

*Kohlenhydrat-zentrierte
Dendrimere für
Molekulares Prägen*



Dissertation

*zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel*

*vorgelegt von
Marco Kühne*

Kiel 2004

1. Gutachter: Prof. Dr. Th. K. Lindhorst

2. Gutachter: Prof. Dr. U. Lüning

Tag der Disputation: 8. 6. 2004

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde von März 2001 bis April 2004 am Institut für Organische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel in der Arbeitsgruppe von Frau Prof. Dr. Thisbe K. Lindhorst durchgeführt.

Frau Prof. Dr. Thisbe K. Lindhorst danke ich für die interessante Themenstellung, ihre Offenheit für meine eigenen Vorschläge und Ideen, die ständige Unterstützung und Motivation und die Fürsorge in den letzten Jahren.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, daß ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfaßt und keine außer den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln verwendet habe. Die Arbeit wurde von mir nicht an anderer Stelle eingereicht. Dies ist mein erster Promotionsversuch.

Marco Kühne

Meiner Familie

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Dendrimere	1
1.1.1	Allgemeines	1
1.1.2	Eigenschaften von Dendrimeren	2
1.1.3	Anwendungen von Dendrimeren	3
1.2	Molekulares Prägen	9
1.2.1	Anbindung der Template	10
1.2.2	Transport von Substraten	11
1.2.3	Auswahl der Template	11
1.2.4	Struktur der Polymermatrix	12
1.2.5	Stand der Forschung	12
1.3	Molekulares Prägen mit Dendrimeren	14
2	Aufgabenstellung	19
3	Syntheseplanung	21
4	Synthesen und Ergebnisse	25
4.1	Darstellung der Dendrimer-Vorläufer	25
4.2	Dendrimere mit Zimmerman-Dendronen	28
4.3	Aufbau kurzarmiger Dendrimere	31
4.4	Darstellung mittel- und langarmiger Dendrimere	37
4.5	Alternative Aromaten	50
4.6	Dendrimere mit Nitrofunktionen	60
4.7	Die Mitsunobu-Reaktion	63
5	Entwicklung eines Dendrimers mit zwei unterschiedlichen Dendronen mit Hilfe orthogonaler Schutzgruppen	73

6	Zusammenfassung und Ausblick	79
7	Summary and Outlook	81
8	Experimenteller Teil	83
8.1	Benennung der Gerüst-Atome der Dendrimere	79
8.2	Allgemeine Methoden	80
8.3	Allgemeine Arbeitsvorschriften	81
8.4	Einzelvorschriften	82
9	Literatur	179

Danksagung

Curriculum Vitae

Abkürzungsverzeichnis

AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
Abb.	Abbildung
ADDP	Azodiamiddipiperidin
AIBN	Azobis- <i>iso</i> -butyronitril
Alox	Aluminiumoxid
Bn	Benzyl-
br (NMR)	breit
Bu	Butyl
BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
<i>c</i>	Konzentration
CCA	4-Hydroxy- α -cyanozimtsäure
CDI	Carboxydiimidazol
CI	Chemische Ionisation
COSY	Correlated Spectroscopy
Cy	Cyclohexan
d (NMR)	Dublett
d	Tag
DC	Dünnschichtchromatogramm
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
DCM	Dichlormethan
DEAD	Diethylazodicarboxylat
DIAD	Diisopropylazodicarboxylat
DHB	2,5-Dihydroxybenzoesäure
DHP	Dihdropyran
DMAD	Dimethylazodicarboxylat
DMAP	4-(<i>N,N</i> -Dimethylamino)-pyridin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNA	Desoxyribonukleinsäure
D ₂ O	deutერიertes Wasser
dppe	Di-(triphenylphosphinyl)-ethan

EE	Ethylacetat (Essigester)
EI	Elektrische Ionisation
eq	Äquivalent (equivalent)
Et ₂ O	Diethylether
EtOH	Ethanol
FT	Fourier Transform
ges.	gesättigt
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunde
Häm	Hämoglobin
He	<i>n</i> -Hexan
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
IR	Infrarot
i. Vak.	Im Vakuum
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
m (NMR)	Multipllett
MALDI	Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
min	Minute
MAA	Methacrylic acid (Methacrylsäure)
MMA	Methylmethacrylic acid (Methylmethacrylsäure)
MS	Massenspektrometrie
PAMAM	Polyamidoamin
PE	Petroether (Siedebereich 60-70 °C)
Pe	<i>n</i> -Pentan
Ph	Phenyl-
ppm	partes per millionem
Py	Pyridin
q (NMR)	Quartett
quant.	Quantitativ
RaNi	Raney-Nickel
RCM	Ring Closing Metathesis

s (NMR)	Singulett
SEC	Size Exclusion Chromatography
sept (NMR)	Septett
t (NMR)	Triplett
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TBDMS	<i>t</i> -Butyldimethylsilyl-
THF	Tetrahydrofuran
THP	Tetrahydropyranyl-
TIPA	<i>N,N,N,N</i> -Tetra- <i>iso</i> -propylazodiamid
TMAD	<i>N,N,N,N</i> -Tetramethylazodiamid
ToF	Time of Flight
Tol	Toluol
<i>p</i> -TSOH	<i>para</i> -Toluolsulfonsäure
UV	Ultraviolett
WW	Wechselwirkungen

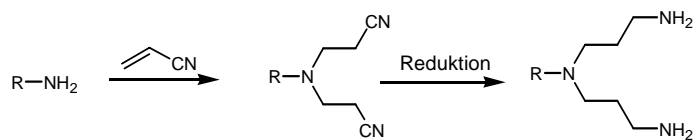
1 Einleitung

1.1 Dendrimere

1.1.1 Allgemeines

Dendrimere (griech.: *dendron*: Baum und *meros*: Teil) sind baumartig verzweigte Moleküle, die im Idealfall monodispers sind und sich so von den Polymeren unterscheiden, die ebenfalls eine hohe Molekülmasse haben, aber eine Massenverteilung aufweisen. Dendrimere - auch Kaskadenmoleküle genannt - werden durch iteratives Ausführen eines oder zweier Reaktionsschritte generationsweise aufgebaut, so daß jedes Molekül das Eddukt der nächsten Generation ist. Der erste Vertreter dieser Verbindungsklasse wurde 1978 von Vögtle et al.¹ in einer Kaskaden-Synthese dargestellt

(Schema 1). Dazu wurde ein primäres Amin in einer erschöpfenden Michael-analogen Reaktion mit Acrylnitril zu einem Dinitril umgesetzt. Anschließend



Schema 1: Erste Dendrimersynthese (Vögtle et al. 1978)

wurden die Nitrilfunktionen mit einem Reduktionsmittel in Amine überführt, die nun wieder für den Aufbau der nächsten Generation zur Verfügung standen. Die Ausbeuten dieser Synthesesequenz waren zwar noch niedrig, so daß keine großen Dendrimere erhalten werden konnten, jedoch konnte dadurch eindrucksvoll das iterative Synthesekonzept aufgezeigt werden.

Es gibt zwei grundlegend verschiedene Konzepte für die Synthese von Dendrimern:

Auf dem divergenten Weg wird Verzweigungseinheit um Verzweigungseinheit an das Kernmolekül angebracht, wobei sich die Zahl der peripheren Gruppen in Abhängigkeit von der Verzweigungsmultiplizität (meistens 2 oder 3) vervielfältigt. Auf diese Weise kann das Dendrimer Schritt für Schritt aufgebaut werden, bis sterische Effekte eine weitere Reaktion der Endgruppen verhindern (Starburst-Effekt). Die konvergente Methode geht den umgekehrten Weg. Hier wird das Gerüst schrittweise von den Endgruppen nach innen aufgebaut und schließlich mit einem Kernmolekül zum fertigen Dendrimer umgesetzt.

Bei der divergenten Variante treten Probleme auf, wenn nicht alle Endgruppen vollständig reagieren, da sich die Strukturdefekte beim weiteren Aufbau fortsetzen und eine chromatographische Abtrennung der Nebenprodukte wegen der ähnlichen physikalischen

Eigenschaften derzeit noch nicht möglich ist. Deshalb enthalten divergent aufgebaute Dendrimere höherer Generationen immer gewisse Strukturdefekte. Bei der konvergenten Synthese wird ein mit jedem Reaktionsschritt wachsendes Segment (Dendron) mit nur einer Verzweigungseinheit umgesetzt. Dies ermöglicht somit eine Abtrennung unerwünschter Nebenprodukte z. B. durch Gelpermeations-Chromatographie (GPC). Allerdings können weniger hohe Generationen wie mit der divergenten Methode erreicht werden, da bei der Umsetzung mit den Kernbausteinen bei großen Dendronen sterische Probleme auftreten. Um diese Probleme zu lösen, können diese beiden Methoden auch kombiniert werden.

In nunmehr 25 Jahren sind vielfältige Dendrimergerüste auf organischer, metallorganischer und auch anorganischer Basis hergestellt worden, die eine Vielzahl unterschiedlicher Kerne, Verzweigungseinheiten und Peripherien aufweisen und durch ganz verschiedene Verknüpfungsmethoden² aufgebaut werden konnten.

1.1.2 Eigenschaften von Dendrimeren

Betrachtet man Dendrimere in Lösung, so nimmt ihr Volumen kubisch mit der Generationenzahl zu, während die Masse exponentiell wächst. Dieses typische Wachstumsmuster bestimmt ihr Verhalten in Lösung und verursacht den Unterschied ihrer Eigenschaften im Vergleich mit linearen Molekülen. Die intrinsische Viskosität ist eine physikalische Eigenschaft, für die eine solche Abweichung festgestellt wurde. Im Gegensatz zu linearen Polymeren wächst die intrinsische Viskosität von Dendrimeren nicht linear mit der Molmasse, sondern erreicht ein Maximum bei einer bestimmten Generation und nimmt bei höheren Generationen wieder ab (Dendrimereffekt).^{3,4,5} Diese Abweichung hat ihren Ursprung in dem allmählichen Übergang der Dendrimerstruktur von einer ausgedehnten, offenen Struktur bei niedrigen Generationen zu einer kompakten, nahezu globulären Struktur bei höheren Generationen.⁶ Aus diesem Grund weisen Dendrimere höherer Generationen auch ein kleineres Volumen als die entsprechenden linearen Vertreter auf. Des Weiteren sind sie besser in organischen Lösungsmitteln löslich und zeigen im festen Zustand keine kristallinen Strukturen.⁷

Die physikalische und chemische Umgebung des Dendrimerkerns verändert sich in der Regel beim Übergang von der dritten zur vierten Generation. Der Kern wird durch die Dendrone von der Umgebung abgeschirmt. So zeigt sich in einem PAMAM-Dendrimer mit photoaktivem Kern eine Verschiebung des Absorptionsmaximums beim Übergang von Generation 3.5 zu Generation 4.5.^{8,9} In Fréchet-Polyether-Dendrimeren, mit

4-(*N,N*-Dimethylamino)-1-nitrobenzol als solvatochrome Gruppe im Dendrimerkern, beobachtet man ebenfalls beim Übergang von der dritten zur vierten Generation in Lösungsmitteln mit geringer Polarität einen chromophoren Shift.¹⁰ Bei höheren Generationen wird so trotz eines wenig polaren Lösungsmittels durch die dendritische Nachbarschaft am Kern eine stark polare Umgebung erzeugt, deren Polarität der von *N,N*-Dimethylformamid entspricht.

Sehr spezifische Eigenschaften findet man bei Wechselwirkungen von Dendrimeren mit Oberflächen. Das Verhalten auf einer Oberfläche ist abhängig von der Generation und der Intensität der Wechselwirkungen. Die Moleküle sind um so stärker abgeflacht, je größer diese Wechselwirkungen sind. Auch mit zunehmender Generation, d. h. mit zunehmender Zahl an wechselwirkenden Endgruppen, nimmt das Molekül eine flachere Form auf der Oberfläche an.

Dendrimere verhalten sich also nicht unbedingt so, wie man bei einem ersten Blick auf ihre Struktur erwarten könnte, denn die meisten besitzen flexible Äste, wodurch die Endgruppen durchaus ins Innere des Moleküls zurückragen können. Bei höheren Generationen nehmen Dendrimere eine globuläre Form an, wodurch am Kern eine durch die Verzweigungseinheiten bestimmte Mikroumgebung erzeugt wird. Trotzdem können diese großen Moleküle auch bei höheren Generationen sehr flexibel sein und auch nicht-globuläre Strukturen annehmen. Die Ausbildung solcher Strukturen wird durch äußere Einflüsse ausgelöst.

Dendritische Bausteine verändern ihre Form nicht nur mit der Generationenzahl, die einzelnen Segmente können sich auch zu Scheiben zusammenlagern und diese wiederum zu Zylindern. Diese Eigenschaft der Selbstorganisation wird von Percec et al. untersucht¹¹ und bietet interessante Anwendungsmöglichkeiten, wie z. B. die Herstellung von Flüssigkristallen.

1.1.3 Anwendungen von Dendrimeren

Nach 25 Jahren intensiver Forschung vieler bekannter Arbeitsgruppen in aller Welt haben sich interessante Möglichkeiten ergeben, Dendrimere in verschiedenen Bereichen der Naturwissenschaften und der Materialwissenschaft zur Anwendung zu bringen. Von großem Interesse sind hier elektro- und photoaktive Systeme, katalytisch aktive Systeme zur Entwicklung neuer Katalysatoren, Kohlenhydrat-Dendrimere mit Anwendungen in der Medizin oder als Biomimetika, sowie die Verwendung verschiedener Dendrimere für medizinische und diagnostische Zwecke.

Im folgenden werden einige Anwendungen vorgestellt, die große Bedeutung erlangt haben oder aufgrund ihres Potentials noch erlangen können, da sie weiterhin intensiv untersucht werden. Dadurch kann zwar kein vollständiger Überblick, aber ein ansprechender Einblick, in dieses noch junge Themengebiet gewonnen werden.

Photoaktive Systeme

Die Umgebung eines Chromophors ist in der Lage, sowohl dessen photophysikalische Eigenschaften wie Absorption und Emission, als auch dessen photochemisches Verhalten zu beeinflussen.¹² Die Natur schafft solche Umgebungen durch optimale räumliche Anordnungen der Chromophore.

Im Labor konnte gezeigt werden, daß die Absorptionsmaxima von Dendrimern zunehmender Generation mit solvatochromen Gruppen am fokalen Punkt in apolaren Lösungsmitteln bathochrom verschoben werden. Eine extreme Veränderung trat zwischen der dritten und vierten Generation auf, vermutlich als Folge des Übergangs von einer eher ausgedehnten zu einer kugelförmigeren, kompakteren Struktur, die den Kern effektiver umhüllt (dendritische Einkapselung). Hierbei konnte auch gezeigt werden, daß die lokale Umgebung des Chromophores in größeren Dendrimern hochpolaren Lösungsmitteln wie DMF ähnelt.

Aufgrund ihres enormen Potentials für die künstliche Photosynthese haben Dendrimere mit einem Porphyrinkern ein besonderes Interesse hervorgerufen. Ergebnisse verschiedener Arbeiten auf diesem Gebiet führten zu der Schlußfolgerung, daß in Dendrimern höherer Generation die Dendronen als Falle für kleinere Moleküle dienen, für die sie eine Affinität aufweisen, wobei sie in ihrer Gesamtheit aber allerdings als eine Barriere für große Moleküle fungieren. Zu dieser Erkenntnis kam man, weil verhältnismäßig kleine Moleküle wie Vitamin K₃ die Fluoreszenz großer Dendrimere besser löschen, als die der kleinen Vertreter.

Ein weiteres Ziel, das man durch den Einschluß der zentralen Funktionalität mit Hilfe großer, sperriger Dendronen zu erreichen versucht, besteht darin, die Selbstaggregation von Farbstoffmolekülen im Feststoff zu verhindern, die auf π - π -Wechselwirkungen zurückzuführen sind. Die Isolierung individueller Chromophore bietet den Vorteil einer beträchtlichen Verbesserung der optischen Eigenschaften, da die Selbstlöschung herabgesetzt wird.

Kawa und Fréchet verwendeten selbstorganisierte dendritische Carboxylatliganden, um Lanthoidionen zu umhüllen (Abb. 1) und somit deren Lumineszenzeigenschaften wesentlich

zu verbessern.¹³ Mit zunehmender Generationenzahl wurde infolge der Isolation der Lumophore voneinander und der damit verbundenen verringerten Selbstausschlagung, eine Verbesserung der Lumineszenzausbeuten erreicht. Dies macht diese Dendrimere für die Anwendung als glasfaseroptische Verstärker interessant.

Die Möglichkeit viele periphere funktionelle Gruppen um einen einzigen Kern anzuordnen, liefert den Ansatz zum Design dendritischer Lichtsammelsysteme durch den gezielten Aufbau einer elektronischen Kommunikation zwischen

Peripherie und Kern durch Energieübertragung. Bei effizientem Energietransfer vom Dendron zum Kern (Antennen-Effekt), emittiert nur dieser, so daß das System Energie räumlich und spektral bündeln kann und somit als molekulare Linse fungieren kann. Auch die Entwicklung von Leuchtdioden ist durch Ausnutzung des Antennen-Effektes realisierbar.

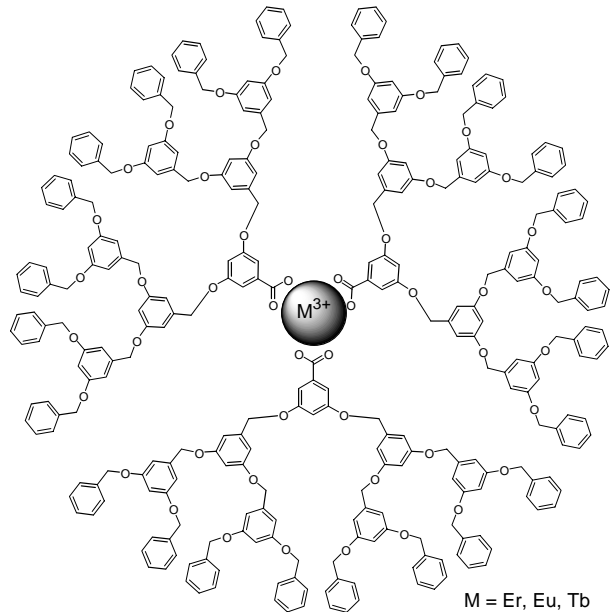


Abb. 1: Bildung eines Dendrimers durch ionische Koordination eines Lanthanoid-Ions

Elektroaktive Systeme

Elektronentransferproteine sind für Biologen und Chemiker durch ihr spezielles Design, das die effiziente Ladungsübertragung auch über große Abstände zuläßt, seit Jahrzehnten von großem Interesse.¹² Cytochrom C und Ferredoxin sind beispielsweise essentielle Bestandteile der Atmungskette und versorgen das zugehörige Reaktionszentrum mit den notwendigen Elektronen, um Sauerstoff zu Wasser zu reduzieren. Die Elektrochemie von dendritisch umhüllten Metalloporphyrin-Komplexen wurde in diesem Zusammenhang besonders gründlich studiert, da diese Verbindungen einfache synthetische Modelle für auf dem Häm basierende Elektronentransferproteine sind. Es hat sich gezeigt, daß das Reduktionspotential bei ausreichender dendritischer Abschirmung zu einem deutlich positiverem Wert verschoben wird. Ursache dafür ist die erhöhte Abschirmung des Metall-Porphyrinkerns und folglich der verringerte Kontakt mit dem externen Lösungsmittel, wodurch die höhere Oxidationsstufe der Häm-Einheit destabilisiert wird.

Eine Studie an Poly(benzylether)-Dendrimeren mit Zinkporphyrinkern zeigte, daß die Geschwindigkeit des Elektronentransfers mit zunehmender Dicke der dendritischen Hülle stetig abnimmt und beim Dendrimer der vierten Generation schließlich ganz zum Erliegen kommt, weil sich der Kern der Elektrode nicht mehr hinreichend nähern kann. Beide Studien zeigen, daß Änderungen im Redoxpotential mit zunehmender Isolation des Kerns hauptsächlich auf seine Solvation durch die Dendrimerhülle zurückgeführt werden können, d. h. auf den chemischen Unterschied zwischen Dendrimerinnerem und externem Lösungsmittel.

Dieses Verhalten ließ sich auch bei weiteren Untersuchungen, wie die Anwendungen von Dendronen in einem Prozeß, der als „Schlüssel-Schloß-Prinzip“ bekannt ist, bestätigen. Bei der Kombination eines kleinen „Schlüssels“ mit einem ebenfalls kleinen „Schloß“ wies dieses System einen völlig reversiblen Redoxcyclus auf. Jedoch führte die Wechselwirkung eines kleinen Schlüssels der zweiten Generation mit einem großen Schloß der vierten Generation zu einer starken Abschirmung des Kerns und damit zu einem vollständig irreversiblen Redoxverhalten.

Zusätzlich zu den hier angeführten Beispielen organischer Dendrimerhüllen zur Einkapselung unterschiedlicher elektroaktiver Systeme haben metallorganische Dendrimere, die durch koordinative Bindungen zwischen multifunktionellen Liganden und verknüpfenden Metallzentren aufgebaut sind, große Aufmerksamkeit erlangt.

Biochemische und medizinische Anwendungen

Dendrimere haben besonders in den letzten Jahren in der Medizin und der Biochemie große Bedeutung erlangt.^{14,15,16} Kohlenhydrate in dendritischen Systemen haben durch die Arbeitsgruppen von Lindhorst, Okada, Roy und Stoddart große Bedeutung erlangt. Einige Dendrimere konnten mit Hilfe enzymatischer Glycosilierungen dargestellt werden.

Eine der wichtigsten Anwendungen ist die Verstärkung von Rezeptorwechselwirkungen in Erkennungsprozessen durch Ausnutzung multivalenter Wechselwirkungen (Cluster-Effekt), um Zelloberflächen durch Blockierung der Glycocalix vor dem Angriff von Bakterien zu schützen und somit Krankheiten zu verhindern oder zu behandeln.¹⁷ Dabei ist die Synthese von Dendrimeren mit Kohlenhydratperipherie (Glycomimetica) wesentlich einfacher zu realisieren, als die Darstellung reiner Kohlenhydratdendrimere. Das Beispiel (Abb. 2) zeigt ein PAMAM-Dendrimer mit einer Kohlenhydrathülle. Diese Vertreter haben sich als wenig toxisch erwiesen und sind somit für die Anwendungen in Biochemie und Medizin

prädestiniert. Sie haben sich z. B. als effiziente Transfektionsreagentien für die Übertragung genetischen Materials in Säugerzellen erwiesen. Aber auch reine Kohlenhydratdendrimere sind bekannt; sie lassen sich einsetzen, um kleine Gastmoleküle im Inneren der Dendrone zu binden. Dadurch sind sie interessant, um z. B. Wirkstoffe oder Nucleinsäuren zu bestimmten Organen und damit auch durch Zellwände zu transportieren (drug delivery).

Als Therapeutika wurden Dendrimere in der Bor-Neutroneneinfangtherapie untersucht. Bei dieser Methode zur Behandlung von derzeit noch unbekanntem Krebsformen wird der ungewöhnlich hohe Einfangquerschnitt des Isotops ^{10}B für thermische Neutronen genutzt, um eine für die umgebende Zelle letale Strahlungsenergie zu erzeugen. Dazu wird eine möglichst Bor-reiche Verbindung benötigt, die selektiv an Tumorzellen-erkennende Moleküle gekuppelt werden kann. Die ersten Untersuchungen lieferten positive Ergebnisse.¹⁶

Das Magnetresonanz-Imaging(MRI)-Verfahren dient zur Abbildung von Organen, Blutgefäßen und Gewebe im Inneren des menschlichen Körpers. Dabei werden definiert inhomogene Magnetfelder erzeugt, die es ermöglichen, das Kernresonanzsignal des Wassers seinem Entstehungsort zuzuordnen. Durch Applikation von Kontrastmitteln in das entsprechende Organ wird dort die Relaxationszeit der Wasserprotonen signifikant verkürzt, so daß eine Abbildung mit sehr gutem Signal-Rausch-Verhältnis möglich ist. Klinisch verwendete Kontrastmittel hatten bisher den Nachteil, daß sie entweder sofort nach der Applikation in den extravaskulären Raum diffundieren (Gadoliniumsalze der Diethyltriaminpentaessigsäure), was die Abbildung erschwerte oder nur schlecht über die Nieren ausgeschieden werden konnten (hochmolekulare Gadolinium-Komplexe). Neuere Untersuchungen verwenden ein Dendrimer mit Lysin-Dendronen und 24 komplexierten Gd-Ionen an der Peripherie, wodurch die Nachteile beseitigt werden, so daß auch eine geringe Dosierung exzellente Signale liefert.

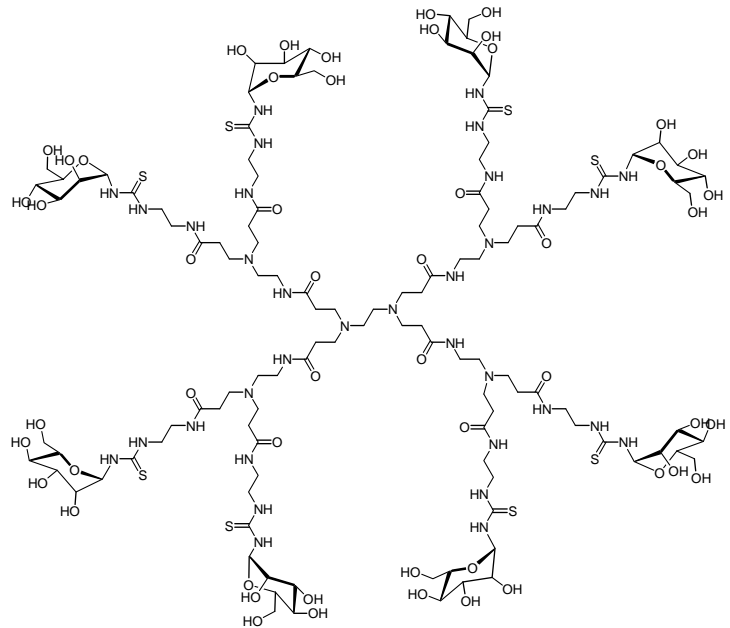


Abb. 2: Glycodendrimer von Lindhorst et.al.

Katalytisch aktive Systeme

Dendrimere sind ungefähr so groß wie viele Enzyme und können ebenso eine Mikroumgebung um ein reaktives Zentrum schaffen.¹²

Enzyme wurden durch evolutionäre Prozesse optimiert, was bei Dendrimeren nur durch Nachahmung auf der Basis grob vereinfachter Modelle geschehen kann. Es ist bereits möglich die verschiedensten katalytischen Operationen mit verfeinerten dendritischen Molekülen auszuführen. Dazu sollte man mit der Dendrimeraarchitektur idealerweise sowohl die Aktivität als auch die Selektivität eines einzelnen eingekapselten Reaktionszentrums kontrollieren können.

Eines der attraktivsten Ziele sind Mimetika natürlicher Oxidationskatalysatoren, insbesondere die von Häm abgeleiteten Oxygenasen. Moore et al. entwickelten ein Dendrimer mit Manganporphyrinkern, welches in der Lage ist, die Epoxidierung von Alkenen mit Iodosobenzol zu katalysieren (Abb. 3).¹⁸ Dieser Katalysator erwies sich als wesentlich stabiler gegenüber Oxidation als das zu Vergleichszwecken eingesetzte Mangantetraphenylporphyrin und zeigte eine deutlich höhere Selektivität zugunsten sterisch zugänglicher terminaler Doppelbindungen auf.

Hämproteine binden molekularen Sauerstoff der dann unter Bildung der katalytischen Oxospezies aktiviert wird oder einfach weitertransportiert wird. Zur Nachahmung dieses Sauerstoffbindungsvermögens wurden dendritische Eisen(II)-Porphyrine intensiv untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß die Lebensdauer des Sauerstoffaddukts mit zunehmender dendritischer Abschirmung drastisch anstieg. Die Dendron-Barriere setzt vermutlich die effektive Gaspermeabilität herab und verhindert außerdem das Eindringen von Wassermolekülen. Somit fungiert die Dendrimershülle als sterischer und hydrophober Schutz für den Sauerstoffkomplex.

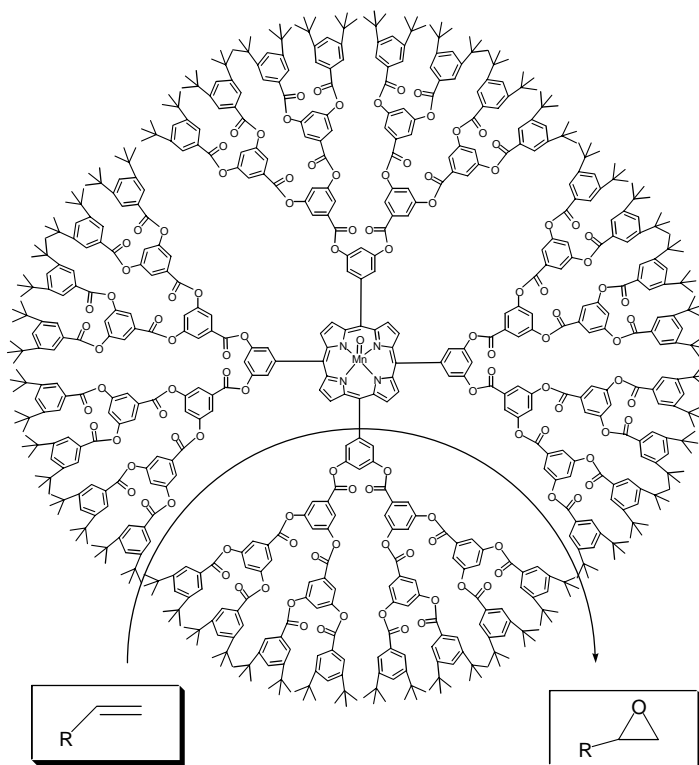


Abb. 3: Formselektive Alkenepoxidierung, katalysiert durch ein Dendrimer mit einem Mangan(III)-Porphyrin-Kern.

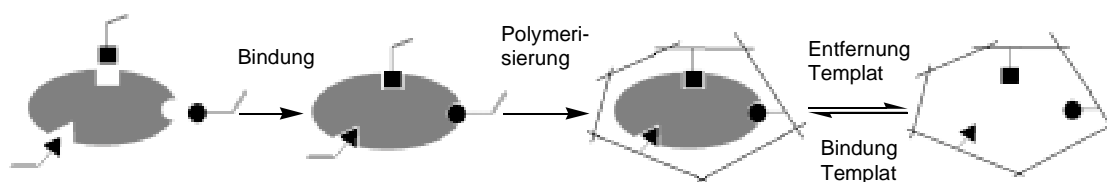
Eine ganz andere Möglichkeit ist die Anwendung von Poly(phenylester)-Dendrimeren mit peripherem Platinchelateinheiten als Sensor für Schwefeldioxid.¹⁹ Die Vorteile dieser metallierten, dendritischen Sensoren liegen in ihrer direkten optischen Antwort, ihrer hohen Selektivität für Schwefeldioxid, der vollständigen Reversibilität der Adduktbildung und der Möglichkeit, die Detektorsensibilität durch Variation der Zahl der Platinzentren zu kontrollieren.

Ein wichtiges Ergebnis der bisherigen Studien ist, daß die Enantioselektivität unabhängig von der Generationszahl ist. Allerdings wird die Vorkomplexierung der Reaktanten an den Katalysator mit zunehmender Größe erschwert, so daß auch die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt.

