(9) ?
C12A C13A C14A O12A -177.7(5) ?
C13A C14A C15A C16A -2.0(9) ?
O12A C14A C15A C16A 177.7(5) ?
C14A C15A C16A C11A 0.1(9) ?
C12A C11A C16A C15A 1.8(8) ?
O11A C11A C16A C15A -179.2(5) ?
O32A C31A C32A C37A -163.8(6) ?
O31A C31A C32A C37A 16.3(7) ?
O32A C31A C32A C33A 15.7(8) ?
O31A C31A C32A C33A -164.2(5) ?
C37A C32A C33A C34A -3.8(8) ?
C31A C32A C33A C34A 176.7(5) ?
C32A C33A C34A C35A 2.5(9) ?
C33A C34A C35A C36A 1.7(10) ?
C34A C35A C36A C37A -4.4(10) ?
C35A C36A C37A C32A 3.0(9) ?
C33A C32A C37A C36A 0.9(9) ?
C31A C32A C37A C36A -179.5(5) ?
O42A C41A C42A C47A 10.2(9) ?
O41A C41A C42A C47A -169.2(5) ?
O42A C41A C42A C43A -168.6(6) ?
O41A C41A C42A C43A 12.0(8) ?
C47A C42A C43A C44A -0.1(9) ?

C41A C42A C43A C44A 178.6(6) ?
C42A C43A C44A C45A 0.4(10) ?
C43A C44A C45A C46A -0.4(11) ?
C44A C45A C46A C47A 0.1(11) ?
C45A C46A C47A C42A 0.1(10) ?
C43A C42A C47A C46A -0.1(9) ?
C41A C42A C47A C46A -178.9(6) ?
O1A C5A C6A O61A 67.8(5) ?
C4A C5A C6A O61A -177.6(4) ?
O62A C61A C62A C67A 163.8(7) ?
O61A C61A C62A C67A -14.8(8) ?
O62A C61A C62A C63A -20.4(10) ?
O61A C61A C62A C63A 160.9(5) ?
C67A C62A C63A C64A 0.7(9) ?
C61A C62A C63A C64A -175.3(6) ?
C62A C63A C64A C65A -0.1(11) ?
C63A C64A C65A C66A -1.5(13) ?
C64A C65A C66A C67A 2.4(12) ?
C63A C62A C67A C66A 0.3(10) ?
C61A C62A C67A C66A 176.0(6) ?
C65A C66A C67A C62A -1.8(11) ?
O1B C1B C2B N1B -179.7(4) ?
O11B C1B C2B N1B -64.3(5) ?
O1B C1B C2B C3B 55.7(5) ?
O11B C1B C2B C3B 171.1(4) ?
N1B C2B C3B O31B 68.9(5) ?
C1B C2B C3B O31B -166.5(4) ?
N1B C2B C3B C4B -173.9(4) ?
C1B C2B C3B C4B -49.2(5) ?
O31B C3B C4B O41B -71.5(4) ?
C2B C3B C4B O41B 170.4(4) ?
O31B C3B C4B C5B 171.2(4) ?
C2B C3B C4B C5B 53.1(5) ?
O41B C4B C5B O1B -177.3(4) ?
C3B C4B C5B O1B -61.9(5) ?
O41B C4B C5B C6B 66.7(6) ?
C3B C4B C5B C6B -177.9(5) ?
C16B C11B C12B C13B 0.8(7) ?
O11B C11B C12B C13B -178.0(4) ?
C11B C12B C13B C14B -0.9(8) ?
C12B C13B C14B C15B -0.8(8) ?
C12B C13B C14B O12B -179.7(5) ?
O12B C14B C15B C16B -178.7(5) ?
C13B C14B C15B C16B 2.4(8) ?
C12B C11B C16B C15B 0.8(7) ?
O11B C11B C16B C15B 179.7(4) ?
C14B C15B C16B C11B -2.4(8) ?
O32B C31B C32B C37B -173.3(6) ?
O31B C31B C32B C37B 5.6(7) ?
O32B C31B C32B C33B 7.1(9) ?
O31B C31B C32B C33B -174.0(5) ?
C37B C32B C33B C34B -2.2(9) ?
C31B C32B C33B C34B 177.4(6) ?
C32B C33B C34B C35B 0.9(11) ?
C33B C34B C35B C36B 1.5(12) ?
C34B C35B C36B C37B -2.5(12) ?
C33B C32B C37B C36B 1.2(9) ?
C31B C32B C37B C36B -178.4(6) ?
C35B C36B C37B C32B 1.1(10) ?
O42B C41B C42B C43B -177.4(6) ?
O41B C41B C42B C43B 5.1(7) ?
O42B C41B C42B C47B 0.8(9) ?
O41B C41B C42B C47B -176.7(5) ?
C47B C42B C43B C44B -1.3(9) ?
C41B C42B C43B C44B 176.7(6) ?
C42B C43B C44B C45B -0.1(10) ?
C43B C44B C45B C46B 1.7(10) ?
C44B C45B C46B C47B -1.9(11) ?
C45B C46B C47B C42B 0.5(10) ?
C43B C42B C47B C46B 1.1(9) ?
C41B C42B C47B C46B -177.0(5) ?
O1B C5B C6B O61B 67.2(6) ?
C4B C5B C6B O61B -176.7(4) ?
O62B C61B C62B C67B 172.5(7) ?
O61B C61B C62B C67B -7.9(8) ?
O62B C61B C62B C63B -5.9(9) ?
O61B C61B C62B C63B 173.8(5) ?
C67B C62B C63B C64B 1.7(9) ?
C61B C62B C63B C64B -179.9(6) ?

C62B C63B C64B C65B -4.3(10) ?
 C63B C64B C65B C66B 3.7(11) ?
 C64B C65B C66B C67B -0.4(12) ?
 C63B C62B C67B C66B 1.5(10) ?
 C61B C62B C67B C66B -176.8(6) ?
 C65B C66B C67B C62B -2.2(11) ?
 O21A C21A N1A C2A 9.0(8) ?
 C22A C21A N1A C2A -170.3(4) ?
 C3A C2A N1A C21A -135.5(5) ?
 C1A C2A N1A C21A 101.1(5) ?
 O21B C21B N1B C2B 9.7(8) ?
 C22B C21B N1B C2B -170.1(5) ?
 C1B C2B N1B C21B 102.7(5) ?
 C3B C2B N1B C21B -133.6(5) ?
 O11A C1A O1A C5A -175.8(4) ?
 C2A C1A O1A C5A -61.8(5) ?
 C6A C5A O1A C1A -171.8(4) ?
 C4A C5A O1A C1A 68.0(5) ?
 C12A C11A O11A C1A -6.3(7) ?
 C16A C11A O11A C1A 174.8(4) ?
 O1A C1A O11A C11A -62.2(5) ?
 C2A C1A O11A C11A -179.9(4) ?
 C15A C14A O12A C17A -10.0(9) ?
 C13A C14A O12A C17A 169.8(6) ?
 O32A C31A O31A C3A -4.9(8) ?
 C32A C31A O31A C3A 175.0(4) ?
 C4A C3A O31A C31A 119.4(5) ?
 C2A C3A O31A C31A -122.0(4) ?
 O42A C41A O41A C4A 10.3(8) ?
 C42A C41A O41A C4A -170.3(4) ?
 C3A C4A O41A C41A 145.7(4) ?
 C5A C4A O41A C41A -97.4(5) ?
 O62A C61A O61A C6A 3.8(8) ?
 C62A C61A O61A C6A -177.6(5) ?
 C5A C6A O61A C61A -159.9(5) ?
 O11B C1B O1B C5B 177.9(4) ?
 C2B C1B O1B C5B -67.3(5) ?
 C6B C5B O1B C1B -170.9(4) ?
 C4B C5B O1B C1B 69.2(5) ?
 C12B C11B O11B C1B 48.3(6) ?
 C16B C11B O11B C1B -130.6(5) ?
 O1B C1B O11B C11B -91.2(5) ?
 C2B C1B O11B C11B 151.1(4) ?
 C15B C14B O12B C17B 0.6(8) ?
 C13B C14B O12B C17B 179.5(5) ?
 O32B C31B O31B C3B 1.2(7) ?
 C32B C31B O31B C3B -177.7(4) ?
 C4B C3B O31B C31B 134.8(4) ?
 C2B C3B O31B C31B -106.1(5) ?
 O42B C41B O41B C4B 9.5(8) ?
 C42B C41B O41B C4B -172.9(4) ?
 C3B C4B O41B C41B 124.6(4) ?
 C5B C4B O41B C41B -117.5(5) ?
 O62B C61B O61B C6B -5.7(8) ?
 C62B C61B O61B C6B 174.6(5) ?
 C5B C6B O61B C61B -126.0(5) ?

4-Methoxyphenyl-2-acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy-1-thio- β -D-glucopyranosid (**II/6f**)

_audit_creation_date 05-05-24
 _audit_creation_method SHELXL-97

_chemical_name_systematic

4-Methoxyphenyl 2-acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-deoxy-1-thio- β -D-glucopyranoside

;
 _chemical_formula_moiety 'C21 H27 N O9 S'
 _chemical_formula_sum 'C21 H27 N O9 S'
 _chemical_formula_weight 469.50
 _chemical_melting_point 210.9-212.8°C

loop_

_atom_type_symbol
 _atom_type_description
 _atom_type_scatter_dispersion_real
 _atom_type_scatter_dispersion_imag

```

_atom_type_scatter_source
'C' 'C' 0.0033 0.0016
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
'H' 'H' 0.0000 0.0000
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
'N' 'N' 0.0061 0.0033
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
'O' 'O' 0.0106 0.0060
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
'S' 'S' 0.1246 0.1234
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'

_symmetry_cell_setting      triclinic
_symmetry_space_group_name_H-M  P 1

loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
'x, y, z'

_cell_length_a              5.1658(7)
_cell_length_b              10.8444(16)
_cell_length_c              21.952(3)
_cell_angle_alpha           97.182(11)
_cell_angle_beta            91.761(11)
_cell_angle_gamma           98.717(11)
_cell_volume                 1204.5(3)
_cell_formula_units_Z       2
_cell_measurement_temperature 210
_cell_measurement_reflns_used 15929
_cell_measurement_theta_min 1.87
_cell_measurement_theta_max 29.31

_exptl_crystal_description  'needle'
_exptl_crystal_colour       'colorless'
_exptl_crystal_size_max     1.000
_exptl_crystal_size_mid     0.415
_exptl_crystal_size_min     0.100
_exptl_crystal_density_diffn 1.295
_exptl_crystal_density_method 'not measured'
_exptl_crystal_density_meas ?
_exptl_crystal_F_000        496
_exptl_absorpt_coefficient_mu 0.18
_exptl_absorpt_correction_type spherical
_exptl_absorpt_correction_T_min 0.9590
_exptl_absorpt_correction_T_max 0.9594

_diffn_measurement_device    '2-circle goniometer'
_diffn_measurement_device_type 'STOE IPDS 2'
_diffn_detector              'image plate (34 cm diameter)'
_diffn_detector_type         'STOE'
_diffn_detector_area_resol_mean 6.67
_diffn_source                 'sealed X-ray tube, 12 x 0.4 mm long-fine focus'
_diffn_source_voltage        50
_diffn_source_current        40
_diffn_source_power          2.00
_diffn_radiation_type         'Mo K\alpha'
_diffn_radiation_wavelength  0.71073
_diffn_radiation_monochromator 'plane graphite'
_diffn_radiation_polarisation_norm 0
_diffn_radiation_collimation '0.5 mm diameter, multiple pinhole'
_diffn_ambient_temperature   210
_diffn_measurement_method     'rotation method, delta omega = 1.0 deg'
_diffn_measurement_details
; 360 frames, detector distance = 100 mm
;
_diffn_reflns_number         15610
_diffn_reflns_av_R_equivalents 0.0512
_diffn_reflns_av_sigmaI/netI 0.0591
_diffn_reflns_limit_h_min    -6
_diffn_reflns_limit_h_max     5
_diffn_reflns_limit_k_min    -12
_diffn_reflns_limit_k_max     12
_diffn_reflns_limit_l_min    -26
_diffn_reflns_limit_l_max     26
_diffn_reflns_theta_min      1.87
_diffn_reflns_theta_max      25.00

_reflns_number_total         8133
_reflns_number_gt            6524

```

```

_reflns_threshold_expression >2sigma(I)

_computing_data_collection 'STOE X-AREA'
_computing_cell_refinement 'STOE X-AREA'
_computing_data_reduction 'STOE X-RED'
_computing_structure_solution 'SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)'
_computing_structure_refinement 'SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)'
_computing_molecular_graphics ?
_computing_publication_material ?

_refine_ls_structure_factor_coef Fsqd
_refine_ls_matrix_type full
_refine_ls_weighting_scheme calc
_refine_ls_weighting_details
'calc w=1/[s^2*(Fo^2)+(0.0415P)^2+0.0000P] where P=(Fo^2+2Fc^2)/3'
_atom_sites_solution_primary direct
_atom_sites_solution_secondary difmap
_atom_sites_solution_hydrogens geom
_refine_ls_hydrogen_treatment mixed
_refine_ls_extinction_method SHELXL
_refine_ls_extinction_coef 0.0173(15)
_refine_ls_extinction_expression
'Fc*^=kFc[1+0.001xFc^2/l^3/sin(2\q)]^-1/4^'
_refine_ls_abs_structure_details
'Flack H D (1983), Acta Cryst. A39, 876-881'
_refine_ls_abs_structure_Flack -0.02(5)
_refine_ls_number_reflns 8133
_refine_ls_number_parameters 782
_refine_ls_number_restraints 4
_refine_ls_R_factor_all 0.0470
_refine_ls_R_factor_gt 0.0348
_refine_ls_wR_factor_ref 0.0793
_refine_ls_wR_factor_gt 0.0757
_refine_ls_goodness_of_fit_ref 0.923
_refine_ls_restrained_S_all 0.923
_refine_ls_shift/su_max 0.006
_refine_ls_shift/su_mean 0.000
_refine_diff_density_max 0.229
_refine_diff_density_min -0.138
_refine_diff_density_rms 0.030

loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_U_iso_or_equiv
_atom_site_adp_type
_atom_site_occupancy
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_calc_flag
_atom_site_refinement_flags
_atom_site_disorder_assembly
_atom_site_disorder_group
C1A C 0.3262(5) 0.5526(2) 0.81230(11) 0.0365(6) Uani 1 1 d . . .
H1A H 0.164(5) 0.595(2) 0.8145(11) 0.039(7) Uiso 1 1 d . . .
C2A C 0.4132(5) 0.5420(2) 0.74540(10) 0.0335(5) Uani 1 1 d . . .
H2A H 0.581(5) 0.510(2) 0.7405(10) 0.030(6) Uiso 1 1 d . . .
C3A C 0.2081(5) 0.4506(2) 0.70310(11) 0.0360(6) Uani 1 1 d . . .
H3A H 0.064(5) 0.491(2) 0.6953(10) 0.028(6) Uiso 1 1 d . . .
C4A C 0.1169(5) 0.3295(2) 0.72892(12) 0.0384(6) Uani 1 1 d . . .
H4A H 0.250(6) 0.282(3) 0.7281(12) 0.042(7) Uiso 1 1 d . . .
C5A C 0.0337(5) 0.3597(2) 0.79507(12) 0.0433(6) Uani 1 1 d . . .
H5A H -0.109(5) 0.408(2) 0.7917(11) 0.034(6) Uiso 1 1 d . . .
C6A C -0.0710(7) 0.2461(3) 0.82519(18) 0.0591(8) Uani 1 1 d . . .
H6A H -0.257(5) 0.208(2) 0.8047(11) 0.037(6) Uiso 1 1 d . . .
H7A H -0.077(7) 0.268(3) 0.8674(18) 0.076(11) Uiso 1 1 d . . .
C11A C 0.4164(5) 0.7013(3) 0.92562(11) 0.0397(6) Uani 1 1 d . . .
C12A C 0.2101(5) 0.6298(3) 0.95022(12) 0.0434(6) Uani 1 1 d . . .
H12A H 0.169(6) 0.544(3) 0.9382(13) 0.048(8) Uiso 1 1 d . . .
C13A C 0.0736(5) 0.6825(3) 0.99784(12) 0.0441(6) Uani 1 1 d . . .
H13A H -0.083(6) 0.636(3) 1.0134(13) 0.051(8) Uiso 1 1 d . . .
C14A C 0.1508(5) 0.8072(3) 1.02247(11) 0.0441(6) Uani 1 1 d . . .
C15A C 0.3592(6) 0.8782(3) 0.99862(13) 0.0506(7) Uani 1 1 d . . .
H15A H 0.407(6) 0.957(3) 1.0141(14) 0.058(9) Uiso 1 1 d . . .
C16A C 0.4923(6) 0.8262(3) 0.95030(12) 0.0447(6) Uani 1 1 d . . .
H16A H 0.622(5) 0.872(3) 0.9374(12) 0.035(7) Uiso 1 1 d . . .
C17A C -0.1641(8) 0.7903(4) 1.10001(15) 0.0622(8) Uani 1 1 d . . .

