Makrocyclische C_2-symmetrische Kohlenhydrate und Synthese von (+)-7a-*epi*-7-Deoxycasuarin durch Olefinmetathese

vorgelegt von
Diplom-Chemiker David Koch
aus Freiburg i. Brsg.

der Fakultät II
Mathematik und Naturwissenschaften
- Institut für Chemie -
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender:	Prof. Dr. rer. nat. A. Grohmann
Erster Berichter:	Prof. Dr. rer. nat. S. Blechert
Zweiter Berichter:	Prof. Dr. rer. nat. K. Rück-Braun

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Dezember 2007

Berlin 2007
D 83

Abstract

Die Kreuzmetathese (CM) konnte sich mit der Entwicklung neuer Katalysatoren als intermolekulare Standard-C-C-Verknüpfungsmethode etablieren. Die hohe Effizienz der CM von akzeptorsubstituierten Olefinen mit elektronisch neutralen Alkenen bei hoher *E*/*Z*-Selektivität erlaubt die Verlängerung der Kohlenstoffkette um beliebig viele C-Atome.

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurde die Cyclodimerisierung von geeignet substituierten Kohlenhydraten über eine Tandemreaktion aus Kreuzmetathese und Ringschlussmetathese beschrieben. Die 1,6-substituierten Zucker ergaben bei den Cyclodimerisierungen in guten Ausbeuten von 41-65% die makrocyclischen C_2-symmetrischen Cyclodimere in einer Kopf-Schwanz-selektiven Reaktion als reine *E*-Isomere. Die Ausbeute an Cyclodimer nahm dabei mit zunehmender Ringgröße ab. Es ließen sich sowohl Benzyl- und Acetyl-geschützte *C*-Mannoside bzw. *C*-Glucoside, als auch Benzyl-geschützte β- und α-Anomere von *O*-Glucosiden umsetzen. In wenigen Fällen konnten kleine Mengen des Cyclotrimers isoliert werden. Bei Zuckerderivaten mit *O*-allylischer Doppelbindung wurde Isomerisierung zum Enolether und keine Cyclodimerbildung beobachtet. 1,2-, 1,3- und 1,4-substituierte *C*-Glucoside wurden ebenfalls in einer Metathese zur Cyclodimerisierung umgesetzt. Hierbei wurden acyclische Oligomere als Produkte erhalten, und es konnte nur in einem Fall eine kleine Menge Cyclodimer (11%) isoliert werden. Mit einem modifizierten Konzept wurden symmetrische Platzhalter für Peptide, sogenannte Peptidmimetika, und Zucker miteinander in einer Metathese cyclisch verknüpft. Die cyclischen Glycopeptidmimetika konnten in recht guten Ausbeuten von 32-44% erhalten werden.

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit wurden Kreuzmetathesen von verschiedenen Vinylpyrrolidinen mit akzeptorsubstituierten Olefinen und mit einem Allylalkohol vorgestellt, die in guten Ausbeuten stereoselektiv die *E*-konfigurierten CM-Produkte liefern. Nachfolgend wurde eine Reaktionssequenz aus CM von Vinylpyrrolidin (oder –derivat), asymmetrischer Dihydroxylierung und cyclisierender, reduktiver Aminierung zur Darstellung von polyhydroxylierten 3-Hydroxymethylpyrrolizidin-Alkaloiden entwickelt. Mit dieser Syntheseroute wurde (+)-7a-*epi*-7-Deoxycasuarin (**122**) ausgehend von kommerziell erhältlichem L-4-Hydroxyprolin in neun Stufen und einer Gesamtausbeute von 15% synthetisiert. Analog wurde das polyhydroxylierte Pyrrolizidin **144** in neun Stufen und einer Gesamtausbeute von 11% erhalten.

Der praktische Teil dieser Arbeit wurde unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Siegfried Blechert in der Zeit vom Dezember 2002 bis Dezember 2006 am Institut für Chemie der Fakultät II der Technischen Universität Berlin angefertigt.

Herrn Prof. Dr. Siegfried Blechert danke ich für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die interessante Themenstellung und die hervorragenden Arbeitsbedingungen. Im Besonderen möchte ich mich für das große Vertrauen und die Freiheit bei der Durchführung dieser Arbeit bedanken.

Frau Prof. Karola Rück-Braun danke ich für die freundliche Übernahme der zweiten Berichterstattung und für manch aufmunterndes Wort.

Allen gegenwärtigen und ehemaligen Kollegen im Arbeitskreis danke ich für die gute Zusammenarbeit. Besonders erwähnen möchte ich Sophie Schmitt, Simon Michaelis und Julian Gebauer.

Den Mitarbeitern des Instituts für Chemie danke ich für die gute Zusammenarbeit. Marianne Lehmann und Dr. Dietmar Spindler danke ich für Unterstützung in technischen und organisatorischen Angelegenheiten. Des Weiteren danke ich Herrn Dr. Höhne für die Aufnahme der Massenspektren, Frau Klose für die Aufnahme der Infrarotspektren, Frau Becker für die Anfertigung der Elementaranalysen und Herrn Hahn für schnellstmögliche Reparaturen aller Art. Besonderer Dank gilt Herrn Dr. Zeisberg für seine große Hilfsbereitschaft und Diskussionen bei NMR-spektroskopischen Fragestellungen. Ebenfalls besonderer Dank gilt Michael Grenz für sein Engagement und seine scheinbar endlose Hilfsbereitschaft, ohne ihn wären die schönsten Labore Deutschlands nicht möglich.

Für das Korrekturlesen dieser Arbeit und vieles mehr bedanke ich mich bei Marko Eck und ganz außerordentlich bei meinem langjährigen Freund Mirko Zaja.

Mein außerordentlicher Dank gilt meiner Familie.

Inhaltsverzeichnis

I Allgemeiner Teil **1**

1. Einleitung **1**

1.1. Olefinmetathese 1

1.2. Kreuzmetathese mit elektronenarmen Olefinen 4

2. Makrocyclische C_2-symmetrische Kohlenhydrate **6**

2.1. Einleitung 6

2.2. Cyclodimerisierung 1,6-substituierter Glucoside und Mannoside 12

2.2.1. Synthese der monomeren *C*-Glucoside und *C*-Mannoside 12

2.2.2. Synthese der monomeren *O*-Glucoside 18

2.2.3. Orientierende Versuche zur Cyclodimerisierung *via* Metathese 20

2.2.4. Cyclodimerisierung *via* Metathese 26

2.3. Versuche zur Cyclodimerisierung 1,2-, 1,3-, 1,4-substituierter Glucoside 33

2.3.1. Synthese der Monomere 33

2.3.2. Versuche zur Cyclodimerisierung *via* Metathese 34

2.4. Cyclische Glycopeptidmimetika 39

2.4.1. Synthese der Monomere 39

2.4.2. Cyclische Verknüpfung *via* Metathese 40

2.5. Zusammenfassung 45

3. Synthese von (+)-7a-*epi*-7-Deoxycasuarin *via* Kreuzmetathese **48**

3.1. Einleitung 48

3.1.1. Synthesekonzept 49

3.2. Synthese von (+)-7a-*epi*-7-Deoxycasuarin 50

3.2.1. Retrosynthetische Analyse 51

3.2.2. Kreuzmetathese von Vinylpyrrolidinen 52

3.2.3. Synthese der CM-Substrate 53

3.2.4. Kreuzmetathese und asymmetrische Dihydroxylierung 55

3.2.5. Reduktive Cyclisierung und Benzyletherspaltung 56

3.2.6. Strukturbestimmung 59

3.3. Zusammenfassung 61

II Experimenteller Teil **62**

1. Allgemeines **62**

2. Versuchsvorschriften und spektroskopische Daten **64**

2.1. Zu Kapitel 2.2.1. 64

2.2. Zu Kapitel 2.2.2. 83

2.3. Zu Kapitel 2.2.3. 96

2.4. Zu Kapitel 2.2.4. 97

2.5. Zu Kapitel 2.3. 112

2.6. Zu Kapitel 2.4. 121

2.7. Zu Kapitel 3.2. 131

III Abkürzungsverzeichnis **145**

IV Literaturverzeichnis **148**

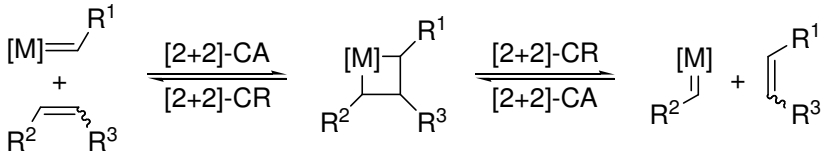
I Allgemeiner Teil

1. Einleitung

Eine zentrale Aufgabe der organischen Synthesechemie ist die effiziente Knüpfung von C-C-Bindungen. Hierbei hat sich insbesondere die Olefinmetathese[1] als wertvolles Werkzeug erwiesen. Der hohe Stellenwert dieser Reaktion wurde durch die Verleihung des Nobelpreises für Chemie 2005 an *Yves Chauvin*, *Richard R. Schrock* und *Robert H. Grubbs* unterstrichen.[2]

1.1. Olefinmetathese

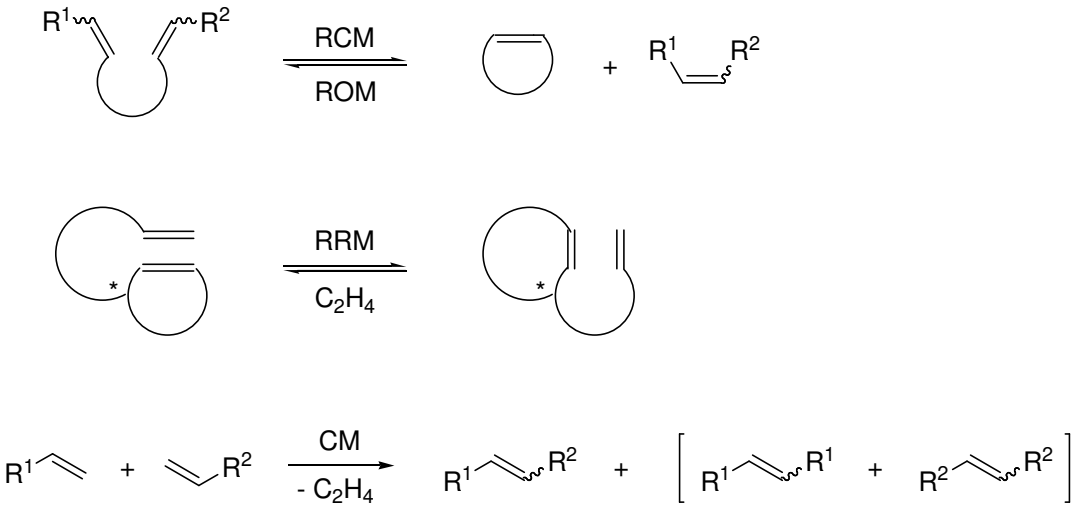
Die Olefinmetathese bezeichnet den wechselseitigen Austausch der Alkylideneinheiten zweier Olefine. Für den Mechanismus formulierte *Chauvin* 1970 die noch heute gültige Vorstellung.[3] Dabei wird die Reaktion durch eine Abfolge von [2+2]-Cycloaddition und [2+2]-Cycloreversion zwischen einem Metallalkylidenkomplex und einem Olefin über eine Metallacyclobutan-Zwischenstufe erklärt (Schema 1).



Schema 1. Mechanismus der Metathese nach *Chauvin*

Da alle Teilschritte der Metathese reversibel sind, ergibt sich ein thermodynamisches Gleichgewicht von Edukt und Produkt. Das Gleichgewicht kann jedoch häufig, abhängig von der Metatheseart, auf die Produktseite verschoben werden. Auch reagieren die Metathesekatalysatoren empfindlich auf steigenden Substitutionsgrad der Olefine und so ist die Rückreaktion oft kinetisch gehindert. Die am meisten verwendete Metatheseart ist die Ringschlußmetathese (RCM),[4] dabei reagiert ein (i.allg. *bis*-terminales) Dien zu einem Cycloolefin und einem meist flüchtigen Olefin als Nebenprodukt, z.B. Ethen oder Propen (Schema 2). Das Entweichen des flüchtigen Nebenproduktes aus der Reaktionsmischung ist neben der Erhöhung der Entropie die Triebkraft der Reaktion. Es sind sogar mittlere Ringe, deren Darstellung sonst aufgrund von transannularen Wechselwirkungen Probleme bereitet, in

zum Teil hervorragenden Ausbeuten zugänglich.[5] Die Ringöffnungsmetathese (ROM) stellt die formale Rückreaktion der RCM dar, dabei führt der intermolekularer Austausch von Alkylideneinheiten zwischen einem cyclischen und einem zugesetzten Olefin zur Bildung eines offenkettigen Diens.[6] Hierbei werden oft gespannte Cycloolefine eingesetzt, und die freiwerdende Ringspannung ist die Triebkraft der Reaktion. Die Umsetzung eines Cycloolefins in Abwesenheit eines extern zugesetzten Olefins führt zur Ringöffnungs-metathese-Polymerisation (ROMP).[7]

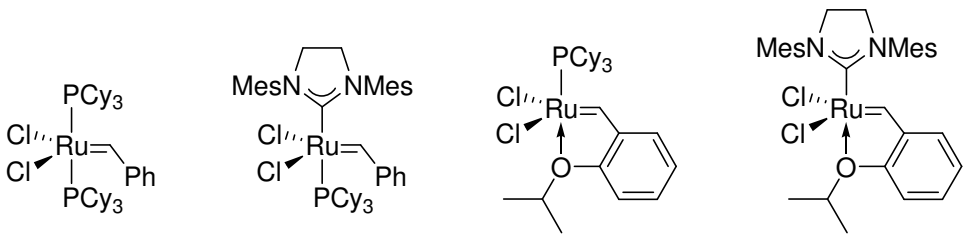


Schema 2. Verschiedene Metathesearten

Die Ringumlagerungsmetathese (RRM) bezeichnet die Kombination aus ROM und RCM zu einem Tandemprozess, bei dem ein alkenylsubstituiertes Cycloolefin geöffnet und ein neues Ringsystem gebildet wird. Dieses Konzept eignet sich zum stereoselektiven Aufbau von Heterocyclen ausgehend von leichter zugänglichen enantiomerenreinen Carbocyclen und wurde in verschiedenen Naturstoffsynthesen genutzt.[8] Die Kreuzmetathese (CM) ist die intermolekulare Variante der Olefinmetathese, bei der die Alkylideneinheiten zweier Olefine unter Abspaltung eines (flüchtigen) Alkens gekuppelt werden.[9] Die Bildung von Homodimeren als auch Gemischen von *E*- und *Z*-Isomeren des Produkts limitierte lange Zeit den Einsatz der CM als Synthesewerkzeug.

Die Entwicklung von modernen, homogenen Katalysatoren führte zum großen Erfolg der Olefinmetathese in der organischen Synthesechemie. Die ersten homogenen Katalysatoren waren Komplexe der frühen Übergangsmetalle Wolfram und Molybdän.[10,11] *Schrock et al.* entwickelten u. a. tetrakoordinierte Imidoalkylidenkomplexe vom Typ

[Mo(=CHCMe$_2$Ph)(=NAr)(OCR$_2$Me)$_2$], die zum Teil käuflich sind.[11c] Die für frühe Übergangsmetalle typische hohe Oxophilie dieser Komplexe macht ein Arbeiten unter strengsten Schutzgasbedingungen erforderlich. Damit verbunden ist eine relativ geringe Toleranz gegenüber polaren funktionellen Gruppen. Eine bedeutende Weiterentwicklung ist der von *Grubbs et al.* eingeführte Rutheniumalkylidenkomplex **1**[12] (*Grubbs*-Katalysator der 1. Generation). Dieser ist zwar nicht ganz so aktiv wie die Schrock'schen Molybdänkomplexe, weist aber eine hohe Kompatibilität mit zahlreichen funktionellen Gruppen auf. Der Ersatz eines Phosphinliganden durch einen sterisch anspruchsvollen *N*-heterocyclischen Carbenliganden (NHC) führt zum sogenannten *Grubbs*-Katalysator der 2. Generation **2**[13] mit verbesserten Eigenschaften. Er vereint hohe Aktivität mit einer hohen Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen und ist aufgrund seiner Stabilität leicht zu handhaben.



1 **2** **3** **4**

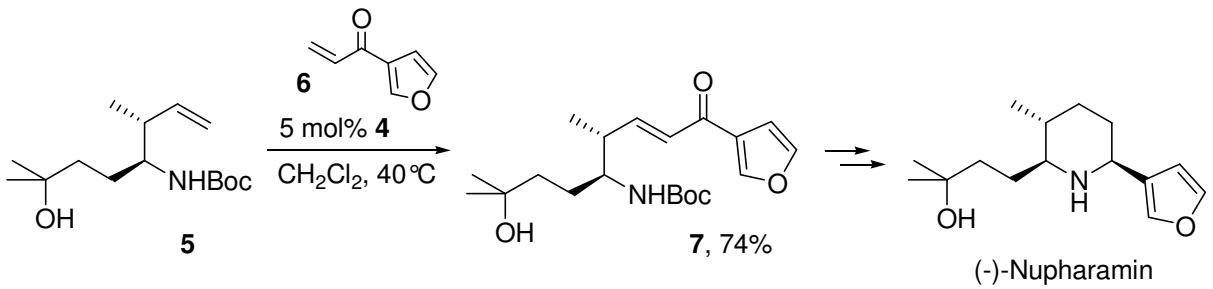
Abbildung 1. Moderne Metathesekatalysatoren auf Rutheniumbasis

In dem von *Hoveyda et al.* entdeckten Rutheniumkomplex **3**[14] ist einer der beiden Phosphinliganden des *Grubbs*-Katalysators **1** durch eine chelatisierende Isopropoxygruppe am Benzylidenliganden substituiert. Dieser Katalysator ist mäßig reaktiv (vergleichbar mit **1**), aber sehr stabil, sogar chromatographierbar und somit wiederverwendbar. Als logische Konsequenz wurde der äußerst stabile, durch Chromatographie wiedergewinnbare, phosphinfreie Chelatkomplex **4**[15] zeitgleich von *Hoveyda et al.* und *Blechert et al.* synthetisiert. Die Reaktivität dieses tiefgrünen Komplexes übertrifft teilweise die des *Grubbs*-Katalysators der 2. Generation **2** und wurde bereits mehrfach erfolgreich in Naturstoffsynthesen eingesetzt.[16]

1.2. Olefinkreuzmetathese mit elektronenarmen Alkenen

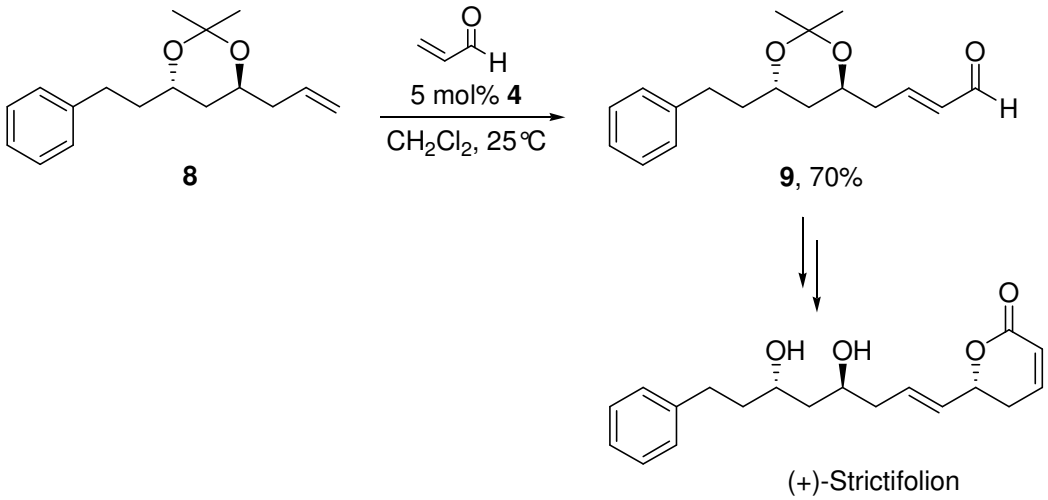
Aufgrund der zunächst bestehenden Probleme bei der Chemo- und Stereoselektivität blieb die CM von Olefinen lange Zeit von geringem Nutzen für die präparative organische Synthese. Eine entscheidende Wende nahm dieses Schattendasein mit der Beobachtung, dass Rutheniumkomplexe vom Typ **2** und **4** hochselektiv und effizient die CM zwischen elektronisch neutralen und elektronenarmen Alkenen katalysieren. Es wurden in der CM mit Acrolein, Vinylketonen, Acrylaten, Acrylamiden oder Acrylnitril hohe Kreuzprodukt/Homodimer-Verhältnisse und ausgezeichnete *E*/*Z*-Selektivitäten erzielt.[15b,17] Im Folgenden wurde von *Grubbs et al.* ein Modell zur produktselektiven CM entwickelt.[18] Da der selektiven CM mit elektronenarmen Alkenen in der vorliegenden Arbeit eine Schlüsselrolle zukommt, sollen hier kurz zwei Beispiele für ihre Anwendung in der Naturstoffsynthese vorgestellt werden.

Blechert et al. konnten im Zuge der Synthese von (-)-Nupharamin durch CM den Boc-geschützten Aminoalkohol **5** mit dem Enon **6** effizient kuppeln, es wurde das Aminoenon **7** in einer Ausbeute von 74% isoliert (Schema 3).[19] Nachfolgend wurde die Doppelbindung hydriert, die Boc-Gruppe abgespalten und durch $NaBH_4$-Reduktion des resultierenden Imins hoch diastereoselektiv der Naturstoff erhalten.



Schema 3. Synthese von (-)-Nupharamin nach *Blechert*

In der Totalsynthese von (+)-Strictifolion nutzten *Cossy et al.* die CM um kontrolliert die *E*-konfigurierte Doppelbindung einzuführen (Schema 4).[20] Durch CM des geschützten Homoallylalkohols **8** mit Acrolein wurde der ungesättigte Aldehyd **9** in guter Ausbeute von 70% mit einer *E*/*Z*-Selektivität > 30:1 erhalten.



Schema 4. Synthese von (+)-Strictifolion nach *Cossy*

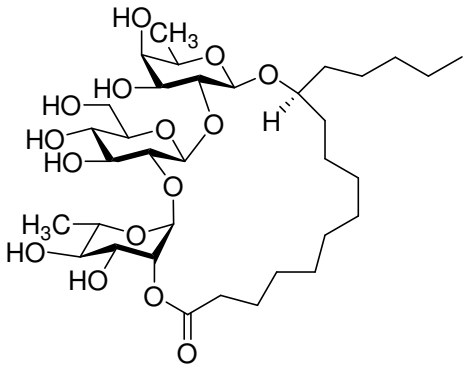
Anschließende asymmetrische Allylierung des Aldehyds, Veresterung des gebildeten Homoallylalkohols mit Acrylsäurechlorid und RCM mit dem *Grubbs*-Katalysator der 1. Generation **1** führten zum Lacton. Die Entschützung des Diols lieferte den Naturstoff über 9 Stufen und 23% Gesamtausbeute.

2. Makrocyclische C_2-symmetrische Kohlenhydrate

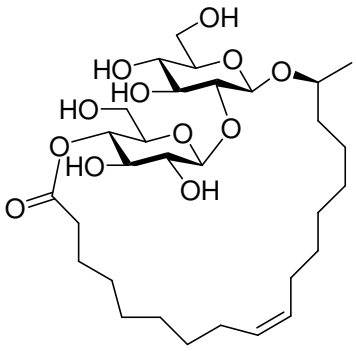
2.1. Einleitung

Kohlenhydrate spielen eine wesentliche Rolle in vielen biologischen Prozessen.[21] Der Transport und die Speicherung von Energie ist nur ein Bereich einer großen Fülle von verschiedenen Funktionen. Kurze Ketten von Kohlenhydraten, die Oligosaccharide bilden in Verbindungen mit Lipiden die Glycolipide, mit Proteinen die Glycoproteine. Diese sogenannten Glycokonjugate spielen bei der Signalübertragung, Zellregulation, der Zell-Zell-Erkennung und der Adhäsion der Zellen oder in pathologischen Prozessen wie zum Beispiel bei bakteriellen oder viralen Infektionen, bei Entzündungen oder bei der Metastasierung von Tumoren eine Schlüsselrolle.

Kohlenhydrat enthaltende Macrocyclen so wie Tricolorin G und Sophorolipid Lacton stellen eine Klasse von Molekülen mit verschiedenartigen strukturellen und interessanten biologischen Eigenschaften dar (Abbildung 2).[22] Sie sind aus einer variablen Anzahl von Kohlenhydrateinheiten, verbunden durch ein lipophiles Aglycon, aufgebaut. Ihr synthetischer Zugang kann über konventionelle Makrolactonisierung[23,24] erfolgen oder alternativ über eine RCM. Die Vorteile und Flexibilität der RCM (bzw. Ringschlußalkinmetathese) konnte von *Fürstner et al.* in eleganten Synthesen dieser Macrocyclen und ihrer Analoga genutzt werden.[25,26]



Tricolorin G



Sophorolipid Lacton

Abbildung 2. Makrocyclische Kohlenhydrate

Weitere Beispiele für makrocyclische Kohlenhydrate sind die Makrodilactone mit C_2-symmetrischem Kerngerüst Glucolipsin A und Cycloviracin B_1 (Abbildung 3). Cycloviracin B_1 weist eine ausgeprägte, spezifisch antivirale Aktivität auf.[27] Es verringert die Infektiosität der Viren durch das Verhindern des Eintritts dieser in die Wirtzellen, welches das Wirkprinzip der meisten bewährten anitviralen Wirkstoffe ist. Glucolipsin A ist ein Inhibitor der Dual-spezifischen Phosphatase Cdc25A mit IC_{50}-Werten im µM-Bereich.[28] Die Familie der Cdc25 Proteinphosphatasen ist stark an der Regulierung des Zellcyclus beteiligt.[29] Ihre onkogenetischen Eigenschaften und der Fakt, dass in menschlichen Tumorzellen Cdc25A und B überexpressioniert sind, macht diese zum Ansatzpunkt für die Anti-Krebsforschung.[29,30]

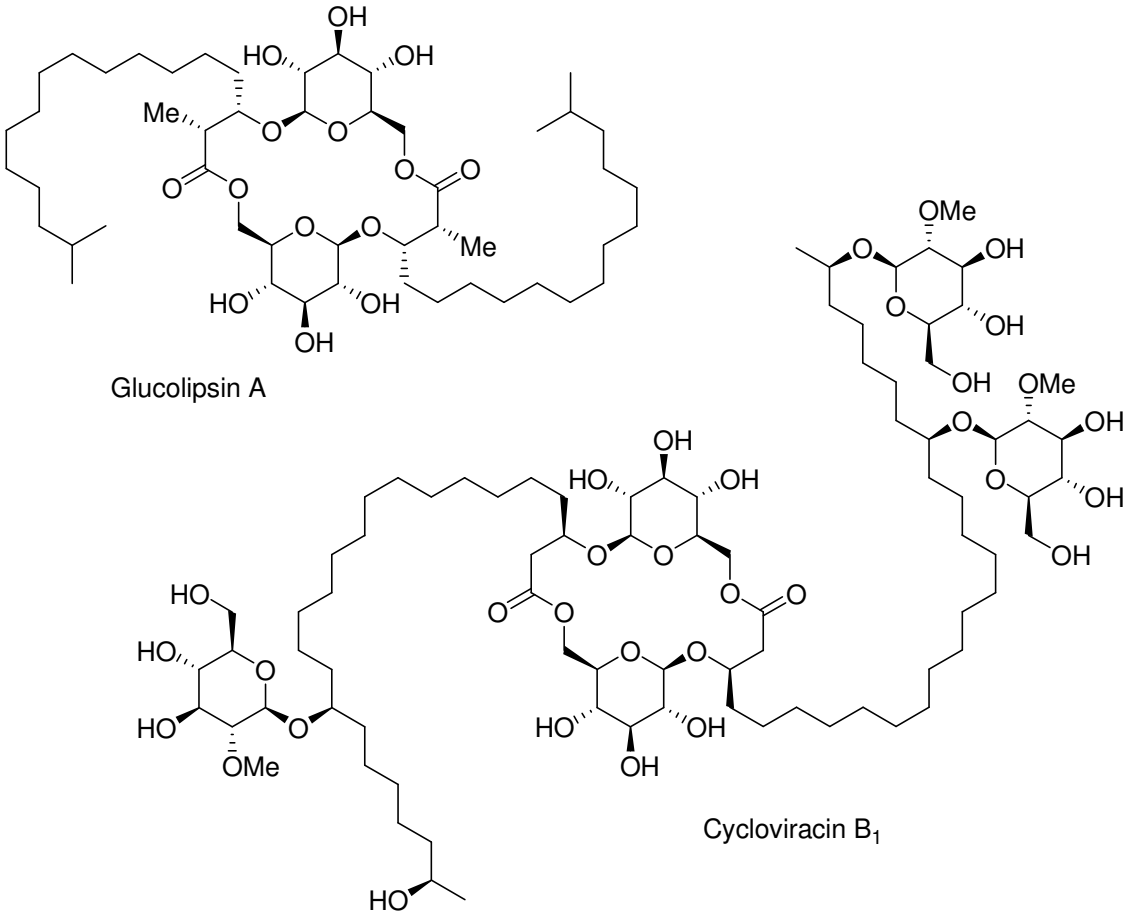
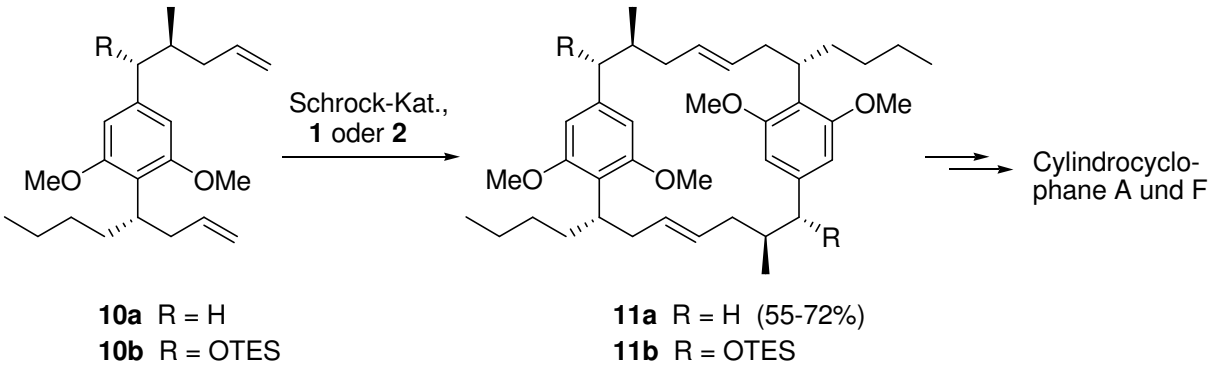


Abbildung 3. Makrocyclische Kohlenhydrate mit C_2-symmetrischem Kerngerüst

Auf der Suche nach neuen antiviralen Wirkstoffen und Anti-Tumormitteln sind diese Macrocyclen viel versprechende Leitstrukturen und so zu Zielstrukturen für Synthesen geworden. Die C_2-Symmetrie des Kerngerüsts legt die Anwendung einer bidirektionalen Synthesestrategie[31] nahe, um den präparativen Aufwand gering zu halten und ein Maximum

an Flexibilität bei der Fragmentkupplung zu gewährleisten. So wurden die macrocyclischen Kerngerüste in einer Templat-unterstützten Cyclodimerisierung *via* Dilactonbildung aufgebaut.[28,32] Die weitere Synthese führte zu den Naturstoffen und Analoga, deren Struktur aufgeklärt und ihre biochemischen und biologischen Eigenschaft untersucht wurden. Die Cyclodimerisierung zum Aufbau von C_2-symmetrischen macrocyclischen Kerngerüsten könnte auch über eine Metathese erfolgen.

Obwohl das Konzept der Cyclooligomerisierung *via* Metathese für einfache, wenig funktionalisierte Moleküle bekannt ist,[33] gibt es nur wenige Beispiele für die Anwendung in der Naturstoffsynthese. Ein beeindruckendes Beispiel ist die Cyclodimerisierung als Schlüsselschritt in der Darstellung der Cylindrocyclophane A und F von *Smith III et al.* (Schema 5).[34]

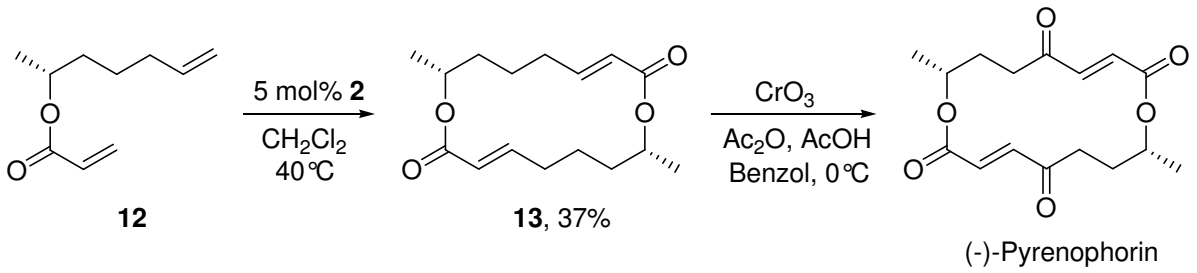


Schema 5. Cyclodimerisierung in der Synthese der Cylindrocyclophane A und F

Es wurde aus den Dienen **10a,b** ausschließlich die Kopf-Schwanz-Produkte **11a,b** gebildet. Weder das Kopf-Kopf-Produkt, noch die *Z*-Olefine wurden beobachtet. Diese hohe Regio- und Stereoselektivität wurde auf die Reversibilität der CM bzw. RCM zurückgeführt, welche zur Bildung der thermodynamisch stabilsten Produkte führt, und durch semiempirische Berechnungen bestätigt. Anzumerken ist, dass der Schrock-Katalysator[11c] aktiver war als **1** und **2**. Die Makrocyclen **11a,b** konnten anschließend durch Standardmethoden in die Cylindrocyclophane A und F überführt werden.

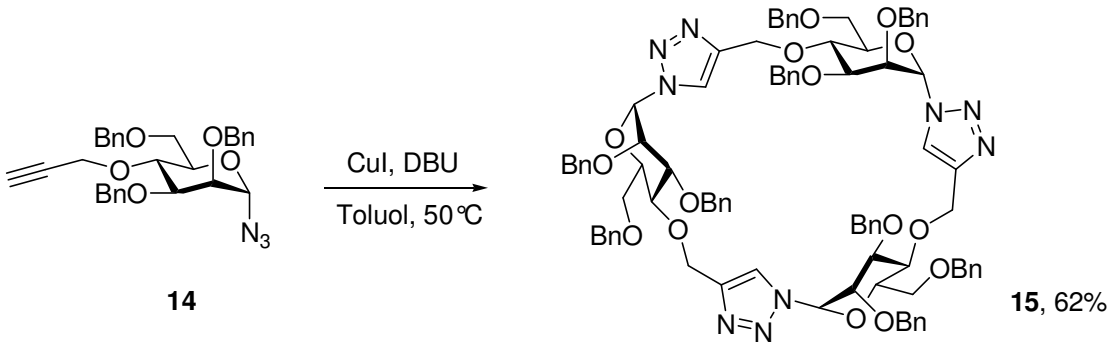
Ein weiteres Beispiel ist die Cyclodimerisierung in der Synthese des 16-gliedrigen Makrodiolids (-)-Pyrenophorin durch *Fürstner et al.* (Schema 6).[35] Nach vollständigem Umsatz des Diens **12** mit dem Katalysator **2** wurde mit Ethylvinylether gequencht und das gewünschte Cyclodimer **13** konnte in einer Ausbeute von 37% isoliert werden. Bei längerer

Reaktionszeit wandelt sich das Cyclodimer **13** in das Cyclotrimer und höhere Oligomere um und verschwindet fast vollständig. Finale allylische Oxidation lieferte den Naturstoff.



Schema 6. Cyclodimerisierung in der Synthese von (-)-Pyrenophorin

Während dieser Arbeit wurde die Cyclooligomerisierung von Kohlenhydraten über die Cu(I)-katalysierte [3+2] Cycloaddition zwischen Aziden und Alkinen unter Bildung von 1,2,3-Triazolen von *Gin et al.* veröffentlicht (Schema 7).[36] Die Behandlung des Monosaccharids **14** mit CuI und DBU in Toluol bei 50°C führte in guter Ausbeute von 62% zum Cyclotrimer **15**. Desweiteren wurden auch das analog 1,4-substituierte Disaccharid bzw. Trisaccharid mit CuI und DBU in einer [3+2] Cycloaddition umgesetzt und durch Cyclodimerisierung das C_2-symmetrische Tetra- bzw. Hexasaccharid erhalten. Dieselbe Technik wurde auch zur cyclischen Verknüpfung von Glycopeptiden[37] und von Peptiden[38] genutzt.

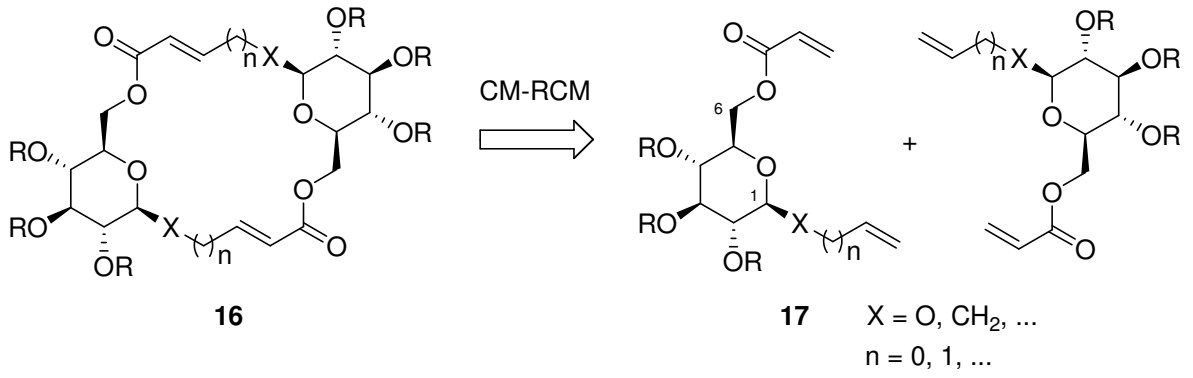


Schema 7. Cyclotrimerisierung eines Monosaccharids über [3+2] Cycloaddition

Eine Anwendung der Cyclooligomerisierung *via* Metathese auf Kohlenhydrate wurde bisher noch nicht beschrieben. Ausgenommen ist ein nicht sehr erfolgreicher Versuch der Cyclodimerisierung von Hexa-*O*-benzyl-6'-*O*-Acryloyl-6-*O*-allylsucrose, wobei eine

komplexe Mischung aus monomeren *E*- und *Z*-Cyclen, Cyclodimer und acyclischem Dimer mit einer schlechten Gesamtausbeute (< 35%) erhalten wurde.[39] Erwähnt sei in diesem Zusammenhang noch die Bildung von Cyclodimeren als Nebenprodukte bei der (monomeren) RCM während der Synthese von Acetogeninen aus *Annonaceae* und Analoga ebenfalls in geringer Ausbeute (ca. 10%).[40]

Im ersten Teil dieser Arbeit wird die Cyclodimerisierung von Kohlenhydraten *via* Metathese beschrieben. Die C_2-symmetrischen Makrocyclen bilden sich dabei in einer Kopf-Schwanz-selektiven Verknüpfung von geeignet substituierten monomeren Zuckern hochselektiv als *E*-Isomere. Um über eine CM-RCM-Sequenz makrocyclische Strukturen **16** aufzubauen wie sie z.B. auch in Glucolipsin A und Cycloviracin B_1 vorkommen, muss von monomeren 1,6-substituierten Zuckern **17** mit Alkenylseitenkette in C-1 und Acrylester in C-6 ausgegangen werden (Schema 8).



Schema 8. Aufbau von makrocyclischen C_2-symmetrischen Kohlenhydraten über CM-RCM-Sequenz

Die durch Katalysatoren vom Typ **2** und **4** vermittelte selektive Reaktion zwischen dem elektronenarmen Acrylester und dem elektronisch neutralen Alken[15b,17] sorgt für die Kopf-Schwanz-selektive Verknüpfung und *E*-Konfiguration der neugebildeten Doppelbindungen im Makrocyclus und führt so zu einem hochsymmetrischen Produkt. Durch Variation der Länge der Alkenylseitenkette (n = 0, 1, …) und des Aglycons (X = O, CH_2, …) im monomeren Zucker sind verschiedene Ringgrößen und Analoga zugänglich. Auch ist die Verwendung von unterschiedlichen Zuckern (z.B. Glucose, Mannose) oder unterschiedlicher Stereochemie in C-1 (α- oder β-Anomer) möglich, sowie die Änderung des

Substitutionsmusters denkbar, wobei sich der Acrylester dann in C-2, C-3 oder C-4 befindet (Abbildung 4).

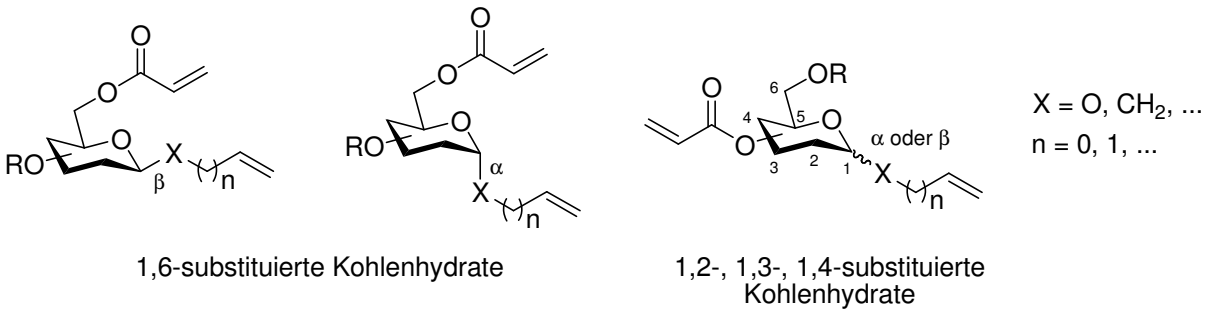


Abbildung 4. Monomere Kohlenhydrate für die Cyclodimerisierung

In Kapitel 2.2. werden die Cyclodimerisierungen von 1,6-substituierten Kohlenhydraten, in Kapitel 2.3. die Versuche zur Cyclodimerisierung von 1,2-, 1,3-, 1,4-substituierten Kohlenhydraten und in Kapitel 2.4. die cyclischen Verknüpfungen von zwei verschiedenen Bausteinen mit einem modifizierten Konzept beschrieben.

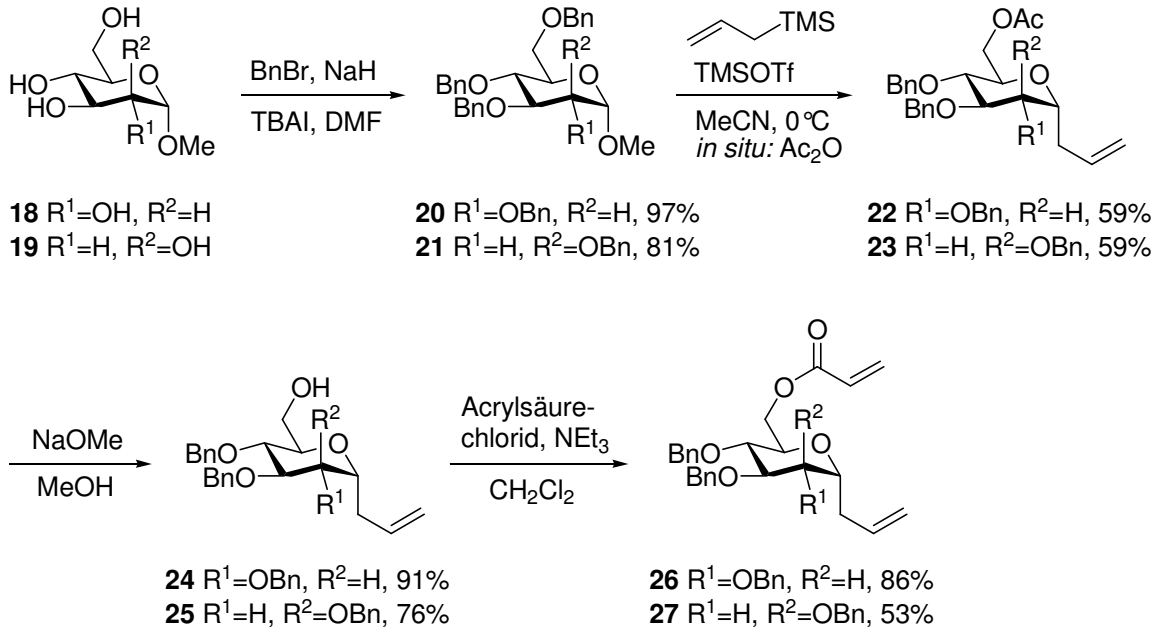
2.2. Cyclodimerisierung 1,6-substituierter Glucoside und Mannoside

2.2.1. Synthese der monomeren *C*-Glucoside und *C*-Mannoside

Für die *C*-glycosidischen Zuckermonomere wurden D-Glucose und D-Mannose eingesetzt. An C-1 befindet sich stets ein Allylrest, während für C-6 ein Acrylester eingeführt wurde. Als Schutzgruppe für die sekundären 2-, 3-, 4-OH-Gruppen wurde die Benzylgruppe als auch die Acetylgruppe verwendet. Wobei für die Einführung der jeweiligen Schutzgruppe unterschiedliche Syntheserouten beschritten wurden.

Bei der Synthese der Benzyl-geschützten *C*-glycosidischen Zucker wurde für die 6-*O*-Position vorübergehend die basenlabile Acetylgruppe gewählt, während bei den Acetyl-geschützten *C*-glycosidischen Zuckern als temporärer Schutz für die 6-*O*-Position zunächst eine mit Fluorid abzuspaltende Silylschutzgruppe geplant war. Alternativ zur Silylschutzgruppe wurde später aber auch die Tritylgruppe als temporärer Schutz für die 6-*O*-Position eingesetzt. Außerdem wurden bei der Benzyl-geschützten *C*-Allyl-Glucose weitere, an C-6 modifizierte Derivate hergestellt: ein Allylether, ein Vinylessigsäureester und ein Crotonsäureester.

Bei der Synthese der Benzyl-geschützten *C*-Glycoside wurde von α-D-Methylglucosid (**18**) und α-D-Methylmannosid (**19**) ausgegangen (Schema 9). Die Benzylierung mit katalytischer Menge Tetrabutylammoniumiodid lieferte **20** in ausgezeichneter Ausbeute und **21** in guter Ausbeute.[41] Die Einführung des Allylrestes in C-1 und der 6-*O*-Acetylgruppe gelang im Eintopfverfahren mit Allyltrimethylsilan in der Gegenwart von TMSOTf in Acetonitril bei 0°C und nachfolgender Zugabe von Acetanhydrid.[42] Die regioselektive Umwandlung der 6-Position ist vermutlich auf die geringere sterische Hinderung des primären Benzylethers zurückzuführen. Die 6-*O*-acetylierten *C*-Allyl-Glycoside **22** und **23** wurden als reine α-Anomere in guter Ausbeute von beides mal 59% isoliert. Acetatentschützung mit NaOMe in MeOH lieferte **24** in sehr guter und **25** guter Ausbeute.[43] Die Veresterungsreaktion der freien primären 6-OH-Gruppe mit Acrylsäurechlorid und Triethylamin als Base führte mit 86% in sehr guter Ausbeute zu dem Metathesevorläufer **26** und mit 53% in mäßig guter Ausbeute zu dem Metathesevorläufer **27**. Die Verwendung von DMAP brachte keine signifikante Ausbeutesteigerung.



18 R^1=OH, R^2=H
19 R^1=H, R^2=OH

20 R^1=OBn, R^2=H, 97%
21 R^1=H, R^2=OBn, 81%

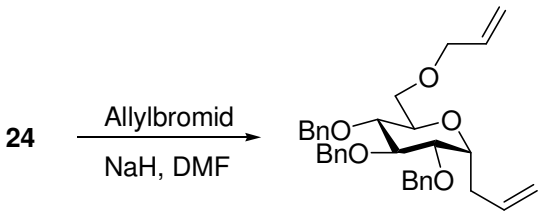
22 R^1=OBn, R^2=H, 59%
23 R^1=H, R^2=OBn, 59%

24 R^1=OBn, R^2=H, 91%
25 R^1=H, R^2=OBn, 76%

26 R^1=OBn, R^2=H, 86%
27 R^1=H, R^2=OBn, 53%

Schema 9. Synthese der Benzyl-geschützten monomeren *C*-Glycoside

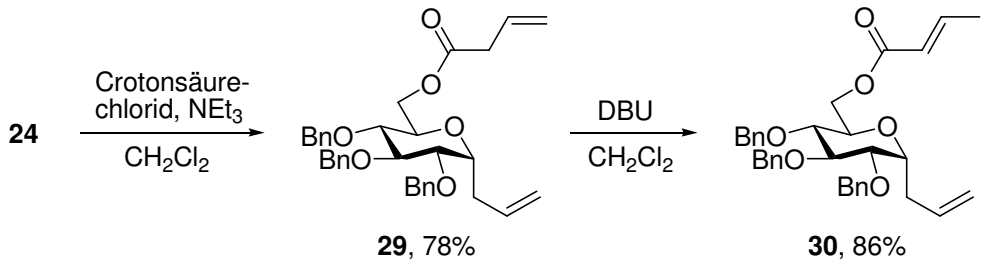
Die Veretherung der 6-OH-Gruppe von **24** mit Allylbromid und NaH in DMF gelang problemlos unter den Standardalkylierungsbedingungen und lieferte den Metathesevorläufer **28** in sehr guter Ausbeute von 88% (Schema 10). Weitere Alkylierungsreaktionen der 6-*O*-Position zur Einführung einer Alkenyl-Seitenkette werden in Kapitel 2.4.1 beschrieben.



28, 88%

Schema 10. Darstellung des 6-*O*-Allylethers **28**

Bei der Acylierungsreaktion von **24** mit Crotonsäurechlorid und Triethylamin wurde überraschenderweise das dekonjugierte Produkt, der Vinylessigsäureester **29** in guter Ausbeute von 78% erhalten (Schema 11). Die Produktbildung ist hierbei abhängig von der Wahl der Base, stark basische Amine wie Triethylamin oder Tri-*n*-butylamin führen zur Dekonjugation, während schwach basische Amine wie Diethylanilin oder Pyridin unter Beibehaltung der Konjugation zum Crotonsäureester führt.[44]

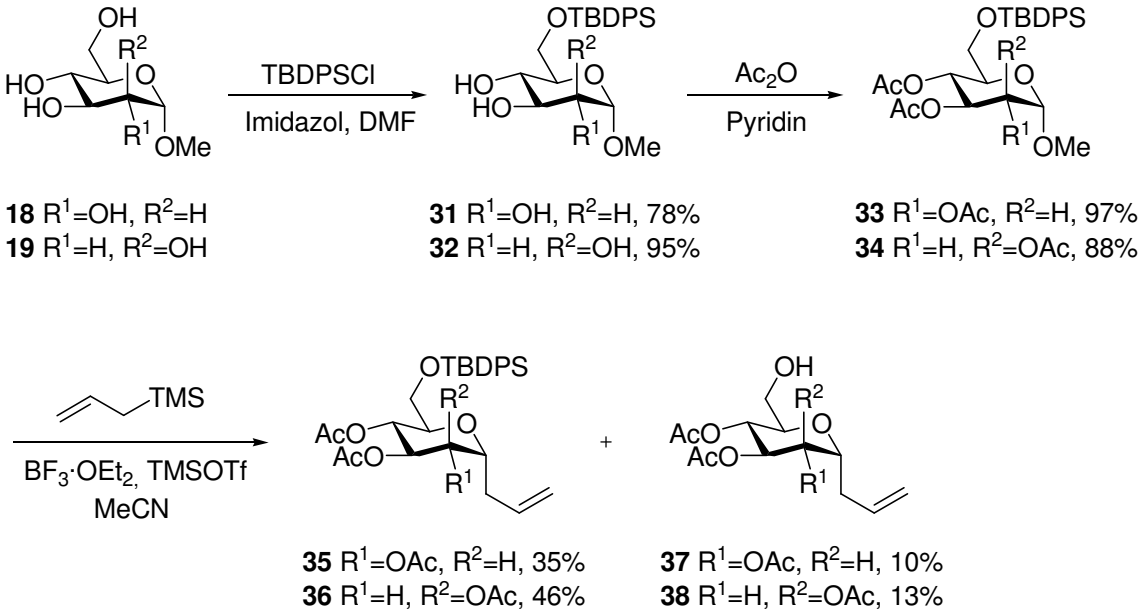


29, 78% **30**, 86%

Schema 11. Synthese von **29** und **30**

Die Verschiebung der Doppelbindung des Vinylessigsäureesters von **29** in Konjugation zur Carbonylgruppe wurde mit DBU in Dichlormethan bewerkstelligt und lieferte den Crotonsäureester **30** selektiv als *E*-Verbindung in sehr guter Ausbeute von 86%. Die 6-*O*-Derivate **28**, **29**, und **30** wurden in die Metathese zur Cyclodimerisierung eingesetzt (siehe Kap. 2.2.3., Kap. 2.2.4. und Kap. 2.4.2.).

Für die Synthese der Acetyl-geschützten *C*-Glycoside wurde von α-D-Methylglucosid (**18**) und α-D-Methylmannosid (**19**) ausgegangen (Schema 12). Zunächst wurde zur temporären Schützung des primären Alkohols in C-6 mit der TBDPS-Gruppe eine Silylschutzgruppe eingebracht, die eine hohe Stabilität gegenüber Lewissäuren aufweist und damit für die späteren lewissauren Bedingungen bei der Allylierungsreaktion in C-1 geeignet sein sollte.[45] Die Silylierung erfolgte mit TBDPS-Cl und Imidazol in DMF und die silylierten Verbindungen **31** und **32** wurden in guter bzw. sehr guter Ausbeute isoliert.[46] Nachfolgende Acetylierung der verbleibenden sekundären OH-Gruppen mit Ac_2O in Pyridin lieferte die Schlüsselintermediate **33** und **34** dieser Syntheseroute in exzellenter Ausbeute.[47] Die als Schlüsselschritt anzusehende *C*-Glycosylierungsreaktion zur Einführung des Allylrestes in C-1 erfolgte analog Burke *et. al.* $BF_3 \cdot OEt_2$ induziert mit Allyltrimethylsilan.[48] Dabei bildeten sich neben den Hauptprodukten **35** und **36** die 6-*O*-entschützten *C*-Glycoside **37** und **38**, und es konnte jeweils das α-Anomer vom β-Anomer getrennt und in reiner Form isoliert werden.



18 R^1=OH, R^2=H
19 R^1=H, R^2=OH

31 R^1=OH, R^2=H, 78%
32 R^1=H, R^2=OH, 95%

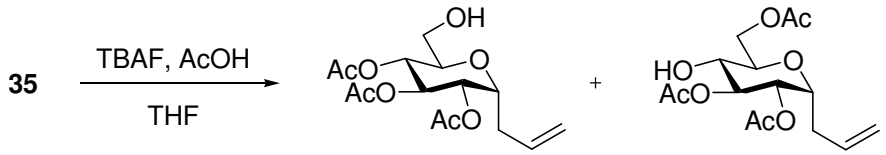
33 R^1=OAc, R^2=H, 97%
34 R^1=H, R^2=OAc, 88%

35 R^1=OAc, R^2=H, 35%
36 R^1=H, R^2=OAc, 46%

37 R^1=OAc, R^2=H, 10%
38 R^1=H, R^2=OAc, 13%

Schema 12. Synthese der Schlüsselintermediate **33** und **34** für die Acetyl-geschützten monomeren *C*-Glycoside und anschließende *C*-Glycosylierung

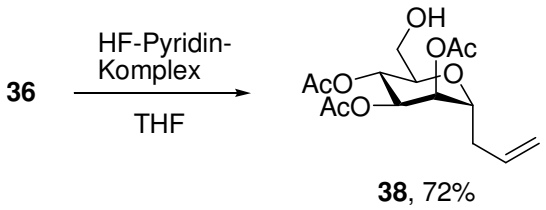
Die Silylentschützung der 6-OH-Gruppe mit Fluoridionen stellte sich als problematisch heraus. Ein erster Versuch an **36** mit 1.1 eq. TBAF in THF ergab eine nicht trennbare regioisomere Mischung von 6-*O*-entschütztem Produkt (**38**) zusammen mit einem Produkt aus Acetatverschiebung mit freier 4-OH-Gruppe und 6-OAc-Gruppe (Verhältnis **38**/Produkt mit freier 4-OH-Gruppe = 3:2) in 72% Ausbeute. Um die Acetatwanderung zu unterbinden wurde im nächsten Versuch an **35** mit 1.5 eq. TBAF mit 3 eq. AcOH gepuffert (Schema 13).



Schema 13. Acetatwanderung bei Silylentschützung

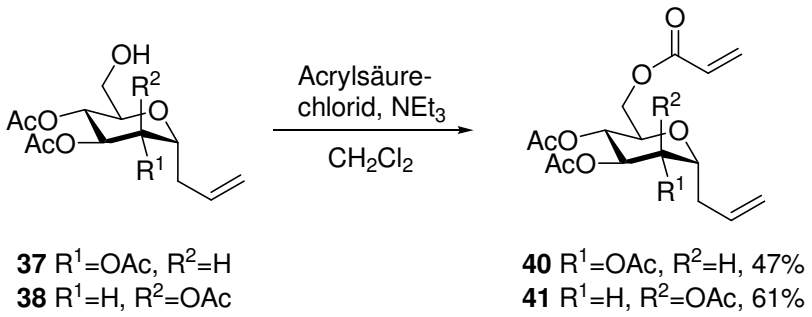
Aber auch hier konnte zwar in sehr guter Ausbeute, aber wieder nur eine untrennbare regioisomere Mischung von Molekülen mit freier 6-OH-Gruppe (**37**) bzw. freier 4-OH-Gruppe (**39**) isoliert werden (**37**/**39** = 1:2). Zu einem späteren Zeitpunkt wurde die Freisetzung der 6-OH-Gruppe mit dem HF-Pyridin-Komplex in THF an **36** versucht und es

konnte **38** in guter Ausbeute von 72% ohne die Bildung von Regioisomeren erhalten werden (Schema 14).[49]



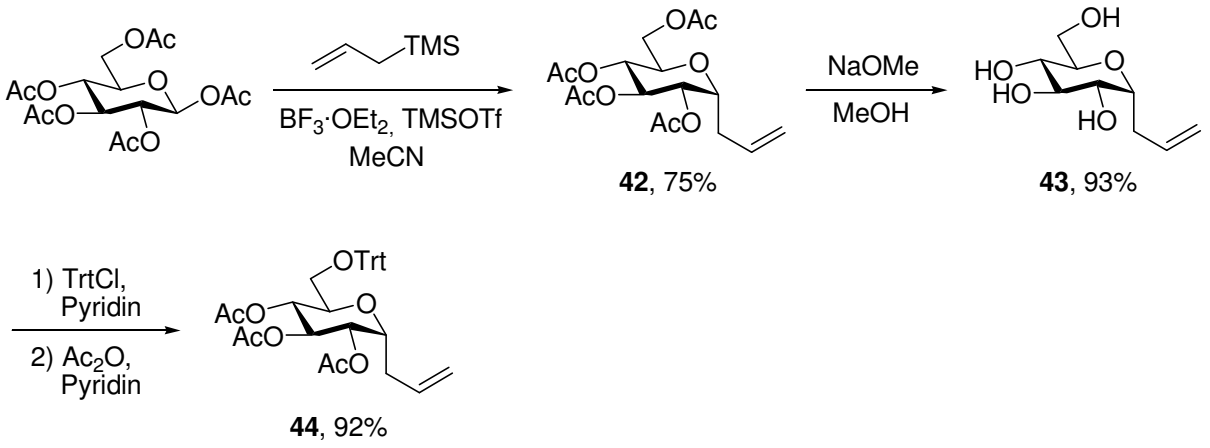
Schema 14. Silylentschützung mit HF-Pyridin-Komplex

Bei der Glucose-Reihe wurde das Nebenprodukt **37** mit freier 6-OH-Gruppe aus der *C*-Glycosylierungsreaktion für die Acrylierung verwendet. Die Acrylierung der freien 6-OH-Gruppe in **37** und **38** mit Acrylsäurechlorid und Triethylamin in CH_2Cl_2 lieferte die Metathesevorläufer **40** und **41** (Schema 15).



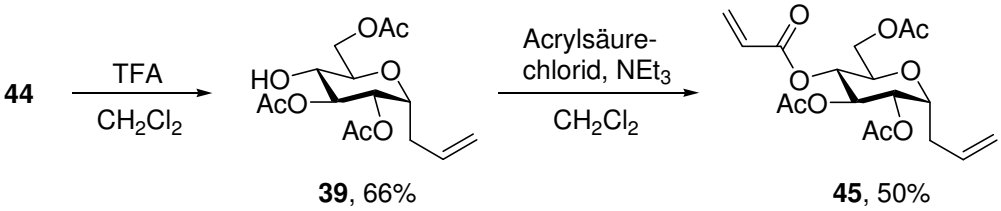
Schema 15. Fertigstellung der Synthese der Acetyl-geschützten monomeren *C*-Glycoside

In einer alternative Synthese für **40** wurde die Trt-Gruppe als die temporärer Schutz für die 6-*O*-Position verwendet. So sollte das das zu diesem Zeitpunkt noch bestehende Problem der Acetatwanderung bei der Silylentschützung umgangen werden. Dazu muss vor der Einführung der Trt-Gruppe die lewissaure Chemie für die C-Glycosylierung an peracetylierter Glucose durchgeführt werden. Ausgehend von β-D-Glucosepentaacetat wurde zunächst mit Allyltrimethylsilan, $BF_3 \cdot OEt_2$ und TMSOTf in Acetonitril der Allylrest in C-1 eingebracht (Schema 16).[50] Es konnte das α-Anomer **42** in reiner Form und guter Ausbeute von 75% isoliert werden. Acetatentschützung lieferte das *C*-Allyl-glucopyranosid **43** in sehr guter Ausbeute. Trt-Schützung der 6-*O*-Position und anschließende Acetylierung der verbleibenden sekundären OH-Gruppen ergab **44** in hervorragender Ausbeute von 92 % über 2 Schritte.[51]



Schema 16. Alternative Syntheseroute für das Acetyl-geschützte monomere *C*-Glucosid **40**

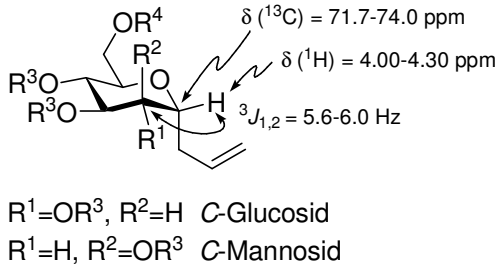
Die saure Entschützung der 6-*O*-Position mit TFA in Dichlormethan[52] führte unerwartet zur Acetatwanderung, resultierend in einem Produkt mit freier 4-OH-Gruppe (**39**) zusammen mit einem kleinen Anteil Produkt mit freier 6-OH-Gruppe (**37**) (Verhältnis **39/37** = 5:1, Schema 17). Auch wurde eine kleine Menge von Produkt mit freier 3-OH-Gruppe beobachtet, welches aber weitestgehend säulenchromatographisch abgetrennt werden konnte. Die selektive Freisetzung der 6-*O*-Position gelang mit dieser Syntheseroute zwar nicht, jedoch wurde **39** mit der freien 4-OH-Gruppe nachfolgend genutzt den 1,4-substituierten Metathesevorläufer **45** zu synthetisieren. Die Veresterung von **39** mit Acrylsäurechlorid und Triethylamin in CH_2Cl_2 lieferte **45**. Die Metathese von **45** wird in Kapitel 2.3.2. beschrieben.



Schema 17. Acetatwanderung bei Tritylentschützung und nachfolgende Acrylierung

Die Bestimmung der Stereochemie der bei den Allylierungsreaktionen an C-1 gebildeten neuen Stereozentren der Benzyl-geschützten und Acetyl-geschützten *C*-Glycoside erfolgte mittels NMR-Spektroskopie (Abbildung 5).[53] Es wurden für die Kopplung des äquatorialen Protons an C-1 mit dem axialen Proton an C-2 die für α-*C*-Glycoside typischen Kopplungskonstanten ^3J = 5.6-6.0 Hz gefunden.[42,50,54] Für die chemische Verschiebung der Protonen bzw. Kohlenstoffe des anomeren Zentrums wurden im ^{1}H NMR δ = 4.00-4.30 ppm,

im ^{13}C NMR δ = 71.7-74.0 ppm gefunden. Unabhängig davon konnte über NOE-Experimente die α-Konfiguration nachgewiesen werden.