Für die enzymatische Katalyse reicht es nicht, einfach eine chirale Gruppe in dendritische Analoga kleiner molekularer Katalysatoren einzubauen. Offensichtlich ist ein wesentlich komplexeres Design erforderlich, bevor dendritische Katalysatoren ihr volles Potential entfalten können. Dazu gehören die Schaffung einer maßgeschneiderten Mikroumgebung (Isolationsprinzip) und Struktureigenschaften, die den Transport und die Energie relevanter Übergangszustände und Intermediate günstig beeinflussen.

1.2 Molekulares Prägen

Das Prinzip des "Molecular Imprinting"^{20,21,22} kann wie in Schema 2 illustriert werden. Durch vernetzende Polymerisation eines geeigneten Monomer- (z.B. MAA, MMA, Styrol) und Vernetzergemisches (z. B. Ethylenglycoldimethacrylat, Ethylendimethacrylat, Divinylbenzol) in Gegenwart des Templates (Vorlage) wird ein Polymernetzwerk hergestellt. Die Vorlage für das Molekül, das später selektiv erkannt werden soll, wird dabei vom Polymer umschlossen. Anschließend wird die Vorlage wieder aus dem vernetzten Polymer



Schema 2: Molekulares Prägen mit Hilfe der Polymerisation

herausgewaschen bzw. extrahiert, wobei Hohlräume (“imprints“) zurückbleiben, deren Form und Polaritätsverteilung (Dipole, H-Brückendonoren und -akzeptoren, Ladungen, hydrophobe Wechselwirkungen) zur Vorlage komplementär sind. Derart geprägte Polymere zeigen bei der Wiederbelegung mit Substrat eine ausgeprägte Affinität für das zum Prägen verwendete Templat, weisen also entsprechende spezifische Bindungsstellen auf. Verschiedene Template, wie Zucker, Peptide, Nucleotide, Proteine, Kristalle und ganze Zellen wurden bereits untersucht.

1.2.1 Anbindung der Template

Eine besondere Bedeutung kommt bei der Technik des “Molecular Imprinting“ der Anbindung der Template zu, da die Stabilität der Wechselwirkung zwischen polymerisierbarem Monomer und Templat die Qualität des “imprints“ bestimmt. Hier werden seit den Anfängen der Methode zwei unterschiedliche Wege verfolgt.

G. Wulff in Düsseldorf und K.J. Shea in Kalifornien arbeiten beispielsweise mit kovalenter Anbindung der Template an die polymerisierbaren Monomere, während z.B. K. Mosbach (Schweden) hauptsächlich nicht-kovalente Wechselwirkungen (ionische WW, H-Brücken, hydrophobe WW) verwendet.^{21,22,24}

Eine kovalente Anbindung führt oft zu optimaler Spezifität des Hohlraumes, ist jedoch auf wenige Systeme beschränkt, da die Anbindung reversibel sein muß und die Bindungen sehr schnell geknüpft und gespalten werden sollten, vor allem wenn Anwendungen in der Chromatographie in Betracht gezogen werden. Nach den Arbeiten von Wulff erwiesen sich unter den genannten Gesichtspunkten die Boronsäureester als ideal.

Die nicht-kovalente Methode zur Anbindung an das Templatmolekül ist dagegen mit vielen funktionalisierten Monomeren möglich. Hier lassen sich unter anderem π - π -Wechselwirkungen, Wasserstoffbrücken, hydrophobe/van der Waals-Wechselwirkungen und ionische Wechselwirkungen ausnutzen. Die Spezifität des Hohlraumes ist allerdings wegen der schwächeren Bindung zwischen Templat und polymerisierbarem Monomer in den meisten Fällen geringer, der bedeutend schnellere Substrataustausch wirkt sich jedoch vorteilhaft aus. Darüber hinaus scheint die nicht-kovalente Methode hinsichtlich der Nachahmung von Wechselwirkungen in biologischen Prozessen das geeignetere System zu sein. In vielen Fällen erweist sich die Ausnutzung von π - π -Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrücken als guter Kompromiß zwischen Templatstabilität und der effektiven Abspaltung des Templats nach dem Prägen. Wasserstoffbrücken sind für die Zukunft

wahrscheinlich die aussichtsreichsten Wechselwirkungen für das Molekulare Prägen, weil sie über „Vielfach-Wechselwirkungen“ bis hin zu drei H-Brücken mit 6 Zentren verfügen, wie sie bei der Basenpaarung der DNA auftreten. Von entscheidender Bedeutung ist neben der reversiblen Anbindung der Template auch die Zugänglichkeit der geschaffenen Hohlräume, die durch Optimierung der Polymerisation erreicht werden kann.

1.2.2 Transport von Substraten

In einem relativ starren System ist die Diffusion des Substrates in eine im Inneren liegende, dreidimensionale Bindungsstelle stark behindert. Die dreidimensionale komplementäre Geometrie einer Bindungsstelle ermöglicht maximale, spezifische Wechselwirkung mit einem Substrat, und damit auch größtmögliche Selektivität. Enzyme lösen dieses Problem durch eine Art der Anpassung, die man als “induced fit“ bezeichnet.²³ Dabei nimmt das Enzym in Abwesenheit des Substrates eine andere Konformation ein, als wenn das Substrat an die Bindungsstelle gebunden ist. Dies ermöglicht eine geschlosseneren Struktur des Enzym-Substrat-Komplexes als in einem starren Schlüssel-Schloß-System und erlaubt dabei gleichzeitig eine schnelle Eindiffusion des Substrates bzw. Abdiffusion der Produkte durch eine teilweise „Öffnung“ der Bindungsstelle. Bei der Verwendung von hochverzweigten Polymeren als Matrixpolymere sollte es aufgrund der Flexibilität des Gesamtmoleküls möglich sein, eine dem “induced fit“ analoge Bindung eines Substrates zu erreichen.

1.2.3 Auswahl der Template

In vielen Fällen wurden sowohl zur Erzeugung katalytisch aktiver Antikörper, als auch katalytisch aktiver geprägter Polymere die gleichen Vorlagen verwendet, wobei sich mit Antikörpern meist die besseren Ergebnisse erzielen ließen. Es hat sich aber gezeigt, dass diese Vorlagen prinzipiell gut geeignet sind, eine Bindungsstelle mit der richtigen räumlichen Struktur und einer katalytisch aktiven Gruppierung in geeigneter Position in dem Hohlraum zu plazieren. Geeignete Vorlagen lassen sich aber nicht nur im Bereich der katalytisch aktiven Antikörper finden. In jüngster Zeit erscheinen auch aus dem Bereich der Organischen Chemie Publikationen, die sich mit der Entwicklung von „Active site-Modellen“ beschäftigen.

1.2.4 Struktur der Polymermatrix

Die Struktur der Polymermatrix spielt beim Molecular Imprinting ebenfalls eine wichtige Rolle. Die spezifische Hohlraumstruktur wird durch die Gesamtanordnung der Polymerketten um ein niedermolekulares Molekül bestimmt. Daraus resultiert zum einen die Bezeichnung „enzyme-analog“ für die geprägten Polymere und zum anderen die Annahme eines Schlüssel-Schloß-Prinzips für die Einlagerung der Gastmoleküle in die Hohlräume. Bei der Polymeroptimierung fällt folgenden Gesichtspunkten eine zentrale Rolle zu:

- a) Die Steifigkeit des Polymernetzwerkes läßt die Hohlräume auch nach dem Entfernen der Matrizenmoleküle ihre Form behalten und so eine hohe Selektivität aufweisen.
- b) Eine hohe Flexibilität der Polymerstruktur steht zwar im Gegensatz zu Punkt a), ist aber wesentlich, um eine schnelle Gleichgewichtseinstellung bei der Einlagerung des Substrats in den Hohlraum zu erreichen.
- c) Eine gute Zugänglichkeit möglichst vieler Hohlräume im hochvernetzten Polymer kann durch eine hochporöse Morphologie erreicht werden, bei der die Bindungsstellen nicht tief im Polymerinneren liegen, sondern an der inneren Oberfläche der Poren. Gleichzeitig führt die Lage der Bindungsstellen an der inneren Oberfläche dazu, daß nur ein Teil der möglichen Wechselwirkungen ausgenutzt werden kann, weil das Substrat nicht vollständig umschlossen wird.
- d) Die mechanische Stabilität der resultierenden, vernetzten Polymerpartikel ist für viele Anwendungen, z.B. in HPLC-Säulen bei hohem Druck oder als Katalysator im Rührkessel, von grundlegender Bedeutung.
- e) Thermische Stabilität der Polymere ermöglicht ihre Verwendung bei höheren Temperaturen, bei denen die Reaktionsgeschwindigkeit häufig wesentlich günstiger ist.

1.2.5 Stand der Forschung

Wie bereits angedeutet, konnten mit der Technik des „Molecular Imprinting“ die ersten Erfolge im Bereich der Trägermaterialien für die Säulenchromatographie erzielt werden, die seit Anfang der 90er Jahre im Labor genutzt werden. Wenig später wurden auch die ersten Erfolge auf dem Katalysesektor erzielt, der sich allerdings bis zum heutigen Zeitpunkt nur sehr langsam entwickelt hat. Weiterhin kann die Geometrie der Bindungsstellen genutzt werden, um die Stereochemie bei einer Reaktion zu beeinflussen.²⁰

Geprägte Materialien für die Säulenchromatographie

Auch durch Anwendung nichtkovalenter Bindungen kann man zur Bildung makroporöser Polymere kommen. Das Herauslösen der Matrizenmoleküle erfolgt durch Waschen/Extraktion mit geeigneten Lösungsmitteln, wobei nur noch die - relativ zu kovalenten Bindungen - schwachen Wechselwirkungen gebrochen werden müssen. Einige Polymere lassen sich, wie oben angegeben, als stationäre Phase in der Chromatographie verwenden. Besonders interessant ist hier die effektive Racematspaltung, wenn ein reines Enantiomer als Matrize verwendet wurde (Memory-Effekt). Der Imprint im Polymer ist asymmetrisch aufgebaut, so daß sich nur das richtige Enantiomer, das zu allen Haftgruppen optimal orientiert ist, einlagern kann. Das falsche Enantiomer kann zwar die gleichen Wechselwirkungen mit den Haftgruppen des Polymers ausbilden, aber nicht alle gleichzeitig. Man spricht hier von der Zweipunktbindung des richtigen Enantiomers im Gegensatz zur Einpunktbindung des falschen Enantiomers, was zu unterschiedlichen Bindungskonstanten führt. Interessant sind auch Racematspaltungen von Substanzen, die den Matrizenverbindungen lediglich ähneln. Bei Untersuchungen an Glycerinsäureestern stellte sich heraus, daß Polymere, die mit einem chiralen Ester geprägt wurden, verschiedene andere Esterracemate trennen können, auch wenn der Alkoholrest im Racemat variiert wird.

Katalytisch aktive Polymere durch Molekulares Prägen

Neben der einfachen Erkennung stabiler chemischer Verbindungen wurde die katalytische Aktivität geprägter Polymere mit der monoklonaler Antikörpern verglichen. Bemerkenswert ist bei jenen die Möglichkeit, Reaktionen mit Reagenzien durchzuführen, die in lebenden Zellen nicht vorkommen. Beispiele hierfür sind Oxidationen mit NaIO_4 und Reduktionen mit LiBH_4 . 1989 gelang Wulff²⁴ mit molekular geprägten Polymeren die beachtliche selektive Reduktion eines 3,17-Diketosteroids durch LiAlH_4 . Die Synthese katalytisch aktiver geprägter Polymere wird ähnlich wie bei der Gewinnung katalytisch aktiver Antikörper über die Verwendung von Übergangszustandsanaloga chemischer Reaktionen als Templat realisiert.

Trotz anfänglicher Schwierigkeiten in den Jahren nach 1972 hat sich die Molecular Imprinting-Technologie gerade in den letzten Jahren rasant entwickelt, so daß potentielle Anwendungsgebiete in den Bereichen Trennverfahren, künstliche Antikörper, Biosensoren und katalytisch aktive Polymere oder „Plastikenzyme“ entstanden sind. Bei katalytisch

aktiven Polymeren muß eine geeignete Bindungsstelle gebildet werden und die katalytisch aktive Gruppe richtig positioniert werden. Die bislang stärkste katalytische Beschleunigung (270-fach) mit molekular geprägten Polymeren erreichten Mosbach et al. für die Diels-Alder-Reaktion zwischen Tetrachlorthiophendioxid und Maleinsäureanhydrid, für die in der Vergangenheit bereits erfolgreich katalytisch aktive Antikörper synthetisiert wurden.

Zur Erzeugung katalytisch aktiver Bindungsstellen muß mit Verbindungen geprägt werden, deren Struktur dem Übergangszustand der zu katalysierenden Reaktion in Geometrie und Polaritätsverteilung im wesentlichen entspricht. Die Überlegungen gehen hier in ähnliche Richtungen wie bei den katalytisch aktiven monoklonalen Antikörpern, bei denen bereits beachtliche Erfolge im Hinblick auf Substratspezifität, Stereospezifität und auch Reaktionsbeschleunigung erzielt werden konnten.

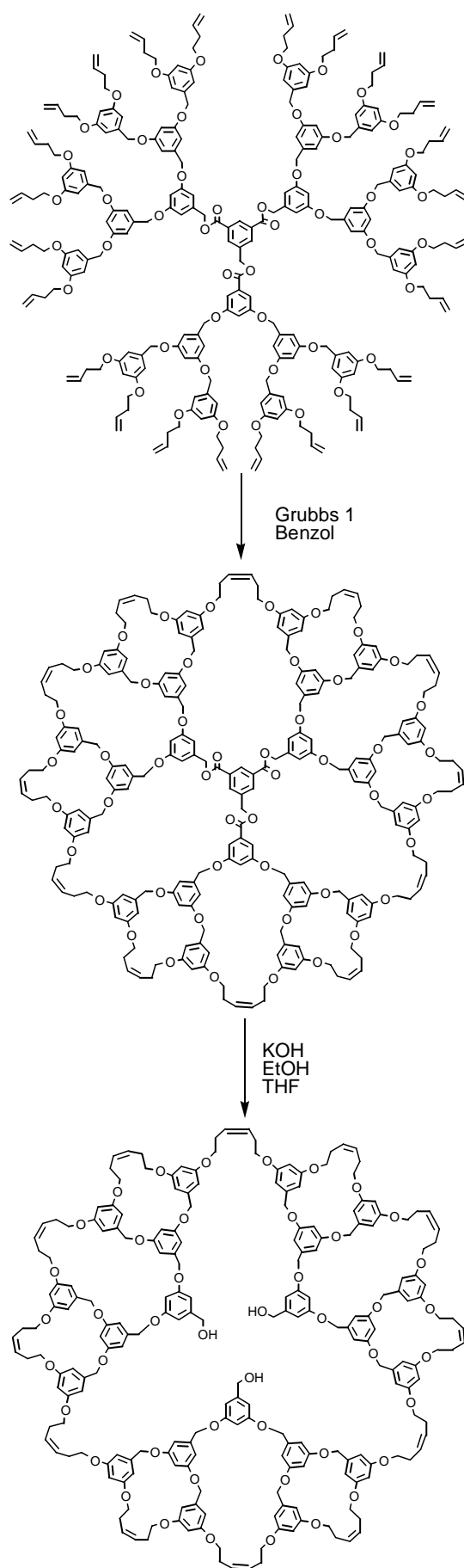
1.3 Molekulares Prägen mit Dendrimeren

Die einzige Arbeitsgruppe, die sich bisher mit molekular geprägten Dendrimeren beschäftigt hat, ist das Team von S. C. Zimmerman in den USA.

Zimmerman et al. haben Dendrimere mit 3,5-Dihydroxybenzyletherdendronen mit endständigen Homoallylethern und einem Trimesinsäurekern (Schema 3) durch konvergente Synthese dargestellt.²⁵ Der Aufbau der Dendrone erfolgte durch abwechselnde Mitsunobu-Reaktion und Reduktion der erhaltenen Ester mit LiAlH_4 . Die fertigen Dendrone wurde ebenfalls durch eine Mitsunobu-Reaktion mit dem Kern verknüpft.

Die so erhaltenen Dendrimere wurden durch die Ringschluß-Metathese (RCM) mit dem Grubbs-Katalysator der ersten Generation so miteinander verknüpft, daß es nur zu Crosslinkings zwischen den einzelnen Benzylethern kam. Berechnungen ergaben, daß die Reaktion innerhalb einer Benzylethereinheit höchst unwahrscheinlich ist. So konnten im Schnitt 29 der 32 möglichen Crosslinkings realisiert werden. Die Metathese-Reaktion mußte allerdings in extrem verdünnter Lösung ($c = 10^{-5}$ mol/L) durchgeführt werden, um intermolekulares Crosslinking und so Dendrimer-Dimere zu verhindern. Der Kern dieses Moleküls wurde durch Verseifung entfernt, so daß nur noch die „Schablone“ übrig blieb. Die so aufgebauten Makromoleküle wurden mit Hilfe der NMR-Spektroskopie, der MALDI-ToF-Massenspektrometrie und der Size-Exclusion-Chromatographie (SEC) untersucht und charakterisiert.

Das größte Problem bei diesem Vorgehen war die hohe Verdünnung, die für die Metathese-Reaktion erforderlich war. Zimmerman et al. konnten dieses Problem lösen, indem sie das Dendrimer modifizierten (Abb 4).²⁶ Aus synthesespezifischen Gründen wurden Allylgruppen an der Peripherie angebracht und zwischen diese sterisch sehr anspruchsvollen Benzylethereinheiten geknüpft, die so groß waren, daß sich die Allylgruppen der einzelnen Dendrimere in einer intermolekularen Reaktion nicht mehr ausreichend nähern konnten. So konnte die Metathese auch in konzentrierter Lösung ($c = 10^{-3}$ mol/L) durchgeführt werden. Durch SEC konnte gezeigt werden, daß die Dimerbildung nahezu vollständig verhindert werden kann. Dieses Verfahren erfordert aber einen erheblichen Aufwand, da viele neue Syntheseschritte durchgeführt werden müssen. Außerdem sind die einzelnen Dendrone dadurch wesentlich größer, wodurch die Verknüpfung mit dem Kern erschwert wird.



Schema 3: Metathese mit einem Zimmerman-Dendrimer²⁵

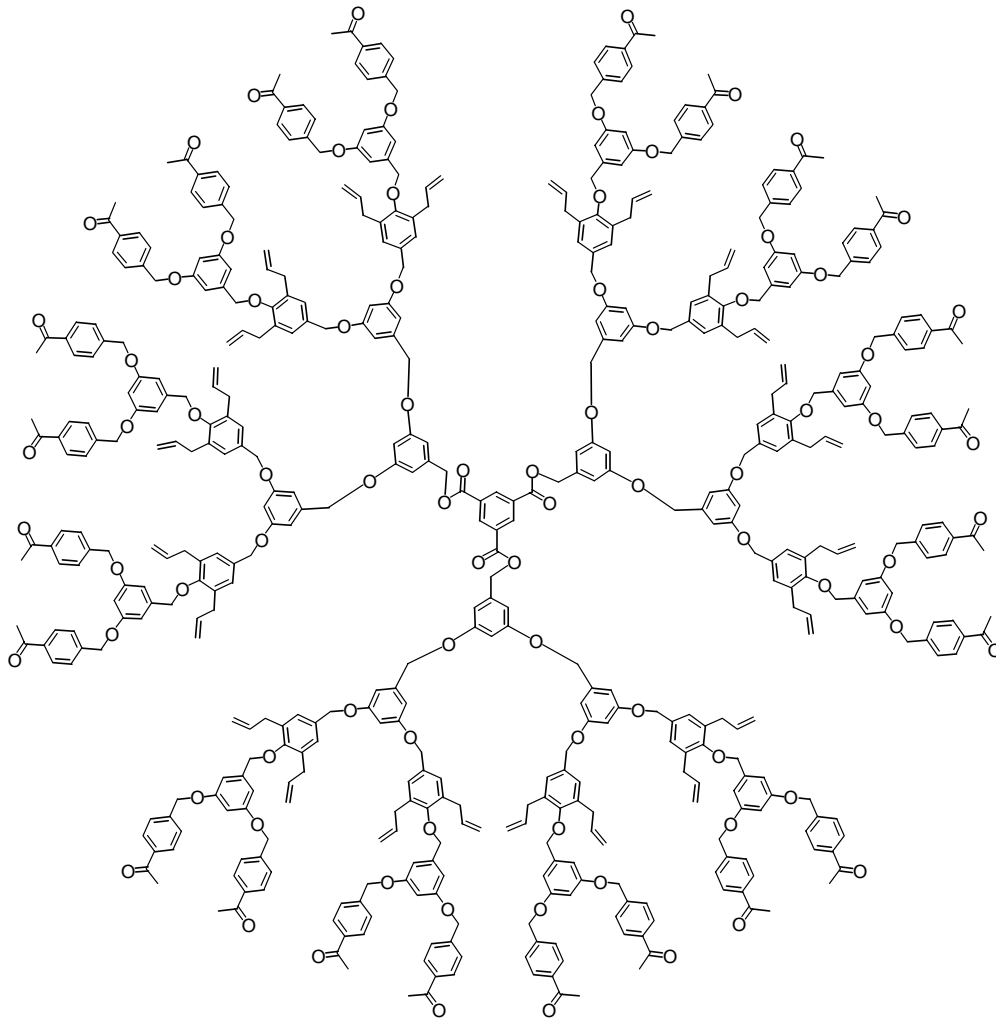


Abb. 4: Verhinderung der Dimerbildung durch große Gruppen (Zimmerman et al.)²⁶

Anwendungen und Tests

Mit den erhaltenen Molekülen wurden verschiedene Tests durchgeführt, um die Eigenschaften dieser geprägten Dendrimere (Schablonen) zu untersuchen und herauszufinden welche Möglichkeiten für die Anwendung in Zukunft interessant sein könnten.

Die wichtigsten Untersuchungen beinhalteten die Darstellung eines Dendrimers mit Porphyrinkern und den einfachen Dendronen (Abb. 5). Nach dem Crosslinking und der Kernentfernung wurde untersucht, ob die Schablone die Möglichkeit bietet, wieder verschieden substituierte Porphyrine zu binden.^{27,28} Dabei wurde festgestellt, daß die Bindungskonstanten jeweils viel niedriger waren, als es zu erwarten wäre. Daraus wurde der Schluß gezogen, daß sich die Schablone nach der Kernentfernung reorganisiert oder gar kollabiert. IR-spektroskopische Untersuchungen ergaben, daß die Säuregruppen tatsächlich

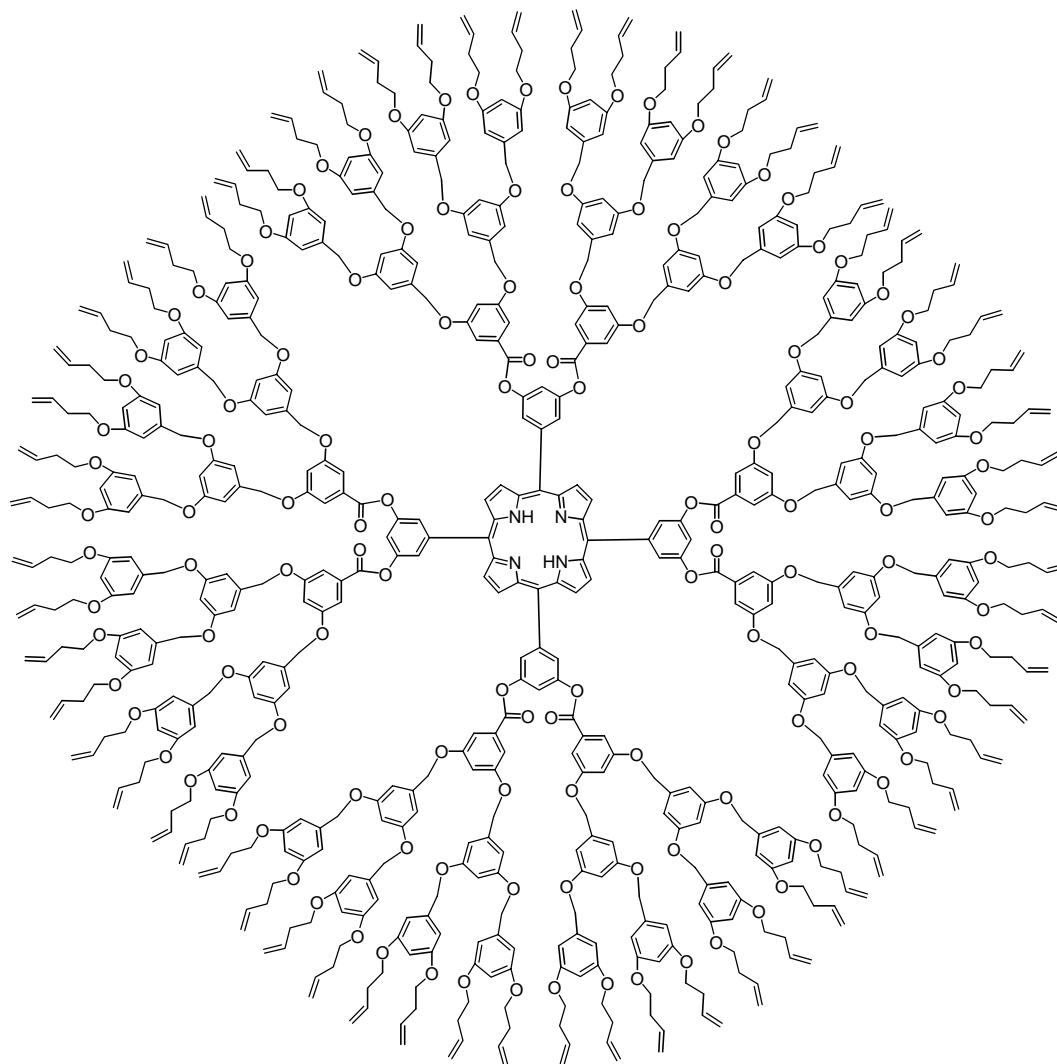


Abb. 5: Dendrimer mit Homoallylgruppen und Porphyrin-kern für das Molekulare Prägen

dimerisieren und Elementaranalysen zeigten die Präsenz von Wassermolekülen, die die Carbonylfunktionen hydratisieren. Einen weiteren Hinweis brachte die Tatsache, daß sich auch der ursprüngliche Kern nicht mehr binden ließ; allenfalls kleinere Kerne konnten komplexiert werden.

Weiterhin wurden in diesem Zusammenhang schnelle und langsame Bindungsprozesse festgestellt, die sich dadurch erklären lassen, daß es zwei Grenzpopulationen von geprägten Dendrimeren gibt. Die eine Form ist durch Crosslinking zwischen gegenüberliegenden Dendronen starr und eng gepackt und die andere ist durch optimales Crosslinking flexibel und offen.

Andere Untersuchungen mit dem Farbstoff (Trifluoracetyl)azobenzol als Kern,^{29,30} der auch als chromogener Reporter für Amine bekannt ist, ergaben eine hohe Affinität der

geprägten Dendrimere zu unverzweigten Diaminen, während weniger flexible Diamine oder Dialkohole sich fast gar nicht binden lassen.

Ähnliche Porphyrinkerne, wie oben beschrieben, die Zinn als Metallion enthielten, wurden von Zimmerman mit denselben Dendronen verwendet, um die entsprechenden dendritischen Komplexe mit Hilfe von Bernsteinsäure zu stapeln.³¹ Dabei wurden die einzelnen Moleküle durch die Bernsteinsäuremoleküle über das Metallion verbunden. Nachfolgendes Crosslinking und Kernentfernung boten den Zugang zu Nano-Röhren, die seit einiger Zeit in der Chemie immer größeres Interesse gewinnen.

Diese Beispiele lassen erkennen, daß es bereits interessante Möglichkeiten für die Anwendung von geprägten Dendrimeren gibt, die jedoch in Zukunft weiter untersucht werden müssen, um diesen Arbeiten zum Durchbruch zu verhelfen. Zunächst muß das Problem der Dimerbildung beim Crosslinking auf effiziente Weise gelöst werden, anschließend sollte versucht werden, die Dendrimere so zu gestalten, daß sie z. B. bei Erkennungsprozessen, in der stereoselektiven Synthese oder als Katalysatoren eingesetzt werden können.

2 Aufgabenstellung

Die Aufgabe im Rahmen dieser Arbeit besteht darin, Dendrimere mit Kohlenhydratkern aufzubauen, mit denen Molekulares Prägen durchgeführt werden kann.

Die von S. C. Zimmerman et al. erworbenen Erkenntnisse werden der vorliegenden Arbeit zugrunde gelegt (Kapitel 1.3). Der wesentliche Unterschied zu den bekannten Arbeiten ist zunächst die Verwendung eines anderen Kerns.

Die folgenden Argumente sprechen für die Einführung der Zucker als Kernmoleküle:

1. Zucker sind chiral. Dadurch eröffnet sich die Möglichkeit, die fertigen Schablonen für stereoselektive Synthesen oder molekulare Erkennung einzusetzen, vorausgesetzt, daß ein Memory-Effekt beobachtet werden kann.
2. Zucker haben vier bis fünf nicht äquivalente Alkoholfunktionen, die bei Bedarf diskriminiert werden können. Man kann auch hier erwarten, daß sich gegenüber symmetrischen Verbindungen ein Einfluß zeigt, wieder ein Memory-Effekt vorausgesetzt.
3. Zucker haben ein anomeres Zentrum, welches sich leicht modifizieren läßt. Dadurch kann die Schablone eventuell eine Tasche mit besonderen Eigenschaften bilden.
4. Die Chemie mit Kohlenhydraten ist sehr gut untersucht, so daß die Diskriminierung der verschiedenen Stereozentren leicht möglich sein sollte.
5. Es stehen verschiedene preisgünstige Zucker zur Verfügung, die den Zugang zu Dendrimeren mit verschiedenen Konfigurationen bieten.

Das Themengebiet des Molekularen Prägens mit Dendrimeren ist noch sehr jung, so daß man erwarten kann, daß sich durch die vielfältigen Möglichkeiten neue und interessante Erkenntnisse gewinnen lassen, die sich in ganz verschiedenen Gebieten der Naturwissenschaften anwenden lassen.

3 Syntheseplanung

Die ersten wichtigen Fragen zur Syntheseplanung beschäftigen sich mit den Unterschieden zwischen den von Zimmerman verwendeten aromatischen Kernen und den Kohlenhydraten, die hier als Kerne für die Dendrimersynthese verwendet werden sollen.

Im folgenden werden die Unterschiede dieser Spezies und die damit verbundenen Auswirkungen auf die Syntheseplanung aufgezeigt (Abb. 6):

1. Die Zuckermoleküle enthalten nicht drei, sondern fünf Alkoholfunktionen.
2. Weiterhin liegen die OH-Gruppen dichter zusammen.
3. Die sekundären Alkohole sind sterisch gehindert und weniger reaktiv.
4. Bei Reaktionen von Zuckern können Anomerengemische auftreten, die entweder durch selektive Synthesen vermieden oder durch aufwendige Reinigungsverfahren getrennt werden müssen.

Die ersten drei Aspekte zeigen, daß es mit Kohlenhydraten wesentlich schwieriger als mit den trifunktionellen Aromaten sein wird, strukturperfekte Dendrimere zu erhalten. Da mehrere Bindungsstellen dichter zusammenliegen, erscheint es notwendig und sinnvoll nur zwei Generationen aufzubauen, da drei Generationen wahrscheinlich nicht realisierbar und auch nicht erforderlich sind.