```

H17A H -0.314(7) 0.763(3) 1.0726(18) 0.075 Uiso 1 1 d ...
H18A H -0.083(7) 0.731(4) 1.1205(16) 0.075 Uiso 1 1 d ...
H19A H -0.216(7) 0.859(3) 1.1311(17) 0.075 Uiso 1 1 d ...
C21 C 0.6855(5) 0.7273(2) 0.71330(11) 0.0366(5) Uani 1 1 d ...
C22 C 0.6781(7) 0.8466(3) 0.68563(19) 0.0600(8) Uani 1 1 d ...
H22A H 0.500(8) 0.871(3) 0.6877(16) 0.072 Uiso 1 1 d ...
H23A H 0.644(7) 0.826(3) 0.6418(18) 0.072 Uiso 1 1 d ...
H24A H 0.826(8) 0.898(4) 0.6955(16) 0.072 Uiso 1 1 d ...
C31A C 0.2588(7) 0.4686(3) 0.59531(13) 0.0605(8) Uani 1 1 d ...
C32A C 0.4226(12) 0.4344(6) 0.54280(18) 0.0903(15) Uani 1 1 d ...
H32A H 0.304(10) 0.383(5) 0.513(3) 0.108 Uiso 1 1 d ...
H33A H 0.564(10) 0.428(5) 0.552(2) 0.108 Uiso 1 1 d ...
H34A H 0.346(9) 0.480(5) 0.514(2) 0.108 Uiso 1 1 d ...
C41A C -0.0808(6) 0.1601(3) 0.65220(15) 0.0551(8) Uani 1 1 d ...
C42A C -0.3067(9) 0.1213(4) 0.6082(2) 0.0789(12) Uani 1 1 d ...
H42A H -0.432(10) 0.108(5) 0.626(2) 0.095 Uiso 1 1 d ...
H43A H -0.264(8) 0.043(4) 0.5761(19) 0.095 Uiso 1 1 d ...
H44A H -0.347(9) 0.174(5) 0.589(2) 0.095 Uiso 1 1 d ...
C61A C 0.0531(6) 0.0506(3) 0.84179(14) 0.0540(7) Uani 1 1 d ...
C62A C 0.2328(9) -0.0413(4) 0.8241(2) 0.0756(11) Uani 1 1 d ...
H62A H 0.420(8) -0.018(4) 0.8475(18) 0.091 Uiso 1 1 d ...
H63A H 0.252(8) -0.033(4) 0.7753(16) 0.091 Uiso 1 1 d ...
H64A H 0.210(8) -0.107(4) 0.838(2) 0.091 Uiso 1 1 d ...
N1A N 0.4507(4) 0.66375(19) 0.72318(9) 0.0342(4) Uani 1 1 d ...
H10A H 0.313(5) 0.688(2) 0.7108(10) 0.025(6) Uiso 1 1 d ...
O1A O 0.2585(4) 0.42850(17) 0.83001(8) 0.0440(4) Uani 1 1 d ...
O11A O 0.0317(4) 0.8669(2) 1.07044(9) 0.0609(5) Uani 1 1 d ...
O21A O 0.8935(3) 0.69064(18) 0.72583(9) 0.0494(5) Uani 1 1 d ...
O31A O 0.3326(3) 0.41958(16) 0.64568(7) 0.0422(4) Uani 1 1 d ...
O32A O 0.0928(6) 0.5346(3) 0.59536(12) 0.1041(11) Uani 1 1 d ...
O41A O -0.1089(4) 0.26463(17) 0.69105(9) 0.0498(5) Uani 1 1 d ...
O42A O 0.1063(5) 0.1069(2) 0.65545(13) 0.0803(7) Uani 1 1 d ...
O61A O 0.1065(4) 0.15450(19) 0.81513(10) 0.0629(6) Uani 1 1 d ...
O62A O -0.1245(6) 0.0376(3) 0.87641(16) 0.0991(9) Uani 1 1 d ...
S1A S 0.59269(12) 0.63905(7) 0.86317(3) 0.04762(18) Uani 1 1 d ...
C1B C -0.4084(5) 0.6702(3) 0.25961(12) 0.0411(6) Uani 1 1 d ...
H1B H -0.238(5) 0.677(2) 0.2433(11) 0.028(6) Uiso 1 1 d ...
C2B C -0.4729(5) 0.7941(2) 0.29313(11) 0.0392(6) Uani 1 1 d ...
H2B H -0.651(5) 0.778(2) 0.3049(10) 0.027(6) Uiso 1 1 d ...
C3B C -0.2979(5) 0.8367(3) 0.35241(11) 0.0394(6) Uani 1 1 d ...
H3B H -0.136(6) 0.877(2) 0.3409(12) 0.034(6) Uiso 1 1 d ...
C4B C -0.2671(5) 0.7303(3) 0.38999(12) 0.0405(6) Uani 1 1 d ...
H4B H -0.412(6) 0.706(3) 0.4084(12) 0.041(7) Uiso 1 1 d ...
C5B C -0.1999(6) 0.6174(3) 0.34860(12) 0.0423(6) Uani 1 1 d ...
H5B H -0.041(6) 0.634(2) 0.3303(11) 0.036(7) Uiso 1 1 d ...
C6B C -0.1691(8) 0.5060(3) 0.38072(14) 0.0567(8) Uani 1 1 d ...
H6B H -0.326(7) 0.481(3) 0.3905(15) 0.056(10) Uiso 1 1 d ...
H7B H -0.037(5) 0.527(3) 0.4173(13) 0.045(7) Uiso 1 1 d ...
C11B C -0.5006(5) 0.5011(3) 0.15019(12) 0.0461(6) Uani 1 1 d ...
C12B C -0.3323(6) 0.4253(3) 0.17026(13) 0.0488(7) Uani 1 1 d ...
H12B H -0.277(5) 0.427(3) 0.2125(14) 0.051(8) Uiso 1 1 d ...
C13B C -0.2223(6) 0.3421(3) 0.12866(14) 0.0560(7) Uani 1 1 d ...
H13B H -0.082(7) 0.293(3) 0.1458(16) 0.071(10) Uiso 1 1 d ...
C14B C -0.2840(6) 0.3341(3) 0.06663(15) 0.0585(8) Uani 1 1 d ...
C15B C -0.4523(8) 0.4097(3) 0.04601(16) 0.0685(10) Uani 1 1 d ...
H15B H -0.489(6) 0.403(3) 0.0052(15) 0.053(8) Uiso 1 1 d ...
C16B C -0.5603(7) 0.4922(3) 0.08707(14) 0.0616(8) Uani 1 1 d ...
H16B H -0.693(7) 0.545(3) 0.0723(16) 0.073(10) Uiso 1 1 d ...
C17B C -0.0363(10) 0.1657(4) 0.0396(2) 0.0878(12) Uani 1 1 d ...
H17B H 0.136(9) 0.204(4) 0.062(2) 0.105 Uiso 1 1 d ...
H18B H 0.030(9) 0.118(5) 0.005(2) 0.105 Uiso 1 1 d ...
H19B H -0.159(9) 0.107(4) 0.070(2) 0.105 Uiso 1 1 d ...
C21B C -0.6440(5) 0.9412(2) 0.23126(11) 0.0392(6) Uani 1 1 d ...
C22B C -0.5697(7) 1.0408(3) 0.18948(15) 0.0524(7) Uani 1 1 d ...
H22B H -0.386(7) 1.062(3) 0.1872(15) 0.063 Uiso 1 1 d ...
H23B H -0.706(7) 1.083(3) 0.1838(14) 0.063 Uiso 1 1 d ...
H24B H -0.570(7) 1.014(3) 0.1533(17) 0.063 Uiso 1 1 d ...
C31B C -0.3015(10) 1.0516(3) 0.39488(19) 0.0768(10) Uani 1 1 d ...
C32B C -0.4575(15) 1.1330(5) 0.4342(2) 0.106(2) Uani 1 1 d ...
H32B H -0.590(11) 1.145(5) 0.410(3) 0.127 Uiso 1 1 d ...
H33B H -0.381(12) 1.192(6) 0.452(3) 0.127 Uiso 1 1 d ...
H34B H -0.534(10) 1.088(5) 0.472(3) 0.127 Uiso 1 1 d ...
C41B C -0.1008(7) 0.7804(4) 0.49540(14) 0.0604(8) Uani 1 1 d ...
C42B C 0.1362(9) 0.8333(5) 0.53505(18) 0.0822(13) Uani 1 1 d ...
H42B H 0.219(9) 0.760(5) 0.5435(19) 0.099 Uiso 1 1 d ...
H43B H 0.284(9) 0.850(4) 0.514(2) 0.099 Uiso 1 1 d ...
H44B H 0.108(10) 0.887(5) 0.556(2) 0.099 Uiso 1 1 d ...
C61B C 0.1109(7) 0.3617(3) 0.34843(14) 0.0602(8) Uani 1 1 d ...
C62B C 0.1956(10) 0.2798(4) 0.29331(18) 0.0726(10) Uani 1 1 d ...

H62B H 0.349(8) 0.246(4) 0.3070(18) 0.087 Uiso 1 1 d . . .
H63B H 0.140(7) 0.299(4) 0.256(2) 0.087 Uiso 1 1 d . . .
H64B H 0.049(8) 0.219(4) 0.2912(18) 0.087 Uiso 1 1 d . . .
N1B N -0.4433(4) 0.8930(2) 0.25394(9) 0.0388(5) Uani 1 1 d . . .
H10B H -0.299(5) 0.921(2) 0.2476(10) 0.021(6) Uiso 1 1 d . . .
O1B O -0.4074(3) 0.57929(16) 0.30194(8) 0.0444(4) Uani 1 1 d . . .
O11B O -0.1864(6) 0.2547(3) 0.02121(11) 0.0868(8) Uani 1 1 d . . .
O21B O -0.8738(4) 0.9076(2) 0.24307(9) 0.0534(5) Uani 1 1 d . . .
O31B O -0.4168(4) 0.92930(19) 0.39033(8) 0.0525(5) Uani 1 1 d . . .
O32B O -0.1286(16) 1.0846(5) 0.3625(3) 0.110(2) Uani 0.70 1 d P . . .
O33B O -0.055(4) 1.0819(18) 0.3991(9) 0.135(7) Uani 0.30 1 d P . . .
O41B O -0.0532(4) 0.77543(19) 0.43533(8) 0.0491(5) Uani 1 1 d . . .
O42B O -0.3114(17) 0.7223(6) 0.5121(3) 0.084(2) Uani 0.70 1 d P . . .
O43B O -0.304(3) 0.7926(15) 0.5119(7) 0.080(5) Uani 0.30 1 d P . . .
O61B O -0.0920(5) 0.4120(2) 0.33503(10) 0.0747(7) Uani 1 1 d . . .
O62B O 0.2218(6) 0.3780(3) 0.39731(11) 0.0879(8) Uani 1 1 d . . .
S1B S -0.65843(13) 0.60753(6) 0.19958(3) 0.04964(19) Uani 1 1 d . . .

loop_

_atom_site_aniso_label
_atom_site_aniso_U_11
_atom_site_aniso_U_22
_atom_site_aniso_U_33
_atom_site_aniso_U_23
_atom_site_aniso_U_13
_atom_site_aniso_U_12
C1A 0.0338(13) 0.0415(14) 0.0359(13) 0.0072(11) 0.0048(10) 0.0089(12)
C2A 0.0341(13) 0.0331(13) 0.0356(13) 0.0068(10) 0.0049(10) 0.0104(10)
C3A 0.0358(14) 0.0351(13) 0.0386(13) 0.0029(11) 0.0064(11) 0.0116(11)
C4A 0.0327(13) 0.0336(13) 0.0508(15) 0.0066(11) 0.0051(11) 0.0094(11)
C5A 0.0420(15) 0.0374(14) 0.0545(16) 0.0128(12) 0.0114(12) 0.0113(12)
C6A 0.059(2) 0.0497(18) 0.075(2) 0.0223(16) 0.0260(18) 0.0129(15)
C11A 0.0366(14) 0.0528(16) 0.0315(12) 0.0076(11) -0.0002(10) 0.0113(12)
C12A 0.0486(16) 0.0421(16) 0.0389(13) 0.0038(12) 0.0032(12) 0.0064(13)
C13A 0.0398(15) 0.0547(17) 0.0380(13) 0.0092(12) 0.0035(12) 0.0056(13)
C14A 0.0464(15) 0.0561(17) 0.0325(12) 0.0064(12) 0.0019(11) 0.0159(13)
C15A 0.0633(19) 0.0438(17) 0.0433(15) 0.0026(13) -0.0016(14) 0.0075(14)
C16A 0.0448(16) 0.0494(16) 0.0388(14) 0.0126(12) 0.0047(12) -0.0029(13)
C17A 0.066(2) 0.081(2) 0.0440(16) 0.0077(16) 0.0178(15) 0.0260(19)
C21 0.0316(13) 0.0396(13) 0.0378(12) 0.0007(10) 0.0073(10) 0.0056(11)
C22 0.0479(18) 0.058(2) 0.076(2) 0.0263(17) 0.0053(16) -0.0017(15)
C31A 0.072(2) 0.071(2) 0.0416(16) 0.0080(15) -0.0022(14) 0.0240(18)
C32A 0.114(4) 0.130(4) 0.0392(18) 0.016(2) 0.013(2) 0.054(4)
C41A 0.0537(18) 0.0356(15) 0.072(2) 0.0047(14) 0.0036(15) -0.0033(14)
C42A 0.081(3) 0.066(2) 0.082(3) -0.002(2) -0.020(2) 0.001(2)
C61A 0.0581(18) 0.0455(17) 0.0565(17) 0.0163(14) -0.0053(15) -0.0047(14)
C62A 0.087(3) 0.050(2) 0.094(3) 0.0235(19) -0.012(2) 0.0163(19)
N1A 0.0282(11) 0.0368(11) 0.0394(11) 0.0073(9) 0.0019(9) 0.0092(9)
O1A 0.0515(11) 0.0433(10) 0.0416(9) 0.0137(8) 0.0069(8) 0.0139(8)
O11A 0.0709(14) 0.0651(13) 0.0464(11) -0.0029(10) 0.0145(10) 0.0157(11)
O21A 0.0308(10) 0.0502(11) 0.0674(12) 0.0049(9) 0.0098(9) 0.0080(8)
O31A 0.0519(11) 0.0416(10) 0.0355(9) 0.0043(7) 0.0074(8) 0.0143(8)
O32A 0.117(2) 0.155(3) 0.0662(15) 0.0413(17) 0.0102(15) 0.080(2)
O41A 0.0429(10) 0.0375(10) 0.0664(12) 0.0012(9) 0.0005(9) 0.0030(8)
O42A 0.0629(15) 0.0508(13) 0.120(2) -0.0182(13) 0.0023(14) 0.0107(12)
O61A 0.0772(15) 0.0495(12) 0.0721(13) 0.0290(11) 0.0283(11) 0.0193(11)
O62A 0.100(2) 0.0773(18) 0.133(2) 0.0587(18) 0.043(2) 0.0109(15)
S1A 0.0360(4) 0.0675(5) 0.0380(3) 0.0000(3) 0.0022(3) 0.0095(3)
C1B 0.0342(14) 0.0471(15) 0.0420(14) 0.0090(12) 0.0014(11) 0.0042(11)
C2B 0.0271(13) 0.0501(16) 0.0424(14) 0.0112(12) 0.0083(11) 0.0063(11)
C3B 0.0328(14) 0.0437(15) 0.0410(14) 0.0002(12) 0.0076(11) 0.0075(12)
C4B 0.0330(14) 0.0488(16) 0.0396(13) 0.0060(12) 0.0047(11) 0.0053(12)
C5B 0.0370(15) 0.0479(16) 0.0408(13) 0.0059(12) -0.0007(11) 0.0034(12)
C6B 0.067(2) 0.0527(19) 0.0505(18) 0.0027(14) -0.0069(17) 0.0165(17)
C11B 0.0439(15) 0.0443(15) 0.0460(15) 0.0033(12) -0.0068(12) -0.0027(12)
C12B 0.0526(17) 0.0503(16) 0.0433(15) 0.0092(13) -0.0038(13) 0.0060(13)
C13B 0.0624(19) 0.0498(17) 0.0569(18) 0.0085(14) -0.0029(15) 0.0117(15)
C14B 0.068(2) 0.0454(17) 0.0586(17) -0.0010(14) -0.0029(15) 0.0061(15)
C15B 0.097(3) 0.063(2) 0.0426(18) -0.0007(15) -0.0139(18) 0.0154(19)
C16B 0.076(2) 0.0568(19) 0.0514(18) 0.0022(15) -0.0129(16) 0.0169(17)
C17B 0.095(3) 0.067(2) 0.101(3) -0.008(2) 0.007(3) 0.029(2)
C21B 0.0388(14) 0.0433(14) 0.0356(12) -0.0029(11) 0.0056(11) 0.0126(11)
C22B 0.0559(19) 0.0553(18) 0.0513(16) 0.0127(14) 0.0073(15) 0.0196(15)
C31B 0.111(3) 0.049(2) 0.071(2) -0.0049(18) 0.007(2) 0.023(2)
C32B 0.182(6) 0.086(3) 0.066(3) -0.002(2) 0.005(3) 0.081(4)
C41B 0.0544(19) 0.084(2) 0.0456(16) -0.0052(15) -0.0024(14) 0.0332(18)
C42B 0.080(3) 0.108(3) 0.057(2) -0.023(2) -0.0190(19) 0.042(3)
C61B 0.069(2) 0.0567(19) 0.0541(18) 0.0154(15) -0.0058(16) 0.0040(16)
C62B 0.101(3) 0.060(2) 0.060(2) 0.0036(17) 0.003(2) 0.026(2)

8 Anhang

N1B 0.0261(11) 0.0459(13) 0.0449(12) 0.0093(10) 0.0083(9) 0.0035(10)
O1B 0.0470(10) 0.0396(10) 0.0447(10) 0.0098(8) -0.0032(8) -0.0022(8)
O11B 0.115(2) 0.0769(17) 0.0695(15) -0.0132(13) 0.0012(14) 0.0364(16)
O21B 0.0356(10) 0.0719(13) 0.0563(11) 0.0102(10) 0.0096(9) 0.0169(9)
O31B 0.0616(12) 0.0556(12) 0.0445(10) 0.0021(9) 0.0142(9) 0.0240(10)
O32B 0.155(6) 0.045(2) 0.116(4) -0.011(3) 0.061(4) -0.019(3)
O33B 0.105(11) 0.110(10) 0.162(16) -0.072(12) -0.009(11) 0.004(7)
O41B 0.0453(11) 0.0600(12) 0.0400(10) 0.0027(8) -0.0016(8) 0.0051(9)
O42B 0.064(3) 0.145(6) 0.051(3) 0.032(4) 0.013(2) 0.025(5)
O43B 0.043(6) 0.145(13) 0.041(6) -0.027(9) 0.005(4) 0.014(9)
O61B 0.1042(19) 0.0607(14) 0.0614(13) -0.0038(11) -0.0223(13) 0.0343(14)
O62B 0.0922(19) 0.113(2) 0.0607(14) -0.0057(14) -0.0165(14) 0.0413(17)
S1B 0.0420(4) 0.0554(4) 0.0490(4) 0.0013(3) -0.0091(3) 0.0064(3)

loop_

_geom_bond_atom_site_label_1
_geom_bond_atom_site_label_2
_geom_bond_distance
_geom_bond_site_symmetry_2
_geom_bond_publ_flag

C1A O1A 1.443(3) . ?
C1A C2A 1.545(3) . ?
C1A S1A 1.809(3) . ?
C2A N1A 1.452(3) . ?
C2A C3A 1.535(3) . ?
C3A O31A 1.458(3) . ?
C3A C4A 1.512(4) . ?
C4A O41A 1.446(3) . ?
C4A C5A 1.537(4) . ?
C5A O1A 1.426(3) . ?
C5A C6A 1.507(4) . ?
C6A O61A 1.452(4) . ?
C11A C12A 1.385(4) . ?
C11A C16A 1.387(4) . ?
C11A S1A 1.788(3) . ?
C12A C13A 1.391(4) . ?
C13A C14A 1.386(4) . ?
C14A O11A 1.377(3) . ?
C14A C15A 1.383(4) . ?
C15A C16A 1.389(4) . ?
C17A O11A 1.434(4) . ?
C21 O21A 1.235(3) . ?
C21 N1A 1.339(3) . ?
C21 C22 1.502(4) . ?
C31A O32A 1.197(4) . ?
C31A O31A 1.354(3) . ?
C31A C32A 1.494(5) . ?
C41A O42A 1.203(4) . ?
C41A O41A 1.360(4) . ?
C41A C42A 1.467(5) . ?
C61A O62A 1.212(4) . ?
C61A O61A 1.330(4) . ?
C61A C62A 1.487(5) . ?
C1B O1B 1.437(3) . ?
C1B C2B 1.537(4) . ?
C1B S1B 1.809(3) . ?
C2B N1B 1.450(3) . ?
C2B C3B 1.541(4) . ?
C3B O31B 1.445(3) . ?
C3B C4B 1.524(4) . ?
C4B O41B 1.448(3) . ?
C4B C5B 1.522(4) . ?
C5B O1B 1.436(3) . ?
C5B C6B 1.499(4) . ?
C6B O61B 1.447(4) . ?
C11B C12B 1.382(4) . ?
C11B C16B 1.399(4) . ?
C11B S1B 1.789(3) . ?
C12B C13B 1.397(4) . ?
C13B C14B 1.378(4) . ?
C14B C15B 1.385(5) . ?
C14B O11B 1.392(4) . ?
C15B C16B 1.380(5) . ?
C17B O11B 1.414(5) . ?
C21B O21B 1.233(3) . ?
C21B N1B 1.340(3) . ?
C21B C22B 1.516(4) . ?
C31B O32B 1.199(7) . ?
C31B O33B 1.264(19) . ?