R^1=OR^3, R^2=H *C*-Glucosid
R^1=H, R^2=OR^3 *C*-Mannosid

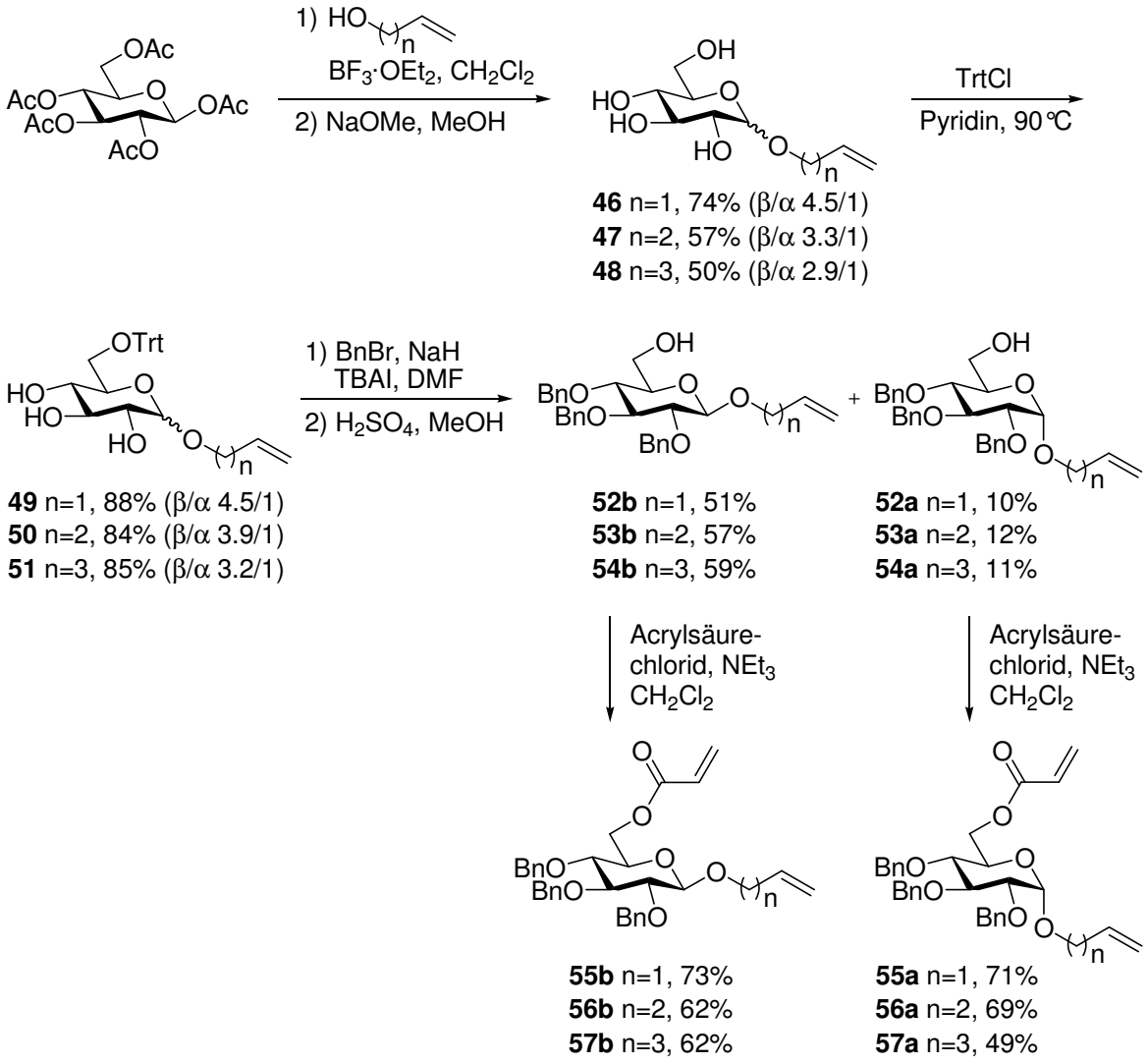
Abbildung 5. Bestimmung der α-Stereochemie an C-1 der *C*-Glycoside

2.2.2. Synthese der monomeren *O*-Glucoside

Bei der Synthese der *O*-glycosidischen Zuckermonomere wurde D-Glucose verwendet. Die Variation der Kettenlänge der Alkeneinheit an C-1 wurde durch Verwendung unterschiedlich langer Alkenole bei der Glycosylierungsreaktion erreicht. Für die 6-*O*-Position wurde ein Acrylester eingeführt. Die verbleibenden sekundären 2-, 3-, 4-OH-Gruppen wurden mit der Benzylgruppe geschützt.

Ausgehend von β-D-Glucosepentaacetat wurde zunächst durch Glycosylierung mit Prop-2-en-1-ol und $BF_3 \cdot OEt_2$ die Alkenseitenkette in C-1 eingebracht und nach Acetatentschützung das Prop-2-enylglucosid **46** als nicht trennbare Mischung von β- und α-Anomer erhalten (Schema 18).[55] Analog wurde durch Verwendung von But-3-en-1-ol bzw. Pent-4-en-1-ol die Homologen But-3-enylglucosid **47** bzw. Pent-4-enylglucosid **48** ebenfalls jeweils als nicht trennbare Mischung von β- und α-Anomer erhalten. Die Glycosylierungsreaktionen gelangen in guten Ausbeuten von 50-74%, wobei in allen Fällen das β-Anomer überwog. Temporäre Schützung der primären Position mit der Tritylgruppe lieferte **49, 50** und **51** in sehr guten Ausbeuten von 84-88% als hier noch untrennbare Mischung von β- und α-Anomeren. Benzylierung und anschließende Abspaltung der Tritylgruppe führte zu den β-Anomeren **52b**, **53b** und **54b** und zu den α-Anomeren **52a**, **53a** und **54a**. Auf dieser Stufe ließen sich die β- und α-Anomere durch säulenchromatographische Reinigung trennen, und es konnte so für die Acrylierungsreaktion beide Anomere bereitgestellt werden. Einführung des Acrylrestes in die 6-*O*-Position wurde mit Acrylsäurechlorid und Triethylamin in CH_2Cl_2 durchgeführt, und so

die Metathesevorläufer **55b**, **56b**, **57b**, **55a**, **56a** und **57a** in guten Ausbeuten von 49-73% erhalten.



Schema 18. Synthese der monomeren *O*-Glucoside

Es wurde in anderen Versuchen beobachtet, dass die Veresterungsreaktion bei Verwendung von Acryläurechlorid und Triethylamin als Base in einigen Fällen trotz vollständigem Umsatz des Edukts zu niedrigen Ausbeuten führt. Eine Verbesserung der Ausbeute kann durch Wechsel der Base erreicht werden, im Falle von **55b** wurde mit Diisopropylethylamin eine leicht verbesserte Ausbeute von 78% erreicht.

Die Bestimmung der Stereochemie der bei den Glycosylierungsreaktionen an C-1 gebildeten neuen Stereozentren der *O*-Glucoside erfolgte mittels NMR-Spektroskopie (Abbildung 6).[53]

Es wurden bei den β-Anomere für die Kopplung des axialen Protons an C-1 mit dem axialen Proton an C-2 die für β-*O*-Glycoside typischen Kopplungskonstante von ^3J = 7.8-7.9 Hz gefunden, bei den α-Anomeren für die Kopplung des äquatorialen Protons an C-1 und dem axialen Proton an C-2 die für α-*O*-Glycoside typischen Kopplungskonstanten von ^3J = 3.2-3.5 Hz gefunden. Die chemische Verschiebung der Protonen bzw. Kohlenstoffe des anomeren Zentrums betrug für die β-Anomere im ^{1}H NMR δ = 4.42-4.51 ppm, im ^{13}C NMR δ = 102.7-103.8 ppm. Bei den Protonen bzw. Kohlenstoffe des anomeren Zentrums der α-Anomere betrug die chemische Verschiebung im ^{1}H NMR δ = 4.72-4.80 ppm, im ^{13}C NMR δ = 95.6-97.0 ppm. Unabhängig davon konnte über NOE-Experimente die β- bzw. α-Konfiguration nachgewiesen werden.

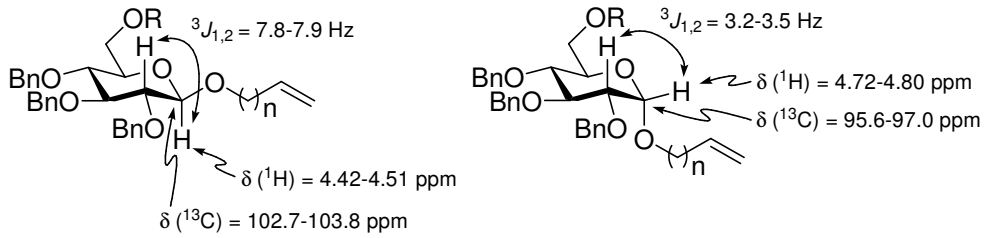
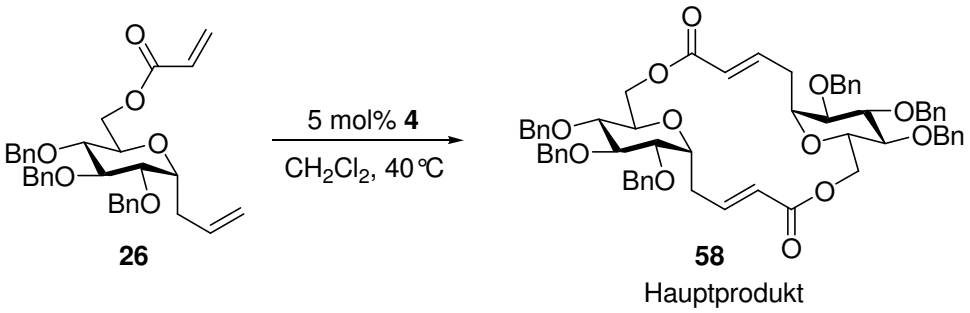


Abbildung 6. Bestimmung der β- bzw. α-Stereochemie an C-1 der *O*-Glucoside

2.2.3. Orientierende Versuche zur Cyclodimerisierung *via* Metathese

In diesem Abschnitt wird in Voruntersuchungen an einem Zucker exemplarisch die optimalen Bedingungen für die Cyclodimerisierung ermittelt. Es wird der Einfluß von Konzentration, Temperatur und Lösungsmittel sowie die Wahl des Katalysators untersucht. Außerdem werden noch Untersuchungen zur Cyclodimerisierung eines β-Methyl-substituierten Enons und zur Reversibilität der Metathese durchgeführt.

Die Cyclodimerisierungsreaktion wurde in einem ersten Versuch durch Umsetzung des Zuckermonomers **26** mit 5 mol% **4** in CH_2Cl_2 bei 40°C mit einer Eduktkonzentration von 0.05 M unter N_2-Atmosphäre getestet (Schema 19). Es ergab sich eine komplexe Mischung, die säulenchromatographisch getrennt werden konnte. Die Zuordnung der Strukturen gelang massenspektrometrisch und mittels ^{1}H NMR-Spektroskopie.



Schema 19. Cyclodimerisierung von **26**

Es wurde nach komplettem Umsatz des Edukts als Hauptprodukt das Cyclodimer **58** in einer Ausbeute von ca. 60% isoliert. Das ESI-Massenspektrum mit *m/z* = 1023 (MNa^+) zeigt den Molpeak des Cyclodimers. Die selektive Kopf-Schwanz-Verknüpfung und ausschließliche *E*-Konfiguration der Doppelbindungen lässt sich einfach aus den NMR-Spektren ableiten. So ist im ^{1}H NMR-Spektrum für die Doppelbindungsprotonen (bei δ = 6.89 bzw. 5.95 ppm) eine für *E*-Geometrie von internen Enonen typische Kopplungskonstante von ^3J = 15.7 Hz zu beobachten. Außerdem ist im ^{13}C NMR-Spektrum nur ein Satz von Signalen zu sehen, z.B. nur ein Signal für die Carbonylgruppe (bei δ = 166.1 ppm) oder je ein Signal für die olefinischen Protonen (bei δ = 145.1 bzw. 123.6 ppm), was stark auf das Vorliegen einer hochsymmetrischen Verbindung hindeutet. Nebenprodukt war mit *m/z* = 1051 (MNa^+) das acyclische Dimer **59** (Abbildung 7) als *E*/*Z*-Gemisch (2.3:1) in geringer Ausbeute (ca. 5%).

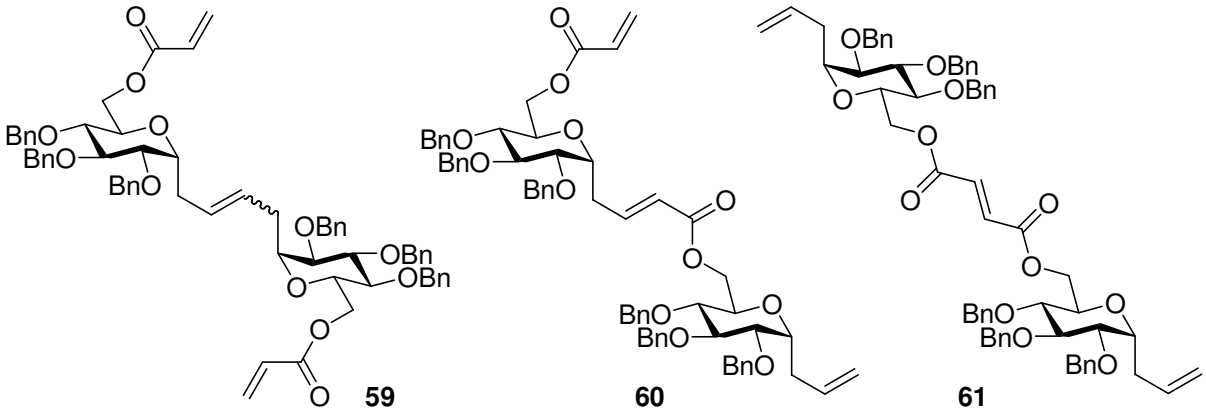


Abbildung 7. Mögliche acyclische Dimere

Das acyclische Dimer **59** tritt nur in geringer Menge auf, da es befähigt ist weiter zum Cyclodimer **58** abzureagieren,[56] wie später (Schema 21) noch gezeigt wird. Die anderen

möglichen acyclischen Dimere **60** und **61** werden hier nicht beobachtet (Abbildung 7), und auch bei den Cylodimerisierungen der anderen Zuckermonomere (siehe Kapitel 2.2.4. und Kapitel 2.3.2) werden diese Produkte in der Regel nicht beobachtet. **60** ist das Zwischenprodukt für die Bildung des Hauptprodukts **58**, und es scheint dass nach erfolgter CM die RCM schnell stattfindet und so dieses Zwischenprodukt komplett verbraucht wird. Das Abwesenheit von **61** lässt sich vermutlich auf die relativ langsame Reaktion bei der Kreuzung der elektronenarmen Doppelbindungen des Acrylesters zurückführen, was früher schon für Acrylamide gezeigt wurde.[57] Es wurde noch eine kleine Menge höherer Oligomere erhalten, deren Charakterisierung später erfolgte (siehe Kap. 2.2.4).

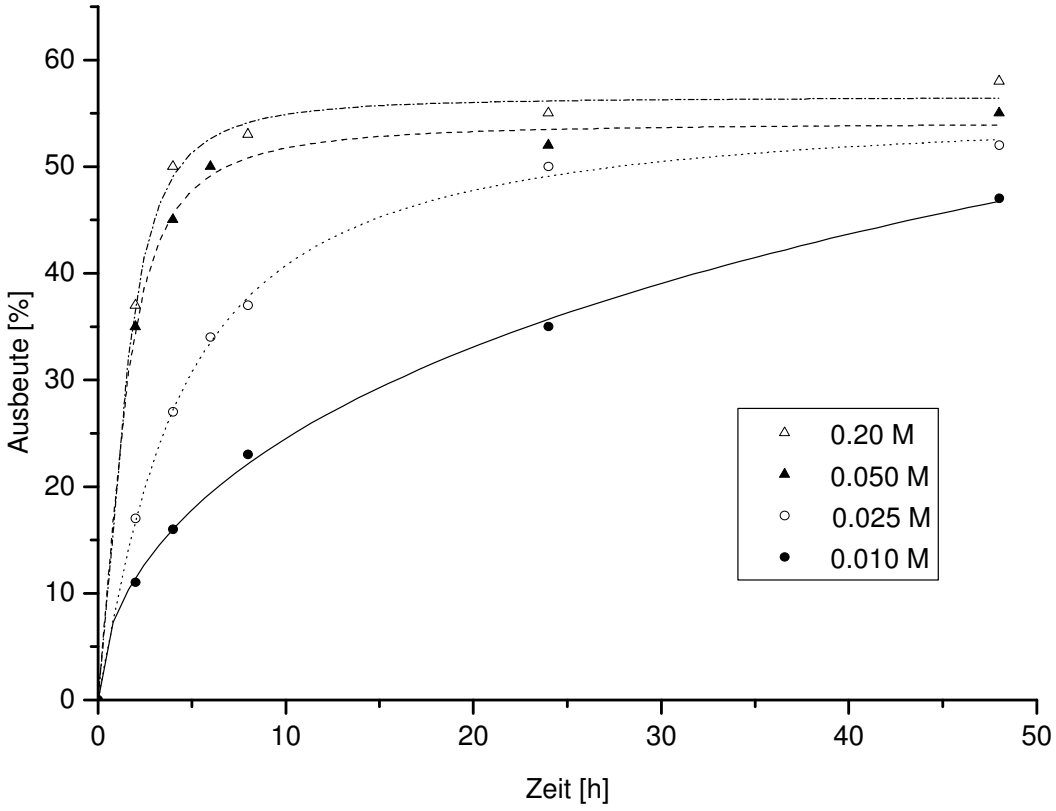
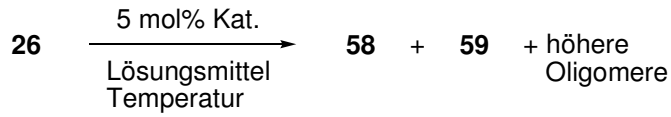


Diagramm 1. Bildung des Cyclodimers **58** bei verschiedenen Monomerkonzentrationen

Als nächstes wurde der Einfluß der Konzentration auf die Produktbildung und –verteilung bei der Cyclodimerisierung untersucht. Dazu wurde die Reaktionen mit 0.010 M, 0.025 M, 0.050 M bzw. 0.20 M Konzentration an Monomer **26** in CH_2Cl_2 bei 40°C und 5 mol% Katalysator **4** unter N_2-Atmosphäre mittels HPLC verfolgt. Die Ergebnisse sind graphisch in Diagramm 1 dargestellt.

Als Hauptprodukt wurde jeweils das Cyclodimer **58** erhalten, und auch die Verteilung der Produkte war bei jeder Konzentration gleich. Es kann über die Konzentration kein Einfluß auf die Produktverteilung genommen werden. Besonders auffällig ist die Reaktionsbeschleunigung bei höheren Konzentrationen, wobei jedoch der Zustand nach 48 h nur geringfügig abweicht, ausgenommen der Versuch mit der niedrigsten Konzentration von 0.010 M. Wie zu erwarten ist die bimolekulare CM der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, der mit Konzentrationserhöhung beschleunigt werden kann, während die RCM zum 18-gliedrigen Cyclodimer **58** relativ schnell stattfindet. Für die weiteren Versuche wurde mit einer Konzentration von 0.050 M gearbeitet, bei der eine ausreichend hohe Reaktionsgeschwindigkeit und Ausbeute gegeben ist ohne die Gefahr des Zerfalls von Katalysator oder gebildeten Produkts durch höher konzentrierte Reaktionslösungen. Bemerkenswert ist die lang andauernde Aktivität des Katalysators **4**, was durch den kontinuierlichen Zuwachs an Produkt über 48 h bei dem Versuch mit 0.010 M deutlich wird und die große Stabilität von **4** widerspiegelt.



Eintrag	Kat.	Bedingungen	Produkt	Ausbeute[a] nach 4 h	24 h	48 h
1	**1**	0.05 M CH_2Cl_2, 40°C	**59**	43%	49%	-
2	**3**	0.05 M CH_2Cl_2, 40°C	**59**	25%	48%	66%
3	**2**	0.05 M CH_2Cl_2, 40°C	**58**	50%	49%	49%
4	**4**	0.05 M CH_2Cl_2, 40°C	**58**	45%	58%	58%
5	**4**	0.05 M Toluol, 80°C	**58**	49%	50%	-
6	**4**	0.40 M Toluol, 80°C	**58**	19%	17%	-
7	**4**	0.05 M MeOH, 40°C	**58**	5%	7%	-

[a] mittels HPLC bestimmt

Tabelle 1. Einfluss von Katalysator, Lösungsmittel und Temperatur

Um die optimale Wahl des Katalysators zu treffen wurde jeweils eine 0.05 M Lösung von **26** in CH_2Cl_2 bei 40°C unter N_2-Atmosphäre mit 5 mol% an **1**, **2**, **3** oder **4** versetzt. Die Ausbeuten nach 4 h, 24 h und 48 h wurden mittels HPLC bestimmt und sind in Tabelle 1, Einträge 1-4 wiedergegeben.

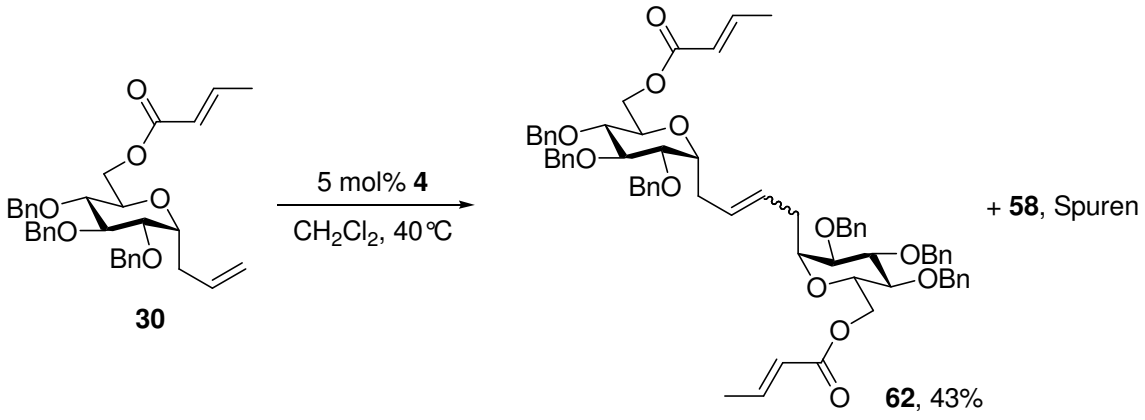
Der Einsatz von **1** oder **3** führt ausschließlich zum acyclischen Dimer **59**, es kann keinerlei Cyclodimer **58** nachgewiesen werden (Einträge 1 und 2). Dabei ist **1** zwar schneller bei der Produktbildung, **3** ist dagegen stabiler und auch nach 48 h noch aktiv und führt so zu einer höheren Ausbeute. Beide Katalysatoren setzen ausschließlich die elektronisch neutralen Doppelbindungen um und sind somit ungeeignet für das hier verwendete Konzept der Kopf-Schwanz-selektiven Cyclodimerisierung. Bei der Verwendung von **2** oder **4** wird das Cyclodimer **58** als Hauptprodukt in guten Ausbeuten gebildet (Einträge 3 und 4), als Nebenprodukt in geringer Menge tritt wie schon bei den ersten Versuchen beschrieben das acyclische Dimer **59** auf. Hierbei erweist sich **4** gegenüber **2** als überlegen und bestätigt die hervorragende Eignung für die Umsetzung von elektronenarmen Systemen in CM. Alle weiteren Cyclodimerisierungen werden mit **4** durchgeführt.

Auch der Einfluß von Temperatur bzw. Lösungsmittel wurde untersucht. Die Cyclodimerisierung von **26** wurde in Toluol bei 80°C mit 5 mol% **4** unter N_2-Atmosphäre bei 0.05 M oder mit erhöhter Konzentration von 0.40 M durchgeführt (Tabelle 1, Einträge 5 und 6). Die Ausbeuten nach 4 h und 24 h wurden wieder mittels HPLC bestimmt, wobei aufgrund fehlender weiterer Produktbildung auf die Messung nach 48 h verzichtet wurde. Dabei lieferte die "Standard"-Konzentration von 0.05 M in Toluol eine mit vorigen Versuchen in CH_2Cl_2 vergleichbar gute Ausbeute von 50% an **58**. Bei erhöhter Konzentration von 0.40 M in Toluol bricht die Ausbeute ein, das Vorhandensein beträchtlicher Mengen von nicht umgesetztem Edukt **26** und acyclischem Dimer **59** (zusammen ca. 45%) weist auf vorzeitigen Zerfall des Katalysators hin. Toluol bei 80°C eignet sich somit als Lösungsmittel, es sollte aber von der gleichzeitigen Verwendung sehr hoher Konzentrationen abgesehen werden. In einem abschließenden Versuch wurde MeOH als Lösungsmittel bei 40°C getestet (Eintrag 7), für den Fall dass ungeschützte, in CH_2Cl_2 unlösliche Zuckermonomere in die Metathese eingesetzt werden. Es wurde lediglich Edukt und nur Spuren an Cyclodimer **58** gefunden. MeOH eignet sich nicht für die Cyclodimerisierung *via* Metathese.

In einem weiteren Versuch wurde die Reaktionsführung modifiziert. Der Katalysator **4** wurde in CH_2Cl_2 bei 40°C unter N_2-Atmosphäre vorgelegt und das Edukt **26** in vier Portionen über 4.5 h zugegeben (Endkonzentration 0.05 M). Nach 24 h wurde eine Ausbeute von 54% an Cylodimer **58** mittels HPLC festgestellt. Eine Verbesserung gegenüber der Standardreaktionsführung bei der zum vorgelegten Edukt der Katalysator in einer Portion zugegeben wird konnte somit nicht erreicht werden.

Die optimalen Reaktionsbedingungen für die Cyclodimerisierung sind 0.05 M Monomerkonzentration, CH_2Cl_2 als Lösungsmittel, eine Temperatur von 40°C, katalytisch (5 mol%) **4** und mindestens 24 h Reaktionszeit.

Desweiteren wurde eine Metathese mit einer strukturellen Modifizierung von **26** durchgeführt. Mit **30** wurde ein 6-*O*-Crotonsäureester synthetisiert (siehe Kapitel 2.2.1.), der durch den Methylrest in β-Position zur Carbonylgruppe eine interne Doppelbindung mitbringt. Die Umsetzung von **30** in einer Metathese zur Cyclodimerisierung mit **4** unter den optimierten Reaktionsbedingungen führte nach 24 h allerdings nur zum acyclischen Dimer **62** in einer Ausbeute von 43%, das Cyclodimer **58** ließ sich mit 3% Ausbeute nur in Spuren nachweisen (Schema 20). Die Ausbeuten wurden mittels HPLC bestimmt. Die interne Doppelbindung des Crotonsäurerestes wird auch nach 48 h fast gar nicht umgesetzt, vermutlich aufgrund der hohen thermodynamischen Stabilität interner Enone.

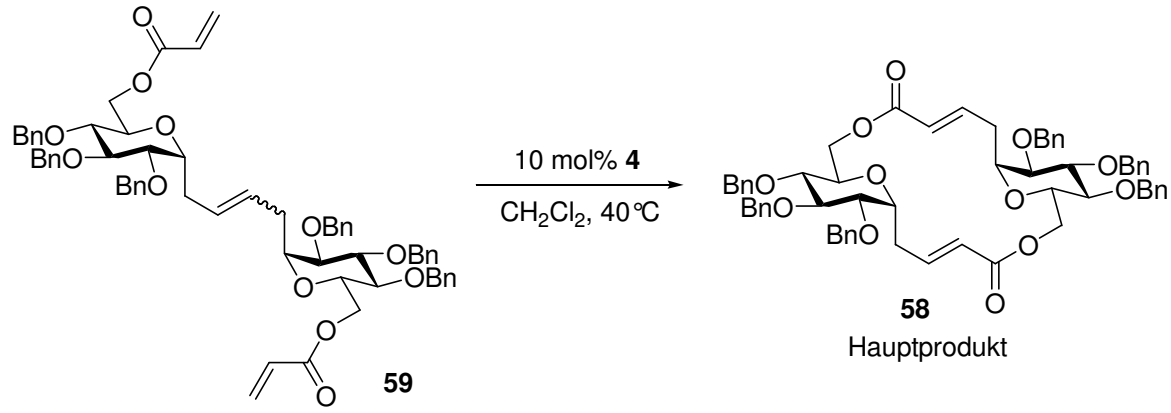


30

Schema 20. Dimerisierung des 6-*O*-Crotonsäureesters **30**

Um die Fähigkeit des acyclischen Dimers **59** zur Weiterreaktion zum Cyclodimer **58** und die Reversibilität der CM nachzuweisen,[56] wurde **59** mit **3** (siehe Tabelle 1, Eintrag 2) in

präparativem Maßstab hergestellt und das säulenchromatographisch gereinigte Produkt unter den optimierten Reaktionsbedingungen mit **4** versetzt (Schema 21). Es wurde 10 mol% **4** verwendet, um mit der gleichen Menge an Katalysator pro Zuckereinheit wie bei der Umsetzung des Monomers **26** zu arbeiten. Es wurde nach 3d mittels HPLC die gleiche Produktverteilung wie bei der Reaktion des Monomers **26** festgestellt. Das Cyclodimer **58** bildete sich mit einer Ausbeute von 51% (HPLC) und es verblieben nur geringe Mengen **59** (13%) nach der Reaktion.

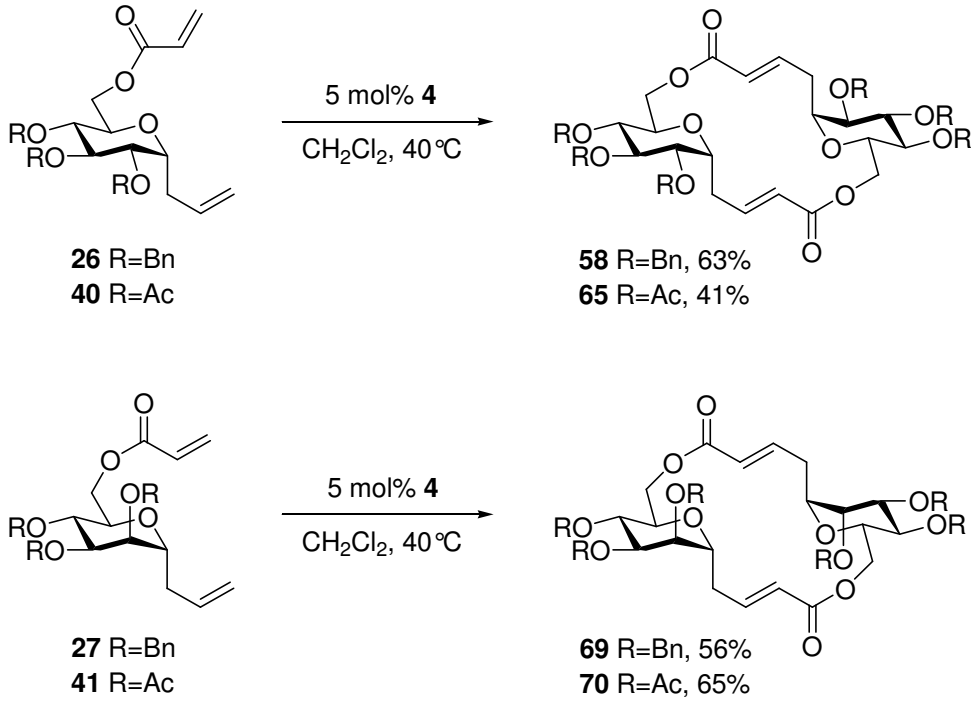


Schema 21. Reversibilität der CM: Bildung des Cyclodimers **58** ausgehend von **59**

2.2.4. Cyclodimerisierung *via* Metathese

Die monomeren 1,6-substituierten *C*-Glucoside **26** und **40** und *C*-Mannoside **27** und **41** (Schema 22) sowie die monomeren 1,6-substituierten *O*-Glucoside **55b**, **55a**, **56b**, **56a**, **57b** und **57a** (Schema 23) wurden jeweils mit dem Katalysator **4** in die Metathese zur Cylodimerisierung eingesetzt. Genauso wurden die 1,6-substituierten Glucosederivate **28** und **29** jeweils mit **4** in die Metathese eingesetzt (Schema 24). Die Metathesen wurden unter N_2-Atmosphäre mit 5 mol% **4** in CH_2Cl_2 bei 40°C durchgeführt. Nach säulenchromatographischer Trennung der Produkte wurden deren Strukturen massenspektrometrisch in Verbindung mit der NMR-Spektroskopie aufgeklärt. Dabei wurde jeweils das Cyclodimer mit selektiver Kopf-Schwanz-Verknüpfung und *E*-Konfiguration als Hauptprodukt erhalten. Ausnahmen waren die Zuckerderivate mit *O*-allylischer Doppelbindung, bei denen Isomerisierung der *O*-allylischen Doppelbindung auftrat und acyclische Dimere als Hauptprodukte gebildet wurden.

Bei der Umsetzung des Benzyl-geschützten *C*-Glucosids **26** wurde das Cyclodimer **58** als Hauptprodukt mit 63% Ausbeute erhalten. Daneben wurde 6% acyclisches Dimer **59** erhalten, und das Cyclotrimer **64** konnte zusammen mit dem acyclischen Trimer **63** (Abbildung 8) als 1:1 Mischung isoliert werden (jeweils 5%). Es wurden noch 6% höhere Oligomere isoliert. Die Metathese des Acetyl-geschützten *C*-Glucosids **40** lieferte als Hauptprodukt das Cyclodimer **65** mit 41% Ausbeute. Die Aufarbeitung nach 24 h (abweichend von 48 h nach Standardprotokoll) lieferte auch 5% noch nicht umgesetztes Edukt, 15% acyclisches Dimer **66**, 15% acyclisches Trimer **67** und 12% höhere Oligomere (Abbildung 8). Das Cyclotrimer **68** wurde in Spuren bei den höheren Oligomeren nachgewiesen.



Schema 22. Cyclodimerisierungen der 1,6-substituierten *C*-Glucoside und *C*-Mannoside

Die Umsetzung des Benzyl-geschützten *C*-Mannosids **27** führte zu 56% an Cyclodimer **69** als Hauptprodukt. Daneben wurden 9% acyclisches Dimer (analog **59**) und 16% acyclisches Trimer (analog **63**) erhalten, sowie 4% höhere Oligomere. Das Cyclotrimer (analog **64**) wurde in Spuren nachgewiesen. Die Metathese des Acetyl-geschützten *C*-Mannosids **41** führte zu 65% an Cyclodimer **70**. Als Nebenprodukte wurden 5% acyclisches Dimer (analog **66**) und 9% acyclisches Trimer (analog **67**) erhalten, sowie 3% höhere Oligomere. Das Cyclotrimer (analog **64**) wurde in Spuren nachgewiesen.

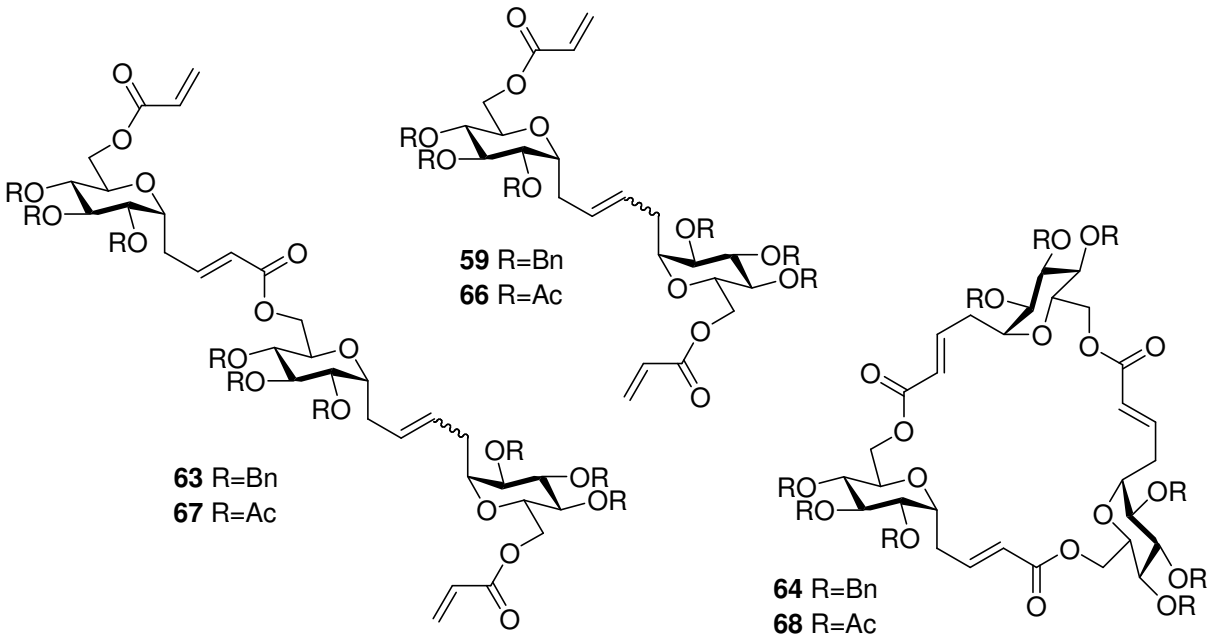
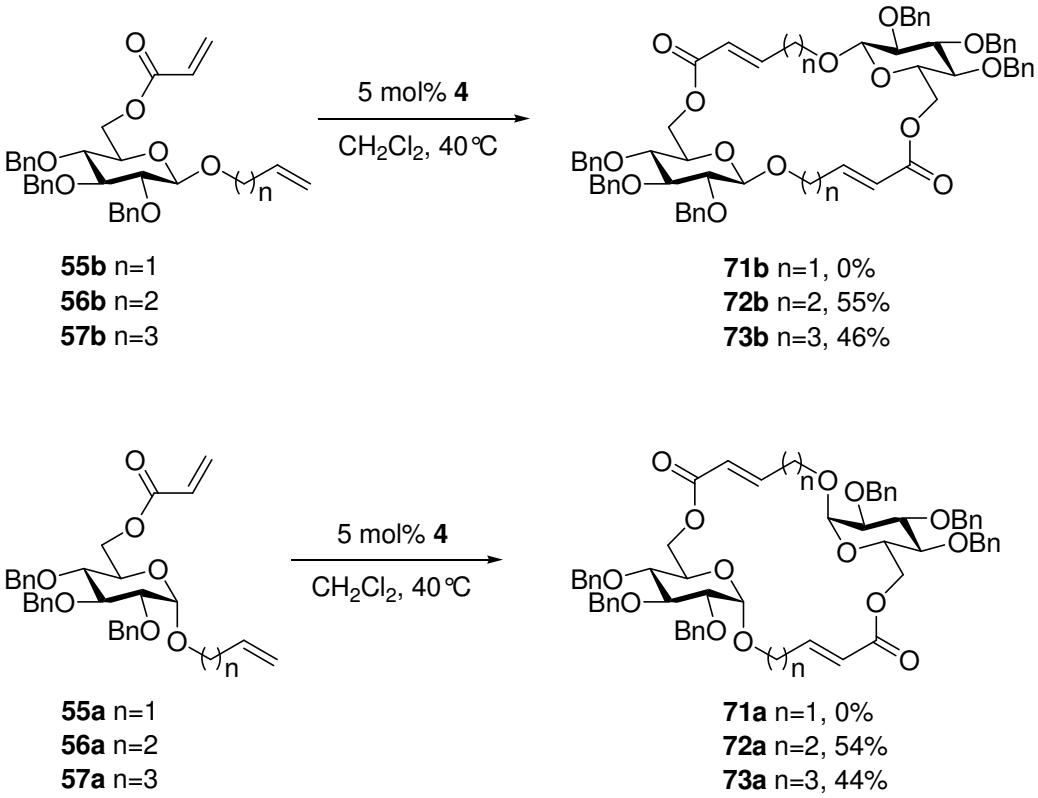


Abbildung 8. Acyclische Dimere, acyclische Trimere und Cyclotrimere der *C*-Glucoside

Die Benzyl- und die Acetyl-Schutzgruppe ist gleichermaßen für die Schützung sekundären Alkoholen bei der Cyclodimerisierung von 1,6-substituierten Zuckern *via* Metathese geeignet, wie die ähnlich guten Ausbeuten von 41-65% an den Cyclodimeren **58**, **65**, **69** und **70** zeigen. Dabei war die Reaktion zu **65** (41%) nicht ganz vollständig, da nach Aufarbeitung noch 15% umsatzfähiges acyclisches Dimer **66** vorhanden war. Ebenso kann die Stereochemie an C-2, d.h. in der Nähe des Reaktionszentrums, ohne nachteilige Effekte geändert werden (Mannose und Glucose-Reihe). Bei allen *C*-Glycosiden waren die Nebenprodukte acyclische Oligomere, die Cyclotrimere wurden nur in Spuren nachgewiesen (≤ 5%). Es sei darauf hingewiesen, dass die Cylodimere **58** und **65** die C-glycosidischen, α-anomeren Analoga des Kerngerüsts von Cycloviracin B_1 und Glucolipsin A darstellen.

Die Umsetzung des β-*O*-Glucosids **56b** (n = 2) ergab mit 55% Ausbeute das Cylodimer **72b** als Hauptprodukt. Außerdem wurden 11% acyclisches Dimer **75b** und 8% höhere Oligomere isoliert (Abbildung 9). Das Cyclotrimer (analog **78**) konnte in Spuren nachgewiesen werden. Bei der Metathese des β-*O*-Glucosids **57b** (n = 3) wurde als Hauptprodukt das Cylodimer **73b** in einer Ausbeute von 46% erhalten. Daneben wurden 5% acyclisches Dimer **76b**, 8% „ungewöhnliches“ acyclisches Dimer **77** und 22% höhere Oligomere gefunden (Abbildung 9). Die höheren Oligomere bestehen aus einem nicht unerheblichen Teil aus Cyclotrimer.

Die Metathese des α-*O*-Glucosids **56a** (n = 2) lieferte 54% Cylodimer **72a**. Außer 14% acyclisches Dimer **75a** ließ sich auch 12% Cyclotrimer **78** isolieren (Abbildung 10). Die Umsetzung des α-*O*-Glucosids **57a** (n = 3) führte zu 44% Cylodimer **73a**. Weiterhin konnte das Cyclotrimer **79** mit 12% Ausbeute isoliert werden (Abbildung 10).



Schema 23. Cyclodimerisierungen der 1,6-substituierten *O*-Glucoside

Die β- und α-Anomere der *O*-Glucoside führen bei der Cyclodimerisierung zu vergleichbaren Ausbeuten, es sind beide Anomere der Cyclodimere zugänglich. Dabei werden die 22-gliedrigen (n = 2) Cyclodimere **72b** (55%) bzw. **72a** (54%) mit etwas höherer Ausbeute gegenüber den 24-gliedrigen (n = 3) Cyclodimeren **73b (**46%) bzw. **73a** (44%) gebildet. Es sei auch hier wieder darauf hingewiesen, dass die Cyclodimere **72b** und **73b** die Ringgrößen-Homologe (die Cyclodimere **72a** und **73a** die α-anomeren Ringgrößen-Homologe) des Kerngerüsts von Cycloviracin B_1 und Glucolipsin A darstellen.

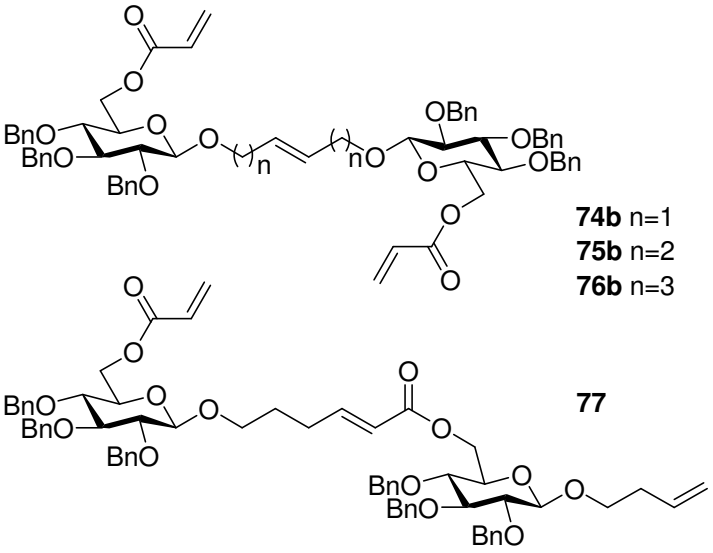


Abbildung 9. Acyclische Dimere der β-*O*-Glucoside

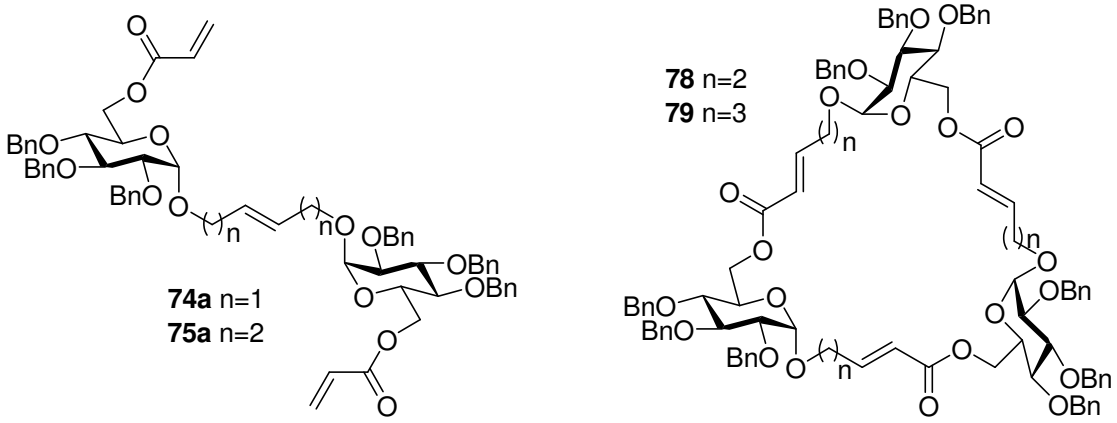
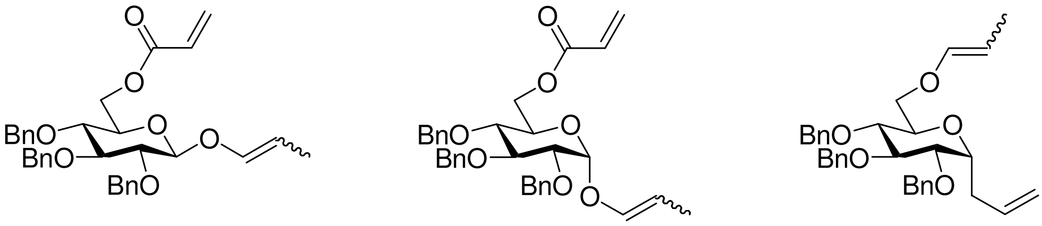


Abbildung 10. Acyclische Dimere und Cyclotrimere der α-*O*-Glucoside

Bei den Metathesen der 1-*O*-allylischen Verbindungen **55b** bzw. **55a** wurden als Hauptprodukte die acyclischen Dimere **74b** (46%) bzw. **74a** (41%) erhalten (Abbildungen 9 und 10). Die Geometrie der gekreuzten Doppelbindung war einheitlich, die Produkte wurden als reine *E*-Isomere erhalten. Als Nebenreaktion trat Isomerisierung der *O*-allylischen Doppelbindung auf,[58,59] bei der die Doppelbindung zum Sauerstoff verschoben und der Enolether **80** bzw. **81** gebildet wurde (Abbildung 11), der im Falle von **80** in einer 2:1 Mischung zusammen mit nicht umgesetztem Edukt isoliert werden konnte (17%, *E*/*Z* = 1:2), und bei **81** als 1:1 Mischung mit nicht umgesetztem Edukt (37%, *E*/*Z* = 1:1.6). Diese Beobachtungen weisen auf eine nur geringe Metathese-„aktivität“ bei diesen Umsetzungen

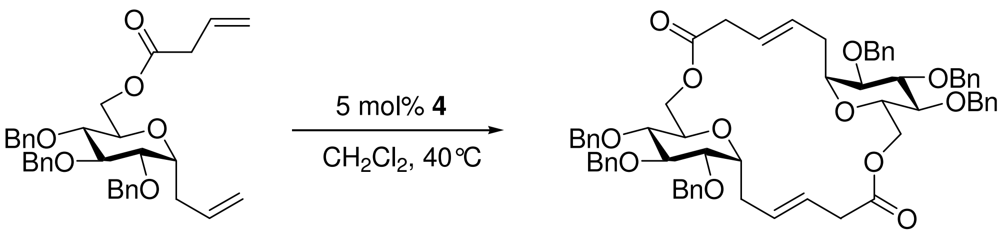
hin. Vermutlich wird der Katalysator durch irreversible Reaktion mit den elektronenreichen Enolethern „vergiftet" und es bleibt nicht genug Zeit für die Metathese.[60]



80 **81** **82**

Abbildung 11. Isomerisierungen der *O*-allylischen Doppelbindung

Auch bei der Metathese von **28** trat Isomerisierung der *O*-allylischen Doppelbindung auf (Abbildung 11), dabei wurden 24% Edukt reisoliert, 17% Enolether **82** (*E*/*Z* = 1:2) und 55% einer Fraktion mit gekreuzten Metatheseprodukten isoliert. Die Metatheseprodukte bestanden aus den verschiedenen acyclischen Dimeren und (zu gleichem Teil) Cyclodimeren. In Kapitel 2.4. wird in der Metathese zur Cyclisierung von **28** mit Divinylsulfon das Kopf-Schwanz-verknüpfte Cyclodimer **109** mit einer Ausbeute von 38% und daneben 14% Kopf-Kopf-Cyclodimer **110** erhalten und die Isomerisierungsreaktion bleibt aus.



29 **83**, 45%

Schema 24. Cyclodimerisierung des 1,6-substituierten Glucosederivats **29**

Nach kompletter Umsetzung von **29** wurde als Hauptprodukt das Cyclodimer **83** mit 45% Ausbeute (HPLC) erhalten. Es wurden Spuren acyclisches Dimer und 45% verschiedene höhere Oligomere gefunden.

Es muss betont werden, dass sich bei den 1,6-substituierten Zuckern in der Metathese von den sieben möglichen Cyclodimeren (Kopf-Schwanz-, Kopf-Kopf- und die *E*/*Z*-Isomere) ausschließlich das *E*-konfigurierte Kopf-Schwanz-Produkt gebildet hat, die anderen

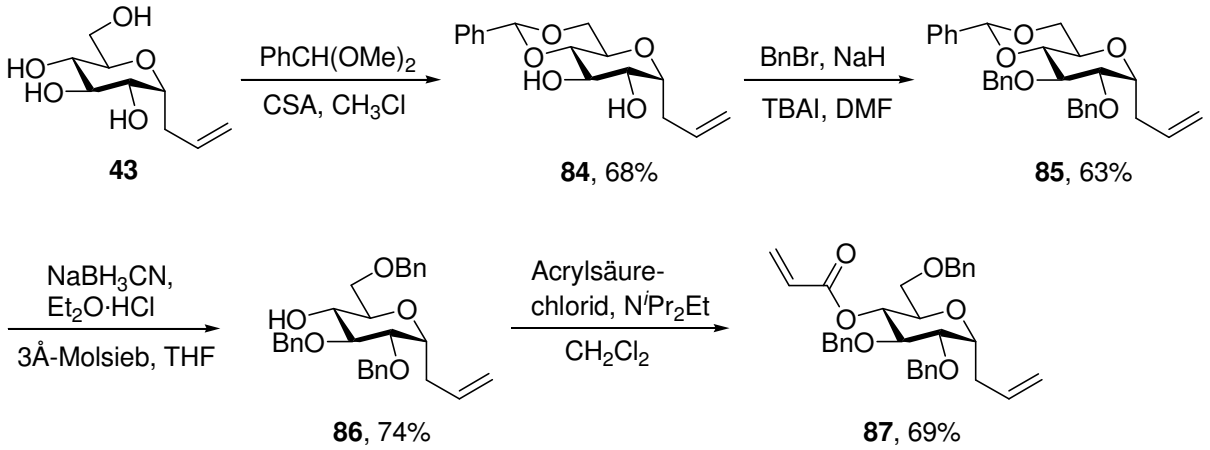
Cyclodimere wurden nicht beobachtet. Als Nebenprodukte wurden jeweils die acyclischen Oligomere erhalten. Cyclotrimere konnten in Spuren oder in kleiner Menge isolierte werden, aber keinerlei monomere Ringschlußprodukte. Bei Betrachtung der vergleichbar konfigurierten *C*-glycosidischen und *O*-glycosidischen α-Anomere und auch der homologen *O*-Glucoside untereinander fällt auf, dass die Ausbeute an Cyclodimer mit zunehmender Ringgröße abnimmt. Die vorgestellten Versuche belegen die Eignung und breite Anwendbarkeit des verwendeten Konzepts *via* Metathese Cyclodimere mit 1,6-Substitutionsmuster aufzubauen. Im folgenden Kapitel 2.3. wird versucht Cyclodimere ausgehend von monomeren 1,2-, 1,3- und 1,4-substitutierten Glucosederivaten zu erhalten und das Konzept der Cyclodimerisierung *via* Metathese auf diese zu übertragen.

2.3. Versuche zur Cyclodimerisierung 1,2-, 1,3-, 1,4-substituierter Glucoside

2.3.1. Synthese der Monomere

Nach der Synthese der 1,6-substituierten Zucker und erfolgreicher Cyclodimerisierung *via* Metathese (Kapitel 2.2.) soll nun das 1,2-, 1,3-, 1,4-Substitutionsmuster getestet werden. Für die Synthese der Monomere wurde in allen Fällen *C*-Allyl-α-D-glucopyranosid (**43**) verwendet, das in C-1 ein Allylrest mitbringt. Für die jeweilige 2-*O*, 3-*O* oder 4-*O*-Position wurde ein Acrylester eingeführt. Bei der 1,4-substituierten Glucose wurden die verbleibenden OH-Gruppen als Benzylether geschützt, bei den 1,2- und 1,3-substituierten Glucosen wurde als Schutzgruppe für die 4-*O*- und 6-*O*-Position die Benzylidengruppe und für die 3-*O*- bzw. 2-*O*-Position die Benzylgruppe eingeführt.

Ausgehend von *C*-Allyl-α-D-glucopyranosid (**43**) wurde zunächst mit Benzaldehyddimethylacetal und Campher-10-sulfonsäure (CSA) in Chloroform die 4-*O*- und 6-*O*-Position mit der Benzylidengruppe geschützt und **84** als weißer Feststoff in guter Ausbeute erhalten (Schema 25). Benzylschützung der verbleibenden freien OH-Gruppen lieferte **85**, anschließende Reduktion der Benzylidengruppe zum 6-*O*-Benzylether mit $NaBH_3CN$ und diethyletherischer HCl in THF ergab **86** in guter Ausbeute von 74%.[61] Veresterung der 4-OH-Gruppe mit Acrylsäurechlorid und der Hünig-Base in Dichlormethan führte zum 1,4-substituierten Metathesevorläufer **87** (69%). Wie schon früher erwähnt (Kapitel 2.2.2.) führte auch hier der Ersatz von Triethylamin mit der Hünig-Base zu höheren Ausbeuten bei der Acrylierung.

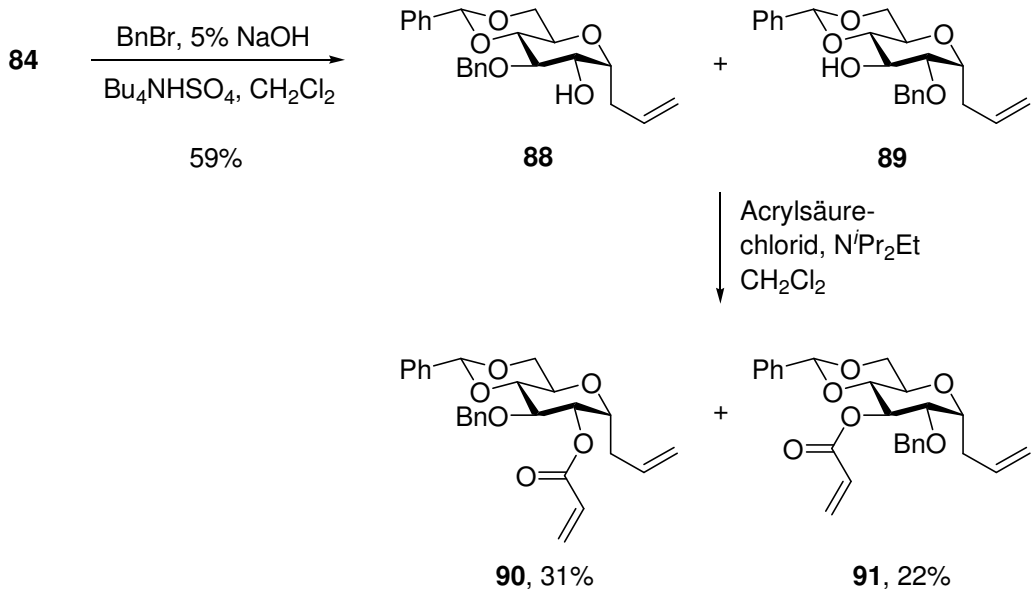


43 **84**, 68% **85**, 63%

86, 74% **87**, 69%

Schema 25. Synthese des 1,4-substituierten *C*-Glucosids **87**

Für die Synthese der 1,3-substituierten Glucose wurde versucht die 2-OH-Gruppe in **84** selektiv zu benzylieren. Nachdem ein erster Versuch der selektiven Benzylierung analog *Dasgupta et al.*[62] mit Bis(tributyl)zinnoxid (TBTO) und Benzylbromid in Toluol fehlschlug wurde probiert analog *Chambers et al.*[63] unter Phasentransferkatalyse-Bedingungen eine partielle, 2-*O*-selektive Benzylierung zu erreichen. Die Umsetzung von **84** mit Benzylbromid, 5% NaOH und Bu_4NHSO_4 in Dichlormethan führte entgegen der in der Literatur[64] bekannten Selektivität bei der Substitution von 4,6-*O*-Benzyliden-D-glucopyranosiden zugunsten der 2-Position zu einem 1:1 Regioisomerengemisch von **88** und **89** (Schema 26). Die Mischung der regioisomeren sekundären Alkohole ließ sich auf dieser Stufe säulenchromatographisch nicht trennen. Nach Veresterung der Mischung mit Acrylsäurechlorid und Hünig-Base in Dichlormethan konnten der 2-*O*-Acrylester **90** und der 3-*O*-Acrylester **91** durch Säulenchromatographie getrennt werden. Beide Acrylester wurden in die Metathese zur Cyclooligomerisierung eingesetzt.

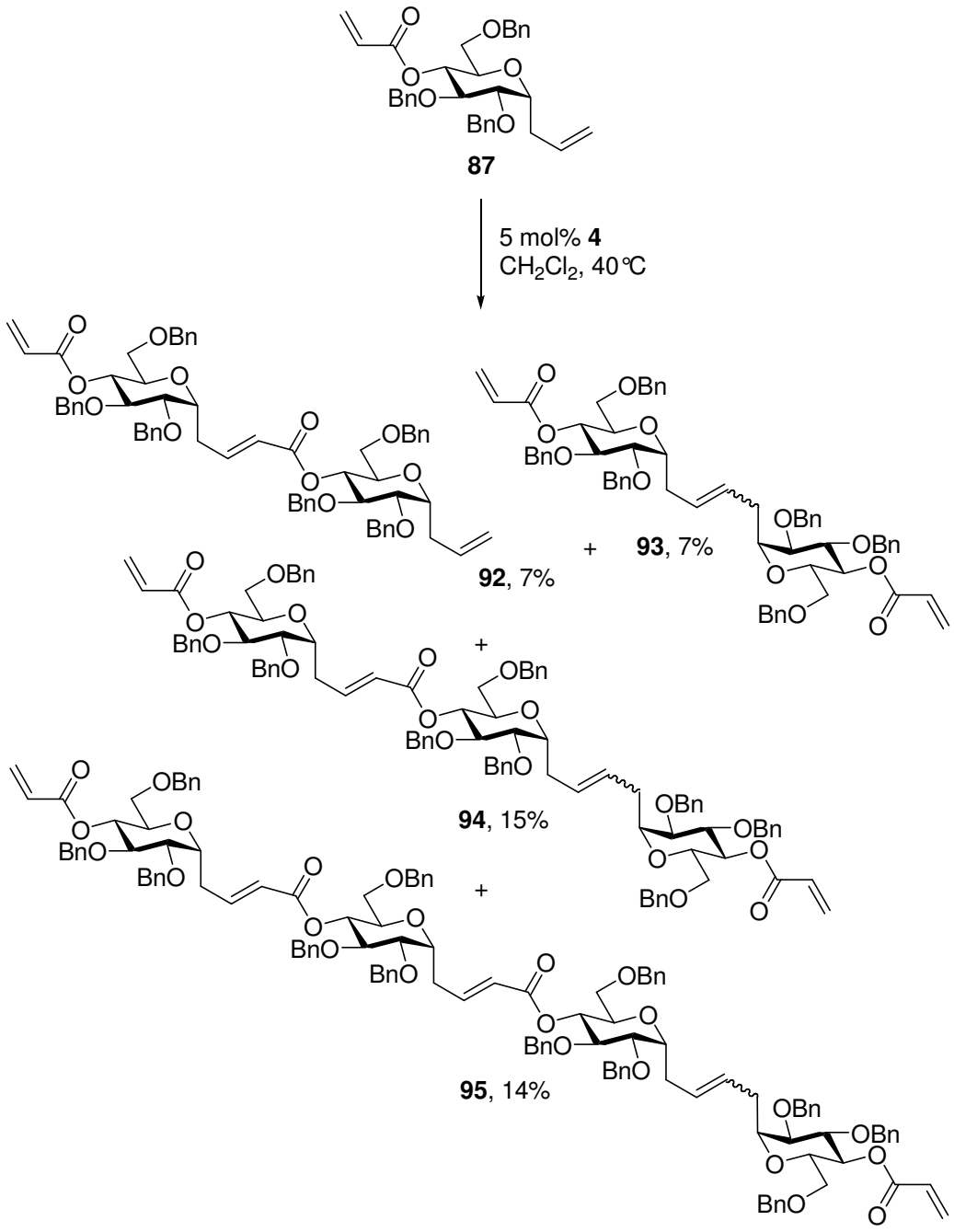


Schema 26. Synthese des 1,2- bzw. 1,3-substituierten *C*-Glucosids **90** bzw. **91**

2.3.2. Versuche zur Cyclodimerisierung *via* Metathese

Die 1,2-, 1,3- oder 1,4-substituierten Glucosederivate **87**, **90**, **91** bzw. **45** wurden jeweils mit 5 mol% Katalysator **4** unter N_2-Atmosphäre in CH_2Cl_2 bei 40°C in einer Metathese umgesetzt (Schemata 27, 28 und 29). Es ergaben sich komplexe Mischungen von (in der Regel) acyclischen Oligomeren, die säulenchromatographisch getrennt werden konnten. Die Zuordnung der Strukturen gelang massenspektrometrisch in Verbindung mit der NMR-

Spektroskopie. Bei den Reaktionen von **91** und **45** trat Polymerisation auf, und es konnten keine Produkte isoliert werden.



Schema 27. Metathese des 1,4-substituierten Glucosederivats **87**

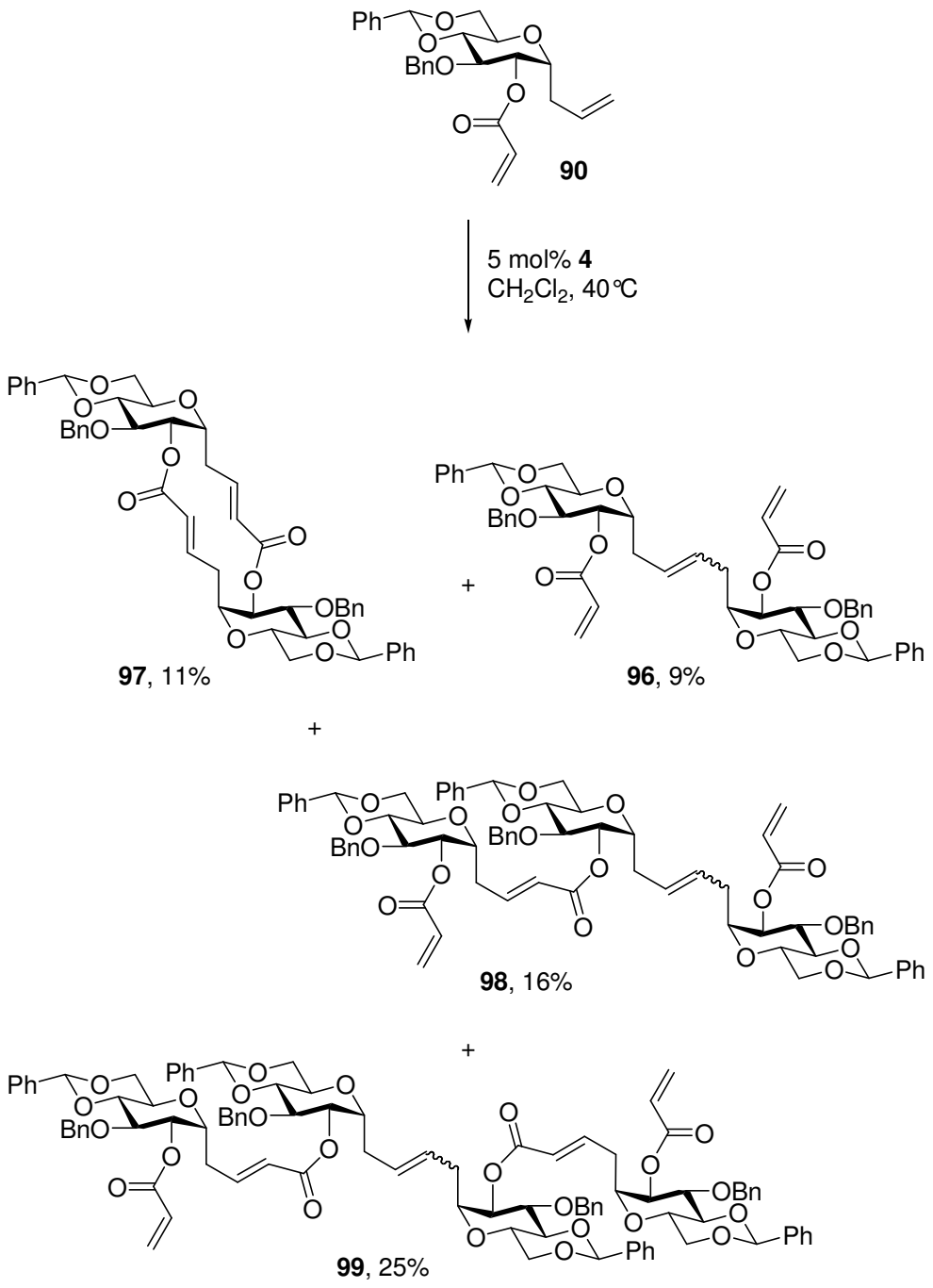
Bei der Umsetzung des 1,4-substituierten Glucosederivats **87** wurden die acyclischen Dimere **92** und **93** als 1:1 Mischung isoliert (jeweils 7%), das letztere als *E*/*Z*-Gemisch. Das acyclische Trimer **94** wurde mit einer Ausbeute von 15% und das acyclische Tetramer **95** mit 14% isoliert, wobei auch hier in beiden Fällen die Geometrie der gekreuzten elektronisch

neutralen Doppelbindung uneinheitlich ist. Außerdem wurde noch eine Fraktion mit höheren Oligomeren isoliert (9%). Es konnten keine cyclischen Oligomere nachgewiesen werden.