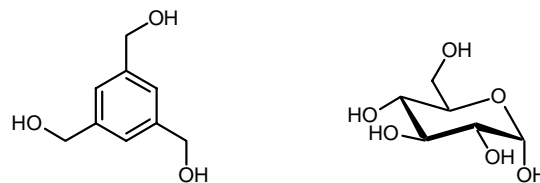


Abb. 6: Trifunktionalisierter Aromat und Monosaccharid als mögliche Kerne für die Dendrimersynthese

Folgende Fragen sind für die Synthese zu klären:

1. Welcher Zucker soll ausgewählt werden?
2. Welche Art der Verknüpfung zum Zuckerkern bietet sich an?
3. Wie soll das Dendrimer-Gerüst aussehen?
4. Soll der Dendrimeraufbau konvergent oder divergent erfolgen?
5. Welche Art und Methoden bieten sich für das Crosslinking an?
6. Welche Peripherie soll das Dendrimer erhalten?

Die erste Frage wird zu Beginn von Kapitel 4 ausführlich diskutiert werden. Für die Verknüpfung zum Kohlenhydratkern erscheinen Esterfunktionen sinnvoll, da sie in diesem

Aufgabengebiet bereits erfolgreich eingesetzt wurden. Ester sind durch verschiedene Methoden leicht einführbar und unter variablen basischen und auch sauren Bedingungen problemlos zu spalten.

Für die Verzweigungseinheiten ist es ebenfalls sinnvoll - wie bei den Vorbild-Strukturen - Aromaten einzusetzen, da diese planar sind und dem Gerüst weiterhin eine gewisse Steifheit verleihen. Ein weiterer Gesichtspunkt ist, daß eine Vielzahl von Verknüpfungs- und Substitutionsmethoden für aromatische Systeme bekannt sind, um die gewünschten Strukturen darzustellen.

Der Aufbau der Dendrimere kann konvergent und divergent erfolgen. Wahrscheinlich können beide Methoden angewandt werden; welche schließlich die besseren Ergebnisse liefert, muß sich im Verlauf der experimentellen Arbeit zeigen.

Für das Crosslinking gibt es viele Möglichkeiten, von denen die Metathese-Reaktion hier sicherlich die besten Aussichten bietet. Außerdem kann die Verknüpfung aromatischer Amine am Dendrimer mit externen bifunktionellen Spacern (Dialkylhalogenide, Dicarbonsäurehalogenide) ausprobiert werden, weil die Bildung von Alkylaminen und Amiden meistens sehr gute Ergebnisse liefert.

Die Peripherie eines Dendrimers bestimmt im wesentlichen sein Lösungsverhalten. Deshalb könnten Variationen der Dendrimerhülle zu interessanten Ergebnissen führen. Hier wurde diesem Aspekt allerdings noch nicht so große Bedeutung beigemessen.

Neben der Einführung der Kohlenhydratkerne soll eine Idee untersucht werden, die das Problem der Dimer-Bildung bei der Metathese lösen kann, mit dem sich Zimmerman et al. bereits beschäftigt haben. Die Ergebnisse dieser Arbeitsgruppe zeigen, daß das Problem zwar gelöst werden konnte, allerdings nur unter sehr hohen Kosten und zeitlichem Aufwand, d. h. durch eine Vielzahl zusätzlicher Syntheseschritte (Kap. 1.3).

Bei den hier untersuchten Dendrimern sollen die „Arme“ für das Crosslinking auf die Innenseite des Dendrimers, also in die *ortho*- anstatt in die *meta*-Stellung der Benzylether, verlegt werden (Abb. 7).

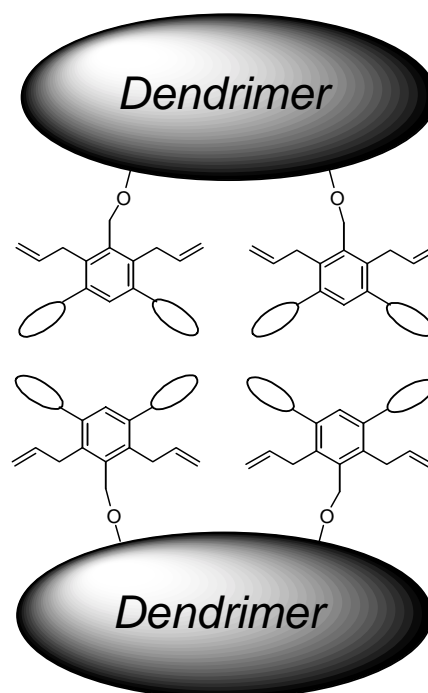


Abb. 7: Verhinderung der Dimerbildung beim Crosslinking durch Blockierung der Peripherie

Die Außenseite (Peripherie) kann dann durch sterisch anspruchsvolle Gruppen blockiert werden, wobei dafür Einheiten verschiedener Größe und Konstitution in Frage kommen. Die Größe kann so lange variiert werden, bis der gewünschte Effekt erreicht ist. Auf diese Weise sollte die Dimer-Bildung einfacher und effizient verhindert werden können, weil die Entfernung der Arme verschiedener Dendrimere zueinander zu groß geworden ist, als daß ein intermolekulares Crosslinking möglich wäre.

Im folgenden (Kapitel 4) werden die oben gestellten Fragen ausführlich behandelt und die Ergebnisse der Synthesen diskutiert.

4 Synthesen und Ergebnisse

4.1 Darstellung der Dendrimer-Vorläufer

Eine wichtige Entscheidung war die Auswahl der Zucker, die als Kern für die Dendrimer-synthesen verwendet werden sollten. Die drei wichtigsten und preiswertesten Kohlenhydrate sind Glucose,

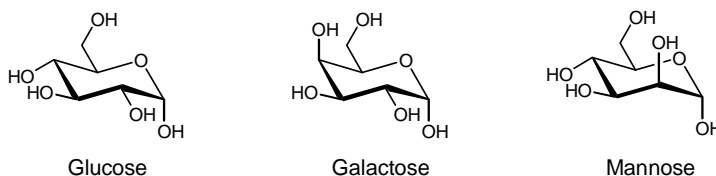
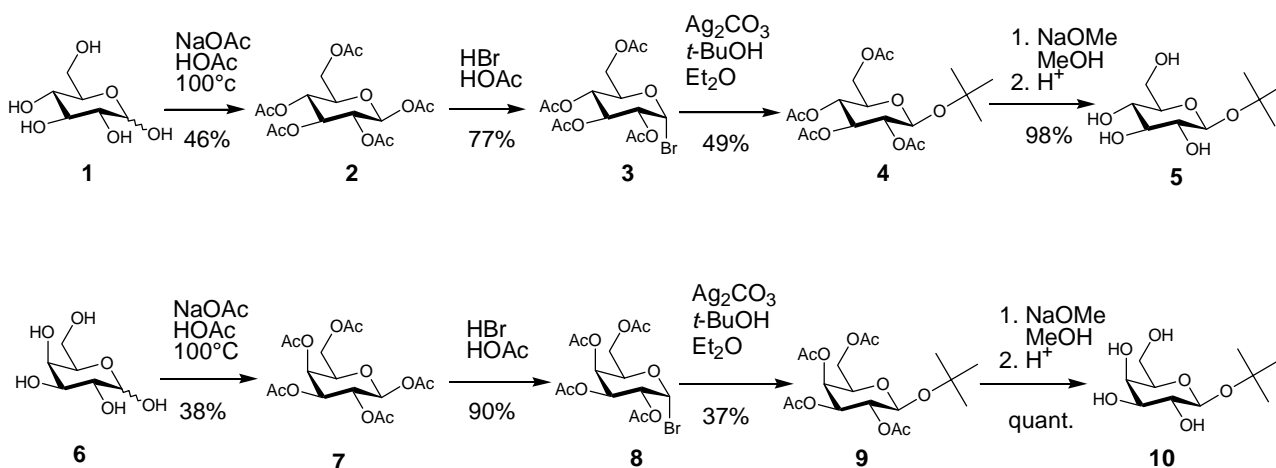


Abb. 8: Verschiedene Zucker als mögliche Dendrimerkerne

Galactose und Mannose (Abb. 8). Andere Pyranosen kamen aufgrund ihrer wesentlich höheren Preise nicht in Frage. Da die Alkoholfunktion am C-2-Kohlenstoffatom von Mannose eine axiale Stellung einnimmt, war zu befürchten, daß die Dendrone der C-6- und der C-2-Position sich so nahe kommen, daß unerwünschte intramolekulare Crosslinkings stattfinden. Aus diesem Grund wurde Mannose nicht als Kern in Betracht gezogen. Die einzige Abweichung zwischen Glucose und Galactose ist die unterschiedliche Konfiguration der Alkoholfunktionen an den C-4-Positionen. Welchen Effekt dies auf die Anordnung der Dendrone und damit das Crosslinking innerhalb eines Dendrimer hat, war so nicht vorhersagbar und mußte empirisch ermittelt werden. Deshalb wurden in der vorliegenden Arbeit Glucose und Galactose als Kern-Moleküle für die Dendrimer ausgewählt.

Es bot sich weiterhin die Möglichkeit, das anomere Zentrum (Halbacetal) von den Alkoholgruppen des Zuckers zu diskriminieren. Zu diesem Zweck existieren unzählige Synthesemethoden, mit denen es möglich ist, die verschiedensten Einheiten im Rahmen einer Glycosidsynthese an der C-1-Position einzuführen.

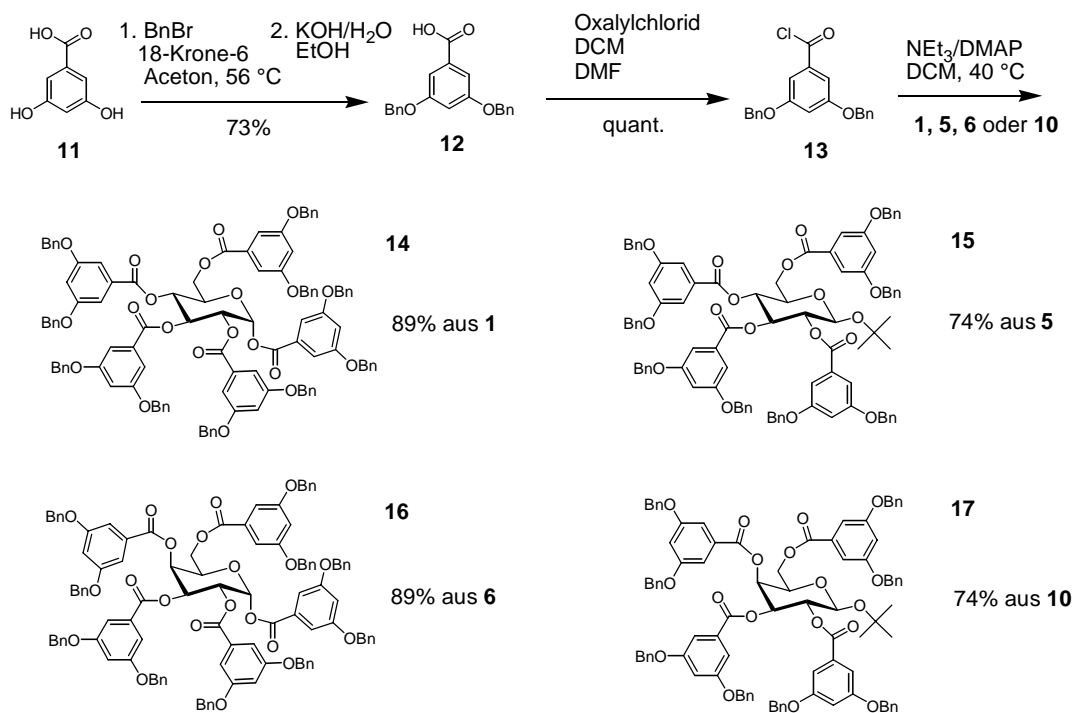
In diesem Fall wurde die sterisch anspruchsvolle *t*-Butylgruppe als Aglycon ausgewählt, die das Crosslinking über das anomere Zentrum verhindern sollte, um nach der Kernentfernung anstatt einer Schablone, eine Tasche zu erhalten. Weiterhin sind verschiedene Methoden bekannt, diese *Schutzgruppe* zu entfernen, so daß die C-1-Position wieder frei ist und bei Bedarf auf andere Weise funktionalisiert oder an eine feste Phase geknüpft werden kann. Außerdem ist die *t*-Butylgruppe in dem komplizierten ¹H-NMR-Spektrum eines Dendrimer als großes, scharfes Singulett sichtbar und ist somit eine gute Reportergruppe für das Molekül. Schema 4 zeigt die Darstellung der *t*-Butyl-Glycoside nach literaturbekannten Methoden,³²⁻³⁵ die für die Glycoside **4** und **9** jedoch etwas modifiziert³⁶ wurden.



Schema 4: Darstellung der Kohlenhydratkerne für die Dendrimersynthesen

Die Zucker **1**, **5**, **6** und **10** sollten als Kerne für die Dendrimere eingesetzt werden.

Schema 5 zeigt den Aufbau der ersten Generationen der Dendrimere. Dafür wurden die Alkoholfunktionen von 3,5-Dihydroxybenzoesäure zunächst als Benzylether geschützt,³⁷ da diese Schutzgruppen sich leicht quantitativ spalten lassen. Anschließend wurde die Säure in das reaktive Säurechlorid **13** überführt.³⁸ Die nachfolgende Veresterung³⁹ mit den Sacchariden **1**, **5**, **6** und **10** zu den Molekülen **14**, **15**, **16** und **17** gelang mit allen vier Kernen



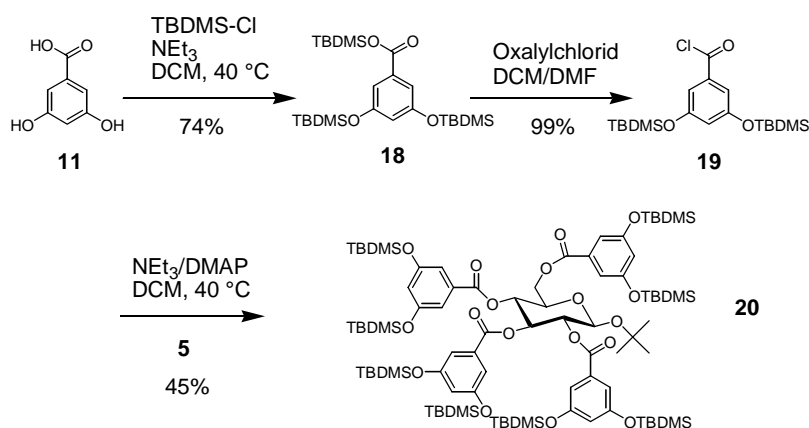
Schema 5: Darstellung der benzylgeschützten Dendrimervorläufer

in guten Ausbeuten, wobei die Ausbeuten mit den *t*-Butyl-Glycosiden niedriger lagen. In beiden Fällen wurden Nebenprodukte isoliert, welche durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (D_2O -Austausch, COSY) eindeutig als dreifach substituierte Glycoside mit freien C-2-Positionen identifiziert werden konnten.

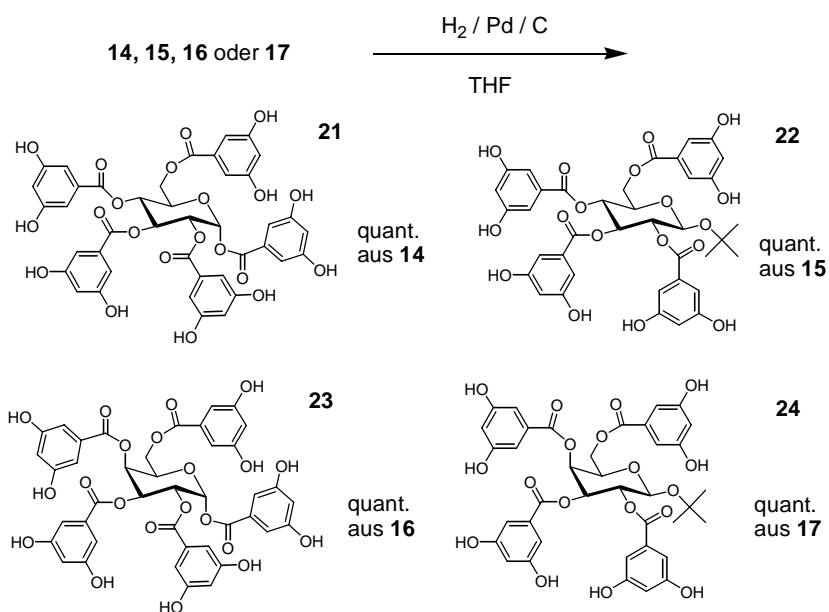
Dieses Ergebnis ließ den Schluß zu, daß die Acetal-Schutzgruppe

(das *t*-Butyl-Aglycon) einen noch größeren Raum beansprucht, als ein weiteres Dendron an der C-1-Position, was so nicht erwartet wurde. Das Glucosid **14** ist als β -Anomer literaturbekannt³⁹ und wurde unter den gleichen Bedingungen erhalten. Bei dieser Arbeit wurden die Glycoside **15** und **17** als Anomerengemische in den Verhältnissen $\alpha:\beta = 4.4:1$ (**15**) und $\alpha:\beta = 8:1$ (**17**) erhalten. Eine Erklärung für die Unterschiedlichkeit der Anomerenverhältnisse ist nicht offensichtlich, allerdings erscheint die Darstellung eines reinen β -Anomers unter diesen Bedingungen ($T = 40^\circ\text{C}$, $t = 30\text{-}40\text{ h}$) sehr unwahrscheinlich, weil das α -Anomer das thermodynamisch stabilere Produkt ist.

Als Schutzgruppe für die Phenole wurde auch die TBDMS-Gruppe in Betracht gezogen (Schema 6), die ebenfalls dafür bekannt ist, leicht eingeführt und gespalten werden zu können. Zu diesem Zweck würden sich Mineralsäuren und Tetrabutylammoniumfluorid eignen. Der reaktive Aromat **19** ließ sich durch erschöpfende Silylierung und Überführung in das Säurechlorid zwar in guten Ausbeuten darstellen,^{38,40} die Umsetzung zum Dendrimer **20** verlief jedoch unbefriedigend. Erklären ließe sich dieser Umstand durch die geringere



Schema 6: Darstellung der silylgeschützten Dendrimerpräcursor



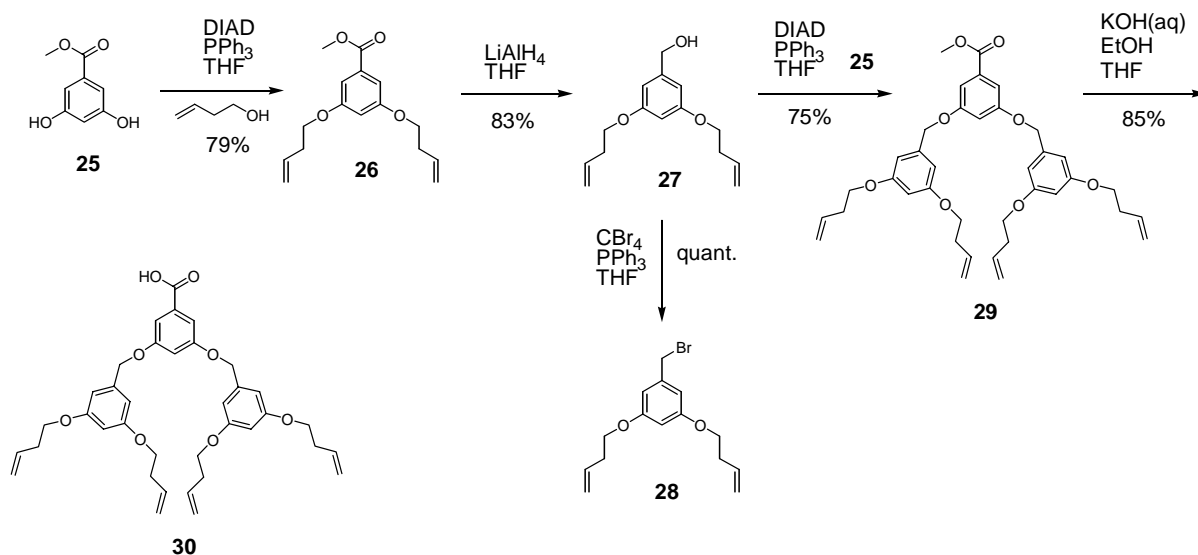
Schema 7: Darstellung der Dendrimerpräcursor

Beweglichkeit der Silyl- gegenüber der Benzylschutzgruppe. Aus diesem Grund wurde dann nur die Benzylschutzgruppe für die weiteren Synthesen verwendet.

Die Entschützung der Dendrimere **14**, **15**, **16** und **17** (Schema 7) gelang unter den für diese Reaktion bekannten Bedingungen mit Palladium auf Aktivkohle unter Wasserstoffatmosphäre.³⁹ Da die Ausbeuten in allen Fällen quantitativ waren und die Aufarbeitung durch einfache Filtration des Katalysators und Entfernen des Lösungsmittels gelang, ist die gewählte Schutzgruppe für diese Zwecke optimal. So konnten die entschützten Dendrimer-Vorläufer **21**, **22**, **23** und **24** erhalten werden, die nun als Ausgangsverbindungen für die verschiedensten Reaktionen zum Aufbau der zweiten Generation zur Verfügung stehen.

4.2 Dendrimere mit „Zimmerman-Dendronen“

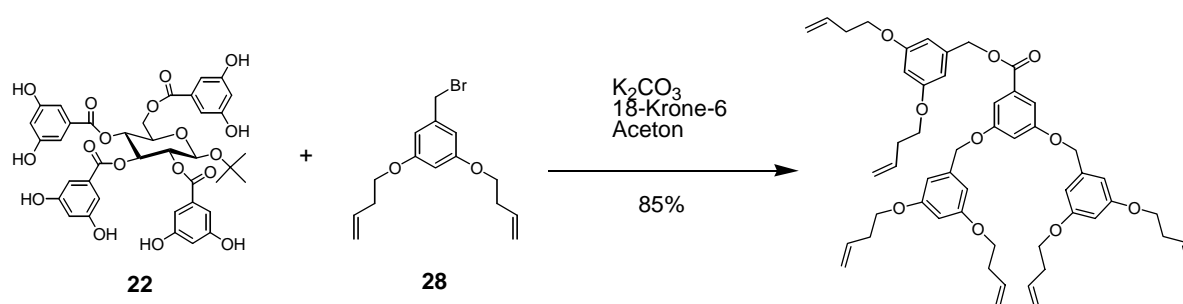
Zunächst erschien es sinnvoll, Dendrimere mit Dendronen nach Zimmerman et al. darzustellen, weil die Synthesemethoden bekannt waren und das Crosslinking mit diesen Spezies erfolgreich durchgeführt werden konnte.



Schema 8: Darstellung eines Dendrons nach Zimmerman et al.²⁵

Die bekannten Verbindungen **26**, **27** und **29** konnten in sehr ähnlichen Ausbeuten, wie literaturbeschrieben,²⁵ hergestellt werden (Schema 8), wobei die Mitsunobu-Reaktionen nicht mehr mit Diethylazodicarboxylat (DEAD), sondern dem entsprechenden Di-*iso*-propylazodicarboxylat (DIAD), durchgeführt wurden. Das Benzylbromid **28** sollte für die divergente Synthese eingesetzt werden, um die Dendrimere der zweiten Generation zu

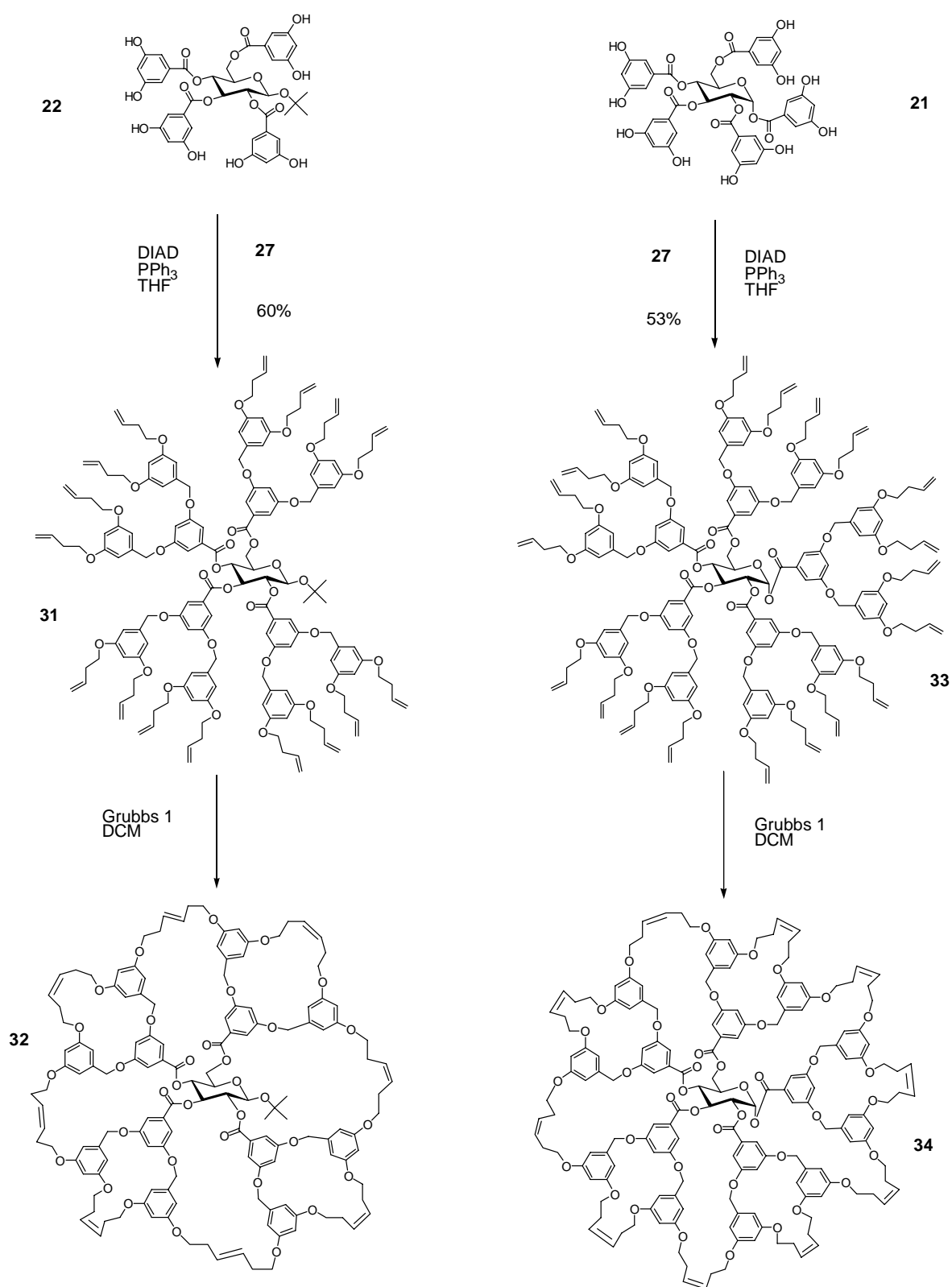
erhalten. So wurde die Williamson'sche Ethersynthese unter den bekannten Bedingungen mit Kaliumcarbonat, 18-Krone-6-Ether und dem Glucosid **22** in siedendem Aceton durchgeführt. Das Ergebnis war überraschend, denn unter den basischen Bedingungen wird **22** zersetzt und als Reaktionsprodukt wurde ein Dendron wie in Schema 9 gezeigt erhalten. Dieses wurde durch ^1H -NMR-Spektroskopie und MALDI-ToF-Spektrometrie identifiziert. Die Ursache dafür ist wahrscheinlich die zur Base korrespondierende Säure, das Hydrogencarbonation, welches bei der Reaktion entstand und unter Kohlendioxidentwicklung zu Hydroxidionen zerfiel, die nun die Esterbindungen in **22** leicht verseifen konnten. Die entstandenen Carboxylationen reagierten nun einfach mit den Benzylbromiden zu Estern.



Schema 9: Unerwünschtes Produkt bei der Williamson'schen Ethersynthese

Alternativ wurde dann versucht, die durch Verseifung gewonnene Säure **30** konvergent mit Glucose zu verknüpfen. Doch weder die Reaktion der mit DCC oder CDI aktivierten Moleküle, noch die Überführung in ein Säurechlorid waren erfolgreich. Bei den Versuchen letzteres darzustellen wurde die Säure vollständig zerstört.

Aus diesem Grund wurden danach die Glucoside **21** und **22** mit dem Alkohol **27** in einer Mitsunobu-Reaktion umgesetzt (Schema 10), obwohl die Umsetzung von mehr als drei Phenolfunktionen in einem Molekül noch unbekannt war. Diese Synthesen gelangen in recht guten Ausbeuten. Die Dendrimere **31** und **33** konnten nach chromatographischer Reinigung durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie und MALDI-ToF-Spektrometrie identifiziert werden. In den NMR-Spektren waren die Signale für die Protonen und die Kohlenstoffatome der Zucker sehr klein, so daß für die ^{13}C -NMR-Spektroskopie sehr viele Scans und große Substanzmengen erforderlich waren (20000 Scans, 100 mg). Die korrekte Zuordnung der Zuckersignale gelang mit der Aufnahme zweidimensionaler Spektren (COSY, HSQC).



Schema 10: Metathese mit Dendrimern mit endständigen Homoallylgruppen

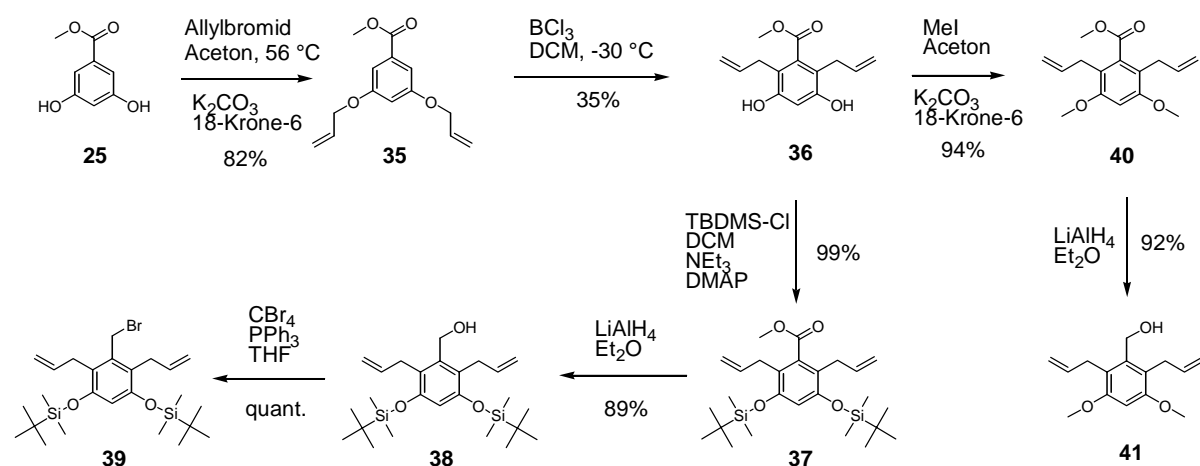
Die beiden Moleküle wurden nun in einer Metathese-Reaktion mit den Grubbs-Katalysator der ersten Generation bei Zimmertemperatur umgesetzt (Schema 10), so daß die vernetzten Dendrimere **32** mit sieben bis acht von acht möglichen Crosslinkings und **34** mit neun bis zehn von zehn möglichen Crosslinkings erhalten wurden, wobei die vollständig vernetzten Produkte deutlich dominierten. D. h. für das Dendrimer **32** fand die Vernetzung, trotz der *t*-Butylgruppe, auch über das anomere Zentrum hinweg statt. Der Grund hierfür ist sicherlich die hohe Beweglichkeit der Homoallylgruppen. Beide Glucoside wurden nur massenspektroskopisch identifiziert, da in sehr verdünnter Lösung ($c = 10^{-5}$ mol/L) gearbeitet wurde und nur sehr geringe Mengen zur Verfügung standen.