C31B O31B 1.359(5) . ?
C31B C32B 1.498(6) . ?
C41B O43B 1.141(17) . ?
C41B O42B 1.261(9) . ?
C41B O41B 1.345(4) . ?
C41B C42B 1.477(5) . ?
C61B O62B 1.181(4) . ?
C61B O61B 1.295(4) . ?
C61B C62B 1.525(5) . ?

loop_

_geom_angle_atom_site_label_1
_geom_angle_atom_site_label_2
_geom_angle_atom_site_label_3
_geom_angle
_geom_angle_site_symmetry_1
_geom_angle_site_symmetry_3
_geom_angle_publ_flag
O1A C1A C2A 109.65(19) . . ?
O1A C1A S1A 108.78(16) . . ?
C2A C1A S1A 109.54(17) . . ?
N1A C2A C3A 109.30(19) . . ?
N1A C2A C1A 111.30(19) . . ?
C3A C2A C1A 110.2(2) . . ?
O31A C3A C4A 108.1(2) . . ?
O31A C3A C2A 106.8(2) . . ?
C4A C3A C2A 113.2(2) . . ?
O41A C4A C3A 107.0(2) . . ?
O41A C4A C5A 108.9(2) . . ?
C3A C4A C5A 109.5(2) . . ?
O1A C5A C6A 109.5(2) . . ?
O1A C5A C4A 107.0(2) . . ?
C6A C5A C4A 114.6(2) . . ?
O61A C6A C5A 108.6(2) . . ?
C12A C11A C16A 119.2(2) . . ?
C12A C11A S1A 122.7(2) . . ?
C16A C11A S1A 118.1(2) . . ?
C11A C12A C13A 121.0(3) . . ?
C14A C13A C12A 119.5(3) . . ?
O11A C14A C15A 116.6(3) . . ?
O11A C14A C13A 123.8(2) . . ?
C15A C14A C13A 119.6(3) . . ?
C14A C15A C16A 120.8(3) . . ?
C11A C16A C15A 119.8(3) . . ?
O21A C21 N1A 122.7(2) . . ?
O21A C21 C22 122.2(2) . . ?
N1A C21 C22 115.1(2) . . ?
O32A C31A O31A 123.2(3) . . ?
O32A C31A C32A 126.3(3) . . ?
O31A C31A C32A 110.4(3) . . ?
O42A C41A O41A 122.8(3) . . ?
O42A C41A C42A 125.7(3) . . ?
O41A C41A C42A 111.5(3) . . ?
O62A C61A O61A 121.1(3) . . ?
O62A C61A C62A 126.4(3) . . ?
O61A C61A C62A 112.4(3) . . ?
C21 N1A C2A 123.9(2) . . ?
C5A O1A C1A 111.35(18) . . ?
C14A O11A C17A 116.8(2) . . ?
C31A O31A C3A 118.5(2) . . ?
C41A O41A C4A 118.3(2) . . ?
C61A O61A C6A 116.9(2) . . ?
C11A S1A C1A 100.99(12) . . ?
O1B C1B C2B 109.8(2) . . ?
O1B C1B S1B 107.92(17) . . ?
C2B C1B S1B 109.42(18) . . ?
N1B C2B C1B 111.4(2) . . ?
N1B C2B C3B 109.6(2) . . ?
C1B C2B C3B 111.0(2) . . ?
O31B C3B C4B 107.8(2) . . ?
O31B C3B C2B 108.0(2) . . ?
C4B C3B C2B 113.7(2) . . ?
O41B C4B C5B 108.9(2) . . ?
O41B C4B C3B 107.8(2) . . ?
C5B C4B C3B 110.2(2) . . ?
O1B C5B C6B 108.1(2) . . ?
O1B C5B C4B 107.7(2) . . ?
C6B C5B C4B 114.8(2) . . ?
O61B C6B C5B 106.6(2) . . ?

C12B C11B C16B 118.4(3) . . ?
C12B C11B S1B 124.6(2) . . ?
C16B C11B S1B 116.9(2) . . ?
C11B C12B C13B 121.0(3) . . ?
C14B C13B C12B 119.8(3) . . ?
C13B C14B C15B 119.6(3) . . ?
C13B C14B O11B 124.7(3) . . ?
C15B C14B O11B 115.7(3) . . ?
C16B C15B C14B 120.6(3) . . ?
C15B C16B C11B 120.5(3) . . ?
O21B C21B N1B 122.9(2) . . ?
O21B C21B C22B 121.8(2) . . ?
N1B C21B C22B 115.3(2) . . ?
O32B C31B O33B 42.0(9) . . ?
O32B C31B O31B 121.4(4) . . ?
O33B C31B O31B 121.3(10) . . ?
O32B C31B C32B 127.6(5) . . ?
O33B C31B C32B 117.1(8) . . ?
O31B C31B C32B 109.9(4) . . ?
O43B C41B O42B 36.3(8) . . ?
O43B C41B O41B 120.4(8) . . ?
O42B C41B O41B 120.1(4) . . ?
O43B C41B C42B 120.4(8) . . ?
O42B C41B C42B 126.4(5) . . ?
O41B C41B C42B 112.0(3) . . ?
O62B C61B O61B 124.5(3) . . ?
O62B C61B C62B 123.2(3) . . ?
O61B C61B C62B 112.3(3) . . ?
C21B N1B C2B 124.0(2) . . ?
C5B O1B C1B 111.53(19) . . ?
C14B O11B C17B 118.3(3) . . ?
C31B O31B C3B 117.9(3) . . ?
C41B O41B C4B 119.2(2) . . ?
C61B O61B C6B 117.7(3) . . ?
C11B S1B C1B 102.97(13) . . ?

loop_

_geom_torsion_atom_site_label_1
_geom_torsion_atom_site_label_2
_geom_torsion_atom_site_label_3
_geom_torsion_atom_site_label_4
_geom_torsion
_geom_torsion_site_symmetry_1
_geom_torsion_site_symmetry_2
_geom_torsion_site_symmetry_3
_geom_torsion_site_symmetry_4
_geom_torsion_publ_flag
O1A C1A C2A N1A 172.64(19) ?
S1A C1A C2A N1A -68.0(2) ?
O1A C1A C2A C3A 51.2(3) ?
S1A C1A C2A C3A 170.51(17) ?
N1A C2A C3A O31A 72.3(2) ?
C1A C2A C3A O31A -165.09(18) ?
N1A C2A C3A C4A -168.9(2) ?
C1A C2A C3A C4A -46.3(3) ?
O31A C3A C4A O41A -73.0(2) ?
C2A C3A C4A O41A 168.9(2) ?
O31A C3A C4A C5A 169.03(19) ?
C2A C3A C4A C5A 51.0(3) ?
O41A C4A C5A O1A -177.3(2) ?
C3A C4A C5A O1A -60.5(3) ?
O41A C4A C5A C6A 61.1(3) ?
C3A C4A C5A C6A 177.8(3) ?
O1A C5A C6A O61A -72.8(3) ?
C4A C5A C6A O61A 47.4(4) ?
C16A C11A C12A C13A 2.0(4) ?
S1A C11A C12A C13A -178.4(2) ?
C11A C12A C13A C14A -2.2(4) ?
C12A C13A C14A O11A -178.6(2) ?
C12A C13A C14A C15A 1.2(4) ?
O11A C14A C15A C16A 179.8(2) ?
C13A C14A C15A C16A 0.0(4) ?
C12A C11A C16A C15A -0.8(4) ?
S1A C11A C16A C15A 179.6(2) ?
C14A C15A C16A C11A -0.2(4) ?
O21A C21 N1A C2A -4.5(4) ?
C22 C21 N1A C2A 175.4(3) ?
C3A C2A N1A C21 -129.0(2) ?
C1A C2A N1A C21 109.0(2) ?

C6A C5A O1A C1A -165.6(2) ?
C4A C5A O1A C1A 69.6(2) ?
C2A C1A O1A C5A -65.5(3) ?
S1A C1A O1A C5A 174.74(16) ?
C15A C14A O11A C17A -173.0(3) ?
C13A C14A O11A C17A 6.8(4) ?
O32A C31A O31A C3A -1.3(5) ?
C32A C31A O31A C3A 175.5(3) ?
C4A C3A O31A C31A 130.5(3) ?
C2A C3A O31A C31A -107.4(3) ?
O42A C41A O41A C4A 13.4(4) ?
C42A C41A O41A C4A -167.9(3) ?
C3A C4A O41A C41A 107.7(3) ?
C5A C4A O41A C41A -134.0(2) ?
O62A C61A O61A C6A -5.2(5) ?
C62A C61A O61A C6A 175.0(3) ?
C5A C6A O61A C61A 176.1(3) ?
C12A C11A S1A C1A 44.5(2) ?
C16A C11A S1A C1A -135.9(2) ?
O1A C1A S1A C11A -85.81(18) ?
C2A C1A S1A C11A 154.35(17) ?
O1B C1B C2B N1B 172.7(2) ?
S1B C1B C2B N1B -69.0(2) ?
O1B C1B C2B C3B 50.3(3) ?
S1B C1B C2B C3B 168.58(18) ?
N1B C2B C3B O31B 73.4(3) ?
C1B C2B C3B O31B -163.1(2) ?
N1B C2B C3B C4B -167.1(2) ?
C1B C2B C3B C4B -43.6(3) ?
O31B C3B C4B O41B -73.8(3) ?
C2B C3B C4B O41B 166.5(2) ?
O31B C3B C4B C5B 167.5(2) ?
C2B C3B C4B C5B 47.9(3) ?
O41B C4B C5B O1B -176.6(2) ?
C3B C4B C5B O1B -58.6(3) ?
O41B C4B C5B C6B 62.9(3) ?
C3B C4B C5B C6B -179.1(3) ?
O1B C5B C6B O61B 62.9(3) ?
C4B C5B C6B O61B -176.9(2) ?
C16B C11B C12B C13B 0.4(4) ?
S1B C11B C12B C13B 178.3(2) ?
C11B C12B C13B C14B -0.7(5) ?
C12B C13B C14B C15B 0.8(5) ?
C12B C13B C14B O11B -180.0(3) ?
C13B C14B C15B C16B -0.5(6) ?
O11B C14B C15B C16B -179.9(3) ?
C14B C15B C16B C11B 0.2(6) ?
C12B C11B C16B C15B -0.2(5) ?
S1B C11B C16B C15B -178.2(3) ?
O21B C21B N1B C2B 1.9(4) ?
C22B C21B N1B C2B -178.0(2) ?
C1B C2B N1B C21B 110.4(3) ?
C3B C2B N1B C21B -126.4(2) ?
C6B C5B O1B C1B -166.1(2) ?
C4B C5B O1B C1B 69.4(3) ?
C2B C1B O1B C5B -65.3(3) ?
S1B C1B O1B C5B 175.44(18) ?
C13B C14B O11B C17B 7.3(5) ?
C15B C14B O11B C17B -173.3(4) ?
O32B C31B O31B C3B 9.8(7) ?
O33B C31B O31B C3B -39.9(12) ?
C32B C31B O31B C3B 178.2(3) ?
C4B C3B O31B C31B 130.1(3) ?
C2B C3B O31B C31B -106.7(3) ?
O43B C41B O41B C4B -27.2(10) ?
O42B C41B O41B C4B 15.2(6) ?
C42B C41B O41B C4B -177.7(3) ?
C5B C4B O41B C41B -121.7(3) ?
C3B C4B O41B C41B 118.8(3) ?
O62B C61B O61B C6B 7.7(5) ?
C62B C61B O61B C6B -171.3(3) ?
C5B C6B O61B C61B 129.6(3) ?
C12B C11B S1B C1B 38.0(3) ?
C16B C11B S1B C1B -144.1(2) ?
O1B C1B S1B C11B -80.0(2) ?
C2B C1B S1B C11B 160.49(18) ?

8 Anhang

4-Methoxyphenyl-2-acetamido-4-*O*-acetyl-3,6-di-*O*-benzoyl-2-deoxy-1-thio- β -D-galactopyranosid (**II/14e**)

_audit_creation_date 05-05-19
_audit_creation_method SHELXL-97

_chemical_name_systematic

4-Methoxyphenyl 2-acetamido-4-*O*-acetyl-3,6-di-*O*-benzoyl-2-deoxy-1-thio- β -D-galactopyranoside;

_chemical_formula_moiety ?
_chemical_formula_sum 'C35 H39 N1 O11 S1'
_chemical_formula_weight 681.73
_chemical_melting_point 182.4-183.1°C
_chemical_compound_source ?

loop_

_atom_type_symbol
_atom_type_description
_atom_type_scatter_dispersion_real
_atom_type_scatter_dispersion_imag
_atom_type_scatter_source
'C' 'C' 0.0033 0.0016
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
'H' 'H' 0.0000 0.0000
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
'N' 'N' 0.0061 0.0033
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
'O' 'O' 0.0106 0.0060
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
'S' 'S' 0.1246 0.1234
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'

_symmetry_cell_setting monoclinic
_symmetry_space_group_name_H-M P 21

loop_

_symmetry_equiv_pos_as_xyz
'x, y, z'
'-x, y+1/2, -z'

_cell_length_a 13.6308(19)
_cell_length_b 9.3871(8)
_cell_length_c 13.815(2)
_cell_angle_alpha 90.00
_cell_angle_beta 92.232(11)
_cell_angle_gamma 90.00
_cell_volume 1766.3(4)
_cell_formula_units_Z 2
_cell_measurement_temperature 210(2)
_cell_measurement_reflns_used 9076
_cell_measurement_theta_min 1.47
_cell_measurement_theta_max 25.02

_exptl_crystal_description 'needle'
_exptl_crystal_colour 'colorless'
_exptl_crystal_size_max 1.15
_exptl_crystal_size_mid 0.12
_exptl_crystal_size_min 0.11
_exptl_crystal_density_meas ?
_exptl_crystal_density_diffn 1.282
_exptl_crystal_density_method 'not measured'
_exptl_crystal_F_000 720
_exptl_absorpt_coefficient_mu 0.151
_exptl_absorpt_correction_type spherical
_exptl_absorpt_correction_T_min 0.7931
_exptl_absorpt_correction_T_max 0.7944

_diffn_measurement_device '2-circle goniometer'
_diffn_measurement_device_type 'STOE IPDS 2'
_diffn_detector 'image plate (34 cm diameter)'
_diffn_detector_type 'STOE'
_diffn_detector_area_resol_mean 6.67
_diffn_source 'sealed X-ray tube, 12 x 0.4 mm long-fine focus'
_diffn_source_voltage 50
_diffn_source_current 40
_diffn_source_power 2.00
_diffn_radiation_type 'Mo K α '
_diffn_radiation_wavelength 0.71073
_diffn_radiation_monochromator 'plane graphite'
_diffn_radiation_polarisn_norm 0

8 Anhang

```

_diffrn_radiation_collimation '0.5 mm diameter, multiple pinhole'
_diffrn_ambient_temperature 210(2)
_diffrn_measurement_method 'rotation method, delta omega = 1.0 deg'
_diffrn_measurement_details
; 180 frames, detector distance = 140 mm
;
_diffrn_reflns_number 10859
_diffrn_reflns_av_R_equivalents 0.0623
_diffrn_reflns_av_sigmal/netl 0.0866
_diffrn_reflns_limit_h_min -15
_diffrn_reflns_limit_h_max 15
_diffrn_reflns_limit_k_min -11
_diffrn_reflns_limit_k_max 10
_diffrn_reflns_limit_l_min -16
_diffrn_reflns_limit_l_max 16
_diffrn_reflns_theta_min 1.48
_diffrn_reflns_theta_max 24.81

_reflns_number_total 5346
_reflns_number_gt 3776
_reflns_threshold_expression >2sigma(I)

_computing_data_collection 'STOE X-AREA'
_computing_cell_refinement 'STOE X-AREA'
_computing_data_reduction 'STOE X-RED'
_computing_structure_solution 'SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)'
_computing_structure_refinement 'SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)'
_computing_molecular_graphics ?
_computing_publication_material ?

_refine_ls_structure_factor_coef Fsqd
_refine_ls_matrix_type full
_refine_ls_weighting_scheme calc
_refine_ls_weighting_details
'calc w=1/[sigma^2*(Fo^2)+(0.0528P)^2+0.0000P] where P=(Fo^2+2Fc^2)/3'
_atom_sites_solution_primary direct
_atom_sites_solution_secondary difmap
_atom_sites_solution_hydrogens geom
_refine_ls_hydrogen_treatment mixed
_refine_ls_extinction_method SHELXL
_refine_ls_extinction_coef 0.0167(16)
_refine_ls_extinction_expression
'Fc*^kFc[1+0.001xFc^2/l^3/sin(2\q)]^-1/4^'
_refine_ls_abs_structure_details
'Flack H D (1983), Acta Cryst. A39, 876-881'
_refine_ls_abs_structure_Flack 0.03(10)
_refine_ls_number_reflns 5346
_refine_ls_number_parameters 528
_refine_ls_number_restraints 1
_refine_ls_R_factor_all 0.0669
_refine_ls_R_factor_gt 0.0464
_refine_ls_wR_factor_ref 0.1040
_refine_ls_wR_factor_gt 0.0983
_refine_ls_goodness_of_fit_ref 0.893
_refine_ls_restrained_S_all 0.893
_refine_ls_shift/su_max 0.000
_refine_ls_shift/su_mean 0.000
_refine_diff_density_max 0.297
_refine_diff_density_min -0.213
_refine_diff_density_rms 0.051

loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_U_iso_or_equiv
_atom_site_adp_type
_atom_site_occupancy
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_calc_flag
_atom_site_refinement_flags
_atom_site_disorder_assembly
_atom_site_disorder_group
C1 C 0.2182(3) 0.1058(4) -0.0649(2) 0.0388(9) Uani 1 1 d . . .
H1 H 0.254(3) 0.011(4) -0.039(3) 0.047 Uiso 1 1 d . . .
C2 C 0.1107(3) 0.0660(4) -0.0957(3) 0.0346(8) Uani 1 1 d . . .
H2 H 0.073(2) 0.160(4) -0.110(2) 0.042 Uiso 1 1 d . . .