Das Auftreten des acyclischen Dimers **92**, bei Fehlen des korrespondierenden Cyclodimers ist ungewöhnlich, da die RCM zum Cyclodimer relativ schnell nach erfolgter CM stattfinden sollte (s.a. Diskussion bei **60**). Die 1,4-Substitution scheint also ein ungünstiges Muster für die Bildung von Cyclodimeren zu sein, vermutlich aufgrund der geringen Flexibilität beim Einbau der Pyranose-Einheiten mit diesem Substitutionsmuster in einen relativ kleinen Ring. Das Ausbleiben der Cyclodimerisierung führt zur Kettenverlängerung der gebildeten acyclischen Dimere **92** und **93**, und so zu den höheren acyclischen Oligomeren **94** und **95** mit je einer internen, elektronisch neutralen Doppelbindung. Das entspricht einer Kopf-Kopf-Verknüpfung. Diese unselektive Verknüpfung führt dazu, dass die zum Cyclus führende RCM über die elektronenarmen Doppelbindungen der Acrylester an den Enden der acyclischen Oligomere ablaufen muß. Das ist offensichtlich schwierig und findet nicht statt.

Bei der Umsetzung des 1,2-substituierten Glucosederivats **90** wurde das Cyclodimer **97** (11%) als reines *E*-Isomer zusammen mit dem acyclischen Trimer **98** (16%) als 1:1 Mischung erhalten. Weiterhin wurde das acyclische Dimer **96** mit einer Ausbeute von 9% als *E*/*Z*-Gemisch und das acyclische Tetramer **99** isoliert (25%). Die Geometrie der gekreuzten elektronisch neutralen Doppelbindung im Trimer und Tetramer ist uneinheitlich. Außerdem wurde noch eine Fraktion mit höheren Oligomeren isoliert (18%).

Es bildete sich im Vergleich zu den 1,6-substituierten Zuckern (siehe Kapitel 2.2.4.) eine nur geringe Menge an Cyclodimer **97**, vermutlich aufgrund erhöhter Ringspannung durch das Substitutionsmuster und die kleinere Ringgröße. Der monomere Ringschluß zum 7-gliedrigen Cyclus wurde unter den verwendeten Reaktionsbedingungen nicht beobachtet, aber Spuren von Cyclotrimer. Die erschwerte Cyclodimerisierung führt zum Anwachsen der acyclischen Kette durch intermolekulare CM und so zu dem acyclischen Trimer **98** und dem acyclischen Tetramer **99**. Dabei kommt es jeweils zur Bildung einer internen elektronisch neutralen Doppelbindung durch unselektive Kopf-Kopf-Verknüpfung, was zur Folge hat, dass ein Ringschluß über die Reaktion von zwei elektronenarmen Doppelbindungen der Acrylester an den Enden der Kette ablaufen muß. Wie schon bei der Umsetzung von **87** diskutiert bereitet das offensichtlich Schwierigkeiten und findet nicht statt.

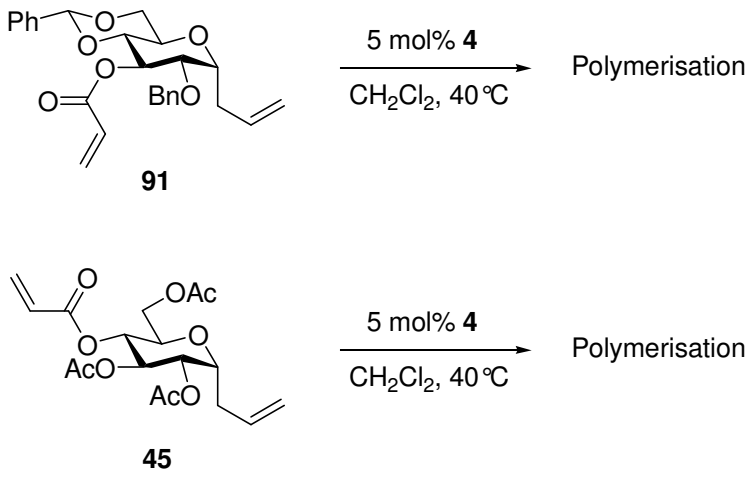


Schema 28. Metathese des 1,2-substituierten Glucosederivats **90**

Die Metathese des 1,3-substituierten Glucosederivats **91** mit dem Katalysator **4** führte zur Polymerisation (Schema 29), ebenso die Metathese des 1,4-substituierten Acetyl-geschützten Glucosederivats **45**.

Der Abstand der Reaktionszentren zu den funktionellen Gruppen scheint sich hier ungünstig auszuwirken. Andere Versuche legen nahe, dass bei **45** die Acetatgruppe in der 6-*O*-Position

dafür verantwortlich ist. Andere Schutzgruppen oder ein Linker zwischen Acrylrest und Kohlenhydrat könnten hier Abhilfe schaffen.



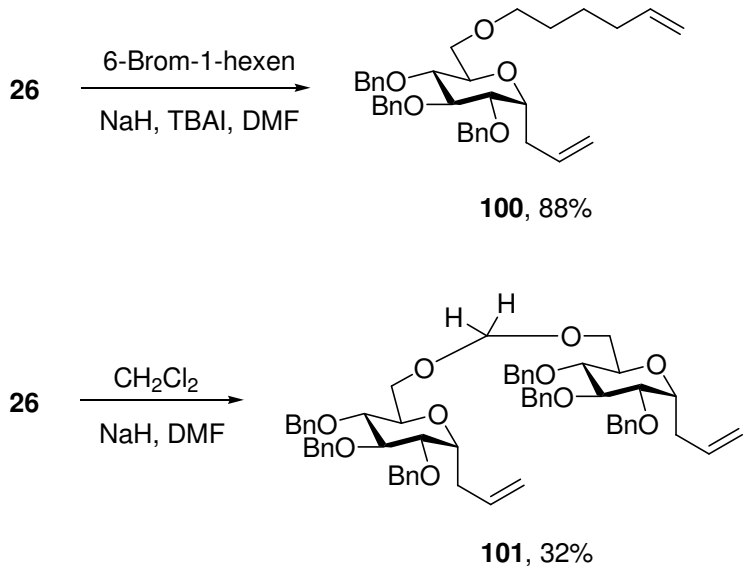
Schema 29. Metathese des 1,3- und 1,4-substituierten Glucosederivats **91** und **45**

2.4. Cyclische Glycopeptidmimetika

In diesem Abschnitt wird die cyclische Verknüpfung von zwei verschiedenen Bausteinen miteinander beschrieben. Das Konzept zur Cyclooligomerisierung von Kohlenhydraten soll dahingehend erweitert werden, dass zwei verschiedene Untereinheiten miteinander verknüpft werden können. Diese Untereinheiten können zum Beispiel verschiedene Zucker sein, oder ein Zucker und ein Peptid. Nach leichter Modifizierung des bisher verwendeten Synthesekonzepts muss ein Baustein mit elektronenarmen Doppelbindungen, der andere Baustein mit elektronisch neutralen Doppelbindungen ausgestattet werden. Damit soll eine möglichst selektive Reaktion zwischen den verschiedenen Bausteinen erreicht werden.

2.4.1. Synthese der Monomere

Als elektronisch neutrale Bausteine wurden neben den bereits geeigneten Benzyl-geschützten Glucosederivaten **28** und **29** noch weitere Zuckerbausteine synthetisiert (Schema 30). Der Versuch ausgehend von **24** unter identischen Bedingungen wie bei der Darstellung von **28** mit 4-Brombut-1-en als Alkylierungsmittel das um eine CH_2-Gruppe höhere Homologe herzustellen führte nicht zum gewünschten Produkt. Beim Zutropfen des Alkylierungsmittels zum durch Deprotonieren mit NaH hergestellten Alkoholat wurde Gasentwicklung beobachtet, was auf die Bildung von Butadien hinweist. Das Edukt konnte reisoliert werden. Vermutlich ist der das primäre Alkoholatanion zu hart und wirkt eher als Base und führt damit zur Eliminierung.[65]



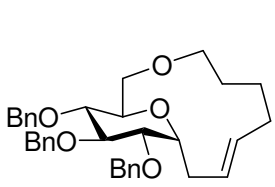
Schema 30. Synthese von Bausteinen mit elektronisch neutralen Olefinseitenketten

Die Alkylierung von **24** mit 6-Bromhex-1-en, NaH und TBAI in DMF lieferte dagegen problemlos **100** mit 88% in sehr guter Ausbeute. Die Darstellung des Disaccharids **101** gelang durch Verbrückung der 6-OH-Gruppen in **24** mit CH_2Cl_2 und NaH, wobei neben der Isolierung von 32% Produkt noch 48% Edukt reisoliert werden konnte.

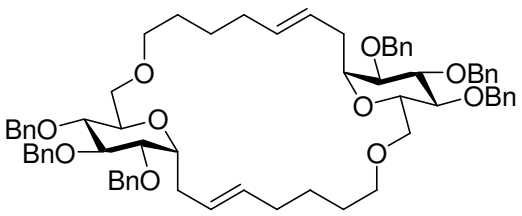
2.4.2. Cyclische Verknüpfung *via* Metathese

Nachfolgend werden die Vorversuche zur cyclischen Verknüpfung von einem Zucker mit einem Peptid vorgestellt. Um der Problematik der Kopf-Schwanz- oder Kopf-Kopf-Verknüpfung zwischen Zucker und Peptid zu entgehen und damit die Analyse der NMR-Spektren zu erleichtern wurden für die Peptide symmetrische Platzhalter, im Weiteren als Peptidmimetika bezeichnet, eingesetzt. Zunächst wurde durch Umsetzungen von **100** mit jeweils einem Äquivalent Bisacryloylpiperazin, Bisacryloylethylenglycol (BEG), Bisacryloylethylendiamin oder Divinylsulfon ein geeignetes Peptidmimetikum ermittelt (Schema 31) und danach dieses mit weiteren Zuckern umgesetzt (Schema 32). Alle Reaktionen wurden mit 5 mol% Katalysator **4** in CH_2Cl_2 bei 40°C und 48 h Reaktionszeit durchgeführt.

Bei den Umsetzungen mit **100** und den verschiedenen Peptidmimetika wurden stets das monomere Ringschlußprodukt **102** und das Cyclodimer **103** als Nebenprodukte erhalten (Abbildung 12). Bei **102** wurde für die olefinischen Protonen eine Kopplungskonstante von ^3J = 13.8 Hz gefunden und der *E*-Geometrie zugeordnet.[53]



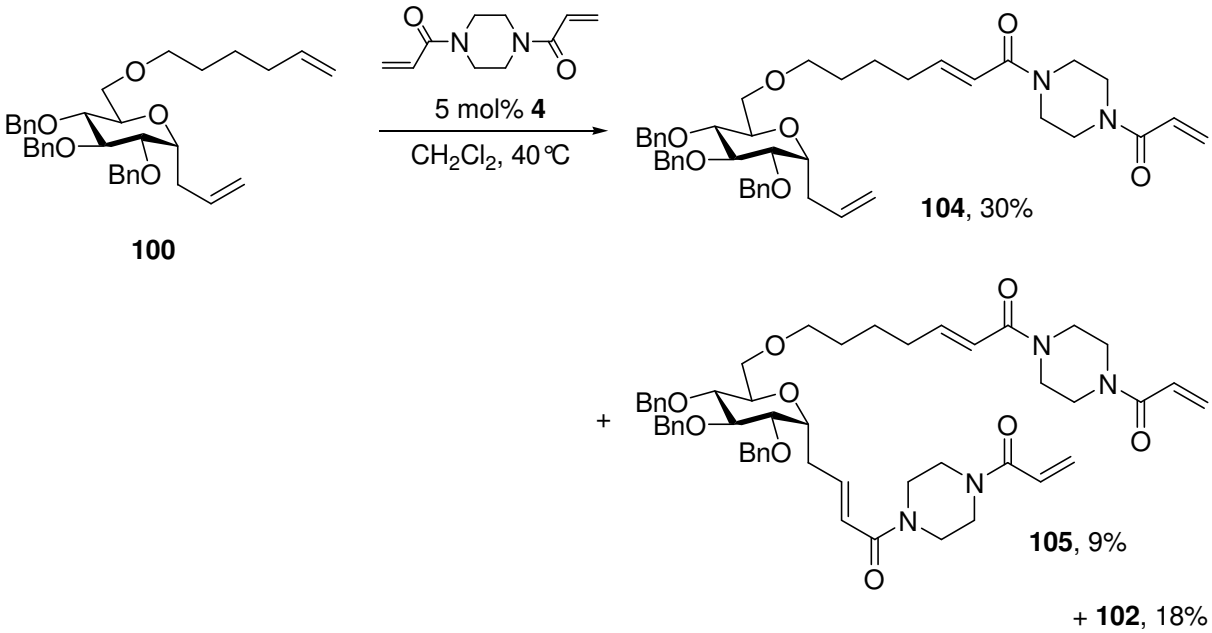
102

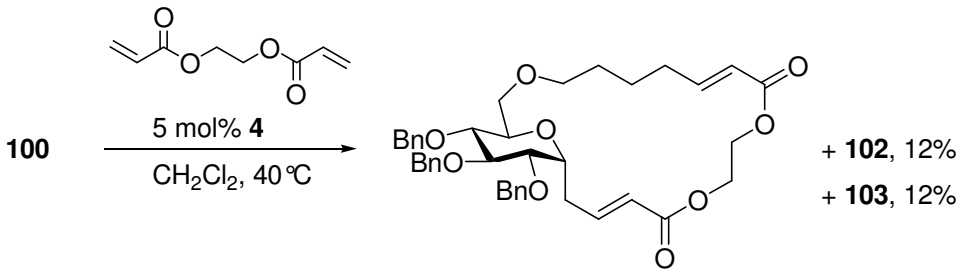


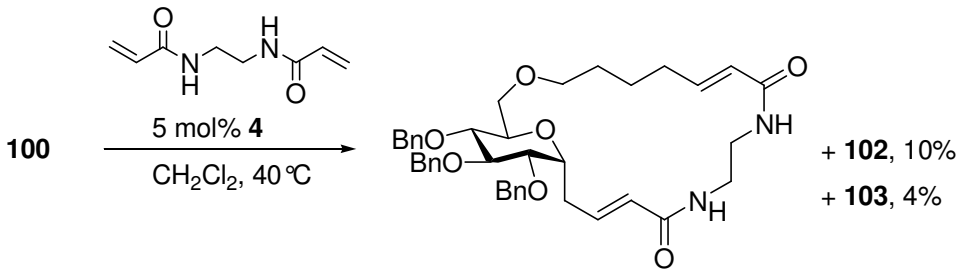
103

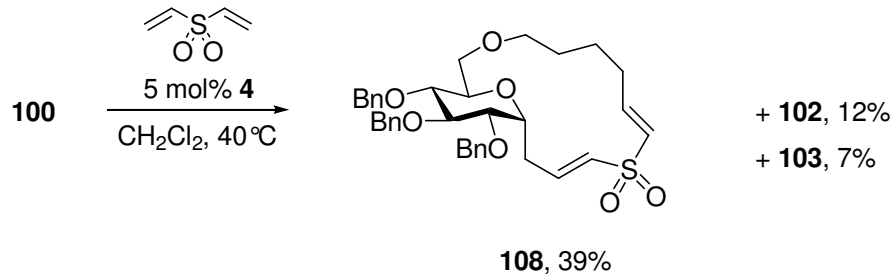
Abbildung 12. Nebenprodukte bei Umsetzungen mit **100**

Die Umsetzung von **100** mit Bisacryloylpiperazin führte überwiegend zum einfach gekreuzten Zucker **104** (30%) und zweifach gekreuzten Zucker **105** (9%). Als Nebenprodukt wurde relativ viel **102** (18%) isoliert. Es wurden in dieser Reaktion keinerlei cyclische Glycopeptidmimetika gefunden.









Schema 31. Umsetzungen von **100** mit verschiedenen Peptidmimetika

Bei der Umsetzung von **100** mit Bisacryloylethylenglycol (BEG) trat Polymerisation auf, dennoch konnte das cyclische Glycopeptidmimetikum **106** mit einer Ausbeute von 23% isoliert werden, und als Nebenprodukte wurden **102** (12%) und **103** (12%) erhalten. Ein weiterer Versuch mit 4 Äquivalenten BEG führte zu einer besseren Ausbeute von 44% an Cyclus **106**. In dieser Reaktion wurden keine Produkte aus der Selbstreaktion der Zuckerkomponente (Cyclen **102** oder **103**) gefunden, anscheinend hat der Überschuß an BEG diese Ringe geöffnet und in das Glycopeptidmimetikum **106** überführt.[66] Es waren aber auch hier Anzeichen von Polymerisation zu beobachten

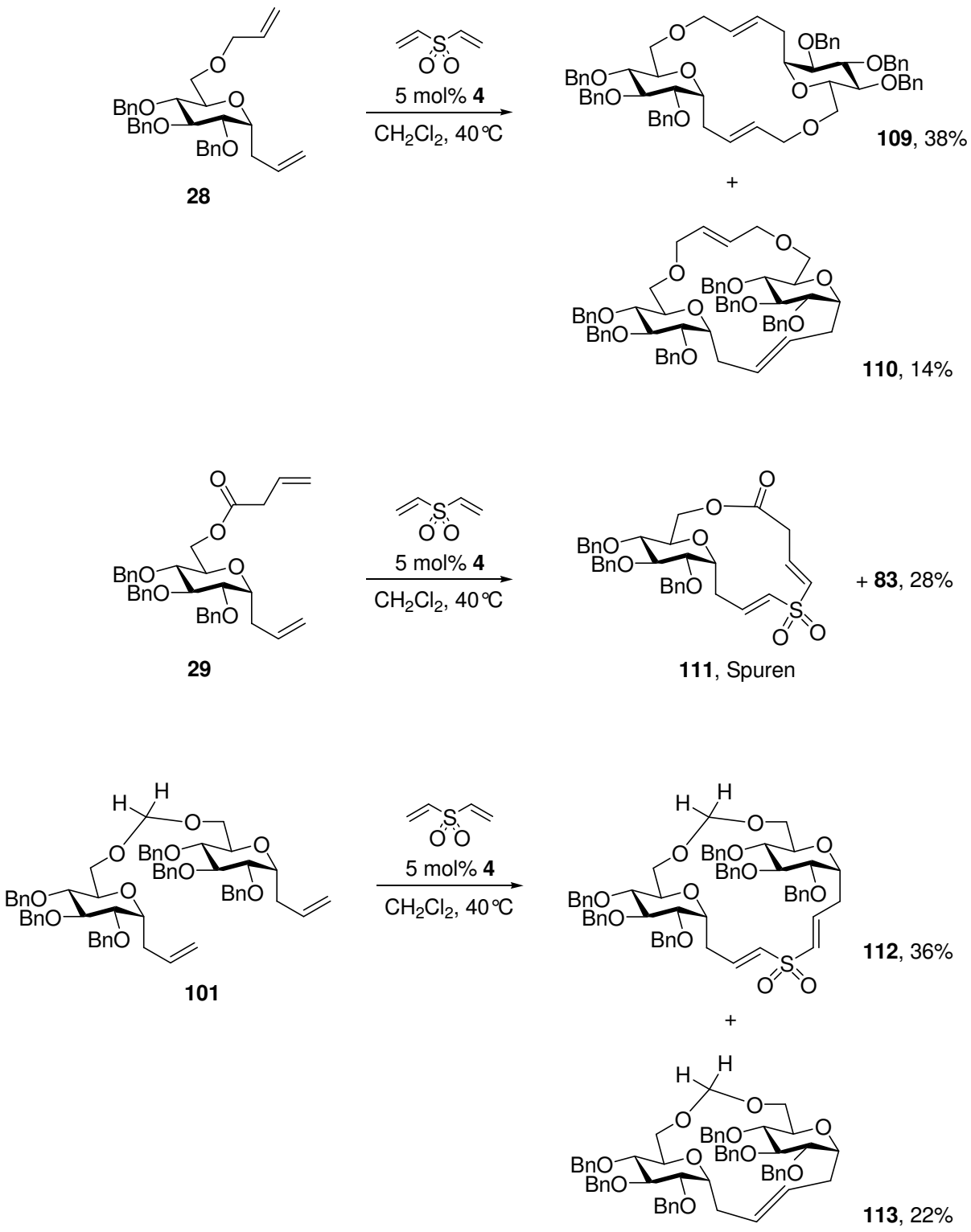
Die Reaktion von **100** mit Bisacryloylethylendiamin ergab das cyclische Glycopeptidmimetikum **107** mit einer Ausbeute von 32%. Nebenprodukte waren wieder **102** (10%) und **103** (4%). Es trat keine Polymerisation auf.

Die Umsetzung von **100** mit Divinylsulfon lieferte das cyclische Glycopeptidmimetikum **108** in einer guten Ausbeute von 39%. Es wurden wieder **102** (12%) und **103** (7%) als Nebenprodukte isoliert. Außerdem wurde 9% zweifach gekreuzter Zucker erhalten (nicht gezeigt). Da Divinylsulfon in den bisherigen Versuchen die beste Ausbeute an cyclischem Produkt ohne Anzeichnen von Polymerisation ergab, wurde dieses als Peptidmimetikum in den nächsten Metathesereaktionen eingesetzt.

Die CM zwischen dem Zuckerbaustein und dem Peptidmimetikum und anschließende RCM führt bei **106**, **107** und **108** zu zwei internen Doppelbindungen im Cyclus, die beide *E*-konfiguriert sind. Diese *E*,*E*-Konfiguration stellt für diese Cyclen kein Problem dar. Bei **104** bleibt aber die RCM aus, weder der *E*,*E*- noch der *E*,*Z*-Cyclus wurde beobachtet. Das liegt vermutlich am Piperazin-Ring, der mit seiner *N*,*N*-Substitution als Strukturelement zu steif ist und sich so nicht in einen Cyclus dieser Größe einbauen lässt. Erwähnenswert ist auch die regioselektive CM mit der 6-*O*-Hexenyl-Seitenkette bei **104**, was vermutlich auf sterische Gründe zurückzuführen ist.

Die Verwendung von **28** als Zuckerbaustein in der Reaktion mit Divinylsulfon führte nicht zum cyclischen Glycopeptidmimetikum. Stattdessen wurden die Zucker-Cylodimere **109** (38%) und **110** (14%) und eine kleine Menge zweifach gekreuzter Zucker (13%, nicht gezeigt) gebildet. **109** ist das Kopf-Schwanz- und **110** das Kopf-Kopf-Produkt. Die Bildung von zwei verschiedenen Zucker-Cylodimeren unterstreicht die Bedeutung des verwendeten

Selektivitätskonzepts in den Kapiteln 2.2. und 2.3. zur Sicherstellung einer selektiven Kopf-Schwanz-Reaktion mit einheitlichen Produkten. Erstaunlicherweise wurde hier keine Isomerisierung der *O*-allylischen Doppelbindung von **28** beobachtet (vgl. Kapitel 2.2.4.).



Schema 32. Umsetzungen von Divinylsulfon mit verschiedenen Zuckern

Bei der Reaktion von **29** mit Divinylsulfon ließen sich nur Spuren an cyclischem Glycopeptidmimetikum **111** nachweisen. Als Hauptprodukt wurde das Zucker-Cyclodimer **83** (28%) isoliert und eine geringe Menge des anderen Zucker-Cyclodimers (Kopf-Kopf-Produkt, nicht gezeigt), außerdem noch wenig an zweifach gekreuztem Zucker (nicht gezeigt). Hier scheint, wie auch bei der Umsetzung mit **28**, der aus Zucker und Divinylsufon zu bildende Cyclus eine zu geringe Größe zu haben, um nach erfolgter CM die RCM der 1,6-*trans*-substituierten Glucose mit der aus der CM stammenden, typischerweise *E*-konfigurierten Doppelbindung zuzulassen.

Die Metathese von **101** mit Divinylsulfon lieferte das cyclische Glycopeptidmimetikum **112** in einer Ausbeute von 36%. Als Nebenprodukte konnten der monomer ringgeschloßene Zucker **113** (22%) und eine kleine Menge des zweifach gekreuzten Zuckers (nicht gezeigt) isoliert werden.

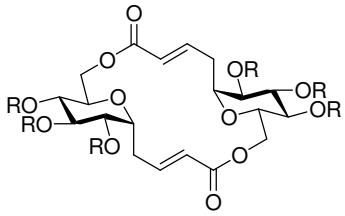
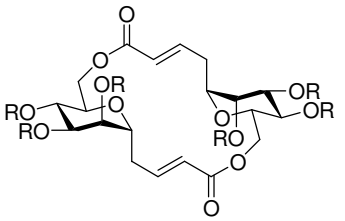
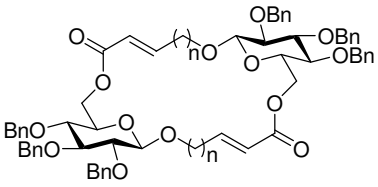
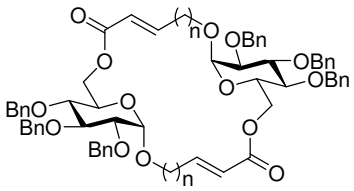
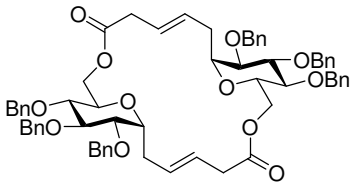
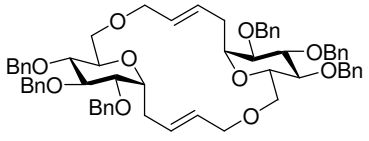
Die Bildung der cyclischen Produkte **106**, **107**, **108** und **112** aus den entsprechenden Zuckerbausteinen und Peptidmimetika gelang in Ausbeuten von 32-44%. Das Hauptproblem ist die Selbstreaktion der Zuckerbausteine: monomerer Ringschluß (falls möglich) und Cyclodimerisierung entziehen dem Produktbildungsprozeß das Edukt. Abweichung von der äquimolaren Reaktionsführung, d.h. Überschuß an Peptidmimetikum kann diese Ringe jedoch in das gewünschte cyclische Glycopeptidmimetikum überführen.[66] Weiterhin muß die Ringgröße des zu bildenden Cyclus mit dem vorhandenen Substitutionsmuster beachtet werden. Zu kleine Cyclen tolerieren keine 1,6-*trans*-Substitution am Pyranosering und zusätzlich eine *E*-konfigurierte Doppelbindung oder ein zu steifes Strukturelement wie den *N*,*N*-substitutierten Piperazinring. Es traten in einigen Fällen zweifach gekreuzte Zuckerbausteine auf, die zweifach gekreuzten Peptidmimetika[67] wurden nicht beobachtet. Zusammenfassend kann man sagen, dass sich das verwendete Konzept zur cyclischen Verknüpfung von zwei verschiedenen Bausteinen eignet.

2.5. Zusammenfassung

Bei dem Konzept für die Cyclodimerisierung von Kohlenhydraten *via* Metathese wurde die durch **4** vermittelte selektive CM zwischen elektronenarmen Alkenen und elektronisch neutralen Alkenen genutzt. Das Kopf- und das Schwanzende der Kohlenhydrate wurden mit Olefinseitenketten mit unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften ausgestattet. So wurde eine selektive Kopf-Schwanz-Verknüpfung sichergestellt.

Es wurden verschiedene 1,6-substituierte Zucker mit einer elektronenarmen Doppelbindung, einem Acrylester in 6-*O*-Position und einer Seitenkette mit elektronisch neutraler Doppelbindung in C-1 synthetisiert. Es wurden dabei sowohl Acetyl-geschützte *C*-Glucoside bzw. *C*-Mannoside als auch Benzyl-geschützte *C*-Glucoside bzw. *C*-Mannoside hergestellt. Weiterhin wurden Benzyl-geschützte *O*-Glucoside mit unterschiedlicher Kettenlänge der Alkenylseitenkette in C-1 als β- und α-Anomere hergestellt. In orientierenden Versuchen wurden zunächst die optimalen Reaktionsbedingungen für die Cyclooligomerisierung ermittelt. Hierbei hat sich **4** als Katalysator der Wahl als erwiesen. Die 1,6-substituierten Zucker ergaben bei den Cyclodimerisierungen in guten Ausbeuten von 41-65% die makrocyclischen C_2-symmetrischen Cyclodimere in einer Kopf-Schwanz-selektiven Reaktion als reine *E*-Isomere. Dabei ist auffällig, dass die Ausbeute an Cyclodimer mit zunehmender Ringgröße abnimmt. Die Benzyl- und die Acetyl-Schutzgruppe sind gleichermaßen für die Schützung sekundären Alkoholen bei der Cyclodimerisierung von 1,6-substituierten Zuckern *via* Metathese geeignet, ebenso kann die Stereochemie an C-2, d.h. in der Nähe des Reaktionszentrums, ohne nachteilige Effekte geändert werden (Mannose und Glucose-Reihe). Die β- und α-Anomere der *O*-Glucoside führen bei der Cyclodimerisierung zu vergleichbaren Ausbeuten, es sind beide Anomere der Cyclodimere zugänglich. In wenigen Fällen konnten kleine Mengen des Cyclotrimers isoliert werden. Bei Zuckerderivaten mit *O*-allylischer Doppelbindung wurde Isomerisierung zum Enolether und keine Cyclodimerbildung beobachtet. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Im nächsten Schritt wurden 1,2-, 1,3- und 1,4-substituierte *C*-Glucoside hergestellt und in einer Metathese zur Cyclodimerisierung umgesetzt. Hierbei wurden acyclische Oligomere als Produkte erhalten, und es konnte nur in einem Fall eine kleine Menge Cyclodimer (11%) isoliert werden. Es trat bei Zuckern mit ungünstigem Abstand von Reaktionszentrum und funktionellen Gruppen Polymerisation auf.

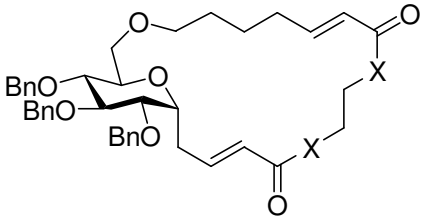
Eintrag	Monomer	Cyclodimer		Ausbeute[a] (%)
1	**26**		**58** R=Bn	63
2[b]	**40**		**65** R=Ac	41
3	**27**		**69** R=Bn	56
4	**41**		**70** R=Ac	65
5	**55b**		**71b** n=1	- [c]
6	**56b**		**72b** n=2	55
7	**57b**		**73b** n=3	46
8	**55a**		**71a** n=1	- [c]
9	**56a**		**72a** n=2	54
10	**57a**		**73a** n=3	44
11	**29**		**83**	45[d]
12[e]	**28**		**109**	38

[a] isolierte Ausbeuten; [b] nach 24 h Reaktion; [c] Isomerisierung zum Enolether der *O*-allylischen Doppelbindung des Edukts, Hauptprodukt: acyclisches Dimer; [d] HPLC-Ausbeute; [e] in Cyclisierungsreaktion mit Divinylsulfon, daneben 14% Kopf-Kopf-Cyclodimer **110**

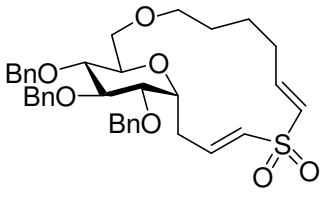
Tabelle 2. Zusammenfassung der Cyclodimerisierungen der 1,6-substituierten Zucker

Das Konzept für die Cyclodimerisierung von Zuckern wurde so modifiziert, dass damit zwei verschiedene Untereinheiten miteinander in einer Metathese cyclisch verknüpft werden können. Als Untereinheiten wurden Zucker und symmetrische Platzhalter für Peptide, hier als Peptidmimetika bezeichnet, verwendet. Die Zuckerbausteine enthielten zwei Seitenketten mit terminalen, elektronisch neutralen Doppelbindungen, die Peptidmimetika waren mit zwei terminalen, elektronenarmen Doppelbindungen ausgestattet. Es wurden zusätzlich zu den bereits für dieses Konzept geeigneten Zuckerderivaten weitere Zuckerbausteine synthetisiert.

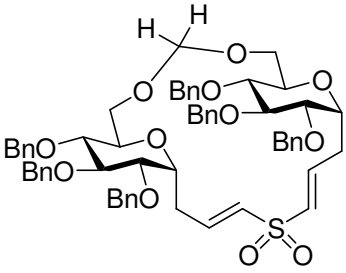
Die cyclischen Glycopeptidmimetika konnten in recht guten Ausbeuten von 32-44% erhalten werden (Abbildung 13). Als Konkurrenz trat dabei die Selbstreaktion der Zuckerbausteine auf. Diese kann aber durch einen Überschuß an Peptidmimetikum weitestgehend unterdrückt werden (und damit die Ausbeute an cyclischem Glycopeptidmimetikum gesteigert werden). Weiterhin ist Ringgröße des zu bildenden Cyclus mit dem vorhandenen Substitutionsmuster zu beachten. Zu kleine Ringe tolerieren keine 1,6-*trans*-Substitution am Pyranosering und zusätzlich eine *E*-konfigurierte Doppelbindung oder ein zu steifes Strukturelement wie den *N*,*N*-substitutierten Piperazinring. Mit geeignet substituierten Peptiden bzw. Zuckern ließen sich so cyclische Glycopeptide bzw. gemischte cyclische Disaccharide herstellen.



106 (X=NH), 32%
107 (X=O), 44%



108, 39%



112, 36%

Abbildung 13. Cyclische Glycopeptidmimetika

3. Synthese von (+)-7a-*epi*-7-Deoxycasuarin *via* Kreuzmetathese

3.1. Einleitung

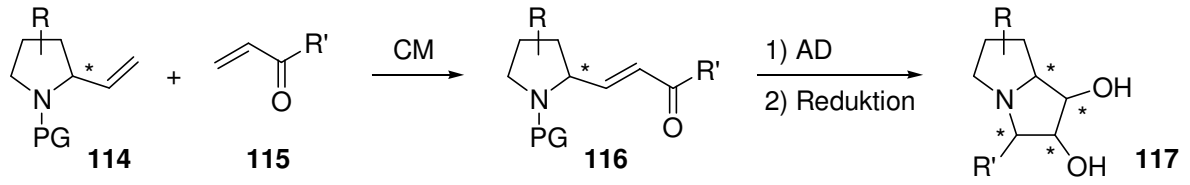
Die Kreuzmetathese (CM) konnte sich mit der Entwicklung neuer Katalysatoren als intermolekulare Standard-C-C-Verknüpfungsmethode etablieren.[9,16] Die hohe Effizienz der CM von akzeptorsubstituierten Olefinen[15b,17] mit elektronisch neutralen Alkenen bei hoher *E*/*Z*-Selektivität erlaubt die Verlängerung der Kohlenstoffkette um beliebig viele C-Atome und macht diese für den Aufbau von Doppelbindungen zu einer wertvollen Alternative zur klassischen Carbonylchemie (z.B. *Horner-Wadsworth-Emmons*-Reaktion). Die eingesetzten robusten Katalysatoren tolerieren viele funktionelle Gruppen, und die Reaktionsbedingungen sind mild und pH-neutral. Verschiedene Tandemprozesse unter Verwendung der CM wurden realisiert, z.B. RCM-CM,[68] CM-Allylborierung[69] und CM-Hydrierung[70].

In unserer Gruppe wurde die sequentielle CM-cyclisierende reduktive Aminierung entwickelt,[71] bei der nach CM von α,β-ungesättigten Ketonen mit *N*-geschützten Allyl- oder Homoallylaminen das resultierende Aminoenon mittels katalytischer Hydrierung (H_2-Atmosphäre, Pd/C) in einer Sequenz aus Hydrierung der Doppelbindung, Abspaltung der *N*-Schutzgruppe und intramolekularer reduktiver Aminierung in die entsprechenden gesättigten *N*-Heterocyclen überführt wird. Die für den Metatheseschritt essentielle Schützung des Stickstoffs wird (i. d. Regel) mit der Benzyloxcarbonyl-Gruppe (Z) aufgrund ihrer Abspaltbarkeit unter hydrogenolytischen Bedingungen und bekannter Verträglichkeit mit den Metathesekatalysatoren ausgeführt. Durch einfache reduktive Cyclisierung sind Pyrrolidine und Piperidine zugänglich, bei Vorhandensein einer weiteren Carbonylgruppe in geeignetem Abstand können durch eine zweite reduktive Cyclisierung bicyclische Ringsysteme (z.B. Pyrrolizidine, Indolizidine und Quinolizidine) erhalten werden.

Die in der CM aufgebaute Doppelbindung kann vor der Hydrierung funktionalisiert werden. Dabei ist für die Bildung von einem definierten Produkt durch einen asymmetrischen Prozess, wie der asymmetrischen Dihydroxylierung nach *Sharpless*[72], eine einheitliche Konfiguration der Doppelbindung unabdingbar. Hier kommen die Vorteile der CM von akzeptorsubstituierten Olefinen zum Tragen, sie liefern die Enone mit hoher *E*-Selektivität.

3.1.1. Synthesekonzept

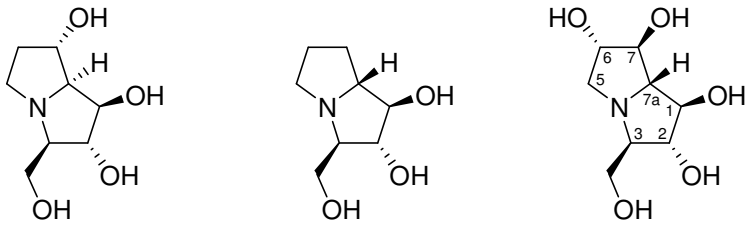
Wir waren daran interessiert ausgehend von Vinylpyrrolidinen **114** und dem α,β-ungesättigten Keton **115** mittels einer Sequenz von CM, asymmetrischer Dihydroxylierung (AD) der gebildeten *E*-konfigurierten Doppelbindung in **116** und cyclisierender reduktiver Aminierung eine effektive und flexible Syntheseroute für den Aufbau von polyhydroxylierten Pyrrolizidinen **117** zu entwickeln (Schema 33). Die Stereokontrolle kann falls keine Substratkontrolle vorliegt durch geeignete Liganden bei der Dihydroxylierung (AD nach *Sharpless*[72]) ausgeübt werden. Die Bildung des neuen Stereozentrums in C-3 bei der reduktiven Cyclisierung sollte von der zuvor in C-1 und C-2 eingestellten Stereochemie abhängen. Das Vinylpyrrolidin **114** soll in wenigen Schritten aus dem kommerziell erhältlichen, enantiomerenreinen Prolin (oder substituierten Prolinderivat) hergestellt werden.



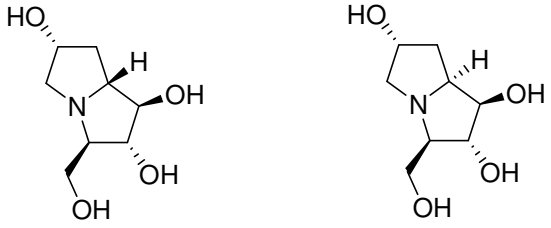
Schema 33. Synthesekonzept zum Aufbau von polyhydroxylierten Pyrrolizidinen

3.2. Synthese von (+)-7a-*epi*-7-Deoxycasuarin

Das vorgestellte Konzept wird im Folgenden in der Synthese von 7a-*epi*-7-Deoxycasuarin (**122**) angewendet. Polyhydroxylierte Pyrrolizidine stellen eine wichtige Klasse von Molekülen mit biologischer Aktivität dar, darunter besetzen die aus Hülsenfrüchtlern und Blütenpflanzen isolierten 3-Hydroxymethylpyrrolizidine neben den Necin-Basen (mit Hydroxymethylsubstituent in C-1) eine relativ neue Strukturunterklasse (Abbildung 14). Alexin (**118**) wurde 1988 aus *Alexa leiopetala* durch *Nash et al.* isoliert[73] und weist antivirale und anti-HIV Aktivität auf.[74] Mit Casuarin (**120**) wurde ein weiterer Vertreter dieser Familie 1994 aus der Schachtelhalmblättrigen Kasuarine (auch als Kängurubaum bezeichnet, *Casuarina equisetifolia* L.) von *Nash et al.* isoliert.[75] In jüngerer Zeit wurde eine Reihe von Hyacinthacinen aus Hasenglöckchen (auch als Waldhyazinthe bezeichnet, *Hyacinthoides non-scripta*)[76] und armenischer Traubenhyazinthe (*Muscari armeniacum*)[77] von *Asano et al.* isoliert. Ihre Fähigkeit als Zuckermimetika zu wirken macht viele dieser Alkaloide zu Glycosidase-Inhibitoren und damit zu potentiellen Wirkstoffen gegen virale Infektionen, Krebs und Diabetes.[78] So ist Hyacinthacin A_2 (**119**) ein selektiver Inhibitor der Amyloglucosidase (*Aspergillus niger*) mit einer IC_{50} = 8.6 µM,[77] und 7-Deoxycasuarin (**121**) ist ein potenter, spezifischer und kompetitiver Inhibitor der Amyloglucosidase (*Rhizopus* Schimmelpilze) mit einer IC_{50} = 4.2 µM.[79]



Alexin **118** Hyacinthacin A_2 **119** Casuarin **120**



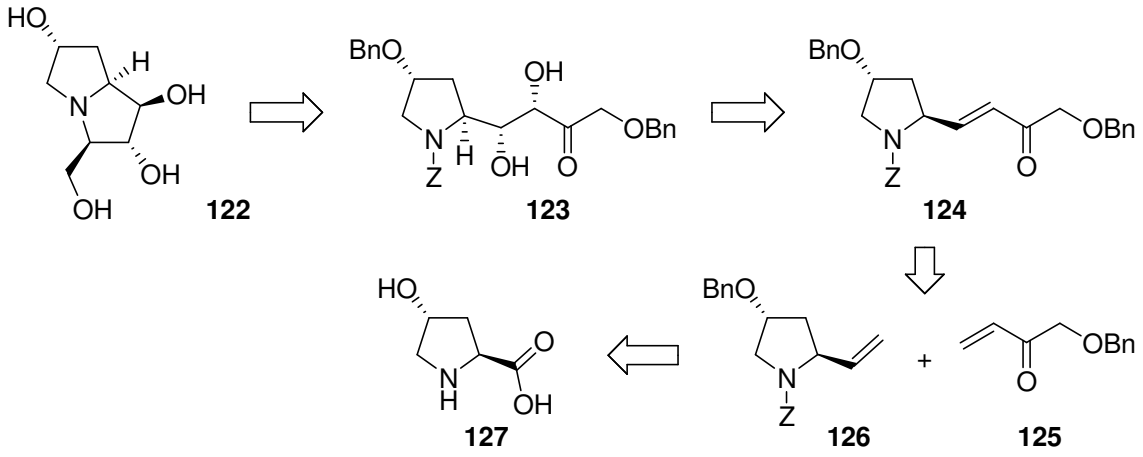
7-Deoxycasuarin **121** 7a-*epi*-7-Deoxycasuarin **122**

Abbildung 14. Polyhydroxylierte Pyrrolizidin-Alkaloide

Es ist wohlbekannt, dass die biologische Aktivität der polyhydroxylierten Alkaloide von der Position und Stereochemie der Hydroxygruppen am Pyrrolizidinkerngerüst abhängt.[80] Für biologische Untersuchungen dieser Verbindungen und Analoga ist ein einfacher und schneller synthetischer Zugang nützlich. Eine Reihe von Synthesen von 3-Hydroxymethylpyrrolizidin-Alkaloiden wurde bisher veröffentlicht.[81] Darunter die bislang einzige Synthese von **122**, die von L-Xylose als chiralem Startmaterial ausgeht.[82] Wir wollen mit der Synthese von (+)-7a-*epi*-7-Deoxycasuarin (**122**) die Effektivität unserer Syntheseroute für polyhydroxylierte 3-Hydroxymethylpyrrolizidine demonstrieren.

3.2.1. Retrosynthetische Analyse

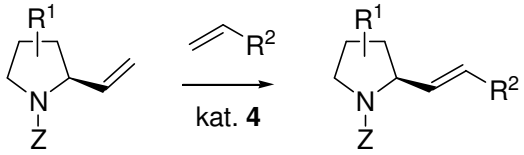
Wie im Konzept geplant (Schema 33) wird das Zielmolekül **122** auf das Ketodiol **123** zurückgeführt (Schema 34), welches wiederum aus dem Enon **124** über eine asymmetrische Dihydroxylierung zugänglich sein sollte. Das *E*-konfigurierte Enon **124** sollte über eine stereoselektive CM aus den Olefinen **125** und **126** aufzubauen sein. Das Vinylpyrrolidin **126** sollte aus kommerziell erhältlichem L-4-Hydroxyprolin (**127**) in wenigen Schritten synthetisiert werden. Dabei sollte nach Veresterung der Carbonsäure von **127** und Schützung des Sticktoffs und des Sauerstoffs der Ester in den Aldehyd überführt und durch *Wittig*-Olefinierung das Vinylpyrrolidin **126** hergestellt werden. Als Schutzgruppe für den Stickstoff sollte die Z-Schutzgruppe und für den Sauerstoff die Benzyl-Schutzgruppe verwendet werden, so sollte am Ende der Synthese zusammen mit der cyclisierenden reduktiven Aminierung durch katalytische Hydrierung in einem Schritt entschützt werden können. Vorab galt es die Durchführbarkeit von CM mit Vinylpyrrolidinen vom Typ **114** nachzuweisen.

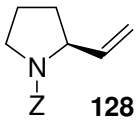
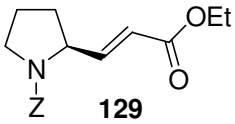
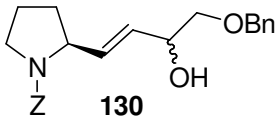
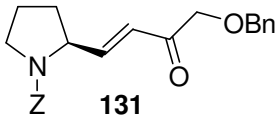
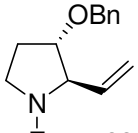
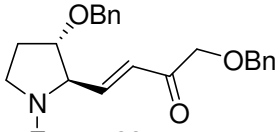


Schema 34. Retrosynthese von 7a-*epi*-7-Deoxycasuarin (**122**)

3.2.2. Kreuzmetathese von Vinylpyrrolidinen

Zunächst sollte die Durchführbarkeit der Kreuzmetathese mit Vinylpyrrolidinen vom Typ **114** untersucht werden. Es wurde zuvor über Kreuzmetathesen von Vinylpyrrolidinderivaten berichtet,[83] wobei aber ein Überschuss an Vinylpyrrolidin verwendet werden musste, um gute Ausbeuten an CM-Produkt zu erhalten.[83b] Das Verhalten von **128**[84] wurde in verschiedenen CM untersucht (Tabelle 3). Mit dem Katalysator **4** konnte **128** mit Ethylacrylat effizient gekuppelt und **129** in hoher Ausbeute isoliert werden (Tabelle 3, Eintrag 1). Die CM mit einem racemischen Allylalkohol war ebenfalls erfolgreich und **130** wurde mit guter Ausbeute erhalten (Eintrag 2).



Eintrag	Vinylpyrrolidin	CM-Produkt	Ausbeute (%)
1	 **128**	 **129**	82
2	**128**	 **130**	60[a]
3	**128**	 **131**	80
4	 **132**	 **133**	57[b] 64[c]

Standardreaktionsbedingungen: 0.1 M CH_2Cl_2, 2 eq. Kreuzpartner, 5 mol% **4**, 40°C, 60 h; [a]1:1 Mischung Diastereomere; [b]4 eq. Kreuzpartner; [c]0.2 M, 4 eq. Kreuzpartner

Tabelle 3. CM von Vinylpyrrolidinen

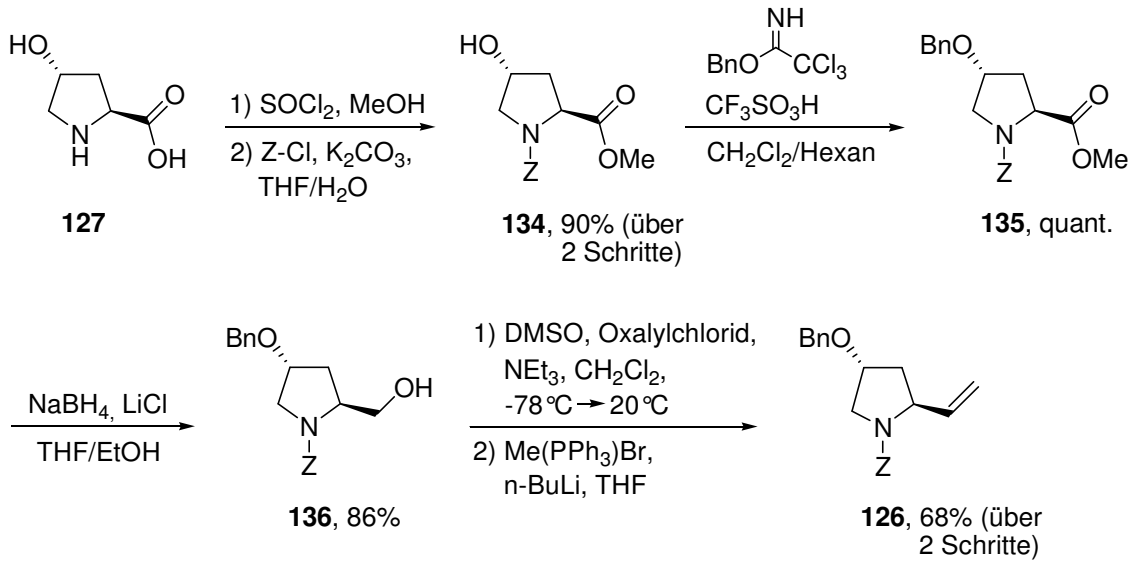
Die Verwendung von Enon **125**, gemäß der Retrosynthese in Kapitel 3.2.1., in der CM mit **128** lieferte **131** erfreulicherweise in hoher Ausbeute von 80% (Eintrag 3). Die CM von **125** mit Vinylpyrrolidin **132** führte zum gewünschten CM-Produkt **133** in einer Ausbeute von

64% (Eintrag 4). Dabei ist die Verwendung von höheren Konzentrationen und ein Überschuss an Enon bei der CM vorteilhaft. Die niedrigere Ausbeute verglichen mit **131** ist vermutlich auf erhöhte sterische Hinderung in der Umgebung der reagierenden Olefine zurückzuführen.

Diese Beispiele demonstrieren, dass sich Vinylpyrrolidine in durch **4** katalysierten CM u.a. mit elektronenarmen Alkenen effizient kuppeln lassen. Es sei darauf hingewiesen, dass **133** ein Schlüsselintermediat für die Synthese von Alexin (**118**) ist. Mit diesen Ergebnissen in der Hand wurde nun die Synthese des Zielmoleküls (+)-7a-*epi*-7-Deoxycasuarin (**122**) begonnen.

3.2.3. Synthese der CM-Substrate

Das kommerziell erhältliche, natürliche L-4-Hydroxyprolin (**127**; (2*S*,4*R*)-(-)-4-Hydroxypyrrolidin-2-carbonsäure) wurde zuerst durch Reaktion mit Thionylchlorid in Methanol in den Methylester überführt, und die Schützung des Pyrrolidin-Stickstoffs mit der Benzyloxycarbonylgruppe (Z) lieferte **134** in exzellenter Ausbeute über zwei Schritte (Schema 35). Bei der Z-Schützung war die Verwendung von K_2CO_3 und THF/Wasser entscheidend für hohe Ausbeuten, Triethylamin und Dichlormethan dagegen führte zu geringeren Ausbeuten (ca. 60%). *O*-Benzylierung wurde mit Benzyl-2,2,2-trichloracetimidat und katalytisch Trifluormethansulfonsäure erreicht und **135** quantitativ erhalten.



127

134, 90% (über 2 Schritte)

135, quant.

136, 86%

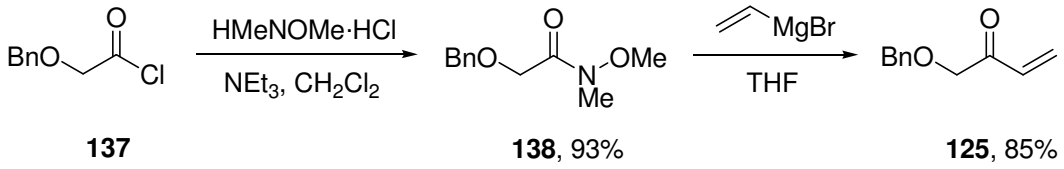
126, 68% (über 2 Schritte)

Schema 35. Synthese des Vinylpyrrolidins **126**

Die Reduktion des Esters **135** mit LiCl/$NaBH_4$ in THF/EtOH ergab **136** in sehr guter Ausbeute. Der Alkohol **136** wurde mittels *Swern*-Oxidation in den entsprechenden Aldehyd

überführt, und die sich unmittelbar anschließende *Wittig*-Olefinierung lieferte das Vinylpyrrolidin **126** ohne Epimerisierung in guter Ausbeute von 68% (über zwei Schritte).

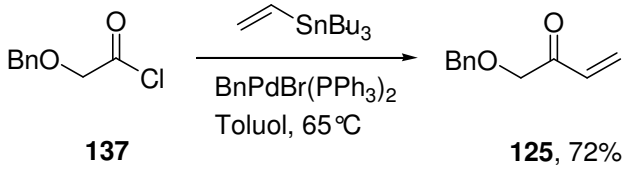
Bei der Synthese des Vinylketons **125** wurde ausgehend vom käuflichen Säurechlorid **137** mit *N*,*O*-Dimethylhydroxylamin-Hydrochlorid und Triethylamin in Dichlormethan das Weinrebamid **138** hergestellt (Schema 36). Anschließende Umsetzung von **138** mit Vinylmagnesiumbromid in THF führte zu **125** in sehr guter Ausbeute. Dabei war es zunächst nicht möglich die Doppeladdition an die Carbonylgruppe zu verhindern, da bei der sauren Aufarbeitung der während der Reaktion gebildete Mg-Chelatkomplex schneller zerfiel als der Überschuss an Vinyl-Grignard zerstört wurde. Der durch Doppeladdition gebildete tertiäre Alkohol ließ sich nicht durch Säulenchromatographie vom gewünschten Vinylketon **125** abtrennen. Deshalb wurde der Überschuss an Vinyl-Grignard direkt nach der Reaktion mit Aceton gequencht, und es konnte dann ohne Probleme die saure Aufarbeitung durchgeführt werden.



137 **138**, 93% **125**, 85%

Schema 36. Synthese des Vinylketons **125** über das Weinrebamid

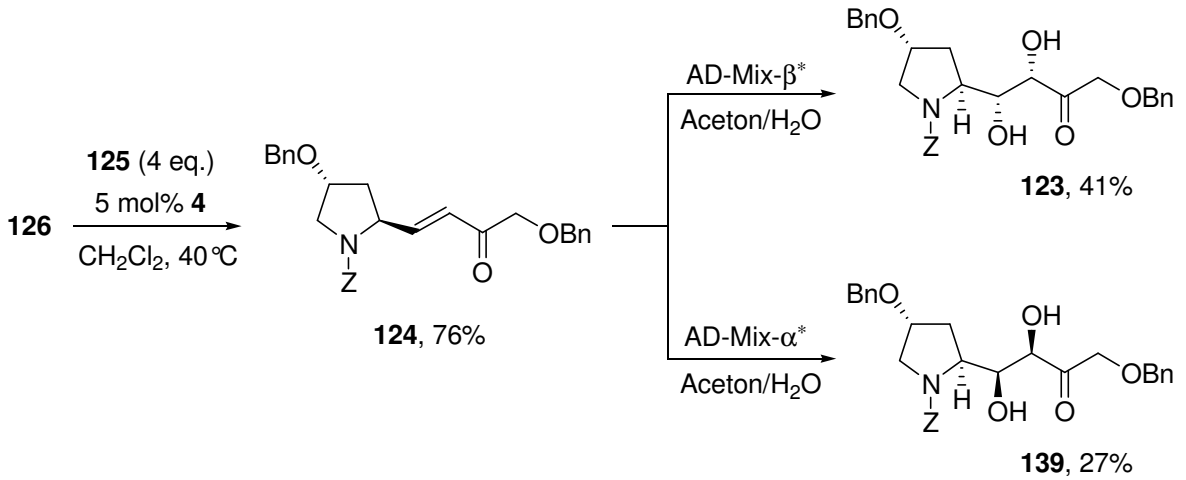
In einer alternativen Synthese für das Vinylketon **125** wurde in einer *Stille*-Kupplung[85] das käufliche Säurechlorid **137** direkt mit Tributylvinylstannan umgesetzt (Schema 37). Diese einstufige Darstellung führte in guter Ausbeute zu **125**. Das so hergestellte Vinylketon **125** ergab jedoch in der nachfolgenden CM geringere Ausbeuten an CM-Produkt gegenüber dem Vinylketon aus der Synthese über das Weinrebamid. Das wurde auf das Vorhandensein von Sn-Spuren zurückgeführt, die trotz wässriger Aufarbeitung mit gesättigter wässriger KF-Lösung (Bildung löslicher Zinn-Fluorid-Komplexe) und zweimaliger Säulenchromatographie im Vinylketon verblieben. Für die CM in Kapitel 3.2.4. mit dem Vinylpyrrolidin **126** wurde das Vinylketon **125** aus der Synthese über das Weinrebamid verwendet.



Schema 37. Synthese des Vinylketons **125** über die *Stille*-Kupplung

3.2.4. Kreuzmetathese und asymmetrische Dihydroxylierung

Unter den zuvor in Kapitel 3.2.2. optimierten Bedingungen wurde das Vinylpyrrolidin **126** mit dem Vinylketon **125** in einer CM umgesetzt und das Schlüsselintermediat **124** in hoher Ausbeute von 76% erhalten (Schema 38). Die Reaktion verlief hochdiastereoselektiv, das Z-Isomer wurde nicht beobachtet. Mit dieser verlässlichen Synthese für **124** konnte nun die Dihydroxylierung angegangen werden. Zuerst wurde versucht das *cis*-Diol unter Verwendung einer kürzlich in unserer Gruppe entwickelten Methode einzuführen.[86,87] Nach beendeter CM wurde das Lösungsmittel entfernt und $YbCl_3$ (10 mol%) gefolgt von EtOAc/CH_3CN/H_2O 3:3:1 und nach Kühlung auf 0°C $NaIO_4$ (1.2 eq.) zugegeben. Obwohl das Ausgangsmaterial komplett verbraucht wurde, fand eine asymmetrische Induktion vom benachbarten Stereozentrum nicht statt (aus ^{1}H NMR der Reaktionsmischung bestimmt). Auch die Umsetzung von gereinigtem **124** mit OsO_4 in Aceton/H_2O führte nur zu einer 1:1 Mischung von **123**:**139**.



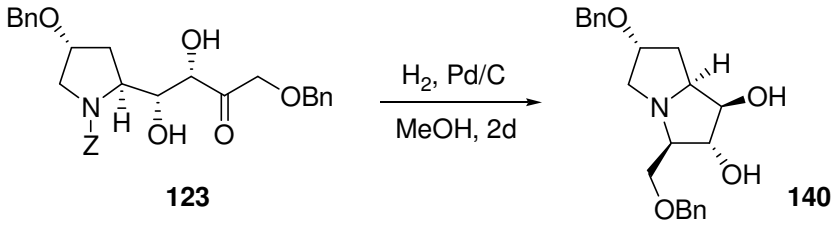
Schema 38. CM und asymmetrische Dihydroxylierung nach *Sharpless* (*modifizierter AD-Mix)

Da keine Substratkontrolle vorlag wurde die asymmetrische Dihydroxylierung nach *Sharpless* verwendet.[72] Nach der Mnemonik von *Sharpless* sollte das Dihydrochinidinderivat $(DHQD)_2$-PHAL als Ligand (AD-Mix-β) die für das Zielmolekül korrekte Stereochemie des Diols liefern.[72,88] Die Umsetzung von **124** mit einem für α,β-ungesättigte Ketone modifizierten[89] AD-Mix-ß in Aceton/H_2O lieferte **123** in moderater Ausbeute (Schema 38), wobei ein Überschuss an AD-Mix nötig war (2.8 g/mmol Enon). Die Stereochemie des Diols wurde nach der Cyclisierung über NOE-Experimente nachgewiesen (Kapitel 3.2.6).

Aufgrund von Diskrepanzen beim Vergleich der NMR-Daten des Zielmoleküls **122** mit den Literaturdaten (siehe Kapitel 3.2.6.), wurde zur Absicherung und Überprüfung der alternativen Stereochemie das andere Diol **139** aus **124** mit dem für α,β-ungesättigte Ketone modifizierten[89] AD-Mix-α synthetisiert und ebenfalls cyclisiert. Die Stereochemie des Diols wurde nach der Cyclisierung über NOE-Experimente nachgewiesen (Kapitel 3.2.6).

3.2.5. Reduktive Cyclisierung und Benzyletherspaltung

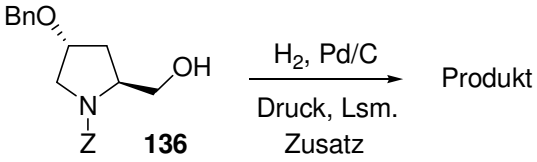
In einem ersten Versuch zur cyclisierenden reduktiven Aminierung und Benzyletherspaltung wurde **123** mit 10 mol% Pd/C unter Wasserstoff-Atmosphäre bei Raumtemperatur in Methanol gerührt. Dies führte auch nach zwei Tagen nur zur Cyclisierung, die Benzylether in **140** aber blieben intakt (Reaktion mit HPLC-MS verfolgt; Schema 39).



Schema 39. Cyclisierung ohne Benzyletherspaltung

Um die Bedingungen für die Benzyletherspaltung zu optimieren wurde zur Schonung von Diol **123** auf ein früheres Syntheseintermediat **136** zurückgegriffen, das neben dem Benzylether auch ein Benzylcarbamat trägt. Um die reduktive Aminierung mit in die Optimierungsversuche zu integrieren wurde Butanon zugesetzt. Diese Versuchsführung ist zwar nicht direkt auf die intramolekulare reduktive Aminierung übertragbar, dennoch sollten so einige Erkenntnisse gewonnen werden. Findet die reduktive Aminierung bei dem intermolekularen Prozeß statt, sollte die einfachere, weil intramolekulare, zum 5-Ring

führende reduktive Aminierung ebenfalls stattfinden. Die Ergebnisse der Optimierungsversuche sind in Tabelle 4 dargestellt. Die Reaktionen wurden mittels HPLC-MS verfolgt und die Produkte (aus Eintrag 2 und 3) zur Charakterisierung isoliert. Die katalytische Hydrierung von **136** mit 10 mol% Pd/C unter Wasserstoff-Atmosphäre bei Raumtemperatur in Ethanol und Butanon als Zusatz führte nach reduktiver Aminierung zu **141**, der Benzylether aber wurde bei Normaldruck als auch bei einem Druck von 10 bar wieder nicht gespalten (Einträge 1 und 2). Die Verwendung von EtOH/2N HCl (3:1) als noch stärker protisches Lösungsmittel führte zur Abspaltung der Benzylgruppe, die reduktive Aminierung fand nun aber nicht mehr statt. Als Lösungsmittel für die Benzyletherspaltung ist auch MeOH mit 2 Tropfen konzentrierter HCl geeignet (Eintrag 4).



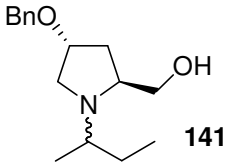
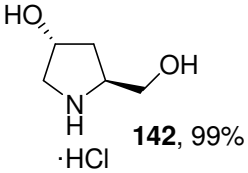
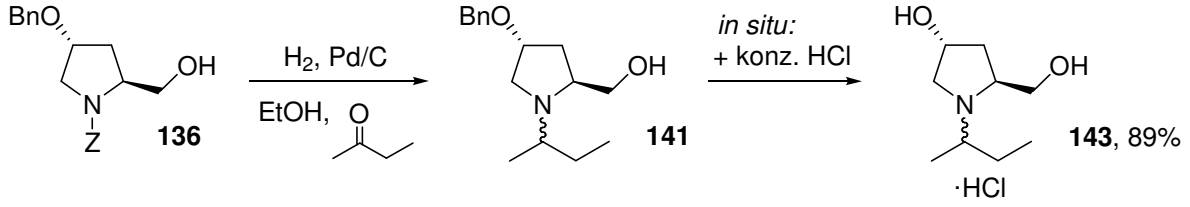
Eintrag	Druck	Lösungsmittel	Zusatz	Produkt
1	1 bar	EtOH		 **141**
2	10 bar	EtOH		**141**, 97%
3	1 bar	EtOH/2N HCl		 **142**, 99%
4	1 bar	MeOH/konz. HCl	-	**142**

Tabelle 4. Optimierungsversuche zur Benzyletherspaltung

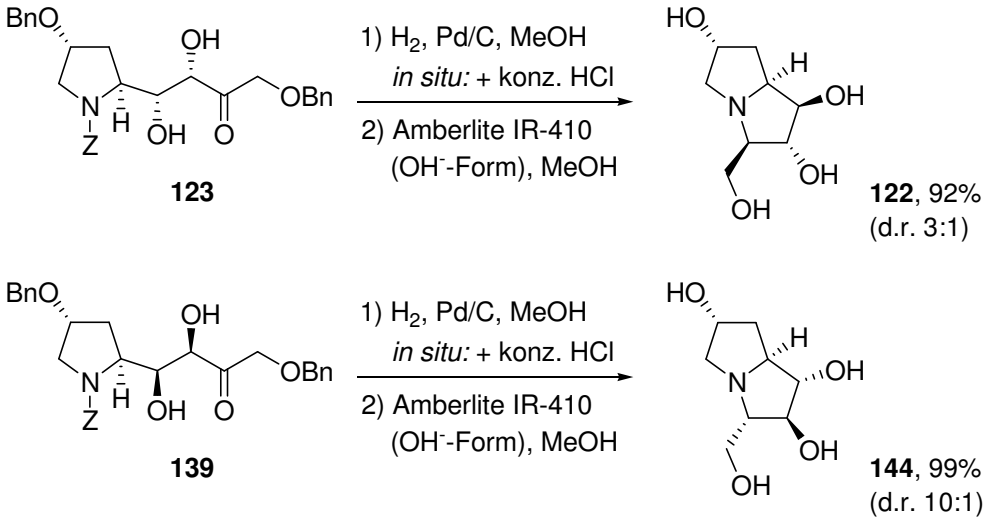
Um kein Risiko bei der reduktiven Aminierung und Benzyletherentschützung als Eintopfreaktion einzugehen, sollten diese Reaktionen sequentiell durchgeführt werden. In einem Testlauf wurde **136** zuerst mit 10 mol% Pd/C unter Wasserstoff-Atmosphäre bei Raumtemperatur in Ethanol und Butanon als Zusatz für 24 h gerührt und nach erfolgter reduktiver Aminierung *in situ* einige Tropfen konzentrierte HCl zugegeben und nach weiteren

24 h das *O*-Benzyl-entschützte, tertiäre Amin **143** in sehr guter Ausbeute erhalten (Schema 40). Die Verfolgung dieser Reaktionssequenz mittels HPLC-MS zeigte den Reaktionsablauf über **141** und die komplette Umsetzung zu **143**.