Die Erkenntnisse, die aus diesen Versuchen gewonnen wurden, waren jedoch ausreichend, um das weitere Vorgehen zu planen. Es ist bisher klar geworden, der Aufbau der Dendrimere ist durch die divergente Synthese möglich, wobei die konvergente Methode noch nicht ausgeschlossen ist. Das Crosslinking findet auch bei einem Dendrimer mit nur zwei Generationen in zufriedenstellendem Maße statt, so daß jetzt Lösungen für das Problem der Dimer-Bildung (Kapitel 1.3) mit in die Planung einbezogen werden konnten.

4.3 Aufbau kurzarmiger Dendrimere

Um die Dimer-Bildung bei der Metathese-Reaktion zu verhindern, ohne dabei in allzu verdünnter Lösung arbeiten zu müssen, sollte die oben vorgestellte Idee (Kapitel 3, Abb. 7) verwirklicht werden. Zu diesem Zweck mußte eine andere Synthesestrategie für die Darstellung des aromatischen Bausteins verfolgt werden als literaturbeschrieben.²⁵ Schema 11 zeigt die Darstellung der Alkohole **38** und **41**, bei denen die „Arme“ für das Crosslinking an die *ortho*-Positionen der Aromaten geknüpft wurden. Die Außenseite ist in einem Fall mit einer möglichst großen und im anderen Fall mit einer möglichst kleinen Gruppe blockiert ist, da zunächst ermittelt werden mußte, welche Größe für die Blockierung optimal ist.

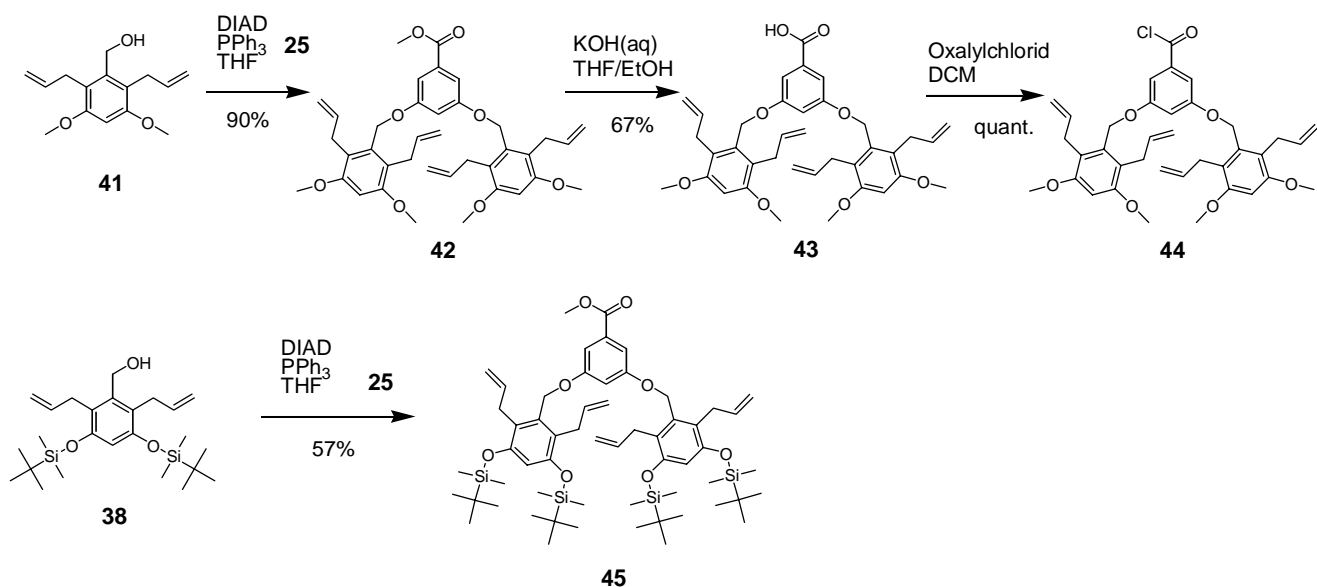
Der Ester **35** wird durch eine abgewandelte Ethersynthese erhalten,^{41,42} und anschließend in einer Claisen-Umlagerung unter modifizierten Bedingungen zu dem literaturbekannten C-verzweigten Aromaten **36** umgesetzt.⁴² Die Claisen-Umlagerung wird normalerweise bei sehr hohen Temperaturen (220 °C) durchgeführt. Auch für dieses Molekül sind von Bhide et al. 35% Ausbeute unter Anwendung dieser harschen Bedingungen beschrieben worden.⁴² Diese Ausbeute konnte aber in diesem Fall nicht erreicht werden (15%), weshalb die Methode modifiziert und Bortrichlorid als Lewis-Säure bei sehr niedrigen Temperaturen einsetzt



Schema 11: Darstellung der Aromaten mit kurzen Armen

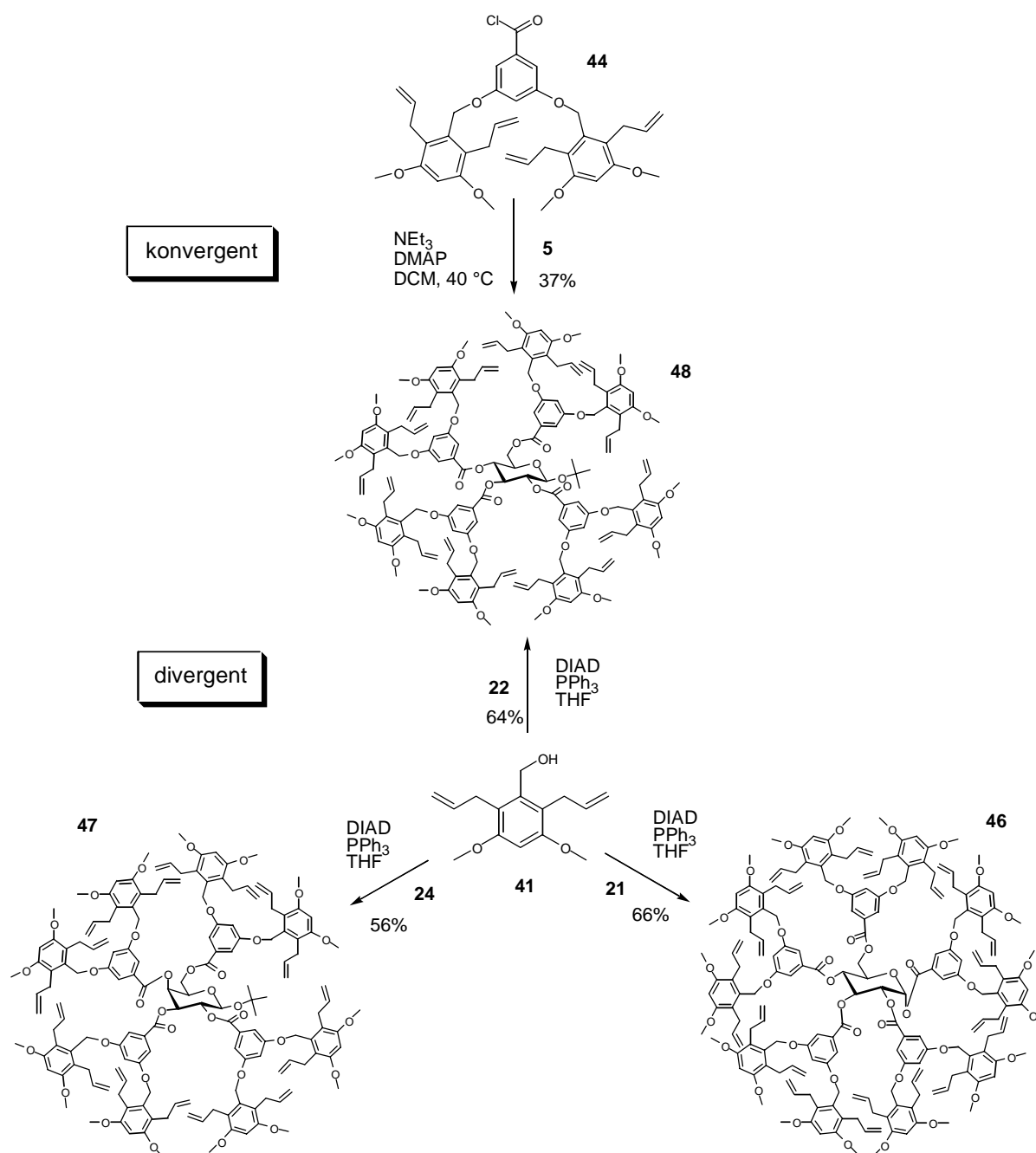
wurde.⁴³ So konnte dann auch hier **36** in 35proz. Ausbeute erhalten werden.⁴³ Die erschöpfende Silylierung bzw. Methylierung dieser Verbindung führte zu den entsprechenden Ethern **37** und **40** und die Reduktion dieser Moleküle in exzellenten Ausbeuten zu den erwünschten Alkoholen **38** und **41**.

Die Mitsunobu-Reaktion mit dem Alkohol **38** und den Glucosiden **21** und **22** gelang nicht; vermutlich sind die Silylschutzgruppen für die Darstellung eines strukturperfekten Dendrimers zu groß. Auch das Benzylbromid **39** ließ sich mit den Glucosiden nicht zu den gewünschten Dendrimern umsetzen.



Schema 12: Darstellung der kurzarmigen Dendrone

Um die Vermutung über den Einfluß sterischer Hinderung in diesem System zu bestätigen, wurden zunächst Dendrone mit den gleichen aromatischen Alkoholen aufgebaut (Schema 12). Während die Darstellung des Esters **42** in hervorragenden Ausbeuten verlief, lieferte die Mitsunobu-Reaktion mit **38** nur mittelmäßige Ausbeuten des silylgeschützten Esters **45**. Also erschien es sinnvoll die geplante Syntheschiene zunächst mit den *O*-methylgeschützten Dendronen ausgehend von **41** durchzuführen. Die Verseifung des Esters **42** führte zur Säure **43** und die Aktivierung mit Oxalylchlorid schließlich zum Säurechlorid **44**.



Schema 13: Darstellung von Kohlenhydrat-zentrierten Dendrimeren mit Allylarmen

Nun wurden sowohl die konvergente, als auch die divergente Synthesemethode zur Darstellung der „kurzarmigen“ Dendrimere angewandt (Schema 13). und die Reaktion auch mit dem Galactosid **24** probiert. Die konvergente Methode lieferte schlechte Ausbeuten, obwohl ein sehr hoher Überschuss des Säurechlorids **44** verwendet und die Reaktionszeit verlängert wurde. Wie im Fall der Umsetzung des Säurechlorids **13** mit den Sacchariden **5** bzw. **10** wurde ein Nebenprodukt in 37% Ausbeute isoliert, bei dem es sich um das dreifach veresterte Dendrimer handelte, dem ein Dendron an der C-2-Position des Zuckers fehlt (COSY, D₂O-Austausch). Diese Ergebnisse zeigten erneut den außergewöhnlich großen sterischen Anspruch der *t*-Butylgruppe am anomeren Zentrum und ließen erkennen, daß die Dendrone mit den *ortho*-positionierten Alkenylsubstituenten einen deutlich größeren Platzanspruch haben, als die einfacheren Analoga (Schema 5).

Die divergente Methode lieferte mit Hilfe der Mitsunobu-Reaktion strukturperfekte Dendrimere mit recht guten Ausbeuten bei geringem Überschuss des Alkohols **41** (1.1 eq. pro Phenolfunktion). Diese Ausbeuten waren nicht grundsätzlich reproduzierbar, denn in einigen Fällen konnten durch MALDI-ToF-Spektrometrie kleine Mengen neunfach (im Fall von **46**) bzw. siebenfach (im Fall von **47** und **48**) substituierter Dendrimere nachgewiesen werden. Da alle Reagenzien getrocknet wurden, konnte dieser Umstand nicht auf Feuchtigkeit zurückgeführt werden. Dennoch konnten so erstmals Dendrimere mit blockierter Peripherie dargestellt werden, die sich für die Ringschlußmetathese eignen.

Mit den drei dargestellten Molekülen **46**, **47** und **48** wurden Crosslinking-Experimente durchgeführt. Dabei wurden zunächst die Reaktionsbedingungen von Zimmerman et al. angewandt (Benzol, Zimmertemperatur, Grubbs 1 (Abb. 9), 4 mol% pro Doppelbindung),²⁶ die aber deutlich modifiziert werden mußten, um zu guten Ergebnissen zu kommen. Um die Dimer-Bildung zu verhindern, wurde in relativ konzentrierter Lösung ($c = 10^{-3}$ mol/L) gearbeitet. Alle der im folgenden diskutierten Ergebnisse beziehen sich zunächst auf das Dendrimer **48** und wurden durch MALDI-ToF-Spektrometrie erhalten.

Benzol als Lösungsmittel führte zu unvollständigem Crosslinking. Die Verwendung von Dichlormethan (DCM) brachte eine deutliche Verbesserung. Tatsächlich ist DCM neben Benzol und Toluol eines der am häufigsten verwendeten Lösungsmittel für die Metathese-Reaktion.⁴⁴ Weiterhin wurde die Vollständigkeit der Reaktion in der Siedehitze deutlich erhöht, da dadurch wohl die Beweglichkeit der Alkenyl-Äste gesteigert wurde. Die Verwendung von siedendem Chloroform brachte keine weitere Verbesserung.

Da die Reaktion trotz dieser Optimierung noch nicht vollständig verlief, wurde Kupfer(I)chlorid als Aktivierungsreagens für den Grubbs-Katalysator zugesetzt. Dadurch

sollte die für die erfolgreiche Metathese notwendige Dissoziation der Tricyclohexylphosphingruppe des Rutheniumkomplexes erhöht werden.⁴⁵ Hier war aber eine deutliche Verschlechterung der Umsetzung zu erkennen, vermutlich deshalb, weil durch die damit auch verbundene Verkürzung der Lebensdauer des Katalysators die Reaktionszeit zu kurz war. Deshalb wurde auf solche Zusätze verzichtet.

Sowohl eine Verdopplung der Katalysator-Beladung (8 mol% pro Doppelbindung), als auch die Erhöhung der Verdünnung (kein Effekt) oder der Konzentration (Verschlechterung), brachten keine Vervollständigung der Umsetzung. Dies deckt sich nicht ganz mit den Befunden der Dendrimere mit Zimmerman-Dendronen (Schema 8). In diesen Fällen führte größere Verdünnung zu besseren Ergebnissen bei der Metathese. Aus den genannten Gründen wurde die Reaktionszeit von 24 h auf 72 h erhöht, wobei alle 24 h Katalysator zugefügt werden mußte, weil dessen Lebensdauer in Lösung nicht länger als ein Tag ist. Dadurch wurde die Umsetzung zum Produkt zwar gesteigert, aber noch nicht vervollständigt. Es konnten fünf oder sechs der maximal möglichen Crosslinkings (sieben bzw. acht) gefunden werden.

Schließlich wurde der sehr teure, aber aktivere Grubbs-Katalysator der zweiten Generation (Abb. 9) eingesetzt,^{46,47,48} der dafür bekannt geworden ist, auch bei sterisch anspruchsvollen Molekülen eingesetzt werden zu können. Dadurch konnte das Produkt nach der optimierten Methodik innerhalb von 72 h massenspektrometrisch identifiziert werden (sieben Crosslinkings). Dabei ist anzumerken, daß auch die kleineren Peaks für sechs bzw. acht Crosslinkings zu erkennen waren. Eine Reinigung war jedoch aufgrund der vielen Neben- und Abbauprodukte des Katalysators sehr schwierig.

Aus den NMR-Spektren konnten keine weiteren Erkenntnisse gewonnen werden.

Für die Metathese-Reaktion mit dem Dendrimer **46** wurden die gleichen Bedingungen wie für **48** angewendet. Hier war auch nach drei Katalysator-Beladungen innerhalb von 72 h noch kein vollständig verlinktes Produkt zu erkennen (neun von zehn möglichen Crosslinkings).

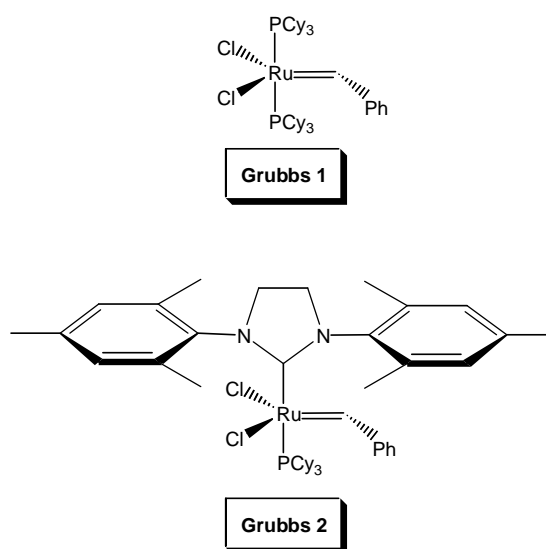


Abb. 9: Grubbskatalysatoren der ersten und zweiten Generation für die Olefin-Metathese.

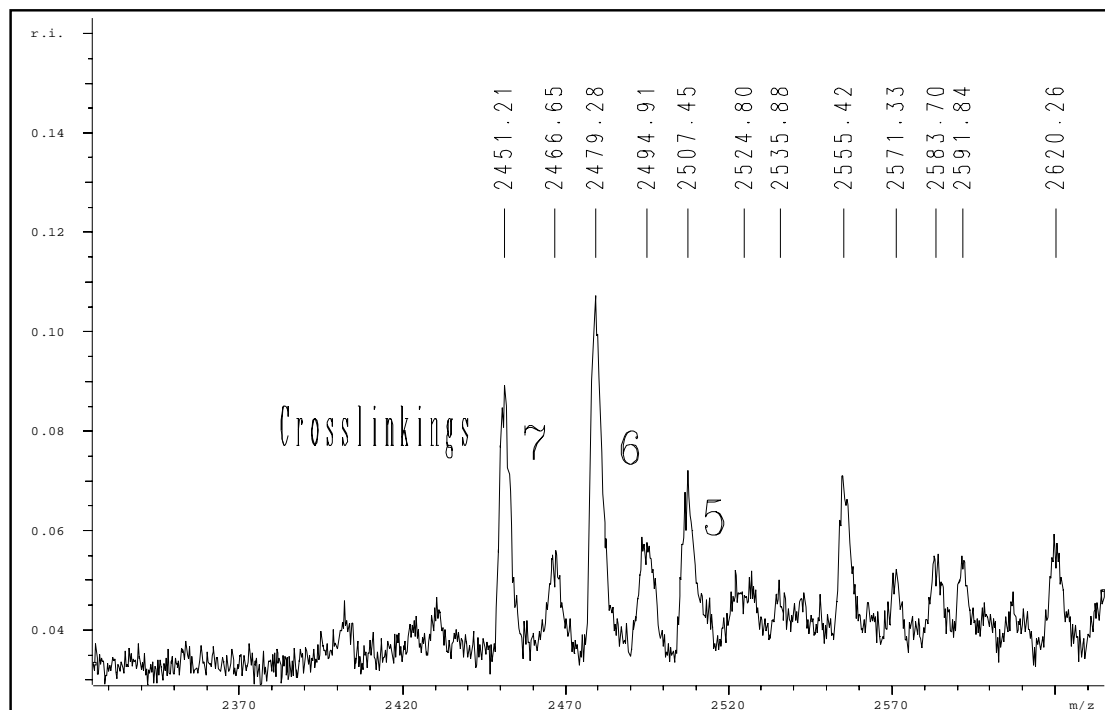


Abb. 10: MALDI-ToF-Spektrum des Produktes der Metathese-Reaktion mit **47**.

Die Umsetzung des Dendrimers **47** zeigte jedoch überraschend schon nach *einer* Katalysator-Zugabe und nach 24 h einen Hauptpeak im MALDI-ToF-Spektrum, das einem Metatheseprodukt mit sieben Crosslinkings entsprach (Abb. 10). Eine weitere Beladung zeigte dann auch nach weiteren 24 h einen mittelgroßen Peak, der einem Produkt mit acht C-C-Links entsprach.

Das Auftreten von Dendrimer-Dimeren konnte massenspektrometrisch in keinem der drei Fälle beobachtet werden!

Da das Crosslinking mit den Oligoalkenen **46-48** über eine Metathese-Reaktion so große Schwierigkeiten bereitete, ließ sich der Schluß ziehen, daß die Alkenyl-Arme zu kurz sein könnten. Das wurde dadurch bekräftigt, daß sich das Dendrimer **46** sich durch die Metathese nicht zu einem Kreis vernetzen ließ, obwohl keine störende anomere *t*-Butylgruppe vorliegt. Die bevorzugte Bildung von sieben anstatt von acht möglichen Crosslinkings im Falle der Dendrimere **47** und **48** bestätigte, daß die Vernetzung über die *t*-Butylgruppe hinweg erschwert ist. Die Tatsache, daß das Galactosezentrierte Dendrimer wesentlich bessere Ergebnisse lieferte, führte zu der Annahme, daß die Konfiguration der Dendrone am Galactose-Kern in diesem Fall besonders günstig ist. Anscheinend sind die Aryl-Methoxygruppen ausreichend groß, um die intermolekulare Reaktion der Dendrimere zu verhindern.

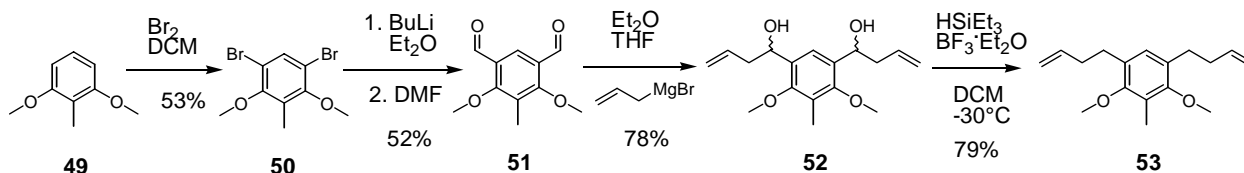
Optimale Bedingungen für die Metathese (RCM)	
Lösungsmittel	Dichlormethan
Konzentration	$c = 10^{-3}$ mol/L
Temperatur	40 °C
Katalysator	Grubbs 1 oder Grubbs 2
Katalysator-Menge	4 mol% pro Doppelbindung
Katalysator-Zusätze	keine
Reaktionszeit	24 h

Tabelle 1: Reaktionsbedingungen für die RCM.

Der nächste Schritt mußte die Verlängerung der Alkenyl-Arme für das Crosslinking sein, um eine vollständige Vernetzung bei der Metathese zu ermöglichen. Weiterhin sollte dadurch eventuell die Verwendung des aktiven, kostspieligen Grubbs-Katalysators der zweiten Generation zugunsten des einfachen Grubbs-1-Katalysators vermieden werden können. Außerdem wurden im folgenden aufgrund der gewonnenen Erkenntnisse nur Galactose-Dendrimere aufgebaut. Weitere Metathese-Versuche wurden dann unter den bereits optimierten Bedingungen durchgeführt (Tabelle 1).

4.4 Darstellung mittel- und langarmiger Dendrimere

Da durch Claisen-Umlagerungen nur Allylgruppen an den Aromaten geknüpft werden können, mußte für die Einführung längerer Butenyl-Arme ein ganz anderer Syntheseweg gefunden werden. Schema 14 zeigt die Darstellung eines Aromaten mit den verlängerten Armen (4 Kohlenstoffatome).

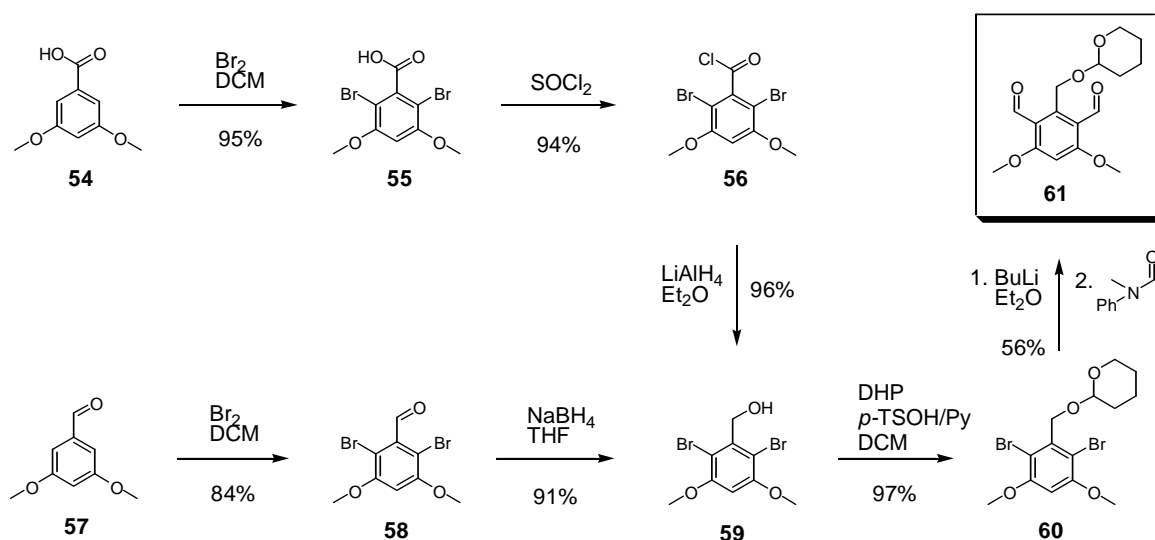


Schema 14: Darstellung eines Aromaten mit Butenylarmen

Die käufliche Dimethoxyverbindung **49** wurde bromiert und die gewonnene Verbindung **50** anschließend in den literaturbekannten Dialdehyd **51** überführt.⁴⁹ Die Reaktion mit dem leicht herstellbaren Allyl-Grignard-Reagens lieferte in guter Ausbeute den Dialkohol **52** als

Isomerengemisch, welcher mit Hilfe einer literaturbekannten Methode zur Dialkenylverbindung **53** reduziert wurde.⁵⁰ Die direkte Alkenylierung des Dibromids **50** in einer Grignard-Reaktion gelang auch mit Hilfe von Katalysatoren (Li_2CuCl_4 ,^{51,52} $\text{NiCl}_2(\text{dpe})$,⁵³ $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ⁵³) nicht, so daß der aufgezeigte Umweg gewählt werden mußte.

Jetzt sollte zwischen den beiden Alkylketten die funktionelle Gruppe für die Verknüpfung zum Dendrimer platziert werden, während die *para*-Position des Moleküls mit der Methylgruppe blockiert ist. Leider führte keiner dieser Versuche zum Erfolg. Die Einführung einer Aldehyd-Funktion ist mit sehr ähnlichen Molekülen literaturbekannt und wird normalerweise mit Titan-tetrachlorid und Dichlormethylmethylether durchgeführt.⁵⁴ In diesem Fall wurde das Molekül unter diesen Bedingungen auch bei Verwendung anderer Lewis-Säuren ($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, SnCl_4) während der Reaktion unter dem Einfluß der Doppelbindungen zerstört. Auch die Einführung des Aldehyds mit (*t*-)BuLi und DMF gelang nicht. Das Molekül reagierte entweder nicht oder wurde an der Methylgruppe angegriffen. Entsprechendes galt auch für die Versuche, eine Alkoholfunktion mit Formaldehyd einzuführen. Sowohl stark basische, als auch Lewis-saure Bedingungen führten nicht zum Alkohol. Schließlich konnten auch mit Brommethylmethylether und Lewis-säuren keine Benzylbromide erhalten werden.



Schema 15: Darstellung des Dialdehyds **61** als Ausgangsverbindung für Grignard-Reaktionen

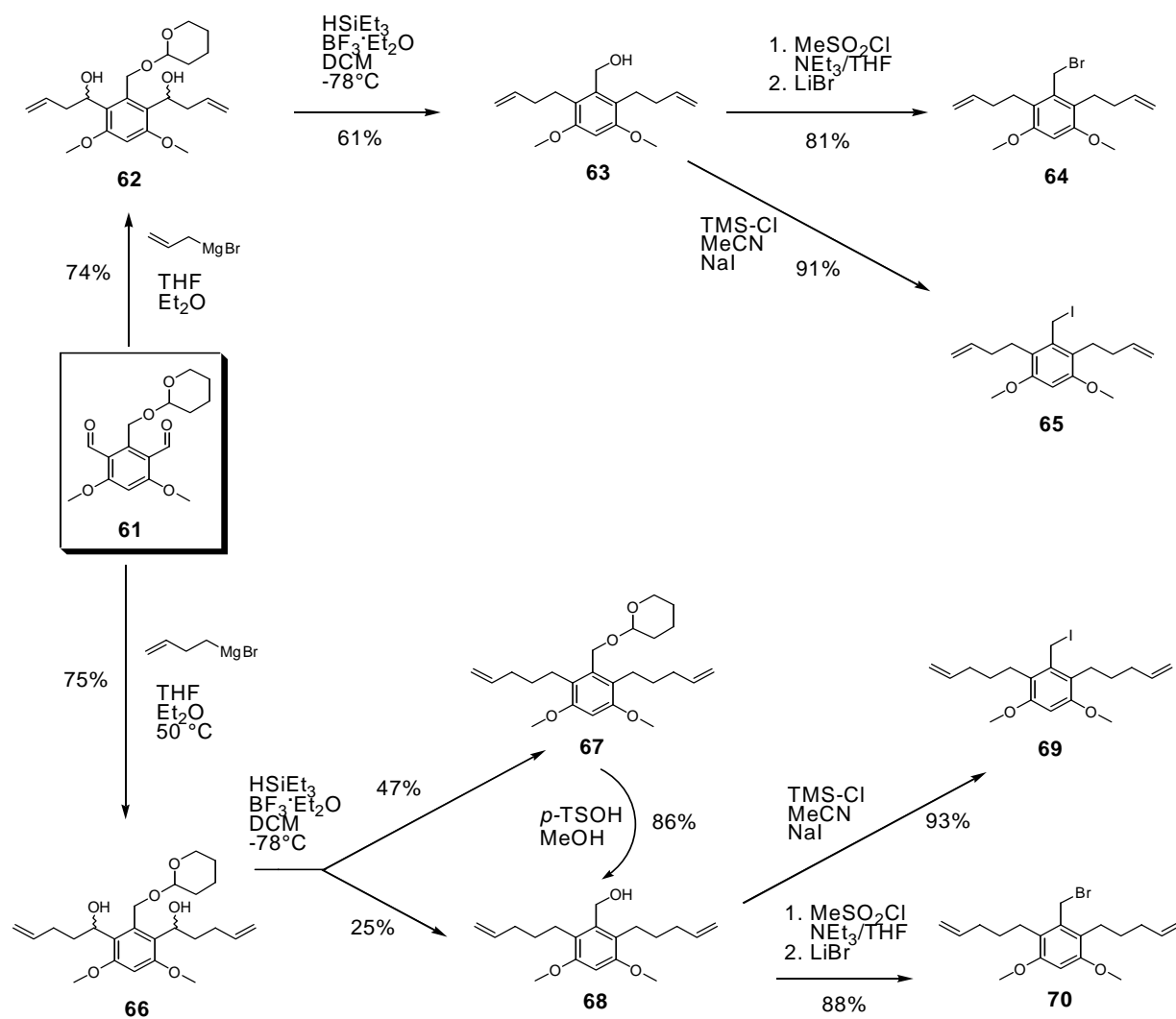
Aus diesem Grund mußte ein anderer Syntheseweg eingeschlagen werden, wobei die funktionelle Gruppe, die später zur Anbindung an den Dendrimer-Vorläufer dienen soll, an der 1-Position bereits im Ausgangsmolekül vorhanden sein mußte. Schema 15 zeigt den Aufbau des Dialdehyds **61** mit einer geschützten Alkoholfunktion in der 1-Position des

aromatischen Ringes, der so wieder für die Reaktion mit dem Allyl-Grignard-Reagens zur Verfügung stand. Als Ausgangsverbindungen kamen die sehr günstige Dimethoxybenzoesäure und der Aldehyd **57** in Frage. Beide Verbindungen konnten auf einfache Weise bromiert und anschließend zum Alkohol **59** reduziert werden. Im Fall der Säure **55** war zu diesem Zweck die Darstellung des Säurechlorids **56** notwendig, da die direkte Reduktion von **55** mit DIBAL-H, LiAlH_4 oder $\text{BH}_3\cdot\text{Me}_2\text{S}$ nicht gelang. Der entsprechende Methylester, der ebenfalls preiswert ist und sich leicht bromieren ließ, konnte weder mit DIBAL-H noch mit LiAlH_4 reduziert werden, weil die Reaktivität entweder nicht groß genug war oder die Bromsubstituenten teilweise durch Wasserstoff ausgetauscht wurden. Das Säurechlorid **56** ließ sich innerhalb von zehn Minuten mit LiAlH_4 reduzieren, und der Alkohol **59** konnte durch Quenschen mit Kieselgel und Ammoniumchlorid-Lösung und anschließender Filtration ohne weitere Aufarbeitung rein erhalten werden.