```

C3 C 0.1181(2) -0.0317(4) -0.1838(2) 0.0341(8) Uani 1 1 d ...
H3 H 0.149(2) -0.122(4) -0.164(2) 0.041 Uiso 1 1 d ...
C4 C 0.1725(3) 0.0368(4) -0.2646(3) 0.0381(8) Uani 1 1 d ...
H4 H 0.187(3) -0.031(4) -0.317(3) 0.046 Uiso 1 1 d ...
C5 C 0.2740(3) 0.0849(4) -0.2251(3) 0.0439(10) Uani 1 1 d ...
H5 H 0.314(3) -0.002(4) -0.206(3) 0.053 Uiso 1 1 d ...
C6 C 0.3317(3) 0.1658(6) -0.2963(3) 0.0502(10) Uani 1 1 d ...
H6A H 0.338(3) 0.122(4) -0.365(3) 0.060 Uiso 1 1 d ...
H6B H 0.313(3) 0.262(5) -0.306(3) 0.060 Uiso 1 1 d ...
C11 C 0.3526(2) 0.2206(5) 0.0648(2) 0.0433(9) Uani 1 1 d ...
C12 C 0.4148(3) 0.3190(5) 0.0279(3) 0.0589(12) Uani 1 1 d ...
H12 H 0.393(3) 0.396(5) -0.016(3) 0.071 Uiso 1 1 d ...
C13 C 0.5153(3) 0.3155(6) 0.0521(4) 0.0677(13) Uani 1 1 d ...
H13 H 0.561(4) 0.385(6) 0.026(3) 0.081 Uiso 1 1 d ...
C14 C 0.5518(3) 0.2122(5) 0.1152(3) 0.0524(10) Uani 1 1 d ...
C15 C 0.4910(3) 0.1133(5) 0.1509(3) 0.0617(12) Uani 1 1 d ...
H15 H 0.519(3) 0.037(5) 0.195(3) 0.074 Uiso 1 1 d ...
C16 C 0.3906(3) 0.1183(5) 0.1262(3) 0.0592(12) Uani 1 1 d ...
H16 H 0.359(4) 0.057(5) 0.151(3) 0.071 Uiso 1 1 d ...
C17 C 0.6924(4) 0.1100(7) 0.1998(5) 0.0838(18) Uani 1 1 d ...
H17A H 0.694(4) 0.010(6) 0.176(4) 0.101 Uiso 1 1 d ...
H17B H 0.646(4) 0.115(6) 0.275(4) 0.101 Uiso 1 1 d ...
H17C H 0.752(4) 0.131(6) 0.204(4) 0.101 Uiso 1 1 d ...
C21 C -0.0059(3) 0.0663(4) 0.0349(3) 0.0374(9) Uani 1 1 d ...
C22 C -0.0509(4) -0.0213(5) 0.1111(4) 0.0559(12) Uani 1 1 d ...
H22A H -0.023(3) -0.124(5) 0.120(3) 0.067 Uiso 1 1 d ...
H22B H -0.116(3) -0.052(5) 0.089(3) 0.067 Uiso 1 1 d ...
H22C H -0.069(3) 0.030(5) 0.153(3) 0.067 Uiso 1 1 d ...
C31 C 0.0116(3) -0.1897(4) -0.2702(2) 0.0349(8) Uani 1 1 d ...
C32 C -0.0920(3) -0.2218(4) -0.3043(2) 0.0359(8) Uani 1 1 d ...
C33 C -0.1714(3) -0.1465(5) -0.2725(3) 0.0502(10) Uani 1 1 d ...
H33 H -0.163(3) -0.059(5) -0.225(3) 0.060 Uiso 1 1 d ...
C34 C -0.2659(3) -0.1862(6) -0.3062(4) 0.0676(14) Uani 1 1 d ...
H34 H -0.321(4) -0.135(5) -0.277(3) 0.081 Uiso 1 1 d ...
C35 C -0.2774(4) -0.2971(6) -0.3721(3) 0.0696(14) Uani 1 1 d ...
H35 H -0.356(3) -0.347(5) -0.392(3) 0.084 Uiso 1 1 d ...
C36 C -0.1985(4) -0.3706(6) -0.4029(3) 0.0627(12) Uani 1 1 d ...
H36 H -0.204(3) -0.468(5) -0.448(3) 0.075 Uiso 1 1 d ...
C37 C -0.1048(3) -0.3330(4) -0.3699(3) 0.0478(10) Uani 1 1 d ...
H37 H -0.050(3) -0.395(5) -0.390(3) 0.057 Uiso 1 1 d ...
C41 C 0.0545(3) 0.1481(5) -0.3764(3) 0.0480(10) Uani 1 1 d ...
C42 C 0.0026(4) 0.2855(6) -0.3965(4) 0.0740(15) Uani 1 1 d ...
H42A H 0.029(4) 0.381(6) -0.360(4) 0.089 Uiso 1 1 d ...
H42B H -0.054(4) 0.275(6) -0.359(4) 0.089 Uiso 1 1 d ...
H42C H 0.004(3) 0.304(6) -0.468(4) 0.089 Uiso 1 1 d ...
C61 C 0.4961(3) 0.2544(5) -0.2935(3) 0.0547(11) Uani 1 1 d ...
C62 C 0.5965(3) 0.2439(5) -0.2454(3) 0.0482(9) Uani 1 1 d ...
C63 C 0.6706(3) 0.3290(6) -0.2795(4) 0.0645(12) Uani 1 1 d ...
H63 H 0.654(3) 0.385(5) -0.337(4) 0.077 Uiso 1 1 d ...
C64 C 0.7640(3) 0.3238(6) -0.2333(4) 0.0716(14) Uani 1 1 d ...
H64 H 0.807(4) 0.388(6) -0.259(4) 0.086 Uiso 1 1 d ...
C65 C 0.7818(3) 0.2363(7) -0.1566(4) 0.0706(14) Uani 1 1 d ...
H65 H 0.839(4) 0.225(6) -0.128(3) 0.085 Uiso 1 1 d ...
C66 C 0.7104(4) 0.1530(7) -0.1233(4) 0.0812(16) Uani 1 1 d ...
H66 H 0.719(4) 0.087(6) -0.072(4) 0.097 Uiso 1 1 d ...
C67 C 0.6151(3) 0.1547(6) -0.1672(3) 0.0657(12) Uani 1 1 d ...
H67 H 0.565(4) 0.092(5) -0.139(3) 0.079 Uiso 1 1 d ...
N1 N 0.0595(2) -0.0023(3) -0.0191(2) 0.0342(7) Uani 1 1 d ...
H10 H 0.064(3) -0.090(5) -0.019(3) 0.045(12) Uiso 1 1 d ...
O1 O 0.26433(17) 0.1752(3) -0.14203(16) 0.0445(6) Uani 1 1 d ...
O11 O 0.65153(19) 0.2205(4) 0.1370(2) 0.0778(9) Uani 1 1 d ...
O21 O -0.02486(19) 0.1932(3) 0.0227(2) 0.0551(7) Uani 1 1 d ...
O31 O 0.01830(16) -0.0691(2) -0.21574(16) 0.0355(6) Uani 1 1 d ...
O32 O 0.08107(17) -0.2627(3) -0.28763(16) 0.0454(6) Uani 1 1 d ...
O41 O 0.11961(17) 0.1646(3) -0.29777(16) 0.0433(6) Uani 1 1 d ...
O42 O 0.0438(2) 0.0377(3) -0.4191(2) 0.0598(8) Uani 1 1 d ...
O61 O 0.43295(18) 0.1646(3) -0.25749(18) 0.0571(8) Uani 1 1 d ...
O62 O 0.4738(3) 0.3364(5) -0.3566(3) 0.1198(17) Uani 1 1 d ...
S1 S 0.22248(7) 0.22571(11) 0.03822(7) 0.0486(3) Uani 1 1 d ...
C100 C 0.5278(4) 0.3345(10) 0.3997(6) 0.132(3) Uani 1 1 d ...
C101 C 0.6315(4) 0.3043(8) 0.4410(4) 0.0887(19) Uani 1 1 d ...
C102 C 0.7455(8) 0.1399(12) 0.5030(9) 0.219(6) Uani 1 1 d ...
C103 C 0.7794(6) 0.0166(10) 0.4645(5) 0.131(3) Uani 1 1 d ...
O101 O 0.6914(4) 0.3914(5) 0.4536(3) 0.1262(18) Uani 1 1 d ...
O102 O 0.6466(4) 0.1734(6) 0.4625(5) 0.169(3) Uani 1 1 d ...

loop_
_atom_site_aniso_label
_atom_site_aniso_U_11

_atom_site_aniso_U_22
_atom_site_aniso_U_33
_atom_site_aniso_U_23
_atom_site_aniso_U_13
_atom_site_aniso_U_12
C1 0.041(2) 0.038(2) 0.036(2) 0.0025(17) -0.0087(16) -0.0022(17)
C2 0.0364(19) 0.0278(19) 0.039(2) 0.0015(15) -0.0074(15) 0.0000(16)
C3 0.0338(19) 0.033(2) 0.0344(18) -0.0014(16) -0.0080(15) 0.0017(16)
C4 0.041(2) 0.032(2) 0.041(2) -0.0005(17) -0.0056(16) 0.0025(17)
C5 0.041(2) 0.048(2) 0.043(2) -0.0042(18) -0.0067(17) -0.0032(18)
C6 0.043(2) 0.064(3) 0.043(2) 0.004(2) -0.0043(17) -0.007(2)
C11 0.0440(19) 0.047(2) 0.0377(18) -0.006(2) -0.0101(15) -0.007(2)
C12 0.055(3) 0.060(3) 0.061(3) 0.010(2) -0.013(2) -0.010(2)
C13 0.053(3) 0.074(3) 0.076(3) 0.013(3) -0.007(2) -0.025(3)
C14 0.043(2) 0.059(3) 0.054(2) -0.009(2) -0.0102(17) -0.007(2)
C15 0.050(3) 0.068(3) 0.065(3) 0.009(2) -0.020(2) -0.002(2)
C16 0.051(3) 0.062(3) 0.064(3) 0.012(2) -0.010(2) -0.011(2)
C17 0.053(3) 0.088(4) 0.108(5) -0.003(4) -0.030(3) 0.007(3)
C21 0.041(2) 0.028(2) 0.042(2) -0.0063(16) -0.0047(17) -0.0021(17)
C22 0.067(3) 0.041(3) 0.060(3) -0.010(2) 0.016(2) -0.005(2)
C31 0.044(2) 0.0278(19) 0.0325(18) 0.0001(15) -0.0038(15) -0.0016(18)
C32 0.0366(19) 0.037(2) 0.0345(19) 0.0037(15) -0.0016(15) -0.0060(15)
C33 0.044(2) 0.059(3) 0.047(2) -0.001(2) -0.0034(18) -0.006(2)
C34 0.037(2) 0.088(4) 0.078(3) -0.005(3) -0.001(2) 0.001(2)
C35 0.059(3) 0.071(3) 0.077(3) 0.001(3) -0.022(2) -0.022(3)
C36 0.061(3) 0.063(3) 0.062(3) -0.007(2) -0.013(2) -0.016(3)
C37 0.055(2) 0.043(2) 0.044(2) -0.0039(19) -0.0091(19) -0.010(2)
C41 0.043(2) 0.061(3) 0.038(2) 0.015(2) -0.0060(17) -0.006(2)
C42 0.077(3) 0.081(4) 0.063(3) 0.019(3) -0.006(3) 0.018(3)
C61 0.049(2) 0.060(3) 0.055(2) 0.003(2) 0.0027(19) -0.010(2)
C62 0.042(2) 0.049(2) 0.054(2) -0.008(2) 0.0055(17) -0.007(2)
C63 0.052(3) 0.069(3) 0.073(3) 0.004(3) 0.007(2) -0.009(2)
C64 0.045(3) 0.071(3) 0.100(4) -0.013(3) 0.010(3) -0.019(2)
C65 0.044(3) 0.087(4) 0.079(3) -0.015(3) -0.010(2) -0.002(3)
C66 0.058(3) 0.106(4) 0.078(3) 0.015(3) -0.009(3) -0.007(3)
C67 0.049(3) 0.081(3) 0.067(3) 0.010(3) 0.000(2) -0.013(2)
N1 0.0444(18) 0.0240(17) 0.0340(16) -0.0002(13) -0.0018(13) 0.0024(14)
O1 0.0451(14) 0.0464(16) 0.0415(14) -0.0024(12) -0.0058(11) -0.0101(12)
O11 0.0429(15) 0.097(3) 0.092(2) -0.003(2) -0.0189(14) -0.0128(19)
O21 0.0649(17) 0.0262(17) 0.0745(18) -0.0030(13) 0.0062(13) 0.0102(12)
O31 0.0364(13) 0.0317(13) 0.0378(13) -0.0022(11) -0.0073(10) -0.0025(10)
O32 0.0461(14) 0.0416(14) 0.0477(14) -0.0080(13) -0.0073(11) 0.0036(15)
O41 0.0464(14) 0.0406(14) 0.0419(13) 0.0035(12) -0.0109(11) -0.0019(12)
O42 0.074(2) 0.062(2) 0.0421(16) 0.0039(15) -0.0189(14) -0.0115(16)
O61 0.0400(14) 0.074(2) 0.0565(16) 0.0157(15) -0.0064(12) -0.0163(14)
O62 0.064(2) 0.152(4) 0.141(4) 0.091(3) -0.025(2) -0.032(2)
S1 0.0439(5) 0.0520(6) 0.0488(5) -0.0152(5) -0.0108(4) -0.0004(5)
C100 0.067(4) 0.174(7) 0.152(6) 0.012(6) -0.027(4) -0.013(4)
C101 0.082(4) 0.108(5) 0.075(3) -0.009(3) -0.018(3) -0.039(4)
C102 0.192(9) 0.157(8) 0.295(12) -0.110(9) -0.147(9) 0.103(7)
C103 0.157(7) 0.145(7) 0.088(5) 0.002(5) -0.019(4) 0.020(6)
O101 0.119(3) 0.142(4) 0.114(3) 0.020(3) -0.044(3) -0.062(3)
O102 0.151(5) 0.088(4) 0.260(7) -0.018(4) -0.087(5) -0.019(4)

loop_
_geom_bond_atom_site_label_1
_geom_bond_atom_site_label_2
_geom_bond_distance
_geom_bond_site_symmetry_2
_geom_bond_publ_flag
C1 O1 1.417(4) . ?
C1 C2 1.556(5) . ?
C1 S1 1.814(4) . ?
C2 N1 1.440(5) . ?
C2 C3 1.530(5) . ?
C3 O31 1.456(4) . ?
C3 C4 1.508(5) . ?
C4 O41 1.464(4) . ?
C4 C5 1.534(5) . ?
C5 O1 1.436(4) . ?
C5 C6 1.492(6) . ?
C6 O61 1.461(4) . ?
C11 C12 1.366(6) . ?
C11 C16 1.370(6) . ?
C11 S1 1.797(3) . ?
C12 C13 1.397(6) . ?
C13 C14 1.383(6) . ?
C14 C15 1.351(6) . ?
C14 O11 1.383(4) . ?

C15 C16 1.397(6) . ?
C17 O11 1.449(7) . ?
C21 O21 1.229(4) . ?
C21 N1 1.349(5) . ?
C21 C22 1.487(6) . ?
C31 O32 1.201(4) . ?
C31 O31 1.361(4) . ?
C31 C32 1.502(5) . ?
C32 C33 1.378(6) . ?
C32 C37 1.390(5) . ?
C33 C34 1.403(6) . ?
C34 C35 1.388(7) . ?
C35 C36 1.360(7) . ?
C36 C37 1.384(6) . ?
C41 O42 1.198(5) . ?
C41 O41 1.384(4) . ?
C41 C42 1.492(7) . ?
C61 O62 1.193(5) . ?
C61 O61 1.316(5) . ?
C61 C62 1.501(5) . ?
C62 C67 1.383(6) . ?
C62 C63 1.384(6) . ?
C63 C64 1.403(7) . ?
C64 C65 1.355(7) . ?
C65 C66 1.344(8) . ?
C66 C67 1.413(6) . ?
C100 C101 1.531(8) . ?
C101 O101 1.164(6) . ?
C101 O102 1.279(7) . ?
C102 C103 1.361(11) . ?
C102 O102 1.474(10) . ?

loop_

_geom_angle_atom_site_label_1
_geom_angle_atom_site_label_2
_geom_angle_atom_site_label_3
_geom_angle
_geom_angle_site_symmetry_1
_geom_angle_site_symmetry_3
_geom_angle_publ_flag
O1 C1 C2 110.2(3) . . ?
O1 C1 S1 107.7(2) . . ?
C2 C1 S1 111.4(3) . . ?
N1 C2 C3 111.5(3) . . ?
N1 C2 C1 112.5(3) . . ?
C3 C2 C1 105.7(3) . . ?
O31 C3 C4 111.1(2) . . ?
O31 C3 C2 107.2(3) . . ?
C4 C3 C2 112.5(3) . . ?
O41 C4 C3 109.3(3) . . ?
O41 C4 C5 107.3(3) . . ?
C3 C4 C5 109.0(3) . . ?
O1 C5 C6 107.1(3) . . ?
O1 C5 C4 110.4(3) . . ?
C6 C5 C4 114.0(3) . . ?
O61 C6 C5 105.6(3) . . ?
C12 C11 C16 118.6(4) . . ?
C12 C11 S1 121.9(3) . . ?
C16 C11 S1 119.5(3) . . ?
C11 C12 C13 120.8(4) . . ?
C14 C13 C12 119.5(4) . . ?
C15 C14 O11 124.9(4) . . ?
C15 C14 C13 120.1(4) . . ?
O11 C14 C13 115.1(4) . . ?
C14 C15 C16 119.8(4) . . ?
C11 C16 C15 121.2(4) . . ?
O21 C21 N1 121.8(4) . . ?
O21 C21 C22 122.9(4) . . ?
N1 C21 C22 115.4(3) . . ?
O32 C31 O31 123.4(3) . . ?
O32 C31 C32 124.2(3) . . ?
O31 C31 C32 112.4(3) . . ?
C33 C32 C37 120.8(3) . . ?
C33 C32 C31 122.6(3) . . ?
C37 C32 C31 116.6(3) . . ?
C32 C33 C34 118.7(4) . . ?
C35 C34 C33 119.7(5) . . ?
C36 C35 C34 121.0(4) . . ?
C35 C36 C37 119.9(4) . . ?

C36 C37 C32 119.8(4) . . ?
O42 C41 O41 123.0(4) . . ?
O42 C41 C42 127.5(4) . . ?
O41 C41 C42 109.5(4) . . ?
O62 C61 O61 122.5(4) . . ?
O62 C61 C62 124.6(4) . . ?
O61 C61 C62 112.9(4) . . ?
C67 C62 C63 120.1(4) . . ?
C67 C62 C61 121.4(4) . . ?
C63 C62 C61 118.4(4) . . ?
C62 C63 C64 119.1(5) . . ?
C65 C64 C63 120.6(5) . . ?
C66 C65 C64 120.7(5) . . ?
C65 C66 C67 120.9(5) . . ?
C62 C67 C66 118.6(5) . . ?
C21 N1 C2 123.0(3) . . ?
C1 O1 C5 112.7(3) . . ?
C14 O11 C17 116.2(4) . . ?
C31 O31 C3 114.2(3) . . ?
C41 O41 C4 116.6(3) . . ?
C61 O61 C6 118.6(3) . . ?
C11 S1 C1 98.35(17) . . ?
O101 C101 O102 122.4(6) . . ?
O101 C101 C100 123.9(7) . . ?
O102 C101 C100 113.7(6) . . ?
C103 C102 O102 110.6(7) . . ?
C101 O102 C102 115.4(7) . . ?

loop_

_geom_torsion_atom_site_label_1
_geom_torsion_atom_site_label_2
_geom_torsion_atom_site_label_3
_geom_torsion_atom_site_label_4
_geom_torsion
_geom_torsion_site_symmetry_1
_geom_torsion_site_symmetry_2
_geom_torsion_site_symmetry_3
_geom_torsion_site_symmetry_4
_geom_torsion_publ_flag
O1 C1 C2 N1 -178.7(3) ?
S1 C1 C2 N1 -59.3(3) ?
O1 C1 C2 C3 59.3(4) ?
S1 C1 C2 C3 178.8(2) ?
N1 C2 C3 O31 58.4(3) ?
C1 C2 C3 O31 -179.0(3) ?
N1 C2 C3 C4 -179.3(3) ?
C1 C2 C3 C4 -56.6(3) ?
O31 C3 C4 O41 58.5(3) ?
C2 C3 C4 O41 -61.6(3) ?
O31 C3 C4 C5 175.5(3) ?
C2 C3 C4 C5 55.4(4) ?
O41 C4 C5 O1 63.7(4) ?
C3 C4 C5 O1 -54.5(4) ?
O41 C4 C5 C6 -56.8(4) ?
C3 C4 C5 C6 -175.0(4) ?
O1 C5 C6 O61 74.1(4) ?
C4 C5 C6 O61 -163.6(3) ?
C16 C11 C12 C13 0.1(7) ?
S1 C11 C12 C13 177.9(4) ?
C11 C12 C13 C14 -0.9(7) ?
C12 C13 C14 C15 1.9(7) ?
C12 C13 C14 O11 -178.0(4) ?
O11 C14 C15 C16 177.9(4) ?
C13 C14 C15 C16 -2.0(7) ?
C12 C11 C16 C15 -0.2(7) ?
S1 C11 C16 C15 -178.1(4) ?
C14 C15 C16 C11 1.2(7) ?
O32 C31 C32 C33 171.2(4) ?
O31 C31 C32 C33 -7.8(5) ?
O32 C31 C32 C37 -8.5(5) ?
O31 C31 C32 C37 172.5(3) ?
C37 C32 C33 C34 1.3(6) ?
C31 C32 C33 C34 -178.3(4) ?
C32 C33 C34 C35 -1.6(7) ?
C33 C34 C35 C36 1.7(7) ?
C34 C35 C36 C37 -1.4(7) ?
C35 C36 C37 C32 1.1(6) ?
C33 C32 C37 C36 -1.1(6) ?
C31 C32 C37 C36 178.6(4) ?

O62 C61 C62 C67 174.4(5) ?
 O61 C61 C62 C67 -4.4(6) ?
 O62 C61 C62 C63 -3.7(7) ?
 O61 C61 C62 C63 177.4(4) ?
 C67 C62 C63 C64 -0.3(7) ?
 C61 C62 C63 C64 177.9(4) ?
 C62 C63 C64 C65 0.2(7) ?
 C63 C64 C65 C66 0.0(8) ?
 C64 C65 C66 C67 -0.2(8) ?
 C63 C62 C67 C66 0.1(7) ?
 C61 C62 C67 C66 -178.0(4) ?
 C65 C66 C67 C62 0.1(8) ?
 O21 C21 N1 C2 -1.1(5) ?
 C22 C21 N1 C2 -179.6(3) ?
 C3 C2 N1 C21 -139.3(3) ?
 C1 C2 N1 C21 102.0(4) ?
 C2 C1 O1 C5 -64.0(4) ?
 S1 C1 O1 C5 174.3(2) ?
 C6 C5 O1 C1 -174.7(3) ?
 C4 C5 O1 C1 60.8(4) ?
 C15 C14 O11 C17 2.6(7) ?
 C13 C14 O11 C17 -177.5(4) ?
 O32 C31 O31 C3 2.8(5) ?
 C32 C31 O31 C3 -178.2(3) ?
 C4 C3 O31 C31 78.0(3) ?
 C2 C3 O31 C31 -158.8(3) ?
 O42 C41 O41 C4 -3.3(5) ?
 C42 C41 O41 C4 176.4(4) ?
 C3 C4 O41 C41 -94.5(3) ?
 C5 C4 O41 C41 147.5(3) ?
 O62 C61 O61 C6 -0.2(7) ?
 C62 C61 O61 C6 178.7(4) ?
 C5 C6 O61 C61 -164.8(4) ?
 C12 C11 S1 C1 93.5(4) ?
 C16 C11 S1 C1 -88.7(3) ?
 O1 C1 S1 C11 -68.8(3) ?
 C2 C1 S1 C11 170.3(3) ?
 O101 C101 O102 C102 -0.9(13) ?
 C100 C101 O102 C102 -179.7(8) ?
 C103 C102 O102 C101 -138.0(10) ?