Schema 40. Sequentielle Reduktive Aminierung-Benzyletherspaltung

Diese sequentielle Reaktionsführung wurde auf **123** und **139** übertragen. Die reduktive Cyclisierung von **139** wurde mit 10 mol% Pd/C unter Wasserstoff-Atmosphäre bei Raumtemperatur in Methanol durchgeführt und dann für die *O*-Benzyl-Entschützung *in situ* konzentrierte HCl zugegeben (Schema 41). Zur Freisetzung des Amins wurde das in der Reaktion gebildete Hydrochlorid mit dem stark basischen Ionenaustauscher Amberlite IR-410 (OH^--Form) in Methanol behandelt und das polyhydroxylierte Pyrrolizidin **144** nahezu quantitativ und mit guter Diastereoselektivität erhalten. Ausgehend von **123** wurde analog 7a-*epi*-7-Deoxycasuarin (**122**) in exzellenter Ausbeute erhalten. Der Drehwert von **122** mit $[\alpha]_D^{20}$ = +15.0 (*c* 0.12, H_2O) stimmt mit dem publizierten Wert ($[\alpha]_D^{20}$ = +15.8 (*c* 0.92, H_2O))[82] überein.



Schema 41. Reduktive Cyclisierung und Benzyletherspaltung: Fertigstellung der Synthese von **122** und **144**

3.2.6. Strukturbestimmung

Der Nachweis der Stereochemie von **122** wurde mittels NOE-Experimente erbracht (Abbildung 15). Ausgehend von der bekannten Stereochemie von C-7a (gegebenen durch **127**; (2*S*,4*R*)-(-)-4-Hydroxypyrrolidin-2-carbonsäure) wurde die Stereochemie von C-1, C-2 und C-3 bestimmt. Die Beobachtung eines großen NOE zwischen H-7a und H-1 zeigt eine *cis*-Orientierung an. Der NOE zwischen H-1 und H-3 zeigt die pseudoaxiale Stellung beider Protonen an. Des Weiteren zeigt der NOE zwischen H-5α (α kennzeichnet Protonen der Oberseite) und H-7α an, dass diese Protonen pseudoaxial stehen. Außerdem wurde zwischen H-7a und H-7β (β kennzeichnet Protonen der Unterseite) ein großer NOE beobachtet (nicht in Abbildung 15 gezeigt).

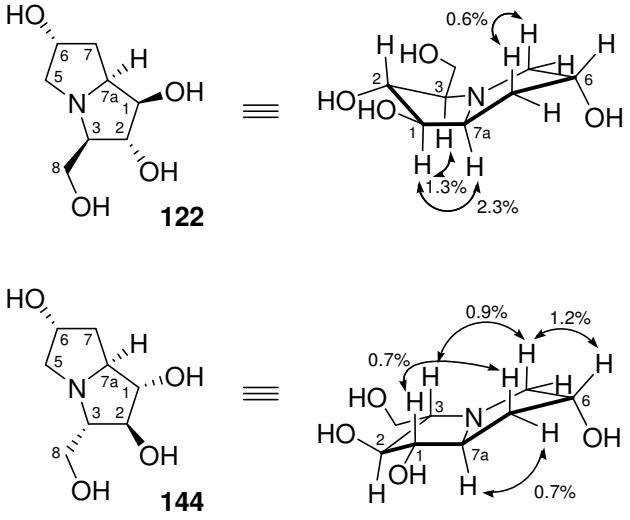


Abbildung 15. Hauptsächliche NOEs

Interessanterweise stimmten die chemischen Verschiebungen im NMR von **122** nicht mit den vorher publizierten Daten[82] überein. Die chemischen Verschiebungen der Atome in der direkten Umgebung des Stickstoffs sind verschieden (siehe Tabelle 5). Eine ähnliche Beobachtung wurde von *Donohoe et al.* gemacht.[90] *Wormald et al.* hat für polyhydroxylierte Pyrrolizidin-Alkaloide beschrieben, dass die $^{3}J_{HH}$ Kopplungskonstanten verschiedener Proben von identischen Verbindungen unverändert bleiben, auch wenn die chemischen Verschiebungen im NMR abwichen.[91] Das wurde auf geringfügige Abweichungen im Lösungsmittel zurückgeführt (Ionenstärke, Vorhandensein von Metallionen, pH, etc.).

Atom[a]	Ref. 82 δ (ppm)	diese Arbeit δ (ppm)
H-6	4.63	4.54
H-7a	4.23	3.85
H-1	4.20	4.16
H-2	3.98	3.89
H-8	3.90	3.87
H-8'	3.80	3.87
H-3	3.45	3.07
H-5α	3.26	3.11
H-5β	3.24	2.93
H-7α	2.22	2.13
H-7β	1.95	1.84
C-7a	68.2	64.0
C-3	67.5	65.3
C-5	58.5	55.7

[a] α: Oberseite; β: Unterseite

Tabelle 5. NMR-Daten von **122** in D_2O

Die Kopplungskonstanten unserer Probe waren im Einklang mit denen des vorher synthetisierten Materials.[82] Die Kopplungskonstante ^3J (4.1 Hz) der Kopplung von H-5α mit H-6 zeigt eine *cis*-Stellung an, die Kopplungskonstanten ^3J (8.1, 4.1 Hz) von H-7α zeigen dessen *cis*-Stellung zu H-6 und *trans*-diaxiale Stellung zu H-7a an. Die Kopplungskonstante ^3J (1.7 Hz) der Kopplung zwischen H-5β und H-6 gibt eine *trans*-, aber nicht *trans*-diaxiale Anordnung an. Schließlich besagen die Kopplungskonstanten ^3J (7.9, 1.7 Hz) von H-7β, dass dieses Proton in *cis*-Stellung zu H-7a und in *trans*-, aber nicht in *trans*-diaxialer Stellung zu H-6 steht. Folglich sind H-5α und H-7α pseudoaxial, H-5β und H-7β sind pseudoäquatorial und befinden sich in einer W-Geometrie, ebenfalls angezeigt durch beide Protonen mit einer Kopplungskonstante ^4J = 1.7 Hz für die Fernkopplung miteinander.

Die Stereochemie von **144** wurde in ähnlicher Weise über NOE-Experimente (Abbildung 15) und mit der Kopplungskonstanten-Analyse nachgewiesen. Der NOE zwischen H-7a und H-7β zeigt eine *cis*-Orientierung an, der NOE zwischen H-7α und H-1 zeigt die pseudoaxiale Stellung beider Protonen an und bestätigt die Stereochemie von C-1. Der große NOE zwischen H-6 und H-5α gibt ihre *cis*-Stellung an, zusammen mit dem NOE zwischen H-5α und H-3, der die pseudoaxiale Stellung beider Protonen anzeigt wurde die Stereochemie von C-3 bestätigt.

3.3. Zusammenfassung

Die Kreuzmetathesen von verschiedenen Vinylpyrrolidinen mit akzeptorsubstituierten Olefinen und mit einem Allylalkohol wurden vorgestellt, die mit **4** in guten Ausbeuten stereoselektiv die *E*-konfigurierten CM-Produkte liefern. Nachfolgend wurde eine Reaktionssequenz aus CM von Vinylpyrrolidin (oder –derivat), asymmetrischer Dihydroxylierung und cyclisierender, reduktiver Aminierung zur Darstellung von polyhydroxylierten 3-Hydroxymethylpyrrolizidin-Alkaloiden entwickelt und in der Synthese von (+)-7a-*epi*-7-Deoxycasuarin (**122**) erfolgreich angewendet.[93]

Ausgehend von kommerziell erhältlichem L-4-Hydroxyprolin wurde (+)-7a-*epi*-7-Deoxycasuarin (**122**) in neun Stufen und einer Gesamtausbeute von 15% synthetisiert. Analog wurde in neun Stufen und einer Gesamtausbeute von 11% das polyhydroxylierte Pyrrolizidin **144** erhalten. Die CM lieferte hierbei ein Enon in 76% Ausbeute mit kompletter *E*-Selektivität. Die asymmetrische Dihydroxylierung nach *Sharpless* der resultierenden Doppelbindung führte die Diol-Funktionalität mit korrekter Stereochemie ein, allerdings in moderater Ausbeute (41% bzw. 27%). Die reduktive Cyclisierung und die Benzyletherspaltung wurden sequentiell in einem Topf durchgeführt und ergaben das Zielmolekül in exzellenter Ausbeute (92% bzw. 99%).

Die vorgestellte Syntheseroute eröffnet einen schnellen und effektiven Zugang zu polyhydroxylierten Pyrrolizidin-Alkaloiden vom Typ **117**.

II Experimenteller Teil

1. Allgemeines

^{1}H-NMR-Spektren wurden mit den Geräten DRX 500 (500 MHz) und AM 400 (400 MHz) der Firma *Bruker* aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm relativ zum internen Lösungsmittelpeak angegeben. In Klammern sind die Signalmultiplizität, die Kopplungskonstante *J* in Hz und die durch elektronische Integration ermittelte Protonenzahl vermerkt. Die Multiplizität ist wie folgt gekennzeichnet: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett), m (Multiplett), br (breit). Die Spektren wurden soweit nicht anders angegeben bei 298 K aufgenommen.

^{13}C-NMR-Spektren wurden mit den Geräten DRX 500 (125.8 MHz) und AM 400 (100.6 MHz) der Firma *Bruker* aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen δ sind den Protonen-breitbandentkoppelten Spektren entnommen und in ppm relativ zum internen Lösungsmittelpeak angegeben. Die Anzahl der direkt gebunden Protonen wurde durch DEPT ermittelt und ist in Klammern angeführt, quartäre Kohlenstoffe werden als C_q abgekürzt.

2D NMR-Spektren wurden mit dem Gerät DRX 500 (500 MHz) der Firma *Bruker* aufgenommen. COSY Spektren wurden mit Gradientenfeld, HMQC Spektren ohne Gradienten aufgenommen.

IR-Spektren wurden mit dem Infrarot-Spektrophotometer 881 der Firma *Perkin-Elmer* als ATR (Attenuated Total Reflectance) aufgenommen. Die Absorptionsbanden sind in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben und ihre Intensitäten wie folgt vermerkt: s (stark), m (mittel), w (schwach) und br (breit).

MS-Spektren sowie hochaufgelöste Massenspektren (**HRMS)** wurden auf einem *Finnigan* MAT 95 SQ aufgenommen. Die Ionisierung erfolgte mit Elektronenstoß (EI) bei 70 eV oder durch Atombeschuß (FAB) aus einer Glycerolmatrix. Die relativen Signalintensitäten wurden in Klammern in Prozent angegeben. MS-Spektren mit Elektrospray-Ionisation (ESI) wurden auf einem *Bruker-Daltonics* esquire 2000 aufgenommen.

Elementaranalysen wurden mit dem Elementar Vario El der Firma *Analytik Jena* durchgeführt.

Drehwerte wurden mit einem Polarimeter 341 der Firma *Perkin-Elmer* bei 20°C und einer Wellenlänge von 589 (Natrium-D-Linie) gemessen. Das verwendete Lösungsmittel ist entsprechend vermerkt und die Konzentration in g/100 mL angegeben.

Dünnschichtchromatogramme (DC) wurden mit DC-Folien der Firma *Merck* (Kieselgel 60 F 254, Schichtdicke 0.2 mm) angefertigt. Zur Detektion wurden UV-Licht (254 nm) und als Anfärbereagenz Kaliumpermanganat verwendet.

Säulenchromatographie wurde mit Flash-Kieselgel der Firma *Merck* (Korngröße 0.03-0.06 mm) mit ca. 0.5- 1.0 bar Überdruck durchgeführt.

HPLC-Messungen wurden an einer *Varian* ProStar Anlage (Autosampler 410; UV-Vis-Detector 320; Solvent Delivery Module 210; Säule: *Waters* X-Terra®, RP-18, 5 µm, d = 4.6 mm, l = 100 mm) mit einer Wellenlänge von 254 nm durchgeführt. Als Eluent wurde Wasser-Acetonitril mit einer Flußrate von 1 mL/min verwendet.

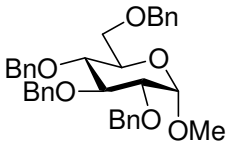
Lösungsmittel wurden vor Gebrauch destilliert und gegebenenfalls getrocknet. Als Trocknungsmittel dienten Natrium für THF, Diethylether sowie Toluol, Calciumhydrid oder Sicapent für Dichlormethan, Magnesium für Methanol. Andere verwendete Lösungsmittel wurden über Molekularsieb (3 Å oder 4 Å) getrocknet.

Chemische Namen für die synthetisierten Verbindungen wurden mit dem Beilstein AutoNom 2000 erstellt und entsprechen der IUPAC-Nomenklatur. In einigen Fällen wurde zum besseren Verständnis von dieser Nomenklatur abgewichen.

2. Versuchsvorschriften und spektroskopische Daten

2.1. Zu Kapitel 2.2.1.

Methyl-2,3,4,6-tetra-*O*-benzyl-α-D-glucopyranosid (20)



Zu einer Mischung von 2.00 g (10.3 mmol) α-D-Methylglucopyranosid (**18**) und 7.4 mL (62 mmol) BnBr in 10 mL DMF wurde bei 0°C 3.3 g einer 60% Dispersion NaH in Mineralöl (83 mmol) portionsweise gegeben und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit MeOH gequencht und mit 150 mL MTB extrahiert. Die organische Phase wurde mit 120 mL Wasser gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und unter vermindertem Druck eingeengt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (PE/MTB 4:1) und 5.53 g (97%) Produkt als farbloses Öl erhalten.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.40-7.24 (m, 18H), 7.18-7.12 (m, 2H), 4.99 (d, *J* = 10.6 Hz, 1H), 4.86-4.77 (m, 3H), 4.67 (d, *J* = 12.4 Hz, 1H), 4.64 (d, *J* = 3.8 Hz, 1H), 4.61 (d, *J* = 12.0 Hz, 1H), 4.51-4.45 (m, 2H), 3.99 (dd, *J* = 9.6, 9.6 Hz, 1H), 3.78-3.70 (m, 2H), 3.67-3.60 (m, 2H), 3.57 (dd, *J* = 9.6, 3.8 Hz, 1H), 3.39 (s, 3H).

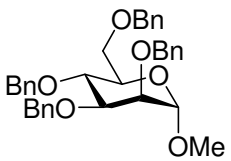
^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 138.9 (C_q), 138.4 (C_q), 138.3 (C_q), 138.0 (C_q), 128.5-127.7 (12 CH), 98.3 (CH), 82.2 (CH), 79.9 (CH), 77.8 (CH), 75.8 (CH_2), 75.1 (CH_2), 73.7 (CH_2), 73.5 (CH_2), 70.1 (CH), 68.6 (CH_2), 55.2 (CH_3).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3063 (w), 3030 (m), 2911 (m), 2864 (m), 1497 (m), 1453 (m), 1360 (m), 1071 (s), 1047 (s), 911 (m), 737 (s), 696 (s).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 553 (M^+-H, <1), 463 (9), 431 (8), 325 (8), 253 (11), 187 (6), 181 (14), 91 (100), 65 (4).

HRMS ($C_{35}H_{37}O_6$, M^+-H): ber. 553.2590, gef. 553.2577.

Methyl-2,3,4,6-tetra-*O*-benzyl-α-D-mannopyranosid (21)



Zu einer Mischung von 1.00 g (5.15 mmol) α-D-Methylmannopyranosid (**19**), 3.06 mL (25.7 mmol) BnBr und 200 mg (0.52 mmol) Tetrabutylammoniumiodid in 8 mL DMF wurde bei 0°C 1.24 g einer 60% Dispersion NaH in Mineralöl (31.0 mmol) portionsweise gegeben und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit MeOH gequencht

und mit 80 mL MTB extrahiert. Die organische Phase wurde mit 60 mL Wasser gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und unter vermindertem Druck eingeengt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (PE/MTB 3:1) und 2.32 g (81%) Produkt als farbloses Öl erhalten.

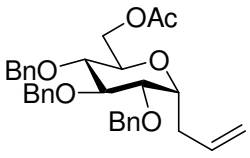
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.45-7.27 (m, 18H), 7.23-7.18 (m, 2H), 4.92 (d, *J* = 11.0 Hz, 1H), 4.84-4.73 (m, 3H), 4.71 (d, *J* = 12.0 Hz, 1H), 4.65 (s, 2H), 4.60 (d, *J* = 12.0 Hz, 1H), 4.55 (d, *J* = 11.0 Hz, 1H), 4.02 (dd, *J* = 9.6, 9.2 Hz, 1H), 3.92 (dd, *J* = 9.6, 3.2 Hz, 1H), 3.86-3.75 (m, 4H), 3.36 (s, 3H).

^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 138.7 (C_q), 138.6 (C_q), 138.54 (C_q), 138.49 (C_q), 128.4-127.6 (12 CH), 99.1 (CH), 80.4 (CH), 75.2 (CH_2), 75.1 (CH), 74.7 (CH), 73.5 (CH_2), 72.7 (CH_2), 72.2 (CH_2), 71.8 (CH), 69.4 (CH_2), 54.8 (CH_3).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3063 (w), 3030 (m), 2909 (m), 2865 (m), 1496 (m), 1453 (m), 1362 (m), 1103 (s), 1062 (s), 1028 (s), 969 (m), 736 (s), 697 (s).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 463 (M^+-C_7H_7, 23), 431 (5), 253 (18), 181 (57), 105 (40), 91 (100), 65 (13).

3-(6-*O*-Acetyl-2,3,4,-tri-*O*-benzyl-α-D-glucopyranosyl)-prop-1-en (22)



Zu einer Lösung von 4.15 g (7.65 mmol) **20** und 2.55 mL (16.0 mmol) Allyltrimethylsilan in 20 mL Acetonitril wurde bei 0°C 0.69 mL TMSOTf (3.8 mmol) tropfenweise gegeben und bei dieser Temperatur über Nacht gerührt. Anschließend wurde bei 0°C 12 mL Acetanhydrid dazugegeben, 5 min gerührt, mit 100 mL CH_2Cl_2 verdünnt und mit 250 mL ges. $NaHCO_3$-Lösung gequencht. Die wässrige Phase wurde zweimal mit je 80 mL CH_2Cl_2 nachextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und unter vermindertem Druck eingeengt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (PE/MTB 5:1) und 2.32 g (59%) Produkt als farbloses Öl erhalten, welches nach längerem Stehen erstarrte.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = +42.5° (*c* = 0.65, $CHCl_3$).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.38-7.23 (m, 15H), 5.78 (m, 1H), 5.14-5.05 (m, 1H), 4.95 (d, *J* = 10.6 Hz, 1H), 4.87 (d, *J* = 10.8 Hz, 1H), 4.81 (d, *J* =10.6 Hz, 1H), 4.70 (d, *J* = 11.6 Hz, 1H), 4.63 (d, *J* = 11.6 Hz, 1H), 4.56 (d, *J* = 10.8 Hz, 1H), 4.23 (m, 2H), 4.09 (ddd, *J* = 9.6, 6.0, 6.0 Hz, 1H), 3.83 (dd, J = 9.2, 9.2 Hz, 1H), 3.74 (dd, *J* = 9.2, 6.0 Hz, 1H), 3.69 (m, 1H), 3.46 (dd, *J* = 9.6, 9.2 Hz, 1H), 2.48 (m, 2H), 2.03 (s, 3H).

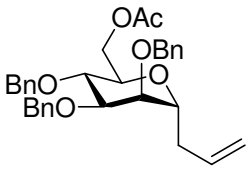
^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 170.9 (C_q), 138.6 (C_q), 138.1 (C_q), 137.8 (C_q), 134.4 (CH), 128.6-127.8 (9 CH), 117.2 (CH_2), 82.3 (CH), 80.0 (CH), 77.9 (CH), 75.6 (CH_2), 75.1 (CH_2), 73.7 (CH), 73.2 (CH_2), 69.7 (CH), 63.6 (CH_2), 29.9 (CH_2), 20.9 (CH_3).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3031 (w), 2919 (m), 2869 (w), 1741 (s), 1454 (m), 1235 (s), 1092 (s), 1028 (m), 912 (m), 736 (m), 697 (s).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 515 (M^+-H, <1), 425 (8), 369 (5), 319 (11), 181 (14), 91 (100), 65 (4).

HRMS ($C_{32}H_{35}O_6$, M^+-H): ber. 515.2434, gef. 515.2446.

3-(6-*O*-Acetyl-2,3,4,-tri-*O*-benzyl-α-D-mannopyranosyl)-prop-1-en (23)



Zu einer Lösung von 2.31 g (4.26 mmol) **21** und 1.43 mL (9.00 mmol) Allyltrimethylsilan in 10 mL Acetonitril wurde bei 0°C 0.39 mL TMSOTf (2.2 mmol) tropfenweise gegeben und bei dieser Temperatur über Nacht gerührt. Anschließend wurde bei 0°C 6 mL Acetanhydrid dazugegeben, 5 min gerührt, mit 60 mL CH_2Cl_2 verdünnt und mit 150 mL ges. $NaHCO_3$-Lösung gequencht. Die wässrige Phase wurde zweimal mit je 50 mL CH_2Cl_2 nachextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und unter vermindertem Druck eingeengt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (PE/MTB 5:1) und 1.29 g (59%) Produkt als farbloses Öl erhalten.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.40-7.27 (m, 15H), 5.74 (m, 1H), 5.07-5.00 (m, 2H), 4.76 (d, *J* = 11.4 Hz, 1H), 4.64-4.53 (m, 5H), 4.40 (dd, *J* = 11.8, 6.5 Hz, 1H), 4.26 (dd, *J* = 11.8, 2.7 Hz, 1H), 4.08 (m, 1H), 3.85-3.74 (m, 3H), 3.64 (m, 1H), 2.40-2.25 (m, 2H), 2.05 (s, 3H).

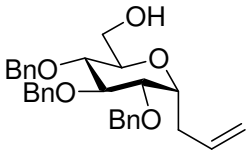
^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 171.0 (C_q), 138.3 (C_q), 138.10 (C_q), 138.08 (C_q), 134.1 (CH), 128.5-127.6 (9 CH), 117.3 (CH_2), 77.1 (CH), 75.2 (CH), 74.9 (CH), 74.1 (CH_2), 72.4 (CH), 72.3 (CH_2), 72.2 (CH), 71.7 (CH_2), 63.3 (CH_2), 34.5 (CH_2), 21.0(CH_3).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3064 (w), 3030 (w), 2925 (m), 2870 (m), 1739 (s), 1454 (m), 1366 (m), 1237 (s), 1095 (s), 1076 (s), 914 (m), 738 (m), 698 (s).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 515 (M^+-H, <1), 425 (4), 319 (2), 181 (13), 105 (5), 91 (100).

HRMS ($C_{32}H_{35}O_6$, M^+-H): ber. 515.2434, gef. 515.2430.

3-(2,3,4,-Tri-*O*-benzyl-α-D-glucopyranosyl)-prop-1-en (24)



Zu einer Lösung von 987 mg (1.91 mmol) **22** in 25 mL MeOH wurde 206 mg NaOMe (3.82 mmol) in 5 mL MeOH gegeben und bei Raumtemperatur 2 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit 0.5 mL Eisessig neutralisiert und unter vermindertem Druck eingeengt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (PE/MTB 2:1) und 823 mg (91%) Produkt als weißer Feststoff isoliert.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = +37.3° (*c* = 0.70, $CHCl_3$).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.36-7.27 (m, 15H), 5.77 (m, 1H), 5.14-5.06 (m, 2H), 4.94 (d, *J* = 11.0 Hz, 1H), 4.87 (d, *J* = 10.9 Hz, 1H), 4.82 (d, *J* = 11.0 Hz, 1H), 4.71 (d, *J* = 11.6 Hz, 1H), 4.63 (m, 2H), 4.05 (ddd, *J* = 9.0, 6.0, 6.0 Hz, 1H), 3.82 (dd, *J* = 9.3, 8.8 Hz, 1H), 3.76 (m, 1H), 3.71 (dd, *J* = 9.3, 6.0 Hz, 1H), 3.64 (m, 1H), 3.58-3.46 (m, 2H), 2.49 (m, 2H), 1.77 (dd, *J* = 7, 6.5 Hz, 1H).

^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 138.7 (C_q), 138.2 (C_q), 138.1 (C_q), 134.6 (CH), 128.6-127.7 (9 CH), 117.3 (CH_2), 82.3 (CH), 80.2 (CH), 78.2 (CH), 75.5 (CH_2), 75.2 (CH_2), 73.7 (CH), 73.3 (CH_2), 71.6 (CH), 62.4 (CH_2), 30.1 (CH_2).

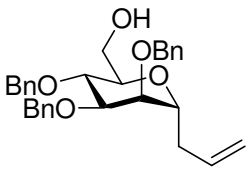
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3468 (br), 3064 (m), 3030 (m), 2918 (m), 2874 (m), 1454 (m), 1091 (s), 1069 (s), 913 (m), 735 (m), 697 (s).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 475 (MH^+, <1), 383 (5), 169 (3), 91 (100), 65 (3).

HRMS ($C_{30}H_{35}O_5$, MH^+): ber. 475.2485, gef. 475.2459.

CHN-Analyse ($C_{30}H_{34}O_5$): ber. C 75.92, H 7.22; gef. C 76.13, H 7.16.

3-(2,3,4,-Tri-*O*-benzyl-α-D-glucopyranosyl)-prop-1-en (25)



Zu einer Lösung von 915 mg (1.77 mmol) **23** in 30 mL MeOH wurde 46 mg (0.85 mmol) NaOMe gegeben und bei Raumtemperatur 2 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit 8 Tropfen Eisessig neutralisiert und unter vermindertem Druck eingeengt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (PE/MTB 2:1) und 640 mg (76%) Produkt als weißer Feststoff isoliert.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = +12.8° (*c* = 0.80, $CHCl_3$).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.38-7.27 (m, 15H), 5.69 (m, 1H), 5.07-4.98 (m, 2H), 4.83 (d, *J* = 11.2 Hz, 1H), 4.68-4.54 (m, 5H), 4.03 (m, 1H), 3.87-3.76 (m, 3H), 3.73 (m, 1H), 3.66-3.58 (m, 2H), 2.36 (m, 1H), 2.23 (m, 1H), 2.02 (dd, *J* = 6.4, 6.4 Hz, 1H).

^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 138.27 (C_q), 138.25 (C_q), 138.2 (C_q), 133.9 (CH), 128.5-127.8 (9 CH), 117.7 (CH_2), 78.1 (CH), 75.38 (CH), 75.35 (CH), 74.6 (CH_2), 74.0 (CH), 73.6 (CH), 72.3 (CH_2), 72.0 (CH_2), 62.3 (CH_2), 34.3 (CH_2).

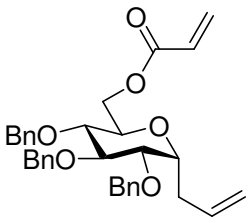
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3461 (br), 3064 (w), 3030 (w), 2918 (m), 2873 (m), 1454 (m), 1360 (m), 1191 (s), 1093 (s), 1077 (s), 915 (m), 735 (s), 697 (s).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 473 (M^+-H, <1), 383 (10), 203 (5), 181 (17), 163 (6), 91 (100), 69 (3).

HRMS ($C_{30}H_{33}O_5$, M^+-H): ber. 473.2328, gef. 473.2324.

CHN-Analyse ($C_{30}H_{34}O_5$): ber. C 75.92, H 7.22; gef. C 75.95, H 7.11.

3-(6-*O*-Acryloyl-2,3,4,-tri-*O*-benzyl-α-D-glucopyranosyl)-prop-1-en (26)



Zu einer Lösung von 500 mg (1.05 mmol) **24** und 0.73 mL (5.3 mmol) Triethylamin in 12 mL CH_2Cl_2 wurde bei 0°C 0.17 mL (2.1 mmol) Acrylsäurechlorid gegeben und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde der Rückstand in 50 mL EE aufgenommen und dreimal mit je 20 mL ges. $NaHCO_3$-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet, unter vermindertem Druck eingeengt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (PE/EE 9:1). Es wurde 476 mg (86%) Produkt als weißer, kristalliner Feststoff isoliert.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = +38.6° (*c* = 0.80, $CHCl_3$).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.36-7.27 (m, 15H), 6.40 (dd, *J* = 17.3, 1.2 Hz, 1H), 6.11 (dd, *J* = 17.3, 10.5 Hz, 1H), 5.82 (dd, *J* = 10.5, 1.2 Hz, 1H), 5.77 (m, 1H), 5.13-5.04 (m, 2H), 4.95 (d, *J* = 10.9 Hz, 1H), 4.87 (d, *J* = 10.7 Hz, 1H), 4.82 (d, *J* = 10.9 Hz, 1H), 4.70 (d, *J* = 11.6 Hz, 1H), 4.63 (d, *J* = 11.6 Hz, 1H), 4.55 (d, *J* = 10.7 Hz, 1H), 4.34 (dd, *J* = 11.8, 2.2 Hz, 1H), 4.29 (dd, *J* = 11.8, 3.9 Hz, 1H), 4.09 (m, 1H), 3.83 (dd, *J* = 8.9, 8.9 Hz, 1H), 3.77-3.72 (m, 2H), 3.48 (dd, *J* = 9.7, 8.9 Hz, 1H), 2.51-2.46 (m, 2H).

^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 166.0 (C_q), 138.6 (C_q), 138.1 (C_q), 137.8 (C_q), 134.3 (CH), 131.1 (CH_2), 128.6-127.8 (10 CH), 117.2 (CH_2), 82.3 (CH), 80.1 (CH), 78.1 (CH), 75.6 (CH_2), 75.2 (CH_2), 73.6 (CH), 73.2 (CH_2), 69.7 (CH), 63.7 (CH_2), 29.9 (CH_2).

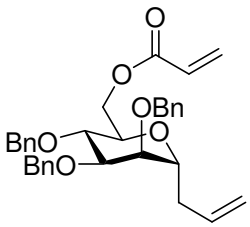
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3065 (w), 3031 (w), 2922 (m), 2869 (m), 1727 (s), 1454 (m), 1192 (s), 1093 (s), 1070 (s), 914 (m), 736 (m), 697 (s).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 527 (M^+-H, <1), 437 (5), 331 (8), 181 (11), 91 (100), 55 (6).

HRMS ($C_{33}H_{35}O_6$, M^+-H): ber. 527.2434, gef. 527.2439.

CHN-Analyse ($C_{33}H_{36}O_6$): ber. C 74.98, H 6.86; gef. C 74.94, H 6.88.

3-(6-*O*-Acryloyl-2,3,4,-tri-*O*-benzyl-α-D-mannopyranosyl)-prop-1-en (27)



Zu einer Lösung von 300 mg (0.632 mmol) **25** und 0.44 mL (3.16 mmol) Triethylamin in 6 mL CH_2Cl_2 wurde bei -20°C 0.10 mL (1.2 mmol) Acrylsäurechlorid gegeben und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde der Rückstand in 30 mL EE aufgenommen und dreimal mit je 10 mL ges. $NaHCO_3$-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet, unter vermindertem Druck eingeengt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (PE/EE 9:1). Es wurde 177 mg (53%) Produkt als weißer Feststoff isoliert.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = +12.2° (*c* = 0.50, $CHCl_3$).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.38-7.27 (m, 15H), 6.40 (dd, *J* = 17.3, 1.2 Hz, 1H), 6.13 (dd, *J* = 17.3, 10.5 Hz, 1H), 5.81 (dd, *J* = 10.5, 1.2 Hz, 1H), 5.73 (m, 1H), 5.05-4.98 (m, 2H), 4.75 (d, *J* = 11.3 Hz, 1H), 4.63-4.58 (m, 3H), 4.58-4.53 (m, 2H), 4.47 (dd, *J* = 11.8, 6.5 Hz, 1H), 4.35 (dd, *J* = 11.8, 2.8 Hz, 1H), 4.08 (m, 1H), 3.86 (m, 1H), 3.80 (m, 2H), 3.63 (m, 1H), 2.40-2.25 (m, 2H).

^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 166.1 (C_q), 138.3 (C_q), 138.1 (C_q), 138.0 (C_q), 134.1 (CH), 131.0 (CH_2), 128.5-127.7 (10 CH), 117.3 (CH_2), 77.0 (CH), 75.3 (CH), 74.9 (CH), 74.1 (CH_2), 72.4 (CH), 72.3 (CH_2), 72.2 (CH), 71.7 (CH_2), 63.3 (CH_2), 34.5 (CH_2).

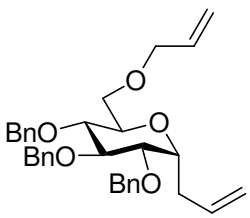
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3064 (w), 3030 (w), 2923 (m), 2854 (m), 1723 (s), 1453 (m), 1191 (s), 1090 (s), 1075 (s), 913 (m), 735 (s), 696 (s).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 527 (M^+-H, <1), 437 (6), 331 (4), 181 (7), 91 (100), 55 (4).

HRMS ($C_{33}H_{35}O_6$, M^+-H): ber. 527.2434, gef. 527.2424.

CHN-Analyse ($C_{33}H_{36}O_6$): ber. C 74.98, H 6.86; gef. C 74.65, H 6.76.

3-(6-*O*-Allyl-2,3,4,-tri-*O*-benzyl-α-D-glucopyranosyl)-prop-1-en (28)



200 mg (0.421 mmol) Alkohol **24** wurde in 4 mL DMF gelöst und bei 0°C 46 mg einer 60% Dispersion NaH (1.2 mmol) in Mineralöl hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 30 min bei dieser Temperatur gerührt und anschließend 68 µL (0.80 mmol) Allylbromid dazugetropft. Nach Rühren bei Raumtemperatur über Nacht wurde mit 1.5 mL MeOH gequencht. Zu der Reaktionsmischung wurden 25 mL MTB und 20 mL Wasser gegeben. Die wässrige Phase wurde zweimal mit je 25 mL MTB nochmals extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 20 mL Wasser gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und unter vermindertem Druck eingeengt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (PE/EE 9:1) und 191 mg (88%) Produkt als weißer Feststoff isoliert.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = +28.6° (*c* = 0.70, $CHCl_3$).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.37-7.25 (m, 15H), 5.90 (m, 1H), 5.81 (m, 1H), 5.26 (m, 1H), 5.18 (m, 1H), 5.13-5.04 (m, 2H), 4.94 (d, *J* = 10.8 Hz, 1H), 4.87 (d, *J* = 10.6 Hz, 1H), 4.82 (d, *J* = 10.8 Hz, 1H), 4.69 (d, *J* = 11.6 Hz, 1H), 4.65-4.59 (m, 2H), 4.12 (dt, *J* = 10.2, 5.6 Hz, 1H), 4.04 (m, 1H), 3.95 (dd, *J* = 8.9, 8.9 Hz, 1H), 3.80 (dd, *J* = 9.6, 8.4 Hz, 1H), 3.75 (dd, *J* = 9.6, 5.6 Hz, 1H), 3.68-3.56 (m, 4H), 2.51-2.46 (m, 2H).

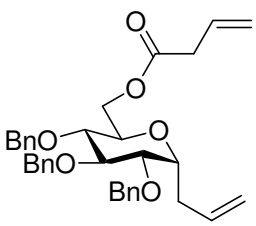
^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 138.9 (C_q), 138.4 (C_q), 138.3 (C_q), 134.80 (CH), 134.75 (CH), 128.5-127.6 (9 CH), 117.3 (CH_2), 116.9 (CH_2), 82.5 (CH), 80.1 (CH), 78.2 (CH), 75.5 (CH_2), 75.2 (CH_2), 73.8 (CH), 73.2 (CH_2), 72.5 (CH_2), 71.1 (CH), 69.0 (CH_2), 29.8 (CH_2).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3065 (w), 3030 (w), 2914 (m), 2867 (m), 1454 (m), 1357 (w), 1090 (s), 1073 (s), 915 (m), 735 (m), 697 (s).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 513 (M^+-H, <1), 423 (4), 181 (6), 131 (4), 91 (100), 69 (4).

HRMS ($C_{33}H_{37}O_5$, M^+-H): ber. 513.2641, gef. 513.1644.

3-(2,3,4,-Tri-*O*-benzyl-6-*O*-but-3-enoyl-α-D-glucopyranosyl)-prop-1-en (29)



Zu einer Lösung von 100 mg (0.211 mmol) **24** und 0.15 mL (1.1 mmol) Triethylamin in 3 mL CH_2Cl_2 wurde bei 0°C 40 µL (0.42 mmol) Crotonsäurechlorid gegeben und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde der Rückstand in 15 mL EE aufgenommen und dreimal mit je 5

mL ges. $NaHCO_3$-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet, unter vermindertem Druck eingeengt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (PE/EE 10:1). Es wurde 89 mg (78%) Produkt als weißer, kristalliner Feststoff isoliert.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = +36.5° (*c* = 0.40, $CHCl_3$).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.37-7.27 (m, 15H), 5.90 (m, 1H), 5.77 (m, 1H), 5.19-5.13 (m, 2H), 5.13-5.05 (m, 2H), 4.95 (d, *J* = 10.8 Hz, 1H), 4.86 (d, *J* = 10.7 Hz, 1H), 4.81 (d, *J* = 10.8 Hz, 1H), 4.70 (d, *J* = 11.6 Hz, 1H), 4.63 (d, *J* = 11.6 Hz, 1H), 4.54 (d, *J* = 10.7 Hz, 1H), 4.27 (dd, *J* = 11.7, 1.0 Hz, 1H), 4.22 (dd, *J* = 11.7, 5.1 Hz, 1H), 4.10 (ddd, *J* = 9.7, 5.7, 5.7 Hz, 1H), 3.82 (dd, *J* = 9.0, 8.9 Hz, 1H), 3.76-3.67 (m, 2H), 3.44 (dd, *J* = 9.7, 8.9 Hz, 1H), 3.08 (d, *J* = 6.9 Hz, 2H), 2.51-2.45 (m, 2H).

^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 171.3 (C_q), 138.6 (C_q), 138.1 (C_q), 137.8 (C_q), 134.4 (CH), 130.1 (CH), 128.6-127.8 (9 CH), 118.8 (CH_2), 117.2 (CH_2), 82.3 (CH), 80.0 (CH), 78.0 (CH), 75.6 (CH_2), 75.2 (CH_2), 73.7 (CH), 73.2 (CH_2), 69.7 (CH), 63.8 (CH_2), 39.0 (CH_2), 29.9 (CH_2).

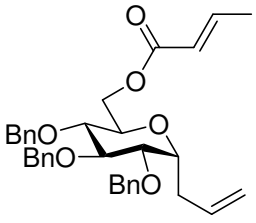
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3065 (w), 3030 (w), 2914 (m), 2872 (m), 1739 (s), 1642 (m), 1454 (m), 1173 (m), 1092 (s), 916 (m), 736 (m), 698 (s).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 541 (M^+-H, <1), 451 (5), 345 (12), 181 (12), 91 (100), 69 (6).

HRMS ($C_{34}H_{37}O_6$, M^+-H): ber. 541.2590, gef. 541.2595.

CHN-Analyse ($C_{34}H_{38}O_6$): ber. C 75.25, H 7.06; gef. C 75.09, H 6.89.

3-(2,3,4,-Tri-*O*-benzyl-6-*O*-*E*-crotonoyl-α-D-glucopyranosyl)-prop-1-en (30)



Zu einer Lösung von 43 mg (0.079 mmol) **29** in 2.5 mL CH_2Cl_2 wurde 12 µL (0.079 mmol) DBU gegeben und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (PE/EE 10:1) und 37 mg (86%) Produkt als weißer Feststoff isoliert.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = +40.1° (*c* = 0.70, $CHCl_3$).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.37-7.24 (m, 15H), 6.97 (m, 1H), 5.84 (m, 1H), 5.77 (m, 1H), 5.13-5.04 (m, 2H), 4.95 (d, *J* = 10.8 Hz, 1H), 4.86 (d, *J* = 10.6 Hz, 1H), 4.81 (d, *J* = 10.8 Hz, 1H), 4.70 (d, *J* = 11.6 Hz, 1H), 4.63 (d, *J* = 11.6 Hz, 1H), 4.55 (d, *J* = 10.6 Hz, 1H), 4.29 (d, *J* = 3.4 Hz, 2H), 4.10 (ddd, *J* = 10.0, 5.8, 5.8 Hz, 1H), 3.83 (dd, *J* = 8.8, 8.8 Hz, 1H),

3.77-3.69 (m, 2H), 3.49 (dd, *J* = 9.4, 8.8 Hz, 1H), 2.52-2.44 (m, 2H), 1.87 (dd, *J* = 7.2, 1.6 Hz, 3H).

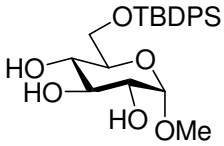
^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 166.3 (C_q), 145.2 (CH), 138.6 (C_q), 138.2 (C_q), 137.8 (C_q), 134.4 (CH), 128.6-127.8 (9 CH), 122.4 (CH), 117.2 (CH_2), 82.3 (CH), 80.1 (CH), 78.1 (CH), 75.6 (CH_2), 75.3 (CH_2), 73.7 (CH), 73.2 (CH_2), 69.8 (CH), 63.3 (CH_2), 29.9 (CH_2), 18.0 (CH_3).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3064 (w), 3031 (w), 2913 (m), 2868 (m), 1721 (s), 1658 (m), 1454 (m), 1186 (m), 1093 (s), 1028 (s), 917 (m), 737 (m), 696 (s).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 501 (M^+-C_3H_5, <1), 451 (2), 345 (7), 181 (6), 91 (100), 69 (12).

HRMS ($C_{31}H_{33}O_6$, M^+-C_3H_5): ber. 501.2277, gef. 501.2270.

Methyl-6-*O*-(*tert*-butyldiphenylsilyl)-α-D-glucopyranosid (31)



Zu einer Mischung von 3.00 g (15.5 mmol) α-D-Methylglucopyranosid (**18**) und 2.31 g (34.0 mmol) Imidazol in 15 mL DMF wurde 4.34 mL (17.0 mmol) $Ph_2{}^tBuSiCl$ dazugetropft und die Lösung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die Reaktionsmischung wurde in 300 mL MTB aufgenommen, mit 100 mL Wasser gewaschen, zweimal mit je 100 mL ges. NH_4Cl-Lösung gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und unter vermindertem Druck eingeengt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (PE/EE 1:3) und 5.23 g (78%) Produkt als weißer Feststoff erhalten.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = +40.0° (*c* = 0.27, $CHCl_3$).

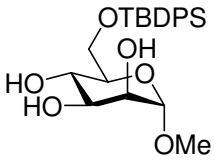
^{1}H NMR (500 MHz, CD_3OD): δ (ppm) = 7.76-7.68 (m, 4H), 7.43-7.33 (m, 6H), 4.69 (m, 1H), 3.92 (m, 1H), 3.84 (m, 1H), 3.63 (m, 2H), 3.44-3.28 (m, 5H), 1.03 (s, 9H).

^{13}C NMR (125.8 MHz, CD_3OD): δ (ppm) = 137.03 (CH), 137.01 (CH), 135.1 (C_q), 135.0 (C_q), 130.99 (CH), 130.96 (CH), 129.8 (2 CH), 101.4 (CH), 75.6 (CH), 74.1 (CH), 73.9 (CH), 71.9 (CH), 65.0 (CH_2), 55.6 (CH_3), 27.5 (CH_3), 20.3 (C_q).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3392 (br), 3296 (br), 3071 (w), 2931 (m), 2900 (m), 2857 (m), 1428 (m), 1112 (s), 1048 (s), 825 (m), 701 (m).

MS (FAB): *m/z* (%) = 455 (MNa^+, 31), 305 (18), 241 (36), 221 (62), 197 (45), 163 (9), 135 (100), 77 (22).

Methyl-6-*O*-(*tert*-butyldiphenylsilyl)-α-D-mannopyranosid (32)



Zu einer Mischung von 2.00 g (10.3 mmol) α-D-Methylmannopyranosid (**19**) und 1.54 g (22.7 mmol) Imidazol in 10 mL DMF wurde 2.90 mL (11.3 mmol) $Ph_2{}^tBuSiCl$ dazugetropft und die Lösung bei Raumtemperatur 48 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde in 200 mL MTB aufgenommen, mit 50 mL Wasser gewaschen, zweimal mit je 50 mL ges. NH_4Cl-Lösung gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und unter vermindertem Druck eingeengt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (PE/EE 1:2) und 4.23 g (95%) Produkt als weißer, zäher Feststoff erhalten.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = +29.1° (*c* = 1.0, $CHCl_3$).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.72-7.66 (m, 4H), 7.46-7.36 (m, 6H), 4.67 (d, *J* = 1.0 Hz, 1H), 3.93 (dd, *J* = 10.6, 5.5 Hz, 1H), 3.91-3.86 (m, 2H), 3.82-3.76 (m, 2H), 3.62 (m, 1H), 3.30 (s, 3H), 3.28-3.14 (br m, 2H), 2.72 (br m, 1H), 1.07 (s, 9H).

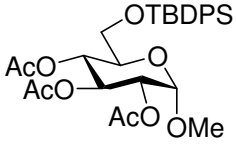
^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 135.7 (2 CH), 133.0 (C_q), 132.9 (C_q), 130.0 (2 CH), 127.9 (2 CH), 100.7 (CH), 71.8 (CH), 70.7 (CH), 70.5 (CH), 70.4 (CH), 65.3 (CH_2), 54.9 (CH_3), 26.9 (CH_3), 19.3 (C_q).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3410 (br), 3071 (w), 2931 (m), 2857 (m), 1428 (m), 1112 (s), 1050 (s), 963 (m), 824 (m), 701 (s).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 401 (M^+-CH_3O, 31), 325 (9), 265 (56), 241 (90), 223 (54), 199 (100), 181 (37), 163 (75), 135 (25).

HRMS ($C_{22}H_{29}O_5Si$, M^+-CH_3O): ber. 401.1784, gef. 401.1789.

Methyl-2,3,4-tri-*O*-acetyl-6-*O*-(*tert*-butyldiphenylsilyl)-α-D-glucopyranosid (33)



5.20 g (12.0 mmol) **31** wurde in einer Mischung aus 15 mL Ac_2O und 23 mL Pyridin gelöst und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Nach azeotroper Destillation der überschüssigen Reagenzien mit Toluol wurde der Rückstand in 400 mL MTB aufgenommen, zweimal mit je 100 mL Wasser gewaschen, mit 100 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck eingeengt. Es wurde 6.50 g (97%) eines schon analysenreinen Produktes als weiße, leicht gelbliche Schaumkristalle isoliert.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = +99.2° (*c* = 1.0, $CHCl_3$).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.70-7.64 (m, 4H), 7.45-7.35 (m, 6H), 5.46 (dd, *J* = 10.1, 9.7 Hz, 1H), 5.07 (dd, *J* = 10.0, 9.7 Hz, 1H), 4.97 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 4.89 (dd, *J* = 10.0, 9.7 Hz, 1H), 3.87 (m, 1H), 3.74-3.66 (m, 2H), 3.40 (s, 3H), 2.08 (s, 3H), 1.99 (s, 3H), 1.88 (s, 3H), 1.05 (s, 9H).

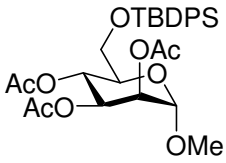
^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 170.30 (C_q), 170.28 (C_q), 169.5 (C_q), 135.74 (CH), 135.70 (CH), 133.2 (2 C_q), 129.80 (CH), 129.77 (CH), 127.8 (CH), 127.7 (CH), 96.6 (CH), 71.1 (CH), 70.6 (CH), 70.0 (CH), 69.0 (CH), 62.7 (CH_2), 55.2 (CH_3), 26.8 (CH_3), 20.84 (CH_3), 20.79 (CH_3), 20.6 (CH_3), 19.3 (C_q).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3072 (w), 2933 (w), 2858 (w), 1753 (s), 1368 (m), 1246 (s), 1224 (s), 1113 (m), 1043 (s), 703 (m).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 527 (M^+-CH_3O, <1), 501 (13), 339 (32), 241 (100), 199 (26), 163 (13), 135 (9), 81 (8).

HRMS ($C_{28}H_{35}O_8Si$, M^+-CH_3O): ber. 527.2101, gef. 527.2110.

Methyl-2,3,4-tri-*O*-acetyl-6-*O*-(*tert*-butyldiphenylsilyl)-α-D-mannopyranosid (34)



2.10 g (4.86 mmol) **32** wurde in einer Mischung aus 6 mL Ac_2O und 9 mL Pyridin gelöst, 40 mg (0.33 mmol) DMAP hinzugegeben und bei Raumtemperatur 1 h gerührt. Nach azeotroper Destillation der überschüssigen Reagenzien mit Toluol wurde der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (PE/EE 3:1). Es wurde 2.39 g (88%) Produkt als weißer Feststoff isoliert.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = +45.5° (*c* = 1.0, $CHCl_3$).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.72-7.65 (m, 4H), 7.45-7.35 (m, 6H), 5.38-5.31 (m, 2H), 5.22 (m, 1H), 4.73 (d, *J* = 1.2 Hz, 1H), 3.82 (m, 1H), 3.78 (m, 1H), 3.70 (dd, *J* = 11.1, 1.7 Hz, 1H), 3.41 (s, 3H), 2.13 (s, 3H), 1.99 (s, 3H), 1.88 (s, 3H), 1.07 (s, 9H).

^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 170.3 (C_q), 170.1 (C_q), 169.6 (C_q), 135.8 (CH), 135.7 (CH), 133.4 (C_q), 133.3 (C_q), 129.8 (2 CH), 127.72 (CH), 127.69 (CH), 98.3 (CH), 71.4 (CH), 69.9 (CH), 69.5 (CH), 66.4 (CH), 62.9 (CH_2), 55.1 (CH_3), 26.8 (CH_3), 20.9 (CH_3), 20.8 (CH_3), 20.7 (CH_3), 19.3 (C_q).

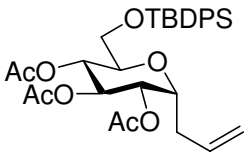
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3072 (w), 2932 (m), 2858 (w), 1753 (s), 1369 (m), 1247 (s), 1221 (s), 1112 (m), 1048 (m), 704 (m).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 501 (M^+-C_4H_9, 32), 339 (21), 241 (100), 199 (26), 163 (16), 135 (10), 81 (10).

HRMS ($C_{25}H_{29}O_9Si$, M^+-C_4H_9): ber. 501.1581, gef. 501.1589.

CHN-Analyse ($C_{29}H_{38}O_9Si$): ber. C 62.34, H 6.86; gef. C 61.96, H 6.84.

3-(2,3,4-Tri-*O*-acetyl-6-*O*-(*tert*-butyldiphenylsilyl)-α-D-glucopyranosyl)-prop-1-en (35)



Zu einer Lösung von 1.13 g (2.03 mmol) **33** und 0.81 mL (5.1 mmol) Allyltrimethylsilan in 10 mL CH_3CN wurden bei 0°C 0.51 mL (4.1 mmol) $BF_3{\cdot}OEt_2$ und 73 µL (0.41 mmol) TMSOTf tropfenweise gegeben und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung in eine Mischung aus 50 mL Et_2O und 15 mL ges. $NaHCO_3$-Lösung gegossen. Nach Schütteln wurde die organische Phase mit 10 mL ges. $NaHCO_3$-Lösung, 15 mL Wasser und 5 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und unter vermindertem Druck eingeengt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (PE/EE 5:1 → 1:1) und 401 mg (35%) Produkt als farbloses Öl erhalten. Als Nebenprodukt wurde 70 mg (10%) des 6-*O*-entschützten *C*-Glucosids **37** in Form eines leicht gelblichen Öls erhalten.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = +63.5° (*c* = 2.6, $CHCl_3$).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.71-7.62 (m, 4H), 7.44-7.33 (m, 6H), 5.80 (m, 1H), 5.32 (dd, *J* = 8.9, 8.9 Hz, 1H), 5.14 (br d, *J* = 17.2 Hz, 1H), 5.10-5.03 (m, 3H), 4.27 (m, 1H), 3.78 (m, 1H), 3.69 (d, *J* = 3.9 Hz, 2H), 2.56 (m, 1H), 2.33 (m, 1H), 2.05 (s, 3H), 2.00 (s, 3H), 1.91 (s, 3H), 1.05 (s, 9H).

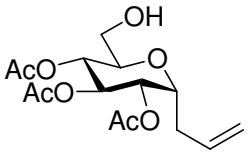
^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 170.3 (C_q), 169.8 (C_q), 169.5 (C_q), 135.75 (CH), 135.73 (CH), 133.4 (CH), 133.3 (2 C_q), 129.8 (CH), 129.7 (CH), 127.71 (CH), 127.67 (CH), 117.7 (CH_2), 71.8 (2 CH), 71.0 (CH), 70.7 (CH), 69.1 (CH), 63.0 (CH_2), 30.9 (CH_2), 26.8 (CH_3), 20.8 (CH_3), 20.7 (2 CH_3), 19.3 (C_q).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3072 (w), 2932 (w), 2858 (w), 1753 (s), 1428 (w), 1368 (m), 1245 (s), 1222 (s), 1113 (m), 1033 (m), 909 (w), 703 (m).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 527 (M^+-C_3H_5, 2), 511 (32), 349 (11), 241 (100), 199 (47), 163 (12), 135 (13), 81 (4).

HRMS ($C_{28}H_{35}O_8Si$, M^+-C_3H_5): ber. 527.2101, gef. 527.2106.

3-(2,3,4-Tri-*O*-acetyl-α-D-glucopyranosyl)-prop-1-en (37)



Als Nebenprodukt der Darstellung von **35** wurde **37** in Form eines leicht gelblichen Öls erhalten.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = +64.6° (*c* = 0.70, $CHCl_3$).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 5.72 (m, 1H), 5.36 (dd, *J* = 9.4, 9.4 Hz, 1H), 5.17-5.02 (m, 3H), 4.94 (dd, *J* = 9.4, 9.4 Hz, 1H), 4.26 (m, 1H), 3.68-3.57 (m, 2H), 3.52 (m, 1H), 2.53 (m, 1H), 2.47-2.20 (m, 2H), 2.05-1.98 (m, 9H).

^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 170.3 (C_q), 170.2 (C_q), 169.7 (C_q), 135.7 (CH), 117.9 (CH_2), 72.1 (CH), 70.7 (2 CH), 70.5 (CH), 69.3 (CH), 61.5 (CH_2), 30.5 (CH_2), 20.8 (CH_3), 20.7 (2 CH_3).

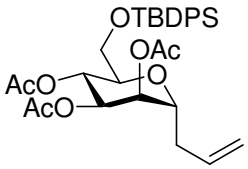
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3494 (br), 3077 (w), 2949 (w), 1747 (s), 1643 (w), 1369 (m), 1221 (s), 1096 (m), 1032 (s), 909 (m).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 331 (MH^+, 6), 271 (20), 193 (16), 169 (28), 151 (100), 127 (59), 109 (92), 97 (51), 81 (65), 69 (23), 53 (29).

HRMS ($C_{15}H_{23}O_8$, MH^+): ber. 331.1393, gef. 331.1390.

CHN-Analyse ($C_{15}H_{22}O_8$): ber. C 54.54, H 6.71; gef. C 54.16, H 6.80.

3-(2,3,4-Tri-*O*-acetyl-6-*O*-(*tert*-butyldiphenylsilyl)-α-D-mannopyranosyl)-prop-1-en (36)



Zu einer Lösung von 2.34 g (4.19 mmol) **34** und 0.88 mL (5.5 mmol) Allyltrimethylsilan in 25 mL CH_3CN wurden bei 0°C 1.1 mL (8.8 mmol) $BF_3 \cdot OEt_2$ und 0.15 mL (0.83 mmol) TMSOTf tropfenweise gegeben und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung in eine Mischung aus 120 mL MTB und 25 mL ges. $NaHCO_3$-Lösung gegossen. Nach Schütteln wurde die organische Phase mit 40 mL ges. $NaHCO_3$-Lösung, 25 mL Wasser und 20 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und unter vermindertem Druck eingeengt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (PE/EE 4:1 → 1:1) und 1.09 g (46%) Produkt als farbloses Öl erhalten. Als Nebenprodukt wurde 181 mg (13%) des 6-*O*-entschützten *C*-Mannosids **38** in Form eines farblosen Öls erhalten.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = +16.8° (*c* = 1.8, $CHCl_3$).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.71-7.64 (m, 4H), 7.45-7.34 (m, 6H), 5.82 (m, 1H), 5.30 (dd, *J* = 8.7, 7.7 Hz, 1H), 5.25 (dd, *J* = 8.7, 3.1 Hz, 1H), 5.21-5.09 (m, 3H), 4.00 (m, 1H),

3.82-3.76 (m, 2H), 3.73 (m, 1H), 2.52 (m, 1H), 2.39 (m, 1H), 2.09 (s, 3H), 1.97 (s, 3H), 1.93 (s, 3H), 1.07 (s, 9H).

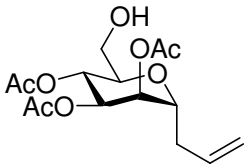
^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 170.3 (C_q), 170.2 (C_q), 169.6 (C_q), 135.8 (CH), 135.7 (CH), 133.42 (C_q), 133.36 (C_q), 132.9 (CH), 129.8 (2 CH), 127.72 (CH), 127.69 (CH), 118.2 (CH_2), 73.9 (CH), 73.6 (CH), 70.4 (CH), 69.2 (CH), 67.3 (CH), 63.0 (CH_2), 33.8 (CH_2), 26.8 (CH_3), 21.0 (CH_3), 20.80 (CH_3), 20.77 (CH_3), 19.3 (C_q).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3072 (w), 2931 (m), 2857 (m), 1748 (s), 1369 (m), 1247 (s), 1224 (s), 1112 (m), 1048 (m), 703 (m).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 511 (M^+-C_4H_9, 46), 349 (15), 241 (100), 199 (55), 163 (18), 135 (16), 81 (6).

HRMS ($C_{27}H_{31}O_8Si$, M^+-C_4H_9): ber. 511.1788, gef. 511.1789.

3-(2,3,4-Tri-*O*-acetyl-α-D-mannopyranosyl)-prop-1-en (38)



Eine Lösung von **36** in THF wurde bei 0°C mit HF-Pyridin-Komplex versetzt und bei Raumtemperatur 3 h gerührt. Bei 0°C wurde 12 mL ges. Na_2CO_3-Lösung tropfenweise dazugegeben. Die wässrige Phase wurde dreimal mit je 10 mL CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck eingeengt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (PE/EE 3:2). Es wurde 105 mg (72%) Produkt als farbloses Öl isoliert.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = -2.3° (*c* = 1.0, $CHCl_3$).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 5.72 (m, 1H), 5.36 (dd, *J* = 9.7, 3.3 Hz, 1H), 5.24-5.12 (m, 4H), 4.02 (ddd, *J* = 8.6, 6.6, 1.8 Hz, 1H), 3.66 (m, 1H), 3.62 (m, 2H), 2.56 (m, 1H), 2.41(m, 1H), 2.33-2.16 (bm, 1H), 2.05-2.11 (s, 3H), 2.05 (s, 3H), 1.99 (s, 3H).

^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 170.4 (C_q), 170.3 (C_q), 170.1 (C_q), 132.5 (CH), 118.6 (CH_2), 75.1 (CH), 72.3 (CH), 70.4 (CH), 69.0 (CH), 67.0 (CH), 61.7 (CH_2), 33.4 (CH_2), 21.0 (CH_3), 20.8 (CH_3), 20.7 (CH_3).

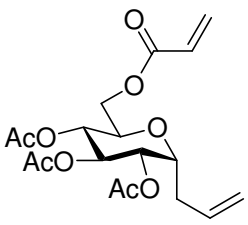
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3519 (br), 2935 (w), 1742 (s), 1370 (m), 1245 (s), 1223 (s), 1044 (m), 915 (m).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 331 (MH^+, <1), 289 (42), 229 (55), 169 (50), 137 (43), 127 (100), 109 (93), 97 (34), 81 (28).

HRMS ($C_{15}H_{23}O_8$, MH^+): ber. 331.1393, gef. 331.1399.

CHN-Analyse ($C_{15}H_{22}O_8$): ber. C 54.54, H 6.71; gef. C 54.45, H 6.71.

3-(2,3,4,-Tri-*O*-acetyl-6-*O*-acryloyl-α-D-glucopyranosyl)-prop-1-en (40)



Zu einer Lösung von 266 mg (0.805 mmol) **37** und 0.56 mL (4.0 mmol) Triethylamin in 10 mL CH_2Cl_2 wurde bei 0°C 0.13 mL (1.6 mmol) Acrylsäurechlorid gegeben und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Bei 0°C wurde 4.5 mL 25% HCl zugegeben, 5 min gerührt, 90 mL CH_2Cl_2 und 30 mL Wasser zugegeben. Die organische Phase wurde mit 100 mL ges. $NaHCO_3$-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck eingeengt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (PE/EE 3:1) und 146 mg (47%) Produkt als weißer, kristalliner Feststoff isoliert.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = +69.1° (*c* = 0.80, $CHCl_3$).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 6.45 (d, *J* = 17.4 Hz, 1H), 6.13 (dd, *J* = 17.4, 10.5 Hz, 1H), 5.87 (d, *J* = 10.5 Hz, 1H), 5.74 (m, 1H), 5.34 (dd, *J* = 9.1, 9.0 Hz, 1H), 5.18-5.05 (m, 3H), 4.98 (dd, *J* = 9.1, 9.0 Hz, 1H), 4.28 (m, 1H), 4.23 (d, *J* = 4 Hz, 2H), 3.92 (dt, *J* = 9, 4 Hz 1H), 2.56 (m, 1H), 2.34 (m, 1H), 2.06-2.04 (m, 6H), 2.03 (s, 3H).

^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 170.2 (C_q), 169.7 (C_q), 169.6 (C_q), 165.8 (C_q), 132.9 (CH), 131.6 (CH_2), 127.9 (CH), 118.0 (CH_2), 71.9 (CH), 70.4 (CH), 70.3 (CH), 69.1 (CH), 68.9 (CH), 62.6 (CH_2), 30.7 (CH_2), 20.8 (CH_3), 20.7 (2 CH_3).

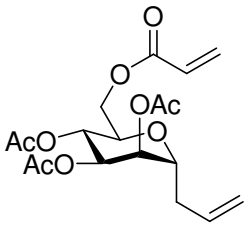
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 2954 (w), 1748 (s), 1729 (s), 1635 (w), 1369 (m), 1243 (s), 1217 (s), 1189 (s), 1032 (s), 908 (m), 809 (m).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 385 (MH^+, <1), 343 (20), 181 (100), 169 (23), 137 (21), 127 (12), 109 (80), 81 (11), 55 (95).

HRMS ($C_{18}H_{25}O_9$, MH^+): ber. 385.1499, gef. 385.1500.

CHN-Analyse ($C_{18}H_{24}O_9$): ber. C 56.25, H 6.29; gef. C 56.73, H 6.69.

3-(2,3,4,-Tri-*O*-acetyl-6-*O*-acryloyl-α-D-mannopyranosyl)-prop-1-en (41)



Zu einer Lösung von 177 mg (0.536 mmol) **38** und 0.37 mL (2.7 mmol) Triethylamin in 6 mL CH_2Cl_2 wurde bei 0°C 87 µL (1.1 mmol) Acrylsäurechlorid gegeben und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit 15 mL CH_2Cl_2 verdünnt, mit 20 mL Wasser und 20 mL ges. $NaHCO_3$-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck eingeengt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (PE/EE 4:1) und 115 mg (61%) Produkt als farbloses Öl isoliert.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +9.2°$ ($c = 0.85$, $CHCl_3$).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 6.44 (d, *J* = 17.3 Hz, 1H), 6.15 (dd, *J* = 17.3, 10.5 Hz, 1H), 5.87 (d, *J* = 10.5 Hz, 1H), 5.76 (m, 1H), 5.28 (dd, *J* = 8.7, 3.0 Hz, 1H), 5.24-5.09 (m, 4H), 4.35 (dd, *J* = 12.0, 6.6 Hz, 1H), 4.26 (dd, *J* = 12.0, 2.6 Hz, 1H), 4.04 (m, 1H), 3.95 (m, 1H), 2.53 (m, 1H), 2.41 (m, 1H), 2.12 (s, 3H), 2.07 (s, 3H), 2.03 (s, 3H).