Die Alkoholfunktion mußte für die folgenden Reaktionen geschützt werden. Dafür kamen im wesentlichen nur zwei Schutzgruppen in Betracht, die sich leicht einführen und leicht spalten lassen. Eine TBDMS-Schutzgruppe wäre zwar unter den basischen Bedingungen der nachfolgenden Reaktionen stabil, das Schutzreagens ist aber deutlich teurer als Dihydropyran (DHP), weshalb das cyclische Acetal als Schutzgruppe gewählt wurde.

Die Darstellung des Dialdehyds **61** gelang unter ähnlichen Bedingungen, die schon für die Synthese der analogen Verbindung **51** angewandt wurden. Die mäßigen Ausbeuten ließen sich auch durch Variation der Reaktionsbedingungen (Temperatur, THF als Lösungsmittel) nicht verbessern. Der Dialdehyd **61** stand nun wieder für Grignard-Reaktionen zur Verfügung.

Da nicht beurteilt werden konnte, welche Armlänge für die Metathese ausreichend wäre, wurden ausgehend von **61** zwei Benzylalkohole, **63** und **68**, mit Butenyl- und Pentenylketten dargestellt (Schema 16). Pentenylreste haben eine ähnliche Länge wie die bereits erfolgreich eingesetzten Homoallylgruppen und sollten damit für die Metathese lang genug sein. Weil die mittelarmigen Vertreter aber sterisch weniger anspruchsvoll sind und mit Hilfe der preiswerteren Allyl-Grignard-Verbindung leichter herzustellen sind als die langarmigen Moleküle, sollten jene ebenfalls getestet werden. Die Synthesen (Schema 16) wurden analog zur Darstellung des Aromaten **53** durchgeführt. Zunächst erfolgte die Grignard-Reaktion mit dem Dialdehyd **61** zu den isomeren Dialkoholen **62** und **66**, die dann, unter den bereits bekannten Bedingungen, gleichzeitig reduziert und entschützt wurden. Im Falle des Moleküls **67** mußte die Entschützung auf klassische Weise mit *p*-TSOH vervollständigt werden, so daß die Alkohole **63** und **68** erhalten werden konnten.



Schema 16: Darstellung der mittelarmigen und langarmigen Aromaten

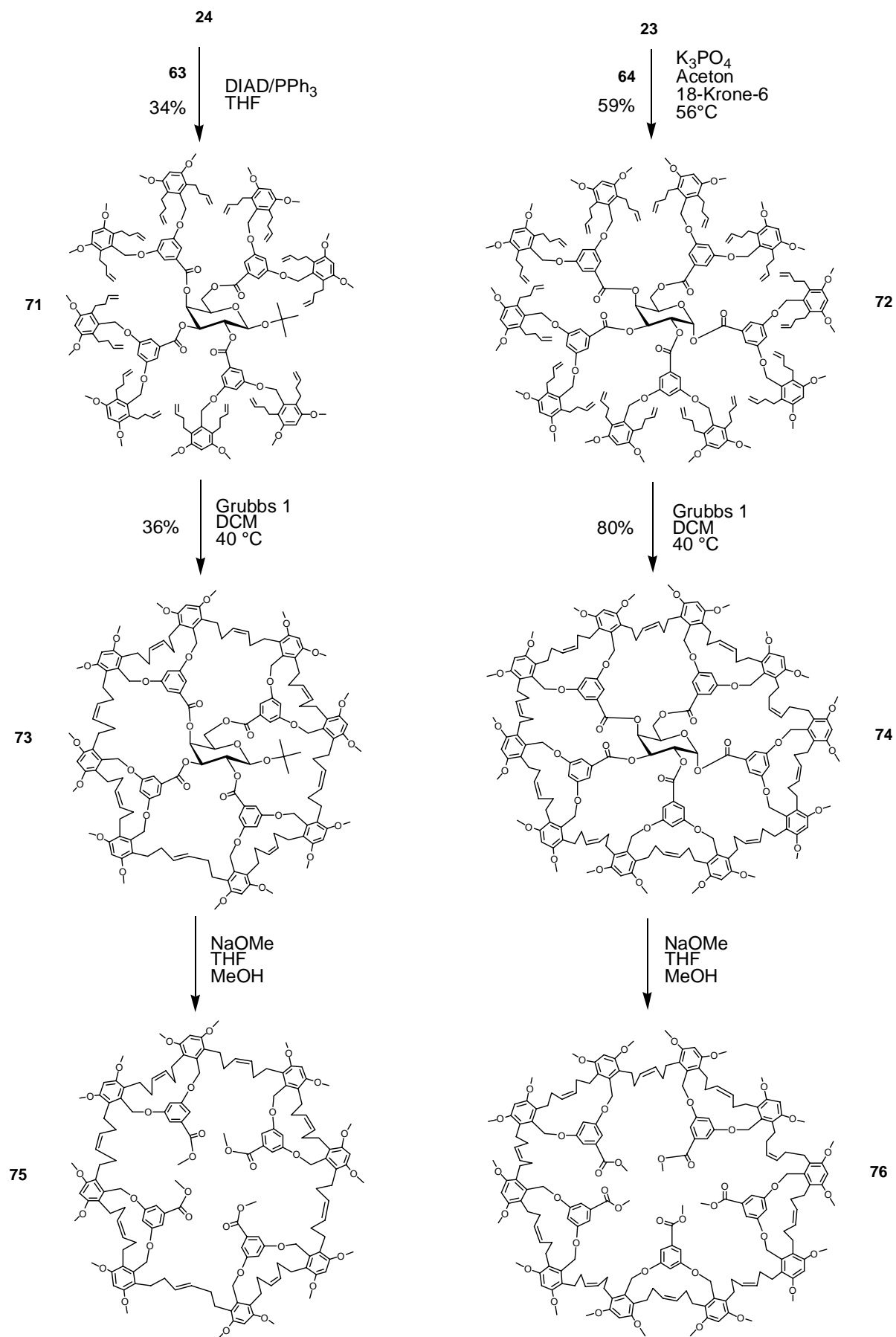
Da die Mitsunobu-Reaktion mit den kurzarmigen Benzylalkoholen **27** und **41** bereits Schwierigkeiten bereitete, wurden in aus **63** und **68** auch die Benzylbromide **64** und **70** sowie die Benzyljodide⁵⁵ **65** und **69** dargestellt, um sie mit Hilfe von Ethersynthesen an die Dendrimerkernmoleküle binden zu können. Für die Ethersynthese mußte eine geeignete Base gefunden werden, weil die Versuche mit Kaliumcarbonat zu Nebenprodukten führten (s. o.). Kaliumfluorid kam in Betracht, weil es sich, im Gegensatz zum Hydrogencarbonation, während der Reaktion nicht zersetzt. Versuche mit dieser Base, **23** und den Aromaten **64** und **65** zeigten jedoch einen sehr geringen Fortschritt der Reaktion. Die Verwendung des effektiveren Cäsiumfluorids brachte zwar eine deutliche Verbesserung, die Ausbeuten lagen aber immer noch um 20%, wobei ein großer Teil der eingesetzten Benzylhalogenide zurückgewonnen werden konnte. Eine Erklärung für die schlechten Ausbeuten könnte die zu geringe Basizität des Fluoridions und eine teilweise Zerstörung des Moleküls durch die bei der Reaktion entstandene Flußsäure sein. Deshalb wurde die stärkere Base Trikaliumphosphat

eingesetzt (Schema 17), dessen korrespondierende Säure, das Hydrogenphosphation immer noch einen pH-Wert von über 7 hat. So gelang die Darstellung des Dendrimers **72** in relativ guter Ausbeute, aber nur mäßiger Reinheit (s. u.).

Die dendritische Verbindung **71** wurde in einer Mitsunobu-Reaktion synthetisiert, wobei Ausbeute und Reinheit – wie erwartet – recht niedrig waren. Die Durchführung der Reaktion bei erhöhter Temperatur oder mit aktiveren Reagentien (TMAD, PMe_3)^{56,57,58} führte zu einer Verschlechterung des Ergebnisses. Dennoch war dieses Resultat für die nachfolgenden Metathese-Tests ausreichend.

Das Crosslinking wurde unter den optimierten Bedingungen (Tabelle 1) und mit dem einfachen Grubbs-Katalysator zunächst mit dem Dendrimer **71** durchgeführt. Dabei wurden massenspektrometrisch alle acht möglichen Crosslinkings festgestellt (MALDI-ToF), d. h. die Vernetzung war vollständig und fand auch über die *t*-Butylgruppe hinweg oder an ihr vorbei statt. Das Produkt **73** wurde zwar isoliert, weil die durch die Mitsunobu-Reaktion hergestellte Ausgangsverbindung jedoch nicht sauber war, konnte die Ausbeute nicht korrekt bestimmt werden. Ein NMR-Spektrum wurde deswegen nicht aufgenommen. Die Versuche mit der dendritischen Verbindung **72** ergaben ebenfalls zehn von zehn möglichen Crosslinkings nach MALDI-ToF-MS. Das Produkt konnte in recht guten Ausbeuten isoliert werden, wobei eine vollständige Abtrennung aller Nebenprodukte nicht gelang, so daß die Substanz **74** immer noch leicht verunreinigt war. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte durch die geringe Beweglichkeit der Moleküle extrem breite Signale und war somit nicht auswertbar. Durch das Verschwinden des Signals um 6.0 ppm konnte jedoch der vollständige Umsatz der endständigen Alkene bestätigt werden. Die Signale der Zuckermoleküle sind sowohl in den ^1H -NMR- als auch in den ^{13}C -NMR-Spektren der vernetzten Moleküle aufgrund der Signalbreite, bzw. der geringen Intensität, nicht mehr sichtbar.

Beide Versuche zeigten, daß die Länge der Butenylspacer jetzt ausreichend ist, um in der Metathese-Reaktion vollständig vernetzte Dendrimere zu erhalten.



Schema 17: Darstellung der mittelarmigen Dendrimere

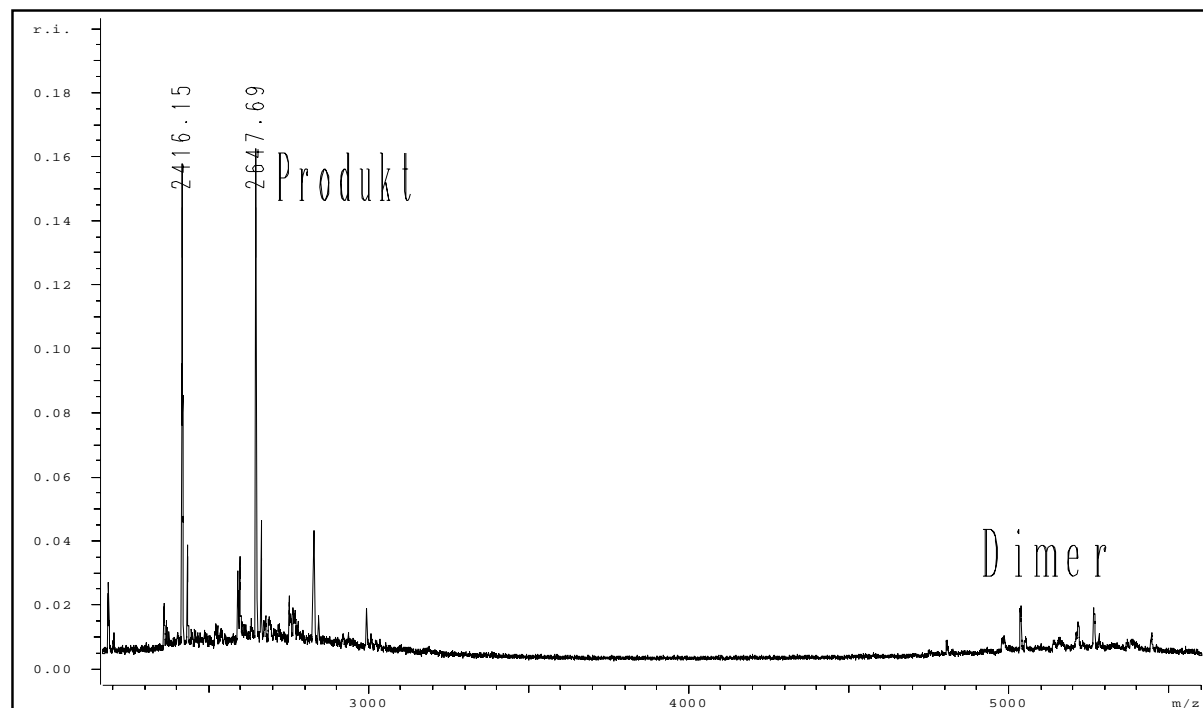


Abb. 11: MALDI-ToF-Spektrum der Verbindung **73** nach der Metathese-Reaktion mit **71**.

Bei diesen beiden Metathese-Versuchen konnte im MALDI-ToF-Spektrum jeweils die Bildung von etwas Dendrimer-Dimer nachgewiesen werden (Abb. 11). Es zeigte sich aber, daß durch die längeren Arme jetzt doch im Gegensatz zu **46-48** auch intermolekulares Crosslinking möglich ist. Der Anteil ist aber recht gering und damit noch akzeptabel. Diese Beobachtung ist eigentlich sehr überraschend. Die Ursachen hierfür ist wahrscheinlich, daß die Arme jetzt im Vergleich zu den Allyl-Armen bei **46-48** länger sind und somit an intermolekularen Reaktionen teilnehmen können.

Jetzt mußten die Kerne entfernt werden, um wie geplant molekulare Schablonen zu erhalten. Zu diesem Zweck standen verschiedene Reagentien zur Verfügung. Alkoholate wären geeignet, um durch eine Umesterung die entsprechenden Ester zu erhalten. Ammoniak oder substituierte Amine würden Amide liefern und Natrium- oder Kaliumhydroxid gäben Zugang zu den Carbonsäuren, welche für die Anwendung des Produktes sicherlich von größter Bedeutung wären. Die Wahl fiel auf Natriummethanolat, da es sehr reaktiv ist und das Dendrimer an den übrigen Stellen gegenüber diesem Reagens inert ist. Auch sollte das Produkt leichter zu analysieren sein, da im Gegensatz zu einer klassischen Verseifung keine störenden Wasserstoffbrückenbindungen die Analyse erschweren dürften.

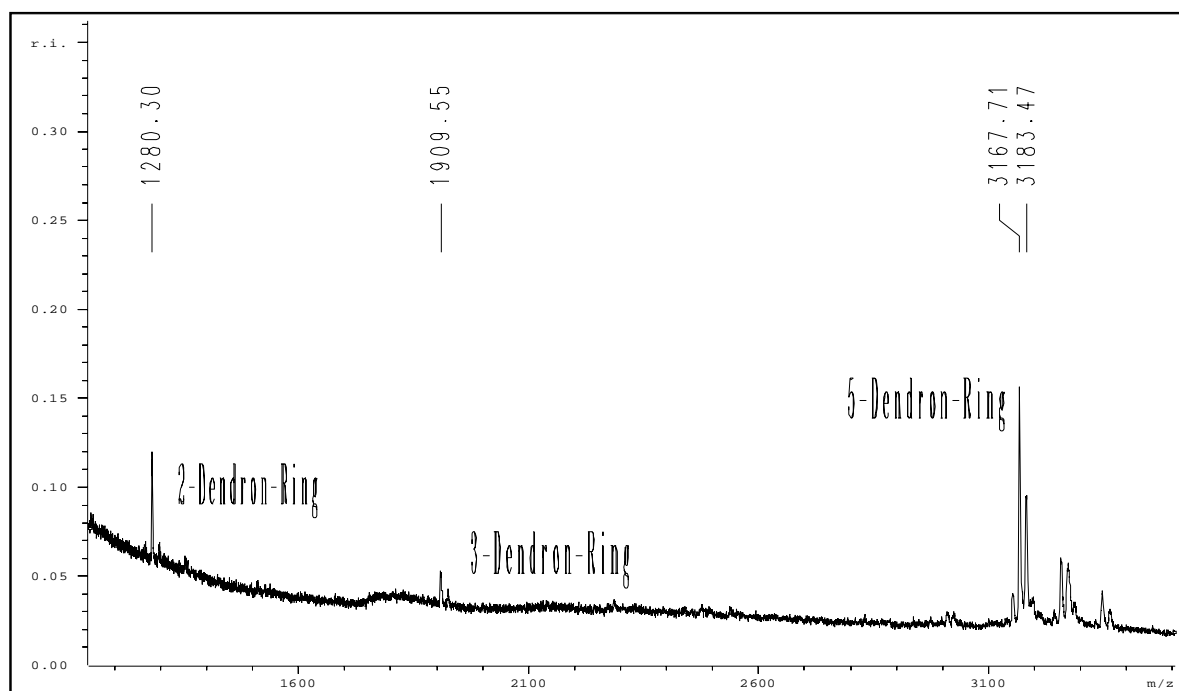


Abb. 12: MALDI-ToF-Spektrum der Verbindung **76** nach der Umesterung.

Die Dendrimere **73** und **74** wurden beide mit Natriummethanolat vollständig umgesetzt (Schema 17), so daß die Methylester-Schablonen **75** mit vier und **76** mit fünf verknüpften Dendronen erhalten wurden. Die Rohprodukte wurden zwar gereinigt, eine Auftrennung der unterschiedlich großen Produkte war aber nur im Falle des Moleküls **75** durch Chromatographie an Kieselgel möglich. Beide Reaktionsmischungen wurden nur massenspektroskopisch untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß die gewünschten Produkte zwar als Hauptprodukte vorhanden waren, aber auch Nebenprodukte entstanden waren (Abb. 12). Für die Schablone **75** wurde ein großer Anteil eines Ring aus zwei Dendronen im MALDI-ToF-Spektrum eindeutig identifiziert, für die Schablone **76** wurde ein Ring aus zwei (großer Anteil) und einer aus drei (wenig), aber keiner mit vier Dendronen gefunden (Abb. 12). Da die gefundenen Massen exakt mit den berechneten Werten übereinstimmten, war dies ein deutlicher Beweis für das Vorhandensein dieser Nebenprodukte. NMR-Spektren konnten nicht aufgenommen werden, würden aber auch keine neuen Erkenntnisse über die Zusammensetzung der Produktmischung liefern, da alle Ringe in den Spektren gleiche Signalgruppen ergeben würden (s. u.).

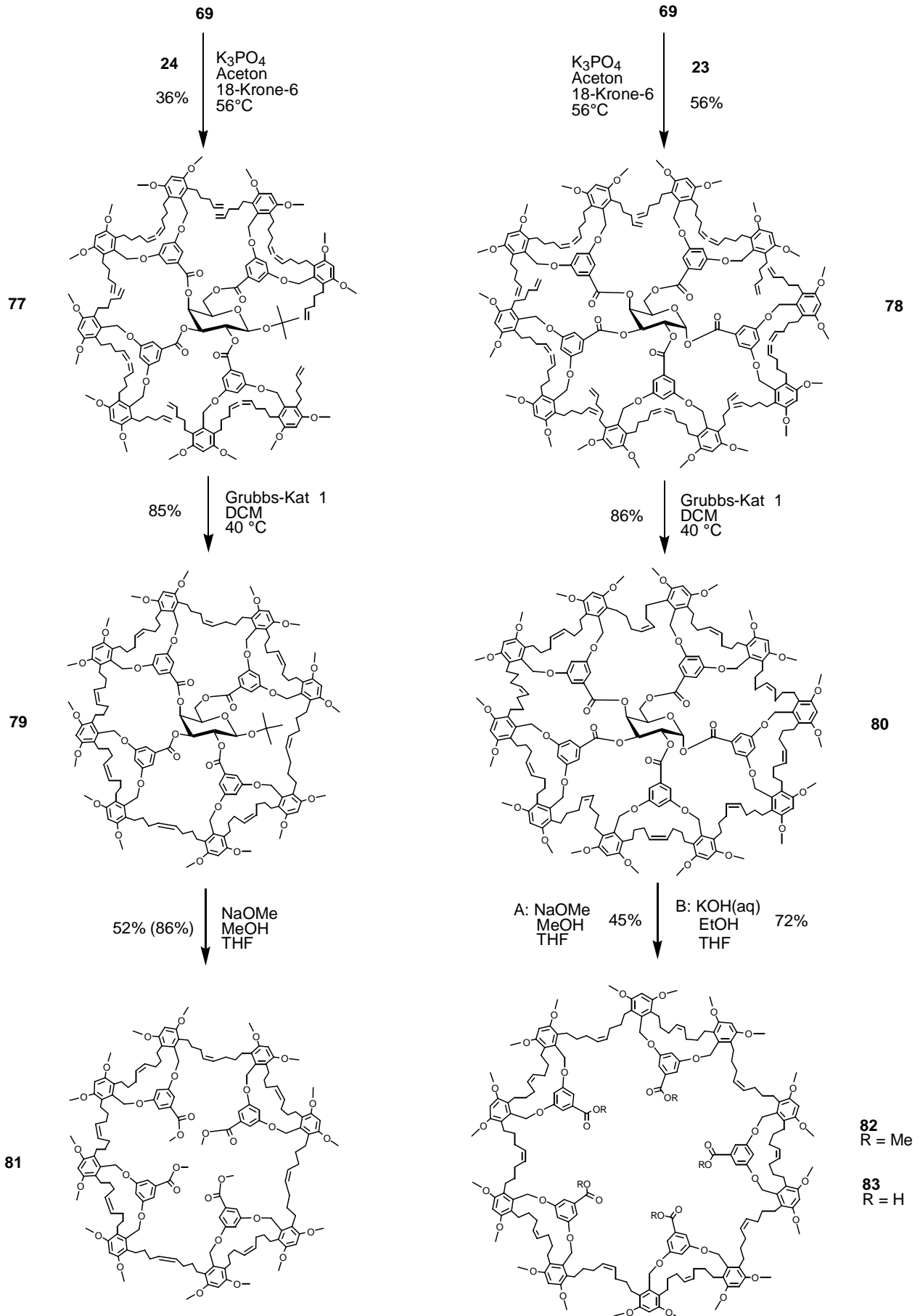
Diese Ergebnisse zeigten, daß eine vollständige Umesterung einfach durchzuführen war und ließen auch erkennen, daß die vermuteten Quervernetzungen tatsächlich in relativ großem Maße stattgefunden haben, so daß die beschriebenen Nebenprodukte entstanden waren. Wie die Arme der kleinen Ringe und die der Produkte miteinander verknüpft sind, ließ sich nicht feststellen. Es gibt sehr viele Vernetzungsmöglichkeiten. Da die erwünschten Produkte **75**

und **76** jedoch jeweils im Überschuß entstanden waren, war anzunehmen, daß die gleichmäßige Verknüpfung zu den entsprechenden Ringen die wahrscheinlichste ist, da dadurch auch die Ringspannung minimiert ist. Ein weiterer Hinweis war, daß für **75** keine Ringe aus drei Dendronen und für **76** keine aus vier Dendronen entstanden sind, denn dafür müßte das übrige Dendron wenigstens teilweise jeweils vom Crosslinking ausgeschlossen sein, was aber sehr unwahrscheinlich ist und nach der massenspektroskopischen Analyse ausgeschlossen werden konnte. Letztlich ist zu bedenken, daß nicht die Kernentfernung, sondern die Metathese-Reaktion für diese Ergebnisse verantwortlich ist. Dies bedeutet, daß die Vernetzung jeweils gegenüberliegender Dendrone im Kohlenhydrat-Dendrimer aufgrund der großen Entfernung unwahrscheinlich ist und wegen des hohen sterischen Anspruchs und der auftretenden großen Ringspannung sehr ungünstig ist.

Der Schritt von den Butenyl- zu den Pentenylspacern führte dann zur Darstellung der Dendrimere **77** und **78** (Schema 18), die wieder mit Trikaliumphosphat als Base und dem Benzylidid **69** gelang. Eine einleuchtende Begründung für die unterschiedlichen Ausbeuten konnte nicht gefunden werden. Weiterhin wurden massenspektroskopisch jeweils eine Verunreinigung entdeckt, die ähnliche Massen besaßen wie die Produkte und somit nicht abgetrennt werden konnten. Dennoch konnten gute NMR-Spektren erhalten werden.

Das Crosslinking zu den vernetzten Dendrimeren **79** und **80** gelang auch hier wieder in guten Ausbeuten (Schema 18), wobei die Reaktion bereits bei Zimmertemperatur weit fortgeschritten war. Dennoch war die Anwendung erhöhter Temperatur notwendig, um die vollständig vernetzten Produkte zu erhalten. Dies läßt den Schluß zu, daß eine Erhöhung der Molekül-Beweglichkeit während der Reaktion erforderlich ist, um die Dendrone richtig zueinander zu positionieren. Dabei kann eine unerwünschte Quervernetzung auch hier nicht ausgeschlossen werden.

Die ^1H -NMR-Spektren dieser Verbindungen waren nicht auswertbar, da die Signale sehr stark verbreitert sind. Lediglich Signalgruppen konnten ungefähr erkannt werden. Auch eine NMR-Messung bei erhöhter Temperatur brachte keine bessere Auflösung.



Schema 18: Darstellung der langarmigen Dendrimere

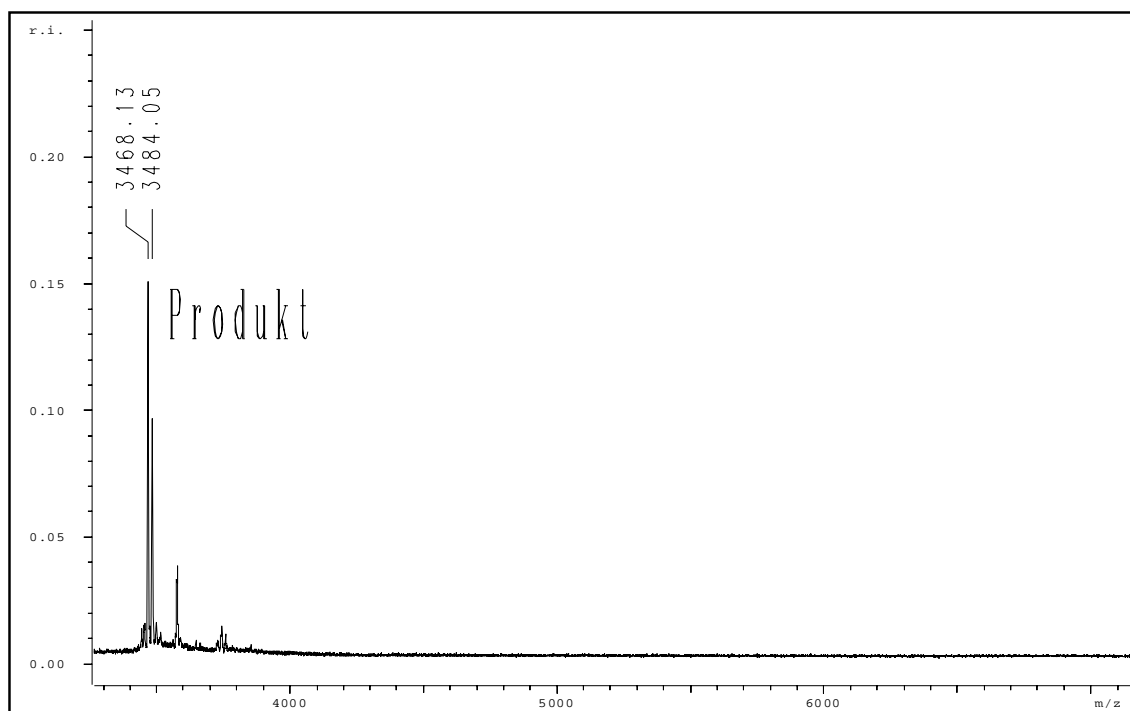


Abb. 13: MALDI-ToF-Spektrum der Verbindung **80** nach der Metathese-Reaktion.

Aus den ^{13}C -NMR-Spektren konnte aber durch das Verschwinden der Edukt-Signale und das Auftauchen der Signale für disubstituierte Alkene auf die Produkte geschlossen werden.

In diesen beiden Fällen wurde jedoch keine Dimer-Bildung beobachtet (Abb. 13). Eine mögliche Erklärung hierfür wäre, daß das intramolekulare Crosslinking hier durch die optimale Armlänge wesentlich schneller ist, als die Dimer-Bildung.

Die Schablonen **81** und **82** wurden wieder durch Umsetzung der Dendrimere **79** und **80** mit Natriummethanolat als Methylester-Schablonen mit vier bzw. fünf Esterfunktionen im Inneren der großen Ringe erhalten (Schema 18). Die Reaktionsmischungen wurden zunächst wieder massenspektrometrisch untersucht. Dabei wurden die gleichen Ergebnisse gefunden, wie für die Schablonen mit den Butenyl-Armen. Auch in diesem Fall wurde neben dem Produkt **81** wieder ein Ring aus zwei und für **82** je ein Ring aus zwei bzw. drei Dendronen identifiziert. Allerdings lagen die Produkte hier gegenüber den Nebenprodukten in beiden Fällen im deutlichen Unterschuß vor (Abb. 14). Für **78** war der Peak mit der eindeutig höchsten Intensität dem Produkt aus zwei Dendronen zuzuordnen. Die Rohprodukte wurden zwar gereinigt, eine Auftrennung der unterschiedlich großen Produkte war aber hier nicht möglich. Von den beiden erhaltenen Substanzen wurden ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren aufgenommen, die die Ergebnisse bestätigten.