2-Naphthyl-2-acetamido-4-*O*-acetyl-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy-1-thio- β -D-galactopyranosid (**II/14k**)

_audit_creation_date 05-02-22
 _audit_creation_method SHELXL-97
 _chemical_name_systematic
 2-Naphthyl 2-acetamido-4-*O*-acetyl-3,6-di-*O*-benzoyl-2-deoxy-1-thio- β -D-galactopyranoside
 _chemical_formula_moiety ?
 _chemical_formula_sum 'C34 H31 N O8.50 S'
 _chemical_formula_weight 621.66
 _chemical_melting_point 154.2-155.2°C
 _chemical_compound_source ?

loop_
 _atom_type_symbol
 _atom_type_description
 _atom_type_scatter_dispersion_real
 _atom_type_scatter_dispersion_imag
 _atom_type_scatter_source
 'C' 'C' 0.0033 0.0016
 'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
 'H' 'H' 0.0000 0.0000
 'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
 'N' 'N' 0.0061 0.0033
 'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
 'O' 'O' 0.0106 0.0060
 'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
 'S' 'S' 0.1246 0.1234
 'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'

_symmetry_cell_setting orthorhombic
 _symmetry_space_group_name_H-M P 21 21 21

loop_
 _symmetry_equiv_pos_as_xyz
 'x, y, z'


```

'-x+1/2, -y, z+1/2'
'x+1/2, -y+1/2, -z'
'-x, y+1/2, -z+1/2'

_cell_length_a      5.7501(5)
_cell_length_b      22.370(3)
_cell_length_c      23.413(2)
_cell_angle_alpha   90.00
_cell_angle_beta    90.00
_cell_angle_gamma   90.00
_cell_volume        3011.6(5)
_cell_formula_units_Z  4
_cell_measurement_temperature 293(2)
_cell_measurement_reflns_used 4929
_cell_measurement_theta_min 0.00
_cell_measurement_theta_max 24.21

_exptl_crystal_description 'needle'
_exptl_crystal_colour 'colourless'
_exptl_crystal_size_max 1.0
_exptl_crystal_size_mid 0.5
_exptl_crystal_size_min 0.4
_exptl_crystal_density_meas ?
_exptl_crystal_density_diffn 1.371
_exptl_crystal_density_method 'not measured'
_exptl_crystal_F_000 1304
_exptl_absorpt_coefficient_mu 0.164
_exptl_absorpt_correction_type none
_exptl_absorpt_correction_T_min ?
_exptl_absorpt_correction_T_max ?
_exptl_absorpt_process_details ?

_exptl_special_details
;
?
;

_diffn_measurement_device '2-circle goniometer'
_diffn_measurement_device_type 'STOE IPDS 2'
_diffn_detector 'image plate (34 cm diameter)'
_diffn_detector_type 'STOE'
_diffn_detector_area_resol_mean 6.67
_diffn_source
;
sealed X-ray tube, 12 x 0.4 mm long-fine focus
;
_diffn_source_voltage 50
_diffn_source_current 40
_diffn_source_power 2.00
_diffn_radiation_type 'Mo K\alpha'
_diffn_radiation_wavelength 0.71073
_diffn_radiation_monochromator 'plane graphite'
_diffn_radiation_polarisn_norm 0
_diffn_radiation_collimation '0.5 mm diameter, multiple pinhole'
_diffn_ambient_temperature 210(2)
_diffn_measurement_method 'rotation method, delta omega = 1.0

deg'
_diffn_measurement_details
; 120 frames, detector distance = 140 mm
;
_diffn_reflns_number 12678
_diffn_reflns_av_R_equivalents 0.0871
_diffn_reflns_av_sigmaI/netI 0.1742
_diffn_reflns_limit_h_min -6
_diffn_reflns_limit_h_max 5
_diffn_reflns_limit_k_min -26
_diffn_reflns_limit_k_max 25
_diffn_reflns_limit_l_min -27
_diffn_reflns_limit_l_max 27
_diffn_reflns_theta_min 1.26
_diffn_reflns_theta_max 24.94
_reflns_number_total 5177
_reflns_number_gt 2249
_reflns_threshold_expression >2sigma(I)

_computing_data_collection 'STOE X-AREA'
_computing_cell_refinement 'STOE X-AREA'
_computing_data_reduction 'STOE X-AREA'

```

8 Anhang

```
_computing_structure_solution 'SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)'
_computing_structure_refinement 'SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)'
_computing_molecular_graphics ?
_computing_publication_material ?

_refine_ls_structure_factor_coef Fsqd
_refine_ls_matrix_type full
_refine_ls_weighting_scheme calc
_refine_ls_weighting_details
'calc w=1/[s^2*(Fo^2)+(0.0000P)^2+0.0000P] where P=(Fo^2+2Fc^2)/3'
_atom_sites_solution_primary direct
_atom_sites_solution_secondary difmap
_atom_sites_solution_hydrogens geom
_refine_ls_hydrogen_treatment mixed
_refine_ls_extinction_method SHELXL
_refine_ls_extinction_coef 0.00005(4)
_refine_ls_extinction_expression
'Fc^*^=kFc[1+0.001xFc^2^l^3^/sin(2q)]^-1/4^'
_refine_ls_abs_structure_details
'Flack H D (1983), Acta Cryst. A39, 876-881'
_refine_ls_abs_structure_Flack -0.01(13)
_refine_ls_number_reflns 5177
_refine_ls_number_parameters 431
_refine_ls_number_restraints 0
_refine_ls_R_factor_all 0.1295
_refine_ls_R_factor_gt 0.0447
_refine_ls_wR_factor_ref 0.0616
_refine_ls_wR_factor_gt 0.0481
_refine_ls_goodness_of_fit_ref 0.704
_refine_ls_restrained_S_all 0.704
_refine_ls_shift/su_max 2.998
_refine_ls_shift/su_mean 0.007
```

loop_

```
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_U_iso_or_equiv
_atom_site_adp_type
_atom_site_occupancy
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_calc_flag
_atom_site_refinement_flags
_atom_site_disorder_assembly
_atom_site_disorder_group
C1 C 0.4494(11) 0.1522(2) 0.79136(17) 0.0464(15) Uani 1 1 d . . .
H1 H 0.324(7) 0.1753(13) 0.8046(12) 0.012(10) Uiso 1 1 d . . .
C2 C 0.5085(13) 0.1719(2) 0.72926(18) 0.0538(17) Uani 1 1 d . . .
H2 H 0.701(13) 0.154(2) 0.724(2) 0.12(2) Uiso 1 1 d . . .
C3 C 0.3208(12) 0.1485(3) 0.68979(18) 0.0522(18) Uani 1 1 d . . .
H3 H 0.184(7) 0.1674(15) 0.6947(13) 0.014(11) Uiso 1 1 d . . .
C4 C 0.2735(10) 0.0830(2) 0.69726(17) 0.0494(15) Uani 1 1 d . . .
H4 H 0.121(7) 0.0648(16) 0.6675(16) 0.053(13) Uiso 1 1 d . . .
C5 C 0.2124(12) 0.0714(3) 0.76006(18) 0.0528(16) Uani 1 1 d . . .
H5 H 0.077(7) 0.0990(15) 0.7702(14) 0.030(12) Uiso 1 1 d . . .
C6 C 0.1621(10) 0.0075(2) 0.77264(16) 0.0588(17) Uani 1 1 d . . .
H6A H 0.0622 -0.0093 0.7433 0.071 Uiso 1 1 calc R . .
H6B H 0.3053 -0.0154 0.7737 0.071 Uiso 1 1 calc R . .
C11 C 0.5949(9) 0.1614(2) 0.90634(15) 0.0352(13) Uani 1 1 d . . .
C12 C 0.3827(9) 0.1334(2) 0.92103(17) 0.0434(15) Uani 1 1 d . . .
H12 H 0.2894 0.1173 0.8925 0.052 Uiso 1 1 calc R . .
C13 C 0.3132(10) 0.12992(18) 0.97724(16) 0.0424(13) Uani 1 1 d . . .
H13 H 0.1706 0.1126 0.9861 0.051 Uiso 1 1 calc R . .
C14 C 0.3882(10) 0.14977(19) 1.07986(16) 0.0431(14) Uani 1 1 d . . .
H14 H 0.2486 0.1316 1.0899 0.052 Uiso 1 1 calc R . .
C15 C 0.5259(10) 0.1737(2) 1.12124(17) 0.0501(15) Uani 1 1 d . . .
H15 H 0.4778 0.1726 1.1591 0.060 Uiso 1 1 calc R . .
C16 C 0.7402(10) 0.2003(2) 1.10725(16) 0.0471(15) Uani 1 1 d . . .
H16 H 0.8339 0.2163 1.1358 0.056 Uiso 1 1 calc R . .
C17 C 0.8102(9) 0.20258(17) 1.05160(15) 0.0383(12) Uani 1 1 d . . .
H17 H 0.9526 0.2200 1.0427 0.046 Uiso 1 1 calc R . .
C18 C 0.7343(9) 0.18262(15) 0.94852(15) 0.0326(12) Uani 1 1 d . . .
H18 H 0.8758 0.2000 0.9388 0.039 Uiso 1 1 calc R . .
C19 C 0.4551(9) 0.15225(19) 1.02185(15) 0.0343(13) Uani 1 1 d . . .
C20 C 0.6706(9) 0.17894(17) 1.00692(15) 0.0322(12) Uani 1 1 d . . .
C21 C 0.718(4) 0.2701(5) 0.7280(4) 0.148(9) Uani 1 1 d . . .
C22 C 0.669(2) 0.3389(2) 0.7276(2) 0.218(8) Uani 1 1 d . . .
```

H22A H 0.7409 0.3570 0.7603 0.262 Uiso 1 1 calc R . .
H22B H 0.5039 0.3457 0.7290 0.262 Uiso 1 1 calc R . .
H22C H 0.7311 0.3562 0.6934 0.262 Uiso 1 1 calc R . .
C31 C 0.2231(11) 0.1639(2) 0.59250(16) 0.0472(15) Uani 1 1 d
C32 C 0.3132(10) 0.17013(19) 0.53369(15) 0.0359(12) Uani 1 1 d
C33 C 0.5324(10) 0.14937(19) 0.51862(17) 0.0403(13) Uani 1 1 d
H33 H 0.6321 0.1334 0.5459 0.048 Uiso 1 1 calc R . .
C34 C 0.5990(9) 0.1530(2) 0.46160(17) 0.0459(15) Uani 1 1 d
H34 H 0.7413 0.1372 0.4503 0.055 Uiso 1 1 calc R . .
C35 C 0.4569(10) 0.1799(2) 0.42125(18) 0.0494(15) Uani 1 1 d
H35 H 0.5069 0.1834 0.3836 0.059 Uiso 1 1 calc R . .
C36 C 0.2425(10) 0.20152(19) 0.43673(16) 0.0441(13) Uani 1 1 d
H36 H 0.1476 0.2199 0.4098 0.053 Uiso 1 1 calc R . .
C37 C 0.1683(9) 0.19566(17) 0.49306(16) 0.0386(13) Uani 1 1 d
H37 H 0.0210 0.2089 0.5035 0.046 Uiso 1 1 calc R . .
C41 C 0.4688(12) 0.0059(3) 0.64728(19) 0.0601(17) Uani 1 1 d
C42 C 0.6952(10) -0.0271(2) 0.64278(19) 0.0647(17) Uani 1 1 d
H42A H 0.8151 0.0000 0.6308 0.078 Uiso 1 1 calc R . .
H42B H 0.6804 -0.0587 0.6153 0.078 Uiso 1 1 calc R . .
H42C H 0.7348 -0.0436 0.6793 0.078 Uiso 1 1 calc R . .
C61 C -0.1577(10) -0.0211(2) 0.83051(19) 0.0421(14) Uani 1 1 d
C62 C -0.2613(10) -0.01640(19) 0.88803(17) 0.0392(13) Uani 1 1 d
C63 C -0.4777(10) -0.0423(2) 0.89861(19) 0.0477(14) Uani 1 1 d
H63 H -0.5574 -0.0612 0.8692 0.057 Uiso 1 1 calc R . .
C64 C -0.5737(9) -0.0399(2) 0.95219(19) 0.0479(14) Uani 1 1 d
H64 H -0.7173 -0.0577 0.9588 0.057 Uiso 1 1 calc R . .
C65 C -0.4618(11) -0.0120(2) 0.9959(2) 0.0571(16) Uani 1 1 d
H65 H -0.5286 -0.0108 1.0321 0.068 Uiso 1 1 calc R . .
C66 C -0.2483(11) 0.0147(2) 0.98633(18) 0.0549(17) Uani 1 1 d
H66 H -0.1715 0.0338 1.0162 0.066 Uiso 1 1 calc R . .
C67 C -0.1475(9) 0.01315(18) 0.93207(17) 0.0430(14) Uani 1 1 d
H67 H -0.0053 0.0317 0.9255 0.052 Uiso 1 1 calc R . .
N1 N 0.5211(18) 0.2386(3) 0.7275(2) 0.094(3) Uani 1 1 d
H21 H 0.377(7) 0.2426(17) 0.7314(15) 0.000(13) Uiso 1 1 d
O1 O 0.4059(6) 0.08971(14) 0.79480(11) 0.0429(9) Uani 1 1 d
O21 O 0.8996(17) 0.2489(3) 0.7285(3) 0.134(4) Uani 1 1 d
O31 O 0.3961(6) 0.16085(16) 0.63175(10) 0.0513(11) Uani 1 1 d
O32 O 0.0197(7) 0.16163(18) 0.60499(12) 0.0709(13) Uani 1 1 d
O41 O 0.4838(6) 0.05043(14) 0.68496(11) 0.0453(9) Uani 1 1 d
O42 O 0.2974(10) -0.0056(2) 0.62127(19) 0.129(2) Uani 1 1 d
O61 O 0.0474(7) 0.00535(16) 0.82754(11) 0.0646(11) Uani 1 1 d
O62 O -0.2451(7) -0.04644(15) 0.79098(12) 0.0681(12) Uani 1 1 d
O7 O 1.1941(17) 0.3234(3) 0.7303(3) 0.096(3) Uani 0.50 1 d P . .
S1 S 0.6978(3) 0.16852(5) 0.83580(4) 0.0477(4) Uani 1 1 d

loop_

_atom_site_aniso_label
_atom_site_aniso_U_11
_atom_site_aniso_U_22
_atom_site_aniso_U_33
_atom_site_aniso_U_23
_atom_site_aniso_U_13
_atom_site_aniso_U_12

C1 0.066(5) 0.042(3) 0.031(2) -0.006(2) -0.004(3) 0.025(3)
C2 0.100(6) 0.030(3) 0.031(2) 0.000(2) -0.002(3) 0.018(4)
C3 0.053(5) 0.078(5) 0.026(2) -0.005(2) -0.002(3) 0.031(4)
C4 0.036(4) 0.078(4) 0.034(3) -0.005(2) 0.002(3) 0.010(3)
C5 0.049(5) 0.076(4) 0.034(2) -0.006(3) 0.008(3) 0.011(4)
C6 0.055(5) 0.090(4) 0.031(2) -0.008(3) 0.010(3) -0.028(4)
C11 0.048(4) 0.030(3) 0.027(2) 0.001(2) 0.003(2) 0.010(3)
C12 0.051(5) 0.045(3) 0.034(2) -0.006(2) -0.011(3) 0.001(3)
C13 0.037(4) 0.046(3) 0.044(2) 0.002(2) 0.004(3) -0.004(3)
C14 0.050(4) 0.040(3) 0.038(2) 0.002(2) 0.008(3) 0.008(3)
C15 0.066(5) 0.055(3) 0.029(2) 0.004(2) 0.001(3) 0.011(3)
C16 0.058(5) 0.048(3) 0.034(2) -0.001(2) -0.017(3) 0.004(3)
C17 0.034(4) 0.040(3) 0.041(2) 0.002(2) -0.005(2) 0.000(3)
C18 0.031(4) 0.028(2) 0.039(2) 0.0040(19) 0.003(2) 0.002(2)
C19 0.041(4) 0.032(3) 0.029(2) -0.001(2) 0.000(2) 0.010(3)
C20 0.043(4) 0.021(2) 0.034(2) -0.0031(19) -0.006(2) 0.003(2)
C21 0.38(3) 0.047(6) 0.017(3) 0.005(3) 0.014(9) -0.029(10)
C22 0.57(2) 0.019(3) 0.064(3) 0.004(3) -0.007(8) 0.001(7)
C31 0.059(5) 0.052(3) 0.031(2) -0.002(2) -0.005(3) 0.020(3)
C32 0.038(4) 0.040(3) 0.030(2) 0.002(2) -0.003(2) 0.002(3)
C33 0.039(4) 0.035(3) 0.047(3) -0.003(2) -0.004(3) 0.003(3)
C34 0.039(4) 0.049(3) 0.050(3) -0.011(2) 0.006(3) -0.001(3)
C35 0.060(5) 0.053(3) 0.035(3) -0.006(2) 0.000(3) -0.015(3)
C36 0.041(4) 0.058(3) 0.033(2) -0.001(2) -0.007(3) 0.010(3)
C37 0.039(4) 0.038(3) 0.039(2) -0.006(2) -0.006(2) 0.005(3)
C41 0.054(5) 0.081(4) 0.045(3) -0.012(3) -0.015(3) 0.001(4)

C42 0.061(5) 0.080(4) 0.053(3) -0.017(3) -0.001(3) 0.016(4)
 C61 0.046(4) 0.033(3) 0.047(3) 0.008(2) -0.003(3) 0.000(3)
 C62 0.044(4) 0.035(3) 0.039(2) 0.000(2) 0.002(3) 0.002(3)
 C63 0.045(4) 0.042(3) 0.056(3) 0.006(2) -0.005(3) 0.002(3)
 C64 0.035(4) 0.048(3) 0.061(3) 0.014(3) 0.006(3) -0.003(3)
 C65 0.063(5) 0.050(3) 0.058(3) 0.011(3) 0.011(3) 0.002(3)
 C66 0.057(5) 0.063(4) 0.044(3) -0.003(2) 0.006(3) -0.011(3)
 C67 0.039(4) 0.044(3) 0.046(3) 0.004(2) 0.007(3) -0.004(3)
 N1 0.161(10) 0.078(5) 0.045(3) -0.001(3) 0.002(5) 0.055(6)
 O1 0.044(3) 0.050(2) 0.0340(16) -0.0013(15) -0.0104(16) 0.0037(18)
 O21 0.269(13) 0.060(5) 0.072(3) -0.007(3) 0.038(5) -0.078(5)
 O31 0.046(3) 0.083(3) 0.0250(15) 0.0040(17) -0.0049(15) 0.022(2)
 O32 0.047(3) 0.125(4) 0.0407(19) 0.021(2) 0.004(2) 0.018(3)
 O41 0.032(3) 0.069(2) 0.0354(16) -0.0108(16) -0.0034(15) 0.005(2)
 O42 0.071(4) 0.152(4) 0.165(4) -0.106(4) -0.054(4) 0.023(4)
 O61 0.048(3) 0.116(3) 0.0303(17) -0.0080(19) 0.0062(18) -0.020(3)
 O62 0.078(4) 0.075(2) 0.0511(19) -0.0158(18) 0.006(2) -0.031(3)
 O7 0.057(7) 0.087(6) 0.142(6) 0.020(6) -0.020(6) 0.003(6)
 S1 0.0620(12) 0.0486(7) 0.0326(5) -0.0008(6) 0.0074(7) 0.0025(8)

_geom_special_details

;

All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are

only

used when they are defined by crystal symmetry. An approximate

(isotropic)

treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s.

planes.