^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 170.2 (C_q), 170.0 (C_q), 169.7 (C_q), 165.8 (C_q), 132.6 (CH), 131.4 (CH_2), 128.0 (CH), 118.4 (CH_2), 74.0 (CH), 70.8 (CH), 70.1 (CH), 68.8 (CH), 67.3 (CH), 62.6 (CH_2), 33.7 (CH_2), 21.0 (CH_3), 20.82 (CH_3), 20.75 (CH_3).

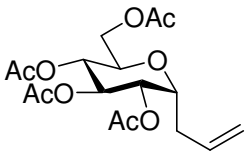
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 2955 (w), 1746 (s), 1636 (w), 1371 (m), 1246 (s), 1223 (s), 1050 (m), 985 (m), 809 (w).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 385 (MH^+, <1), 343 (34), 181 (91), 169 (34), 137 (27), 127 (22), 109 (67), 81 (20), 55 (100).

HRMS ($C_{18}H_{25}O_9$, MH^+): ber. 385.1499, gef. 385.1499.

CHN-Analyse ($C_{18}H_{24}O_9$): ber. C 56.25, H 6.29; gef. C 55.89, H 6.14.

3-(2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl-α-D-glucopyranosyl)-prop-1-en (42)



Zu einer Lösung von 4.00 g (10.3 mmol) β-D-Glucosepentaacetat und 2.0 mL (13 mmol) Allyltrimethylsilan in 50 mL CH_3CN wurden bei 0°C 2.6 mL (21 mmol) $BF_3{\cdot}OEt_2$ und 0.37 mL (2.1 mmol) TMSOTf tropfenweise gegeben und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung in eine Mischung aus 150 mL MTB und 50 mL ges. $NaHCO_3$-Lösung gegossen. Nach Schütteln wurde die organische Phase mit 50 mL ges. $NaHCO_3$-Lösung, 50 mL Wasser und 50 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und unter vermindertem Druck eingeengt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (PE/EE 2:1) und 2.85 g (75%, α/β >10:1) Produkt als weißer, leicht gelber Feststoff erhalten.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 5.73 (m, 1H), 5.32 (dd, *J* = 9.2, 9.0 Hz, 1H), 5.17-5.05 (m, 3H), 5.01 (dd, *J* = 9.2, 9.0 Hz, 1H), 4.26 (m, 1H), 4.19 (dd, *J* = 12.2, 5.3 Hz, 1H), 4.06 (dd, *J* = 12.2, 2.4 Hz, 1H), 3.84 (m, 1H), 2.53 (m, 1H), 2.32 (m, 1H), 2.06 (s, 3H), 2.04-1.98 (m, 9H).

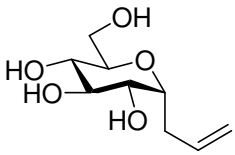
^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 170.7 (C_q), 170.2 (C_q), 169.7 (C_q), 169.6 (C_q), 133.0 (CH), 117.9 (CH_2), 72.0 (CH), 70.4 (CH), 70.3 (CH), 68.87 (CH), 68.86 (CH), 62.3 (CH_2), 30.6 (CH_2), 20.77 (CH_3), 20.75 (CH_3), 20.70 (CH_3), 20.66 (CH_3).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 2954 (w), 1747 (s), 1368 (m), 1223 (s), 1095 (m), 1033 (s), 909 (w).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 373 (MH^+, <1), 331 (11), 211 (5), 169 (100), 137 (16), 127 (22), 109 (65), 81 (10).

HRMS ($C_{17}H_{25}O_9$, MH^+): ber. 373.1499, gef. 373.1486.

3-(α-D-Glucopyranosyl)-prop-1-en (43)



Zu einer Lösung von 940 mg (2.52 mmol) **42** in 25 mL MeOH wurde 68 mg (1.26 mmol) NaOMe gegeben und bei Raumtemperatur 1.5 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit Eisessig neutralisiert und unter vermindertem Druck eingeengt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (EE/MeOH 9:1) und 479 mg (93%) Produkt als weißer Feststoff isoliert.

^{1}H NMR (500 MHz, CD_3OD): δ (ppm) = 5.87 (m, 1H), 5.11 (m, 1H), 5.03 (m, 1H), 3.94 (ddd, *J* = 10.3, 5.7, 5.4 Hz, 1H), 3.73 (dd, *J* = 11.8, 2.6 Hz, 1H), 3.64 (dd, *J* = 11.8, 5.3 Hz, 1H), 3.58 (dd, *J* = 9.4, 5.7 Hz, 1H), 3.53 (dd, *J* = 9.4, 8.5 Hz, 1H), 3.44 (ddd, *J* = 9.4, 5.3, 2.6 Hz, 1H), 3.28 (m, 1H), 2.50-2.37 (m, 2H).

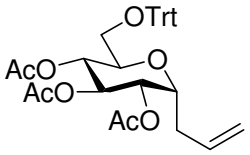
^{13}C NMR (125.8 MHz, CD_3OD): δ (ppm) = 137.4 (CH), 117.7 (CH_2), 77.9 (CH), 76.0 (CH), 75.4 (CH), 73.8 (CH), 73.1 (CH), 63.8 (CH_2), 31.4 (CH_2).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3350 (br), 2922 (m), 1364 (m), 1071 (s), 1022 (m), 914 (m).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 163 (M^+-C_3H_5, 25), 145 (100), 127 (38), 85 (92), 73 (97), 57 (67).

HRMS ($C_6H_{11}O_5$, M^+-C_3H_5): ber. 163.0606, gef. 163.0602.

3-(2,3,4-Tri-*O*-acetyl-6-*O*-trityl-α-D-glucopyranosyl)-prop-1-en (44)



Eine Mischung von 456 mg (2.23 mmol) **43** und 685 mg (2.46 mmol) TrtCl in 7 mL Pyridin wurde bei 90°C 4 h gerührt. Anschließend wurde auf 0°C gekühlt und 7 mL Pyridin hinzugegeben, gefolgt von 3.7 mL Ac_2O. Nach Rühren bei Raumtemperatur über Nacht wurde die Reaktionsmischung in 100 mL Eiswasser gegossen und dreimal mit je 40 mL MTB extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 75 mL $KHSO_4$-Lösung, mit 75 mL ges. $NaHCO_3$-Lösung und mit 75 mL Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck eingeengt. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstandes an Kieselgel (PE/MTB 3:1) lieferte 1.17 g (92%) Produkt als farbloses Öl.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = +69.7° (*c* = 1.5, $CHCl_3$).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.48-7.38 (m, 6H), 7.33-7.18 (m, 9H), 5.86 (m, 1H), 5.27 (m, 1H), 5.21 (dd, *J* = 17.1, 1.3 Hz, 1H), 5.15 (br d, *J* = 10.3 Hz, 1H), 5.07 (dd, *J* = 9.0, 5.6 Hz, 1H), 4.97 (dd, *J* = 9.0, 8.8 Hz, 1H), 4.29 (m, 1H), 3.84 (dt, *J* = 8.8, 4.1 Hz, 1H), 3.12 (d, *J* = 4.1 Hz, 2H), 2.59 (m, 1H), 2.34 (m, 1H), 2.05 (s, 3H), 1.97 (s, 3H), 1.77 (s, 3H).

^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 170.3 (C_q), 169.8 (C_q), 169.3 (C_q), 146.9 (C_q), 133.4 (CH), 129.0 (CH), 127.8 (CH), 127.0 (CH), 117.7 (CH_2), 86.7 (CH), 71.8 (CH), 70.7 (CH), 70.6 (CH), 69.4 (CH), 62.7 (CH_2), 30.8 (CH_2), 20.8 (2 CH_3), 20.6 (CH_3).

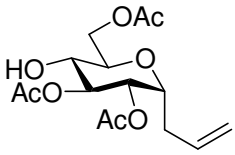
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3032 (w), 2946 (w), 1751 (s), 1449 (m), 1368 (m), 1245 (s), 1222 (s), 1032 (m), 910 (w), 705 (m).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 572 (M^+, 2), 495 (4), 299 (3), 259 (8), 243 (100), 165 (25), 137 (10), 105 (8).

HRMS ($C_{34}H_{36}O_8$, M^+): ber. 572.2410, gef. 572.2410.

CHN-Analyse ($C_{34}H_{36}O_8$): ber. C 71.31, H 6.34; gef. C 70.77, H 6.31.

3-(2,3,6-Tri-*O*-acetyl-α-D-glucopyranosyl)-prop-1-en (39)



Zu einer Lösung von 1.11 g (2.12 mmol) **44** in 20 mL CH_2Cl_2 wurde 7.5 mL TFA gegeben und bei Raumtemperatur 45 min gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde der Rückstand in EE aufgenommen, mit 50 mL $NaHCO_3$-Lösung und mit 50 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen und unter vermindertem Druck eingeengt. Der Rückstand wurde in 20 mL THF gelöst und 250 mg $NaHCO_3$ in 5 mL Wasser dazugegeben und 20 min gerührt, wieder aufkonzentriert, in 70 mL EE aufgenommen, mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck eingeengt. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstandes an Kieselgel (PE/MTB 3:2) lieferte 458 mg (66%) Produkt als farbloses Öl. Als Verunreinigung kleiner Anteil an **37** (**39/37** = 5:1).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 5.75 (m, 1H), 5.19 (dd, *J* = 9.6, 8.9 Hz, 1H), 5.16-5.09 (m, 2H), 5.06 (dd, *J* = 9.6, 5.9 Hz, 1H), 4.44 (dd, *J* = 12.1, 4.6 Hz, 1H), 4.27-4.20 (m, 2H), 3.68 (m, 1H), 3.51 (dd, *J* = 9.6, 8.9 Hz, 1H), 3.10-2.80 (br m, 1H), 2.54 (m, 1H), 2.32 (m, 1H), 2.11 (s, 3H), 2.10 (s, 3H), 2.05 (s, 3H).

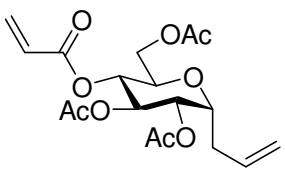
^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 171.7 (C_q), 171.5 (C_q), 169.8 (C_q), 133.2 (CH), 117.8 (CH_2), 73.2 (CH), 72.3 (CH), 71.2 (CH), 70.4 (CH), 69.5 (CH), 63.2 (CH_2), 30.6 (CH_2), 21.0 (CH_3), 20.9 (CH_3), 20.8 (CH_3).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3471 (br), 3077 (w), 2960 (w), 1741 (s), 1436 (w), 1368 (m), 1222 (s), 1030 (s), 908 (m), 801 (w).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 331 (MH^+, <1), 289 (18), 229 (83), 169 (37), 127 (100), 109 (65).

HRMS ($C_{15}H_{23}O_8$, MH^+): ber. 331.1393, gef. 331.1383.

3-(2,3,6-Tri-*O*-acetyl-4-*O*-acryloyl-α-D-glucopyranosyl)-prop-1-en (45)



Zu einer Lösung von 131 mg (0.397 mmol) **39** und 0.28 mL (2.0 mmol) Triethylamin in 3 mL CH_2Cl_2 wurde bei 0°C 64 µL (0.79 mmol) Acrylsäurechlorid gegeben und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde der Rückstand in 30 mL EE aufgenommen und dreimal mit je 10 mL ges. $NaHCO_3$-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet, unter vermindertem Druck eingeengt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (PE/EE 4:1). Es wurde 75 mg (50%) Produkt als weißer, kristalliner Feststoff isoliert.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 6.43 (br d, *J* = 17.3 Hz, 1H), 6.08 (dd, *J* = 17.3, 10.5 Hz, 1H), 5.90 (br d, *J* = 10.5 Hz, 1H), 5.76 (m, 1H), 5.40 (dd, *J* = 9.4, 8.9 Hz, 1H), 5.20-5.03 (m, 4H), 4.30 (m, 1H), 4.18 (dd, *J* = 12.1, 4.5 Hz, 1H), 4.11 (dd, *J* = 12.1, 2.7 Hz, 1H), 3.91 (m, 1H), 2.58 (m, 1H), 2.35 (m, 1H), 2.07 (s, 3H), 2.05 (s, 3H), 2.00 (s, 3H).

^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 170.7 (C_q), 170.1 (C_q), 169.6 (C_q), 164.7 (C_q), 133.0 (CH), 132.6 (CH_2), 127.3 (CH), 117.9 (CH_2), 72.0 (CH), 70.4 (CH), 70.2 (CH), 69.1 (CH), 68.9 (CH), 62.5 (CH_2), 30.7 (CH_2), 20.80 (CH_3), 20.78 (CH_3), 20.7 (CH_3).

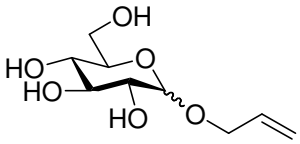
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 2955 (w), 1746 (s), 1408 (w), 1369 (m), 1224 (s), 1179 (m), 1035 (s), 907 (w), 807 (w).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 385 (MH^+, <1), 343 (16), 283 (2), 181 (36), 169 (72), 127 (19), 109 (66), 55 (100).

HRMS ($C_{18}H_{25}O_9$, MH^+): ber. 385.1499, gef. 385.1500.

2.2. Zu Kapitel 2.2.2.

Prop-2-enyl-D-glucopyranosid (46)



Zu einer Lösung von 8.00 g (20.5 mmol) β-D-Glucosepentaacetat und 3.02 mL (44.3 mmol) Prop-2-en-1-ol in 60 mL CH_2Cl_2 wurde 3.09 mL (24.6 mmol) $BF_3 \cdot OEt_2$ tropfenweise dazugegeben und bei Raumtemperatur über Nacht unter N_2-Atmopsphäre gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit 25 mL CH_2Cl_2 verdünnt und mit 100 mL ges. $NaHCO_3$-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck eingeengt. Der Rückstand wurde in 70 mL einer 0.04 M Lösung von NaOMe in MeOH gelöst und 2 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit 3.5 mL Amberlite IR-120 (H^+) gequencht und weitere 30 min gerührt. Das Harz wurde abfiltriert, das Filtrat eingeengt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (CH_2Cl_2/MeOH 5:1). Es wurde 3.35 g (74%, β/α 4.5:1) Produkt als farbloses Öl erhalten.

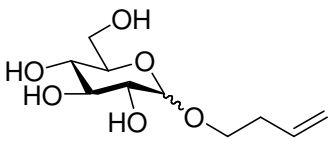
^{1}H NMR (500 MHz, CD_3OD): (β-Anomer) δ (ppm) = 5.96 (m, 1H), 5.33 (m, 1H), 5.16 (m, 1H), 4.37 (dddd, *J* = 12.9, 5.2, 1.4, 1.4 Hz, 1H), 4.30 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 4.14 (dddd, *J* = 12.9, 6.1, 1.1, 1.1 Hz, 1H), 3.86 (dd, *J* = 11.9, 2.0 Hz, 1H), 3.66 (dd, *J* = 11.9, 5.4 Hz, 1H), 3.35 (dd, *J* = 8.9, 8.7 Hz, 1H), 3.31-3.22 (m, 2H), 3.20 (dd, *J* = 8.9, 7.8 Hz, 1H).

^{13}C NMR (125.8 MHz, CD_3OD): (β-Anomer) δ (ppm) = 136.6 (CH), 118.3 (CH_2), 104.2 (CH), 78.9 (CH), 78.7 (CH), 75.9 (CH), 72.4 (CH), 71.9 (CH_2), 63.6 (CH_2).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3353 (br), 2919 (m), 2880 (m), 1410 (m), 1352 (m), 1073 (s), 1023 (m), 926 (m).

MS (FAB): *m/z* (%) = 221 (MH^+, 55), 163 (100), 137 (79), 93 (98), 85 (62), 73 (42), 57 (36).

But-3-enyl-D-glucopyranosid (47)



Analog der Darstellung von **46** wurde 8.00 g (20.5 mmol) β-D-Glucosepentaacetat mit 3.80 mL (44.3 mmol) But-3-en-1-ol umgesetzt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (CH_2Cl_2/MeOH 6:1) wurde 2.75 g (57%, β/α 3.3:1) Produkt als farbloses Öl erhalten.

^{1}H NMR (500 MHz, CD_3OD): (β-Anomer) δ (ppm) = 5.86 (m, 1H), 5.09 (m, 1H), 5.01 (m, 1H), 4.26 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 3.93 (dt, *J* = 9.5, 7.0 Hz, 1H), 3.86 (br d, *J* = 11.5 Hz, 1H), 3.66

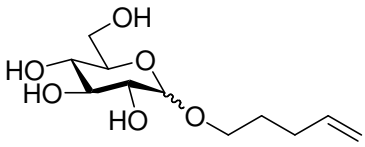
(m, 1H), 3.59 (dt, *J* = 9.5, 7.0 Hz, 1H), 3.35 (dd, *J* = 9.1, 8.6 Hz, 1H), 3.32-3.22 (m, 2H), 3.17 (dd, *J* = 9.1, 7.8 Hz, 1H), 2.37 (m, 2H).

^{13}C NMR (125.8 MHz, CD_3OD): (β-Anomer) δ (ppm) = 137.1 (CH), 117.6 (CH_2), 105.1 (CH), 78.8 (CH), 78.7 (CH), 75.9 (CH), 72.4 (CH), 71.0 (CH_2), 63.6 (CH_2), 36.0 (CH_2).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3377 (br), 2922 (m), 2882 (m), 1641 (w), 1419 (m), 1368 (m), 1077 (s), 1031 (s), 916 (m).

MS (FAB): *m/z* (%) = 235 (MH^+, 34), 185 (29), 163 (47), 137 (49), 93 (100), 85 (34), 55 (62).

Pent-4-enyl-D-glucopyranosid (48)



Analog der Darstellung von **46** wurde 8.00 g (20.5 mmol) β-D-Glucosepentaacetat mit 4.62 mL (45.1 mmol) Pent-4-en-1-ol umgesetzt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (CH_2Cl_2/MeOH 6:1) wurde 2.55 g (50%, β/α 2.9:1) Produkt als farbloses Öl erhalten.

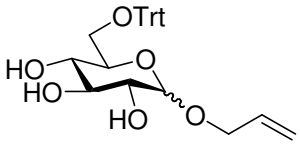
^{1}H NMR (500 MHz, CD_3OD): (β-Anomer) δ (ppm) = 5.84 (m, 1H), 5.02 (m, 1H), 4.94 (m, 1H), 4.24 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 3.91 (dt, *J* = 9.6, 7.7 Hz, 1H), 3.85 (dd, *J* = 11.8, 2.0 Hz, 1H), 3.66 (dd, *J* = 11.8, 5.2 Hz, 1H), 3.55 (dt, *J* = 9.6, 6.7 Hz, 1H), 3.35 (dd, *J* = 9.1, 8.5 Hz, 1H), 3.32-3.22 (m, 2H), 3.17 (dd, *J* = 9.1, 7.8 Hz, 1H), 2.15 (m, 2H), 1.70 (m, 2H).

^{13}C NMR (125.8 MHz, CD_3OD): (β-Anomer) δ (ppm) = 140.3 (CH), 116.0 (CH_2), 105.0 (CH), 78.9 (CH), 78.7 (CH), 75.9 (CH), 72.4 (CH), 71.0 (CH_2), 63.6 (CH_2), 32.0 (CH_2), 30.9 (CH_2).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3376 (br), 2923 (m), 2882 (m), 1641 (w), 1435 (m), 1370 (m), 1077 (s), 1030 (s), 912 (m).

MS (FAB): *m/z* (%) = 249 (MH^+, 30), 163 (68), 145 (62), 127 (31), 85 (72), 69 (100).

Prop-2-enyl-6-*O*-trityl-D-glucopyranosid (49)



Eine Mischung von 3.29 g (14.9 mmol) **46** und 4.58 g (16.4 mmol) TrtCl in 50 mL Pyridin wurde bei 90°C 3 h gerührt, anschließend unter vermindertem Druck eingeengt und der Rückstand mehrmals mit Toluol co-evaporiert. Der Rückstand wurde in 100 mL CH_2Cl_2 gelöst und mit 100 mL Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck eingeengt. Säulenchromatographische Reinigung

des Rückstandes an Kieselgel (PE/EE 1:5) lieferte 6.05 g (88%, β/α 4.5:1) Produkt als farbloses Öl.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): (β-Anomer) δ (ppm) = 7.47 (m, 6H), 7.31-7.25 (m, 6H), 7.21 (m, 3H), 5.95 (m, 1H), 5.32 (m, 1H), 5.19 (m, 1H), 4.65-4.40 (br m, 1H), 4.36 (m, 1H), 4.30 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 4.15 (m, 1H), 4.00-3.50 (br m, 2H), 3.49-3.30 (m, 6H).

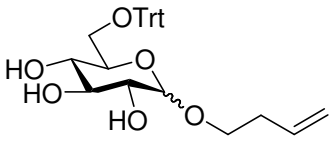
^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): (β-Anomer) δ (ppm) = 143.9 (C_q), 134.0 (CH), 128.8 (CH), 128.0 (CH), 127.2 (CH), 118.2 (CH_2), 101.4 (CH), 86.9 (C_q), 76.5 (CH), 74.6 (CH), 73.5 (CH), 71.5 (CH), 70.1 (CH_2), 64.1 (CH_2).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3384 (br), 3059 (w), 2926 (m), 2878 (m), 1490 (m), 1449 (m), 1364 (m), 1050 (s), 1003 (m), 926 (m), 766 (m), 702 (m).

MS (FAB): *m/z* (%) = 485 (MNa^+, 2), 302 (2), 243 (100), 183 (5), 165 (18), 105 (10), 77 (5).

CHN-Analyse ($C_{28}H_{30}O_6$): ber. C 72.71, H 6.54; gef. C 71.90, H 6.64.

But-3-enyl-6-*O*-trityl-D-glucopyranosid (50)



2.61 g (11.1 mmol) **47** wurde analog der Umsetzung von **46** zur Darstellung von **49** umgesetzt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (PE/EE 1:5) wurde 4.44 g (84%, β/α 3.9:1) Produkt als weiße Schaumkristalle erhalten.

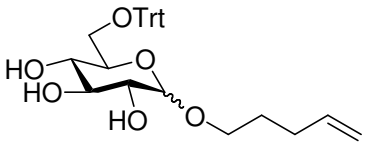
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): (β-Anomer) δ (ppm) = 7.46 (m, 6H), 7.33-7.25 (m, 6H), 7.21 (m, 3H), 5.82 (m, 1H), 5.12 (m, 1H), 5.06 (m, 1H), 4.27 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 4.08 (m, 1H), 3.95 (dt, *J* = 9.6, 7.0 Hz, 1H), 3.62 (dt, *J* = 9.6, 7.1 Hz, 1H), 3.51-3.44 (m, 2H), 3.43-3.32 (m, 6H), 2.41 (m, 2H).

^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): (β-Anomer) δ (ppm) = 143.8 (C_q), 134.8 (CH), 128.8 (CH), 128.0 (CH), 127.2 (CH), 117.0 (CH_2), 102.6 (CH), 87.0 (C_q), 76.4 (CH), 74.4 (CH), 73.6 (CH), 71.7 (CH), 69.0 (CH_2), 64.2 (CH_2), 34.2 (CH_2).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3462 (br), 3065 (w), 2925 (w), 2882 (w), 1490 (w), 1446 (m), 1332 (w), 1158 (m), 1078 (m), 1031 (s), 1013 (s), 914 (w), 759 (s), 699 (s).

MS (FAB): *m/z* (%) = 499 (MNa^+, 2), 325 (3), 243 (100), 165 (10), 105 (5), 93 (16), 55 (16).

Pent-4-enyl-6-*O*-trityl-D-glucopyranosid (51)



2.50 g (10.1 mmol) **48** wurde analog der Umsetzung von **46** zur Darstellung von **49** umgesetzt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (PE/EE1:5) wurde 4.18 g (85%, β/α 3.2:1) Produkt als weiße Schaumkristalle erhalten.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): (β-Anomer) δ (ppm) = 7.46 (m, 6H), 7.33-7.25 (m, 6H), 7.25-7.18 (m, 3H), 5.81 (m, 1H), 5.03 (m, 1H), 4.96 (m, 1H), 4.25 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 4.14 (m, 1H), 3.91 (dt, *J* = 9.6, 6.8 Hz, 1H), 3.57 (dt, *J* = 9.6, 6.9 Hz, 1H), 3.53-3.30 (m, 8H), 2.14 (m, 2H), 1.75 (m, 2H).

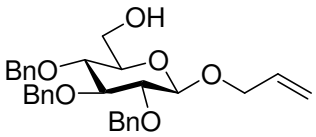
^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): (β-Anomer) δ (ppm) = 143.8 (C_q), 138.1 (CH), 128.8 (CH), 128.0 (CH), 127.2 (CH), 115.1 (CH_2), 102.6 (CH), 87.0 (C_q), 76.4 (CH), 74.4 (CH), 73.6 (CH), 71.7 (CH), 69.4 (CH_2), 64.2 (CH_2), 30.3 (CH_2), 28.9 (CH_2).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3431 (br), 3064 (w), 2923 (m), 2881 (m), 1640 (w), 1490 (m), 1446 (m), 1332 (w), 1157 (m), 1078 (m), 1031 (s), 1013 (s), 913 (m), 759 (s), 699 (s).

MS (FAB): *m/z* (%) = 243 (100), 137 (28), 105 (26), 69 (43).

CHN-Analyse ($C_{30}H_{34}O_6$): ber. C 73.45, H 6.99; gef. C 72.93, H 6.96.

Prop-2-enyl-2,3,4-tri-*O*-benzyl-β-D-glucopyranosid (52b)



Zu einer Lösung von 3.00 g (6.49 mmol) **49** in 25 mL DMF wurde 1.30 g einer 60% Dispersion NaH in Mineralöl (32.5 mmol) gegeben. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur 30 min gerührt und nach Abkühlen auf 0°C wurden 3.47 mL (29.2 mmol) Benzylbromid und 192 mg (0.52 mmol) Tetrabutylammoniumiodid dazugegeben. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt, mit MeOH gequencht, mit 130 mL MTB verdünnt und mit 130 mL Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet, unter vermindertem Druck eingeengt und der Rückstand in 30 mL 1% H_2SO_4 in MeOH gelöst. Nach Rühren bei Raumtemperatur für 1 h wurde 2.88 g festes Na_2CO_3 zugegeben und weitergerührt bis ein neutraler pH-Wert erreicht wurde. Die Mischung wurde filtriert und das Filtrat unter vermindertem Druck zu einem Sirup aufkonzentriert. Dieser wurde in 60 mL CH_2Cl_2 gelöst, mit 30 mL Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, unter vermindertem Druck eingeengt und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (PE/EE 4:1 → 2:1). Es wurde 1.63 g (51%) Produkt als leicht gelblicher Feststoff isoliert. Als Beiprodukt wurde 305 mg (10%) des α-Anomers **52a** in Form eines leicht gelblichen Öls erhalten.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = +4.7° (*c* = 1.2, $CHCl_3$).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.39-7.27 (m, 15H), 5.97 (m, 1H), 5.37 (m, 1H), 5.24 (m, 1H), 4.99-4.93 (m, 2H), 4.88 (d, *J* = 10.9 Hz, 1H), 4.83 (d, *J* = 11.0 Hz, 1H), 4.75 (d, *J* = 10.9 Hz, 1H), 4.66 (d, *J* = 11.0 Hz, 1H), 4.51 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 4.42 (m, 1H), 4.18 (m, 1H), 3.88 (dd, *J* = 11.9, 2.7 Hz, 1H), 3.73 (dd, *J* = 11.9, 4.6 Hz, 1H), 3.69 (dd, *J* = 9.2, 9.0 Hz, 1H), 3.59 (dd, *J* = 9.5, 9.2 Hz, 1H), 3.47 (dd, *J* = 9.0, 7.9 Hz, 1H), 3.38 (m, 1H), 2.00-1.75 (br m, 1H).

^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 138.6 (C_q), 138.4 (C_q), 138.1 (C_q), 134.0 (CH), 128.6-127.7 (9 CH), 117.6 (CH_2), 102.9 (CH), 84.6 (CH), 82.4 (CH), 77.7 (CH), 75.8 (CH_2), 75.2 (CH_2), 75.13 (CH), 75.06 (CH_2), 70.8 (CH_2), 62.1 (CH_2).

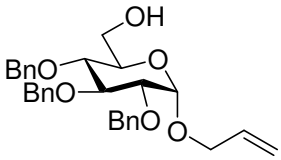
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3375 (br), 3064 (w), 3030 (m), 2911 (m), 2872 (m), 1497 (m), 1453 (m), 1356 (m), 1116 (m), 1069 (s), 1028 (m), 924 (m), 746 (m), 696 (s).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 399 (M^+-C_7H_7, 3), 341 (4), 253 (8), 105 (19), 91 (100), 77 (3).

HRMS ($C_{23}H_{27}O_6$, M^+-C_7H_7): ber. 399.1808, gef. 399.1809.

CHN-Analyse ($C_{30}H_{34}O_6$): ber. C 73.45, H 6.99; gef. C 73.57, H 7.10.

Prop-2-enyl-2,3,4-tri-*O*-benzyl-α-D-glucopyranosid (52a)



Als Beiprodukt der Darstellung von **52b** wurde **52a** in Form eines leicht gelblichen Öls erhalten.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = +44.1° (*c* = 0.80, $CHCl_3$).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.42-7.27 (m, 15H), 5.95 (m, 1H), 5.34 (m, 1H), 5.24 (br d, *J* = 10.3 Hz, 1H), 5.03 (d, *J* = 10.9 Hz, 1H), 4.91 (d, *J* = 11.0 Hz, 1H), 4.86 (d, *J* = 10.9 Hz, 1H), 4.82-4.77 (m, 2H), 4.70-4.65 (m, 2H), 4.17 (m, 1H), 4.07 (dd, *J* = 9.3, 9.3 Hz, 1H), 4.02 (m, 1H), 3.81-3.69 (m, 3H), 3.60-3.51 (m, 2H), 1.77 (br m, 1H).

^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 138.9 (C_q), 138.3 (C_q), 138.2 (C_q), 133.8 (CH), 128.6-127.7 (9 CH), 118.4 (CH_2), 95.8 (CH), 82.0 (CH), 80.1 (CH), 77.5 (CH), 75.8 (CH_2), 75.2 (CH_2), 73.3 (CH_2), 71.0 (CH), 68.4 (CH_2), 61.9 (CH_2).

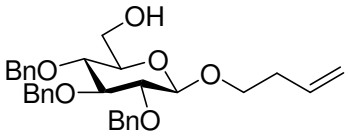
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3411 (br), 3064 (w), 3031 (w), 2924 (m), 2872 (w), 1497 (w), 1454 (m), 1360 (m), 1158 (m), 1093 (s), 1071 (s), 1028 (s), 928 (w), 748 (m), 698 (m).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 399 (M^+-C_7H_7, 2), 341 (3), 253 (6), 105 (17), 91 (100), 69 (7).

HRMS ($C_{23}H_{27}O_6$, M^+-C_7H_7): ber. 399.1808, gef. 399.1800.

CHN-Analyse ($C_{30}H_{34}O_6$): ber. C 73.45, H 6.99; gef. C 73.42, H 7.08.

But-3-enyl-2,3,4-tri-*O*-benzyl-β-D-glucopyranosid (53b)



2.00 g (4.20 mmol) **50** wurde analog der Umsetzung von **49** zur Darstellung von **52b** umgesetzt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (PE/EE 4:1) wurde 1.21 g (57%) Produkt als weißer Feststoff erhalten. Als Beiprodukt wurde 252 mg (12%) des α-Anomers **53a** in Form eines weißen Feststoffs erhalten.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = +4.7° (*c* = 1.1, $CHCl_3$).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.39-7.27 (m, 15H), 5.87 (m, 1H), 5.15 (m, 1H), 5.08 (m, 1H), 4.99-4.93 (m, 2H), 4.88 (d, *J* = 11.0 Hz, 1H), 4.83 (d, *J* = 10.9 Hz, 1H), 4.73 (d, *J* = 11.0 Hz, 1H), 4.66 (d, *J* = 10.9 Hz, 1H), 4.48 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 4.01 (dt, *J* = 9.4, 6.5 Hz, 1H), 3.89 (dd, *J* = 11.9, 2.6 Hz, 1H), 3.73 (dd, *J* = 11.9, 4.6 Hz, 1H), 3.69 (dd, *J* = 9.1, 9.1 Hz, 1H), 3.63 (dt, *J* = 9.4, 7.0 Hz, 1H), 3.59 (dd, *J* = 9.3, 9.1 Hz, 1H), 3.44 (dd, *J* = 9.1, 7.9 Hz, 1H), 3.39 (m, 1H), 2.44 (m, 2H), 1.92 (br m, 1H).

^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 138.6 (C_q), 138.5 (C_q), 138.1 (C_q), 134.9 (CH), 128.6-127.7 (9 CH), 117.0 (CH_2), 103.8 (CH), 84.6 (CH), 82.3 (CH), 77.7 (CH), 75.8 (CH_2), 75.2 (CH_2), 75.1 (CH), 75.0 (CH_2), 69.6 (CH_2), 62.2 (CH_2), 34.3 (CH_2).

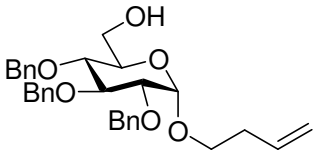
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3384 (br), 3066 (w), 3032 (m), 2912 (m), 2874 (m), 1498 (w), 1454 (m), 1357 (m), 1117 (s), 1091 (s), 1070 (s), 1028 (s), 910 (m), 747 (m), 695 (s).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 413 (M^+-C_7H_7, 2), 341 (6), 253 (48), 240 (5), 181 (6), 91 (100), 55 (8).

HRMS ($C_{24}H_{29}O_6$, M^+-C_7H_7): ber. 413.1964, gef. 413.1970.

CHN-Analyse ($C_{33}H_{36}O_7$): ber. C 73.79, H 7.19; gef. C 73.68, H 7.14.

But-3-enyl-2,3,4-tri-*O*-benzyl-α-D-glucopyranosid (53a)



Als Beiprodukt der Darstellung von **53b** wurde **53a** in Form eines weißen Feststoffs erhalten.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = +37.0° (*c* = 0.60, $CHCl_3$).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.42-7.27 (m, 15H), 5.86 (m, 1H), 5.14 (m, 1H), 5.08 (br d, *J* = 10.3 Hz, 1H), 5.03 (d, *J* = 10.9 Hz, 1H), 4.91 (d, *J* = 11.0 Hz, 1H), 4.86 (d, *J* = 11.0 Hz, 1H), 4.80 (d, *J* = 12.1 Hz, 1H), 4.75 (d, *J* = 3.5 Hz, 1H), 4.70-4.65 (m, 2H), 4.04 (dd, *J* = 9.3, 9.3 Hz, 1H), 3.78 (m, 1H), 3.75-3.65 (m, 3H), 3.58-3.47 (m, 3H), 2.42 (m, 2H), 1.75 (br m, 1H).

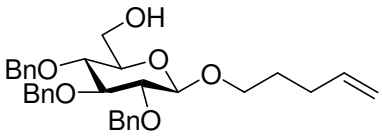
^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 138.9 (C_q), 138.4 (C_q), 138.3 (C_q), 134.9 (CH), 128.6-127.7 (9 CH), 116.9 (CH_2), 97.0 (CH), 82.0 (CH), 80.3 (CH), 77.6 (CH), 75.8 (CH_2), 75.2 (CH_2), 73.3 (CH_2), 70.9 (CH), 67.6 (CH_2), 62.0 (CH_2), 33.9 (CH_2).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3479 (br), 3065 (w), 3032 (w), 2922 (m), 2872 (w), 1497 (w), 1454 (m), 1360 (m), 1158 (m), 1087 (s), 1072 (s), 1029 (s), 914 (w), 736 (m), 697 (m).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 413 (M^+-C_7H_7, 4), 341 (4), 264 (20), 253 (10), 155 (7), 105 (9), 91 (100), 55 (3).

HRMS ($C_{24}H_{29}O_6$, M^+-C_7H_7): ber. 413.1964, gef. 413.1967.

Pent-4-enyl-2,3,4-tri-*O*-benzyl-β-D-glucopyranosid (54b)



2.00 g (4.08 mmol) **51** wurde analog der Umsetzung von **49** zur Darstellung von **52b** umgesetzt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (PE/EE 4:1) wurde 1.25 g (59%) Produkt als weißer Feststoff erhalten. Als Beiprodukt wurde 237 mg (11%) des α-Anomers **54a** in Form eines farblosen Öls erhalten.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = +4.4° (*c* = 0.50, $CHCl_3$).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.39-7.27 (m, 15H), 5.83 (m, 1H), 5.05 (br d, *J* = 17.4 Hz, 1H), 5.08 (br d, *J* =10.4 Hz, 1H), 4.96 (m, 2H), 4.88 (d, *J* = 10.9 Hz, 1H), 4.83 (d, *J* = 10.9 Hz, 1H), 4.75 (d, *J* = 10.9 Hz, 1H), 4.66 (d, *J* = 10.9 Hz, 1H), 4.46 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 3.95 (dt, *J* = 9.3, 6.4 Hz, 1H), 3.88 (dd, *J* = 11.8, 2.1 Hz, 1H), 3.76-3.65 (m, 2H), 3.63-3.55 (m, 2H), 3.44 (dd, *J* = 9.1, 7.8 Hz, 1H), 3.38 (m, 1H), 2.19 (m, 2H), 1.91 (br m, 1H), 1.78 (m, 2H).

^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 138.6 (C_q), 138.5 (C_q), 138.1 (C_q), 138.0 (CH), 128.6-127.7 (9 CH), 115.1 (CH_2), 103.8 (CH), 84.6 (CH), 82.4 (CH), 77.7 (CH), 75.8 (CH_2), 75.2 (CH_2), 75.1 (CH), 75.0 (CH_2), 69.7 (CH_2), 62.2 (CH_2), 30.3 (CH_2), 29.1 (CH_2).

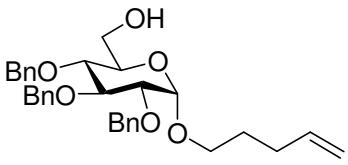
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3469 (br), 3066 (w), 3032 (w), 2916 (m), 2874 (m), 1498 (w), 1454 (m), 1358 (m), 1088 (s), 1070 (s), 1029 (m), 912 (m), 735 (m), 697 (s).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 427 (M^+-C_7H_7, 2), 341 (5), 253 (23), 240 (3), 91 (100), 69 (21).

HRMS ($C_{25}H_{31}O_6$, M^+-C_7H_7): ber. 427.2121, gef. 427.2122.

CHN-Analyse ($C_{32}H_{38}O_6$): ber. C 74.11, H 7.39; gef. C 74.08, H 7.41.

Pent-4-enyl-2,3,4-tri-*O*-benzyl-α-D-glucopyranosid (54a)



Als Beiprodukt der Darstellung von **54b** wurde **54a** in Form eines farblosen Öls erhalten.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = +54.0° (*c* = 0.50, $CHCl_3$).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.43-7.28 (m, 15H), 5.85 (m, 1H), 5.10-4.98 (m, 3H), 4.92 (d, *J* = 11.0 Hz, 1H), 4.87 (d, *J* = 10.8 Hz, 1H), 4.81 (d, *J* = 12.1 Hz, 1H), 4.73 (d, *J* = 3.2 Hz, 1H), 4.68 (m, 2H), 4.05 (dd, *J* = 9.3, 9.3 Hz, 1H), 3.79 (m, 1H), 3.75-3.70 (m, 2H), 3.67 (dt, *J* = 9.5, 6.9 Hz, 1H), 3.60-3.50 (m, 2H), 3.43 (dt, *J* = 9.5, 6.6 Hz, 1H), 2.18 (m, 2H), 1.83-1.71 (m, 3H).

^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 138.9 (C_q), 138.4 (C_q), 138.2 (C_q), 138.1 (CH), 128.6-127.6 (9 CH), 115.0 (CH_2), 97.0 (CH), 82.0 (CH), 80.3 (CH), 77.6 (CH), 75.7 (CH_2), 75.2 (CH_2), 73.3 (CH_2), 70.9 (CH), 67.6 (CH_2), 62.0 (CH_2), 30.3 (CH_2), 28.6 (CH_2).

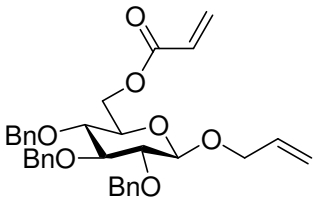
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3448 (br), 3064 (w), 3031 (w), 2921 (m), 2873 (m), 1497 (m), 1454 (m), 1359 (m), 1157 (m), 1086 (s), 1070 (s), 1028 (s), 913 (m), 736 (m), 697 (s).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 427 (M^+-C_7H_7, 8), 341 (6), 253 (16), 181 (6), 105 (7), 91 (100).

HRMS ($C_{25}H_{31}O_6$, M^+-C_7H_7): ber. 427.2121, gef. 427.2129.

CHN-Analyse ($C_{32}H_{38}O_6$): ber. C 74.11, H 7.39; gef. C 73.85, H 7.32.

Prop-2-enyl-6-*O*-acryloyl-2,3,4-tri-*O*-benzyl-β-D-glucopyranosid (55b)



Zu einer Lösung von 200 mg (0.408 mmol) **52b** und 0.35 mL (2.0 mmol) Diisopropylethylamin in 4 mL CH_2Cl_2 wurde bei 0°C 66 µL (0.82 mmol) Acrylsäurechlorid gegeben und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde der Rückstand in 30 mL EE aufgenommen und dreimal mit je 10 mL ges. $NaHCO_3$-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet, unter vermindertem Druck eingeengt und der Rückstand säulen-chromatographisch an Kieselgel gereinigt (PE/EE 8:1). Es wurde 173 mg (78%) Produkt als weißer, kristalliner Feststoff isoliert.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = +15.1° (*c* = 1.1, $CHCl_3$).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.39-7.27 (m, 15H), 6.43 (br d, *J* = 17.3 Hz, 1H), 6.14 (dd, *J* = 17.3, 10.5 Hz, 1H), 5.96 (m, 1H), 5.85 (br d, *J* = 10.5 Hz, 1H), 5.35 (m, 1H), 5.23 (br d, *J* = 10.4 Hz, 1H), 5.01-4.94 (m, 2H), 4.88 (d, *J* = 10.8 Hz, 1H), 4.81 (d, *J* = 10.9

Hz, 1H), 4.75 (d, *J* = 10.9 Hz, 1H), 4.57 (d, *J* = 10.8 Hz, 1H), 4.48 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 4.47-4.38 (m, 2H), 4.34 (dd, *J* = 11.9, 4.4 Hz, 1H), 4.15 (m, 1H), 3.70 (dd, *J* = 9, 8 Hz, 1H), 3.61-3.53 (m, 2H), 3.51 (dd, *J* = 9, 7.8 Hz, 1H).

^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 166.0 (C_q), 138.5 (C_q), 138.4 (C_q), 137.8 (C_q), 134.0 (CH), 131.2 (CH_2), 128.6-127.8 (10 CH), 117.7 (CH_2), 102.7 (CH), 84.7 (CH), 82.3 (CH), 77.7 (CH), 75.9 (CH_2), 75.2 (CH_2), 75.0 (CH_2), 73.0 (CH), 70.5 (CH_2), 63.3 (CH_2).

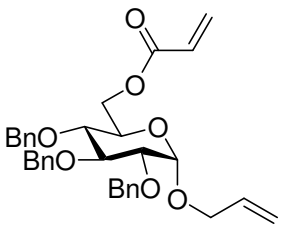
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3064 (w), 3031 (w), 2916 (w), 2872 (w), 1728 (m), 1497 (w), 1454 (m), 1407 (m), 1274 (m), 1194 (m), 1085 (s), 1070 (s), 736 (m), 698 (m).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 453 (M^+-C_7H_7, 1), 355 (2), 253 (24), 181 (3), 147 (3), 105 (10), 91 (100), 77 (9).

HRMS ($C_{26}H_{29}O_7$, M^+-C_7H_7): ber. 453.1913, gef. 453.1927.

CHN-Analyse ($C_{33}H_{36}O_7$): ber. C 72.77, H 6.66; gef. C 72.66, H 6.59.

Prop-2-enyl-6-*O*-acryloyl-2,3,4-tri-*O*-benzyl-α-D-glucopyranosid (55a)



Zu einer Lösung von 125 mg (0.255 mmol) **52a** und 0.18 mL (1.3 mmol) Triethylamin in 6 mL CH_2Cl_2 wurde bei 0°C 41 µL (0.51 mmol) Acrylsäurechlorid gegeben und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde der Rückstand in 25 mL EE aufgenommen und dreimal mit je 10 mL ges. $NaHCO_3$-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet, unter vermindertem Druck eingeengt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (PE/EE 8:1). Es wurde 99 mg (71%) Produkt als weißer, kristalliner Feststoff isoliert.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = +39.1° (*c* = 1.7, $CHCl_3$).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.38-7.27 (m, 15H), 6.40 (br d, *J* = 17.3 Hz, 1H), 6.11 (dd, *J* = 17.3, 10.5 Hz, 1H), 5.93 (m, 1H), 5.83 (br d, *J* = 10.5 Hz, 1H), 5.31 (br d, *J* = 17.2 Hz, 1H), 5.22 (br d, *J* = 10.3 Hz, 1H), 5.01 (d, *J* = 10.7 Hz, 1H), 4.88 (d, *J* = 10.8 Hz, 1H), 4.83 (d, *J* = 10.7 Hz, 1H), 4.80 (d, *J* = 3.5 Hz, 1H), 4.77 (d, *J* = 12.1 Hz, 1H), 4.66 (d, *J* = 12.1 Hz, 1H), 4.55 (d, *J* = 10.8 Hz, 1H), 4.35 (m, 2H), 4.14 (m, 1H), 4.05 (dd, *J* = 9.5, 9.2 Hz, 1H), 4.00 (m, 1H), 3.92 (m, 1H), 3.55 (dd, *J* = 9.5, 3.5 Hz, 1H), 3.51 (dd, *J* = 9.7, 9.2 Hz, 1H).

^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 165.9 (C_q), 139.0 (C_q), 138.2 (C_q), 137.9 (C_q), 133.6 (CH), 131.2 (CH_2), 128.6-127.8 (10 CH), 118.5 (CH_2), 95.6 (CH), 82.1 (CH), 80.0 (CH), 77.6 (CH), 75.9 (CH_2), 75.2 (CH_2), 73.3 (CH_2), 68.9 (CH), 68.5 (CH_2), 63.2 (CH_2).

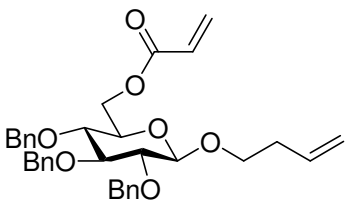
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3064 (w), 3031 (w), 2920 (m), 2871 (m), 1727 (s), 1497 (m), 1454 (m), 1408 (m), 1274 (m), 1194 (m), 1089 (s), 1071 (s), 1028 (s), 739 (m), 698 (s).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 453 (M^+-C_7H_7, 2), 395 (2), 289 (3), 253 (8), 181 (4), 149 (4), 105 (13), 91 (100), 69 (8).

HRMS ($C_{26}H_{29}O_7$, M^+-C_7H_7): ber. 453.1913, gef. 453.1922.

CHN-Analyse ($C_{33}H_{36}O_7$): ber. C 72.77, H 6.66; gef. C 72.57, H 6.69.

But-3-enyl-6-*O*-acryloyl-2,3,4-tri-*O*-benzyl-β-D-glucopyranosid (56b)



Zu einer Lösung von 1.00 g (1.98 mmol) **53b** und 0.67 mL (4.8 mmol) Triethylamin in 30 mL CH_2Cl_2 wurde bei 0°C 0.19 mL (2.4 mmol) Acrylsäurechlorid gegeben und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde der Rückstand in 60 mL EE aufgenommen und dreimal mit je 25 mL ges. $NaHCO_3$-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet, unter vermindertem Druck eingeengt und der Rückstand säulen-chromatographisch an Kieselgel gereinigt (PE/EE 8:1). Es wurde 688 mg (62%) Produkt als weißer, kristalliner Feststoff isoliert.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = +15.6° (*c* = 1.0, $CHCl_3$).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.42-7.22 (m, 15H), 6.42 (dd, *J* = 17.3, 1.1 Hz, 1H), 6.13 (dd, *J* = 17.3, 10.5 Hz, 1H), 5.89-5.79 (m, 2H), 5.12 (m, 1H), 5.05 (br d, *J* = 10.0 Hz, 1H), 4.95 (m, 2H), 4.86 (d, *J* = 10.8 Hz, 1H), 4.79 (d, *J* = 10.9 Hz, 1H), 4.71 (d, *J* = 10.9 Hz, 1H), 4.55 (d, *J* = 10.8 Hz, 1H), 4.46-4.38 (m, 2H), 4.32 (m, 1H), 3.98 (dt, *J* = 9.4, 6.5 Hz, 1H), 3.67 (m, 1H), 3.59 (dt, *J* = 9.4, 7.0 Hz, 1H), 3.56-3.51 (m, 2H), 3.45 (dd, *J* = 9.1, 7.8 Hz, 1H), 2.41 (m, 2H).

^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 166.0 (C_q), 138.52 (C_q), 138.48 (C_q), 137.8 (C_q), 135.0 (CH), 131.2 (CH_2), 128.6-127.8 (10 CH), 116.8 (CH_2), 103.8 (CH), 84.7 (CH), 82.2 (CH), 77.6 (CH), 75.8 (CH_2), 75.2 (CH_2), 74.9 (CH_2), 73.0 (CH), 69.5 (CH_2), 63.3 (CH_2), 34.3 (CH_2).

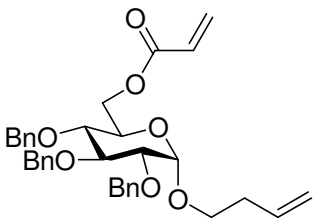
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3065 (w), 3031 (w), 2917 (w), 2872 (w), 1727 (s), 1497 (w), 1454 (m), 1407 (m), 1274 (m), 1192 (m), 1085 (s), 1068 (s), 913 (m), 735 (m), 697 (s).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 467 (M^+-C_7H_7, 3), 395 (2), 253 (41), 240 (5), 181 (6), 91 (100), 69 (18), 55 (12).

HRMS ($C_{27}H_{31}O_7$, M^+-C_7H_7): ber. 467.2070, gef. 467.2075.

CHN-Analyse ($C_{34}H_{38}O_7$): ber. C 73.10, H 6.86; gef. C 73.21, H 6.81.

But-3-enyl-6-*O*-acryloyl-2,3,4-tri-*O*-benzyl-α-D-glucopyranosid (56a)



Zu einer Lösung von 252 mg (0.499 mmol) **53a** und 0.35 mL (2.5 mmol) Triethylamin in 6 mL CH_2Cl_2 wurde bei 0°C 80 µL (1.0 mmol) Acrylsäurechlorid gegeben und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde der Rückstand in 25 mL EE aufgenommen und dreimal mit je 10 mL ges. $NaHCO_3$-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet, unter vermindertem Druck eingeengt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (PE/EE 10:1). Es wurde 192 mg (69%) Produkt als farbloses Öl isoliert.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = +44.3° (*c* = 1.0, $CHCl_3$).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.39-7.27 (m, 15H), 6.39 (dd, *J* = 17.3, 1.2 Hz, 1H), 6.10 (dd, *J* = 17.3, 10.4 Hz, 1H), 5.88-5.77 (m, 2H), 5.11 (m, 1H), 5.06 (br d, *J* = 10.3 Hz, 1H), 5.01 (d, *J* = 10.7 Hz, 1H), 4.88 (d, *J* = 10.7 Hz, 1H), 4.83 (d, *J* = 10.7 Hz, 1H), 4.78 (d, *J* = 12.0 Hz, 1H), 4.74 (d, *J* = 3.5 Hz, 1H), 4.66 (d, *J* = 12.0 Hz, 1H), 4.56 (d, *J* = 10.7 Hz, 1H), 4.35 (d, *J* = 3.4 Hz, 2H), 4.02 (dd, *J* = 9.5, 9.0 Hz, 1H), 3.91 (dt, *J* = 10.0, 3.4 Hz, 1H), 3.65 (dt, *J* = 9.8, 7.2 Hz, 1H), 3.57-3.46 (m, 3H), 2.40 (m, 2H).

^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 165.9 (C_q), 138.7 (C_q), 138.3 (C_q), 137.9 (C_q), 134.8 (CH), 131.2 (CH_2), 128.6-127.8 (10 CH), 116.9 (CH_2), 96.9 (CH), 82.0 (CH), 80.2 (CH), 77.6 (CH), 75.9 (CH_2), 75.2 (CH_2), 73.3 (CH_2), 68.9 (CH), 67.7 (CH_2), 63.2 (CH_2), 33.9 (CH_2).

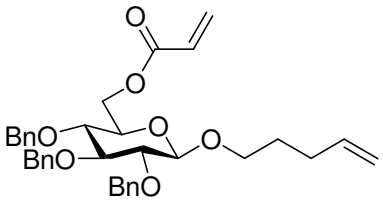
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3064 (w), 3031 (w), 2915 (m), 2870 (m), 1726 (s), 1497 (m), 1454 (m), 1407 (m), 1274 (m), 1193 (s), 1071 (s), 1028 (s), 987 (m), 915 (m), 738 (s), 698 (s).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 467 (M^+-C_7H_7, 4), 395 (3), 289 (4), 253 (11), 181 (5), 91 (100), 55 (12).

HRMS ($C_{27}H_{31}O_7$, M^+-C_7H_7): ber. 467.2070, gef. 467.2066.

CHN-Analyse ($C_{34}H_{38}O_7$): ber. C 73.10, H 6.86; gef. C 73.00, H 6.78.

Pent-4-enyl-6-*O*-acryloyl-2,3,4-tri-*O*-benzyl-β-D-glucopyranosid (57b)



Zu einer Lösung von 1.17 g (2.26 mmol) **54b** und 0.94 mL (6.8 mmol) Triethylamin in 25 mL CH_2Cl_2 wurde bei 0°C 0.27 mL (3.4 mmol) Acrylsäurechlorid gegeben und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde der Rückstand in 60 mL EE aufgenommen und dreimal mit je 25 mL ges. $NaHCO_3$-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet, unter vermindertem Druck eingeengt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (PE/EE 8:1). Es wurde 808 mg (62%) Produkt als weißer, kristalliner Feststoff isoliert.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +14.3°$ (c = 1.2, $CHCl_3$).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.38-7.23 (m, 15H), 6.42 (dd, J = 17.3, 1.1 Hz, 1H), 6.14 (dd, J = 17.3, 10.4 Hz, 1H), 5.87-5.77 (m, 2H), 5.02 (m, 1H), 4.99-4.93 (m, 3H), 4.87 (d, J = 10.7 Hz, 1H), 4.81 (d, J = 10.9 Hz, 1H), 4.74 (d, J = 10.9 Hz, 1H), 4.56 (d, J = 10.7 Hz, 1H), 4.43 (br d, J = 10.0 Hz, 1H), 4.41 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 4.33 (dd, J = 11.9, 4.4 Hz, 1H), 3.93 (dt, J = 9.6, 6.5 Hz, 1H), 3.68 (dd, J = 9, 8 Hz, 1H), 3.60-3.53 (m, 3H), 3.46 (dd, J = 9.1, 7.9 Hz, 1H), 2.17 (m, 2H), 1.76 (m, 2H).

^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 166.0 (C_q), 138.5 (C_q), 138.4 (C_q), 138.0 (CH), 137.8 (C_q), 131.2 (CH_2), 128.6-127.8 (10 CH), 115.1 (CH_2), 103.8 (CH), 84.7 (CH), 82.3 (CH), 77.7 (CH), 75.8 (CH_2), 75.2 (CH_2), 74.9 (CH_2), 72.9 (CH), 69.6 (CH_2), 63.3 (CH_2), 30.3 (CH_2), 29.0 (CH_2).

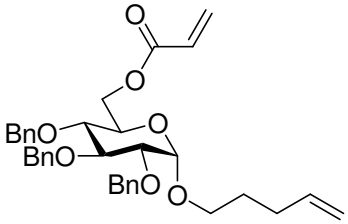
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3066 (w), 3033 (w), 2915 (m), 2874 (m), 1729 (s), 1497 (w), 1454 (m), 1408 (m), 1275 (m), 1193 (m), 1087 (s), 1070 (s), 913 (m), 736 (m), 698 (s).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 481 (M^+-C_7H_7, 2), 395 (1), 253 (39), 240 (5), 181 (4), 91 (100), 69 (3), 55 (4).

HRMS ($C_{28}H_{33}O_7$, M^+-C_7H_7): ber. 481.2226, gef. 481.2227.

CHN-Analyse ($C_{35}H_{40}O_7$): ber. C 73.40, H 7.04; gef. C 73.40, H 7.05.

Pent-4-enyl-6-*O*-acryloyl-2,3,4-tri-*O*-benzyl-α-D-glucopyranosid (57a)



Zu einer Lösung von 221 mg (0.426 mmol) **54a** und 0.30 mL (2.1 mmol) Triethylamin in 6 mL CH_2Cl_2 wurde bei 0°C 70 µL (0.86 mmol) Acrylsäurechlorid gegeben und bei

Raumtemperatur über Nacht gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde der Rückstand in 25 mL EE aufgenommen und dreimal mit je 10 mL ges. $NaHCO_3$-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet, unter vermindertem Druck eingeengt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (PE/EE 10:1). Es wurde 120 mg (49%) Produkt als weißer, kristalliner Feststoff isoliert.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +46.6°$ ($c = 0.50$, $CHCl_3$).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.39-7.27 (m, 15H), 6.39 (br d, J = 17.3 Hz, 1H), 6.10 (dd, J = 17.3, 10.5 Hz, 1H), 5.86-5.76 (m, 2H), 5.06-5.00 (m, 2H), 4.98 (br d, J = 10.1 Hz, 1H), 4.88 (d, J = 10.8 Hz, 1H), 4.83 (d, J = 10.7 Hz, 1H), 4.78 (d, J = 12.0 Hz, 1H), 4.72 (d, J = 3.5 Hz, 1H), 4.65 (d, J = 12.0 Hz, 1H), 4.56 (d, J = 10.8 Hz, 1H), 4.34 (d, J = 3.2 Hz, 2H), 4.02 (dd, J = 9.5, 9 Hz, 1H), 3.89 (dt, J = 10, 3 Hz, 1H), 3.63 (dt, J = 9.7, 7.0 Hz, 1H), 3.54 (dd, J = 9.5, 3.5 Hz, 1H), 3.49 (dd, J = 10, 9 Hz, 1H), 3.42 (dt, J = 9.7, 6.5 Hz, 1H), 2.14 (m, 2H), 1.74 (m, 2H).

^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 165.9 (C_q), 138.7 (C_q), 138.3 (C_q), 138.0 (CH), 137.9 (C_q), 131.2 (CH_2), 128.6-127.8 (10 CH), 115.1 (CH_2), 96.9 (CH), 82.1 (CH), 80.2 (CH), 77.7 (CH), 75.9 (CH_2), 75.2 (CH_2), 73.3 (CH_2), 68.8 (CH), 67.7 (CH_2), 63.3 (CH_2), 30.3 (CH_2), 28.6 (CH_2).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3064 (w), 3032 (w), 2920 (m), 2873 (m), 1727 (s), 1497 (w), 1454 (m), 1408 (m), 1274 (m), 1194 (m), 1087 (s), 1070 (s), 1028 (s), 915 (m), 738 (m), 698 (s).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 481 (M^+-C_7H_7, 2), 427 (1), 341 (2), 253 (9), 181 (4), 105 (17), 91 (100), 69 (4).

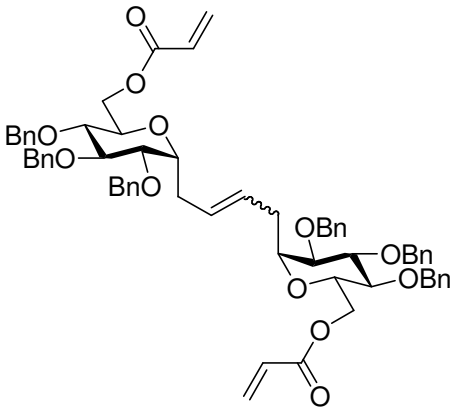
HRMS ($C_{25}H_{31}O_6$, M^+-C_7H_7): ber. 481.2226, gef. 481.2240.

2.3. Zu Kapitel 2.2.3.

HPLC-Untersuchungen zur Metathese

Zu einer Lösung des Zuckermonomers in absolutem CH_2Cl_2 (bzw. Toluol oder MeOH) unter Stickstoffatmosphäre wurde 5 mol% Katalysator gegeben und bei 40°C (80°C für Toluol) gerührt. Es wurden in bestimmten Zeitabständen kleine Proben der Reaktionslösung entnommen und mittels HPLC analysiert. Säule: *Waters* X-Terra®, RP-18, 5 µm, d = 4.6 mm, l = 100 mm; λ = 254 nm; Wasser/Acetonitril = 20:80 → 0:100; Flußrate: 1 mL/min.
Retentionszeiten: 9.26 min (**58**), 9.70 min (**59**), 10.3-13.3 min (höhere Oligomere); 9.95 min (*Z*-**62**), 10.2 min (*E*-**62**).
Spektroskopische Daten von **58** siehe 2.4. Zu Kapitel 2.2.4.

Acyclisches Dimer 59



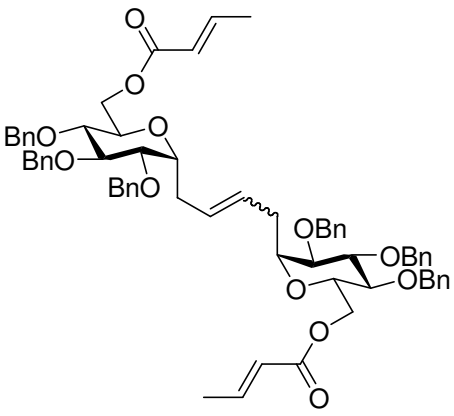
Herstellung im präparativem Maßstab: Zu einer Lösung von 50 mg (0.0946 mmol) **26** in 1.9 mL absolutem CH_2Cl_2 unter Stickstoffatmosphäre wurde 2.8 mg (5 mol%) Katalysator **3** gegeben und 48 h bei 40°C gerührt. Es wurde eine 2. Portion Katalysator **3** (2.8 mg) zugegeben und für weitere 24 h bei 40°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch an Silicagel (PE/EE 4:1) gereinigt und 35 mg (72%, *E*/*Z* = 2.3:1) **59** als leicht beiges Öl erhalten.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): (*E*-Isomer) δ (ppm) = 7.38-7.27 (m, 30H), 6.38 (br d, *J* = 17.3 Hz, 2H), 6.11 (dd, *J* = 10.5, 17.3 Hz, 2H), 5.77 (br d, *J* = 10.5 Hz, 2H), 5.48 (m, 2H), 4.95 (d, *J* = 10.8 Hz, 2H), 4.86 (d, *J* = 10.6 Hz, 2H), 4.81 (d, *J* = 10.8 Hz, 2H), 4.69 (d, *J* = 11.7 Hz, 2H), 4.63 (d, *J* = 11.7 Hz, 2H), 4.59-4.53 (d, *J* = 10.6 Hz, 2H), 4.36 (dd, *J* = 11.8, 4.3 Hz, 2H), 4.34-4.28 (m, 2H), 4.04 (m, 2H), 3.81 (dd, *J* = 9, 9 Hz, 2H), 3.77-3.65 (m, 4H), 3.52-3.47 (m, 2H), 2.52-2.37 (m, 4H).

^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): (*E*-Isomer) δ (ppm) = 165.9 (C_q), 138.6 (C_q), 138.2 (C_q), 137.9 (C_q), 131.2 (CH_2), 128.6-127.8 (11 CH), 82.2 (CH), 80.0 (CH), 78.0 (CH), 75.5 (CH_2), 75.2 (CH_2), 74.0 (CH), 73.1 (CH_2), 69.8 (CH), 63.5 (CH_2), 28.8 (CH_2).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3064 (w), 3030 (w), 2911 (m), 2868 (w), 1725 (s), 1454 (m), 1407 (m), 1262 (m), 1192 (m), 1093 (s), 1069 (s), 1028 (m), 985 (m), 808 (m), 737 (m), 696 (s).
MS (ESI): *m/z* = 1051.3 (MNa^+).

Acyclisches Dimer 62



^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): (*E*/*Z*=3:1, Daten für *E*-Isomer) δ (ppm) = 7.38-7.23 (m, 30H), 6.95 (m, 2H), 5.83 (m, 2H), 5.48 (m, 2H), 4.93 (d, *J* = 10.8 Hz, 2H), 4.84 (d, *J* = 10.6 Hz, 2H), 4.80 (d, *J* = 10.8 Hz, 2H), 4.68 (d, *J* = 11.6 Hz, 2H), 4.62 (d, *J* = 11.6 Hz, 2H), 4.53 (d, *J* = 10.6 Hz, 2H), 4.35 (dd, *J* = 11.8, 4.2 Hz, 2H), 4.28 (m, 2H), 4.03 (m, 2H), 3.80 (dd, *J* = 9, 9 Hz, 2H), 3.77-3.66 (m, 4H), 3.49 (dd, *J* = 9.5, 9 Hz, 2H), 2.46-2.37 (m, 4H), 1.83 (dd, *J* = 7.2, 1.6 Hz, 6H).
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3063 (w), 3031 (w), 2919 (m), 2872 (w), 1721 (s), 1657 (m), 1453 (m), 1270 (m), 1184 (m), 1092 (s), 1070 (s), 1027 (s), 737 (m), 698 (s).
MS (ESI): *m/z* = 1079.3 (MNa^+).

2.4. Zu Kapitel 2.2.4.

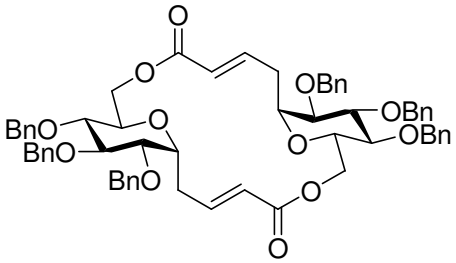
Allgemeine Arbeitsvorschrift A für die Metathese zur Cyclooligomerisierung von monomeren Zuckern:
Zu einer 0.05 M Lösung des Zuckermonomers in absolutem CH_2Cl_2 unter Stickstoffatmosphäre wurde 5 mol% Katalysator **4** gegeben und 48 h bei 40°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch an Silicagel fraktioniert.