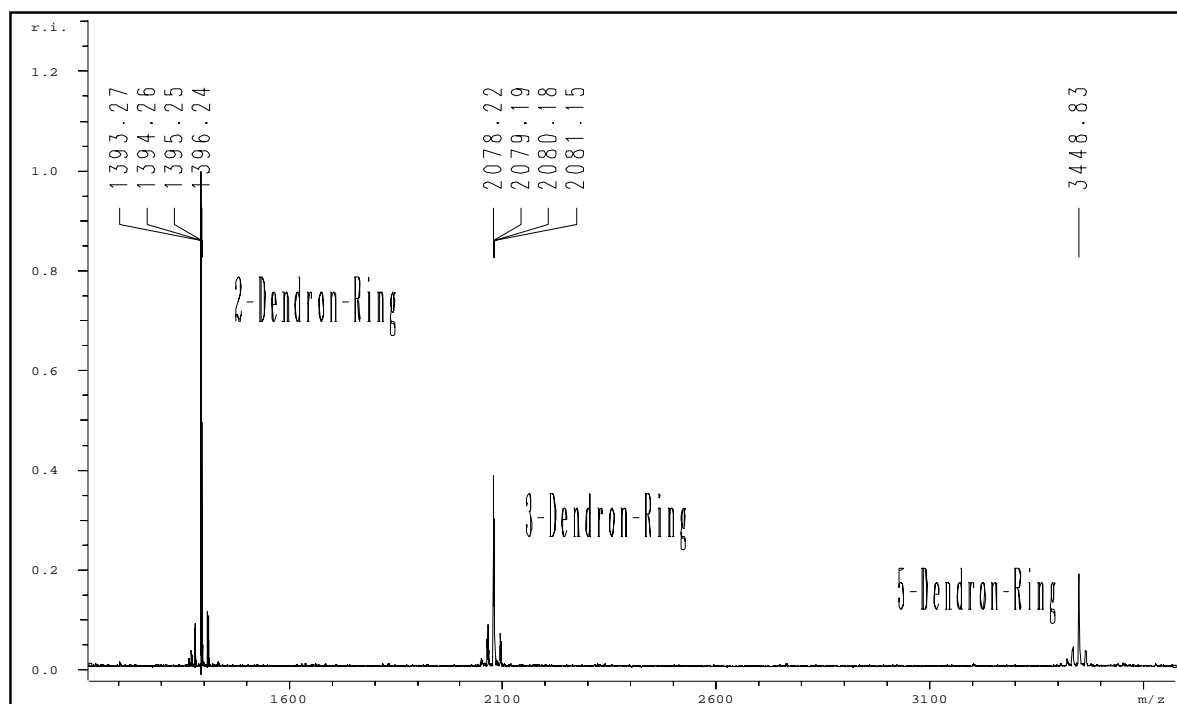


Abb. 14: MALDI-ToF-Spektrum der Verbindung **82** nach der Umesterung.

Die Signalgruppen waren längst nicht mehr so breit wie die der Ausgangssubstanzen und somit gut zuzuordnen. Die Spektren sahen allerdings für beide Substanzen nahezu gleich aus, so daß eine Unterscheidung nicht möglich war. In den MALDI-ToF-Spektren waren aber eindeutig die Peaks für die jeweiligen Produkte zu finden, so daß gezeigt werden konnte, daß diese wirklich sauber getrennt waren.

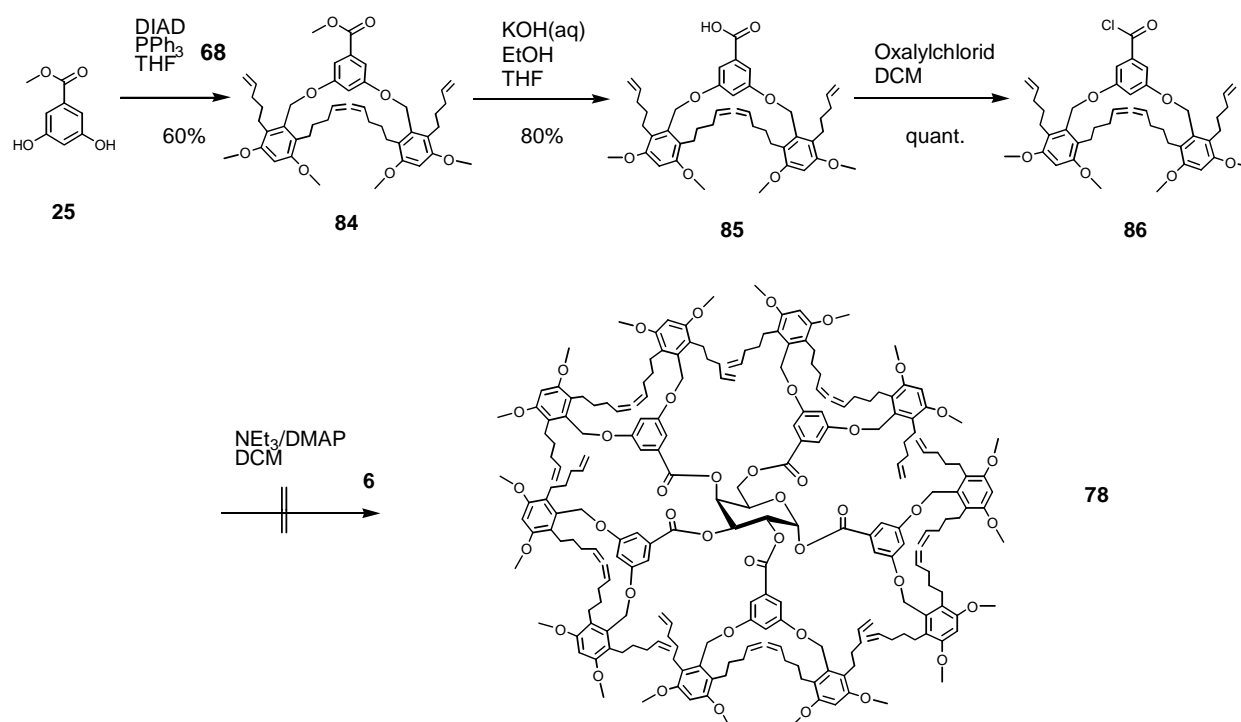
Die Ergebnisse ließen den Schluß zu, daß die Pentenyl-Arme die Metathese zwar noch mehr begünstigen, aber anscheinend zu lang sind, weil dadurch auch die Wahrscheinlichkeit für die Quervernetzungen größer ist, so daß die gewünschten Produkte nicht mehr in ausreichender Qualität erhalten werden können.

Die Verbindung **80** wurde auch mit Kaliumhydroxid verseift (Schema 18), um so die entkernte Schablone **83** mit fünf freien Säurefunktionen zu erhalten. Die Verhältnisse der Nebenprodukte sind die gleichen wie bei der Umesterung, weil der Anteil der Quervernetzungen ja durch die Metathese-Reaktion bedingt ist. Die Massenspektren waren für den Fall der Verwendung von DMSO als Lösungsmittel kaum auswertbar; es wurden „Signalhaufen“ erhalten. Erst die Verwendung von einem Gemisch aus THF und Ethanol lieferte im MALDI-ToF-Spektrum scharfe Peaks. Eine mögliche und auch sehr wahrscheinliche Erklärung ist, daß DMSO, welches für seine starken Wechselwirkungen mit Hydroxyfunktionen bekannt ist, auch hier sehr starke Bindungen mit den Säuregruppen

eingeht, die auch nach der Reinigung der Substanz erhalten bleiben. Die Protonen der Hydroxyfunktionen sind im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum leider nicht sichtbar.

Es hat sich gezeigt, daß eine Kernentfernung durch Verseifung ebenfalls leicht und in recht guten Ausbeuten gelingt, so daß es prinzipiell möglich ist, solche Schablonen mit freien Säurefunktionen darzustellen. Die Methoxygruppen an den Dendrimern sind also für die Blockierung der Peripherie geeignet.

Wegen der noch etwas unbefriedigenden Reinheit der Dendrimere **77** und **78** beim Aufbau durch die Williamson'sche Ethersynthese, wurde nun versucht, das Dendrimer **78** konvergent darzustellen (Schema 19). Für die Verbindung **77** kann hier wegen der *t*-Butylgruppe kein Erfolg erwartet werden, wie für die kurzarmigen Vertreter bereits gezeigt wurde.



Schema 19: Konvergente Synthese eines langarmigen Dendrimers

Die Synthese des Dendrons **86** wurde wieder auf die schon bekannte Weise durch eine Mitsunobu-Reaktion mit anschließender Verseifung der Estergruppe und Überführung der entstandenen Säurefunktion in das Säurechlorid in recht guten Ausbeuten durchgeführt. Die Reaktion zum Dendrimer **78** gelang jedoch nicht. Selbst nach sehr langer Reaktionszeit konnte massenspektroskopisch nur eine sehr geringe Menge des gewünschten Produktes in Gegenwart der unvollständig substituierten Nebenprodukte nachgewiesen werden. Eine Trennung des Substanzgemisches durch Chromatographie an Kieselgel gelang nicht, da die

Retentionszeiten der Moleküle sich sehr ähneln und die Trennung durch SEC ist für diese Verbindung mit derart vielen aromatischen Bausteinen nicht durchführbar. Es könnte möglich sein, durch eine deutliche Steigerung der Menge des zugefügten Säurechlorids, mehr Produkt zu erhalten. Das vorliegende Ergebnis zeigte aber schon, daß es wahrscheinlich nicht möglich sein würde, die Galactose vollständig zu substituieren. Dies war jedoch Voraussetzung für die Isolierung des reinen Produkts, da die komplette Abtrennung einer unvollständig substituierten Verbindung nicht möglich war. Somit stellte sich heraus, daß auch durch die konvergente Methode das Dendrimer **78** nicht sauber erhalten werden konnte.

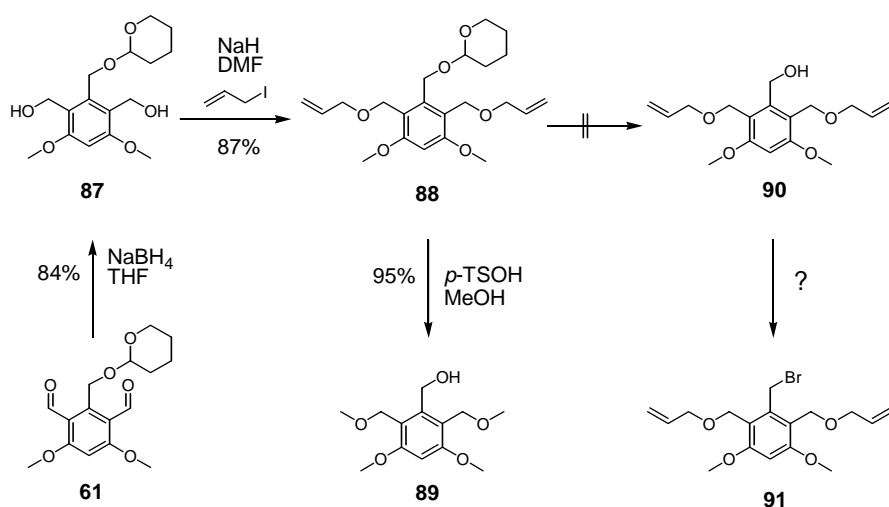
4.5 Alternative Aromaten

Im folgenden sollen nun drei weitere Aromaten vorgestellt werden, die, an ein Dendrimer geknüpft, ebenfalls für das Crosslinking geeignet sein sollten. Für diese wurde jeweils eine andere Gruppe zur Blockierung der Peripherie angebracht, so daß sich damit die Lösungseigenschaften der entsprechenden Dendrimere, und möglicherweise auch die Metathese-Bedingungen ändern könnten. Somit steht ein größeres Sortiment nutzbarer Verbindungen zur Verfügung.

Allylbenzylether-Aromat

Schema 20 zeigt die Darstellung des Alkohols **90**, der Alkenylether als „Arme“ für das Crosslinking besitzt. Die Entwicklung dieser Verbindung ist eine Variation der Synthese des

Alkohols **68** mit reinen C-verzweigten Alkenylketten. Die Ausgangsverbindung war wieder der Dialdehyd **61**, der zum Dialkohol **87** reduziert und anschließend mit Allyliodid in guter Gesamtausbeute zu dem Diether **88** umgesetzt werden konnte. Die



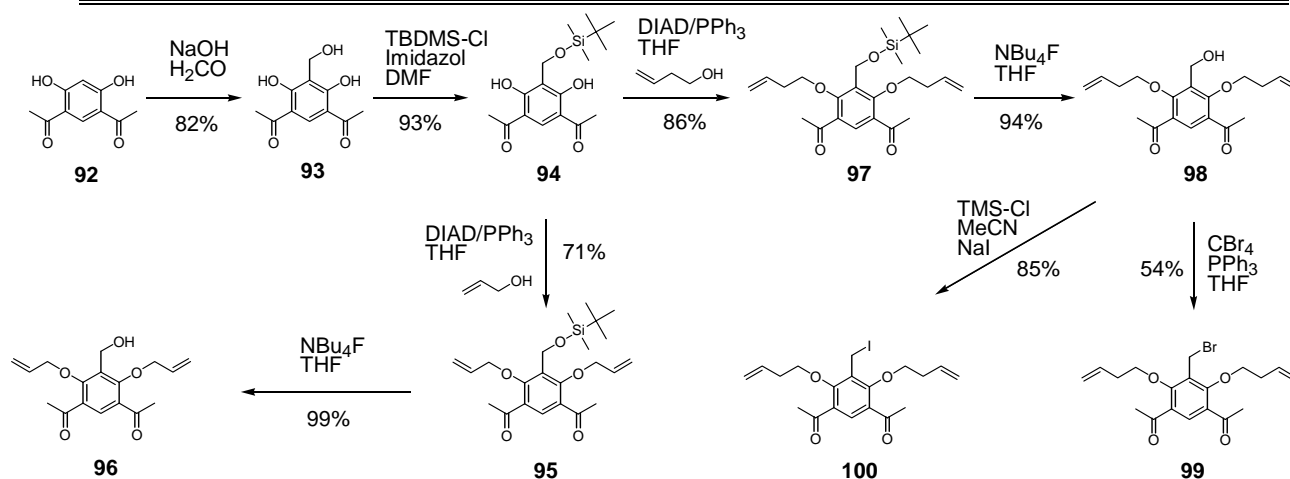
Schema 20: Darstellung eines Aromaten mit Alkenylethern als "Arme"

Verwendung des wesentlich preiswerteren Allylbromids führte auch nach längerer Reaktionszeit nicht zum Produkt. Die folgende Entschützung mit *p*-Toluolsulfonsäure in Methanol lieferte jedoch nicht das gewünschte Produkt, sondern überraschenderweise in guten Ausbeuten den Dimethylether **89**. Die deutliche Verringerung der Katalysatormenge verlangsamte die Reaktion zwar, führte jedoch auch ausschließlich zu dieser Verbindung. Es sind noch etliche Möglichkeiten für die Entschützung von THP-Gruppen bekannt, die in diesem Fall alle keinen Erfolg brachten oder wegen zu großen Aufwands nicht durchgeführt wurden.⁵⁹⁻⁶⁴ Auch die direkte Überführung der geschützten Verbindung in Benzylbromide^{65,67} oder -iodide^{66,67} war erfolglos. In fast allen Fällen wurden die Allylether ebenfalls gespalten. Die einzige Alternative wäre nun noch der Einsatz einer anderen Schutzgruppe, die nicht unter sauren bzw. Lewis-sauren Bedingungen gespalten werden muß. Hier kommen im wesentlichen die Silylschutzgruppen in Betracht, die mit Fluoriden entfernt werden können. Dies wurde aber wegen des damit verbundenen hohen Aufwands nicht ausprobiert.

Trotzdem wurde versucht, den Alkohol **89** in einer Mitsunobu-Reaktion an den Dendrimervorläufer **22** zu binden. Das MALDI-ToF-Spektrum zeigte nach langer Reaktionszeit zwar das vollständig umgesetzte Molekül als Hauptprodukt, aber es wurden auch unvollständig substituierte Nebenprodukte, mit jeweils einem bzw. zwei fehlenden Aromaten identifiziert. Eine Abtrennung des gewünschten Hauptproduktes war nicht möglich. Daraus läßt sich schließen, daß eine solche Konstellation mit den Ethern in der *ortho*-Position zum Benzylalkohol die Mitsunobu-Reaktion nicht begünstigt, wie von diesen elektronenziehenden Substituenten zunächst erwartet wurde. Für die noch größeren Allylether müßte für den Dendrimeraufbau somit in jedem Fall auf eine Williamson'sche Ethersynthese mit Benzylhalogeniden wie **91** zurückgegriffen werden.

Aromat mit Acetylgruppen an der Peripherie

Einen Zugang zu Aromaten mit Ketogruppen in den *meta*-Positionen zeigt Schema 21. Diese Funktionen lassen sich eventuell weiter umsetzen, so daß die Peripherie der Dendrimere nach Bedarf umgewandelt werden kann. Die käufliche, relativ teure, Ausgangsverbindung **92** wurde in den bekannten Benzylalkohol **93** überführt⁶⁸ und der primäre Alkohol selektiv mit einer TBDMS-Schutzgruppe geschützt. Wegen der negativen Erfahrungen mit der THP-Schutzgruppe, wurden diese hier nicht verwendet, denn sowohl die Ketogruppen, als auch die Etherfunktionen, würden bei der Entschützung unter (Lewis-)sauren Bedingungen angegriffen werden. Mitsunobu-Reaktionen mit den entsprechenden Alkoholen führten in guten

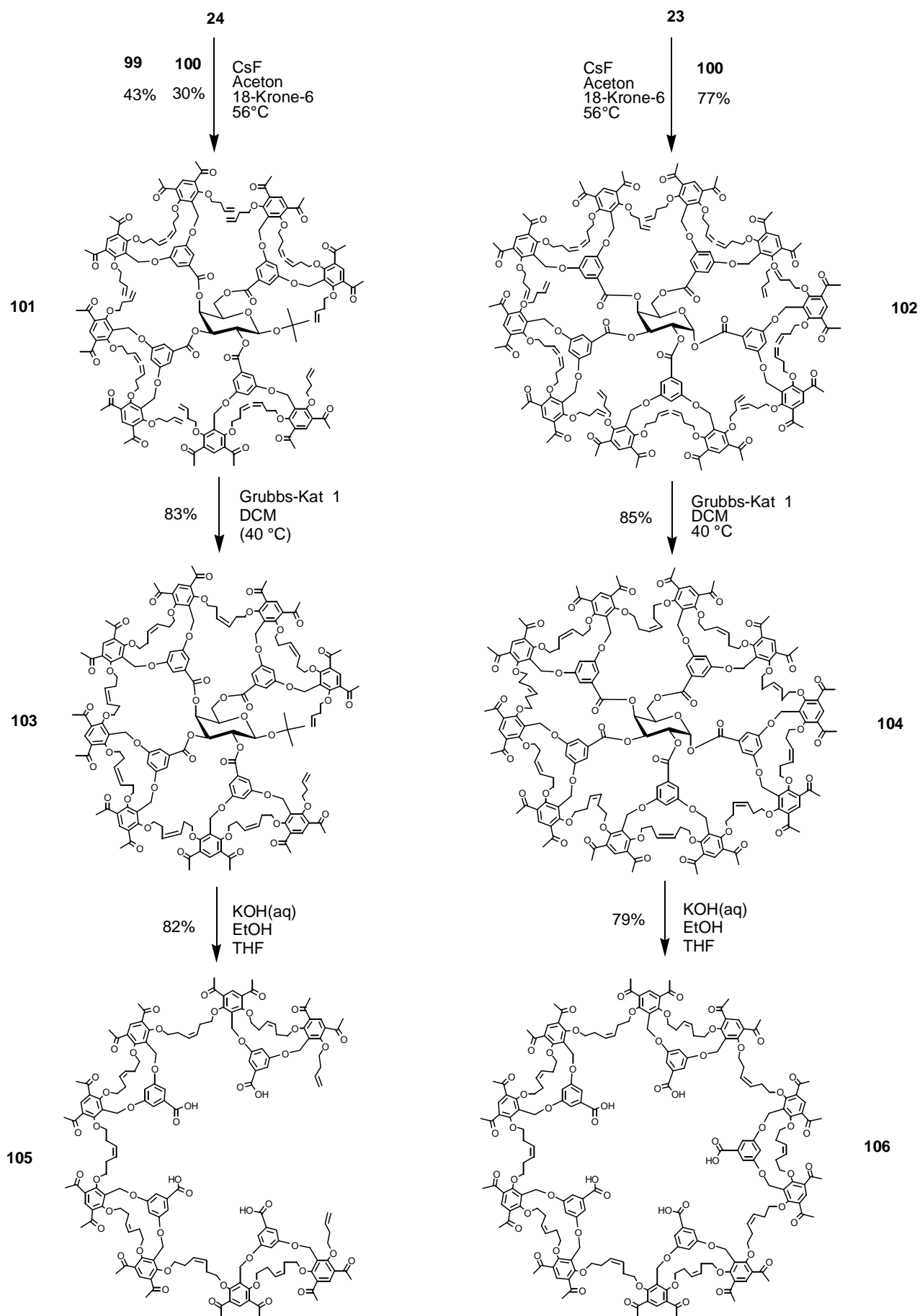


Schema 21: Darstellung der Aromaten mit Ketofunktionen zur späteren Blockierung und weiteren Modifikation

Ausbeuten zu den Phenolettern **95** und **97**, die sich leicht mit Tetrabutylammoniumfluorid zu den Benzylalkoholen **96** und **98** entschützen ließen. Die Verbindung **98** wurde anschließend noch in das Benzylbromid **99** und das Benzyljodid **100** überführt. Diese Verbindungen standen jetzt für die divergenten Dendrimeraufbau zur Verfügung.

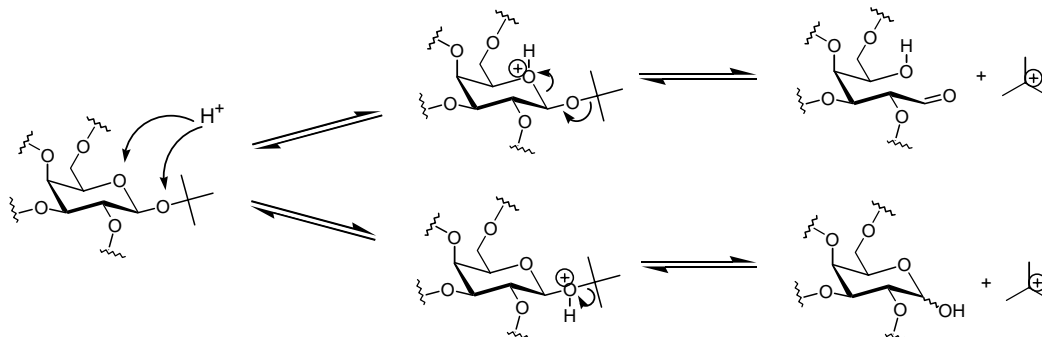
Der Versuch ein Dendrimer aus **24** und dem mittelarmigen Alkohol **96** durch eine Mitsunobu-Reaktion herzustellen, war nur mäßig erfolgreich. Die Umsetzung war unvollständig. Mit dem strukturdefekten Produkt dieser Reaktion wurde die Metathese getestet. Dabei zeigte sich, daß die Allyloxy-Arme für eine erfolgreiche RCM-Reaktion entweder noch zu kurz sind oder Allylphenylether aufgrund ihrer elektronischen Eigenschaften für die RCM hier nicht geeignet sind. Letzteres ist wahrscheinlich, da Butenylarme bereits früher bei der Metathese mit **71** und **72** erfolgreich waren. Möglicherweise wechselwirken die freien Elektronenpaare der Sauerstoffatome mit dem Grubbs-Katalysator und setzen so die Reaktivität herab.

Für die folgenden Versuche wurden daher zwar die längerarmigen Aromaten **99** und **100** und eine Williamson'sche Ethersynthese verwendet. Diese wurden nun mit den Galactosederivaten **23** und **24** zu den Dendrimeren **101** und **102** umgesetzt (Schema 22). Die Synthese der Verbindung **102** gelang in sehr hohen Ausbeuten mit der schwachen Base Cäsiumfluorid, während das Molekül **101** nur mit mäßigen Ausbeuten dargestellt werden konnte. Eine Begründung für den erfolgreichen Einsatz dieser Base in diesem Fall ist wahrscheinlich die Möglichkeit des Dendrimers, die entstehende Flußsäure zwischen den Ketofunktionen zu komplexieren, so daß die Hydrolyse der Esterfunktionen und besonders des Acetals vermieden wurde. Im Falle des *t*-Butylgalactosids war dieser Vorteil unerheblich,



Schema 22: Darstellung langarmiger Dendrimere mit Keto-Peripherie

weil die *t*-Butylgruppe anscheinend sehr säurelabil ist und somit trotzdem teilweise umgesetzt wird. Triebkraft für diese Nebenreaktion ist sicherlich die Bildung eines relativ stabilen tertiären Carbokations (Schema 23).



Schema 23: Möglicher Mechanismus für die Bildung eines tertiären Carbokations

Das Crosslinking zu den beiden vernetzten Dendrimern **103** und **104** gelang im ersten Fall bereits bei Zimmertemperatur in guten Ausbeuten mit nur sieben von acht möglichen Crosslinkings, so daß eine Tasche erhalten wurde, wie es für dieses Dendrimer eigentlich auch erwünscht war (Abb. 15). Die Synthese in siedendem DCM führte aber wieder zum voll-

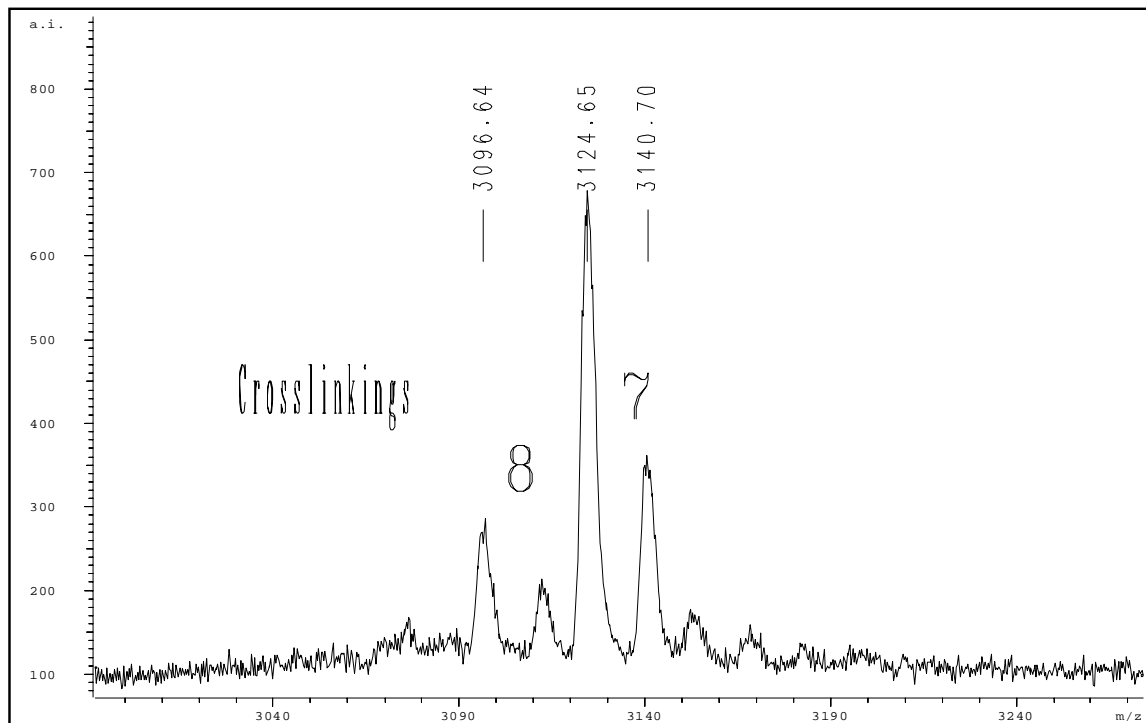


Abb. 15: MALDI-ToF-Spektrum der Verbindung **103** nach der Metathese-Reaktion bei Zimmertemperatur.

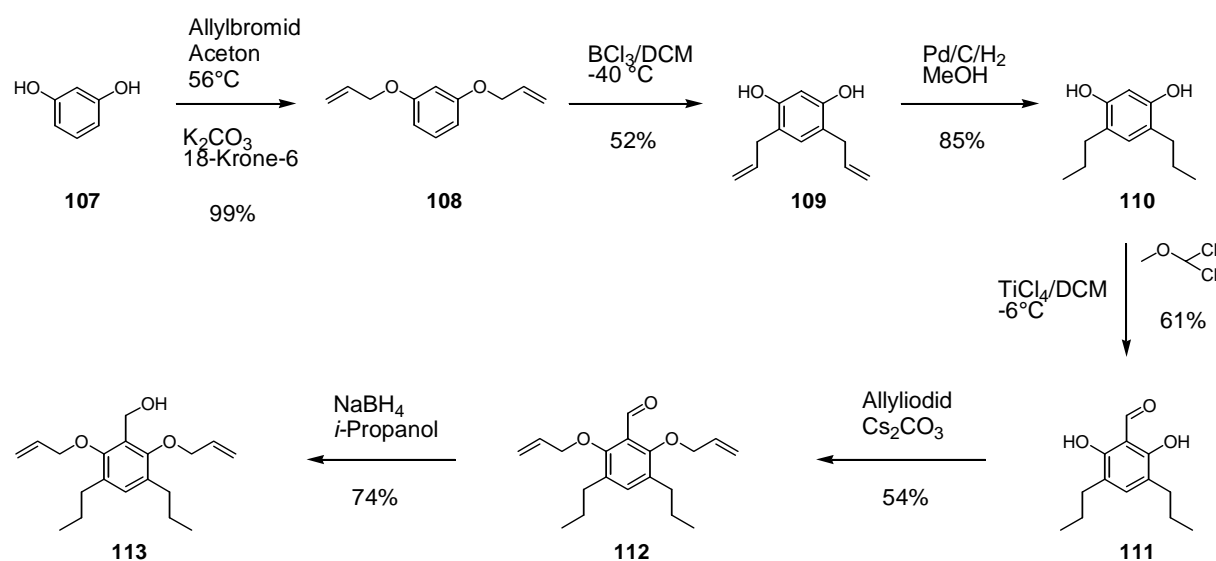
ständig vernetzten Produkt mit acht Crosslinkings. Somit läßt sich steuern, ob eine Schablone oder eine Tasche erhalten wird. Es liegt nahe, daß die sperrige *t*-Butylgruppe für diese

Beobachtung verantwortlich ist; beweisen läßt sich dies aber nicht. Unter diesen Bedingungen wurde dann auch die andere Verbindung **104** mit zehn von zehn möglichen Vernetzungen erhalten. Die Dimer-Bildung wurde auch in diesen Fällen nicht beobachtet, so daß auch die Acetylgruppen – wie erwartet – groß genug zu sein scheinen. Durch Verseifung dieser Dendrimere mit Kaliumhydroxid bei Zimmertemperatur konnten die Schablonen **105** und **106** erhalten werden (Schema 22). Von diesen Verbindungen wurden Massen- und NMR-Spektren aufgenommen. Das MALDI-ToF-Spektrum von **105** zeigte das Produkt im Unterschuß und den Ring mit zwei Dendronen als Hauptprodukt und sogar noch einen Ring aus drei Dendronen. Das Spektrum von **106** zeigt wieder Signalhaufen für die Bereiche Produkte und Nebenprodukte. Auch hier konnte das gewünschte Produkt nur in geringer Menge gefunden werden. Die Ringe aus zwei bzw. drei Dendronen waren die Hauptprodukte. Dabei ist zu erwähnen, daß eine eindeutige Identifizierung der Verbindungen aufgrund der Signalkumulierung nicht möglich war. Dies kann wieder auf die Anlagerung kleiner Moleküle (Wasser, THF, Ethanol, Essigsäure) zurückzuführen sein, mit denen die Mischung in Berührung gekommen ist. Die Protonen der Säurefunktionen sind im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum leider nicht sichtbar. Die Umesterung mit Natriummethanolat wurde nicht versucht, denn es war zu erwarten, daß die Acetylgruppen gegenüber diesem Reagens nicht inert sind.