;

loop_

_geom_bond_atom_site_label_1

_geom_bond_atom_site_label_2

_geom_bond_distance

_geom_bond_site_symmetry_2

_geom_bond_publ_flag

C1 O1 1.422(5) . ?

C1 C2 1.557(6) . ?

C1 S1 1.805(6) . ?

C1 H1 0.94(3) . ?

C2 N1 1.496(8) . ?

C2 C3 1.514(8) . ?

C2 H2 1.18(7) . ?

C3 O31 1.453(5) . ?

C3 C4 1.499(7) . ?

C3 H3 0.90(4) . ?

C4 O41 1.441(6) . ?

C4 C5 1.534(6) . ?

C4 H4 1.19(4) . ?

C5 O1 1.438(6) . ?

C5 C6 1.487(6) . ?

C5 H5 1.02(4) . ?

C6 O61 1.445(5) . ?

C6 H6A 0.9700 . ?

C6 H6B 0.9700 . ?

C11 C18 1.357(6) . ?

C11 C12 1.414(6) . ?

C11 S1 1.762(4) . ?

C12 C13 1.378(5) . ?

C12 H12 0.9300 . ?

C13 C19 1.417(6) . ?

C13 H13 0.9300 . ?

C14 C15 1.361(6) . ?

C14 C19 1.413(5) . ?

C14 H14 0.9300 . ?

C15 C16 1.407(7) . ?

C15 H15 0.9300 . ?

C16 C17 1.365(5) . ?

C16 H16 0.9300 . ?

C17 C20 1.421(5) . ?

C17 H17 0.9300 . ?

C18 C20 1.418(5) . ?

C18 H18 0.9300 . ?

C19 C20 1.419(6) . ?
C21 O21 1.15(2) . ?
C21 N1 1.331(18) . ?
C21 C22 1.564(11) . ?
C22 H22A 0.9600 . ?
C22 H22B 0.9600 . ?
C22 H22C 0.9600 . ?
C31 O32 1.206(6) . ?
C31 O31 1.356(6) . ?
C31 C32 1.478(6) . ?
C32 C37 1.387(6) . ?
C32 C33 1.389(7) . ?
C33 C34 1.391(5) . ?
C33 H33 0.9300 . ?
C34 C35 1.387(6) . ?
C34 H34 0.9300 . ?
C35 C36 1.372(7) . ?
C35 H35 0.9300 . ?
C36 C37 1.393(5) . ?
C36 H36 0.9300 . ?
C37 H37 0.9300 . ?
C41 O42 1.187(7) . ?
C41 O41 1.333(5) . ?
C41 C42 1.500(8) . ?
C42 H42A 0.9600 . ?
C42 H42B 0.9600 . ?
C42 H42C 0.9600 . ?
C61 O62 1.196(5) . ?
C61 O61 1.322(6) . ?
C61 C62 1.476(6) . ?
C62 C67 1.389(5) . ?
C62 C63 1.394(7) . ?
C63 C64 1.371(6) . ?
C63 H63 0.9300 . ?
C64 C65 1.361(6) . ?
C64 H64 0.9300 . ?
C65 C66 1.384(8) . ?
C65 H65 0.9300 . ?
C66 C67 1.397(6) . ?
C66 H66 0.9300 . ?
C67 H67 0.9300 . ?
N1 H21 0.84(4) . ?

loop_

_geom_angle_atom_site_label_1
_geom_angle_atom_site_label_2
_geom_angle_atom_site_label_3
_geom_angle
_geom_angle_site_symmetry_1
_geom_angle_site_symmetry_3
_geom_angle_publ_flag
O1 C1 C2 111.7(3) . . ?
O1 C1 S1 107.8(3) . . ?
C2 C1 S1 108.0(4) . . ?
O1 C1 H1 113(2) . . ?
C2 C1 H1 108.7(19) . . ?
S1 C1 H1 108(2) . . ?
N1 C2 C3 111.3(5) . . ?
N1 C2 C1 108.6(4) . . ?
C3 C2 C1 108.5(5) . . ?
N1 C2 H2 107(3) . . ?
C3 C2 H2 119(3) . . ?
C1 C2 H2 102(2) . . ?
O31 C3 C4 110.4(4) . . ?
O31 C3 C2 107.0(5) . . ?
C4 C3 C2 113.3(4) . . ?
O31 C3 H3 107(2) . . ?
C4 C3 H3 107(3) . . ?
C2 C3 H3 112(2) . . ?
O41 C4 C3 108.6(5) . . ?
O41 C4 C5 107.3(4) . . ?
C3 C4 C5 108.6(4) . . ?
O41 C4 H4 109.1(19) . . ?
C3 C4 H4 113.5(19) . . ?
C5 C4 H4 109.6(19) . . ?
O1 C5 C6 108.2(4) . . ?
O1 C5 C4 108.5(5) . . ?
C6 C5 C4 113.4(4) . . ?
O1 C5 H5 107(2) . . ?

C6 C5 H5 113(2)...?
C4 C5 H5 107(2)...?
O61 C6 C5 107.3(4)...?
O61 C6 H6A 110.3...?
C5 C6 H6A 110.3...?
O61 C6 H6B 110.3...?
C5 C6 H6B 110.3...?
H6A C6 H6B 108.5...?
C18 C11 C12 119.2(4)...?
C18 C11 S1 116.9(4)...?
C12 C11 S1 123.9(4)...?
C13 C12 C11 120.5(4)...?
C13 C12 H12 119.7...?
C11 C12 H12 119.7...?
C12 C13 C19 121.1(5)...?
C12 C13 H13 119.4...?
C19 C13 H13 119.4...?
C15 C14 C19 120.7(5)...?
C15 C14 H14 119.7...?
C19 C14 H14 119.7...?
C14 C15 C16 120.7(4)...?
C14 C15 H15 119.7...?
C16 C15 H15 119.7...?
C17 C16 C15 119.8(5)...?
C17 C16 H16 120.1...?
C15 C16 H16 120.1...?
C16 C17 C20 121.5(5)...?
C16 C17 H17 119.2...?
C20 C17 H17 119.2...?
C11 C18 C20 121.9(4)...?
C11 C18 H18 119.0...?
C20 C18 H18 119.0...?
C14 C19 C13 122.5(5)...?
C14 C19 C20 119.4(4)...?
C13 C19 C20 118.0(4)...?
C18 C20 C19 119.2(4)...?
C18 C20 C17 122.9(5)...?
C19 C20 C17 117.9(4)...?
O21 C21 N1 123.7(13)...?
O21 C21 C22 124.7(18)...?
N1 C21 C22 111.6(15)...?
C21 C22 H22A 109.5...?
C21 C22 H22B 109.5...?
H22A C22 H22B 109.5...?
C21 C22 H22C 109.5...?
H22A C22 H22C 109.5...?
H22B C22 H22C 109.5...?
O32 C31 O31 123.0(4)...?
O32 C31 C32 124.7(5)...?
O31 C31 C32 112.3(5)...?
C37 C32 C33 120.6(4)...?
C37 C32 C31 117.8(5)...?
C33 C32 C31 121.6(4)...?
C32 C33 C34 118.3(4)...?
C32 C33 H33 120.9...?
C34 C33 H33 120.9...?
C35 C34 C33 121.1(5)...?
C35 C34 H34 119.4...?
C33 C34 H34 119.4...?
C36 C35 C34 120.1(4)...?
C36 C35 H35 119.9...?
C34 C35 H35 119.9...?
C35 C36 C37 119.5(5)...?
C35 C36 H36 120.3...?
C37 C36 H36 120.3...?
C32 C37 C36 120.3(5)...?
C32 C37 H37 119.9...?
C36 C37 H37 119.9...?
O42 C41 O41 123.8(6)...?
O42 C41 C42 125.2(6)...?
O41 C41 C42 111.0(5)...?
C41 C42 H42A 109.5...?
C41 C42 H42B 109.5...?
H42A C42 H42B 109.5...?
C41 C42 H42C 109.5...?
H42A C42 H42C 109.5...?
H42B C42 H42C 109.5...?
O62 C61 O61 123.1(5)...?
O62 C61 C62 124.8(5)...?

O61 C61 C62 112.1(4) ... ?
C67 C62 C63 119.1(4) ... ?
C67 C62 C61 121.4(5) ... ?
C63 C62 C61 119.5(5) ... ?
C64 C63 C62 120.4(5) ... ?
C64 C63 H63 119.8 ... ?
C62 C63 H63 119.8 ... ?
C65 C64 C63 121.0(5) ... ?
C65 C64 H64 119.5 ... ?
C63 C64 H64 119.5 ... ?
C64 C65 C66 119.7(5) ... ?
C64 C65 H65 120.1 ... ?
C66 C65 H65 120.1 ... ?
C65 C66 C67 120.3(5) ... ?
C65 C66 H66 119.8 ... ?
C67 C66 H66 119.8 ... ?
C62 C67 C66 119.5(5) ... ?
C62 C67 H67 120.3 ... ?
C66 C67 H67 120.3 ... ?
C21 N1 C2 124.7(9) ... ?
C21 N1 H21 141(3) ... ?
C2 N1 H21 93(3) ... ?
C1 O1 C5 112.6(4) ... ?
C31 O31 C3 115.2(4) ... ?
C41 O41 C4 117.1(4) ... ?
C61 O61 C6 117.9(4) ... ?
C11 S1 C1 104.9(3) ... ?

loop_

_geom_torsion_atom_site_label_1
_geom_torsion_atom_site_label_2
_geom_torsion_atom_site_label_3
_geom_torsion_atom_site_label_4
_geom_torsion
_geom_torsion_site_symmetry_1
_geom_torsion_site_symmetry_2
_geom_torsion_site_symmetry_3
_geom_torsion_site_symmetry_4
_geom_torsion_publ_flag
O1 C1 C2 N1 172.6(6) ... ?
S1 C1 C2 N1 -69.0(7) ... ?
O1 C1 C2 C3 51.6(6) ... ?
S1 C1 C2 C3 169.9(4) ... ?
N1 C2 C3 O31 67.8(6) ... ?
C1 C2 C3 O31 -172.8(4) ... ?
N1 C2 C3 C4 -170.2(5) ... ?
C1 C2 C3 C4 -50.9(6) ... ?
O31 C3 C4 O41 59.4(5) ... ?
C2 C3 C4 O41 -60.6(5) ... ?
O31 C3 C4 C5 175.8(5) ... ?
C2 C3 C4 C5 55.8(7) ... ?
O41 C4 C5 O1 57.6(5) ... ?
C3 C4 C5 O1 -59.7(6) ... ?
O41 C4 C5 C6 -62.7(7) ... ?
C3 C4 C5 C6 -179.9(5) ... ?
O1 C5 C6 O61 75.1(5) ... ?
C4 C5 C6 O61 -164.5(5) ... ?
C18 C11 C12 C13 2.8(7) ... ?
S1 C11 C12 C13 -179.6(4) ... ?
C11 C12 C13 C19 -2.2(7) ... ?
C19 C14 C15 C16 -1.4(7) ... ?
C14 C15 C16 C17 0.6(7) ... ?
C15 C16 C17 C20 0.4(7) ... ?
C12 C11 C18 C20 -1.7(7) ... ?
S1 C11 C18 C20 -179.5(3) ... ?
C15 C14 C19 C13 -177.5(4) ... ?
C15 C14 C19 C20 1.3(7) ... ?
C12 C13 C19 C14 179.5(4) ... ?
C12 C13 C19 C20 0.6(7) ... ?
C11 C18 C20 C19 0.1(6) ... ?
C11 C18 C20 C17 -177.8(4) ... ?
C14 C19 C20 C18 -178.5(4) ... ?
C13 C19 C20 C18 0.4(6) ... ?
C14 C19 C20 C17 -0.4(6) ... ?
C13 C19 C20 C17 178.5(4) ... ?
C16 C17 C20 C18 177.6(4) ... ?
C16 C17 C20 C19 -0.5(6) ... ?
O32 C31 C32 C37 23.9(8) ... ?
O31 C31 C32 C37 -156.2(4) ... ?

O32 C31 C32 C33 -153.9(6) ?
 O31 C31 C32 C33 26.0(7) ?
 C37 C32 C33 C34 -2.1(7) ?
 C31 C32 C33 C34 175.6(4) ?
 C32 C33 C34 C35 3.8(7) ?
 C33 C34 C35 C36 -2.5(7) ?
 C34 C35 C36 C37 -0.6(7) ?
 C33 C32 C37 C36 -0.9(7) ?
 C31 C32 C37 C36 -178.7(4) ?
 C35 C36 C37 C32 2.3(7) ?
 O62 C61 C62 C67 179.1(4) ?
 O61 C61 C62 C67 0.1(6) ?
 O62 C61 C62 C63 -0.7(7) ?
 O61 C61 C62 C63 -179.7(4) ?
 C67 C62 C63 C64 -1.8(7) ?
 C61 C62 C63 C64 178.0(4) ?
 C62 C63 C64 C65 0.7(8) ?
 C63 C64 C65 C66 0.2(8) ?
 C64 C65 C66 C67 0.1(8) ?
 C63 C62 C67 C66 2.0(7) ?
 C61 C62 C67 C66 -177.8(4) ?
 C65 C66 C67 C62 -1.2(8) ?
 O21 C21 N1 C2 1.9(15) ?
 C22 C21 N1 C2 -178.3(5) ?
 C3 C2 N1 C21 -139.9(7) ?
 C1 C2 N1 C21 100.8(8) ?
 C2 C1 O1 C5 -60.6(6) ?
 S1 C1 O1 C5 -179.0(3) ?
 C6 C5 O1 C1 -172.5(4) ?
 C4 C5 O1 C1 64.0(5) ?
 O32 C31 O31 C3 6.0(8) ?
 C32 C31 O31 C3 -173.9(4) ?
 C4 C3 O31 C31 79.6(6) ?
 C2 C3 O31 C31 -156.7(4) ?
 O42 C41 O41 C4 4.7(8) ?
 C42 C41 O41 C4 -175.0(4) ?
 C3 C4 O41 C41 -127.9(4) ?
 C5 C4 O41 C41 114.8(5) ?
 O62 C61 O61 C6 4.9(7) ?
 C62 C61 O61 C6 -176.1(4) ?
 C5 C6 O61 C61 124.3(5) ?
 C18 C11 S1 C1 -167.5(3) ?
 C12 C11 S1 C1 14.8(5) ?
 O1 C1 S1 C11 -72.4(4) ?
 C2 C1 S1 C11 166.9(3) ?

loop_

_geom_hbond_atom_site_label_D
 _geom_hbond_atom_site_label_H
 _geom_hbond_atom_site_label_A
 _geom_hbond_distance_DH
 _geom_hbond_distance_HA
 _geom_hbond_distance_DA
 _geom_hbond_angle_DHA
 _geom_hbond_site_symmetry_A
 N1 H21 O7 0.84(4) 2.09(4) 2.671(11) 126(4) 1_455

_diffn_measured_fraction_theta_max 0.990
 _diffn_reflns_theta_full 24.94
 _diffn_measured_fraction_theta_full 0.990
 _refine_diff_density_max 0.174
 _refine_diff_density_min -0.207
 _refine_diff_density_rms 0.040

15Krone5 mit NaOTf (II/19)

_audit_creation_method SHELXL-97
 _chemical_name_systematic
 ;
 (1,4,7,10,13-Pentaoxacyclopentadecane-O,O',O'',O''',O''''-
 (trifluoromethanesulfonato-O,O')-sodium
 ;
 _chemical_name_common
 ;
 (15-crown-5)-(trifluoromethanesulfonato-O,O')-sodium


```
;
_chemical_formula_moiety      'C10 H20 Na (1+) O5, C F3 S O3 (1-)'
_chemical_formula_structural  'Na (C10 H20 O5) (C F3 O3)'
_chemical_formula_sum         'C11 H20 F3 Na O8 S'
_chemical_formula_weight      392.33
```

```
loop_
  _atom_type_symbol
  _atom_type_description
  _atom_type_scatter_dispersion_real
  _atom_type_scatter_dispersion_imag
  _atom_type_scatter_source
  'C' 'C' 0.0033 0.0016
  'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
  'H' 'H' 0.0000 0.0000
  'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
  'O' 'O' 0.0106 0.0060
  'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
  'Na' 'Na' 0.0362 0.0249
  'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
  'S' 'S' 0.1246 0.1234
  'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
  'F' 'F' 0.0171 0.0103
  'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
```

```
_symmetry_cell_setting      monoclinic
_symmetry_space_group_name_H-M P21/m
```

```
loop_
  _symmetry_equiv_pos_as_xyz
  'x, y, z'
  '-x, y+1/2, -z'
  '-x, -y, -z'
  'x, -y-1/2, z'
```

```
_cell_length_a              7.9467(11)
_cell_length_b              12.0563(14)
_cell_length_c              9.0826(12)
_cell_angle_alpha           90.00
_cell_angle_beta            106.012(11)
_cell_angle_gamma           90.00
_cell_volume                 836.42(19)
_cell_formula_units_Z        2
_cell_measurement_temperature 210(2)
_cell_measurement_reflns_used 5178
_cell_measurement_theta_min  2.28
_cell_measurement_theta_max  29.41
```

```
_exptl_crystal_description  bloc
_exptl_crystal_colour        colourless
_exptl_crystal_size_max      0.30
_exptl_crystal_size_mid      0.20
_exptl_crystal_size_min      0.15
_exptl_crystal_density_diffn 1.558
_exptl_crystal_density_method 'not measured'
_exptl_crystal_F_000         408
_exptl_absorpt_coefficient_mu 0.287
_exptl_absorpt_correction_type sphere
_exptl_absorpt_correction_T_min 0.9408
_exptl_absorpt_correction_T_max 0.9413
```

```
_diffraction_ambient_temperature 210(2)
_diffraction_radiation_wavelength 0.71073
_diffraction_radiation_type        MoK $\alpha$ 
_diffraction_radiation_source      'fine-focus sealed tube'
_diffraction_radiation_monochromator 'plane graphite'
```

```
_diffraction_measurement_device      '2-circle goniometer'
_diffraction_measurement_device_type  'STOE IPDS 2'
_diffraction_measurement_method       '\w scan, 1.0 \%'
_diffraction_measurement_details
```

```
;
170 frames, detector distance = 100 mm
;
```

```
_diffraction_detector              'image plate (34 cm diameter)'
_diffraction_detector_type          'STOE'
_diffraction_detector_area_resol_mean 6.67
```

```

_diffn_reflms_number      7856
_diffn_reflms_av_R_equivalents 0.0672
_diffn_reflms_av_sigmal/netl 0.0529
_diffn_reflms_limit_h_min -11
_diffn_reflms_limit_h_max 10
_diffn_reflms_limit_k_min -16
_diffn_reflms_limit_k_max 16
_diffn_reflms_limit_l_min -12
_diffn_reflms_limit_l_max 12
_diffn_reflms_theta_min 2.33
_diffn_reflms_theta_max 29.57
_reflms_number_total      2414
_reflms_number_gt         1449
_reflms_threshold_expression >2sigma(I)

_computing_data_collection 'X-AREA (Stoe, 2004)'
_computing_cell_refinement 'X-AREA (Stoe, 2004)'
_computing_data_reduction 'X-RED (Stoe, 2004)'
_computing_structure_solution 'SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)'
_computing_structure_refinement 'SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)'
_computing_molecular_graphics 'ORTEP (Johnson, 1970)'
_computing_publication_material 'SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)'

_refine_ls_structure_factor_coef Fsqd
_refine_ls_matrix_type full
_refine_ls_weighting_scheme calc
_refine_ls_weighting_details
'calc w=1/[s^2*(Fo^2)+(0.0730P)^2+0.0000P] where P=(Fo^2+2Fc^2)/3'
_atom_sites_solution_primary direct
_atom_sites_solution_secondary difmap
_atom_sites_solution_hydrogens geom
_refine_ls_hydrogen_treatment mixed
_refine_ls_extinction_method SHELXL
_refine_ls_extinction_coef 0.037(5)
_refine_ls_extinction_expression
'Fc^*^=kFc[1+0.001xFc^2^l^3^/sin(2\q)]^-1/4^'
_refine_ls_number_reflms 2414
_refine_ls_number_parameters 160
_refine_ls_number_restraints 0
_refine_ls_R_factor_all 0.0696
_refine_ls_R_factor_gt 0.0434
_refine_ls_wR_factor_ref 0.1202
_refine_ls_wR_factor_gt 0.1111
_refine_ls_goodness_of_fit_ref 0.867
_refine_ls_restrained_S_all 0.867
_refine_ls_shift/su_max 0.001
_refine_ls_shift/su_mean 0.000

_refine_special_details
;
C51 is disordered over two sides in the ratio of 1:1.
;

loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_U_iso_or_equiv
_atom_site_adp_type
_atom_site_occupancy
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_calc_flag
_atom_site_refinement_flags
_atom_site_disorder_assembly
_atom_site_disorder_group
C1 C 0.8756(2) 0.15103(18) 0.6000(2) 0.0558(5) Uani 1 1 d . . .
H11 H 0.9029 0.1596 0.5029 0.067 Uiso 1 1 calc R . .
H12 H 0.7513 0.1362 0.5793 0.067 Uiso 1 1 calc R . .
C2 C 0.9779(3) 0.05765(19) 0.6878(3) 0.0596(5) Uani 1 1 d . . .
H21 H 0.962(3) 0.0484(17) 0.795(3) 0.056(6) Uiso 1 1 d . . .
H22 H 0.944(3) -0.013(2) 0.633(3) 0.074(7) Uiso 1 1 d . . .
C3 C 1.2747(3) 0.0004(2) 0.7863(3) 0.0679(7) Uani 1 1 d . . .
H31 H 1.253(3) -0.0108(18) 0.895(3) 0.059(6) Uiso 1 1 d . . .
H32 H 1.253(3) -0.062(2) 0.733(3) 0.078(8) Uiso 1 1 d . . .
C4 C 1.4548(3) 0.0417(2) 0.8009(3) 0.0725(7) Uani 1 1 d . . .
H41 H 1.463(3) 0.062(2) 0.699(3) 0.090(8) Uiso 1 1 d . . .

