

# Inhaltsverzeichnis

1.	Kurzzusammenfassung .....	1
2.	Einleitung .....	3
2.1.	Kohlenhydrate .....	5
2.1.1.	Allgemeines.....	5
2.1.2.	Furanose- und Pyranoseform .....	6
2.1.3.	Anomerer Effekt.....	7
2.1.4.	<i>Exo</i> -anomerer Effekt .....	9
2.1.5.	Kinetischer anomerer Effekt .....	10
2.2.	Oligosaccharidsynthese .....	12
2.2.1.	Geschichtliche Anfänge der Glykosylierungsreaktionen.....	12
2.2.2.	Schutzgruppen.....	13
2.2.3.	Glykosyldonoren und deren Aktivierungsmöglichkeiten.....	14
2.2.3.1.	Glykosylbromide.....	15
2.2.3.2.	Glykosyliodide .....	16
2.2.3.3.	Thioglykoside .....	17
2.2.3.4.	Glykosyltrichloracetimide.....	18
2.2.4.	Stereokontrolle bei Glykosylierungsreaktionen .....	19
2.2.4.1.	Nachbargruppeneffekt.....	20
2.2.4.2.	Lösungsmittelleffekt .....	22
2.2.4.3.	Cyclische, bifunktionelle Schutzgruppen .....	23
2.2.4.4.	Silyl-Schutzgruppen.....	23
2.2.4.5.	Intramolekularer Aglykon-Austausch.....	23
2.2.4.6.	Sonstige Faktoren.....	24
2.2.5.	Glykosylakzeptoren.....	24
2.2.6.	Synthesestrategien.....	25
2.2.6.1.	Stufenweise Oligosaccharidsynthese .....	25
2.2.6.2.	Chemoselektive Oligosaccharidsynthese .....	27
2.2.6.3.	Orthogonale Oligosaccharidsynthese.....	28
2.2.6.4.	Iterative Oligosaccharidsynthese .....	29
2.2.6.5.	Weitere Methoden zur Oligosaccharidsynthese.....	30
2.3.	Glykosaminoglykane .....	32
2.4.	Hyaluronsäure.....	34

2.4.1.	Struktur der Hyaluronsäure .....	35
2.4.2.	Funktionen und Eigenschaften der Hyaluronsäure .....	35
2.5.	Bioisosterie .....	38
3.	Ausgangspunkt der Arbeit .....	41
4.	Ziel der Arbeit.....	43
5.	Hauptteil.....	45
5.1.	Schutzgruppenstrategie und Retrosynthese .....	45
5.2.	Synthese der Glykosyldonoren .....	47
5.2.1.	Synthese der peracetylierten $\alpha$ -D-Glykosylhalogenide .....	47
5.2.2.	Synthese der peracetylierten $\beta$ -D-Thioglykoside.....	49
5.2.3.	Synthese der orthogonal geschützten $\beta$ -D-Thioglykosid-Bausteine.....	51
5.2.4.	Synthese des peracetylierten Allyl- $\beta$ -D-Glykosids.....	52
5.2.5.	Synthese des orthogonal geschützten $\alpha$ -D-Trichloracetimidat-Donors .....	54
5.2.6.	Vergleich der drei Glykosyldonoren .....	55
5.3.	Synthese des Glykosylakzeptors .....	57
5.4.	Gegenüberstellung von Donoren und Akzeptor .....	60
5.5.	Glykosylierungen der Bausteine zum Disaccharid.....	61
5.5.1.	Glykosylierung der Thioglykoside .....	61
5.5.2.	Glykosylierung des Trichloracetimidats .....	64
5.5.3.	Vergleich der Glykosylierungsvarianten.....	65
5.6.	Modifizierungen am Modellsystem.....	67
5.6.1.	Synthese des Modellsystems .....	67
5.6.2.	Nummerierung der Modellsystem-Derivate.....	68
5.6.3.	Abspaltung der PMB-Gruppe.....	69
5.6.4.	Synthese der primären Monosaccharid-Halogenide .....	70
5.6.5.	Acetylierung und Tosylierung der Alkohol-Funktionalität.....	70
5.6.6.	Substitutionsreaktionen zum Azid bzw. Thioacetat .....	71
5.6.7.	Oxidationen zum Aldehyd und Carbonsäure .....	71
5.6.8.	Derivatisierung der Carbonsäure.....	72
5.6.9.	Synthese des Oxims, Nitrils und Tetrazols .....	73
5.6.10.	Modifizierungen mit Veränderung der Schutzgruppen .....	75
5.6.10.1.	Synthese des terminalen Alkins.....	75
5.6.10.2.	Synthese des Triazols .....	75
5.6.11.	Gescheiterte Modifizierungen .....	77

5.6.12.	Zusammenfassung der Modifikationen am Modellsystem.....	78
5.7.	Modifikationen am Disaccharid .....	79
5.7.1.	Synthese der modifizierten, geschützten Hyaluronsäure-Disaccharide .....	79
5.7.2.	Betrachtung der neuen Disaccharide mit Blick auf die Bioisosterie.....	82
5.8.	NMR-Studien zu den modifizierten Disacchariden.....	84
5.9.	Oligomerisierung .....	87
5.10.	Exemplarische Entschützung .....	90
6.	Zusammenfassung und Ausblick .....	91
6.1.	Zusammenfassung .....	91
6.1.1.	Bausteinsynthesen .....	91
6.1.2.	Disaccharid-Bildung.....	92
6.1.3.	Synthese des Modellsystems .....	92
6.1.4.	Modifikationsreaktionen am Modell und Disaccharid.....	93
6.1.5.	NMR-Studien .....	94
6.1.6.	Oligomerisierung und Entschützung.....	94
6.2.	Ausblick.....	95
7.	Experimenteller Teil .....	97
7.1.	Allgemeines .....	97
7.1.1.	Präparatives Arbeiten .....	97
7.1.2.	Lösungsmittel und Reagenzien .....	97
7.2.	Analytik und Geräte.....	99
7.3.	Synthesevorschriften und analytische Daten .....	105
7.3.1.	Synthese der $\alpha$ -D-Glykosylhalogenide .....	105
7.3.2.	Glykosyldonor-Bausteinsynthese, Anomer: $\beta$ -SPh.....	107
7.3.3.	Glykosyldonor-Bausteinsynthese, Anomer: $\beta$ -SEt .....	114
7.3.4.	Glykosyldonor-Bausteinsynthese, Anomer: $\alpha$ -Trichloracetimidat .....	123
7.3.5.	Akzeptor-Bausteinsynthese .....	133
7.3.6.	Modellsystem-Synthese .....	145
7.3.7.	Disaccharidsynthese .....	173
7.3.8.	Entschützung des Fluorid-Disaccharids .....	205
8.	Kristallographische Daten.....	211
9.	Abkürzungsverzeichnis.....	219
10.	Literaturverzeichnis.....	227
11.	Anhang .....	247

## IV | Inhaltsverzeichnis

11.1.	Lebenslauf.....	247
11.2.	Publikationen und Konferenzbeiträge.....	249
12.	Danksagungen .....	251