Diese Ergebnisse stimmen relativ gut mit denen der Methoxy-blockierten Dendrimere überein. Auch hier sind die Arme für eine erfolgreiche Metathese-Reaktion anscheinend schon zu lang, so daß das Ausmaß unerwünschter Crosslinks zu groß wird. Obwohl die Metathese mit den kürzeren Armen nicht so erfolgreich war, haben sie wohl doch die optimale Länge. Möglicherweise ließen sich die Ergebnisse durch Optimierung der Metathese-Bedingungen (Katalysator, Lösungsmittel, Temperatur usw.) verbessern. Die Acetylgruppen am Aromaten sind also trotz mancher Schwierigkeiten für die Blockierung der Peripherie geeignet.

Aromaten mit *n*-Propylgruppen an der Peripherie

Die Darstellung eines Aromaten mit *n*-Propylgruppen an der Peripherie zeigen Schema 24 und Schema 25. Die Synthese des mittelarmigen Aromaten **113** wurde noch ohne die gerade beschriebenen Erkenntnisse über das Crosslinking von Allylphenylverbindungen durchgeführt. Die Darstellung beinhaltet jedoch interessante Syntheseschritte, die hier in jedem Fall dokumentiert werden sollten. Resorcin ist die sehr preiswerte Ausgangssubstanz, welche sehr leicht zum Diether **108** allyliert werden konnte. Eine Claisen-Umlagerung unter den schon



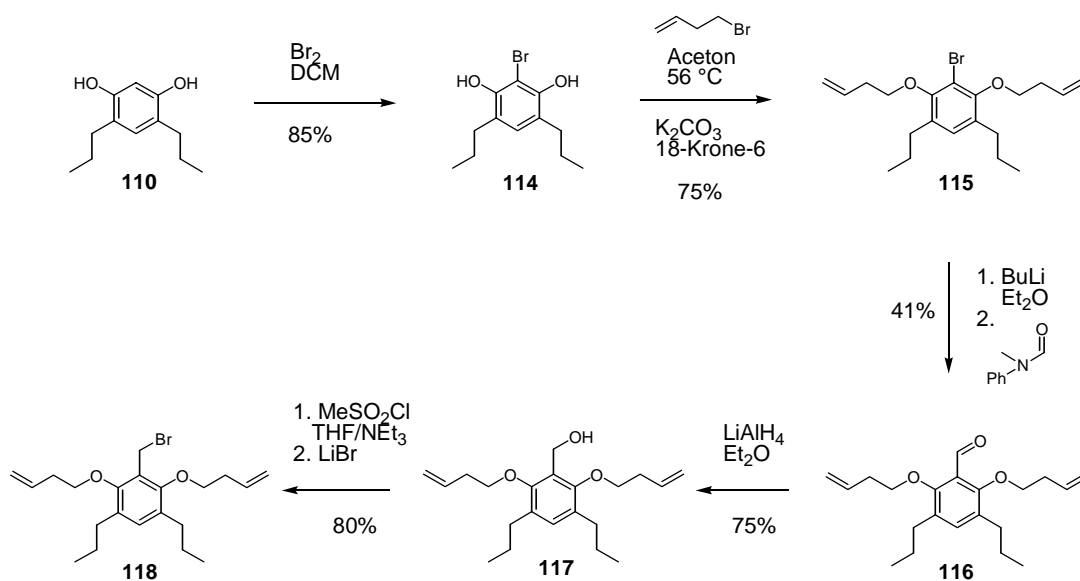
Schema 24: Darstellung des mittelarmigen Aromaten mit *n*-Propylgruppen zur Blockierung

beschriebenen Bedingungen ergab Verbindung **109**, die natürlich zur Dialkylverbindung **110** reduziert werden mußte, da die Peripherie sonst ebenfalls Metathese-Reaktionen eingehen würde. Die Darstellung des Aldehyds **111** gelang mit Titan-tetrachlorid und Dichlormethylmethylether^{69,70} in mittleren Ausbeuten, die sich jedoch für einen großen Ansatz nicht reproduzieren ließen. Auch der Einsatz einer Vilsmeier-Formylierung,^{71,72} sowie die Durchführung der Reaktion mit Bortrifluorid-Etherat und ortho-Ameisensäureethylester⁷⁰ führten nicht zum Erfolg. Die direkte Einführung einer Alkoholfunktion mit Formaldehyd und Natronlauge bzw. Zinntetrachlorid waren ebenfalls erfolglos. Eine Alternative wäre der Einsatz von Zinkcyanid und gasförmigem Chlorwasserstoff, um so *in situ* Blausäure zu erzeugen, die den Aromaten in einer Gattermann-Reaktion⁷³ angreift. Diese Reaktion ist für das sehr ähnliche Diethylresorcin mit 85% Ausbeute bekannt^{74,75} und sollte hier auch gelingen. Auf diese Durchführung wurde aber aufgrund der extremen Giftigkeit der Reaktanden verzichtet. Die nachfolgende Ethersynthese zur Verbindung **112** gelang nur mit der Kombination Allyliodid und Cäsiumcarbonat in mittelmäßiger Ausbeute; die wesentlich preiswerteren Reagentien Kaliumcarbonat und Allylbromid führten nicht zum Erfolg. Auch die Mitsunobu-Reaktion mit dem entsprechenden Allylalkohol führte nur zu Nebenprodukten. Die Reduktion der Carbonylfunktion führte schließlich zum Benzylalkohol **113**.

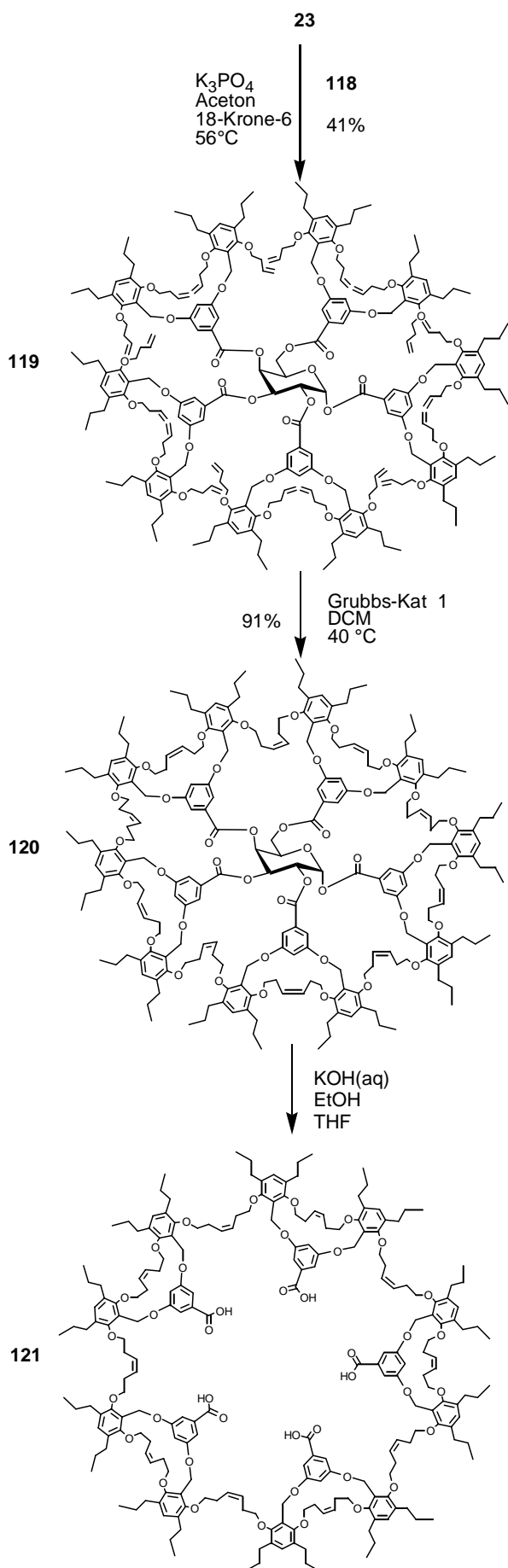
Diese Verbindung ließ sich in einer Mitsunobu-Reaktion mit dem Glucosid **22** nicht zu einem Dendrimer verknüpfen. Das MALDI-ToF-Spektrum zeigte lediglich die Substitution von einem bis vier von acht möglichen Einheiten. Da sterische Effekte dafür nicht

verantwortlich sein können, muß es sich um elektronische Effekte und andere kinetische Ursachen handeln. Da die Mitsunobu-Reaktion bereits mehrfach Probleme aufwarf, werden die Details dieser Reaktion weiter unten noch einmal explizit untersucht (Kapitel 4.7).

Schema 25 zeigt die Darstellung des langarmigen Aromaten **118**, wobei hier aus den bereits genannten Gründen ein etwas anderes Vorgehen gewählt wurde. Der schon bekannte dialkylierte Aromat **110** wurde in guten Ausbeuten bromiert und das erhaltene Molekül **114** mit 4-Brom-1-buten in den Diether **115** überführt. Die Einführung der Aldehydfunktion gelang nun mit *n*-BuLi und *N*-Methyl-*N*-phenylformamid. Die schlechte Ausbeute an Produkt **116** ließ sich auch durch Variation der Reaktionsbedingungen, wie niedrigere Temperaturen, THF als Lösungsmittel oder DMF als Reaktand, nicht verbessern. Die Reduktion der Carbonylgruppe führte zum Alkohol **117** und die Substitution mit Methylsulfonylchlorid und Lithiumbromid zum Benzylbromid **118**. Somit stand ein weiterer sehr interessanter Aromat für die Dendrimer-Synthese zur Verfügung, der nun sehr unpolare Gruppen für die Blockierung der Peripherie besitzt.



Schema 25: Darstellung der langarmigen Aromaten mit *n*-Propylgruppen



Schema 26: Darstellung langarmiger Dendrimere mit unpolarer Peripherie

Schema 26 zeigt die Verknüpfung von **23** und **118** zum Dendrimer **119** mit der reaktiven Base Trikaliumphosphat. Die Ausbeute ist zwar mäßig, aber es konnte auch mit diesem Aromaten-Typ ein dendritisches Molekül erfolgreich aufgebaut werden. Das Crosslinking durch die Metathese-Reaktion zur vernetzten Verbindung **120** gelang auch hier mit neun (wenig) bis zehn von zehn möglichen Verknüpfungen in hervorragender Ausbeute, so daß auch diese Peripherie für die Metathese als geeignet gelten kann. Wiederum wurde keine Dimer-Bildung festgestellt.

Die Verseifung mit Kaliumhydroxid sollte wieder die Schablone **121** liefern. Aber auch in diesem Fall konnten massenspektrometrisch die Ringe aus zwei (hoher Anteil) und drei (mittlerer Anteil) Dendronen identifiziert werden. Das Produkt ließ sich nur in geringer Menge nachweisen, d. h. die Alkenyloxy-Arme sind wie auch im Fall von **77**, **78**, **101** und **102** zu lang.

Die Ergebnisse der Metathese-Reaktionen an allen untersuchten Dendrimeren zeigten, daß Butenyl-Arme wie in **71** und **72** die ideale Länge für die RCM haben und somit zu den besten Ergebnissen führten. Die längeren Pentenyl-Arme bzw. die Homoallyl-Arme führten trotz schneller Metathese-Reaktion zu Nebenprodukten.

Mit den gewonnenen Erkenntnissen wurde die Metathese-Reaktion mit dem Dendrimer **33** mit Zimmerman-Dendronen noch einmal untersucht. Dabei wurde diese Reaktion bei verschiedenen Konzentrationen durchgeführt. Der Test in konzentrierter Lösung ($c = 10^{-3}$ mol/L) zeigte, daß bei Zimmertemperatur und selbst in siedendem DCM fast keine Dimere erhalten wurden. In der Siedehitze war die Vernetzung dann vollständig (10 von 10 möglichen Crosslinkings). In den verdünnteren Lösungen war das Crosslinking bei Zimmertemperatur jedoch wesentlich effektiver als in den konzentrierteren Lösungen: ($c = 10^{-5}$ mol/L, 10 (9) von 10 Crosslinkings), ($c = 10^{-4}$ mol/L, 9 und 10 von 10), ($c = 10^{-3}$ mol/L, 8 und 9 von 10), ($c = 10^{-2}$ mol/L, 7, 8 und 9 von 10). Die auftretenden Peaks für die Dimere waren im MALDI-Spektrum gegenüber den Produkt-Peaks jedoch in allen Fällen vernachlässigbar klein (Abb. 16). Dieses überraschende Ergebnis widersprach den Er-

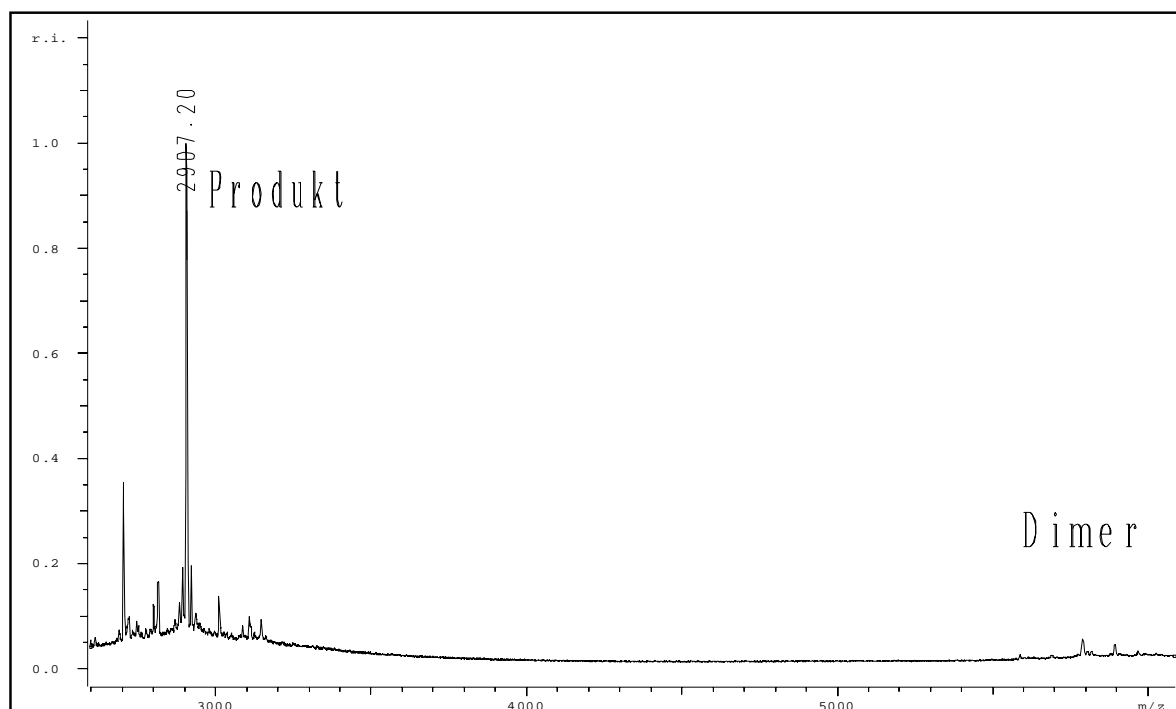


Abb. 16: MALDI-ToF-Spektrum der Verbindung **34** nach der Metathese-Reaktion ($c = 10^{-3}$ mol/L).

kenntnissen von Zimmerman et al. Eine mögliche Erklärung wäre, daß die verwendeten Dendrimere zwar nicht wesentlich weniger Homoallylgruppen besitzen, aber erheblich kleiner sind, als die von dieser Arbeitsgruppe untersuchten Moleküle. Dadurch ist die Wahrscheinlichkeit für den Kontakt zweier Dendrimere und dadurch auch für die Dimer-Bildung deutlich gemindert. Eine andere Erklärung wäre, daß die intramolekulare Vernetzung so schnell ist, daß es kaum zur Dimer-Bildung kommt. Letztlich besteht die Möglichkeit, daß es zu dem sogenannten "Backfolding" kommt, wobei die Arme in das Innere des Dendrimers

zurückgefaltet werden. Dafür könnten Wechselwirkungen der Doppelbindungen mit den Aromaten verantwortlich sein.

Die Reaktionsmischung der Verbindung **34** wurde nun noch mit Natriummethanolat umgesetzt, um durch vollständige Umesterung den Kern zu entfernen. Die Mischung wurde nicht aufgearbeitet, aber massenspektroskopisch untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß der Kern vollständig entfernt werden konnte, so daß tatsächlich eine Schablone vorlag. Als Nebenprodukte konnten im MALDI-ToF-Spektrum wie bei den Untersuchungen mit den blockierten Aromaten noch mäßige bis geringe Mengen der Ringe aus zwei, drei und vier Dendronen identifiziert werden. Der Anteil der Quervernetzungen war allerdings ähnlich gering wie bei den Aromaten mit Butenyl-Armen.

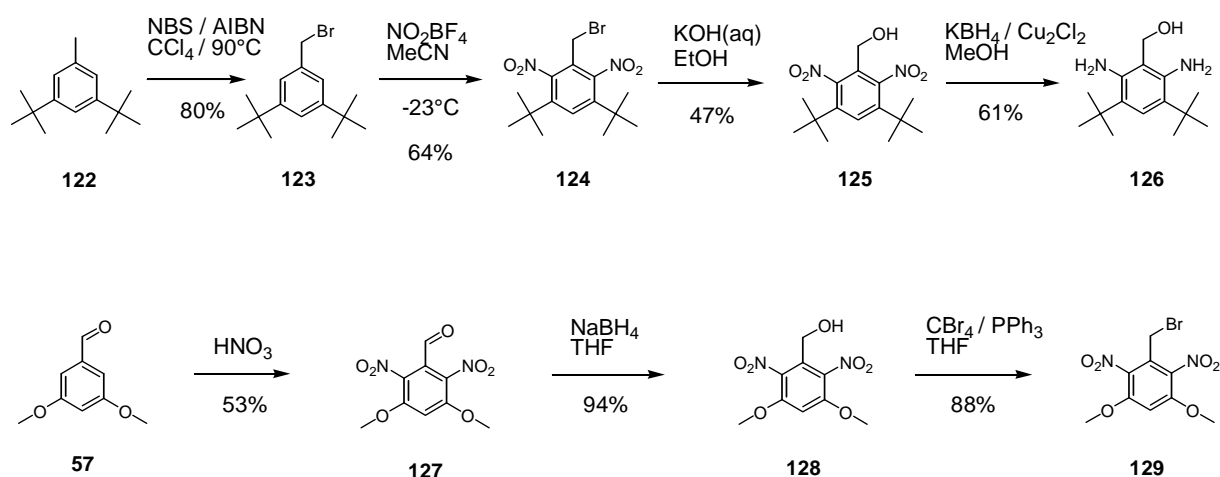
Somit konnte schließlich gezeigt werden, daß auch die Dendrimere mit Zimmerman-Dendronen für den Aufbau der gewünschten Schablonen geeignet sind.

4.6 Dendrimere mit Nitrofunktionen

Die Metathese-Reaktion war zwar bisher die einzige bekannte Möglichkeit für das Crosslinking, es sollte aber noch eine weitere Option untersucht werden. In Kapitel 3 wurde bereits erwähnt, daß es möglich sein könnte, Dendrimere mit Aminofunktionen darzustellen, die dann durch kleine, bifunktionelle Moleküle vernetzt werden sollten. Dafür kämen sich aktivierte Dicarbonsäuren oder eventuell auch bifunktionalisierte Alkane in Frage.

Eine Aminofunktion müßte zunächst geschützt werden und könnte erst nach der Verknüpfung an das Dendrimer freigesetzt werden. Hier boten sich bekannte Amino-Schutzgruppen⁷⁶ an, die allerdings sehr hohen Ansprüchen genügen mußten. Die Einführbarkeit mußte leicht sein und die Entfernung am Dendrimer außerordentlich gut funktionieren. Bis zu 20 Schutzgruppen müßten auf einmal vollständig entfernt werden, denn unvollständig entschützte Moleküle lassen sich nicht vernetzen. Weiterhin sollten die Reaktionsbedingungen für die Entschützung so mild sein, daß das Dendrimer-Gerüst und der Kohlenhydratkern nicht angegriffen werden.

Eine Alternative zur Verwendung von einer Schutzgruppen wäre der Einsatz von Aziden, Nitrilen oder Nitrofunktionen als maskierte Aminogruppen. Der Aufbau von Dendrimeren mit bis zu 20 Azidfunktionen schien utopisch und die Einführung von Nitrilen⁷⁷⁻⁸⁰ an geschützten Dibrombenzylalkoholen scheiterte. Dagegen waren Nitrogruppen attraktiv. Schema 27 zeigt den Aufbau von zwei verschiedenen Dinitrobenzylalkoholen, die an die Dendrimere geknüpft werden könnten.



Schema 27: Darstellung von zwei verschiedenen Dinitroaromaten

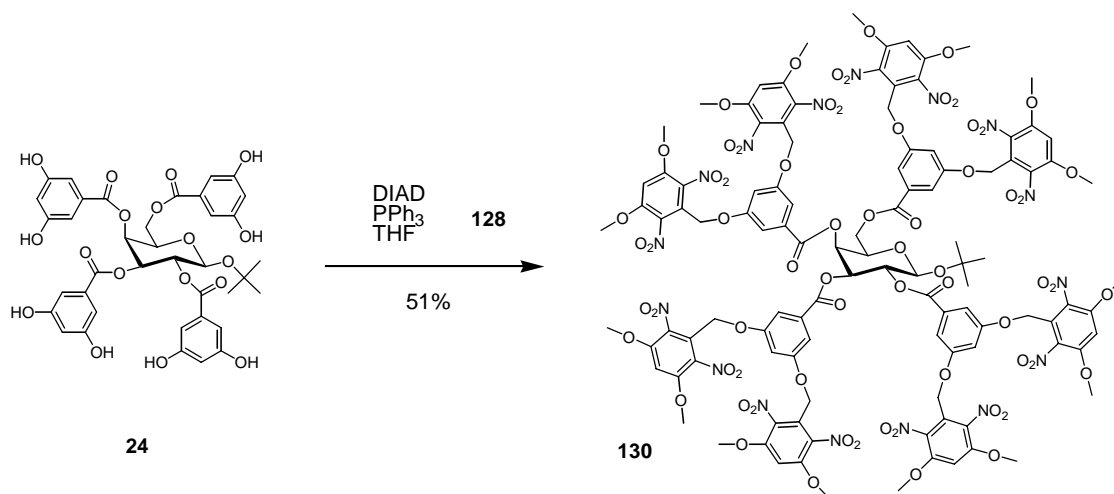
Das käufliche Di-*t*-butyltoluol **122** wurde zu der literaturbekannten Verbindung **123** umgesetzt^{81,82} und das so erhaltene Benzylbromid mit Nitroniumtetrafluoroborat⁸³⁻⁸⁵ nitriert, da eine klassische Nitrierung nicht gelang. Die ebenfalls literaturbekannte Nitrierung von **122** konnte zwar durchgeführt werden,⁸⁶ die anschließende Bromierung^{81,82,87} bzw. Chlorierung war jedoch unbekannt und funktionierte in beiden Fällen nicht. Die Hydrolyse der Verbindung **124** führte zu dem Alkohol **125**. Die anschließende Mitsunobu-Reaktion bzw. die Ethersynthese mit dem Benzylbromid **124** zum Dendrimer gelangen nicht, so daß vermutet werden muß, daß die *t*-Butylgruppen noch zu sperrig waren. Der Alkohol **125** konnte anschließend noch mit einer besonderen Reduktionsmethode⁸⁸ zum Diamin **126** umgesetzt werden, welches dann geschützt werden könnte. Die einzig sinnvolle Schutzgruppe, welche die oben genannten Bedingungen erfüllte, war die Formylschutzgruppe, die unter verschiedenen Bedingungen⁸⁹⁻⁹² eingeführt werden kann. Alle diese Methoden scheiterten, weil zwei Funktionen geschützt werden mußten und dann meistens Polymerisate erhalten wurden.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde wieder auf die schon bekannte Methoxygruppe für die Blockierung des Aromaten zurückgegriffen. Der Aldehyd **57** wurde nitriert, so daß die bekannte Verbindung **127** in moderater Ausbeute erhalten werden konnte.⁹³ Die anschließende Reduktion lieferte den Benzylalkohol **128**, der noch in das Benzylbromid **129** überführt werden konnte. Beide Substanzen ließen sich mit guten Ausbeuten herstellen. Mit der Verbindung **128** sollte nun festgestellt werden, welche Methode für die Reduktion zum Diamin am besten geeignet ist. Dabei waren alle angewandten Methoden (KBH₄/Cu₂Cl₂,⁸⁸ Pd/C/H₂, RaNi/H₂,⁹⁴ Pt/C/NH₄CHOO,⁹⁵ RaNi/HCOOH⁹⁶) überraschenderweise erfolglos.

Lediglich die Reduktion einer der beiden Nitrogruppen war in schlechter Ausbeute möglich. Aus diesem Grund wurde die Idee, Amine für das Crosslinking einzusetzen, aufgegeben, denn in diesem Fall wäre die gleichzeitige Reduktion von 16-20 Nitrogruppen notwendig gewesen.

4-*t*-Butyltoluol oder 3,4,5-Trimethoxybenzoesäuremethylester wurden ebenfalls nitriert^{97,98}, aber auch diese Syntheseschienen mußten bald aufgegeben werden, weil die Folgestufen nicht mehr dargestellt werden konnten.

Die Verknüpfung zu einem Dendrimer wurde trotzdem versucht (Schema 28). Überraschenderweise war die Darstellung des Galactosids **130** wieder durch eine Mitsunobu-Reaktion in zufriedenstellender Ausbeute möglich. Der eingesetzte Alkohol **128** war sterisch nicht so anspruchsvoll wie viele vorher untersuchte Verbindungen. Außerdem könnte der elektronenziehende Einfluß der Nitrogruppen sich positiv auf den Reaktionsverlauf auswirken, was später noch einmal diskutiert wird (Kapitel 4.7).



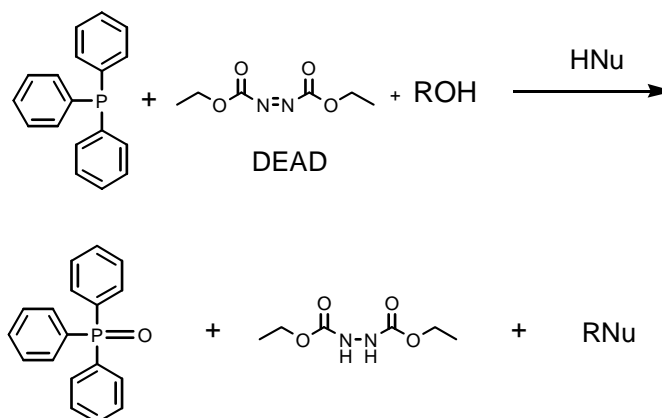
Schema 28: Darstellung eines Dendrimers mit Nitroaromaten

4.7 Die Mitsunobu-Reaktion

Diese Reaktion war für diese Arbeit von großer Bedeutung. Da nicht nur positive Ergebnisse erzielt wurden, sondern auch Probleme auftraten, die so nicht erwartet wurden, soll diese Reaktion an dieser Stelle noch einmal explizit vorgestellt werden und eventuell Erklärungen für die beobachteten Schwierigkeiten gefunden werden.

Dieser Reaktionstyp wurde von Oyo Mitsunobu erarbeitet und die ersten Ergebnisse 1967 veröffentlicht.⁹⁹ Die erste wirklich wichtige Übersicht mit den verschiedenen untersuchten Reaktionen erschien von dem gleichen Autor im Jahre 1981.¹⁰⁰

Schema 29 zeigt den allgemeinen Ablauf der Reaktion. Ein Alkohol wird mit dem Anion einer Säure verknüpft, wobei die Alkoholfunktion eliminiert wird. Als Promotoren dieser Reaktion werden Triphenylphosphin und Diethylazodicarboxylat (DEAD), bzw. der entsprechende Isopropylester (DIAD) eingesetzt. Die Triebkraft

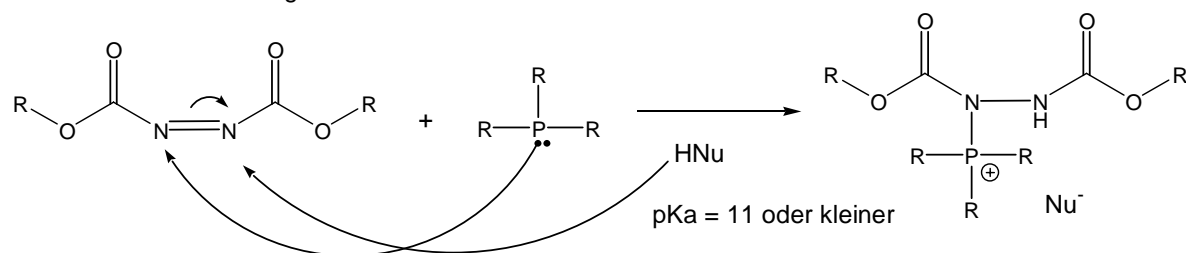


Schema 29: Allgemeiner Ablauf der Mitsunobu-Reaktion

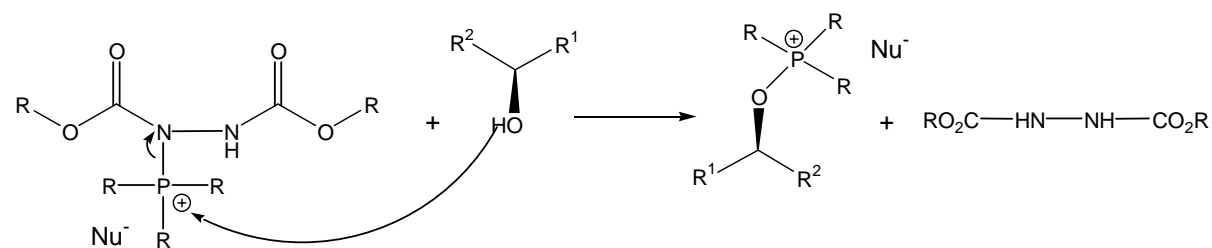
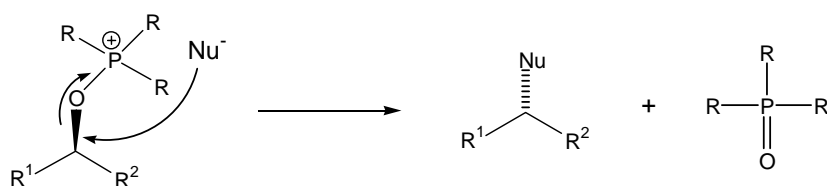
der Reaktion ist die Bildung von Triphenylphosphinoxid, das wegen der großen Sauerstoffaffinität des Phosphors sehr stabil ist. Bei der Reaktion ist die Umsetzung von primären und sekundären Alkoholen möglich, wobei letztere unter Inversion der Konfiguration reagieren.^{101,102} Tertiäre Alkohole lassen sich normalerweise nicht einsetzen. Als Säuren kommen im wesentlichen Carbonsäuren und Phenole in Betracht. Voraussetzung für die Reaktion ist ein pK_a-Wert von elf oder niedriger. Aber auch andere Verbindungen, wie Imine, Phosphorsäuren und aktive Methylenkomponenten, sind einsetzbar.¹⁰⁰ Die Reaktion zwischen einfachen Alkoholen funktioniert normalerweise nicht, es sei denn, es werden fünf- oder sechsgliedrige Ringe (Ether) aufgebaut.¹⁰³⁻¹⁰⁶

Schema 30 zeigt den Mechanismus der Mitsunobu-Reaktion, der sich in drei Schritte unterteilt. Der erste Schritt ist die Adduktbildung. Triphenylphosphin greift mit dem freien Elektronenpaar den Stickstoff der Azoverbindung an, und die entstehende negative Ladung wird sofort durch Protonierung durch die Säure neutralisiert, so daß ein quartäres Phosphoniumsalz und die korrespondierende Base (das Nukleophil) entsteht. Im zweiten Schritt greift der Alkohol dieses Addukt am Phosphoratom unter Bildung eines

Schritt 1: Adduktbildung



Schritt 2: Aktivierung des Alkohols

Schritt 3: S_N2-Reaktion

Schema 30: Mechanismus der Mitsunobu-Reaktion

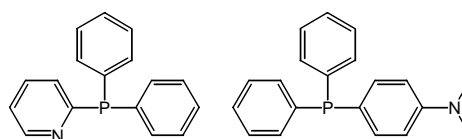
Hydrazinderivates und des Oxophosphoniumsalzes an. Dieses ist nun aktiv genug, um im dritten Schritt in einer S_N2-Reaktion von dem Nucleophil am Kohlenstoffatom angegriffen und zum Produkt umgesetzt zu werden. Es existieren viele Arbeiten zur Untersuchung des Mechanismus mit den verschiedensten Reagentien.^{56,101,107-109} Dabei wurden sogar radikalische Reaktionsschritte untersucht.¹¹¹

Im folgenden sollen die Reaktionsbedingungen kurz angeführt werden.¹⁰⁷ Als Lösungsmittel wird in den meisten Fällen Tetrahydrofuran eingesetzt, aber auch Dioxan, Acetonitril, Dichlormethan, Chloroform, Diethylether, Toluol, Benzol, Dimethylformamid und Hexamethylphosphorsäurediamid sind verwendet worden. Die Reaktion wird normalerweise zwischen 0 °C und Zimmertemperatur durchgeführt, nur bei sehr unreaktiven Verbindungen werden die Ansätze auch bis auf 70 °C erhitzt. Für die Zugabe der Reagentien gibt es verschiedene Möglichkeiten, die üblicherweise zu den gleichen Ergebnissen führen.