```

H42 H 1.540(3) -0.016(2) 0.848(3) 0.075(7) Uiso 1 1 d . . .
 C5 C 1.6422(4) 0.2108(3) 0.9458(6) 0.0510(9) Uani 0.50 1 d P . .
 H51 H 1.670(4) 0.2500 1.057(4) 0.061 Uiso 1 2 d S . .
 H52 H 1.730(3) 0.1544(18) 0.897(2) 0.061 Uiso 1 1 d . . .
 C5A C 1.6153(5) 0.1893(4) 0.8474(6) 0.0513(9) Uani 0.50 1 d P . .
 H51A H 1.593(5) 0.214(3) 0.728(4) 0.062 Uiso 0.50 1 d P . .
 C6 C 1.3383(3) 0.2500 1.3212(3) 0.0577(7) Uani 1 2 d S . .
 F1 F 1.4777(2) 0.2500 1.2677(2) 0.0790(6) Uani 1 2 d S . .
 F2 F 1.35136(19) 0.16054(15) 1.40756(17) 0.0975(5) Uani 1 1 d . . .
 Na Na 1.21910(11) 0.2500 0.85876(11) 0.0446(3) Uani 1 2 d S . .
 O1 O 0.9196(2) 0.2500 0.68846(19) 0.0471(4) Uani 1 2 d S . .
 O2 O 1.15711(16) 0.08198(12) 0.70400(15) 0.0550(4) Uani 1 1 d . . .
 O3 O 1.47946(16) 0.13678(12) 0.89528(19) 0.0616(4) Uani 1 1 d . . .
 O4 O 1.14861(18) 0.15104(12) 1.08251(17) 0.0616(4) Uani 1 1 d . . .
 O5 O 1.0042(2) 0.2500 1.2463(2) 0.0634(6) Uani 1 2 d S . .
 S S 1.13543(7) 0.2500 1.16696(7) 0.04571(19) Uani 1 2 d S . .

loop_

_atom_site_aniso_label
 _atom_site_aniso_U_11
 _atom_site_aniso_U_22
 _atom_site_aniso_U_33
 _atom_site_aniso_U_23
 _atom_site_aniso_U_13
 _atom_site_aniso_U_12
 C1 0.0414(9) 0.0714(13) 0.0515(10) -0.0117(10) 0.0076(7) -0.0085(8)
 C2 0.0638(12) 0.0565(12) 0.0596(13) -0.0085(11) 0.0188(10) -0.0131(10)
 C3 0.0852(16) 0.0505(12) 0.0556(13) -0.0080(11) -0.0014(11) 0.0170(11)
 C4 0.0754(14) 0.0862(18) 0.0579(13) 0.0103(12) 0.0219(11) 0.0410(13)
 C5 0.0316(15) 0.056(2) 0.064(2) -0.0019(19) 0.0111(16) 0.0023(13)
 C5A 0.0354(16) 0.058(2) 0.063(3) 0.000(2) 0.0189(17) 0.0013(15)
 C6 0.0497(14) 0.0663(18) 0.0537(16) 0.000 0.0083(12) 0.000
 F1 0.0408(8) 0.0993(15) 0.0956(14) 0.000 0.0166(8) 0.000
 F2 0.0763(9) 0.1208(13) 0.0810(10) 0.0452(9) -0.0024(7) 0.0015(8)
 Na 0.0367(4) 0.0509(6) 0.0461(5) 0.000 0.0111(4) 0.000
 O1 0.0402(8) 0.0571(11) 0.0434(9) 0.000 0.0104(7) 0.000
 O2 0.0531(7) 0.0567(8) 0.0525(8) 0.0037(6) 0.0101(6) 0.0071(6)
 O3 0.0415(6) 0.0561(8) 0.0925(11) 0.0135(8) 0.0273(7) 0.0045(6)
 O4 0.0656(8) 0.0604(9) 0.0592(8) -0.0141(7) 0.0182(7) -0.0058(7)
 O5 0.0437(9) 0.0922(16) 0.0595(12) 0.000 0.0228(8) 0.000
 S 0.0385(3) 0.0555(4) 0.0431(3) 0.000 0.0114(2) 0.000

_geom_special_details

;

All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

;

loop_

_geom_bond_atom_site_label_1
 _geom_bond_atom_site_label_2
 _geom_bond_distance
 _geom_bond_site_symmetry_2
 _geom_bond_publ_flag
 C1 O1 1.427(2) . ?
 C1 C2 1.485(3) . ?
 C1 H11 0.9700 . ?
 C1 H12 0.9700 . ?
 C2 O2 1.422(2) . ?
 C2 H21 1.02(2) . ?
 C2 H22 0.99(3) . ?
 C3 O2 1.420(3) . ?
 C3 C4 1.486(4) . ?
 C3 H31 1.05(2) . ?
 C3 H32 0.88(3) . ?
 C4 O3 1.412(3) . ?
 C4 H41 0.97(3) . ?
 C4 H42 0.98(3) . ?
 C5 C5 0.946(8) 4_565 ?
 C5 C5A 0.898(5) . ?
 C5 C5A 1.480(5) 4_565 ?
 C5 O3 1.533(4) . ?
 C5 H51 1.08(3) . ?
 C5 H52 1.15(2) . ?
 C5A O3 1.419(4) . ?

C5A C5A 1.463(9) 4_565 ?
C5A C5 1.480(5) 4_565 ?
C5A H52 1.00(2) . ?
C5A H51A 1.09(4) . ?
C6 F2 1.321(2) . ?
C6 F2 1.321(2) 4_565 ?
C6 F1 1.327(3) . ?
C6 S 1.821(3) . ?
Na O3 2.4240(15) 4_565 ?
Na O3 2.4240(15) . ?
Na O2 2.4372(15) . ?
Na O2 2.4372(15) 4_565 ?
Na O1 2.4545(18) . ?
Na O4 2.5486(18) . ?
Na O4 2.5486(18) 4_565 ?
Na S 3.0504(12) . ?
O1 C1 1.427(2) 4_565 ?
O4 S 1.4377(14) . ?
O5 S 1.4218(19) . ?
S O4 1.4377(15) 4_565 ?

loop_

_geom_angle_atom_site_label_1
_geom_angle_atom_site_label_2
_geom_angle_atom_site_label_3
_geom_angle
_geom_angle_site_symmetry_1
_geom_angle_site_symmetry_3
_geom_angle_publ_flag
O1 C1 C2 108.60(15) . . ?
O1 C1 H11 110.0 . . ?
C2 C1 H11 110.0 . . ?
O1 C1 H12 110.0 . . ?
C2 C1 H12 110.0 . . ?
H11 C1 H12 108.4 . . ?
O2 C2 C1 106.47(17) . . ?
O2 C2 H21 108.0(11) . . ?
C1 C2 H21 113.6(12) . . ?
O2 C2 H22 111.0(13) . . ?
C1 C2 H22 110.5(14) . . ?
H21 C2 H22 107.3(18) . . ?
O2 C3 C4 107.0(2) . . ?
O2 C3 H31 109.1(12) . . ?
C4 C3 H31 111.1(11) . . ?
O2 C3 H32 107.1(16) . . ?
C4 C3 H32 111.8(16) . . ?
H31 C3 H32 111(2) . . ?
O3 C4 C3 107.15(18) . . ?
O3 C4 H41 109.4(17) . . ?
C3 C4 H41 108.2(16) . . ?
O3 C4 H42 110.4(14) . . ?
C3 C4 H42 109.3(14) . . ?
H41 C4 H42 112(2) . . ?
C5 C5 C5A 106.7(4) 4_565 . ?
C5 C5 C5A 35.5(2) 4_565 4_565 ?
C5A C5 C5A 71.2(5) . 4_565 ?
C5 C5 O3 125.57(15) 4_565 . ?
C5A C5 O3 65.5(4) . . ?
C5A C5 O3 108.9(3) 4_565 . ?
C5 C5 H51 64.1(8) 4_565 . ?
C5A C5 H51 170.8(10) . . ?
C5A C5 H51 99.6(9) 4_565 . ?
O3 C5 H51 118.2(15) . . ?
C5 C5 H52 126.3(11) 4_565 . ?
C5A C5 H52 56.6(11) . . ?
C5A C5 H52 104.6(11) 4_565 . ?
O3 C5 H52 95.4(11) . . ?
H51 C5 H52 128.9(19) . . ?
C5 C5A O3 79.4(4) . . ?
C5 C5A C5A 73.3(4) . 4_565 ?
O3 C5A C5A 116.51(18) . 4_565 ?
C5 C5A C5 37.7(4) . 4_565 ?
O3 C5A C5 100.0(3) . 4_565 ?
C5A C5A C5 35.5(2) 4_565 4_565 ?
C5 C5A H52 74.5(13) . . ?
O3 C5A H52 110.6(13) . . ?
C5A C5A H52 115.1(13) 4_565 . ?
C5 C5A H52 96.2(13) 4_565 . ?
C5 C5A H51A 147(2) . . ?

O3 C5A H51A 119.7(19) . . ?
 C5A C5A H51A 74.3(19) 4_565 . ?
 C5 C5A H51A 110(2) 4_565 . ?
 H52 C5A H51A 117(2) . . ?
 F2 C6 F2 109.5(3) . 4_565 ?
 F2 C6 F1 106.32(16) . . ?
 F2 C6 F1 106.32(16) 4_565 . ?
 F2 C6 S 111.38(14) . . ?
 F2 C6 S 111.38(14) 4_565 . ?
 F1 C6 S 111.7(2) . . ?
 O3 Na O3 68.55(7) 4_565 . ?
 O3 Na O2 125.18(6) 4_565 . ?
 O3 Na O2 68.90(5) . . ?
 O3 Na O2 68.90(5) 4_565 4_565 ?
 O3 Na O2 125.18(6) . 4_565 ?
 O2 Na O2 112.44(7) . 4_565 ?
 O3 Na O1 136.79(5) 4_565 . ?
 O3 Na O1 136.79(5) . . ?
 O2 Na O1 68.28(4) . . ?
 O2 Na O1 68.28(4) 4_565 . ?
 O3 Na O4 121.44(6) 4_565 . ?
 O3 Na O4 89.67(5) . . ?
 O2 Na O4 90.97(5) . . ?
 O2 Na O4 142.66(6) 4_565 . ?
 O1 Na O4 96.57(6) . . ?
 O3 Na O4 89.67(5) 4_565 4_565 ?
 O3 Na O4 121.44(6) . 4_565 ?
 O2 Na O4 142.66(6) . 4_565 ?
 O2 Na O4 90.97(5) 4_565 4_565 ?
 O1 Na O4 96.57(6) . 4_565 ?
 O4 Na O4 55.83(7) . 4_565 ?
 O3 Na S 105.56(5) 4_565 . ?
 O3 Na S 105.56(5) . . ?
 O2 Na S 117.95(4) . . ?
 O2 Na S 117.95(4) 4_565 . ?
 O1 Na S 99.17(5) . . ?
 O4 Na S 27.96(3) . . ?
 O4 Na S 27.96(3) 4_565 . ?
 C1 O1 C1 113.5(2) . 4_565 ?
 C1 O1 Na 113.53(10) . . ?
 C1 O1 Na 113.53(10) 4_565 . ?
 C3 O2 C2 114.01(18) . . ?
 C3 O2 Na 105.86(12) . . ?
 C2 O2 Na 105.59(12) . . ?
 C4 O3 C5A 99.6(2) . . ?
 C4 O3 C5 128.2(2) . . ?
 C5A O3 C5 35.1(2) . . ?
 C4 O3 Na 113.82(12) . . ?
 C5A O3 Na 113.53(18) . . ?
 C5 O3 Na 109.33(16) . . ?
 S O4 Na 95.81(8) . . ?
 O5 S O4 116.22(7) . . ?
 O5 S O4 116.22(7) . 4_565 ?
 O4 S O4 112.17(13) . 4_565 ?
 O5 S C6 103.17(13) . . ?
 O4 S C6 103.36(8) . . ?
 O4 S C6 103.36(8) 4_565 . ?
 O5 S Na 147.25(9) . . ?
 O4 S Na 56.22(6) . . ?
 O4 S Na 56.22(6) 4_565 . ?
 C6 S Na 109.58(10) . . ?

 loop_
 _geom_torsion_atom_site_label_1
 _geom_torsion_atom_site_label_2
 _geom_torsion_atom_site_label_3
 _geom_torsion_atom_site_label_4
 _geom_torsion
 _geom_torsion_site_symmetry_1
 _geom_torsion_site_symmetry_2
 _geom_torsion_site_symmetry_3
 _geom_torsion_site_symmetry_4
 _geom_torsion_publ_flag
 O1 C1 C2 O2 -63.6(2) . . . ?
 O2 C3 C4 O3 66.2(2) . . . ?
 C5 C5 C5A O3 -122.03(15) 4_565 . . . ?
 C5A C5 C5A O3 -122.03(15) 4_565 . . . ?
 C5 C5 C5A C5A 0.000(2) 4_565 . . 4_565 ?
 O3 C5 C5A C5A 122.03(15) . . . 4_565 ?

C5A C5 C5A C5 0.000(4) 4_565 ... 4_565 ?
O3 C5 C5A C5 122.03(15) ... 4_565 ?
C2 C1 O1 C1 160.96(12) ... 4_565 ?
C2 C1 O1 Na 29.36(19) ... ?
O3 Na O1 C1 121.11(12) 4_565 ... ?
O3 Na O1 C1 10.45(17) ... ?
O2 Na O1 C1 2.32(12) ... ?
O2 Na O1 C1 129.25(14) 4_565 ... ?
O4 Na O1 C1 -86.10(13) ... ?
O4 Na O1 C1 -142.33(13) 4_565 ... ?
S Na O1 C1 -114.22(13) ... ?
O3 Na O1 C1 -10.45(17) 4_565 ... 4_565 ?
O3 Na O1 C1 -121.11(12) ... 4_565 ?
O2 Na O1 C1 -129.25(14) ... 4_565 ?
O2 Na O1 C1 -2.32(12) 4_565 ... 4_565 ?
O4 Na O1 C1 142.33(13) ... 4_565 ?
O4 Na O1 C1 86.10(13) 4_565 ... 4_565 ?
S Na O1 C1 114.22(13) ... 4_565 ?
C4 C3 O2 C2 -176.60(18) ... ?
C4 C3 O2 Na -61.0(2) ... ?
C1 C2 O2 C3 179.90(17) ... ?
C1 C2 O2 Na 64.12(17) ... ?
O3 Na O2 C3 71.28(16) 4_565 ... ?
O3 Na O2 C3 30.01(14) ... ?
O2 Na O2 C3 150.59(13) 4_565 ... ?
O1 Na O2 C3 -155.95(15) ... ?
O4 Na O2 C3 -59.27(15) ... ?
O4 Na O2 C3 -84.56(17) 4_565 ... ?
S Na O2 C3 -66.93(15) ... ?
O3 Na O2 C2 -167.49(12) 4_565 ... ?
O3 Na O2 C2 151.24(13) ... ?
O2 Na O2 C2 -88.18(13) 4_565 ... ?
O1 Na O2 C2 -34.72(12) ... ?
O4 Na O2 C2 61.96(13) ... ?
O4 Na O2 C2 36.67(16) 4_565 ... ?
S Na O2 C2 54.30(13) ... ?
C3 C4 O3 C5A -157.1(2) ... ?
C3 C4 O3 C5 -179.8(3) ... ?
C3 C4 O3 Na -36.0(2) ... ?
C5 C5A O3 C4 -148.2(4) ... ?
C5A C5A O3 C4 146.70(13) 4_565 ... ?
C5 C5A O3 C4 -180.0(2) 4_565 ... ?
C5A C5A O3 C5 -65.1(4) 4_565 ... ?
C5 C5A O3 C5 -31.8(3) 4_565 ... ?
C5 C5A O3 Na 90.5(4) ... ?
C5A C5A O3 Na 25.4(2) 4_565 ... ?
C5 C5A O3 Na 58.7(3) 4_565 ... ?
C5 C5 O3 C4 135.00(18) 4_565 ... ?
C5A C5 O3 C4 41.4(5) ... ?
C5A C5 O3 C4 99.4(3) 4_565 ... ?
C5 C5 O3 C5A 93.6(4) 4_565 ... ?
C5A C5 O3 C5A 58.0(5) 4_565 ... ?
C5 C5 O3 Na -10.1(2) 4_565 ... ?
C5A C5 O3 Na -103.7(4) ... ?
C5A C5 O3 Na -45.7(3) 4_565 ... ?
O3 Na O3 C4 -140.61(14) 4_565 ... ?
O2 Na O3 C4 3.99(15) ... ?
O2 Na O3 C4 -99.22(16) 4_565 ... ?
O1 Na O3 C4 -4.11(19) ... ?
O4 Na O3 C4 95.15(16) ... ?
O4 Na O3 C4 143.72(15) 4_565 ... ?
S Na O3 C4 118.45(15) ... ?
O3 Na O3 C5A -27.6(3) 4_565 ... ?
O2 Na O3 C5A 117.0(2) ... ?
O2 Na O3 C5A 13.7(3) 4_565 ... ?
O1 Na O3 C5A 108.9(2) ... ?
O4 Na O3 C5A -151.9(2) ... ?
O4 Na O3 C5A -103.3(2) 4_565 ... ?
S Na O3 C5A -128.6(2) ... ?
O3 Na O3 C5 9.9(2) 4_565 ... ?
O2 Na O3 C5 154.5(2) ... ?
O2 Na O3 C5 51.3(2) 4_565 ... ?
O1 Na O3 C5 146.4(2) ... ?
O4 Na O3 C5 -114.3(2) ... ?
O4 Na O3 C5 -65.7(2) 4_565 ... ?
S Na O3 C5 -91.0(2) ... ?
O3 Na O4 S 61.26(9) 4_565 ... ?
O3 Na O4 S 125.66(7) ... ?
O2 Na O4 S -165.45(7) ... ?