Metatheseprodukte 58, 59, 63 und 64

Entsprechend der allgemeine Arbeitsvorschrift A wurde zu einer Lösung von 100 mg (0.189 mmol) **26** in 3.8 mL absolutem CH_2Cl_2 unter Stickstoffatmosphäre 5.9 mg (5 mol%) Katalysator **4** gegeben und 48 h bei 40°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch an Silicagel (PE/EE 4:1 → 3:1) fraktioniert. Es wurden 60 mg (63%) Cyclodimer **58** als weißer Feststoff, 6 mg (6%) acyclisches Dimer **59**

als gelbliches Öl, 10 mg einer 1:1 Mischung von acyclischem Trimer **63** und Cyclotrimer **64** als farbloses Öl (jeweils 5%) und 6 mg (6%) höhere Oligomere als farbloses Öl erhalten.

Cyclodimer **58**:



Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = +64.5° (*c* = 1.0, $CHCl_3$).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.38-7.27 (m, 30H), 6.89 (ddd, *J* = 15.7, 7, 7 Hz, 2H), 5.95 (d, *J* = 15.7, 2H), 4.94 (d, *J* = 10.8 Hz, 2H), 4.89 (d, *J* = 10.9 Hz, 2H), 4.80 (d, *J* = 10.8 Hz, 2H), 4.72 (d, *J* = 11.6 Hz, 2H), 4.62-4.56 (m, 4H) 4.39 (br d, *J* = 11.2 Hz, 2H), 4.10 (dd, *J* = 11.2, 9.8 Hz, 2H), 4.05 (m, 2H), 3.84-3.76 (m, 4H), 3.71 (dd, *J* = 9.3, 5.8 Hz, 2H), 3.23 (dd, *J* = 9.3, 8.9 Hz, 2H), 2.65 (m, 2H), 2.52 (m, 2H).

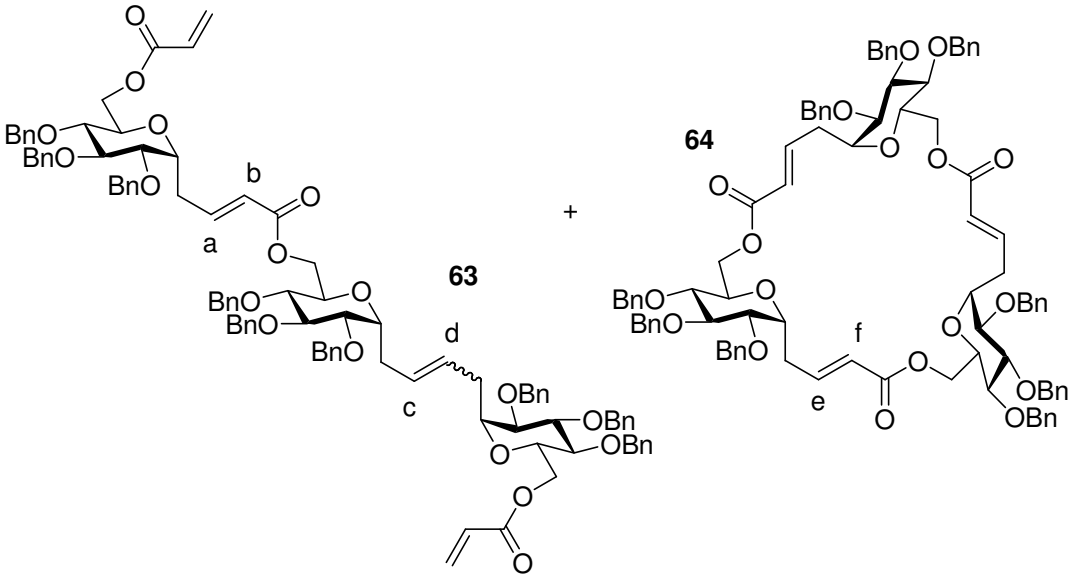
^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 166.1 (C_q), 145.0 (CH), 138.5(C_q), 137.9 (C_q), 137.7 (C_q), 128.7-127.8 (9 CH), 123.6 (CH), 82.0 (CH), 79.6 (CH), 78.9 (CH), 75.7 (CH_2), 75.2 (CH_2), 73.5 (CH_2), 72.8 (CH), 70.4 (CH), 64.3 (CH_2), 27.4 (CH_2).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3063 (w), 3030 (w), 2913 (m), 2869 (m), 1719 (s), 1655 (m), 1454 (m), 1278 (m), 1175 (m), 1094 (s), 1068 (s), 1028 (m), 982 (m), 736 (m), 697 (s).

MS (ESI): *m/z* = 1023.2 (MNa^+).

Spektroskopische Daten von **59** siehe 2.3. Zu Kapitel 2.2.3.

Acyclisches Trimer **63** und Cyclotrimer **64**:



^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): (*E*/*Z*-Mischung bei **63**) δ (ppm) = 7.38-7.23 (m, 90H), 6.97-6.84 (m, 4H, H-a, H-e), 6.42-6.31 (m, 2H), 6.16-6.02 (m, 2H), 5.97-5.89 (m, 1H, H-b), 5.86

(d, *J* = 15.6 Hz, 1H, H-f), 5.80-5.72 (m, 2H), 5.54-5.46 (m, 2H, H-c, H-d), 4.96-4.88 (m, 6H), 4.88-4.75 (m, 12H), 4.70-4.64 (m, 6H), 4.64-4.51 (m, 12H), 4.35-4.23 (m, 12H), 4.20-4.09 (m, 6H), 3.86-3.77 (m, 6H), 3.77-3.64 (m, 12H), 3.56-3.38 (m, 6H), 2.68-2.57 (m, 6H), 2.57-2.49 (m, 3H), 2.46-2.39 (m, 3H).

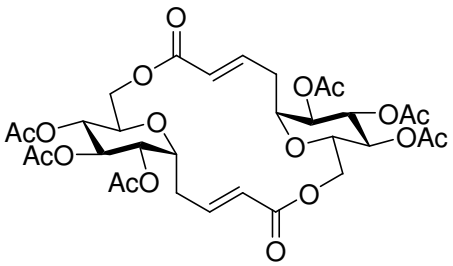
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3063 (w), 3030 (w), 2924 (m), 2870 (m), 1721 (s), 1454 (m), 1268 (m), 1210 (m), 1174 (m), 1092 (s), 1070 (s), 1028 (s), 984 (m), 738 (m), 698 (s).

MS-ESI: *m/z* = 1523.2 (MNa^+); 1551.2 (MNa^+).

Metatheseprodukte 65, 66 und 67

Entsprechend der allgemeine Arbeitsvorschrift A wurde zu einer Lösung von 84 mg (0.219 mmol) **40** in 4.3 mL absolutem CH_2Cl_2 unter Stickstoffatmosphäre 6.9 mg (5 mol%) Katalysator **4** gegeben und 48 h bei 40°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch an Silicagel (PE/EE 3:2 → 1:2) fraktioniert. Es wurden 32 mg (41%) Cyclodimer **65** als weißer Feststoff, 12 mg (15%) acyclisches Dimer **66** als leicht gelbliches Öl, 12 mg (15%) acyclischem Trimer **67** als farbloses Öl und 10 mg (12%) höhere Oligomere als farbloses Öl erhalten.

Cyclodimer **65**:



Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = +79.8° (*c* = 1.3, $CHCl_3$).

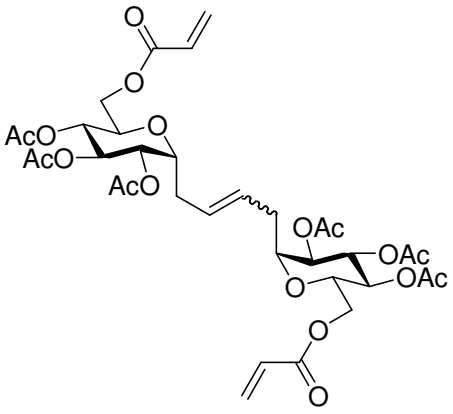
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 6.89 (ddd, *J* = 15.9, 7.6, 5.6 Hz, 2H), 5.99 (d, *J* = 15.9 Hz, 2H), 5.87 (d, *J* = 10.5 Hz, 2H), 5.29 (dd, *J* = 9, 8.5 Hz, 2H), 5.06 (dd, *J* = 9, 5.6 Hz, 2H), 4.77 (dd, *J* = 8.5, 8.5 Hz, 2H), 4.35 (m, 2H), 4.22-4.15 (m, 4H), 3.96 (ddd, *J* = 8.5, 8.5, 3.0 Hz, 2H), 2.74 (m, 2H), 2.36 (m, 2H), 2.07 (s, 6H), 2.05 (s, 6H), 2.03 (s, 6H).

^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 170.0 (C_q), 169.8 (C_q), 169.5 (C_q), 165.6 (C_q), 143.9 (CH), 123.5 (CH), 70.4 (CH), 69.7 (CH), 69.6 (2 CH), 69.2 (CH), 62.9 (CH_2), 28.4 (CH_2), 20.7 (3 CH_3).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 2958 (w), 1749 (s), 1722 (s), 1657 (w), 1369 (m), 1242 (s), 1220 (s), 1176 (m), 1092 (m), 1034 (s), 981 (w), 913 (w).

MS (ESI): *m/z* = 735.0 (MNa^+).

Acyclisches Dimer **66**:



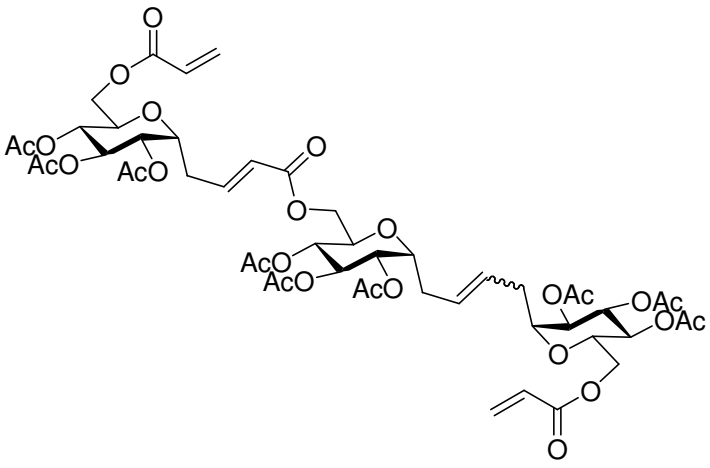
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 6.45 (dd, *J* = 17.3, 0.8 Hz, 2H), 6.15 (dd, *J* = 17.3, 10.5 Hz, 2H), 5.91 (dd, *J* = 10.5, 0.8 Hz, 2H), 5.48 (m, 2H), 5.30 (m, 2H), 5.05 (dd, *J* = 9.2, 5.6 Hz, 2H), 4.98 (dd, *J* = 9.0, 8.9 Hz, 2H), 4.35-4.17 (m, 6H), 3.89 (m, 2H), 2.49 (m, 2H), 2.25 (m, 2H), 2.08-2.02 (m, 18H).

^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 170.2 (C_q), 169.7 (C_q), 169.6 (C_q), 165.7 (C_q), 131.7 (CH_2), 127.9 (CH), 127.8 (CH), 72.0 (CH), 70.2 (CH), 70.1 (CH), 69.0 (CH), 68.9 (CH), 62.4 (CH_2), 29.5 (CH_2), 20.8 (CH_3), 20.7 (2 CH_3).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 2954 (w), 1750 (s), 1728 (s), 1369 (m), 1243 (s), 1220 (s), 1190 (m), 1034 (m), 980 (w), 910 (w), 809 (w).

MS (ESI): *m/z* = 763.0 (MNa^+).

Acyclisches Trimer **67**:



^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): (*E*/*Z*-Mischung) δ (ppm) = 6.93 (m, 1H), 6.48-6.49 (m, 2H), 6.19-6.10 (m, 2H), 5.98 (d, *J* = 15.7 Hz, 1H), 5.92-5.82 (m, 2H), 5.48 (m, 2H), 5.37-5.27 (m, 3H), 5.18-4.94 (m, 6H), 4.36 (m, 1H), 4.31-4.20 (m, 8H), 3.94-3.83 (m, 3H), 2.73 (m, 1H), 2.50 (m, 3H), 2.35-2.22 (m, 2H), 2.12-2.02 (m, 27H).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 2957 (w), 1750 (s), 1726 (s), 1370 (m), 1242 (s), 1221 (s), 1094 (m), 1035 (m), 981 (w), 910 (w), 809 (w).

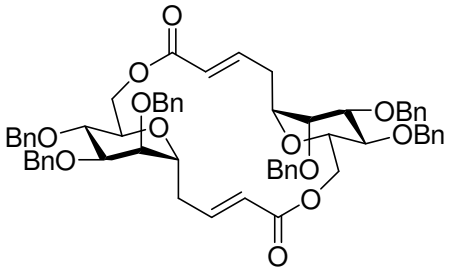
MS (ESI): *m/z* = 1119.0 (MNa^+).

Metatheseprodukte 69, acyclisches Dimer (analog 59), acyclisches Trimer (analog 63)

Entsprechend der allgemeine Arbeitsvorschrift A wurde zu einer Lösung von 100 mg (0.189 mmol) **27** in 3.8 mL absolutem CH_2Cl_2 unter Stickstoffatmosphäre 5.9 mg (5 mol%)

Katalysator **4** gegeben und 48 h bei 40°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch an Silicagel (PE/EE 4:1 → 3:1) fraktioniert. Es wurden 53 mg (56%) Cyclodimer **69** als farbloses Öl, 9 mg (9%) acyclisches Dimer analog **59** als farbloses Öl, 15 mg (16%) acyclisches Trimer analog **63** und 4 mg (4%) höhere Oligomere als farbloses Öl erhalten.

Cyclodimer **69**:



Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = +21.4° (*c* = 1.4, $CHCl_3$).

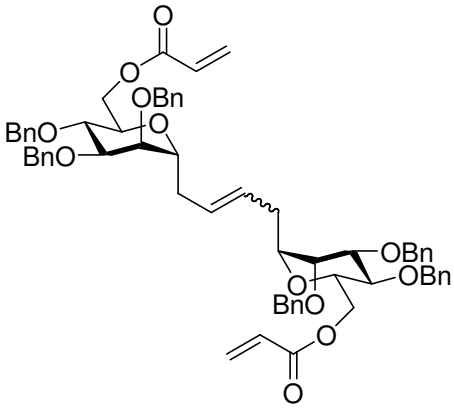
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.39-7.23 (m, 30H), 7.01 (ddd, *J* = 15.8, 6.4, 6.4 Hz, 2H), 6.07 (d, *J* = 15.8 Hz, 2H), 4.76 (m, 2H), 4.61 (d, *J* = 12.0 Hz, 2H), 4.68-4.46 (m, 10H), 4.23 (m, 2H), 4.12 (br d, *J* = 12.1 Hz, 2H), 4.06 (m, 2H), 3.80 (m, 2H), 3.56 (dd, *J* = 7.6, 2.7 Hz, 2H), 3.52 (m, 2H), 2.62 (m, 2H), 2.33 (m, 2H).

^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 166.3 (C_q), 145.9 (CH), 137.9 (2 C_q), 137.8 (C_q), 128.6-127.9 (9 CH), 122.7 (CH), 76.6 (CH), 75.0 (CH), 74.2 (CH), 73.4 (CH), 73.0 (CH_2), 72.6 (CH_2), 71.8 (CH_2), 68.1 (CH), 61.2 (CH_2), 33.4 (CH_2).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3062 (w), 3030 (w), 2920 (m), 2869 (m), 1719 (s), 1658 (m), 1454 (m), 1281 (m), 1167 (m), 1112 (s), 1091 (s), 1075 (s), 1028 (s), 739 (m), 698 (s).

MS (ESI): *m/z* = 1023.2 (MNa^+).

Acyclisches Dimer (analog **59**):

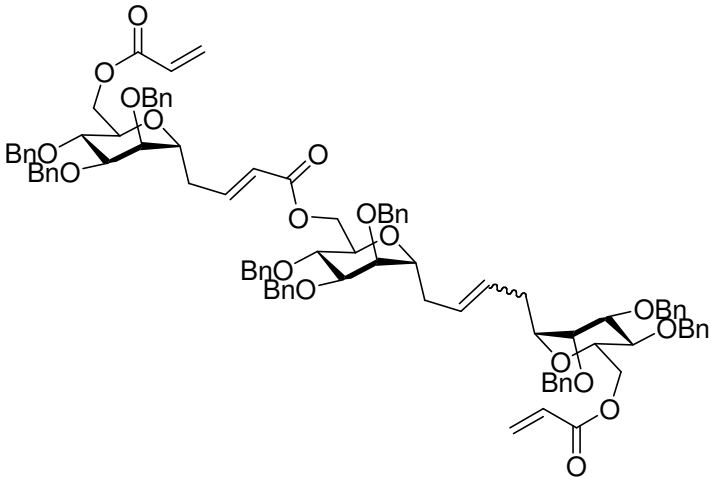


^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): (*E*/*Z* = 1:1) δ (ppm) = 7.39-7.23 (m, 30H), 6.42-6.33 (m, 2H), 6.16-6.07 (m, 2H), 5.82-5.73 (m, 2H), 5.40 (m, 1H, *E*), 5.32 (m, 1H, *Z*), 4.76-4.67 (m, 2H), 4.63-4.42 (m, 12H), 4.36-4.28 (m, 2H), 4.07-3.95 (m, 2H), 3.85-3.73 (m, 6H), 3.64-3.57 (m, 2H), 2.28-2.15 (m, 4H).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3063 (w), 3030 (w), 2924 (m), 2869 (m), 1723 (s), 1454 (m), 1407 (m), 1274 (m), 1193 (m), 1113 (s), 1094 (s), 1074 (s), 1028 (m), 984 (m), 738 (m), 698 (s).

MS (ESI): *m/z* = 1051.2 (MNa^+).

Acyclisches Trimer (analog **63**):



^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): (*E*/*Z*-Mischung) δ (ppm) = 7.39-7.23 (m, 45H), 6.91 (m, 1H), 6.42-6.33 (m, 2H), 6.16-6.07 (m, 2H), 5.87 (d, *J* = 15.7 Hz, 1H), 5.80-7.73 (m, 2H), 5.41 (m, 1H, *E*), 5.31 (m, 1H, *Z*), 4.77-4.70 (m, 2H), 4.65-4.40 (m, 19H), 4.35-4.27 (m, 3H), 4.12 (m, 1H), 4.05-3.95 (m, 2H), 3.90 (m, 1H), 3.85-3.74 (m, 8H), 3.64-3.53 (m, 3H), 2.52-2.37 (m, 2H), 2.30-2.18 (m, 4H).

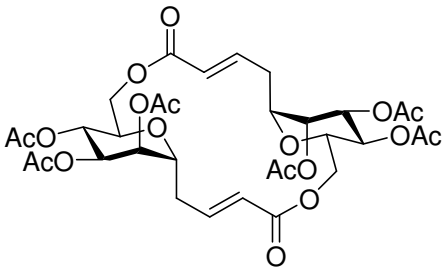
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3062 (w), 3029 (w), 2921 (m), 2868 (m), 1721 (s), 1453 (m), 1407 (m), 1275 (m), 1193 (m), 1111 (s), 1093 (s), 1075 (s), 1027 (s), 984 (m), 737 (s), 698 (s).

MS (ESI): *m/z* = 1551.3 (MNa^+).

Metatheseprodukte 70, acyclisches Dimer (analog 66), acyclisches Trimer (analog 67)

Entsprechend der allgemeine Arbeitsvorschrift A wurde zu einer Lösung von 82 mg (0.213 mmol) **41** in 4.3 mL absolutem CH_2Cl_2 unter Stickstoffatmosphäre 6.8 mg (5 mol%) Katalysator **4** gegeben und 48 h bei 40°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch an Silicagel (PE/EE 3:2 → 1:2) fraktioniert. Es wurden 49 mg (65%) Cyclodimer **70** als weißer Festsoff, 4 mg (5%) acyclisches Dimer analog **66** als farbloses Öl und 4 mg (4%) höhere Oligomere als farbloses Öl erhalten.

Cyclodimer **70**:



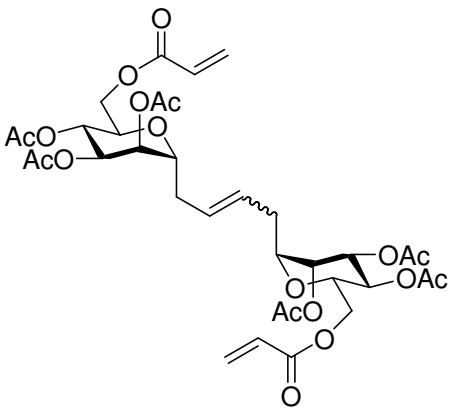
Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = -20.6° (*c* = 1.1, $CHCl_3$).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 6.92 (ddd, *J* = 15.8, 8.2, 5.6 Hz, 2H), 5.96 (d, *J* = 15.8 Hz, 2H), 5.28 (m, 2H), 5.06 (m, 2H), 4.95 (dd, *J* = 6, 5 Hz, 2H), 4.78 (m, 2H), 4.23 (m, 2H), 4.04-3.95 (m, 4H), 2.53 (m, 2H), 2.45 (m, 2H), 2.11 (s, 6H), 2.09 (s, 6H), 2.08 (s, 6H).

^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 170.0 (C_q), 169.8 (C_q), 169.6 (C_q), 165.7 (C_q), 144.7 (CH), 123.2 (CH), 72.6 (CH), 69.8 (CH), 69.5 (CH), 68.0 (CH), 67.7 (CH), 61.0 (CH_2), 32.8 (CH_2), 20.89 (CH_3), 20.88 (CH_3), 20.8 (CH_3).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 2960 (w), 1746 (s), 1723 (s), 1658 (w), 1371 (m), 1244 (s), 1223 (s), 1174 (m), 1047 (m), 976 (w).
MS (ESI): *m/z* = 735.0 (MNa^+).

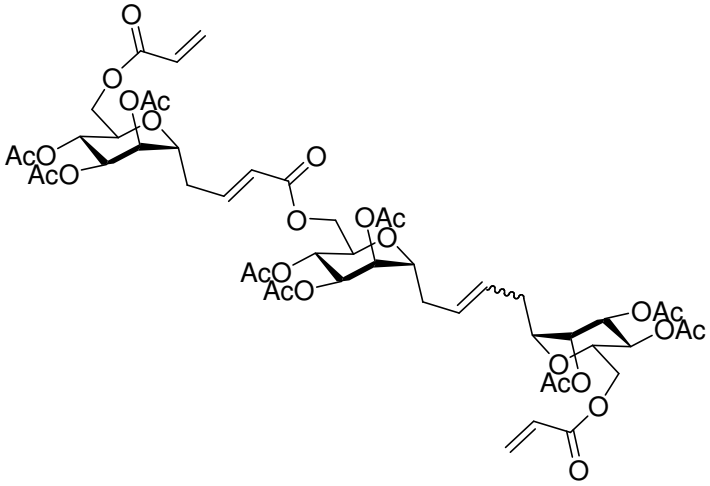
Acyclisches Dimer (analog **66**):



^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): (*E*/*Z*-Mischung) δ (ppm) = 6.45 (br d, *J* = 17.2 Hz, 2H), 6.16 (m, 2H), 5.92-5.85 (m, 2H), 5.58-5.47 (m, 2H), 5.32-5.14 (m, 6H), 4.41-4.32 (m, 2H), 4.25 (m, 2H), 4.04-4.90 (m, 4H), 2.56-2.40 (m, 4H), 2.15-2.00 (m, 18H).
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 2961 (w), 2927 (w), 1743 (s), 1369 (m), 1246 (s), 1220 (s), 1047 (s), 983 (m), 806 (m), 704 (w).

MS (ESI): *m/z* = 763.0 (MNa^+).

Acyclisches Trimer (analog **67**):



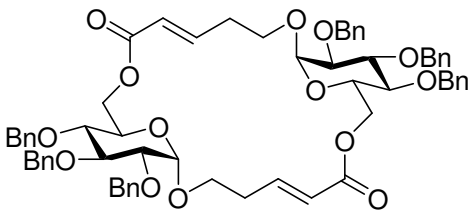
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): (*E*/*Z*-Mischung) δ (ppm) = 6.95 (m, 1H), 6.48-6.6.37 (m, 2H), 6.21-6.09 (m, 2H), 5.99 (d, *J* = 15.9 Hz, 1H), 5.88 (m, 2H), 5.55 (m, 2H), 5.36-5.03 (m, 9H), 4.48-4.28 (m, 2H), 4.28-4.17 (m, 3H), 4.17-4.08 (m, 2H), 4.05-3.87 (m, 5H), 2.67 (m, 1H), 2.58-2.30 (m, 5H), 2.20-1.95 (m, 27H).
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 2966 (w), 1745 (s), 1371 (m), 1246 (s), 1223 (s), 1049 (m), 983 (w), 910 (w), 809 (w) .
MS (ESI): *m/z* = 1119.0 (MNa^+).

Metatheseprodukte 72a, 75a und 78

Entsprechend der allgemeine Arbeitsvorschrift A wurde zu einer Lösung von 90 mg (0.161 mmol) **56a** in 3.2 mL absolutem CH_2Cl_2 unter Stickstoffatmosphäre 5.1 mg (5 mol%) Katalysator **4** gegeben und 48 h bei 40°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch an Silicagel (PE/EE 3:1 → 2:1) fraktioniert. Es

wurden 46 mg (54%) Cyclodimer **72a** als weißer Festsoff, 12 mg (11%) acyclisches Dimer **75a** als gelblich-grünliches Öl und 10 mg (12%) Cyclotrimer **78** als farbloses Öl erhalten.

Cyclodimer **72a**:



Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = +57.8° (*c* = 1.0, $CHCl_3$).

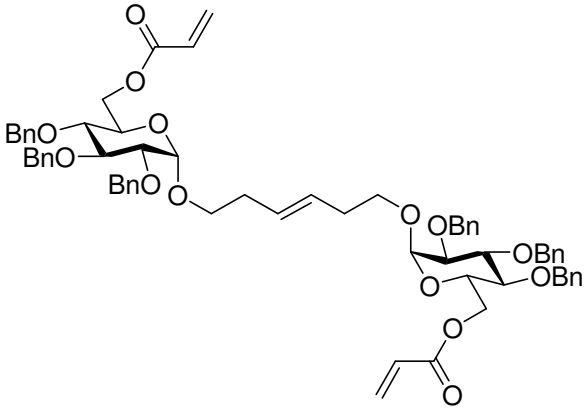
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.36-7.24 (m, 30H), 6.83 (ddd, *J* = 15.9, 6.5, 6.5 Hz, 2H), 5.80 (d, *J* = 15.9 Hz, 2H), 5.00 (d, *J* = 10.8 Hz, 2H), 4.89 (d, *J* = 11.0 Hz, 2H), 4.82 (m, 4H), 4.65-4.59 (m, 4H), 4.57 (d, *J* = 11.0 Hz, 2H), 4.39 (br d, *J* = 11 Hz, 2H), 4.10 (dd, *J* = 11, 10 Hz, 2H), 3.99 (dd, *J* = 10, 9 Hz, 2H), 3.92 (br dd, *J* = 10, 10 Hz, 2H), 3.60 (m, 2H), 3.53 (dd, *J* = 10, 3 Hz, 2H), 3.47 (m, 2H), 3.26 (dd, *J* = 10, 9 Hz, 2H), 2.65-2.50 (m, 4H).

^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 165.6 (C_q), 144.1 (CH), 138.6 (C_q), 138.1 (C_q), 137.7 (C_q), 128.6-127.8 (9 CH), 122.7 (CH), 96.6 (CH), 82.1 (CH), 80.0 (CH), 78.6 (CH), 75.9 (CH_2), 75.2 (CH_2), 73.6 (CH_2), 69.4 (CH), 65.7 (CH_2), 63.9 (CH_2), 32.2 (CH_2).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3063 (w), 3030 (w), 2916 (m), 2874 (m), 1723 (s), 1654 (w), 1497 (w), 1454 (m), 1338 (m), 1279 (m), 1162 (s), 1107 (s), 1071 (s), 1028 (s), 738 (m), 698 (s).

MS (ESI): *m/z* = 1083.2 (MNa^+).

Acyclisches Dimer **75a**:

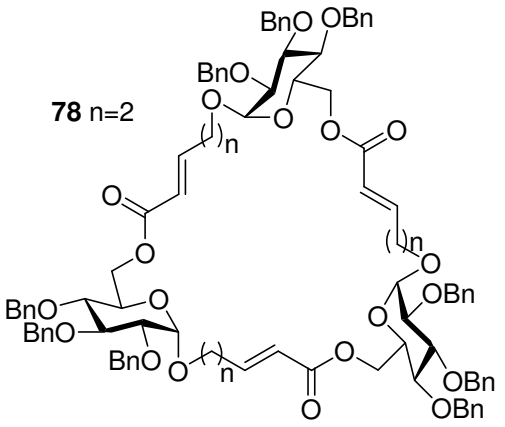


^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.38-7.24 (m, 30H), 6.38 (br d, *J* = 17.3 Hz, 2H), 6.09 (dd, *J* = 17.3, 10.5 Hz, 2H), 5.82 (br d, *J* = 10.5 Hz, 2H), 5.51 (m, 2H), 4.88 (d, *J* = 11 Hz, 2H), 4.85-4.68 (m, 8H), 4.65 (m, 2H), 4.59-4.53 (m, 2H), 4.34 (m, 4H), 4.02 (dd, *J* = 9.5, 9 Hz, 2H), 3.90 (m, 2H), 3.60 (m, 2H), 3.57-3.42 (m, 6H), 2.45-2.28 (m, 4H).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3063 (w), 3031 (w), 2917 (m), 2872 (m), 1726 (s), 1497 (w), 1454 (m), 1359 (m), 1262 (m), 1159 (m), 1086 (s), 1071 (s), 1028 (s), 708 (w), 737 (m), 698 (s).

MS (ESI): *m/z* = 1111.2 (MNa^+).

Cyclotrimer **78**:



^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.38-7.23 (m, 45H), 6.89 (ddd, *J* = 15.7, 7, 7 Hz, 3H), 5.87 (d, *J* = 15.7 Hz, 3H), 4.98 (d, *J* = 10.8 Hz, 3H), 4.86 (d, *J* = 10.8 Hz, 3H), 4.81 (d, *J* = 10.8 Hz, 3H), 4.76 (d, *J* = 12.0 Hz, 3H), 4.69 (d, *J* = 3.2 Hz, 3H), 4.63 (d, *J* = 12.0 Hz, 3H), 4.54 (d, *J* = 10.8 Hz, 3H), 4.32-4.21 (m, 6H), 3.96 (dd, *J* = 9.2, 9.2 Hz, 3H), 3.86 (m, 3H), 3.64 (m, 3H), 3.56-3.45 (m, 6H), 3.39 (dd, *J* = 9.7, 9.2 Hz, 3H), 2.52 (m, 6H).

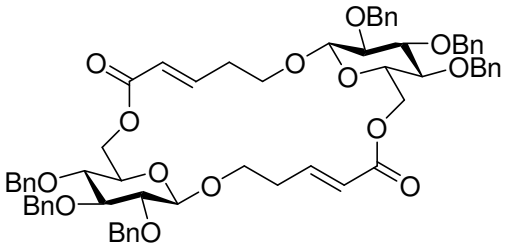
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3063 (w), 3031 (w), 2920 (m), 2873 (w), 1723 (s), 1655 (w), 1497 (w), 1454 (m), 1359 (m), 1262 (m), 1162 (m), 1088 (s), 1072 (s), 1028 (s), 737 (m), 698 (s).

MS (ESI): *m/z* = 1613.3 (MNa^+).

Metatheseprodukte 72b und 75b

Entsprechend der allgemeine Arbeitsvorschrift A wurde zu einer Lösung von 100 mg (0.179 mmol) **56b** in 3.6 mL absolutem CH_2Cl_2 unter Stickstoffatmosphäre 5.6 mg (5 mol%) Katalysator **4** gegeben und 48 h bei 40°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch an Silicagel (PE/EE 3:1 → 1:1) fraktioniert. Es wurden 52 mg (55%) Cyclodimer **72b** als weißer Festsoff, 11 mg (11%) acyclisches Dimer **75b** als gelblich-grünliches Öl und 8 mg (8%) höhere Oligomere als leicht bräunliches Öl erhalten.

Cyclodimer **72b**:

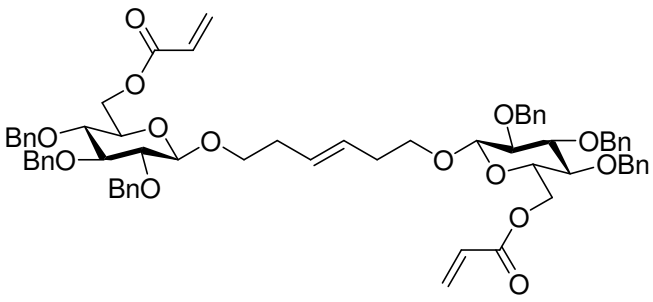


Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = +18.0° (*c* = 1.0, $CHCl_3$).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.38-7.27 (m, 30H), 6.93 (ddd, *J* = 15.9, 6.5, 6.5 Hz, 2H), 5.87 (d, *J* = 15.9 Hz, 2H), 4.97 (d, *J* = 10.9 Hz, 2H), 4.93 (d, *J* = 11.1 Hz, 2H), 4.87 (d, *J* = 10.9 Hz, 2H), 4.81 (d, *J* = 10.9 Hz, 2H), 4.75 (d, *J* = 11.1 Hz, 2H), 4.58 (d, *J* = 10.9 Hz, 2H), 4.47-4.40 (m, 4H), 4.16 (dd, *J* = 11.4, 8.9 Hz, 2H), 3.90 (ddd, *J* = 9.8, 9.8, 6.4 Hz, 2H), 3.73-3.65 (m, 4H), 3.58 (m, 2H), 3.48 (dd, *J* = 9, 8 Hz, 2H), 3.40 (dd, *J* = 9.6, 8.9 Hz, 2H) 2.65-2.52 (m, 4H).

^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 165.8 (C_q), 144.5 (CH), 138.46 (C_q), 138.44 (C_q), 137.6 (C_q), 128.6-127.8 (9 CH), 122.5 (CH), 103.6 (CH), 84.7 (CH), 82.2 (CH), 78.5 (CH), 75.9 (CH_2), 75.2 (CH_2), 74.9 (CH_2), 73.0 (CH), 67.8 (CH_2), 63.6 (CH_2), 32.4 (CH_2).
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3063 (w), 3030 (w), 2912 (m), 2874 (m), 1727 (s), 1659 (w), 1497 (w), 1453 (m), 1348 (m), 1272 (m), 1190 (m), 1115 (s), 1070 (s), 1028 (m), 748 (m), 697 (s).
MS (ESI): *m/z* = 1083.2 (MNa^+).

Acyclisches Dimer **75b**:

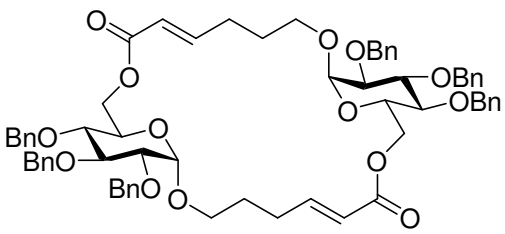


^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.35-7.22 (m, 30H), 6.41 (br d, *J* = 17.3 Hz, 2H), 6.12 (dd, *J* = 17.3, 10.5 Hz, 2H), 5.83 (dd, *J* = 10.5, 1.0 Hz, 2H), 5.53 (m, 2H), 4.97-4.90 (m, 4H), 4.85 (d, *J* = 10.8 Hz, 2H), 4.78 (d, *J* = 10.8 Hz, 2H), 4.69 (d, *J* = 11.0 Hz, 2H), 4.54 (d, *J* = 10.8 Hz, 2H), 4.44-4.35 (m, 4H), 4.31 (dd, *J* = 11.8, 4.3 Hz, 2H), 3.90 (m, 2H), 3.66 (dd, *J* = 9.5, 8.8 Hz, 2H), 3.58-3.47 (m, 6H), 3.43 (dd, *J* = 8.8, 7.9 Hz, 2H) 2.32 (m, 4H).
^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 166.0 (C_q), 138.50 (C_q), 138.47 (C_q), 137.8 (C_q), 131.2 (CH_2), 128.6-127.8 (11 CH), 103.8 (CH), 84.7 (CH), 82.2 (CH), 77.6 (CH), 75.8 (CH_2), 75.2 (CH_2), 74.8 (CH_2), 72.9 (CH), 69.9 (CH_2), 63.3 (CH_2), 33.2 (CH_2).
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3063 (w), 3030 (w), 2919 (m), 2873 (m), 1727 (s), 1497 (w), 1453 (m), 1360 (m), 1274 (m), 1193 (m), 1086 (s), 1070 (s), 1028 (m), 736 (m), 698 (s).
MS (ESI): *m/z* = 1111.2 (MNa^+).

Metatheseprodukte 73a und 79

Entsprechend der allgemeine Arbeitsvorschrift A wurde zu einer Lösung von 82 mg (0.143 mmol) **57a** in 2.8 mL absolutem CH_2Cl_2 unter Stickstoffatmosphäre 4.5 mg (5 mol%) Katalysator **4** gegeben und 48 h bei 40°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch an Silicagel (PE/EE 3:1 → 2:1) fraktioniert. Es wurden 35 mg (44%) Cyclodimer **73b** als weißer Feststoff und 9 mg (12%) Cyclotrimer als farbloses Öl erhalten.

Cyclodimer **73a**:



Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = +50.8° (*c* = 0.75, $CHCl_3$).

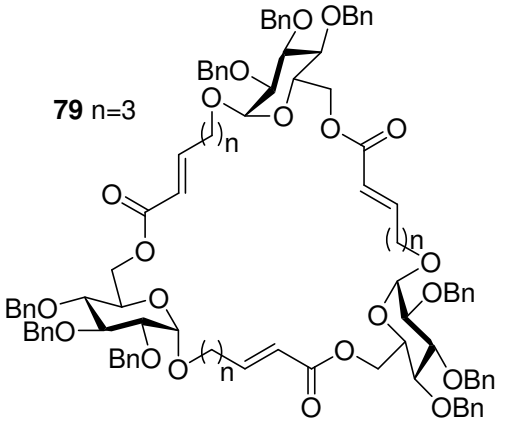
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.39-7.27 (m, 30H), 6.95 (dt, *J* = 15.7, 6.7 Hz, 2H), 5.79 (d, *J* = 15.7 Hz, 2H), 5.00 (d, *J* = 10.8 Hz, 2H), 4.89 (d, *J* = 10.9 Hz, 2H), 4.85-4.83 (m, 4H), 4.66-4.60 (m, 4H), 4.58 (d, *J* = 10.9 Hz, 2H), 4.44 (br d, *J* = 11.0 Hz, 2H), 4.03 (dd, *J* = 11.0, 10 Hz, 2H), 4.00-3.93 (m, 4H), 3.67 (m, 2H), 3.55-3.48 (m, 4H), 3.24 (dd, *J* = 9.3, 9.2 Hz, 2H), 2.27 (m, 4H), 1.81 (m, 4H).

^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 166.0 (C_q), 148.9 (CH), 138.7 (C_q), 138.1 (C_q), 137.7 (C_q), 128.6-127.8 (9 CH), 121.3 (CH), 98.1 (CH), 82.1 (CH), 80.0 (CH), 78.8 (CH), 75.9 (CH_2), 75.2 (CH_2), 73.6 (CH_2), 69.7 (CH_2), 69.6 (CH), 64.2 (CH_2), 29.5 (CH_2), 28.2 (CH_2).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3063 (w), 3030 (w), 2918 (m), 2873 (m), 1721 (s), 1654 (m), 1454 (m), 1359 (m), 1275 (m), 1163 (m), 1085 (s), 1070 (s), 1028 (s), 737 (m), 698 (m).

MS (ESI): *m/z* = 1111.3 (MNa^+).

Cyclotrimer **79**:



^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.38-7.25 (m, 45H), 6.94 (ddd, *J* = 15.7, 6.8, 6.8 Hz, 3H), 5.80 (d, *J* = 15.7 Hz, 3H), 4.99 (d, *J* = 10.8 Hz, 3H), 4.87 (d, *J* = 10.8 Hz, 3H), 4.81 (d, *J* = 10.8 Hz, 3H), 4.77 (d, *J* = 12.0 Hz, 3H), 4.66 (d, *J* = 3.5 Hz, 3H), 4.62 (d, *J* = 12.0 Hz, 3H), 4.56 (d, *J* = 10.8 Hz, 3H), 4.33 (m, 3H), 4.21 (dd, *J* = 11.7, 7.4 Hz, 3H), 3.99 (dd, *J* = 9.2, 9.2 Hz, 3H), 3.88 (m, 3H), 3.59 (m, 3H), 3.51 (m, 3H), 3.41 (m, 3H), 3.34 (dd, *J* = 9.3, 9.2 Hz, 3H), 2.28 (m, 6H), 1.77 (m, 6H).

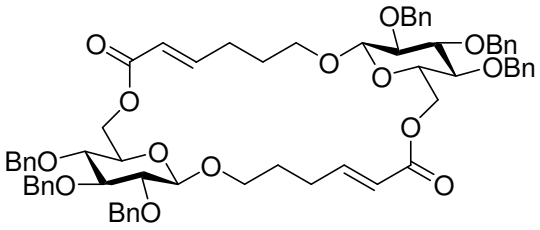
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3063 (w), 3031 (w), 2919 (m), 2873 (m), 1722 (s), 1654 (w), 1497 (w), 1454 (m), 1359 (m), 1265 (m), 1161 (m), 1088 (s), 1072 (s), 1028 (s), 737 (m), 698 (s).

MS (ESI): *m/z* = 1655.4 (MNa^+).

Metatheseprodukte 73b, 76b und 77

Entsprechend der allgemeine Arbeitsvorschrift A wurde zu einer Lösung von 100 mg (0.175 mmol) **57b** in 3.5 mL absolutem CH_2Cl_2 unter Stickstoffatmosphäre 5.5 mg (5 mol%) Katalysator **4** gegeben und 48 h bei 40°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch an Silicagel (PE/EE 7:2 → 1:1) fraktioniert. Es wurden 44 mg (46%) Cyclodimer **73b** als weißer Feststoff, 5 mg (5%) acyclisches Dimer **76b** als farbloses Öl, 8 mg (8%) „ungewöhnliches" acyclisches Dimer **77** als gelbliches Öl und 21 mg (22%) höhere Oligomere als farbloses Öl erhalten.

Cyclodimer **73b**:



Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = +22.9° (*c* = 1.2, $CHCl_3$).

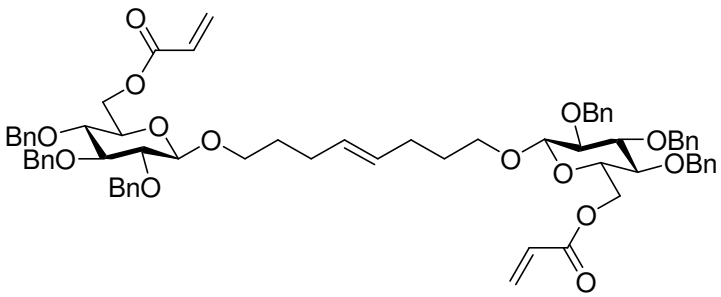
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.39-7.27 (m, 30H), 6.97 (ddd, *J* = 15.7, 7.0, 7.0 Hz, 2H), 5.91 (d, *J* = 15.7 Hz, 2H), 4.99-4.91 (m, 4H), 4.86 (d, *J* = 10.7 Hz, 2H), 4.81 (d, *J* = 11.0 Hz, 2H), 4.75 (d, *J* = 10.9 Hz, 2H), 4.58 (d, *J* = 10.7 Hz, 2H), 4.43-3.37 (m, 4H), 4.29 (dd, *J* = 12, 4 Hz, 2H), 3.78 (ddd, *J* = 10, 7, 7 Hz, 2H), 3.71-3.61 (m, 4H), 3.57-3.50 (m, 4H), 3.47 (dd, *J* = 9.1, 8.0 Hz, 2H), 2.43 (m, 2H), 2.28 (m, 2H), 1.83 (m, 4H).

^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 166.4 (C_q), 149.1 (CH), 138.62 (C_q), 138.56 (C_q), 137.8 (CH), 128.6-127.7 (9 CH), 121.6 (CH), 104.4 (CH), 84.7 (CH), 82.4 (CH), 77.6 (CH), 75.7 (CH_2), 75.2 (CH_2), 74.9 (CH_2), 73.0 (CH), 69.4 (CH_2), 62.8 (CH_2), 28.5 (2 CH_2).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3063 (w), 3030 (w), 2913 (m), 2874 (m), 1722 (s), 1654 (m), 1454 (m), 1357 (m), 1274 (m), 1156 (m), 1086 (s), 1069 (s), 1028 (m), 736 (m), 698 (s).

MS (ESI): *m/z* = 1111.2 (MNa^+).

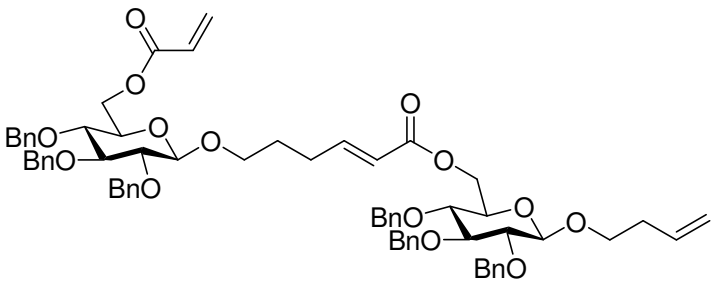
Acyclisches Dimer **76b**:



^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.37-7.22 (m, 30H), 6.41 (br d, *J* = 17.4 Hz, 2H), 6.12 (dd, *J* = 17.4, 10.5 Hz, 2H), 5.83 (br d, *J* = 10.5 Hz, 2H), 5.39 (m, 2H), 4.98-4.91 (m, 4H), 4.85 (d, *J* = 10.7 Hz, 2H), 4.79 (d, *J* = 10.8 Hz, 2H), 4.72 (d, *J* = 11.0 Hz, 2H), 4.54 (d, *J* = 10.7 Hz, 2H), 4.44-4.35 (m, 4H), 4.32 (dd, *J* = 11.8, 4.0 Hz, 2H), 3.90 (m, 2H), 3.67 (m, 2H), 3.59-3.48 (m, 6H), 3.44 (dd, *J* = 8.9, 7.9 Hz, 2H), 2.07 (m, 4H), 1.68 (m, 4H).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3063 (w), 3030 (w), 2917 (m), 2871 (m), 1725 (s), 1454 (m), 1359 (m), 1274 (m), 1194 (m), 1154 (m), 1088 (s), 1069 (s), 1028 (m), 736 (m), 698 (s).
MS (ESI): *m/z* = 1139.2 (MNa^+).

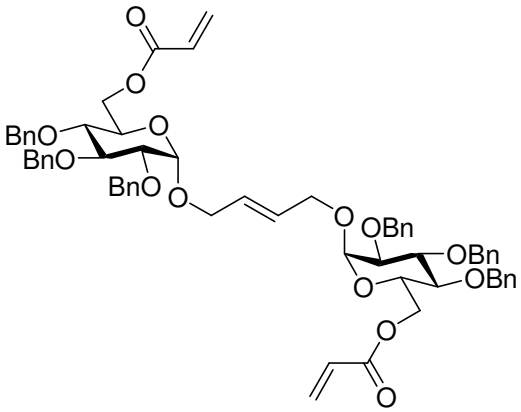
Acyclisches Dimer **77**:



^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.37-7.22 (m, 30H), 6.96 (ddd, J = 15.6, 6.6, 6.6 Hz, 1H), 6.41 (br d, *J* = 17.3 Hz, 1H), 6.12 (dd, *J* = 17.3, 10.5 Hz, 1H), 5.86-5.78 (m, 3H), 5.04-4.88 (m, 6H), 4.88-4.82 (m, 2H), 4.82-4.77 (m, 2H), 4.77-4.69 (m, 2H), 4.58-4.50 (m, 2H), 4.45-4.35 (m, 4H), 4.35-4.27 (m, 2H), 3.92 (m, 2H), 3.67 (m, 2H), 3.60-3.48 (m, 6H), 3.45 (m, 2H), 2.29 (m, 2H), 2.15 (m, 2H), 1.83-1.65 (m, 4H).
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3064 (w), 3031 (w), 2916 (m), 2873 (m), 1725 (s), 1454 (m), 1359 (m), 1273 (m), 1195 (m), 1155 (m), 1088 (s), 1069 (s), 1028 (m), 736 (m), 698 (s).
MS (ESI): *m/z* = 1139.2 (MNa^+).

Metatheseprodukte 74a und 81

Entsprechend der allgemeine Arbeitsvorschrift A wurde zu einer Lösung von 86 mg (0.158 mmol) **55a** in 3.2 mL absolutem CH_2Cl_2 unter Stickstoffatmosphäre 5.0 mg (5 mol%) Katalysator **4** gegeben und 48 h bei 40°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch an Silicagel (PE/EE 3:1 → 1:1) fraktioniert. Es wurden 34 mg (46%) acyclisches Dimer **74a** als farbloses Öl und 32 mg (37%) einer 1:1 Mischung von Enolether und Edukt als leicht gelblich-grünliches Öl erhalten.
Acyclisches Dimer **74a**:



^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.39-7.22 (m, 30H), 6.39 (br d, *J* = 17.3 Hz, 2H), 6.10 (dd, *J* = 17.3, 10.4 Hz, 2H), 5.86 (m, 2H), 5.82 (br d, *J* = 10.4 Hz, 2H), 5.00 (d, *J* = 10.7 Hz, 2H), 4.87 (d, *J* = 10.7 Hz, 2H), 4.82 (d, *J* = 10.7 Hz, 2H), 4.79-4.74 (m, 4H), 4.64 (d, *J* = 12.1 Hz, 2H), 4.55 (d, *J* = 10.7 Hz, 2H), 4.34 (m, 4H), 4.15 (m, 2H), 4.04

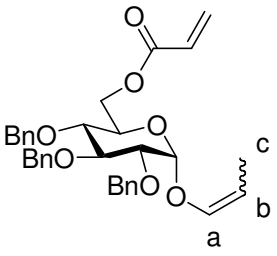
(dd, *J* = 9, 9 Hz, 2H), 3.97 (m, 2H), 3.90 (m, 2H), 3.58-3.47 (m, 4H).

^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 165.9 (C_q), 138.7 (C_q), 138.2 (C_q), 137.9 (C_q), 131.3 (CH_2), 129.3 (CH), 128.6-127.8 (10 CH), 96.0 (CH), 82.1 (CH), 80.0 (CH), 77.6 (CH), 75.9 (CH_2), 75.2 (CH_2), 73.3 (CH_2), 69.0 (CH), 67.3 (CH_2), 63.2 (CH_2).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3063 (w), 3031 (w), 2919 (m), 2870 (m), 1726 (s), 1497 (w), 1454 (m), 1407 (m), 1275 (m), 1194 (m), 1089 (s), 1073 (s), 1028 (s), 738 (m), 697 (s).

MS (ESI): *m/z* (%) = 1083.2 (MNa^+).

Charakteristische Signale für den Enolether **81**:



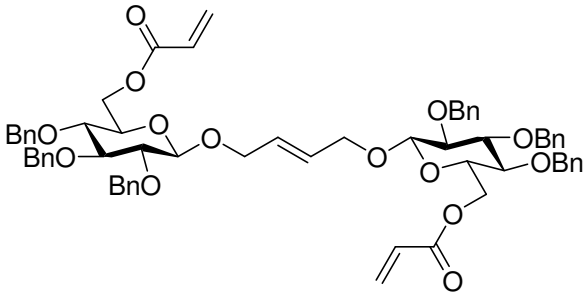
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): (*E*/*Z* = 1:1.6) δ (ppm) = 6.15 (m, 1H, H-a, *E*), 5.99 (br d, *J* = 5.5 Hz, 1H, H-a, *Z*), 5.19 (m, 1H, H-b, *E*), 4.63 (m, 1H, H-b, *Z*), 1.67 (br d, *J* = 7 Hz, 3H, H-c, *Z*), 1.55 (br d, *J* = 7 Hz, 3H, H-c, *E*).

MS (ESI): *m/z* = 567.1 (MNa^+).

Metatheseprodukte 74b und 80

Entsprechend der allgemeine Arbeitsvorschrift A wurde zu einer Lösung von 90 mg (0.165 mmol) **55b** in 3.3 mL absolutem CH_2Cl_2 unter Stickstoffatmosphäre 5.2 mg (5 mol%) Katalysator **4** gegeben und 48 h bei 40°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch an Silicagel (PE/EE 3:1 → 2:1) fraktioniert. Es wurden 40 mg (46%) acyclisches Dimer **74b** als weißer Festsoff und 15 mg (17%) einer 2:1 Mischung von Enolether und Edukt als leicht gelblich-grünliches Öl erhalten.

Acyclisches Dimer **74b**:

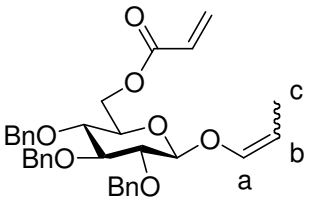


^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.38-7.21 (m, 30H), 6.42 (br d, *J* = 17.3 Hz, 2H), 6.12 (dd, *J* = 17.3, 10.4 Hz, 2H), 5.88 (m, 2H), 5.83 (br d, *J* = 10.4 Hz, 2H), 4.96-4.89 (m, 4H), 4.86 (d, *J* = 10.8 Hz, 2H), 4.78 (d, *J* = 10.8 Hz, 2H), 4.69 (d, *J* = 10.9 Hz, 2H), 4.55 (d, *J* = 10.8 Hz, 2H), 4.45 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 4.40 (m, 4H), 4.31 (dd, *J* = 11.9, 4.7 Hz, 2H), 4.13 (m, 2H), 3.67 (dd, *J* = 9, 9 Hz, 2H), 3.56 (dd, *J* = 9, 9 Hz, 2H), 3.52-3.44 (m, 4H).

^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 165.9 (C_q), 138.5 (C_q), 138.4 (C_q), 137.8 (C_q), 131.2 (CH_2), 129.1 (CH), 128.6-127.8 (10 CH), 102.7 (CH), 84.7 (CH), 82.3 (CH), 77.6 (CH), 75.9 (CH_2), 75.2 (CH_2), 75.0 (CH_2), 73.0 (CH), 69.4 (CH_2), 63.2 (CH_2).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 306 (w), 3030 (w), 2910 (w), 2869 (w), 1727 (m), 1497 (w), 1453 (m), 1400 (m), 1298 (m), 1204 (m), 1091 (s), 1068 (s), 984 (m), 748 (m), 698 (s).
MS (ESI): *m/z* (%) = 1083.2 (MNa^+).

Charakteristische Signale für den Enolether **80**:

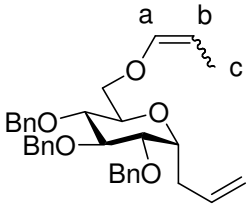


^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): (*E*/*Z* = 1:2) δ (ppm) = 6.27 (br d, *J* = 13 Hz, 1H, H-a, *E*), 6.23 (br d, *J* = 6 Hz, 1H, H-a, *Z*), 5.17 (m, 1H, H-b, *E*), 4.62 (m, 1H, H-b, *Z*), 1.66 (dd, *J* = 6.8, 1.4 Hz, 3H, H-c, *Z*), 1.58 (dd, *J* = 6.8, 1.2 Hz, 3H, H-c, *E*).

MS (ESI): *m/z* = 567.1 (MNa^+).

Enolether 82

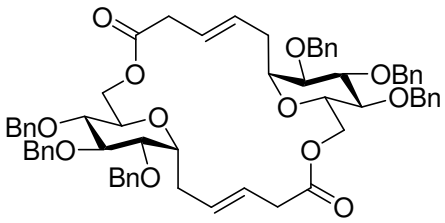
Entsprechend der allgemeine Arbeitsvorschrift A wurde zu einer Lösung von 90 mg (0.175 mmol) **28** in 3.5 mL absolutem CH_2Cl_2 unter Stickstoffatmosphäre 5.5 mg (5 mol%) Katalysator **4** gegeben und 48 h bei 40°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch an Silicagel (PE/EE 15:1 → 1:1) fraktioniert. Es wurden 15 mg (17%) Enolether **82** als farbloses Öl, 22 mg (24%) Edukt **28** als farbloses Öl und 47 mg einer Mischung von Metatheseprodukten als braunes Öl erhalten.
Charakteristische Signale für den Enolether **82**:



^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): (*E*/*Z* = 1:1.5) δ (ppm) = 6.24 (br d, *J* = 12.5 Hz, 1H, H-a, *E*), 5.96 (br d, *J* = 6 Hz, 1H, H-a, *Z*), 4.78 (m, 1H, H-b, *E*), 4.38 (m, 1H, H-b, *Z*), 1.59 (br d, *J* = 7 Hz, 3H, H-c, *Z*), 1.54 (br d, *J* = 7 Hz, 3H, H-c, *E*).

MS (ESI): *m/z* = 497.1 ($M-C_3H_4+Na^+$).

Metatheseprodukt 83



Entsprechend der allgemeine Arbeitsvorschrift A wurde zu einer Lösung von 10 mg (0.0184 mmol) **29** in 0.38 mL absolutem CH_2Cl_2 unter Stickstoffatmosphäre 0.58 mg (5 mol%) Katalysator **4** gegeben und 48 h bei 40°C gerührt. HPLC-Ausbeute: 45% (Säule: *Waters* X-Terra®, RP-18, 5 µm, d = 4.6 mm, l = 100 mm; λ = 254 nm; Wasser/Acetonitril = 20:80 → 0:100; Flußrate: 1 mL/min; Retentionszeit: 8.80 min.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = +49.6° (*c* = 1.1, $CHCl_3$).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.37-7.27 (m, 30H), 5.64 (m, 2H), 5.54 (m, 2H), 4.94 (d, *J* = 10.9 Hz, 2H), 4.89 (d, *J* = 11.0 Hz, 2H), 4.80 (d, *J* = 10.9 Hz, 2H), 4.69 (d, *J* = 11.6 Hz, 2H), 4.60 (d, *J* = 11.6 Hz, 2H), 4.57 (d, *J* = 11.0 Hz, 2H), 4.45 (dd, *J* = 11.1, 1.2 Hz, 2H), 3.98-3.89 (m, 4H), 3.82-3.75 (m, 4H), 3.72 (dd, *J* = 9.3, 7.6 Hz, 2H), 3.22 (dd, *J* = 9.9, 8.7 Hz, 2H), 3.12 (dd, *J* = 16.2, 5.6 Hz, 2H), 3.05 (dd, *J* = 16.2, 7.6 Hz), 2.49 (m, 2H), 2.38 (m, 2H).

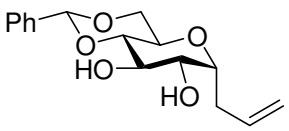
^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 171.4 (C_q), 138.6 (C_q), 138.1 (C_q), 137.8 (C_q), 130.0 (CH), 128.6-127.8 (9 CH), 124.4 (CH), 82.3 (CH), 80.1 (CH), 79.0 (CH), 75.7 (CH_2), 75.1 (CH_2), 73.5 (CH), 73.3 (CH_2), 70.0 (CH), 64.8 (CH_2), 38.7 (CH_2), 27.7 (CH_2).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3063 (w), 3030 (w), 2912 (m), 2873 (m), 1737 (s), 1454 (m), 1358 (m), 1317 (m), 1129 (s), 1092 (s), 1069 (s), 1028 (m), 972 (m), 737 (m), 698 (s).

MS (ESI): *m/z* = 1051.4 (MNa^+).

2.5. Zu Kapitel 2.3.

3-(4,6-*O*-Benzyliden-α-D-glucopyranosyl)-prop-1-en (84)



Zu einer Mischung von 1.22 g (5.97 mmol) **43** und 1.27 mL (8.48 mmol) Benzaldehyddimethylacetal in 40 mL $CHCl_3$ wurde 17 mg (0.073 mmol) CSA gegeben. Es wurde mit Destillationsbrücke zum Rückfluß (80°C) 2 h erhitzt, wobei 10 mL einer $CHCl_3$/MeOH-Mischung überdestillierte und **43** langsam in Lösung ging. Die Reaktionsmischung wurde mit 0.5 mL Triethylamin gequencht und unter vermindertem Druck eingeengt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (PE/EE 1:2) und 1.19 g (68%) Produkt als weißer Feststoff erhalten.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.52-7.45 (m, 2H), 7.45-7.30 (m, 3H), 5.80 (m, 1H), 5.51 (s, 1H), 5.20-5.08 (m, 2H), 4.23 (dd, *J* = 9.8, 4.4 Hz, 1H), 4.07 (m, 1H), 3.88-3.80 (m, 2H), 3.66 (dd, *J* = 9.8, 9.8 Hz, 1H), 3.60 (ddd, *J* = 9.8, 9.5, 4.4 Hz, 1H), 3.43 (dd, *J* = 9.5, 8.9 Hz, 1H), 3.30-2.65 (br m, 2H), 2.55-2.40 (m, 2H).

^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 137.1 (C_q), 134.3 (CH), 129.4 (CH), 128.5 (CH), 126.3 (CH), 117.4 (CH_2), 102.0 (CH), 82.0 (CH), 76.1 (CH), 72.2 (CH), 71.6 (CH), 69.4 (CH_2), 63.4 (CH), 29.7 (CH_2).

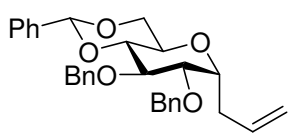
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3472 (br), 3372 (br), 3068 (w), 2899 (m), 1382 (m), 1108 (s), 1077 (s), 988 (s), 920 (m), 759 (m), 697 (m).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 292 (M^+, 29), 251 (62), 135 (32), 107 (100), 91 (48), 73 (49), 55 (36).

HRMS ($C_{16}H_{20}O_5$, M^+): ber. 292.1311, gef. 292.1310.

CHN-Analyse ($C_{16}H_{20}O_5$): ber. C 65.74, H 6.90; gef. C 66.16, H 6.83.

3-(2,3-Di-*O*-benzyl-4,6-*O*-benzyliden-α-D-glucopyranosyl)-prop-1-en (85)



Eine Mischung von 600 mg (2.05 mmol) **84** in 8 mL DMF und 312 mg einer 60% Dispersion NaH in Mineralöl (7.80 mmol) wurde bei Raumtemperatur 30 min gerührt, danach auf 0°C gekühlt und 0.73 mL (6.2 mmol) BnBr und 53 mg (0.14 mmol) TBAI hinzugegeben. Nach Rühren bei Raumtemperatur über Nacht wurde die Reaktionsmischung mit MeOH gequencht und mit 40 mL CH_2Cl_2 verdünnt, mit 20 mL Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck eingeengt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (PE/MTB 12:1) und 611 mg (63%) Produkt als weißer, leicht gelblicher Feststoff erhalten.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.50 (m, 2H), 7.43-7.28 (m, 13H), 5.77 (m, 1H), 5.57 (s, 1H), 5.17-5.07 (m, 2H), 4.93 (d, *J* = 11.4 Hz, 1H), 4.82 (d, *J* = 11.4 Hz, 1H), 4.78 (d, *J* = 11.7 Hz, 1H), 4.64 (d, *J* = 11.7 Hz, 1H), 4.25 (m, 1H), 4.08 (m, 1H), 3.88 (dd, *J* = 8.5, 8.3 Hz, 1H), 3.76 (dd, *J* = 8.5, 5.8 Hz, 1H), 3.70-3.63 (m, 3H), 2.54 (dd, *J* = 7.2, 7.2 Hz, 2H).

^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 138.7 (C_q), 138.2 (C_q), 137.5 (C_q), 134.4 (CH), 129.0 (CH), 128.5-127.9 (6 CH), 127.7 (CH), 126.1 (CH), 117.3 (CH_2), 101.2 (CH), 82.8 (CH), 79.5 (CH), 78.8 (CH), 75.0 (CH), 74.9 (CH_2), 73.6 (CH_2), 69.6 (CH_2), 63.5 (CH), 30.8 (CH_2).

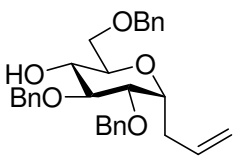
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3065 (w), 3032 (w), 2900 (m), 2864 (m), 1454 (m), 1369 (m), 1095 (s), 996 (m), 916 (m), 750 (m), 696 (s).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 472 (M^+, <1), 381 (5), 275 (4), 169 (7), 107 (6), 91 (100), 69 (8).

HRMS ($C_{30}H_{32}O_5$, M^+): ber. 472.2250, gef. 472.2246.

CHN-Analyse ($C_{30}H_{32}O_5$): ber. C 76.25, H 6.83; gef. C 76.23, H 6.86.

3-(2,3,6-Tri-*O*-benzyl-α-D-glucopyranosyl)-prop-1-en (86)



Zu einer Mischung von 556 mg (1.18 mmol) **85** und 0.4 g 3-Å-Molsieb in 20 mL THF wurde 300 mg (4.77 mmol) $NaCNBH_3$ gegeben, bei Raumtemperatur 15 min gerührt, anschließend 5.2 mL einer 1 M Lösung von HCl in Et_2O (5.2 mmol) über 1 h dazugetropft und weitere 2 h gerührt. Die Suspension wurde über Celite filtriert, das Filtrat unter vermindertem Druck eingeengt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (PE/EE 4:1). Es wurde 414 mg (74%) Produkt als farbloses Öl isoliert.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.40-7.27 (m, 15H), 5.80 (m, 1H), 5.17-5.05 (m, 2H), 4.86 (d, *J* = 11.6 Hz, 1H), 4.72 (d, *J* = 11.6 Hz, 1H), 4.68 (d, *J* = 11.6 Hz, 1H), 4.62-4.51 (m, 3H), 4.07 (m, 1H), 3.77-3.70 (m, 2H), 3.70-3.62 (m, 4H), 3.70-3.63 (m, 3H), 2.81 (br m, 1H), 2.56-2.40 (m, 2H).