O2 Na O4 S -34.80(12) 4_565 ... ?
O1 Na O4 S -97.20(7) ... ?
O4 Na O4 S -3.71(8) 4_565 ... ?
Na O4 S O5 142.98(9) ... ?
Na O4 S O4 5.88(13) ... 4_565 ?
Na O4 S C6 -104.81(10) ... ?
F2 C6 S O5 61.29(18) ... ?
F2 C6 S O5 -61.29(18) 4_565 ... ?
F1 C6 S O5 180.000(2) ... ?
F2 C6 S O4 -60.2(2) ... ?
F2 C6 S O4 177.24(17) 4_565 ... ?
F1 C6 S O4 58.53(7) ... ?
F2 C6 S O4 -177.24(17) ... 4_565 ?
F2 C6 S O4 60.2(2) 4_565 ... 4_565 ?
F1 C6 S O4 -58.53(7) ... 4_565 ?
F2 C6 S Na -118.71(18) ... ?
F2 C6 S Na 118.71(18) 4_565 ... ?
F1 C6 S Na 0.000(1) ... ?
O3 Na S O5 144.23(4) 4_565 ... ?
O3 Na S O5 -144.23(4) ... ?
O2 Na S O5 -70.21(4) ... ?
O2 Na S O5 70.21(4) 4_565 ... ?
O1 Na S O5 0.000(2) ... ?
O4 Na S O5 -86.73(7) ... ?
O4 Na S O5 86.73(7) 4_565 ... ?
O3 Na S O4 -129.05(8) 4_565 ... ?
O3 Na S O4 -57.50(8) ... ?
O2 Na S O4 16.52(8) ... ?
O2 Na S O4 156.93(9) 4_565 ... ?
O1 Na S O4 86.73(7) ... ?
O4 Na S O4 173.45(14) 4_565 ... ?
O3 Na S O4 57.50(8) 4_565 ... 4_565 ?
O3 Na S O4 129.05(8) ... 4_565 ?
O2 Na S O4 -156.93(9) ... 4_565 ?
O2 Na S O4 -16.52(8) 4_565 ... 4_565 ?
O1 Na S O4 -86.73(7) ... 4_565 ?
O4 Na S O4 -173.45(14) ... 4_565 ?
O3 Na S C6 -35.77(4) 4_565 ... ?
O3 Na S C6 35.77(4) ... ?
O2 Na S C6 109.79(4) ... ?
O2 Na S C6 -109.79(4) 4_565 ... ?
O1 Na S C6 180.0 ... ?
O4 Na S C6 93.27(7) ... ?
O4 Na S C6 -93.27(7) 4_565 ... ?

_diffn_measured_fraction_theta_max 0.988
_diffn_reflns_theta_full 29.57
_diffn_measured_fraction_theta_full 0.988
_refine_diff_density_max 0.281
_refine_diff_density_min -0.292
_refine_diff_density_rms 0.051

8.7 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1-1: Struktur von Chitin ($F_A = 1.0$)	1
Abb. 1-2: Vorkommen von Chitin und Chitooligosacchariden	1
Abb. 1-3: Verteilung des organischen Kohlenstoffs in der Biosphäre.....	1
Abb. 1-4: $(\beta\alpha)_8$ -barrel-Struktur von Hevamin	3
Abb. 1-5: Struktur von <i>Hordeum vulgare</i> – Familie 19.....	3
Abb. 1-6: Typische Domänenorganisation der Chitinasen (Familie 18)	5
Abb. 1-7: Enzymatische Spaltung von Chitin mit verschiedenen Chitinasen (Familie 18).....	5
Abb. 1-8: Enzymatische Spaltung von Chitin mit <i>SmChiB</i> (<i>exo</i> -Chitinase) der Familie 18.....	6
Abb. 1-9: unterschiedliche Arten der Inhibition	8
Abb. 1-10: Struktur von Allosamidin	9
Abb. 1-11: Alkaloid Styloguanidin.....	10
Abb. 1-12: Methylxanthine	10
Abb. 1-13: Natürliche Cyclopeptid-Chitinaseinhibitoren.....	11
Abb. 1-14: Struktur von Psammaplin A.....	12
Abb. 1-15: α,β -ungesätt. γ -Lactone - Furanone.....	12
Abb. 1-16: Dimilin [®]	13
Abb. 1-17: Allgemeine Formel der geplanten Pseudo-Oligosaccharide I/1 und I/2	14
Abb. 2-1: Struktur von Lincomycin [®] , Aurano-fin [®] und Becipar-cil [®]	18
Abb. 2-2: 1,4-Thiooligosaccharide	19
Abb. 2-3: Verwendung von Thiochitooligosacchariden.....	19
Abb. 2-4: Verwendung von Thioamiden	22
Abb. 3-1: Kristallstruktur von II/6a	32
Abb. 3-2: Kristallstruktur von II/8g	34
Abb. 3-3: Kristallstruktur von II/6f	39
Abb. 3-4: Literaturbekannte Arylthio-2-acetamido- β -D-galactopyranoside	39
Abb. 3-5: Kristallstruktur von II/14e	41
Abb. 3-6: Kristallstruktur von II/14k	41
Abb. 3-7: Kristallstruktur von $\text{Na}(\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5)(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ (II/19).....	46
Abb. 3-8: NMR-Experimente (NOESY, HMBC) zur Zuordnung der Protonen H-1 und H-1'	48
Abb. 3-9: <i>H,H</i> -Kopplungskonstanten der <i>gluco</i> - und <i>galacto</i> -Thiazoline II/28a-b und II/29a-b	55
Abb. 8-1: ¹ H-NMR-Spektrum (500 MHz, D ₂ O) von II/20b	III
Abb. 8-2: ¹ H-NMR-Spektrum (500 MHz, MeOH-d ₄) von II/20c	IV
Abb. 8-3: ¹ H-NMR-Spektrum (500 MHz, D ₂ O / 40% DMSO-d ₆) von II/20d	V
Abb. 8-4: ¹ H-NMR-Spektrum (500 MHz, D ₂ O / 5% DMSO-d ₆) von II/20f	VI
Abb. 8-5: ¹ H-NMR-Spektrum (500 MHz, D ₂ O) von II/31a	VII
Abb. 8-6: Hemmung der Chitinase A von <i>Serratia marcescens</i> durch II/20b ($R^2=0.978$)	X
Abb. 8-7: Hemmung der Chitinase A von <i>Serratia marcescens</i> durch II/20f ($R^2=0.997$)	X
Abb. 8-8: Hemmung der Chitinase B von <i>Serratia marcescens</i> durch II/20b ($R^2=0.986$).....	XI
Abb. 8-9: Hemmung der Chitinase B von <i>Serratia marcescens</i> durch II/20f ($R^2=0.965$)	XI
Abb. 8-10: Hemmung der Chitinase B von <i>Serratia marcescens</i> durch II/31a ($n=3, \pm \sigma_\gamma, R^2=0.951$)	XII
Abb. 8-11: Hemmung der <i>N</i> -Acetyl- β -D-glucosaminidase von <i>Chironomus tentans</i> durch II/7f ($n=3, \pm \sigma_\gamma, R^2=0.999$)	XII
Abb. 8-12: Hemmung der <i>N</i> -Acetyl- β -D-glucosaminidase von <i>Chironomus tentans</i> durch II/20b ($n=3, \pm \sigma_\gamma, R^2=0.977$).....	XIII
Abb. 8-13: Hemmung der <i>N</i> -Acetyl- β -D-glucosaminidase von <i>Chironomus tentans</i> durch II/20d ($n=3, \pm \sigma_\gamma, R^2=0.977$).....	XIII
Abb. 8-14: Hemmung der <i>N</i> -Acetyl- β -D-glucosaminidase von <i>Chironomus tentans</i> durch II/20e ($n=3, \pm \sigma_\gamma, R^2=0.998$)	XIV

Abb. 8-15: Hemmung der <i>N</i> -Acetyl- β -D-glucosaminidase von <i>Chironomus tentans</i> durch II/20f (n=3, $\pm \sigma_{\chi}$, $R^2=0.999$).....	XIV
Abb. 8-16: Hemmung der <i>N</i> -Acetyl- β -D-glucosaminidase von <i>Chironomus tentans</i> durch II/20g (n=3, $\pm \sigma_{\chi}$, $R^2=0.997$).....	XV
Abb. 8-17: Hemmung der <i>N</i> -Acetyl- β -D-glucosaminidase von <i>Chironomus tentans</i> durch II/20h (n=3, $\pm \sigma_{\chi}$, $R^2=0.999$).....	XV
Abb. 8-18: Hemmung der <i>N</i> -Acetyl- β -D-glucosaminidase von <i>Chironomus tentans</i> durch II/29a (n=3, $\pm \sigma_{\chi}$, $R^2=0.998$).....	XVI
Abb. 8-19: Hemmung der <i>N</i> -Acetyl- β -D-galactosaminidase von <i>Chironomus tentans</i> durch II/29b (n=3, $\pm \sigma_{\chi}$, $R^2=0.995$).....	XVI

8.8 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1-1: Familien der <i>O</i> -Glycosidasen	2
Tabelle 1-2: Bekannte Kristallstrukturen der Chitinasen (Familie 18 und 19).....	2
Tabelle 1-3: Chitinasen, <i>chb</i> und <i>cbp</i> von <i>Serratia marcescens</i>	4
Tabelle 1-4: IC ₅₀ Werte in nM von Allosamidin	9
Tabelle 1-5: IC ₅₀ Werte der Purin-Alkaloide in μM	10
Tabelle 1-6: IC ₅₀ Werte in μM.....	11
Tabelle 2-1: Übersicht über Methoden zur Darstellung von Thioamiden aus Amiden	22
Tabelle 3-1: NMR-Daten der <i>O</i> -Glycoside.....	33
Tabelle 3-2: NMR-Daten der 2-Acetamido-2-desoxy-1-thio-β-D-glucofuranose	36
Tabelle 3-3: NMR-Daten der Arylthioglycoside II/6e und II/6f	38
Tabelle 3-4: NMR-Daten der geschützten <i>S</i> -Aryl-β-D-galactopyranoside (II/14a-l).....	41
Tabelle 3-5: NMR-Daten der Arylthio-2-acetamido-3,6-di- <i>O</i> -benzoyl-2-desoxy-β-D-galactopyranoside.....	44
Tabelle 3-6: NMR-Daten der acyl-geschützten Thiochitobiose-Derivate	47
Tabelle 3-7: NMR-Daten der Thioacetamide	52
Tabelle 3-8: NMR-Daten des Di-Thioacetamids II/27a	53
Tabelle 3-9: NMR-Daten der <i>gluco</i> - und <i>galacto</i> -Thiazoline II/28a-b und II/29a-b	55
Tabelle 3-10: Aus den Kopplungskonstanten abgeschätzte Diederwinkel Φ, Rechnung mit Mestre-J 1.0.....	56
Tabelle 3-11: NMR-Daten der Verbindungen II/30c und II/31a	58
Tabelle 3-12: NMR-Daten von II/30c und II/31a	58
Tabelle 3-13: IC ₅₀ in μM (Assay: Prof. Spindler, Ulm).....	60
Tabelle 3-14: IC ₅₀ in μM (Assay: Prof. Spindler, Ulm).....	61
Tabelle 3-15: IC ₅₀ in μM (Assay: Prof. Spindler, Ulm).....	62
Tabelle 6-1: Übersicht über eingesetzte Arylthiole	86
Tabelle 8-1: Optimierung der Synthese vom <i>p</i> -Methoxyphenylthiochitobiosid II/18b	VIII
Tabelle 8-2: Hemmung der Nematoden-Chitinase von <i>Acanthocheilonema viteae</i> in % bei 200 μM.....	XVII

8.9 Schemenverzeichnis

Schema 1-1: Bildung der Oxazolin bzw. Thiazolin-Zwischenstufe bei der enzymatischen Hydrolyse von Chitin	14
Schema 2-1: Allgemeines Schema zur Darstellung von <i>S</i> -Aryl- β -D-hexopyranosiden.....	16
Schema 2-2: Abspaltung bzw. Umwandlung der <i>p</i> -Methoxyphenyl-Gruppe nach ZHANG <i>et al.</i>	17
Schema 2-3: Umwandlung von <i>O-p</i> -Methoxyphenylglycosiden in <i>S</i> -Phenylglycoside der D-Galacto- und Glucopyranose nach ZHANG <i>et al.</i>	18
Schema 2-4: Darstellung von <i>N</i> -Acetyl Thiochitooligosacchariden	20
Schema 2-5: Synthese von <i>N</i> -Acetyl Thiochitooligosacchariden	20
Schema 2-6: Synthese der <i>N</i> -Acetyl Thiochitobiose I/27	21
Schema 2-7: Synthese von I/30	21
Schema 2-8: Allgemeine Synthese von Thioacetamiden	23
Schema 2-9: Mechanismus der Reaktion von Carbonylverbindungen mit LR	24
Schema 2-10: Darstellung von β -D-GlcNAc-(1 \rightarrow 4)- β -D-GlcN(TAc)-MU (I/37)	25
Schema 2-11: Synthese von <i>gluco</i> - und <i>galacto</i> -Thiazolinen	25
Schema 3-1: Retrosynthese von I/1a	28
Schema 3-2: Retrosynthese der Thioacetamide I/1c und Thiazoline I/2	29
Schema 3-3: Synthese von 2-Acetamido-3,4,6-tri- <i>O</i> -acetyl-2-desoxy- α -D-glucopyranosylchlorid (II/4)	30
Schema 3-4: Synthese von 2-Acetamido-2-desoxy- β -D-glucopyranosidanaloga	31
Schema 3-5: Synthese von 2-Acetamido-2-desoxy- β -D-glucopyranosylamid	34
Schema 3-6: Synthese der β -D-Galactopyranosyltriflate als Akzeptoren	35
Schema 3-7: Synthese von Analoga der 2-Acetamido-2-desoxy-1-thio- β -D-glucopyranose ...	36
Schema 3-8: Darstellung von II/11 und II/12a-d	37
Schema 3-9: Darstellung von II/13a-b	38
Schema 3-10: Darstellung von 2-Naphthyl- und <i>p</i> -Methoxyphenyl-2-acetamido-2-desoxy-1-thio- β -D-galactopyranosid	38
Schema 3-11: Umwandlung von <i>O-p</i> -Methoxyphenylglycosiden in 2-Acetamido- β -D-thiogalactopyranoside	40
Schema 3-12: Darstellung der entschützten Arylthio-2-acetamido- β -D-galactopyranoside	42
Schema 3-13: Synthese der β -D-Galactopyranosyltriflate II/17a , II/10f , II/17f und II/17h ...	43
Schema 3-14: Synthese des β -D-Galactopyranosyltriflats II/10e	43
Schema 3-15: Synthese der Methyl- und <i>p</i> -Methoxyphenylthiochitobiosen II/18a und II/18b	45
Schema 3-16: Darstellung der acyl-geschützten 4- <i>S-N,N'</i> -Diacetylchitobioside	47
Schema 3-17: Darstellung der entschützten Thiochitobiose-Derivate	48
Schema 3-18: Synthese von II/21a-b	49
Schema 3-19: Synthese von II/22a	49
Schema 3-20: Versuch zur Darstellung von Thiochitobiosylchlorid II/22b	50
Schema 3-21: Synthese von II/23b	50
Schema 3-22: Synthese von II/23c-d	50
Schema 3-23: Synthese von 2-Thioacetamid-Analoga an <i>N</i> -Acetyl- β -D-glucopyranosen	51
Schema 3-24: Darstellung von Thioacetamiden von <i>S</i> - und <i>O</i> -glycosidisch verknüpften Chitooligosacchariden	52
Schema 3-25: Synthese der <i>gluco</i> - und <i>galacto</i> -Thiazoline II/29a-b	54
Schema 3-26: Darstellung von II/30b und II/30a	56
Schema 3-27: Synthese eines Thioacetamido-Thiazolins II/31a aus <i>S</i> -glycosidisch verknüpfter Chitobiose	57
Schema 8-1: Synthese vom <i>p</i> -Methoxyphenylthiochitobiosid II/18b	VIII

Schema 8-2: Bildung von Ionen durch MS-Fragmentierung von Oligosacchariden (*positive ion mode*) nach DOMON *et al.* IX

Dirk Peikow
Diplom-Chemiker
Karl-Thon-Straße 15
14641 Nauen
Tel. 03321-455636

16. Juni 1975 **Geburtsdatum**
Nauen **Geburtsort**
ledig **Familienstand**
Deutsch **Staatsangehörigkeit**

CURRICULUM VITAE

Wilhelm-Pieck-Oberschule 09.1982 – 07.1990
Nauen

Goethe-Gymnasium 09.1990 – 06.1995
Nauen

Allgemeine Hochschulreife 24.06.1995
Gesamtnote: 1,5

Zivildienst 07.1995 – 07.1996
Wohnheim für geistig Behinderte in Falkensee

Universität Potsdam

Chemiestudium 10.1996 – 08.2001

Vordiplom in Chemie 25.09.1998
Gesamtnote: sehr gut

Studentische Hilfskraft in der AG Naturstoffchemie bei Prof. M. G. Peter 09.1999 – 08.2001

Diplomarbeit „Neue Strategien zur Synthese von Chitooligosacchariden“ in der 10.2000 – 08.2001
AG Naturstoffchemie bei Prof. M. G. Peter
Abschluss: Diplom-Chemiker 20.08.2001
Gesamtnote: sehr gut

Wissenschaftliche Hilfskraft in der AG Naturstoffchemie bei Prof. M. G. Peter 09.2001 – 12.2001

Wissenschaftlicher Mitarbeiter und Promotion in der AG Naturstoffchemie bei 01.2002
Prof. M. G. Peter

Stellvertretender Arbeitsgruppenleiter und Systemadministrator in der AG 04.2004 – 09.2005
Naturstoffchemie bei Prof. M. G. Peter

Lehrerfahrungen

Naturstoffe I und II (fakultativ) **Vorlesungen**

Organische Chemie, Naturstoffchemie und Stereochemie **Seminare**

Grundpraktikum Organische Chemie, Fortgeschrittenenpraktikum Organische 0
Chemie, Vertiefungspraktikum Naturstoffchemie **Praktika**

Betreuung von Diplomanden in AG Naturstoffchemie **Diplomarbeiten**

Veröffentlichungen im Rahmen der Dissertation

Liste der Veröffentlichungen:

- **Peikow, D.**, Matern, C.-M., Peter, M. G., Schilde, U. (2005) Crystal structure of (1,4,7,10,13-pentaoxacyclopentadecane-O,O',O'',O''',O''''(trifluoromethanesulfonato-O,O')sodium, $\text{Na}(\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5)(\text{CF}_3\text{SO}_3)$, *Z. Kristallogr. NCS* **220**, 431-432.
- **Peikow, D.**, Geßner, A., Matern, C.-M., Peter, M. G., Kelling, A., Schilde, U. (2006) Synthesis and crystal structure of *p*-methoxyphenyl 2-acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-deoxy- β -D-glucopyranoside, *Anal. Sci. X-ray Struc. Anal. Online* **22**, x113-x114.

Posterbeiträge:

- **Peikow, D.**, Matern, C.-M., Spindler, K.-D., Schilde, U., Peter, M. G. „Synthesis of thio-oligosaccharides and glycosides”, Tag der Chemie, Deutschland, Berlin, 28. Juni 2006.
- **Peikow, D.**, Matern, C.-M., Spindler, K.-D., Schilde, U., Peter, M. G. „Synthesis of thio-oligosaccharides and glycosides”, 10th International Conference on Chitin and Chitosan and 7th International Conference of the European Chitin Society, Frankreich, Montpellier, 7. – 9. September 2006.

Erklärung

Ich versichere, die vorliegende Arbeit selbständig durchgeführt zu haben, dass mir keine Hilfsmittel oder Hilfen zuteil wurden außer den in der Arbeit genannten und dass die benutzten Quellen vollständig zitiert wurden. Die Arbeit wurde noch keiner anderen Fakultät als Dissertation vorgelegt.

Ich erkläre, dass mir die geltende Promotionsordnung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Potsdam bekannt ist.

Potsdam, d. 14. August 2006

Dirk Peikow