^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 138.6 (C_q), 138.2 (C_q), 138.0 (C_q), 134.7 (CH), 128.6-127.7 (9 CH), 117.1 (CH_2), 79.8 (CH), 78.7 (CH), 74.6 (CH_2), 73.5 (CH_2), 73.0 (CH_2), 72.7 (CH), 72.2 (CH), 70.8 (CH), 69.8 (CH_2), 31.1 (CH_2).

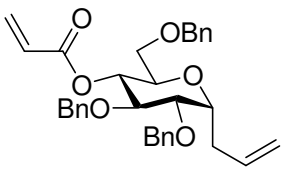
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3481 (br), 3030 (w), 2912 (m), 2869 (m), 1454 (m), 1365 (m), 1090 (s), 1050 (s), 994 (m), 913 (m), 736 (s), 697 (s).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 473 (M^+-H, <1), 383 (2), 181 (5), 169 (3), 91 (100), 65 (11).

HRMS ($C_{30}H_{33}O_5$, M^+-H): ber. 473.2328, gef. 473.2333.

CHN-Analyse ($C_{30}H_{34}O_5$): ber. C 75.92, H 7.22; gef. C 75.99, H 7.09.

3-(4-*O*-Acryloyl-2,3,6-tri-*O*-benzyl-α-D-glucopyranosyl)-prop-1-en (87)



Zu einer Lösung von 131 mg (0.276 mmol) **86** und 0.24 mL (1.4 mmol) Diisopropylethylamin in 3 mL CH_2Cl_2 wurde bei -20°C 45 µL (0.55 mmol) Acrylsäurechlorid gegeben und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde der Rückstand in 20 mL EE aufgenommen und dreimal mit je 7 mL ges. $NaHCO_3$-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet, unter vermindertem Druck eingeengt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (PE/EE 9:1). Es wurde 100 mg (69%) Produkt als farbloses Öl isoliert.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = +23.0° (*c* = 0.50, $CHCl_3$).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.35-7.20 (m, 15H), 6.38 (dd, *J* = 17.3, 1.0 Hz, 1H), 6.03 (dd, *J* = 17.3, 10.5 Hz, 1H), 5.87-5.77 (m, 2H), 5.18-5.04 (m, 3H), 4.76 (d, *J* = 11.6 Hz, 1H), 4.67 (d, *J* = 11.8 Hz, 1H), 4.64 (d, *J* = 11.8 Hz, 1H), 4.57 (d, *J* = 11.4 Hz, 1H), 4.49 (s, 2H), 4.09 (ddd, *J* = 10.0 Hz, 5.3, 4.8 Hz, 1H), 3.83 (m, 1H), 3.79 (dd, *J* = 8.5, 8.2 Hz, 1H), 3.73 (dd. *J* = 8.5, 5.3 Hz, 1H), 3.54 (dd, *J* = 10.6, 3.3 Hz, 1H), 3.49 (dd, *J* = 10.6, 5.3 Hz, 1H), 2.58-2.43 (m, 2H).

^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 165.1 (C_q), 138.3 (C_q), 138.1 (2 C_q), 134.6 (CH), 131.4 (CH_2), 128.5-127.5 (10 CH), 117.2 (CH_2), 78.9 (CH), 78.1 (CH), 74.6 (CH_2), 73.6 (CH_2), 73.3 (CH), 73.2 (CH_2), 70.8 (CH), 70.6 (CH), 69.4 (CH_2), 30.6 (CH_2).

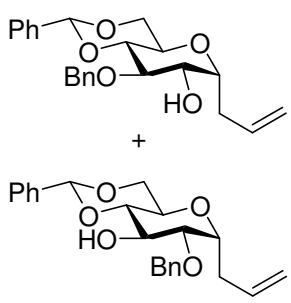
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3064 (w), 3031 (w), 2870 (m), 1730 (s), 1404 (m), 1187 (s), 1091 (s), 1054 (s), 986 (m), 914 (m), 736 (s), 697 (s).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 487 (M^+-C_3H_5, <1), 399 (5), 282 (2), 126 (7), 91 (100), 55 (8).

HRMS ($C_{30}H_{31}O_6$, M^+-C_3H_5): ber. 487.2121, gef. 487.2137.

CHN-Analyse ($C_{33}H_{36}O_6$): ber. C 74.98, H 6.86; gef. C 74.95, H 6.82.

3-(3-*O*-Benzyl-4,6-*O*-benzyliden-α-D-glucopyranosyl)-prop-1-en (88) und 3-(2-*O*-Benzyl-4,6-*O*-benzyliden-α-D-glucopyranosyl)-prop-1-en (89)



427 mg (1.46 mmol) Diol **84** wurde in 15 mL CH_2Cl_2 und 2.8 mL einer 5% Lösung von NaOH in Wasser (3.7 mmol) gelöst und 0.18 mL (1.5 mmol) BnBr hinzugegeben, gefolgt von 99 mg (0.29 mmol) Tetrabutylammoniumhydrogensulfat. Es wurde bei 40°C 5 h und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit 15 mL CH_2Cl_2 verdünnt, zweimal mit je 15 mL Wasser gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (PE/EE 6:1) und 327 mg (59%) Produkt als weißer Feststoff isoliert. Das Produkt ist eine 1:1 Mischung von monobenzylierten Regioisomeren mit freier 2-OH-Gruppe (**88**) und freier 3-OH-Gruppe (**89**).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): (1:1 Mischung Regioisomere): δ (ppm) = 7.53-7.47 (m, 4H), 7.43-7.29 (m, 16H), 5.80 (m, 2H), 5.59 (s, 1H), 5.53 (s, 1H), 5.20-5.09 (m, 4H), 5.05 (d, *J* = 11.3 Hz, 1H), 4.74-4.65 (m, 3H), 4.29-4.21 (m, 2H), 4.19-4.09 (m, 2H), 4.01 (dd, *J* = 9, 9 Hz, 1H), 3.92 (dd, *J* = 9.0, 6.1 Hz, 1H), 3.79-3.60 (m, 7H), 3.50 (dd, *J* = 9, 9 Hz, 1H), 2.59-2.44 (m, 6H).

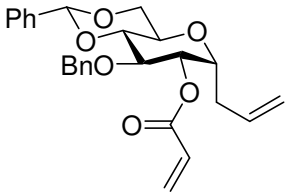
^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): (1:1 Mischung Regioisomere): δ (ppm) = 138.3 (C_q), 137.9 (C_q), 137.4 (C_q), 137.2 (C_q), 134.3 (2 CH), 129.3-128.0 (10 CH), 126.4 (CH), 126.0 (CH), 117.4 (CH_2), 117.3 (CH_2), 102.0 (CH), 101.3 (CH), 83.2 (CH), 82.0 (CH), 79.9 (CH), 79.0 (CH), 75.9 (CH), 74.81 (CH_2), 74.75 (CH), 73.4 (CH_2), 71.5 (CH), 70.8 (CH), 69.5 (CH_2), 69.4 (CH_2), 63.8 (CH), 63.3 (CH), 30.2 (CH_2), 29.8 (CH_2).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3468 (br), 3066 (w), 3033 (w), 2897 (m), 2867 (m), 1454 (m), 1372 (m), 1208 (m), 1088 (s), 1028 (s), 998 (s), 915 (m), 750 (m), 698 (s).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 382 (M^+, 16), 341 (24), 235 (19), 107 (70), 91 (100), 79 (30).

HRMS ($C_{23}H_{26}O_5$, M^+): ber. 382.1780, gef. 382.1780.

3-(2-*O*-Acryloyl-3-*O*-benzyl-4,6-*O*-benzyliden-α-D-glucopyranosyl)-prop-1-en (90)



Zu einer Lösung von 254 mg (0.664 mmol) einer 1:1 Mischung von **88** und **89** und 0.57 mL (0.332 mmol) Diisopropylethylamin in 7 mL CH_2Cl_2 wurde bei 0°C 0.11 mL (1.4 mmol) Acrylsäurechlorid gegeben und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde der Rückstand in 30 mL EE aufgenommen und dreimal mit je 10 mL ges. $NaHCO_3$-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über $MgSO_4$ getrocknet, unter vermindertem Druck eingeengt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (PE/EE 15:1). Es wurde 89 mg (31%) 2-*O*-acryliertes Produkt (**90**) als weißer, kristalliner Feststoff und 65 mg (22%) 3-*O*-acryliertes Produkt (**91**) als weißer, kristalliner Feststoff isoliert.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = +58.7° (*c* = 0.60, $CHCl_3$).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.50 (m, 2H), 7.45-7.35 (m, 3H), 7.35-7.27 (m, 5H), 6.43 (br d, *J* = 17.3 Hz, 1H), 6.12 (dd, *J* = 17.3, 10.4 Hz, 1H), 5.90 (br d, *J* = 10.4 Hz, 1H), 5.73 (m, 1H), 5.60 (s, 1H), 5.20 (dd, *J* = 8.1, 5.6 Hz, 1H), 5.16-5.07 (m, 2H), 4.87 (d, *J* = 11.9 Hz, 1H), 4.76 (d, *J* = 11.9 Hz, 1H), 4.33-4.25 (m, 2H), 3.90 (dd, *J* = 8.8, 8.1 Hz, 1H), 3.80 (dd, *J* = 9.0, 8.8 Hz, 1H), 3.75-3.66 (m, 2H), 2.52 (m, 1H), 2.30 (m, 1H).

^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 165.0 (C_q), 138.2 (C_q), 137.3 (C_q), 133.4 (CH), 132.0 (CH_2), 129.1 (CH), 128.4 (CH), 128.3 (CH), 127.92 (CH), 127.90 (CH), 127.7 (CH), 126.0 (CH), 117.8 (CH_2), 101.3 (CH), 82.4 (CH), 76.6 (CH), 74.2 (CH_2), 73.1 (CH), 72.9 (CH), 69.5 (CH_2), 63.7 (CH), 31.7 (CH_2).

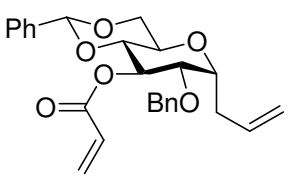
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3066 (w), 3034 (w), 2929 (w), 2870 (w), 1729 (s), 1406 (m), 1265 (m), 1188 (s), 1104 (s), 1066 (m), 917 (m), 751 (m), 697 (m).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 436 (M^+, 3), 330 (6), 289 (4), 217 (19), 181 (10), 149 (12), 91 (100), 55 (28).

HRMS ($C_{26}H_{28}O_6$, M^+): ber. 436.1886, gef. 436.1888.

CHN-Analyse ($C_{26}H_{28}O_6$): ber. C 71.54, H 6.47; gef. C 71.11, H 6.52.

3-(3-*O*-Acryloyl-2-*O*-benzyl-4,6-*O*-benzyliden-α-D-glucopyranosyl)-prop-1-en (91)



Bei der Umsetzung der 1:1 Mischung **88/89** wurde neben **90** auch **91** als weißer, kristalliner Feststoff isoliert.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +20.8°$ ($c = 0.50$, $CHCl_3$).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.50-7.46 (m, 2H), 7.37-7.27 (m, 8H), 6.45 (dd, *J* = 17.3, 1.0 Hz, 1H), 6.15 (dd, *J* = 17.3, 10.5 Hz, 1H), 5.87 (dd, *J* = 10.4, 1.0 Hz, 1H), 5.74 (m, 1H), 5.53-5.45 (m, 2H), 5.17-5.07 (m, 2H), 4.63 (d, *J* = 12.0 Hz, 1H), 4.60 (d, *J* = 12.0 Hz, 1H), 4.26 (dd, *J* = 9.3, 4.7 Hz, 1H), 4.12 (m, 1H), 3.80-3.72 (m, 2H), 3.69-3.61 (m, 2H), 2.62 (m, 1H), 2.53 (m, 1H).

^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 165.4 (C_q), 137.7 (C_q), 137.1 (C_q), 134.0 (CH), 131.4 (CH_2), 129.0 (CH), 128.5 (CH), 128.30 (CH), 128.27 (CH), 128.0 (CH), 127.9 (CH), 126.2 (CH), 117.6 (CH_2), 101.4 (CH), 79.9 (CH), 77.5 (CH), 74.7 (CH), 72.9 (CH_2), 71.6 (CH), 69.5 (CH_2), 63.6 (CH), 30.9 (CH_2).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3066 (w), 3034 (w), 2926 (w), 2868 (w), 1731 (s), 1404 (m), 1268 (m), 1188 (s), 1094 (s), 1005 (m), 917 (m), 750 (m), 698 (m).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 436 (M^+, 3), 323 (5), 289 (2), 217 (14), 179 (9), 149 (9), 91 (100), 55 (22).

HRMS ($C_{26}H_{28}O_6$, M^+): ber. 436.1886, gef. 436.1894.

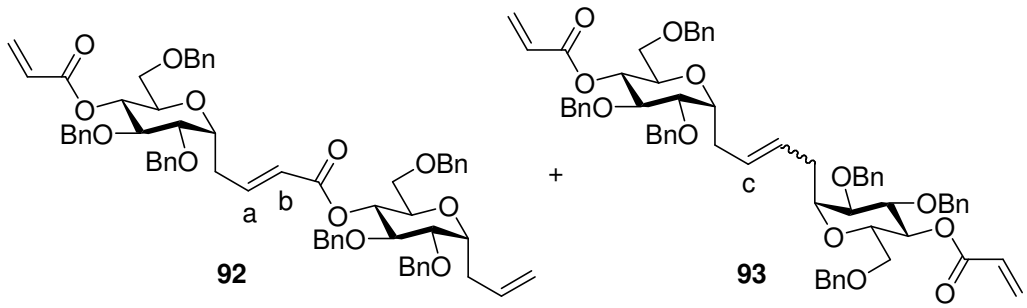
CHN-Analyse ($C_{26}H_{28}O_6$): ber. C 71.54, H 6.47; gef. C 71.34, H 6.55.

Metatheseprodukte 92, 93, 94 und 95

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift A wurde zu einer Lösung von 92 mg (0.174 mmol) **87** in 3.5 mL CH_2Cl_2 unter Stickstoffatmosphäre 5.5 mg Katalysator **4** (5mol%) gegeben und 48 h bei 40°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und säulenchromatographischer Reinigung des Rückstandes an Silicagel (PE/EE 4:1 → 3:1) wurde 13 mg einer 1:1 Mischung von acyclischen Dimeren **92** und **93** als leicht bräunliches Öl (jeweils 7%), 13 mg (15%) acyclisches Trimer **94** als farbloses Öl, 12 mg

(14%) acyclisches Tetramer **95** als farbloses Öl und 8 mg (9%) höhere Oligomere als farbloses Öl erhalten.

Acyclische Dimere **92** und **93** (als 1:1 Mischung):

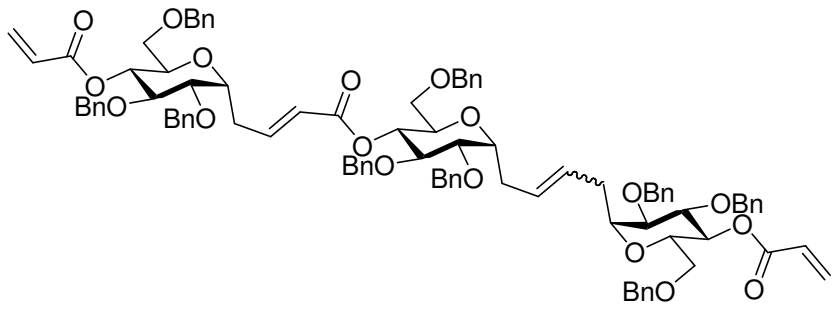


^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): (*E*/*Z*-Mischung bei **93**) δ (ppm) = 7.36-7.17 (m, 60H), 6.97 (m, 1H, H-a), 6.41-6.33 (m, 3H), 6.08-5.98 (m, 3H), 5.88 (m, 1H, H-b), 5.85-5.75 (m, 4H), 5.62-5.50 (m, 2H, H-c), 5.19-5.04 (m, 6H), 4.80-4.35 (m, 24H), 4.15-3.98 (m, 4H), 3.84-3.62 (m, 12H), 3.58-3.40 (m, 8H), 2.68-2.38 (m, 8H).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3063 (w), 3030 (w), 2916 (w), 2868 (w), 1728 (s), 1633 (w), 1454 (m), 1404 (m), 1261 (m), 1185 (s), 1088 (s), 1028 (s), 983 (m), 805 (w), 737 (s), 697 (s).

MS (ESI): *m/z* = 1051.3 (MNa^+).

Acyclisches Trimer **94**:



^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): (*E*/*Z*-Mischung) δ (ppm) = 7.40-7.17 (m, 45H), 6.97 (m, 1H), 6.37 (m, 2H), 6.03 (m, 2H), 5.88 (m, 1H), 5.80 (m, 2H), 5.60-5.52 (m, 2H), 5.18-5.04 (m, 3H), 4.80-4.58 (m, 9H), 4.58-4.35 (m, 9H), 4.13-4.3.98 (m, 3H), 3.85-3.62 (m, 9H), 3.57-3.40 (m, 6H), 2.68-2.37 (m, 6H).

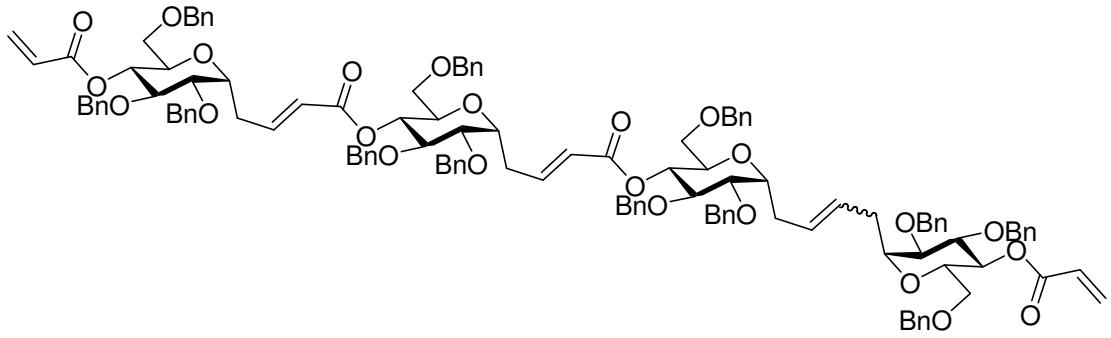
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3063 (w), 3030 (w), 2902 (m), 2869 (m), 1727 (s), 1653 (w), 1454 (m), 1363 (m), 1404 (m), 1261 (m), 1185 (s), 1088 (s), 1028 (s), 984 (m), 806 (w), 737 (s), 697 (s).

MS (ESI): *m/z* = 1551.4 (MNa^+).

Acyclisches Tetramer **95**:

Regioisomerenmischung: Die Lage der gekreuzten elektronisch neutralen Doppelbindung kann nicht angegeben wurden, im Falle von **95** wurde diese willkürlich zwischen der 3. und 4. Zuckereinheit eingezeichnet (= unsymmetrisches Tetramer). Das Verhältnis von endständigen

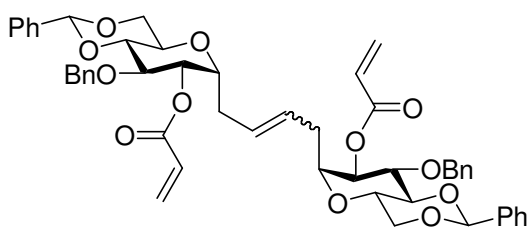
Acrylatprotonen : internen Acrylatprotonen : elektronisch neutralen Doppelbindungsprotonen beträgt 3:2:1.



^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): (*E*/*Z*- und Regioisomerenmischung) δ (ppm) = 7.40-7.13 (m, 60H), 6.96 (m, 2H), 6.37 (m, 2H), 6.03 (m, 2H), 5.88 (m, 2H), 5.80 (m, 2H), 5.62-5.51 (m, 2H), 5.17-5.00 (m, 4H), 4.82-4.58 (m, 12H), 4.58-4.35 (m, 12H), 4.20-4.95 (m, 4H), 3.88-3.60 (m, 12H), 3.58-3.40 (m, 8H), 2.70-2.47 (m, 6H), 2.45-2.35 (m, 2H).
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3063 (w), 3030 (w), 2900 (w), 2869 (w), 1727 (s), 1653 (w), 1454 (m), 1362 (m), 1260 (m), 1172 (s), 1090 (s), 1028 (s), 983 (m), 806 (w), 736 (s), 697 (s).
MS (ESI): *m/z* = 2051.6 (MNa^+).

Metatheseprodukte 96, 97, 98 und 99

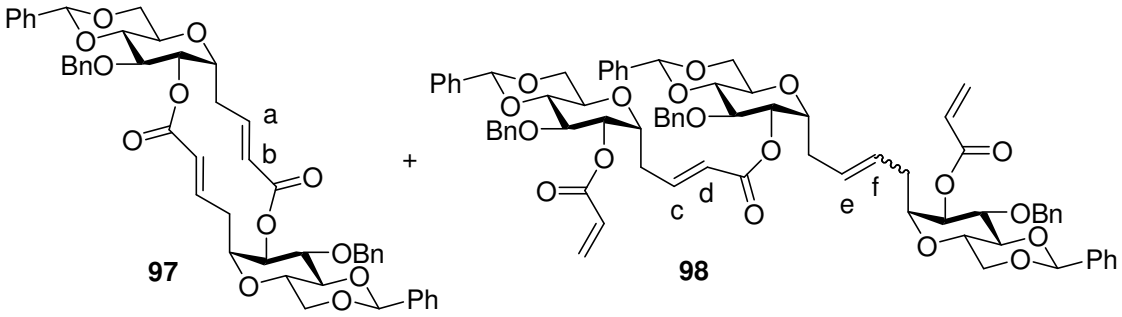
Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift A wurde zu einer Lösung von 67 mg (0.154 mmol) **90** in 3.1 mL CH_2Cl_2 unter Stickstoffatmosphäre 4.8 mg Katalysator **4** (5mol%) gegeben und 48 h bei 40°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und säulenchromatographischer Reinigung des Rückstandes an Silicagel (PE/EE 4:1 → 2:1) wurde 6 mg (9%) acyclisches Dimer **96** als grüner Feststoff, 17 mg einer 1:1 Mischung von Cyclodimer **97** (11%) und acyclischem Trimer **98** (16%) als weißer, leicht beiger Feststoff, 16 mg (25%) acyclisches Tetramer **99** als weißer Feststoff und 14 mg (18%) höhere Oligomere als weißer Feststoff erhalten.
Acyclisches Dimer **96**:



^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): (*E*/*Z*-Mischung) δ (ppm) = 7.60-7.20 (m, 20H), 6.41 (br d, *J* = 17.3 Hz, 2H), 6.10 (dd, *J* = 17.3 Hz, *J* = 10.5 Hz, 2H), 5.92-5.83 (m, 2H), 5.58 (s, 2H), 5.47-5.40 (m, 2H), 5.17 (m, 2H), 4.86 (d, *J* = 11.8 Hz, 2H), 4.74 (d, *J* = 11.8 Hz, 2H), 4.28 (m, 2H), 4.21 (m, 2H), 3.87 (m, 2H), 3.78 (m, 2H), 3.73-3.62 (m, 4H), 2.52-2.38 (m, 2H), 2.32-2.18 (m, 2H).

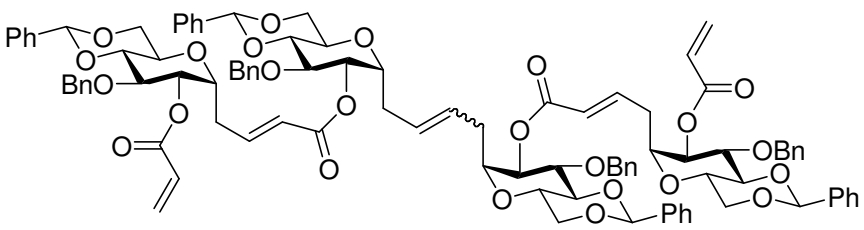
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3064 (w), 3033 (w), 2931 (w), 2866 (w), 1727 (s), 1635 (w), 1453 (m), 1406 (m), 1263 (m), 1188 (s), 1104 (s), 1004 (s), 808 (w), 751 (m), 698 (s).
MS (ESI): *m/z* = 867 (MNa^+).

Cyclodimer **97** und acyclisches Trimer **98** (als 1:1 Mischung):



^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): (*E*/*Z*-Mischung bei **98**) δ (ppm) = 7.60-7.20 (m, 50H), 6.91 (m, 1H, H-c), 6.75 (br m, 2H, H-a), 6.47-6.38 (m, 2H), 6.16-6.06 (m, 2H), 5.94-5.82 (m, 3H, darunter H-d), 5.68 (d, *J* = 15.7 Hz, 2H, H-b), 5.61 (s, 3H), 5.58 (s, 2H), 5.47-5.40 (m, 2H, H-e und H-f), 5.24-5.12 (m, 3H), 5.10 (m, 2H), 4.94-4.71 (m, 10H), 4.42 (m, 2H), 4.38-4.25 (m, 5H), 4.25-4.17 (m, 3H), 3.96 (br m, 2H), 3.90-3.60 (m, 18H), 2.90 (m, 2H), 2.52 (m, 6H), 2.20 (m, 2H).
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3064 (w), 3033 (w), 2932 (w), 2866 (w), 1725 (s), 1656 (w), 1453 (m), 1406 (m), 1263 (m), 1179 (m), 1106 (s), 1065 (s), 1007 (s), 913 (w), 751 (m), 698 (s).
MS (ESI): *m/z* = 839 (MNa^+); 1275 (MNa^+).

Acyclisches Tetramer **99**:
Regioisomerenmischung: Die Lage der gekreuzten elektronisch neutralen Doppelbindung kann nicht angegeben wurden, im Falle von **99** wurde diese willkürlich zwischen der 2. und 3. Zuckereinheit eingezeichnet (= symmetrisches Tetramer). Das Verhältnis von endständigen Acrylatprotonen : internen Acrylatprotonen : elektronisch neutralen Doppelbindungsprotonen beträgt 3:2:1.



^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): (*E*/*Z*- und Regioisomerenmischung) δ (ppm) = 7.60-7.20 (m, 40H), 6.92 (m, 2H),

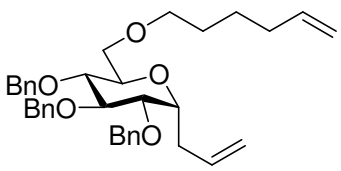
6.42 (m, 2H), 6.11 (m, 2H), 5.96-5.82 (m, 4H), 5.57 (s, 4H), 5.42 (m, 2H), 5.25-5.01 (m, 4H), 4.89-4.83 (m, 4H), 4.79-4.70 (m, 4H), 4.36 (m, 2H), 4.28 (m, 2H), 4.24-4.17 (m, 4H), 3.90-3.73 (m, 8H), 3.73-3.60 (m, 8H), 2.67 (m, 2H), 2.52-2.35 (m, 4H), 2.19 (m, 2H).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3063 (w), 3032 (w), 2931 (w), 2866 (w), 1725 (s), 1653 (w), 1453 (m), 1371 (m), 1260 (m), 1172 (s), 1102 (s), 1008 (s), 913 (w), 751 (m), 698 (s).

MS (ESI): *m/z* = 1683 (MNa^+).

2.6. Zu Kapitel 2.4.

3-(2,3,4,-Tri-*O*-benzyl-6-*O*-1-hex-5-enyl-α-D-glucopyranosyl)-prop-1-en (100)



243 mg (0.512 mmol) Alkohol **24** wurde in 3.5 mL DMF gelöst und bei 0°C 41 mg einer 60% Dispersion NaH (1.0 mmol) in Mineralöl hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 20 min bei dieser Temperatur gerührt und anschließend 0.10 mL (0.78 mmol) 6-Brom-1-hexen und 19 mg TBAI dazugegeben. Nach Rühren bei Raumtemperatur über Nacht wurden zur Reaktionsmischung 20 mL Wasser und 20 mL MTB gegeben. Die wässrige Phase wurde mit 20 mL MTB nochmals extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 20 mL Wasser gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und unter vermindertem Druck eingeengt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (PE/MTB 9:1) und 251 mg (88%) Produkt als weißer, kristalliner Feststoff isoliert.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = +28.3° (*c* = 1.2, $CHCl_3$).

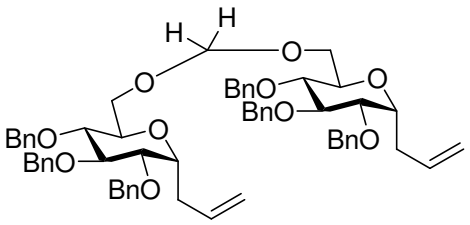
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.38-7.27 (m, 15H), 5.87-5.73 (m, 2H), 5.14-5.04 (m, 2H), 4.99 (m, 1H), 4.96-4.91 (m, 2H), 4.88 (d, *J* = 10.8 Hz, 1H), 4.82 (d, *J* = 10.9 Hz, 1H), 4.70 (d, *J* = 11.7 Hz, 1H), 4.66-4.59 (m, 2H), 4.13 (m, 1H), 3.79 (dd, *J* = 9.4, 9.3 Hz, 1H), 3.76 (dd, *J* = 9.4, 5.8 Hz, 1H), 3.67-3.61 (m, 2H), 3.60-3.55 (m, 2H), 3.51 (dt, *J* = 9.2, 6.5 Hz, 1H), 3.37 (dt, *J* = 9.2, 7.0 Hz, 1H), 2.56-2.44 (m, 2H), 2.05 (m, 2H), 1.67-1.54 (m, 2H), 1.52-1.36 (m, 2H).

^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 138.9 (C_q), 138.8 (CH), 138.5 (C_q), 138.3 (C_q), 134.8 (CH), 128.5-127.7 (9 CH), 116.9 (CH_2), 114.6 (CH_2), 82.5 (CH), 80.2 (CH), 78.3 (CH), 75.6 (CH_2), 75.2 (CH_2), 73.8 (CH), 73.2 (CH_2), 71.6 (CH_2), 71.1 (CH), 69.7 (CH_2), 33.6 (CH_2), 29.8 (CH_2), 29.2 (CH_2), 25.6 (CH_2).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3065 (w), 3030 (w), 2919 (m), 2863 (m), 1454 (m), 1360 (w), 1092 (s), 1073 (s), 1028 (m), 911 (m), 735 (m), 697 (s).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 465 (M^+-C_7H_7, 2), 427 (2), 251 (6), 181 (7), 91 (100), 55 (5).
HRMS ($C_{29}H_{37}O_5$, M^+-C_7H_7): ber. 465.2641, gef. 465.2658.
CHN-Analyse ($C_{36}H_{44}O_5$): ber. C 77.66, H 7.97; gef. C 7.73, H 7.88.

Disaccharid 101



298 mg (0.628 mmol) Alkohol **24** wurde in 1.8 mL DMF gelöst und 28 mg einer 60% Dispersion NaH (0.691 mmol) in Mineralöl hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 20 min bei dieser Temperatur gerührt und anschließend 20 µL (0.31 mmol) CH_2Cl_2 dazugegeben. Nach Rühren bei Raumtemperatur über Nacht wurde mit MeOH gequencht, und 10 mL Wasser und 20 mL MTB gegeben. Die wässrige Phase wurde mit 10 mL MTB nochmals extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 10 mL Wasser gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und unter vermindertem Druck eingeengt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (PE/MTB 2:1) und 97 mg (32%) Produkt als weißer Feststoff isoliert. Es wurden noch 144 mg (48%) Edukt reisoliert.
Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = +38.2° (*c* = 0.50, $CHCl_3$).
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.40-7.27 (m, 30H), 5.84 (m, 2H), 5.17-5.07 (m, 4H), 4.96 (d, *J* = 11.0 Hz, 2H), 4.88 (d, *J* = 10.8 Hz, 2H), 4.83 (d, *J* = 11.0 Hz, 2H), 4.74 (s, 2H), 4.69 (d, *J* = 11.8 Hz, 2H), 4.66-4.61 (m, 4H), 4.11 (m, 2H), 3.83 (dd, *J* = 9, 9 Hz, 2H), 3.78 (d, *J* = 2.6 Hz, 4H), 3.74 (dd, *J* = 9.3, 5.8 Hz, 2H), 3.64 (m, 2H), 3.57 (dd, *J* = 10, 9 Hz, 2H), 2.57-2.45 (m, 4H).
^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 138.9 (C_q), 138.3 (2 C_q), 134.8 (CH), 128.6-127.7 (9 CH), 117.0 (CH_2), 96.5 (CH_2), 82.4 (CH), 80.2 (CH), 78.2 (CH), 75.5 (CH_2), 75.1 (CH_2), 73.7 (CH), 73.1 (CH_2), 71.1 (CH), 67.1 (CH_2), 30.0 (CH_2).
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3064 (w), 3030 (w), 2921 (m), 2877 (m), 1454 (m), 1357 (m), 1091 (s), 1071 (s), 1028 (s), 912 (m), 735 (m), 696 (s).
MS (ESI): *m/z* = 983.2 (MNa^+).

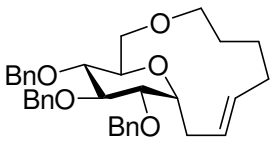
Allgemeine Arbeitsvorschrift B für die Metathese zur cyclischen Verknüpfung von zwei verschiedenen Bausteinen:
Zu einer 0.05 M Lösung des Bausteins A in absolutem CH_2Cl_2 unter Stickstoffatmosphäre wurde 1 Äquivalent Baustein B gefolgt von 5 mol% Katalysator **4** gegeben und 48 h bei 40°C

gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel fraktioniert.

Metatheseprodukte 102, 104 und 105

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift B wurde zu einer Lösung von 88 mg (0.158 mmol) **100** in 3.2 mL CH_2Cl_2 unter Stickstoffatmosphäre 31 mg (0.158 mmol) Bisacryloylpiperazin gefolgt von 5.0 mg Katalysator **4** (5 mol%) gegeben und 48 h bei 40°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und säulenchromatographischer Reinigung des Rückstandes an Kieselgel (PE/EE 3:1 → EE/MeOH 9:1) wurden 15 mg (18%) monomer ringgeschloßener Zucker **102** als weißer Feststoff, 34 mg (30%) einfach gekreuzter Zucker **104** als leicht bräunliches Öl und 13 mg (9%) zweifach gekreuzter Zucker **105** als leicht bräunliches Öl isoliert.

Monomerer Zuckercyclus **V102**:



Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +29.1°$ (c = 0.70, $CHCl_3$).

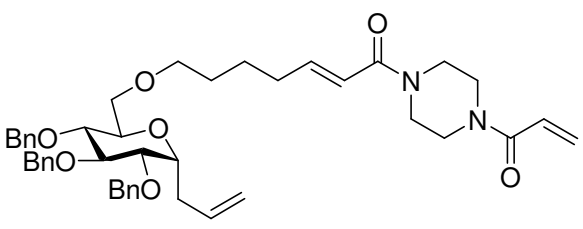
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.36-7.27 (m, 15H), 5.64 (ddd, J = 13.8, 10.2, 2.8 Hz, 1H), 5.32 (m, 1H), 4.96 (d, J = 10.9 Hz, 1H), 4.87-4.81 (m, 2H), 4.68 (d, J = 11.6 Hz, 1H), 4.63 (d, J = 11.6 Hz, 1H), 4.51 (d, J = 10.8 Hz, 1H), 4.12-4.03 (m, 2H), 3.88-3.81 (m, 2H), 3.80-3.73 (m, 2H), 3.34 (m, 1H), 3.24 (dd, J = 12.7, 8.5 Hz, 1H), 3.12 (dd, J = 10.2, 8.8 Hz, 1H), 2.47 (m, 1H), 2.36 (m, 1H), 2.24 (m, 1H), 2.02 (m, 1H), 1.77 (m, 1H), 1.62-1.47 (m, 3H).

^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 138.8 (C_q), 138.2 (C_q), 137.9 (C_q), 136.0 (CH), 128.6-127.7 (9 CH), 124.9 (CH), 83.4 (CH), 80.5 (CH), 79.4 (CH), 75.6 (CH_2), 75.4 (CH_2), 73.2 (CH_2), 72.4 (CH), 71.7 (CH), 70.0 (CH_2), 68.1 (CH_2), 34.0 (CH_2), 31.2 (CH_2), 29.8 (CH_2), 23.5 (CH_2).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3063 (w), 3030 (w), 2920 (m), 2857 (m), 1454 (m), 1354 (w), 1126 (m), 1088 (s), 1067 (s), 1028 (m), 750 (m), 734 (m), 695 (s).

MS (ESI): m/z = 551.0 (MNa^+).

Einfach gekreuzter Zucker **104**:



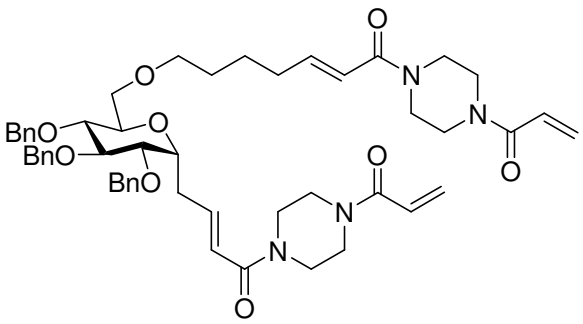
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.37-7.27 (m, 15H), 6.90 (dt, J = 15.0, 6.9 Hz, 1H), 6.55 (br m, 1H), 6.33 (dd, J = 16.8, 1.4 Hz, 1H), 6.18 (br d, J = 15 Hz, 1H), 5.85-5.72 (m, 2H), 5.13-5.03 (m, 2H), 4.93 (d, J = 10.9 Hz,

1H), 4.87 (d, *J* = 10.8 Hz, 1H), 4.81 (d, *J* = 10.9 Hz, 1H), 4.69 (d, *J* = 11.6 Hz, 1H), 4.62 (d, *J* = 11.6 Hz, 1H), 4.59 (d, *J* = 10.8 Hz, 1H), 4.11 (m, 1H), 3.83-3.45 (m, 17H), 3.37 (m, 1H), 2.55-2.42 (m, 2H), 2.22 (m, 2H), 1.67-1.45 (m, 4H).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3063 (w), 3030 (w), 2922 (m), 2862 (m), 1725 (w), 1649 (s), 1616 (s), 1454 (m), 1431 (s), 1362 (w), 1217 (m), 1091 (s), 1071 (s), 1027 (m), 913 (w), 738 (m), 699 (m).

MS (ESI): *m/z* = 745.3 (MNa^+).

Zweifach gekreuzter Zucker **105**:



^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.37-7.27 (m, 15H), 6.88 (m, 2H), 6.55 (m, 2H), 6.38-6.26 (m, 3H), 6.19 (br d, *J* = 15 Hz, 1H), 5.29-5.21 (m, 2H), 4.93 (d, *J* = 10.9 Hz, 1H), 4.86 (d, *J* = 10.8 Hz, 1H), 4.81 (d, *J* = 10.9 Hz, 1H), 4.72 (d, *J* = 11.7 Hz, 1H), 4.63-4.53 (m, 2H), 4.18 (m, 1H), 3.83-3.40 (m, 25H), 3.36 (m, 1H), 2.63 (m, 2H), 2.21 (m, 2H), 1.75-1.40 (m, 4H).

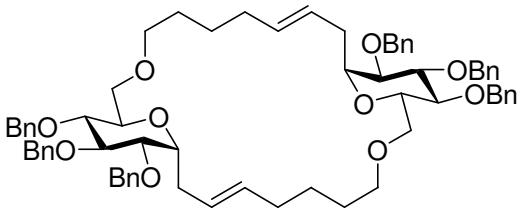
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3062 (w), 3029 (w), 2922 (m), 2862 (m), 1720 (w), 1648 (s), 1614 (s), 1454 (s), 1431 (s), 1218 (s), 1090 (s), 1027 (m), 981 (m), 740 (m), 699 (m).

MS (ESI): *m/z* = 911.4 (MNa^+).

Metatheseprodukte 103 und 106

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift B wurde zu einer Lösung von 91 mg (0.164 mmol) **100** in 3.3 mL CH_2Cl_2 unter Stickstoffatmosphäre 28 mg (0.164 mmol) Bisacryloylethylenglycol gefolgt von 5.1 mg Katalysator **4** (5 mol%) gegeben und 48 h bei 40°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und säulenchromatographischer Reinigung des Rückstandes an Kieselgel (PE/EE 4:1 → 2:1) wurden 10 mg (12%) monomer ringgeschloßener Zucker **102** als weißer Feststoff, 10 mg (12%) Zucker-Cyclodimer **103** als farbloses Öl und 25 mg (23%) cyclisches Peptidmimetikum **106** als weißer Feststoff isoliert. Analog wurde aus 100 mg **100** mit 122 mg (4 Äquivalente) Bisacryloylethylenglycol 53 mg (44%) cyclisches Peptidmimetikum **106** erhalten.

Zucker-Cyclodimer **103**:

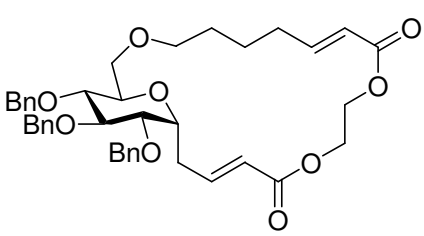


^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.36-7.23 (m, 30H), 5.48 (m, 2H), 5.40 (m, 2H), 4.94 (d, *J* = 10.8 Hz, 2H), 4.86 (d, *J* = 11.0 Hz, 2H), 4.80 (d, *J* = 10.8 Hz, 2H), 4.68 (d, *J* = 11.7 Hz, 2H), 4.62 (d, *J* = 11.7 Hz, 2H), 4.55 (d, *J* = 11.0 Hz, 2H), 4.03 (m, 2H), 3.80 (dd, *J* = 9, 9 Hz, 2H), 3.74-3.67 (m, 4H), 3.63 (br d, *J* = 10 Hz, 2H), 3.49 (m, 2H), 3.44-3.33 (m, 4H), 3.26 (dd, *J* = 9, 9 Hz, 2H), 2.45 (m, 2H), 2.33 (m, 2H), 2.00 (m, 4H), 1.62 (m, 4H), 1.45-1.30 (m, 4H).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3063 (w), 3030 (w), 2925 (m), 2858 (m), 1453 (m), 1357 (w), 1272 (m), 1092 (s), 1070 (s), 1028 (m), 735 (m), 698 (s).

MS (ESI): *m/z* = 1079.4 (MNa^+).

Cyclisches Glycopeptidmimetikum **106**:



Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = +42.3° (*c* = 1.0, $CHCl_3$).

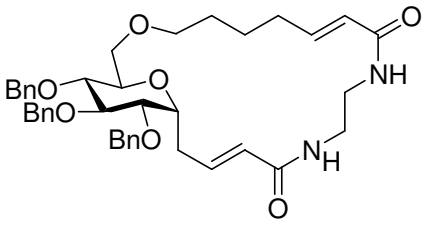
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.37-7.27 (m, 15H), 6.96 (ddd, *J* = 15.6, 7, 7 Hz, 1H), 6.89 (ddd, *J* = 15.6, 7.5, 7.5 Hz, 1H), 5.90 (d, *J* = 15.6 Hz, 1H), 5.79 (d, *J* = 15.6 Hz, 1H), 4.92 (d, *J* = 11.0 Hz, 1H), 4.85 (d, *J* = 11.0 Hz, 1H), 4.81 (d, *J* = 11.0 Hz, 1H), 4.72 (d, *J* = 11.6 Hz, 1H), 4.62-4.56 (m, 2H), 4.49 (m, 1H), 4.40-4.29 (m, 3H), 4.12 (m, 1H), 3.78-3.70 (m, 2H), 3.58-3.51 (m, 3H), 3.49-3.39 (m, 2H), 3.34 (m, 1H), 2.67 (m, 1H), 2.55 (m, 1H), 2.27 (m, 1H), 2.21 (m, 1H), 1.64-1.43 (m, 4H).

^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 166.0 (C_q), 165.9 (C_q), 149.8 (CH), 146.0 (CH), 138.7 (C_q), 138.2 (C_q), 138.1 (C_q), 128.6-127.7 (9 CH), 123.0 (CH), 121.9 (CH), 82.4 (CH), 79.7 (CH), 78.3 (CH), 75.5 (CH_2), 75.1 (CH_2), 73.4 (CH_2), 73.2 (CH), 71.3 (CH), 70.7 (CH_2), 68.8 (CH_2), 62.1 (CH_2), 61.6 (CH_2), 31.6 (CH_2), 28.1 (CH_2), 27.4 (CH_2), 24.1 (CH_2).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3063 (w), 3030 (w), 2922 (m), 2865 (m), 1720 (s), 1654 (m), 1454 (m), 1268 (m), 1159 (m), 1089 (s), 1071 (s), 1028 (m), 983 (m), 737 (m), 698 (s).

MS (ESI): *m/z* = 693.0 (MNa^+).

Metatheseprodukt 107



Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift B wurde zu einer Lösung von 86 mg (0.155 mmol) **100** in 3.1 mL CH_2Cl_2 unter Stickstoffatmosphäre 26 mg (0.155 mmol) Bisacryloylethylendiamin gefolgt von 4.8 mg Katalysator **4** (5 mol%) gegeben und 48 h bei 40°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und säulen-chromatographischer Reinigung des Rückstandes an Kieselgel (PE/EE 4:1 → EE/MeOH 10:1) wurden 8 mg (10%) monomer ringgeschloßener Zucker **102** als weißer Feststoff, 3 mg (4%) Zuckercyclodimer **103** als farbloses Öl und 33 mg (32%) cyclisches Glycopeptidmimetikum **107** als leicht bräunliches Öl isoliert.

Cyclisches Glycopeptidmimetikum **107**:

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +16.9°$ ($c = 0.48$, $CHCl_3$).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.37-7.27 (m, 15H), 6.91-6.82 (m, 2H), 6.61 (dt, *J* = 15.6, 7.4 Hz, 1H), 6.22 (m, 1H), 5.83 (d, *J* = 15.3 Hz, 1H), 5.77 (d, *J* = 15.6 Hz, 1H), 4.91 (d, *J* = 11.0 Hz, 1H), 4.84 (d, *J* = 11.0 Hz, 1H), 4.81 (d, *J* = 11.0 Hz, 1H), 4.71 (d, *J* = 11.7 Hz, 1H), 4.62-4.55 (m, 2H), 4.12 (m, 1H), 3.80-3.65 (m, 3H), 3.65-3.46 (m, 4H), 3.46-3.30 (m, 5H), 3.60-3.55 (m, 2H), 2.63 (m, 1H), 2.51 (m, 1H), 2.19 (m, 2H), 1.65-1.44 (m, 4H).

^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 167.7 (C_q), 165.6 (C_q), 143.3 (CH), 141.9 (CH), 138.7 (C_q), 138.14 (C_q), 138.10 (C_q), 128.6-127.7 (9 CH), 125.4 (CH), 125.1 (CH), 82.4 (CH), 79.8 (CH), 78.5 (CH), 75.5 (CH_2), 75.1 (CH_2), 73.4 (CH_2), 73.3 (CH), 71.3 (CH), 70.7 (CH_2), 69.0 (CH_2), 41.3 (CH_2), 39.1 (CH_2), 31.4 (CH_2), 28.1 (CH_2), 27.6 (CH_2), 24.3 (CH_2).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3300 (br), 3063 (w), 3030 (w), 2910 (m), 2863 (m), 1678 (m), 1630 (m), 1534 (s), 1453 (m), 1355 (w), 1264 (w), 1130 (m), 1089 (s), 1070 (s), 734 (m), 696 (m).

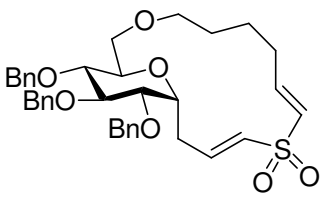
MS (ESI): *m/z* = 691.2 (MNa^+).

Metatheseprodukt 108

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift B wurde zu einer Lösung von 90 mg (0.162 mmol) **100** in 3.2 mL CH_2Cl_2 unter Stickstoffatmosphäre 19 mg (0.162 mmol) Divinylsulfon gefolgt von 5.1 mg Katalysator **4** (5 mol%) gegeben und 48 h bei 40°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und säulen-chromatographischer Reinigung des Rückstandes an Kieselgel (PE/EE 4:1 → 1:1) wurden 10 mg (12%) monomer ringgeschloßener Zucker **102** als weißer Feststoff, 6 mg (7%) Zuckercyclodimer **103** als

farbloses Öl, 39 mg (39%) cyclisches Glycopeptidmimetikum **108** als farbloses Öl und 11 mg (9%) zweifach gekreuzter Zucker als farbloses Öl isoliert.

Cyclisches Glycopeptidmimetikum **108**:



Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = +33.9° (*c* = 1.3, $CHCl_3$).

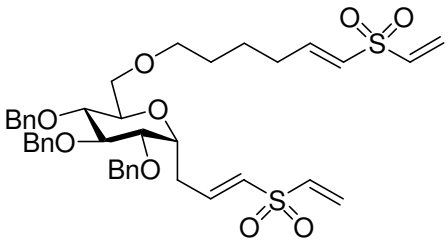
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.37-7.27 (m, 15H), 6.89 (dt, *J* = 15.5, 7.1 Hz, 1H), 6.79 (ddd, *J* = 15.4, 8.3, 5.0 Hz, 1H), 6.45 (d, *J* = 15.4 Hz, 1H), 6.37 (d, *J* = 15.5 Hz, 1H), 4.94 (d, *J* = 10.8 Hz, 1H), 4.87 (d, *J* = 10.9 Hz, 1H), 4.80 (d, *J* = 10.9 Hz, 1H), 4.73 (d, *J* = 11.6 Hz, 1H), 4.60 (d, *J* = 11.6 Hz, 1H), 4.52 (d, *J* = 10.9 Hz, 1H), 4.14 (m, 1H), 3.77 (dd, *J* = 9.3, 8.6 Hz, 1H), 3.70 (dd, *J* = 9.3, 5.8 Hz, 1H), 3.64-3.54 (m, 2H), 3.36 (m, 1H), 3.31-3.23 (m, 2H), 3.15 (dd, *J* = 10.0, 8.6 Hz, 1H), 2.72 (m, 1H), 2.60 (m, 1H), 2.24 (m, 2H), 1.66-1.48 (m, 4H).

^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 148.0 (CH), 143.2 (CH), 138.4 (C_q), 137.83 (C_q), 138.76 (C_q), 132.4 (CH), 131.2 (CH), 128.7-127.9 (9 CH), 82.1 (CH), 79.5 (CH), 79.2 (CH), 75.6 (CH_2), 75.3 (CH_2), 73.5 (CH_2), 72.5 (CH), 72.0 (CH), 71.8 (CH_2), 71.0 (CH_2), 30.1 (CH_2), 28.1 (CH_2), 27.6 (CH_2), 24.2 (CH_2).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3062 (w), 3030 (w), 2916 (m), 2866 (m), 1632 (w), 1454 (m), 1315 (m), 1126 (s), 1090 (s), 1028 (m), 972 (m), 852 (w), 737 (m), 698 (s).

MS (ESI): *m/z* = 641.1 (MNa^+).

Zweifach gekreuzter Zucker:



^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.38-7.27 (m, 15H), 6.96-6.87 (m, 2H), 6.59-6.50 (m, 2H), 6.40-6.32 (m, 3H), 6.23 (m, 1H), 6.07-5.99 (m, 2H), 4.90 (d, *J* = 10.8 Hz, 1H), 4.86 (d, *J* = 10.9 Hz, 1H), 4.81 (d, *J* = 10.9 Hz, 1H), 4.73 (d, *J* = 11.6 Hz, 1H), 4.62-4.55 (m, 2H), 4.14 (m, 1H), 3.76-3.71 (m, 2H), 3.67-3.52 (m, 3H), 3.52-3.44 (m, 2H), 3.35 (m, 1H), 2.65 (m, 2H), 2.28 (m, 2H), 1.66-1.46 (m, 4H).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3060 (w), 3031 (w), 2922 (m), 2866 (m), 1629 (w), 1454 (w), 1315 (m), 1129 (s), 1090 (s), 1028 (m), 975 (m), 820 (w), 737 (m), 699 (m).

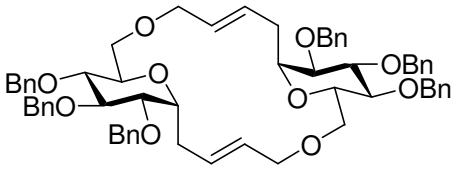
MS (ESI): *m/z* = 759.0 (MNa^+).

Metatheseprodukte 109 und 110

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift B wurde zu einer Lösung von 78 mg (0.152 mmol) **28** in 3.0 mL CH_2Cl_2 unter Stickstoffatmosphäre 18 mg (0.152 mmol) Divinylsulfon

gefolgt von 4.8 mg Katalysator **4** (5 mol%) gegeben und 48 h bei 40°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und säulenchromatographischer Reinigung des Rückstandes an Kieselgel (PE/EE 4:1 → 1:1) wurden 28 mg (38%) Zucker-Cyclodimer **109** als farbloses Öl, 10 mg (14%) Zucker-Cyclodimer **110** als farbloses Öl und 14 mg (13%) zweifach gekreuzter Zucker ebenfalls als farbloses Öl isoliert.

Zucker-Cyclodimer **109**:



Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = +43.7° (*c* = 0.90, $CHCl_3$).

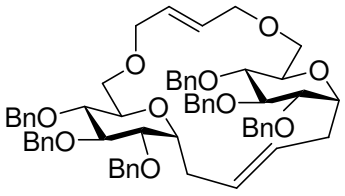
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.38-7.27 (m, 30H), 5.73 (dt, *J* = 15.6, 6.1 Hz, 2H), 5.65 (dt, *J* = 15.6, 5.3 Hz, 2H), 4.92 (d, *J* = 10.9 Hz, 2H), 4.85 (d, *J* = 11.0 Hz, 2H), 4.80 (d, *J* = 10.9 Hz, 2H), 4.69 (d, *J* = 11.7 Hz, 2H), 4.61 (d, *J* = 11.7 Hz, 2H), 4.58 (d, *J* = 11.0 Hz, 2H), 4.13-4.04 (m, 4H), 3.87-3.77 (m, 4H), 3.77-3.69 (m, 6H), 3.37 (dd, *J* = 11, 7 Hz, 2H), 3.32 (dd, *J* = 9, 9 Hz, 2H), 2.54 (m, 2H), 2.36 (m, 2H).

^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 138.8 (C_q), 138.3 (C_q), 138.2 (C_q), 129.0 (CH), 128.8-127.7 (10 CH), 82.4 (CH), 80.1 (CH), 79.0 (CH), 75.5 (CH_2), 75.1 (CH_2), 73.14 (CH_2), 73.12 (CH), 71.7 (CH_2), 71.3 (CH), 69.8 (CH_2), 27.8 (CH_2).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3063 (w), 3030 (w), 2915 (m), 2869 (m), 1453 (m), 1359 (w), 1315 (m), 1274 (w), 1126 (s), 1091 (s), 1071 (s), 1028 (m), 737 (m), 698 (m).

MS (ESI): *m/z* = 995.4 (MNa^+).

Zucker-Cyclodimer **110**:



Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = +36.0° (*c* = 0.90, $CHCl_3$).

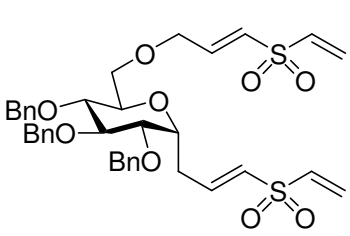
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.33-7.27 (m, 30H), 5.72 (m, 2H), 5.29 (m, 2H), 4.93 (d, *J* = 11.0 Hz, 2H), 4.88-4.4.82 (m, 4H), 4.71-4.64 (m, 4H), 4.60 (d, *J* = 11.7 Hz, 2H), 4.30 (br d, *J* = 11 Hz, 2H), 4.01 (m, 2H), 3.78-3.69 (m, 8H), 3.52-3.44 (m, 4H), 3.34 (br d, *J* = 11 Hz, 2H), 2.50-2.35 (m, 4H).

^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 139.0 (C_q), 138.5 (C_q), 138.4 (C_q), 134.4 (CH), 128.9 (CH), 128.6-127.6 (9 CH), 82.7 (CH), 80.0 (CH), 77.9 (CH), 75.6 (CH_2), 75.4 (CH_2), 73.7 (CH), 73.2 (CH_2), 70.2 (CH_2), 70.1 (CH), 65.8 (CH_2), 28.5 (CH_2).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3063 (w), 3029 (w), 2921 (m), 2865 (m), 1453 (m), 1358 (w), 1263 (w), 1090 (s), 1071 (s), 1028 (m), 735 (m), 697 (s).

MS (ESI): *m/z* = 995.4 (MNa^+).

Zweifach gekreuzter Zucker:

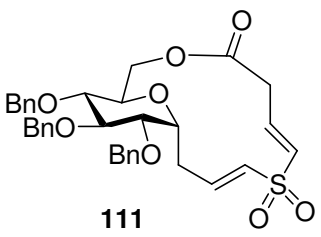


^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.38-7.27 (m, 15H), 6.95-6.84 (m, 2H), 6.62 (dd, *J* = 16.5, 9.8 Hz, 1H), 6.58-6.48 (m, 2H), 6.43-6.31 (m, 3H), 6.06 (d, *J* = 9.8 Hz, 2H), 4.92 (d, *J* = 10.8 Hz, 1H), 4.86-4.80 (m, 2H), 4.57-4.54 (m, 3H), 4.22-4.01 (m, 3H), 3.77-3.70 (m, 2H), 3.65-3.50 (m, 4H), 2.69-2.61 (m, 2H).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3061 (w), 3030 (w), 2915 (m), 2871 (m), 1454 (m), 1360 (w), 1316 (s), 1130 (s), 1091 (s), 1028 (m), 975 (m), 818 (w), 737 (m), 699 (m).

MS (ESI): *m/z* = 717.2 (MNa^+).

Metatheseprodukte 83 und 111



111

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift B wurde zu einer Lösung von 65 mg (0.120 mmol) **29** in 2.4 mL CH_2Cl_2 unter Stickstoffatmosphäre 14 mg (0.120 mmol) Divinylsulfon gefolgt von 3.8 mg Katalysator **4** (5 mol%) gegeben und 48 h bei 40°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und säulenchromatographischer Reinigung des Rückstandes an Kieselgel (PE/EE 4:1 → 1:1) wurden 17 mg (28%) Zucker-Cyclodimer **83** als milchiges Öl und 7 mg einer das cyclische Glycopeptidmimetikum **111** (MS-ESI: *m/z* = 627.1 (MNa^+)) enthaltenden Fraktion als farbloses Öl isoliert. Es wurden noch weitere Fraktionen ≤ 5 mg erhalten, die jedoch hier nicht charakterisiert werden [u.a das andere mögliche Zucker-Cyclodimer (Kopf-Kopf- bzw. Schwanz-Schwanz-Produkt, MS-ESI: *m/z* = 1051.4 (MNa^+)) und zweifach gekreuzter Zucker (MS-ESI: *m/z* = 745.1 (MNa^+))].

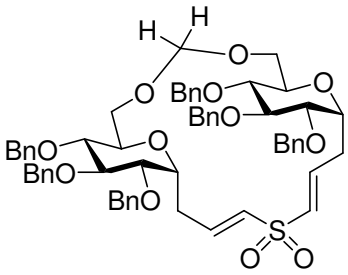
Spektroskopische Daten für das Zucker-Cyclodimer **83**: siehe 2.4. Zu Kapitel 2.2.4.

Metatheseprodukte 112 und 113

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift B wurde zu einer Lösung von 86 mg (0.090 mmol) **101** in 1.8 mL CH_2Cl_2 unter Stickstoffatmosphäre 11 mg (0.090 mmol) Divinylsulfon gefolgt von 2.8 mg Katalysator **4** (5 mol%) gegeben und 48 h bei 40°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und säulen-chromatographischer Reinigung des Rückstandes an Kieselgel (PE/EE 4:1 → 1:1) wurden 33 mg (36%) cyclisches Glycopeptidmimetikum **112** als weißer Feststoff, 18 mg (22%) cyclisches Disaccharid **113** als

weißer Feststoff und 13 mg einer den zweifach gekreuzten Zucker (MS-ESI: *m/z* = 1163.3 (MNa^+)) enthaltenden Fraktion erhalten.

Cyclisches Glycopeptidmimetikum **112**:



Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = +56.4° (*c* = 0.90, $CHCl_3$).

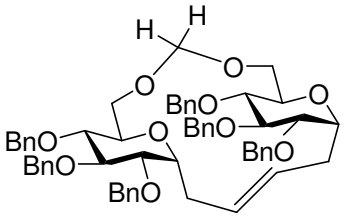
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.38-7.21 (m, 30H), 5.88 (m, 2H), 6.35 (d, *J* = 15.3 Hz, 2H), 4.92 (d, *J* = 11.1 Hz, 2H), 4.84 (m, 4H), 4.71 (d, *J* = 11.6 Hz, 2H), 4.61-4.54 (m, 4H), 4.44 (s, 2H), 4.23 (m, 2H), 3.81 (dd, *J* = 9.3, 7.3 Hz, 2H), 3.70 (dd, *J* = 9.3, 9.0 Hz, 2H), 3.64 (m, 2H), 3.58 (dd, *J* = 9.5, 9.0 Hz, 2H), 3.45 (br d, *J* = 10 Hz, 2H), 3.39 (m, 2H), 2.73-2.59 (m, 4H).

^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 143.2 (CH), 138.6 (C_q), 138.0 (C_q), 137.8 (C_q), 130.9 (CH), 128.7-127.8 (9 CH), 93.2 (CH_2), 82.7 (CH), 79.1 (CH), 77.5 (CH), 75.6 (CH_2), 75.2 (CH_2), 73.6 (CH_2), 71.9 (CH), 70.4 (CH), 62.7 (CH_2), 26.1 (CH_2).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3063 (w), 3030 (w), 2917 (m), 2877 (m), 1454 (m), 1309 (m), 1288 (w), 1157 (m), 1095 (s), 1069 (s), 1044 (s), 1028 (m), 863 (w), 733 (m), 696 (s).

MS (ESI): *m/z* = 1045.3 (MNa^+).

Cyclisches Disaccharid **113**:



Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = +37.1° (*c* = 0.58, $CHCl_3$).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.37-7.27 (m, 30H), 5.44 (m, 2H), 4.88 (d, *J* = 11.0 Hz, 2H), 4.84 (d, *J* = 11.0 Hz, 2H), 4.78 (d, *J* = 11.0 Hz, 2H), 4.69 (d, *J* = 11.6 Hz, 2H), 4.67 (s, 2H), 4.63-4.58 (m, 4H), 4.05 (m, 2H), 3.94 (dd, *J* = 11.1, 3.1 Hz, 2H), 3.76 (dd, *J* = 8.6, 8.5 Hz, 2H), 3.71 (dd, *J* = 8.6, 5.6 Hz, 2H), 3.65 (m, 2H), 3.51 (dd, *J* = 11.1, 4.5 Hz, 2H), 3.35 (dd, *J* = 9.6, 8.5 Hz, 2H), 2.51 (m, 2H), 2.35 (br d, *J* = 15 Hz, 2H).

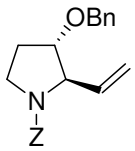
^{13}C NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 138.7 (C_q), 138.17 (C_q), 138.15 (C_q), 128.8 (CH), 128.5-127.6 (9 CH), 94.7 (CH_2), 82.7 (CH), 80.0 (CH), 79.4 (CH), 75.2 (CH_2), 74.9 (CH_2), 73.09 (CH), 73.03 (CH_2), 70.6 (CH), 66.2 (CH_2), 29.2 (CH_2).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3064 (w), 3028 (w), 2922 (m), 2855 (m), 1453 (m), 1361 (m), 1091 (s), 1086 (s), 1071 (s), 1027 (s), 967 (m), 732 (m), 693 (s).

MS (ESI): *m/z* = 955.4 (MNa^+).

2.7. Zu Kapitel 3.2.

(2*R*,3*S*)-3-Benzyloxy-2-vinyl-pyrrolidin-1-carbonsäurebenzylester (132)



Zu einer Lösung von 0.51 mL (7.24 mmol) DMSO in 30 mL CH_2Cl_2 unter Stickstoffatmosphäre wurde bei -78°C 0.31 mL (3.62 mmol Oxalylchlorid) gegeben und nach 45 min 618 mg (1.81 mmol) Alkohol ((2*R*,3*S*)-3-Benzyloxy-2-hydroxymethyl-pyrrolidin-1-carbonsäurebenzylester)[92] in 5 mL CH_2Cl_2 zugetropft. Nach 60 min Rühren wurde 2.5 mL (18 mmol) Et_3N dazugegeben und die Reaktionsmischung über 45 min auf Raumtemperatur erwärmt. Es wurde 50 mL 1N HCl hinzugegeben und die Lösung dreimal mit je 50 mL CH_2Cl_2 extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden mit 60 mL ges. $NaHCO_3$-Lösung und mit 50 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Einengen unter vermindertem Druck wurde der rohe Aldehyd in quantitativer Ausbeute erhalten.

Währenddessen wurde 0.80 mL n-BuLi (2.5 M in Hexan, 1.99 mmol) unter Stickstoffatmosphäre bei -78°C zu einer Suspension von 776 mg (2.17 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid in 25 mL THF zugetropft and nach 30 min Rühren bei dieser Temperatur eine Lösung des Aldehyds in 5 mL THF zugetropft. Nach Rühren der Reaktionsmischung bei Raumtemperatur über Nacht wurde 120 mL ges. NH_4Cl-Lösung dazugegeben und die Mischung dreimal mit je 90 mL MTBE extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über $MgSO_4$ getrocknet und unter vermindertem Druck eingeengt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (PE/MTB 4:1) und 377 mg (62%) Produkt als farbloses Öl erhalten.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = +3.9° (*c* 1.2, $CHCl_3$).

^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6, 373 K): δ (ppm) = 7.38-7.23 (m, 10H), 5.78 (m, 1H), 5.13-5.00 (m, 4H), 4.55 (s, 2H), 4.40 (bd, *J* = 5.4 Hz, 1H), 3.93 (m, 1H), 3.58-3.50 (m, 1H), 3.49-3.42 (m, 1H), 1.99 (m, 2H).

^{13}C-NMR (125.8 MHz, DMSO-d_6, 373 K): δ (ppm) = 154.3 (C_q), 138.5 (C_q), 137.3 (C_q), 136.5 (CH), 128.2 (CH), 128.1 (CH), 127.5 (CH), 127.4 (CH), 127.3 (CH), 127.2 (CH), 115.1 (CH_2), 82.4 (CH), 70.1 (CH_2), 65.9 (CH_2), 64.9 (CH), 44.5 (CH_2), 28.4 (CH_2).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3062 (w), 3031 (w), 2979 (w), 2948 (w), 2893 (m), 1699 (s), 1409 (s), 1343 (m), 1203 (m), 1096 (m), 1065 (m), 922 (m), 734(m), 697 (m).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 337 (M^+, <1), 246 (6), 202 (43), 91 (100), 69 (6).

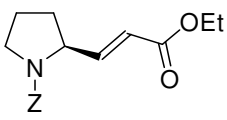
HRMS ($C_{21}H_{23}NO_3$, M^+): ber. 337.1678, gef. 337.1680.

CHN-Analyse ($C_{21}H_{23}NO_3$): ber. C 74.75, H 6.87, N 4.15; gef. C 74.97, H 6.68, N 4.15.

Allgemeine Arbeitsvorschrift C für die Kreuzmetathese von Vinylpyrrolidinen:

Zu einer 0.1 M Lösung des Vinylpyrrolidins in absolutem CH_2Cl_2 unter Stickstoffatmosphäre wurde der frisch hergestellte Kreuzpartner (2-4 eq.) gegeben gefolgt von 5 mol% Katalysator **4** und 60 h bei 40°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch an Silicagel gereinigt.

(*S*)-2-((*E*)-2-Ethoxycarbonyl-vinyl)-pyrrolidin-1-carbonsäurebenzylester (129)



Der allgemeinen Arbeitsvorschrift C folgend wurde nach Säulenchromatographie an Silicagel (7:3 PE/MTBE) 143 mg (82%) Produkt als farbloses Öl erhalten.

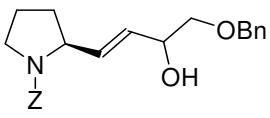
^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): (1:1 Mischung von Rotameren) δ (ppm) = 7.37-7.22 (m, 10H), 6.80 (m, 2H), 5.85 (d, *J* = 15.5 Hz, 1H), 5.76 (d, *J* = 15.5 Hz, 1H), 5.15-5.03 (m, 4H), 4.53 (m, 1H), 4.46 (m, 1H), 4.15 (m, 4H), 3.51-3.39 (m, 4H), 2.10-1.99 (m, 2H), 1.89-1.80 (m, 4H), 1.80-1.70 (m, 2H), 1.29-1.20 (m, 6H).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 125.8 MHz): (1:1 Mischung von Rotameren) δ (ppm) = 166.3 (C_q), 154.8 (C_q), 148.0 (CH), 147.5 (CH), 136.8 (C_q), 136.7 (C_q), 128.5 (CH), 128.4 (CH), 128.0 (CH), 127.9 (CH), 121.0 (CH), 67.0 (CH_2), 66.9 (CH_2), 60.4 (CH_2), 58.1 (CH), 57.8 (CH), 46.9 (CH_2), 46.5 (CH_2), 31.7 (CH_2), 30.8 (CH_2), 23.6 (CH_2), 22.8 (CH_2), 14.3 (CH_3).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 303 (M^+, 1), 189 (12), 168 (13), 140 (3), 114 (3), 91 (100), 65 (5).

HRMS ($C_{17}H_{21}NO_4$, M^+): ber. 303.1471, gef. 303.1476.

(*S*)-2-((*E*)-3-Ethoxy-3-hydroxy-propenyl)-pyrrolidin-1-carbonsäurebenzylester (130)



Der allgemeinen Arbeitsvorschrift C folgend wurde nach Säulenchromatographie an Silicagel (PE/MTBE 1:2) 404 mg (60%) Produkt als farbloses Öl erhalten.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): (1:1 Diastereomerengemisch als Rotamerengemisch) δ (ppm) = 7.40- 7.23 (m, 20H), 5.78-5.64 (m, 2H), 5.65 (m, 1H), 5.42 (m, 1H), 5.19-5.13 (m, 2H), 5.11-4.99 (m, 2H), 4.57-4.47 (m, 4H), 4.47-4.23 (m, 4H), 3.54-3.30 (m, 7H), 3.24-3.17 (m, 1H), 2.92 (m, 1H), 2.75 (m, 1H), 1.98 (m, 2H), 1.91-1.80 (m, 4H), 1.80-1.68 (m, 2H).

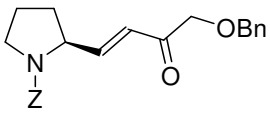
^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 125.8 MHz): (1:1 Diastereomerengemisch als Rotamerengemisch) δ (ppm) = 155.1 (C_q), 154.8 (C_q), 138.0 (C_q), 137.1 (C_q), 132,6 (CH), 132.4 (CH), 132.0

(CH), 128.9 (CH), 128.7 (CH), 128.52 (CH), 128.46 (CH), 127.9 (CH), 127.8 (CH), 74.3 (CH_2), 73.3 (CH_2), 70.7 (CH), 66.7 (CH_2), 58.6 (CH), 58.5 (CH), 58.4 (CH), 58.3 (CH), 53.6 (CH_2), 49.5 (CH), 46.8 (CH_2), 46.4 (CH_2), 32.4 (CH_2), 32.3 (CH_2), 31.4 (CH_2), 31.3 (CH_2), 27.1 (CH), 27.0 (CH), 23.6 (CH_2), 23.5 (CH_2), 22.84(CH_2), 22.75 (CH_2).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 381 (M^+, <1), 260 (3), 204 (13), 160 (6), 108 (17), 91 (100), 65 (6), 57 (8).

HRMS ($C_{23}H_{27}NO_4$, M^+): ber. 381.1940, gef. 381.1945.

(*S*)-2-((*E*)-4-Benzyloxy-3-oxo-but-1-enyl)-pyrrolidin-1-carbonsäurebenzylester (131)



Der allgemeinen Arbeitsvorschrift C folgend wurde nach Säulenchromatographie an Silicagel (PE/MTBE 7:3) 26 mg (80%) Produkt als farbloses Öl erhalten.

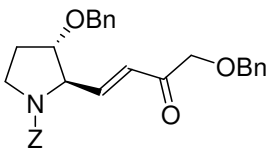
^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): (1:1 Mischung von Rotameren) δ (ppm) = 7.45-7.20 (m, 20H), 6.83 (m, 2H), 6.31 (d, *J* = 15.7, 1H), 6.18 (d, *J* = 15.7, 1H), 5.20-4.98 (m, 4H), 4.67-4.43 (m, 6H), 4.23 (s, 2H), 4.08 (s, 2H), 3.59-3.40 (m, 4H), 2.18-2.01 (m, 2H), 1.94-1.74 (m, 6H).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 125.8 MHz): (1:1 Mischung von Rotameren) δ (ppm) = 196.8 (C_q), 196.7 (C_q), 154.9 (C_q), 147.1 (CH), 146.7 (CH), 137.3 (C_q), 137.2 (C_q), 136.8 (C_q), 136.6 (C_q), 128.6 (CH), 128.1 (CH), 128.0 (CH), 124.8 (CH), 124.6 (CH), 74.3 (CH_2), 73.4 (CH_2), 67.0 (CH_2), 58.4 (CH), 58.1 (CH), 47.0 (CH_2), 46.6 (CH_2), 31.8 (CH_2), 30.9 (CH_2), 23.8 (CH_2), 23.0(CH_2).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 397 (M^+, 1), 273 (14), 248 (8), 204 (9), 160 (13), 138 (18), 91 (100), 65 (16), 57 (9).

HRMS ($C_{23}H_{25}NO_4$, M^+): ber. 379.1784, gef. 379.1780.

(2*R*,3*S*)-3-Benzyloxy-2-((*E*)-4-benzyloxy-3-oxo-but-1-enyl)-pyrrolidin-1-carbonsäure-benzylester (133)



Der allgemeinen Arbeitsvorschrift C folgend wurde nach Säulenchromatographie an Silicagel (PE/MTBE 7:3) 101 mg (64%) Produkt als farbloses Öl erhalten.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = -24.6° (*c* 0.78, $CHCl_3$).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): (1:1 Mischung von Rotameren) δ (ppm) = 7.40-7.10 (m, 30H), 6.79 (m, 2H), 6.35 (d, *J* = 15.7 Hz, 1H), 6.23 (d, *J* = 15.7 Hz, 1H), 5.20-5.10 (m, 3H), 5.00 (d,

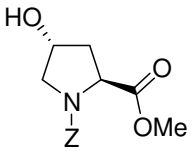
J = 12.4 Hz, 1H), 4.70 (bd, *J* = 4.9 Hz, 1H), 4.63-4.47 (m, 9H), 4.21 (s, 2H), 4.07 (s, 2H), 3.92 (m, 2H), 3.69 (m, 2H), 3.59 (m, 2H), 2.06 (m, 2H), 1.92 (m, 2H).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 125.8 MHz): (1:1 Mischung von Rotameren) δ (ppm) = 196.6 (C_q), 196.4 (C_q), 155.1 (C_q), 155.0 (C_q), 144.2, 143.9, 137.5 (C_q), 137.3 (C_q), 137.2 (C_q), 137.0 (C_q), 136.6 (C_q), 128.65 (CH), 128.57 (CH), 128.51 (CH), 128.17 (CH), 128.10 (CH), 128.04 (CH), 127.97 (CH), 127.8 (CH), 127.7 (CH), 125.7 (CH), 125.6 (CH), 82.2 (CH), 81.2 (CH), 74.4 (CH_2), 73.4 (CH_2), 71.1 (CH_2), 67.14 (CH_2), 67.08 (CH_2), 64.10 (CH), 64.06 (CH), 45.2 (CH_2), 44.9 (CH_2), 29.6 (CH_2), 28.5 (CH_2).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 394 (M^+-C_7H_7, 4), 350 (10), 244 (2), 188 (2), 91 (100), 65 (2).

HRMS ($C_{23}H_{24}NO_5$, M^+-C_7H_7): ber. 394.1654, gef. 394.1655.

(2*S*,4*R*)-4-Hydroxy-pyrrolidin-1,2-dicarbonsäure-1-benzylester-2-methylester (134)



Zu 1.44 g (11.0 mmol) L-4-Hydroxyprolin (127; (2*S*,4*R*)-(-)-4-Hydroxy-pyrrolidin-2-carbonsäure) in 60 mL MeOH wurde bei 0°C 4.0 g (33 mmol) Thionylchlorid zugetropft und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Ko-evaporierung mit Toluol lieferte quantitativ den Methylester als Hydrochlorid. Der Methylester-Hydrochlorid wurde zu einer stark gerührten Suspension von 6.84 g (49.5 mmol) K_2CO_3 and 2.82 g (16.5 mmol) Benzyl-chlorformiat in 60 mL THF und 10 mL Wasser gegeben. Nach Rühren unter Stickstoffatmosphäre für 4 h wurde 10 mL Wasser zugegeben und die resultierende zweiphasige Lösung über Nacht weitergerührt. Die Lösung wurde mit 100 mL 1N HCl angesäuert und dreimal mit je 100 mL EE extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und unter vermindertem Druck eingeengt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (PE/EE 1:3) und 2.76 g (90%) Produkt als farbloses Öl erhalten.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = -62.6° (*c* 1.0, $CHCl_3$).

^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6, 378 K): δ (ppm) = 7.33-7.25 (m, 5H), 5.10 (d, *J* = 12.7 Hz, 1H), 5.06 (d, *J* = 12.7 Hz, 1H), 4.69 (bd, *J* = 3.4 Hz, 1H), 4.40 (dd, *J* = 7.7, 7.4 Hz, 1H), 4.33 (m, 1H), 3.60 (s, 3H), 3.52 (dd, *J* = 11.0, 4.7 Hz, 1H), 3.41 (ddd, *J* = 11.0, 2.6, 1.4 Hz, 1H), 2.18 (m, 1H), 2.01 (m, 1H).

^{13}C-NMR (125.8 MHz, DMSO-d_6, 378 K): δ (ppm) = 172.6 (C_q), 154.2 (C_q), 136.9 (C_q), 128.2 (CH), 127.6 (CH), 127.3 (CH), 68.3 (CH), 66.3 (CH_2), 57.9 (CH), 54.8 (CH_2), 51.5 (CH_3), 38.6 (CH_2).

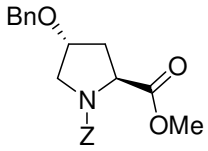
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3443 (br), 3064 (w), 3033 (w), 2952 (m), 2885 (w), 1744 (s), 1701 (s), 1681 (s), 1416 (s), 1355 (s), 1202 (s), 1167 (s), 1119 (s), 1082 (s), 769 (m), 697 (m).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 279 (M^+, 10), 234 (8), 220 (68), 192 (40), 176 (74), 144 (15), 121 (25), 91 (100), 65 (22).

HRMS ($C_{14}H_{17}NO_5$, M^+): ber. 279.1107, gef. 279.1109.

CHN-Analyse ($C_{14}H_{17}NO_5$): ber. C 60.21, H 6.14, N 5.02; gef. C 59.42, H 6.11, N 4.91.

(2*S*,4*R*)-4-Benzyloxy-pyrrolidin-1,2-dicarbonsäure-1-benzylester-2-methylester (135)



2.75 g (9.85 mmol) Alkohol **134** wurde in 20 mL CH_2Cl_2 gelöst und 40 mL Hexan gefolgt von 2.98 g (11.8 mmol) Benzyl-2,2,2-trichloracetimidat zugegeben. Nach 15 min wurde 15 Tropfen Trifluormethansulfonsäure dazugegeben, wobei sich sofort ein weißer Niederschlag bildete. Nach 8 h Rühren wurde die Suspension filtriert, der Filterkuchen mit Hexan gewaschen und das Filtrat unter vermindertem Druck eingeengt. Der Rückstand wurde in 150 mL MTBE aufgenommen, dreimal mit je 50 mL 1N HCl und dreimal mit je 50 mL ges. $NaHCO_3$-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über $MgSO_4$ und Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (PE/MTB 2:1) und 3.66 g (100%) Produkt als farbloses Öl erhalten.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = -36.1° (*c* 1.5, $CHCl_3$).

^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6, 373 K): δ (ppm) = 7.38-7.23 (m, 10H), 5.11 (d, *J* = 12.7 Hz, 1H), 5.07 (d, *J* = 12.7 Hz, 1H), 4.53 (d, *J* = 12.1 Hz, 1H), 4.50 (d, *J* = 12.1 Hz, 1H), 4.39 (dd, *J* = 8.3, 6.9 Hz, 1H), 4.24 (m, 1H), 3.64-3.55 (m, 5H), 2.38 (dddd, *J* = 13.5, 8.3, 3.8, 1.3 Hz, 1H), 2.10 (ddd, *J* = 13.5, 6.9, 5.4 Hz, 1H).

^{13}C-NMR (125.8 MHz, DMSO-d_6, 373 K): δ (ppm) = 172.3 (C_q), 154.1 (C_q), 138.4 (C_q), 136.8 (C_q), 128.2 (CH), 128.1 (CH), 127.7 (CH), 127.4 (CH), 127.34 (CH), 127.29 (CH), 76.3 (CH), 70.4 (CH_2), 66.4 (CH_2), 57.8 (CH), 52.0 (CH_2), 51.6 (CH_3), 35.7 (CH_2).

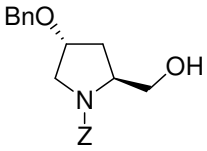
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3063 (w), 3031 (w), 2951 (m), 2884 (w), 1747 (s), 1705 (s), 1415 (s), 1352 (s), 1204 (s), 1167 (s), 1118 (s), 1093 (s), 1027 (m), 769 (m), 736 (m), 697 (s).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 369 (M^+, 3), 310 (41), 266 (73), 234 (8), 181 (10), 158 (5), 144 (7), 128 (10), 91 (100), 65 (16).

HRMS ($C_{21}H_{23}NO_5$, M^+): ber. 369.1576, gef. 369.1569.

CHN-Analyse ($C_{21}H_{23}NO_5$): ber. C 68.28, H 6.28, N 3.79; gef. C 67.64, H 6.12, N 4.32.

(2*S*,4*R*)-4-Benzyloxy-2-hydroxymethyl-pyrrolidin-1-carbonsäurebenzylester (136)



Zu einer Lösung von 2.89 g (7.82 mmol) Methylester **135** in 20 mL THF und 30 mL EtOH unter Stickstoffatmosphäre wurde bei 0°C 657 mg (17.4 mmol) $NaBH_4$ and 738 mg (17.4 mmol) LiCl gegeben. Nach 3 d Rühren bei Raumtemperatur wurde 100 mL 1N HCl zu der dickflüssigen, weißen Suspension gegeben, und die Lösung dreimal mit je 50 mL EE extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über $MgSO_4$ und Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (PE/MTB 1:2) und 2.30 g (86%) Produkt als milchiges Öl erhalten.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = -35.6° (*c* 2.5, $CHCl_3$).

^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*$_6$, 373 K): δ (ppm) = 7.38-7.22 (m, 10H), 5.12 (d, *J* = 12.7 Hz, 1H), 5.09 (d, *J* = 12.7 Hz, 1H), 4.50 (d, *J* = 12.1 Hz, 1H), 4.48 (d, *J* = 12.1 Hz, 1H), 4.22 (m, 2H), 3.97 (m, 1H), 3.60 (bd, *J* = 11.5 Hz, 1H), 3.54 (m, 2H), 3.45 (dd, *J* = 11.5, 5.0 Hz, 1H), 2.15-2.03 (m, 2H).

^{13}C-NMR (125.8 MHz, DMSO-*d*$_6$, 373 K): δ (ppm) = 154.6 (C_q), 138.7 (C_q), 137.3 (C_q), 128.2 (CH), 128.1 (CH), 127.5 (CH), 127.31 (CH), 127.28 (CH), 127.2 (CH), 76.6 (CH), 70.3 (CH_2), 66.0 (CH_2), 62.5 (CH_2), 58.0 (CH), 52.2 (CH_2), 34.3 (CH_2).

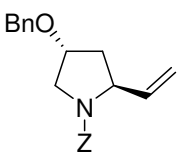
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3441 (br), 3089 (w), 3063 (w), 3031 (w), 2942 (m), 2880 (m), 1699 (s), 1680 (s), 1418 (s), 1355 (m), 1195 (m), 1115 (m), 1083 (m), 1067 (m), 770 (m), 735 (m), 697 (m).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 341 (M^+, <1), 310 (57), 266 (47), 158 (3), 91 (100), 65 (8).

HRMS ($C_{20}H_{23}NO_4$, M^+): ber. 341.1627, gef. 341.1621.

CHN-Analyse ($C_{20}H_{23}NO_4$): ber. C 70.36, H 6.79, N 4.10; gef. C 70.27, H 6.59, N 4.62.

(2*S*,4*R*)-4-Benzyloxy-2-vinyl-pyrrolidin-1-carbonsäurebenzylester (126)



Zu einer Lösung von 978 mg (2.87 mmol) Alkohol **136** in CH_2Cl_2 unter Stickstoffatmosphäre wurde bei -78°C 0.82 mL (11.5 mmol) DMSO tropfenweise gegeben, gefolgt von 0.49 mL (5.73 mmol) Oxalylchlorid. Nach 60 min Rühren wurde 4.0 mL (29 mmol) Et_3N dazugegeben und die Reaktionsmischung über 60 min auf Raumtemperatur erwärmt. Es wurde 80 mL 1N HCl hinzugegeben und die Lösung dreimal mit je 80 mL CH_2Cl_2 extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden mit 100 mL ges. $NaHCO_3$-Lösung und mit 100 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen und über $MgSO_4$

getrocknet. Nach Einengen unter vermindertem Druck wurde der rohe Aldehyd in quantitativer Ausbeute erhalten.

Währenddessen wurde 1.26 mL n-BuLi (2.5 M in Hexan, 3.16 mmol) unter Stickstoffatmosphäre bei -78°C zu einer Suspension von 1.23 g (3.44 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid in 40 mL THF zugetropft and nach 30 min Rühren bei dieser Temperatur eine Lösung des Aldehyds in 8 mL THF zugetropft. Nach Rühren der Reaktionsmischung bei Raumtemperatur über Nacht wurde 120 mL ges. NH_4Cl-Lösung dazugegeben und die Mischung dreimal mit je 90 mL MTBE extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über $MgSO_4$ getrocknet und unter vermindertem Druck eingeengt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (PE/MTB 6:1) und 662 mg (68%) Produkt als farbloses Öl erhalten.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = +8.0° (*c* 0.50, $CHCl_3$).

^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*$_6$, 373 K): δ (ppm) = 7.38-7.22 (m, 10H), 5.82 (ddd, *J* = 17.1, 10.3, 6.0 Hz, 1H), 5.12-5.04 (m, 3H), 5.01 (d, *J* = 10.3 Hz, 1H), 4.51 (d, *J* = 12.2 Hz, 1H), 4.48 (d, *J* = 12.2 Hz, 1H), 4.42 (m, 1H), 4.17 (m, 1H), 3.61 (bd, *J* = 11.6 Hz, 1H), 3.48 (dd, *J* = 11.6, 4.9 Hz, 1H), 2.20 (m, 1H), 1.91 (ddd, *J* = 13.0, 5.8, 5.8 Hz, 1H).

^{13}C-NMR (125.8 MHz, DMSO-*d*$_6$, 373 K): δ (ppm) = 154.5 (C_q), 139.1 (CH), 138.6 (C_q), 137.2 (C_q), 128.6 (CH), 128.2 (CH), 128.1 (CH), 127.5 (CH), 127.4 (CH), 127.3 (CH), 113.9 (CH_2), 76.3 (CH), 70.3 (CH_2), 66.0 (CH_2), 57.9 (CH), 51.7 (CH_2), 37.7 (CH_2).

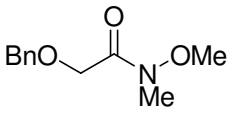
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3085 (w), 3064 (w), 3031 (w), 2981 (w), 2941 (m), 2881 (m), 1700 (s), 1410 (s), 1354 (m), 1111 (m), 1073 (m), 917 (m), 770 (m), 734 (m), 696 (m).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 337 (M^+, <1), 246 (10), 202 (3), 170 (4), 91 (100), 65 (6).

HRMS ($C_{21}H_{23}NO_3$, M^+): ber. 337.1678, gef. 337.1679.

CHN-Analyse ($C_{21}H_{23}NO_3$): ber. C 74.75, H 6.87, N 4.15; gef. C 74.98, H 6.93, N 4.19.

2-Benzyloxy-*N*-methoxy-*N*-methyl-acetamid (138)



Zu einer Lösung von 1.00 g (5.42 mmol) Benzyloxyacetylchlorid (**137**) und 528 mg (5.42 mmol) *N*,*O*-Dimethylhydroxylamin-Hydrochlorid in 35 mL CH_2Cl_2 bei 0°C wurde 1.51 mL (10.8 mmol) Triethylamin tropfenweise gegeben und für 4 h bei dieser Temperatur gerührt. Es wurde MeOH zugegeben, anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (PE/MTBE 2:3). Es wurde 1.05 g (93%) Produkt als farbloses Öl erhalten.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.44-7.28 (m, 5H), 4.68 (s, 2H), 4.28 (s, 2H), 3.64 (s, 3H) 3.20 (s, 3H).

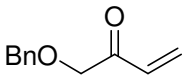
^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 137.6 (C_q), 128.5 (CH), 128.1 (CH), 127.9 (CH), 73.3 (CH_2), 67.1 (CH_2), 61.5 (CH_3), 32.4 (CH_3); (C_q für Carbonyl nicht sichtbar)

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3063, 3030, 2938, 2900, 1677, 1454, 1140, 1087, 993, 739, 698.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 210 (MH^+, <1), 103 (48), 91 (100), 73 (13), 65 (12).

HRMS ($C_{11}H_{16}NO_3$, MH^+): ber. 210.1130, gef. 210.1130.

1-(Benzyloxy)but-3-en-2-on (125)



Zu einer Lösung von 1.00 g (5.42 mmol) Vinylketon **138** in 15 mL absolutem Et_2O bei 0°C wurde 8.5 mL einer 1.0 M Lösung (8.5 mmol) Vinylmagnesiumbromid in THF tropfenweise gegeben, 30 min bei dieser Temperatur und 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Bei 0°C wurde 1.3 mL Aceton zugegeben und 15 min gerührt. Die Reaktionslösung wurde anschließend durch Zugabe zu 20 mL einer eiskalten 1 M HCl gequencht. Die Mischung wurde dreimal mit je 60 mL MTBE extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und unter vermindertem Druck eingeengt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (PE/MTBE 20:1) und 505 mg (85%) Produkt als farbloses Öl erhalten.

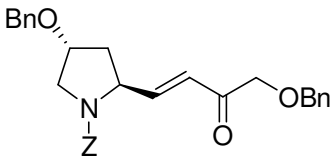
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.45-7.29 (m, 5H), 6.55 (dd, *J* = 17.6, 10.8 Hz, 1H), 6.35 (dd, *J* = 17.6, 1.1 Hz, 1H), 5.83 (dd, *J* = 10.8, 1.1 Hz, 1H), 4.62 (s, 2H) 4.28 (s, 2H).

^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 197.2 (C_q), 137.2 (C_q), 132.5 (CH), 129.3 (CH_2), 128.6 (CH), 128.1 (CH), 128.0 (CH), 73.9 (CH_2), 73.4 (CH_2).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3064, 3031, 2954, 2924, 1728, 1699, 1454, 1102, 741, 698.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 107 (10), 91 (100), 70 (26), 55 (34).

(2*S*,4*R*)-4-Benzyloxy-2-((*E*)-4-benzyloxy-3-oxo-but-1-enyl)-pyrrolidin-1-carbonsäurebenzylester (124)



Zu einer Lösung von 192 mg (0.570 mmol) des Vinylpyrrolidins **126** in 2.9 mL absolutem CH_2Cl_2 unter Stickstoffatmosphäre wurde 402 mg (2.28 mmol) frisch hergestelltes Vinylketon **125** gegeben gefolgt von 18 mg (5 mol%) Katalysator **4** und 48 h bei

40°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch an Silicagel gereinigt (PE:EE 3:1) und 211 mg (76%) Produkt als farbloses Öl erhalten.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = -24.7° (*c* 0.70, $CHCl_3$).

^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*$_6$, 373 K): δ (ppm) = 7.32-7.21 (m, 15H), 6.80 (dd, *J* = 15.9, 6.3 Hz, 1H), 6.25 (dd, *J* = 15.9, 0.9 Hz, 1H), 5.09 (d, *J* = 12.7 Hz, 1H), 5.04 (d, *J* = 12.7 Hz, 1H), 4.58-4.50 (m, 4H), 4.48 (d, *J* = 12.2 Hz, 1H), 4.22 (s, 2H), 4.18 (m, 1H), 3.65 (ddd, *J* = 11.8, 2.3, 1.7 Hz, 1H), 3.52 (dd, *J* = 11.8, 4.8 Hz, 1H), 2.29 (dddd, *J* = 13.3, 7.9, 3.9, 1.5 Hz, 1H), 1.93 (ddd, *J* = 13.3, 7.1, 5.1 Hz, 1H).

^{13}C-NMR (125.8 MHz, DMSO-*d*$_6$, 373 K): δ (ppm) = 196.5 (C_q), 154.5 (C_q), 146.7 (CH), 138.5 (C_q), 138.0 (C_q), 137.0 (C_q), 128.2 (CH), 128.14 (CH), 128.13 (CH), 127.61 (CH), 128.55 (CH), 127.5 (CH), 127.4 (CH), 127.32 (CH), 127.30 (CH), 125.3 (CH), 76.2 (CH), 74.1 (CH_2), 72.7 (CH_2), 70.3 (CH_2), 66.2 (CH_2), 57.0 (CH), 51.9 (CH_2), 37.5 (CH_2).

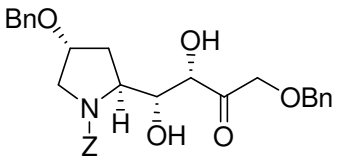
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3089 (w), 3063 (w), 3031 (w), 2936 (w), 2877 (m), 1703 (s), 1632 (m), 1412 (m), 1355 (m), 1113 (m), 739 (m), 698 (m).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 485 (M^+, 1), 244 (5), 181 (2), 91 (100), 65 (6).

HRMS ($C_{30}H_{31}NO_5$, M^+): ber. 485.2202, gef. 485.2210.

CHN-Analyse ($C_{30}H_{31}NO_5$): ber. C 74.21, H 6.43, N 2.88; gef. C 74.38, H 6.33, N 2.97.

(2*S*,4*R*)-4-Benzyloxy-2-((1*R*,2*S*)-4-benzyloxy-1,2-dihydroxy-3-oxo-butyl)-pyrrolidin-1-carbonsäurebenzylester (123)



Zu einer Lösung von 55 mg (0.113 mmol) Enon **124** in 1.5 mL Aceton und 0.8 mL Wasser wurde bei 0°C 29 mg (0.339 mmol) Na_2CO_3, 11 mg (0.113 mmol) Methylsulfonamid und 317 mg modifizierter AD-Mix-β (enthält zusätzliches $K_2OsO_2(OH)_4$, um dessen Gesamtgehalt auf 1 mol% zu steigern) gegeben. Nach Rühren der Mischung bei Raumtemperatur über Nacht wurde bei 0°C 5 mL ges. $NaHSO_3$-Lösung zugegeben und dreimal mit je 8 mL EE extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (PE/EE 2:1) und 24 mg (41%) Produkt als farbloses Öl erhalten.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = -25.5° (*c* 0.55, $CHCl_3$).

^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6, 373 K): δ (ppm) = 7.35-7.23 (m, 15H), 5.09 (s, 2H), 4.76 (bd, *J* = 4.9 Hz, 1H), 4.57 (m, 1H), 4.51 (s, 2H), 4.46 (d, *J* = 12.0 Hz, 1H), 4.44 (d, *J* = 12.0 Hz, 1H), 4.39 (s, 2H), 4.24-4.15 (m, 2H), 4.11 (m, 1H), 3.93 (m, 1H), 3.76 (m, 1H), 3.37 (dd, *J* = 12.0, 4.6 Hz, 1H), 2.16 (m, 1H), 2.07 (m, 1H).

^{13}C-NMR (125.8 MHz, DMSO-d_6, 373 K): δ (ppm) = 208.3 (C_q), 156.8 (C_q), 138.6 (C_q), 138.2 (C_q), 137.0 (C_q), 128.2 (CH), 128.1 (CH), 127.9 (CH), 127.6 (CH), 127.51 (CH), 127.49, 127.4 (CH), 127.3 (CH), 127.2 (CH), 76.8 (CH), 75.7 (CH), 73.3 (CH_2), 73.0 (CH), 72.6 (CH_2), 70.1 (CH_2), 66.4 (CH_2), 59.1 (CH), 52.2 (CH_2), 33.9 (CH_2).

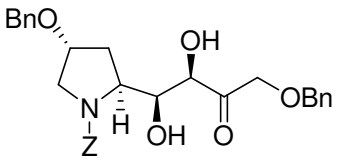
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3425 (br), 3088 (w), 3063 (w), 3031 (w), 2926 (m), 2871 (m), 1727 (s), 1668 (s), 1671 (s), 1454 (s), 1420 (s), 1356 (s), 1103 (s), 1073 (m), 738 (s), 698 (s).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 520 (MH^+, 6), 386 (10), 370 (3), 340 (16), 310 (40), 296 (7), 266 (40), 181 (8), 149 (15), 107 (5), 91 (100), 65 (10).

HRMS ($C_{30}H_{34}NO_7$, MH^+): gef. 520.2343, requires 520.2335.

CHN-Analyse ($C_{30}H_{33}NO_7$): ber. C 69.35, H 6.40, N 2.70; gef. C 69.04, H 6.38, N 2.52.

(2*S*,4*R*)-4-Benzyloxy-2-((1*S*,2*R*)-4-benzyloxy-1,2-dihydroxy-3-oxo-butyl)-pyrrolidin-1-carbonsäurebenzylester (139)



Zu einer Lösung von 65 mg (0.134 mmol) Enon **124** in 1.8 mL Aceton und 0.9 mL Wasser wurde bei 0°C 34 mg (0.402 mmol) Na_2CO_3, 13 mg (0.134 mmol) Methylsulfonamid und 375 mg modifizierter AD-Mix-α (enthält zusätzliches $K_2OsO_2(OH)_4$, um dessen Gesamtgehalt auf 1 mol% zu steigern) gegeben. Nach Rühren der Mischung bei Raumtemperatur über Nacht wurde bei 0°C 6 mL ges. $NaHSO_3$-Lösung zugegeben und dreimal mit je 8 mL EE extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (PE/EE 2:1) und 19 mg (27%) Produkt als farbloses Öl erhalten.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = -13.1° (*c* 0.35, $CHCl_3$).

^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6, 373 K): δ (ppm) = δ 7.37-7.22 (m, 15H), 5.11 (d, *J* = 12.8 Hz, 1H), 5.08 (d, *J* = 12.8 Hz, 1H), 4.74 (bd, *J* = 6.2 Hz, 1H), 4.67 (bd, *J* = 6.7 Hz, 1H), 4.51 (d, *J* = 12.0 Hz, 1H), 4.50 (d, *J* = 12.0 Hz, 1H), 4.47 (d, *J* = 12.0 Hz, 1H), 4.45 (d, *J* = 12.0 Hz, 1H), 4.42 (d, *J* = 18.0 Hz, 1H), 4.37 (d, *J* = 18.0 Hz, 1H), 4.22-4.12 (m, 2H), 4.08-4.02

(m, 2H), 3.65 (ddd, *J* = 11.7, 2.1, 2.1 Hz, 1H), 3.35 (dd, *J* = 11.7, 4.7 Hz, 1H), 2.34 (ddd, *J* = 13.7, 5.8, 5.8 Hz, 1H), 1.98 (dddd, *J* = 13.7, 8.3, 3.6, 1.5 Hz, 1H).

^{13}C-NMR (125.8 MHz, DMSO-d_6, 373 K): δ (ppm) = 208.5 (C_q), 138.7 (C_q), 138.2 (C_q), 137.1 (C_q), 128.2 (CH), 128.10 (CH), 128.09 (CH), 127.6 (CH), 127.5 (CH), 127.4 (CH), 127.31 (CH), 127.28 (CH), 127.20 (CH), 77.3 (CH), 77.1 (CH), 73.2 (CH_2), 72.5 (CH_2), 71.1 (CH), 70.1 (CH_2), 66.1 (CH_2), 59.3 (CH), 52.0 (CH_2), 32.1 (CH_2).

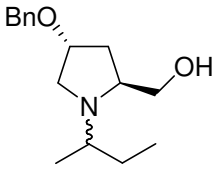
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3424 (br), 3088 (w), 3063 (w), 3031 (w), 2916 (m), 2873 (m), 2849 (m), 1728 (s), 1696 (s), 1674 (s), 1454 (s), 1418 (s), 1356 (s), 1103 (s), 1071 (s), 737 (s), 697 (s).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 520 (MH^+, 5), 386 (19), 356 (3), 340 (8), 310 (40), 296 (9), 266 (47), 181 (21), 158 (5), 107 (7), 91 (100), 65 (9).

HRMS ($C_{30}H_{34}NO_7$, MH^+): ber. 520.2335, gef. 520.2337.

CHN-Analyse ($C_{30}H_{33}NO_7$): ber. C 69.35, H 6.40, N 2.70; gef. C 69.40, H 6.24, N 2.87.

((2*S*,4*R*)-4-Benzyloxy-1-*sec*-butyl-pyrrolidin-2-yl)-methanol (141)



Eine Lösung von 20 mg (0.059 mmol) **136** und 63 µL (0.71 mmol) 2-Butanon in 2 mL EtOH wurde entgast, unter Stickstoffatmosphäre mit 25 mg Pd/C (10 mol%) versetzt und unter 10 bar Wasserstoffatmosphäre bei Raumtemperatur 24 h gerührt. Nach Filtration über Celite und Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde 15 mg (97%) **141** als farbloses Öl erhalten.

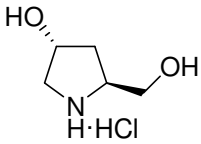
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): (1:1 Diastereomerenmischung) δ (ppm) = 7.37-7.27 (m, 10H), 4.49 (s, 4H), 4.08 (m, 2H), 3.63 (m, 2H), 3.34 (m, 2H), 3.28 (m, 2H), 3.19 (m, 1H), 3.05 (dd, *J* = 9.9, 5.6 Hz, 1H), 2.79-2.65 (m, 4H), 2.10-2.00 (m, 2H), 1.99-1.90 (m, 2H), 1.64 (m, 1H), 1.46 (m, 1H), 1.39 (m, 1H), 1.35-1.24 (m, 1H), 1.12 (d, *J* = 6.7 Hz, 3H), 0.97 (d, *J* = 6.4 Hz, 3H), 0.94-0.87 (m, 6H).

^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): (1:1 Diastereomerenmischung) δ (ppm) = 138.44 (C_q), 138.35 (C_q), 128.5 (3 CH), 127.71 (CH), 127.68 (CH), 127.65 (CH), 77.2 (CH), 77.1 (CH), 71.3 (CH_2), 71.2 (CH_2), 61.5 (CH_2), 60.3 (CH_2), 59.1 (CH), 58.9 (CH), 55.8 (CH), 53.6 (CH), 53.1 (CH_2), 50.3 (CH_2), 35.2 (CH_2), 34.7 (CH_2), 29.2 (CH_2), 23.6 (CH_2), 18.5 (CH_3), 12.2 (CH_3), 11.7 (CH_3), 11.5 (CH_3).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3404 (br), 3064 (w), 3030 (w), 2963 (s), 2929 (s), 2873 (s), 1454 (m), 1380 (m), 1177 (m), 1109 (s), 1065 (s), 1029 (m), 734 (m), 695 (s).

MS (ESI): *m/z* = 264.2 (MH^+).

(3*R*,5*S*)-5-Hydroxymethyl-pyrrolidin-3-ol-Hydrochlorid (142)



Eine Lösung von 20 mg (0.059 mmol) **136** und 63 µL (0.71 mmol) 2-Butanon in 1.5 mL EtOH und 0.5 mL 1N HCl wurde entgast, unter Stickstoffatmosphäre mit 25 mg Pd/C (10 mol%) versetzt und unter 1 bar Wasserstoffatmosphäre bei Raumtemperatur 24 h gerührt. Nach Filtration über Celite und Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde 9 mg (99%) **141** als weißer Feststoff erhalten.

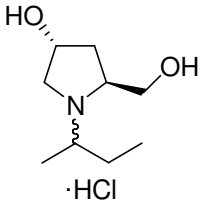
^{1}H NMR (500 MHz, CD_3OD): δ (ppm) = 4.55 (m, 1H), 3.95 (m, 1H), 3.86 (dd, *J* = 11.9, 3.6 Hz, 1H), 3.62 (dd, *J* = 11.9, 6.6 Hz, 1H), 3.32 (m, 1H), 3.21 (br d, *J* = 12 Hz, 1H), 2.06 (m, 1H), 1.92 (ddd, *J* = 14.6, 10.5, 4.3 Hz, 1H).

^{13}C NMR (125.8 MHz, CD_3OD): δ (ppm) = 71.7 (CH), 62.3 (CH), 62.2 (CH_2), 55.1 (CH_2), 37.4 (CH_2).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3322 (br), 2925 (s), 2855 (m), 1209 (m), 1058 (s), 1041 (s), 971 (m).

MS (ESI): *m/z* = 118.2 (MH^+-HCl).

(3*R*,5*S*)-1-*sec*-Butyl-5-hydroxymethyl-pyrrolidin-3-ol-Hydrochlorid (143)



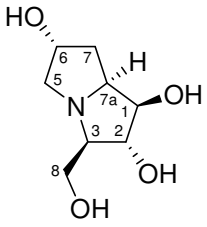
Eine Lösung von 20 mg (0.059 mmol) **136** und 63 µL (0.71 mmol) 2-Butanon in 2 mL EtOH wurde entgast, unter Stickstoffatmosphäre mit 25 mg Pd/C (10 mol%) versetzt und unter 1 bar Wasserstoffatmosphäre bei Raumtemperatur 24 h gerührt. Dann wurde 2 Tropfen konz. HCl zugegeben und für weitere 24 h gerührt. Nach Filtration über Celite und Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde 11 mg (89%) **143** als als weißer Feststoff erhalten.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): (1:1 Diastereomerenmischung als HCl-Salz) δ (ppm) = 4.48 (m, 2H), 4.04-4.85 (m, 4H), 3.77 (m, 2H), 3.67-3.50 (m, 4H), 3.22 (m, 2H), 2.07 (m, 4H), 2.01-1.86 (m, 2H), 1.55 (m, 2H), 1.40-1.32 (m, 6H), 1.05-1.00 (m, 6H).

^{13}C NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): (1:1 Diastereomerenmischung als HCl-Salz) δ (ppm) = 69.7 (CH), 69.6 (CH), 66.9 (CH), 66.4 (CH), 63.4 (CH), 62.7 (CH), 61.3 (CH_2), 60.9 (CH_2), 58.9 (CH_2), 57.7 (CH_2), 38.5 (CH_2), 38.2 (CH_2), 28.3 (CH_2), 25.1 (CH_2), 16.8 (CH_3), 13.5 (CH_3), 11.7 (CH_3), 11.6 (CH_3).

MS (ESI): *m/z* = 174.0 (MH^+-HCl).

7a-*epi*-7-Deoxycasuarin (122)



Eine Lösung von 15 mg (0.0289 mmol) Ketodiol **123** in 3 mL MeOH wurde entgast, unter Stickstoffatmosphäre mit 12 mg Pd/C (10 mol%) versetzt und unter 1 bar Wasserstoffatmosphäre bei Raumtemperatur 24 h gerührt. Es wurde 3 Tropfen konz. HCl zugegeben und weitere 24 h gerührt. Nach Filtration über Celite und Gefriertrocknung wurde der Rückstand (Hydrochlorid) in 3 mL MeOH gelöst und mit 200 mg Amberlite IR-410 (OH^--form) für 30 min gerührt. Filtration und Entfernen des Lösungsmittels lieferte 5.0 mg (92%) einer 3:1 Diastereomerenmischung mit dem Produkt als Majorkomponente. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (98:2 MeOH/NH_4OH) wurde 3.5 mg 7a-*epi*-7-Deoxycasuarin (**122**) erhalten.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +15.0°$ (*c* 0.12, H_2O).

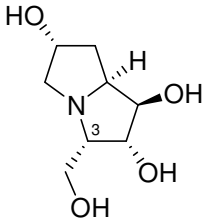
^{1}H-NMR (500 MHz, D_2O): δ (ppm) = 4.54 (m, 1H, H-6), 4.16 (dd, *J* = 7.5, 6.2 Hz, 1H, H-1), 3.92-3.81 (m, 4H, H-8, H-8', H-7a, H-2), 3.11 (dd, *J* = 11.1, 4.1 Hz, 1H, H-5α), 3.07 (m, 1H, H-3), 2.93 (ddd, *J* = 11.1, 1.7, 1.7 Hz, 1H, H-5β), 2.13 (ddd, *J* = 13.9, 8.1, 5.6 Hz, 1H, H-7α), 1.84 (dddd, *J* = 13.9, 7.9, 1.7, 1.7 Hz, 1H, H-7β).

^{13}C-NMR (125.8 MHz, D_2O): δ (ppm) = 77.3 (C-1), 76.9 (C-2), 72.6 (C-6), 65.3 (C-3), 64.0 (C-7a), 59.9 (C-8), 55.7 (C-5), 33.7 (C-7).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3323 (br), 2925 (s), 2853 (m), 1653 (w), 1576 (m), 1411 (m), 1341 (m), 1122 (m), 1081 (m), 1044 (m).

MS (ESI): *m/z* = 190.1 (MH^+).

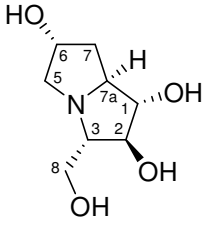
Minorkomponente mit 1.3 mg ist das Epimer an C-3:



^{1}H NMR (500 MHz, D_2O): δ = 4.57 (m, 1H, H-6), 4.28 (m, 1H, H-2), 4.05 (m, 1H, H-1), 3.94 (m, 1H, H-7a), 3.80 (m, 1H, H-8), 3.68 (dd, *J* = 11, 6 Hz, 1H, H-8'), 2.99-2.92 (m, 2H, H-3 and H-5), 2.81 (dd, *J* = 11, 5 Hz, 1H, H-5'), 2.16 (m, 1H, H-7), 1.74 (m, 1H, H-7').

MS (ESI): *m/z* 190.1 (MH^+).

Polyhydroxyliertes Pyrrolizidin 144



Eine Lösung von 5.0 mg (0.00962 mmol) Ketodiol **139** in 3 mL MeOH wurde entgast, unter Stickstoffatmosphäre mit 4 mg Pd/C (10 mol%) versetzt und unter 1 bar Wasserstoffatmosphäre bei Raumtemperatur 24 h

gerührt. Es wurde 1 Tropfen konz. HCl zugegeben und weitere 24 h gerührt. Nach Filtration über Celite und Gefriertrocknung wurde der Rückstand (Hydrochlorid) in 1 mL MeOH gelöst und mit 100 mg Amberlite IR-410 (OH^--form) für 30 min gerührt. Filtration und Entfernen des Lösungsmittels lieferte 1.8 mg (99%) einer 10:1 Diastereomerenmischung mit dem Produkt als Majorkomponente.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -5.8°$ (*c* 0.18, H_2O).

^{1}H-NMR (500 MHz, D_2O): δ (ppm) = 4.58 (m, 1H, H-6), 3.88-3.83 (m, 2H, H-1, H-2), 3.79 (dd, *J* = 11.8, 3.6 Hz, 1H, H-8), 3.64 (dd, *J* = 11.8, 6.6 Hz, 1H, H-8'), 3.38 (m, 1H, H-7a), 2.99 (dd, *J* = 11.8, 3.6 Hz, 1H, H-5β), 2.93 (dd, *J* = 11.8, 4.7 Hz, 1H, H-5α), 2.76 (m, 1H, H-3), 2.07 (ddd, *J* = 13.5, 7.3, 3.9 Hz, 1H, H-7β), 1.99 (ddd, *J* = 13.5, 7.3, 5.3 Hz, 1H, H-7α).

^{13}C-NMR (125.8 MHz, D_2O): δ (ppm) = 81.4 (CH), 78.6 (CH), 72.9 (C-6), 70.8 (C-3), 66.0 (C-7a), 63.5 (C-8), 62.3 (C-5), 38.6 (C-7).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3323 (br), 2916 (s), 2848 (m), 1653 (w), 1573 (m), 1408 (m), 1337 (m), 1098 (m), 1067 (m), 1039 (m).

MS (ESI): *m/z* = 190.1 (MH^+).

III Abkürzungsverzeichnis

Ac	Acetyl
AD	asymmetrische Dihydroxylierung
Ar	Aryl
ATR	Attenuated Total Reflectance
BEG	Bisacryloylethylenglycol
ber.	berechnet
Boc	*t*-Butyloxycarbonyl
Bn	Benzyl
br	breit
Bu	Butyl
c	Konzentration
CA	Cycloaddition
CHN	Elementaranalyse
CM	Kreuzmetathese
CR	Cycloreversion
CSA	Campher-10-sulfonsäure
Cy	Cyclohexyl
d	Dublett
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DC	Dünnschichtchromatographie
DMAP	4-Dimethylaminopyridin
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
d.r.	Diastereomerenverhältnis
EE	Essigsäureethylester
EI	Elektronenstoß-Ionisation
eq.	Äquivalent(e)
Et	Ethyl
ESI	Elektro-Spray-Ionisation
FAB	Fast Atom Bombardment
gef.	gefunden
ges.	gesättigt

HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HR	High Resolution
i	iso
IC	Inhibitorkonzentration
IR	Infrarotspektroskopie
J	Kopplungskonstante
kat.	katalytisch
Kat.	Katalysator
konz.	konzentriert
Lsm.	Lösungsmittel
m	Multiplett (NMR), mittel (IR)
M	Molpeak (MS), Metallatom
Me	Methyl
Mes	Mesityl
MS	Massenspektrometrie
MTB	Methyl-*tert*-butylether
N	Normal
NHC	*N*-heterocyclisches Carben
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NOE	Nuclear Overhauser Effect
PE	Petrolether (Hexangemisch)
PG	Schutzgruppe
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
Pr	Propyl
q	quartär, Quartett (NMR)
quant.	quantitativ
R	Rest
R	Rectus (rechts)
RCM	Ringschlußmetathese
ROM	Ringöffnungsmetathese
ROMP	Ringöffnungsmetathese-Polymerisation
RRM	Ring Rearrangement Metathesis
s	Singulett (NMR), stark (IR)

S	Sinister (links)
t	Triplett
t, tert	tertiär
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TBAI	Tetrabutylammoniumiodid
TBDPS	*tert*-Butyldiphenylsilyl
TES	Triethylsilyl
TFA	Trifluoressigsäure
TfO	Triflat (Trifluormethansulfonyl)
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
Trt	Trityl (Triphenylmethyl)
verd.	verdünnt
w	schwach
Z	Benzyloxycarbonyl

IV Literaturverzeichnis

[1] a) R. H. Grubbs (Ed.), *Handbook of Metathesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**; b) A. Fürstner (Ed.), *Alkene Metathesis in Organic Chemistry*, Springer, Berlin, **1998**; c) K. C. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4564-4601.

[2] a) Y. Chauvin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3740-3747; b) R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3760-3765; c) R. R. Schrock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3748-3759.

[3] J.-L. Herisson, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.* **1970**, *141*, 161.

[4] a) R. H. Grubbs, S. Chang, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4413-4450; b) S. K. Armstrong, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 371-388; c) S. F. Martin, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2199-2238; d) M. D. Reynolds, J. M. Dougherty, P. R. Hanson, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2239-2258.

[5] a) A. Fürstner, K. Radowski, C. Wirtz, R. Goddard, C. W. Lehmann, R. Mynott, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7061; b) M. E. Maier, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2153; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 2073.

[6] a) M. L. Snapper, J. Limanto, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8071; b) M. F. Schneider, N. Lucas, J. Velder, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 257; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 257.

[7] A. M. Harned, M. Zhang, P. Vedantham, S. Mukherjee, R. H. Herpel, D. L. Flynn, P. R. Hanson, *Aldrichimca Acta* **2005**, *38*, 3.

[8] a) Nicole Holub, Siegfried Blechert, *Ring Rearrangement Metathesis (RRM) in Alkaloid Synthesis*, in: *Asymmetric Synthesis – The Essentials* (Ed. S. Bräse and M. Christmann), Wiley-VCH Weinheim **2007**, 230-235; b) Nicole Holub, Siegfried Blechert, *Chem. – An Asian J.* **2007**, accepted; c) S. Basra, S. Blechert, *Strategies and Tactics in Organic Synthesis* **2004**, *4*, 315-346.

[9] S. J. Connon, S. Blechert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1900-1923.

[10] a) J. Kress, J. A. Osborn, V. Amir-Ebrahimi, K. J. Ivin, J. J. Rooney, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1164; b) K. J. Ivin, J. Kress, J. A. Osborn, *J. Mol. Catal.* **1988**, *46*, 351; c) J. Kress, J. A. Osborn, K. J. Ivin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1234.

[11] a) C. J. Schaverien, J. C. Dewan, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2771; b) R. R. Schrock, J. Feldman, L. F. Canizzo, R. Grubbs, *Macromolecules* **1987**, *20*, 1172; c) R. R. Schrock, J. S. Murdzek, G. C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare, M.

O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3974; d) R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 123; h) R. R. Schrock, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 8141.

[12] a) P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2179; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2039; b) P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100.

[13] M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953.

[14] J. S. Kingsbury, J. P. A. Harrity, P. J. Bonitatebus, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 791.

[15] a) S. B. Garber, J. S. Kingsbury, B. L. Gray, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8168; b) S. Gessler, S. Randl, S. Blechert, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 9973.

[16] A. H. Hoveyda, D. G. Gillingham, J. J. Veldhuizen, O. Kataoka, S. B. Garber, J. S. Kingsbury, J. P. A. Harrity, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 8.

[17] a) A. K. Chatterjee, J. P. Morgan, M. Scholl, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3783; b) T.-L. Choi, A. K. Chatterjee, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1317; c) S. Randl, S. Gessler, H. Wakamatsu, S. Blechert, *Synlett* **2001**, *3*, 430; d) J. Cossy, S. BouzBouz, A. H. Hoveyda, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *624*, 327.

[18] A. K. Chatterjee, T. Choi, D. P. Sanders, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11360.

[19] J. Gebauer, S. Blechert, *Synlett* **2005**, *18*, 2826.

[20] S. BouzBouz, J. Cossy, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1995.

[21] a) J. Lehmann, *Kohlenhydrate*, 2. Auflage, Thieme, Stuttgart, **1996**; b) D. L. Nelson, M. M. Cox, *Lehninger Biochemie*, 3rd edition, Springer, Berlin, **2001**;b) R. C. Hughes, *Glycoconjugate J.* **2000**, *17*, 567; c) T. K. Lindhorst, *Chemie in unserer Zeit* **2000**, *34*, 38.

[22] a) J. Furukawa, N. Sakairi, *Trends Glycosci. Glycotechnol.* **2001**, *13*, 1; L. A. Wessjohann, E. Ruijter, D. Garcia-Rivera, W. Brandt, Mol. *Diversity* **2005**, *9*, 171.

[23] a) D. P. Larson, C. H. Heathcock, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 5208; b) D. P. Larson, C. H. Heathcock, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8406.

[24] a) S.-F. Lu, Q. O'yang, Z.-W. Guo, B. Yu, Y.-Z. Hui, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2442; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2344; b) S.-F. Lu, Q. O'yang, Z.-W. Guo, B. Yu, Y.-Z. Hui, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8400.

[25] a) A. Fürstner, T. Müller, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 424; b) A. Fürstner, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7814.

[26] A. Fürstner, K. Radkowski, J. Grabowski, C. Wirtz, R. Mynott, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 424.

[27] a) M. Tsunakawa, N. Komiyama, O. Tenmyo, K. Tomita, K. Kawano, C. Kotake, M. Konishi, T. Oki, *J. Antibiot.* **1992**, *45*, 1467; b) M. Tsunakawa, C. Kotake, T. Yamasaki, T. Moriyama, M. Konishi, T. Oki, *J. Antibiot.* **1992**, *45*, 1467.

[28] a) A. Fürstner, J. Ruiz-Caro, H. Prinz, H. Waldmann, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 459; b) A. Fürstner, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 943.

[29] a) K. Galaktinov, A. K. Lee, J. Eckstein, G. Draetta, J. Meckler, M. Loda, D. Beach, *Science* **1995**, *269*, 1575; b) G. Draetta, J. Eckstein, *Biochim. Biophys. Acta* **1997**, *1332*, M53; c) I. Nilsson, I. Hoffmann, *Cell Cycle Res.* **2000**, *4*, 107.

[30] a) W. Wu, Y. H. Fan, B. L. Kemp, G. Walsh, L. Mao, *Cancer Res.* **1998**, *58*, 4082; b) D. Dixon, T. Moyana, M. J. King, *Exp. Cell. Res.* **1998**, *240*, 236; c) M. G. Cangi, B. Cukor, P. Soung, S. Signoretti, G. Moreira, M. Ranashinge, B. Cady, M. Pagano, M. Loda, *J. Clin. Invest.* **2000**, *106*, 753; d) M. A. Lyon, A. P. Ducruet, P. Wipf, J. S. Jazo, *Nature Rev. Drug Disc.* **2002**, *1*, 961.

[31] C. S. Poss, S. J. Schreiber, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 9.

[32] a) A. Fürstner, J. Mlynarski, M. Albert, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10274; b) A. Fürstner, M. Albert, J. Mlynarski, M. Matheu, E. DeClerq, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13132.

[33] a) A. Fürstner, O. R. Thiel, L. Ackermann, H.-J. Schanz, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2204; b) C. W. Lee, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7155; c) J. Tae, Y.-K. Yang, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 741.

[34] a) A. B. Smith, III, S. A. Kozmin, C. M. Adams, D. V. Paone, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4984; b) A. B. Smith, III, C. M. Adams, S. A. Kozmin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 990; c) A. B. Smith, III, C. M. Adams, S. A. Kozmin, D. V. Paone, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5925.

[35] A. Fürstner, O. R. Thiel, L. Ackermann, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 449.

[36] a) K. D. Bodine, D. Y. Gin, M. S. Gin, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1638; b) K. D. Bodine, D. Y. Gin, M. S. Gin, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4479.

[37] J. F. Billing, U. J. Nilsson, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4847.

[38] a) J. H. van Maarseveen, W. S. Horne, M. R. Ghadiri, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4503; b) S. Punna, J. Kuzelka, Q. Wang, M. G. Finn, *Angew. Chem. Int . Ed.* **2005**, *44*, 2215.

[39] S. Jarosz, A. Listkowski, *Can. J. Chem.* **2006**, *84*, 492.

[40] A. F. Houri, Z. Xu, D. A. Cogan, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2943.

[41] R. J. Tennant-Eyles, B. G. Davis, A. J. Fairbanks, *Tetrahedron: Asymmetry* **2000**, *11*, 231.

[42] S.-C. Hung, C.-C. Lin, C.-H. Wong, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5419.

[43] A. J. Pearce, M. Sollogoub, J.-M. Mallet, P. Sinaÿ, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2103.

[44] T. Ozeki, M. Kusaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1966**, *39*, 1995.

[45] a) P. J. Kocienski, *Protecting Groups*, Thieme, Stuttgart, **1994**; b) T. W.Greene, P. G. M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*, 3rd Edition, Wiley, New York, **1999**.

[46] A. Roën, J. I. Padrón, J. T. Vázquez, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 4615.

[47] E. M. Nashed, C. P. J. Glaudemans, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 5255.

[48] W. T. Lambert, S. D. Burke, *Org Lett.* **2003**, *5*, 515.

[49] J. P. McDevitt, P. T. Lansbury, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3818.

[50] K. C. Nicolaou, C.-K. Hwang, M. E. Duggan, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6682.

[51] B. Meyer, R. Stuike-Prill, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 902.

[52] K. Egusa, S. Kusumoto, K. Fukase, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 3435.

[53] a) M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. Auflage, Thieme, Stuttgart, **1991**; b) H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 3. Auflage, Thieme, Stuttgart, **1992**; c) H. Fribolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, 3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.

[54] a) M. D. Lewis, J. K. Cha, Y. Kishi*, J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4976; b) A. Giannis, K. Sandhoff, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 1479; c) J. A. Bennek, G.R. Gray, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 892; d) K.Gotanda, M. Matsugi, M. Suemura, C. Ohira, A. Sano, M. Oka, Y. Kita, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 10315.

[55] M. H. Clausen, M. R. Jørgensen, J. Thorsen, R. Madsen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2001**, 543.

[56] H. E. Blackwell, D. J. O'Leary, A. K. Chatterjee, R. A. Washenfelder, D. A. Bussmann, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 58.

[57] D. Koch, TU-Berlin, *Diplomarbeit* **2002**.

[58] a) C. Cadot, P. I. Dalko, J. Cossy, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 1839; b) J.-E. Bäckvall, U. Andreasson, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 5459; c) D. V. McGrath, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1994**, *13*, 224.

[59] a) B. Schmidt, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 816; b) A. E. Sutton, B. A. Seigal, D. F. Finnegan, M. L. Snapper, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13390.

[60] J. Louie, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2002**, *21*, 2153.

[61] B. Hoffmann, D. Zanini, I. Ripoche, R. Bürli, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 1862.

[62] F. Dasgupta, P. J. Garegg, *Synthesis* **1994**, 1121.

[63] D. J. Chambers, G. R. Evans, A. J. Fairbanks, *Tetrahedron* **2004**, 8411.

[64] a) S. David, S. Hanessian, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 643; b) J. Stanek, Jr., *Top. Curr. Chem.* **1990**, *154*, 209; c) P. J. Garegg, *Pure & Appl. Chem.* **1984**, *56*, 845.

[65] L. A. Paquette, K. B. Basu, J. C. Eppich, J. E. Hofferberth, *Helv. Chim. Acta* **2002**, *85*, 3033.

[66] a) T.-L. Choi, C. W. Lee, A. K. Chatterjee, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10417; b) S. Randl, S. J. Connon, S. Blechert, *J. Chem. Soc.*, *Chem. Commun.* **2001**, 1796; c) J. P. Morgan, C. Morrill, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 67; d) C. W. Lee, T.-L. Choi, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3224.

[67] In Vorversuchen konnte gezeigt werden, dass Divinylsulfon bevorzugt eine einfache CM eingeht. Nach Isolierung konnte das „monosubstituierte“ Sulfon in einer zweiten CM zum „disubstituierten“ Sulfon umgesetzt werden. Siehe auch: M. Bienek, D. Koloda, K. Grela, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5689.

[68] K. J. Quinn, A. K. Isaac, R. A. Arvany, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4143.

[69] S. D. Goldberg, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 835; *Angew. Chem. Int . Ed.* **2002**, *41*, 807.

[70] a) J. Louie, C. W. Bielawski, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11312; b) J. Cossy, F. Bargiggia, S. BouzBouz, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 6715; c) L. Boulard, S. BouzBouz, J. Cossy, X. Franck, B. Figadere, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 6603.

[71] a) S. Randl, S. Blechert, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 1167; b) S. Randl, S. Blechert, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8879.

[72] H. C. Kolb, M. S. Nieuwenhze, K. B. Sharpless, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2483.

[73] R. J. Nash, L. E. Fellows, J. V. Dring, G. W. J. Fleet, A. E. Derome, T. A. Hamor, A. M. Scofield, D. J. Watkin, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 2487.

[74] D. L. Taylor, R. J. Nash, L. E. Fellows, M. S. Kang, A. S. Tyms, *Antiviral Chem. Chemother.* **1992**, *3*, 273.

[75] R. J. Nash, P. I. Thomas, R. D. Waigh, G. W. J. Fleet, M. R. Wormald, P. M. de Q. Lilley, D. J. Watkin, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 7849.

[76] A. Kato, I. Adachi, M. Miyauchi, K. Ikeda, T. Komae, H. Kizu, Y. Kameda, A. A. Watson, R. J. Nash, M. R. Wormald, G. W. J. Fleet, N. Asano, *Carbohydr. Res.* **1999**, *316*, 95.

[77] N. Asano, H. Kuroi, K. Ikeda, H. Kizu, Y. Kameda, A. Kato, I. Adachi, A. A. Watson, R. J. Nash, M. R. Wormald, G. W. J. Fleet, *Tetrahedron: Asymmetry* **2000**, *11*, 1.

[78] a) M. S. M. Pearson, M. Mathé-Allainmat, J. Fargeas, J. Lebreton, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, *11*, 2159; b) A. A. Watson, G. W. J. Fleet, N. Asano, R. J. Molyneux, R. J. Nash, *Phytochemistry* **2001**, *56*, 265; c) N. Asano, A. Kato, A. A. Watson, *Mini Rev. Med. Chem.* **2001**, *1*, 145.

[79] A. T. Carmona, R. H. Whigtman, I. Robina, P. Vogel, *Helv. Chim. Acta* **2003**, *86*, 3066.

[80] A. E. Stütz (Ed.), *Iminosugars as Glycosidase Inhibitors: Nojirimicin and Beyond*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.

[81] a) S. E. Denmark, A. R. Hurd, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1311; b) L. Chabaud, Y. Landais, P. Renaud, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2587; c) T. J. Donohoe, H. O. Sintim, *Org. Lett.* **2004**, 6, 2003; d) M. Tang, S. G. Pyne, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 7818; e) H. Yoda, *Curr. Org. Chem.* **2002**, *6*, 223; f) P. Dewi-Wuelfing, S. Blechert, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 1852; g) F. Cardona, E. Faggi, F. Liguori, M. Cacciarini, A. Goti, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 2315; h) I. Izquierdo, M. T. Plaza, J. A. Tamayo, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 6527; i) J. van Ameijde, G. Horne, M. R. Wormald, R. A. Dwek, R. J. Nash, P. W. Jones, E. L. Evinson, G. W. J. Fleet, *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, *17*, 2702.

[82] J.-B. Behr, A. Erard, G. Guillerm, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 1256.

[83] a) D. Romyr, S. K. Das, B. Liu, J. Nahra, B. Schmor, Z. Gan, R. Roy, *Methods Enzymol.* **2003**, *362*, 17; b) M. M. Vasbinder, S. J. Miller, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6240.

[84] Y. Takeuchi, A. Yamada, T. Suzuki, T. Koizumi, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 225.

[85] V. Farina, V. Krishnamurthy, W. J. Scott, *Org. React.* **1997**, *50*, 1.

[86] S. Beligny, S. Eibauer, S. Maechling, S. Blechert, *Angew. Chem. Int . Ed.* **2006**, *45*, 1900.

[87] A. A. Scholte, M. H. An, M. L. Snapper, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4759.

[88] K. B. Sharpless *et. al.*, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 2768.

[89] K. B. Sharpless, P. J. Walsh, *Synlett* **1993**, *8*, 605.

[90] T. J. Donohoe, H. O. Sintim, J. Hollinshead, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 7297.

[91] M. R. Wormald, R. J. Nash, P. Hrnciar, J. D. White, R. J. Molyneux, G. W. J. Fleet, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 2549.

[92] Von Dr. S. Maechling, TU-Berlin, freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

[93] D. Koch, S. Maechling, S. Blechert, *Tetrahedron* **2007**, *63 (30),* 7112-7119.