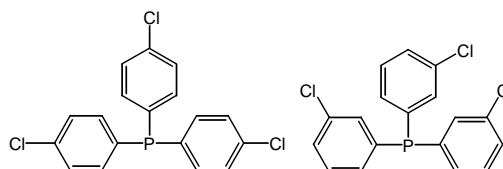
Meistens werden alle Reagentien vorgelegt und die Azoverbindung im Lösungsmittel zugetropft.

Für Triphenylphosphin sind Alternativen^{109,111} bekannt, mit denen es möglich ist, die Reaktion zu beeinflussen. Substituenten am Triphenylphosphin können durch ihren Elektronenzug bzw. Elektronendruck Einfluß auf dessen Reaktivität nehmen und somit die Reaktion verlangsamen oder beschleunigen (Abb. 17), um die Ausbeuten zu verbessern. Einen ähnlichen Einfluß übt das sehr bekannt gewordene Tri-*n*-butylphosphin aus,⁵⁶ welches aber andere Eigenschaften besitzt als

Triphenylphosphin und somit zu anderen Produkten führen kann. Die positive Ladung des Adduktes ist in diesem Fall nicht mesomeriestabilisiert. Im Gegensatz zum Triphenylphosphin ist der Mechanismus und damit auch der Ausgang der Reaktion dann von der Wahl des Lösungsmittels und der Reihenfolge der Zugabe der Reagentien abhängig. Da die Entfernung des Triphenylphosphinoxids nach der Reaktion recht schwierig ist, wurden Pyridylphosphine^{112,113} oder Anilinderivate entwickelt, deren Oxophosphine nach der Reaktion mit Säuren protoniert und dann ausgewaschen werden können (Abb. 17).



Können mit Wasser entfernt werden.



Erniedrigen die Reaktionszeit durch Substituenteneffekte

Abb. 17: Alternative Triphenylphosphinderivate

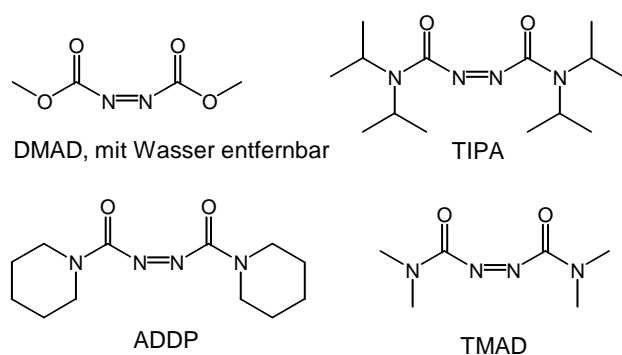


Abb. 18: Alternative Azoverbindungen

resultierende Hydrazinderivat läßt sich in diesem Fall durch Waschen mit Wasser entfernen. Weiterhin sind Azoamide, wie TMAD, ADDP und TIPAD,^{57,58,114,115} bekannt geworden, da sie auch für Säuren mit einem pK_a -Wert größer als elf eingesetzt werden können. In diesen Fällen

Auch für die Azoverbindung gibt es Alternativen (Abb. 18). Das kommerziell erhältliche DIAD hat das bis dahin bekannte DEAD abgelöst, weil letzteres unter dem Verdacht steht, toxisch zu sein. Das Ergebnis der Reaktion wird aber dadurch - bis auf wenige Ausnahmen - nicht beeinflusst. Der entsprechende Methylester ist ebenfalls bekannt, wird aber selten verwendet. Das daraus

ist aber meistens die Verwendung eines Tributylphosphins notwendig. Diese Verbindungen sind alle kommerziell erhältlich, sind jedoch wesentlich teurer als das einfache DIAD. Sie lassen sich aber bei Bedarf in wenigen Syntheseschritten im großen Maßstab im Labor herstellen. Besonders TMAD führt auch bei der Reaktion mit sekundären Alkoholen zu guten Ausbeuten, die unter klassischen Bedingungen meistens nicht so gut reagieren.

Es sind zahlreiche Arbeiten bekannt, die die Mitsunobu-Reaktion zum Aufbau von Dendrimeren anwenden. In diesem Fall interessiert besonders die Reaktion zwischen substituierten Benzylalkoholen und verschiedenen Phenolen. Bisher wurden dadurch allerdings immer nur zwei Bindungen pro Molekül in einer **konvergenten Synthese** geknüpft.^{11,25,26,116-119} Dabei konnten meistens sehr gute Ausbeuten erhalten werden, auch wenn die zu verknüpfenden Dendrone sehr groß waren. Unvollständig substituierte Produkte ließen sich dann durch GPC oder Säulenchromatographie einfach entfernen. Für den Aufbau von drei Bindungen sind nur sehr wenige Beispiele bekannt,^{25,120} und sobald der Aufbau von vier Bindungen nötig war, wurde auf andere Ethersynthesen zurückgegriffen.^{117,118,123}

Während dieser Arbeit wurde die Mitsunobu-Reaktion erstmals mit verschiedenen Benzylalkoholen (Abb. 19) an acht bzw. zehn Positionen eines kleinen, aber kompakten Kohlenhydrat-zentrierten Dendrimers in einer **divergente Synthese** durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, daß die Reaktion bei kurzer Reaktionszeit mit relativ guten Ausbeuten (Benzylalkohol **27** und Kohlenhydrate **21** bzw. **22**) funktionierte. Als dann der größere Benzylalkohol **41** verwendet wurde, konnten zwar ähnliche Ausbeuten erzielt werden, das MALDI-ToF-Spektrum zeigte aber neben dem Produkt-Peak meistens ein kleines bis mittleres Signal, das einem strukturdefekten Dendrimer zuzurechnen ist, dem ein Benzylether fehlt. Daran änderten auch die deutliche Verlängerung der Reaktionszeit und die erneute Zugabe der Reagentien nichts. Selbst eine Aufarbeitung des Rohproduktes mit anschließender

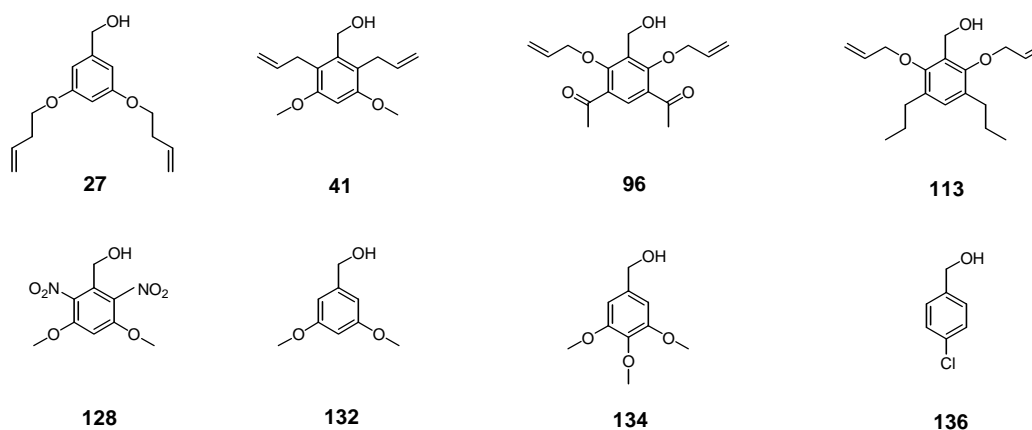


Abb. 19: Benzylalkohole für die Mitsunobu-Reaktion

Wiederholung der Mitsunobu-Reaktion mit diesem Substanzgemisch brachten keinen Erfolg. Eine befriedigende Erklärung konnte dabei bis jetzt nicht gefunden werden. Obwohl der eingesetzte Alkohol einen deutlich höheren sterischen Anspruch hat, sind die Beobachtungen nicht nachvollziehbar, denn das erwünschte Produkt wurde ja tatsächlich gebildet. Die Bildung des Produkts ist also sterisch möglich. Eine Verlängerung der Reaktionszeit müßte also zur Vervollständigung der Reaktion führen. Bei der Optimierung der Reaktionsbedingungen mit Hilfe der Verbindung **41** und den Glucose-zentrierten Dendrimer-Vorläufern **21** und **22** wurden die Temperatur, die Menge der Reagentien, die Reihenfolge ihrer Zugabe und die Reaktionszeit variiert. Dabei wurde festgestellt, daß die zuerst verwendeten Bedingungen (Tabelle 2), die ähnlich auch von Zimmerman et al. genutzt wurden, bereits optimal waren. Die meisten Veränderungen, wie die gleichzeitige Zugabe aller Reagentien, brachten eine deutliche Verschlechterung der Reaktion. Auch die Anwendung der oben angeführten aktiveren Reagentien TMAD und Tributylphosphin, bzw. des besonders kleinen Trimethylphosphins, führten nur zur Bildung von Nebenprodukten und sind somit hier nicht anwendbar.

Optimale Bedingungen für die Mitsunobu-Reaktion	
Lösungsmittel	Tetrahydrofuran (Acetonitril)
Katalysatoren	PPh ₃ , DIAD
Katalysator-Menge	je 1.25-1.3 eq. pro Etherbindung
Katalysator-Zusätze	keine
Reihenfolge der Zugabe	alles in THF vorlegen, DIAD in THF zutropfen
Konzentration Vorlage	$c = 2.0 \cdot 10^{-2}$ mol/L
Konzentration DIAD	$c = 0.15$ mol/L
Temperatur	0 °C (bei Zugabe), dann langsam auf 20 °C
Reaktionszeit	≈ 20 h

Tabelle 2: Reaktionsbedingungen für die Mitsunobu-Reaktion.

Die einzig mögliche Erklärung für die unvollständige Umsetzung von **41** mit den Saccharidkernen **21** oder **22** scheint die folgende zu sein: Es ist bekannt, daß die Säurekonzentration während der Reaktion gegenüber der des Alkohols möglichst hoch sein muß, um das Gleichgewicht auf die Seite der Produkte zu verschieben.¹⁰⁹ Da aber die Säurekonzentration im Verlauf der Reaktion stärker sinkt, als die des Alkohols, weil von

diesem ein Äquivalent mehr verwendet wird, könnte die Reaktion dadurch zum Erliegen kommen. Die Verringerung der Alkoholmenge hatte jedoch zur Folge, daß das Oxophosphoniumion nur unvollständig gebildet wurde, so daß dann auch keine strukturperfekten Dendrimere erhalten werden konnten. Weiterhin ist anzumerken, daß bei der Mitsunobu-Reaktion unzählige Nebenprodukte auftreten können, da es sich um Gleichgewichte handelt,^{105,109,121,122} so daß damit Ausbeute und Grad an Strukturperfektion der Dendrimer-Produkte abnehmen.

Ein weiteres überraschendes Ergebnis war, daß die Mitsunobu-Reaktion mit dem Benzylalkohol **108** (Abb. 19) überhaupt nicht funktionierte. Lediglich eine bis drei von acht Bindungen konnten so geknüpft werden. Auf sterische Effekte konnte dieses Ergebnis nicht zurückgeführt werden, da die Synthese nicht weit fortgeschritten war, daß es zu Platzproblemen hätte kommen können und weil der Größenunterschied der Alkohole **41** und **108** zu gering ist, um einen so großen Einfluß auf das Resultat der Reaktion zu haben. Daraus läßt sich schließen, daß es sich um elektronische Eigenschaften handeln muß, die den Reaktionsverlauf derart beeinflussen. Die Sauerstoffatome der Phenylether von **108** sind elektronenschiebend, so daß es sich hier um einen sehr elektronenreichen Aromaten handelt. Dies wirkt sich besonders auf die Methylengruppe aus, so daß deren positive Partialladung herabgesetzt wird, da sich die Substituenten in den *ortho*-Positionen befinden. Dadurch ist das Proton des Alkohols nicht mehr so azide, so daß die Deprotonierung erschwert wird und die Reaktion deswegen zum Erliegen kommen könnte. Eine andere Möglichkeit ist die Wechselwirkung der Sauerstoffatome mit dem Addukt-Komplex, dessen mögliche Eigenschaften aber nicht beurteilt werden können, weil zu wenig darüber bekannt ist.

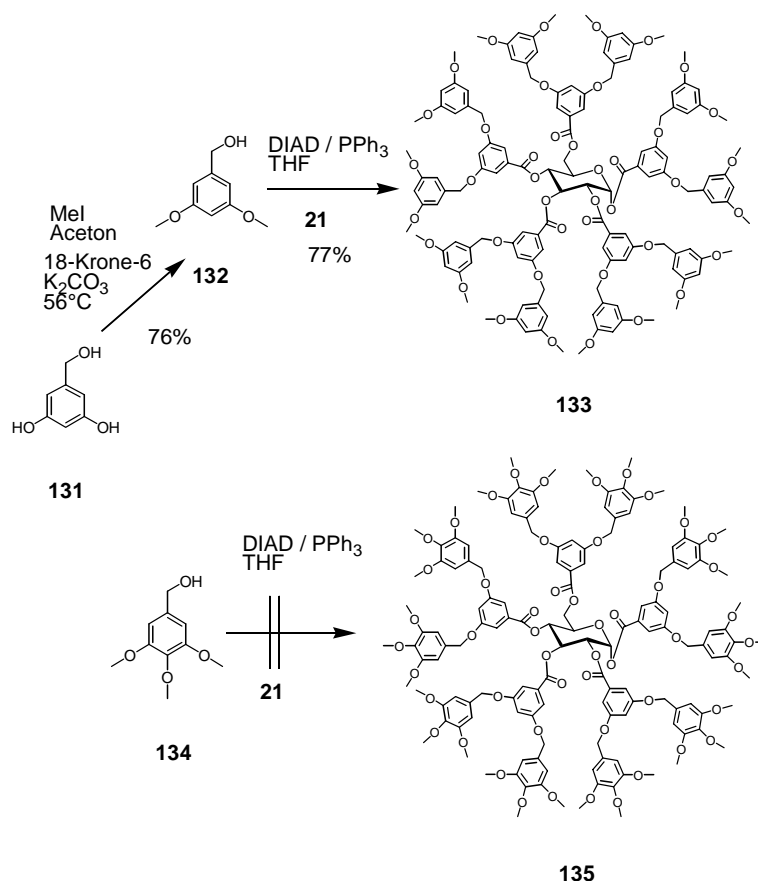
Bei der Verwendung des Alkohols **91** (Abb. 19) ist der elektronenziehende Effekt der Sauerstoffatome gemindert, weil die Acetylgruppen in der Lage sind, das System durch Mesomerie zu stabilisieren, wodurch der Aromat weit weniger elektronenreich als im Fall von **108** ist. Die deutlich besseren Ergebnisse bei der Mitsunobu-Reaktion mit diesem Alkohol stützen die Vermutung.

Weiterhin scheint die Position der Sauerstoffsubstituenten für den Reaktionsverlauf von Bedeutung zu sein. Im Falle der Alkohole **27** und **41** befinden sie sich in der *meta*-Position und sollten einen wesentlich geringeren Effekt auf die *ipso*-Position ausüben. Wenn diese Vermutung richtig wäre, müßten auch elektronenschiebende Substituenten in der *para*-Position ungünstig sein. Zu diesem Zweck wurde versucht, die beiden Alkohole **132** und **134** in einer Mitsunobu-Reaktion zu Dendrimern zu verknüpfen (Schema 31). Die erstgenannte Verbindung lieferte sogar mit einem großen Vorläufer das Dendrimer **133** in hervorragenden

Ausbeuten, was auch erwartet werden konnte, denn hier sind weder sterische, noch elektronische Effekte störend. Die Reaktion mit dem *para*-substituierten Molekül **134** zeigte jedoch im Massenspektrum drei bis neun von zehn möglichen Substitutionen bei Verwendung des gleichen Glucosids als Kernmolekül. Die Reaktion zum Dendrimer **135** war also, wie erwartet, unvollständig. Da sterische Effekte bei diesen kleinen Einheiten, die sich in der Größe kaum unterscheiden, ausgeschlossen werden konnten, muß es sich um die diskutierten elektronischen Einflüsse handeln, die für den unterschiedlichen Reaktionsverlauf wesentlich sind.

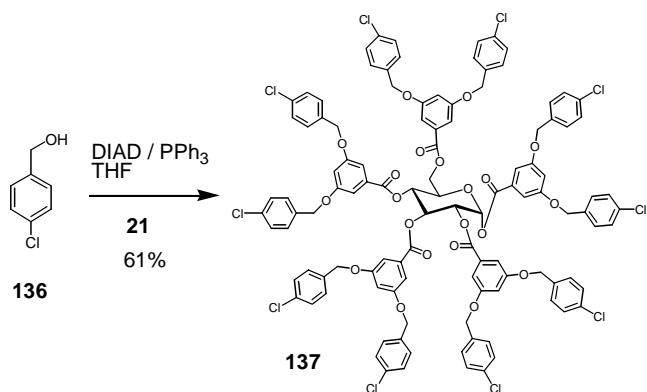
Zwei elektronenziehende Nitrogruppen in den *ortho*-Positionen des

Benzylalkohols wie im Fall von **128** (Abb. 19) führte zu dem bereits beschriebenen strukturperfekten Dendrimer **130** (vgl. Schema 28). Dabei ließ die mäßige Ausbeute erkennen, daß auch diese elektronische Konstellation nicht unbedingt optimal war. Vielleicht ist der elektronenziehende Einfluß der Substituenten sogar zu stark, so daß wieder andere



Schema 31: Vergleich zweier unterschiedlich substituierter Benzylalkohole in der Mitsunobu-Reaktion für die Synthese Kohlenhydrat-zentrierter Dendrimere

Nebenprodukte entstehen konnten. Wenn der Elektronenzug durch einen einzigen elektronenziehenden Substituenten in der *para*-Position wieder etwas gemindert wird, müßte die Ausbeute wieder steigen. Tatsächlich führte *p*-Chlorbenzylalkohol **136** in 61% Ausbeute zum zehnfach substituierten Dendrimer **137** (Schema 32). Hier sind die sterischen Effekte alle eliminiert, so daß nur noch die



Schema 32: Synthese eines Dendrimers mit einem Chlor-substituierten Benzylalkohol durch eine Mitsunobu-Reaktion

beschriebenen elektronischen Effekte eine Rolle spielen können. Nur so läßt sich die relativ „schlechte Ausbeute“ mit **136** im Vergleich zum Dimethoxybenzylalkohol **132** erklären.

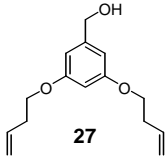
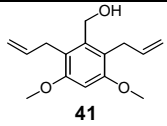
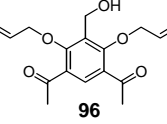
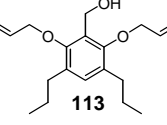
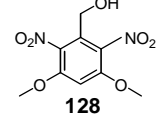
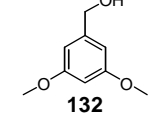
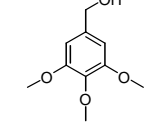
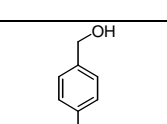
Aromat	Ergebnis	Bewertung
 27	60% reproduzierbar	++
 41	66% mäßig reproduzierbar	+
 96	unvollständige Reaktion	+ -
 113	keine Reaktion	- -
 128	51% reproduzierbar	++
 132	77% reproduzierbar	+++
 134	keine Reaktion	- -
 136	61% reproduzierbar	++

Tabelle 3: Mitsunobu-Reaktion mit verschiedenen Aromaten und dem Glucosid **21**.

Weitere Untersuchungen zur Mitsunobu-Reaktion wurden nicht durchgeführt, da dies nicht der Gegenstand dieser Arbeit war. Auch wenn hier keine vollständige Reaktivitätsstudie vorliegt, zeigen diese Ergebnisse doch, daß die Substitution am Kern eines Benzylalkohols bei einer Mitsunobu-Reaktion für die Ausbeute oder sogar für die Anwendbarkeit der Reaktion von entscheidender Bedeutung ist. In Tabelle 3 sind alle Ergebnisse mit den

getesteten Aromaten vergleichend aufgeführt. Elektronenschiebende Substituenten in den *ortho*- und *para*-Positionen sind nicht anwendbar, während sie in den *meta*-Stellungen akzeptabel sind. Dies ist für den Organischen Chemiker wichtig zu wissen, wenn eine Mitsunobu-Reaktion in der Syntheseplanung mit Phenolen Anwendung finden soll.

5 Entwicklung eines Dendrimers mit zwei unterschiedlichen Dendronen mit Hilfe orthogonaler Schutzgruppen

In diesem Abschnitt wird ein Thema aufgegriffen, zu dem sich die Idee bei der Auswahl der Schutzgruppen für die Saccharid-Kernmoleküle ergab, deren Synthesen im ersten Teil der Arbeit beschrieben wurden.

Die Idee

Im Verlauf dieser Arbeit war es nötig, zum Aufbau der Dendrimer-Vorläufer die Phenolgruppen der 3,5-Dihydroxybenzoesäure zu schützen, um die Säure dann als Säurechlorid mit den Zucker-OH-Gruppen zu Estern verknüpfen zu können (vgl. Schemata 5 und 6). Zu diesem Zweck wurden die sehr gebräuchlichen Benzyl-Schutzgruppe und die *t*-Butyldimethylsilyl-Schutzgruppe ausgewählt.^{124,125} Die Ergebnisse, die in Kapitel 4 beschrieben sind, haben gezeigt, daß der Aufbau der Dendrimere mit Benzylgruppen in höheren Ausbeuten gelang als mit Silylgruppen, weshalb jene als Schutzgruppe gewählt wurden.

Da die beiden Schutzgruppen orthogonal zueinander sind, können sie in einem einzigen Molekül zum Schutz zweier gleicher oder verschiedener Funktionen eingesetzt werden.

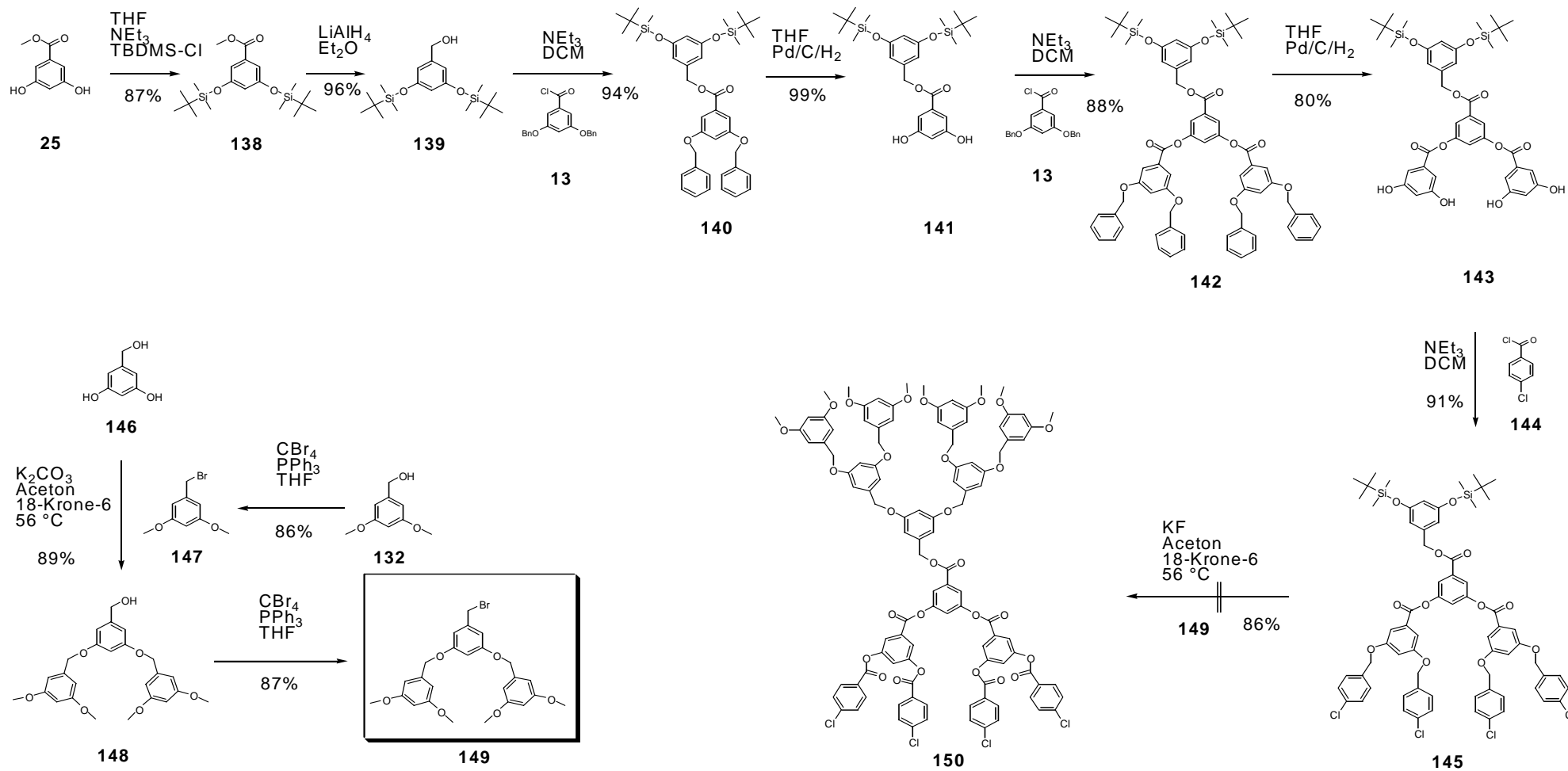
Nebenbei soll erwähnt werden, daß auch die Allylgruppe als multiple Schutzgruppe für Phenole in der Dendrimer-Chemie eingesetzt werden kann. Sie läßt sich mit Hilfe eines Palladium-Katalysators oder anderer Methoden unter relativ milden Bedingungen wieder entfernen.¹²⁶⁻¹³¹ Diese Gruppe wurde hier allerdings nicht untersucht.

Nun sollte ein Dendrimer aufgebaut werden, welches die während dieser Arbeit gut untersuchten Benzylether- und Benzylesterdendrimere als Gerüst besitzt, da die dazu notwendigen Verknüpfungsmethoden inzwischen etabliert waren. Der dendritische Aufbau erfordert den multiplen Einsatz dieser Schutzgruppen, was die Anforderungen erhöht, so daß die Grenzen der Anwendbarkeit getestet werden können. Es soll ein Dendrimer mit einem Benzylether- und einem Benzylesterdendron aufgebaut werden, in dem die freien Phenolfunktionen durch Benzyl- bzw. Silyl-Schutzgruppen orthogonal geschützt werden. Die Einführung von Esterfunktionen ist eine Sicherheitsmaßnahme, die verhindern soll, daß die Benzyletherfunktionen des Gerüsts unter den Entschützungsbedingungen (Pd/C/H₂) ebenso gespalten werden.

Der Zweck dieser Operation ist, die beiden Dendrone diskriminieren zu können, um deren Peripherien dann mit verschiedenen Einheiten zu verknüpfen. Diese ließen sich dann eventuell weiter funktionalisieren, um z. B. unterschiedliche Gerüste aufzubauen. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, die Dendrone jeweils so zu funktionalisieren, daß beide unterschiedliche Eigenschaften besitzen, so daß zwei verschiedene Einsatzmöglichkeiten in einem einzigen dendritischen Molekül vereint sind. Dabei kommen im wesentlichen die Anwendungen in Betracht, die in den letzten Jahren in der Dendrimer-Chemie Bedeutung erlangt haben (vgl. Kapitel 1.1).

Durchführung

Schema 33 zeigt den Versuch, ein sozusagen „bis-funktionelles“ Dendrimer darzustellen. Als Ausgangsmolekül diente die bekannte Dihydroxyverbindung **25**, die mit TBDMS-Chlorid geschützt wurde. Der entstandene Ester **138** wurde zum Alkohol **139** reduziert und mit dem schon bekannten Säurechlorid **13** zum Ester **140** umgesetzt. Die Benzylschutzgruppen dieses Moleküls wurden unter den bereits beschriebenen Bedingungen entfernt, so daß die Verbindung **141** erhalten wurde. Die Ausbeuten dieser Synthesen waren alle hervorragend. Nun wurden die freien Hydroxyfunktionen wieder mit dem Säurechlorid **13** divergent zu dem Dendrimer **142** verknüpft, welches dann wieder zu der Tetrahydroxyverbindung **143** entschützt wurde. Auch hier konnten gute Ausbeuten erzielt werden. Jetzt sollte die Peripherie mit einem elektronenarmen aromatischen Carbonsäurederivat verknüpft werden. Hierzu wurde *p*-Chlorbenzoesäure-chlorid **144** gewählt, welches kommerziell preiswert erhältlich war. Die Verknüpfung zu dem Dendrimer **145** gelang wieder mit hervorragender Ausbeute. Die Reinigung erwies sich jedoch als schwierig, weil sich herausstellte, daß diese Verbindung in fast allen Lösungsmitteln nahezu unlöslich ist. Dies wurde erkannt, als bei der Aufnahme von Dünnschicht-Chromatogrammen keine Spots, sondern Schlieren beobachtet wurden. Zunächst wurde vermutet, daß die Substanz sich zersetzlich ist. Lösungsversuche mit den verschiedenen gängigen Lösungsmitteln bestätigten jedoch dann, daß es sich um eine sehr schwerlösliche Substanz handelte. Dies konnte allerdings anhand der relativ unpolaren Struktur des Dendrimers nicht vorausgesagt werden. Die Ursache hierfür könnten die Chlorsubstituenten oder die zahlreichen Esterfunktionen sein. Die Reinigung gelang dann durch Chromatographie an Kieselgel, wobei das Rohprodukt, in THF gelöst, verdünnt aufgetragen wurde. Das Produkt löste sich nur in THF und DMSO recht gut und in



Schema 33: Darstellung eines "bis-funktionellen" Dendrimers mit Hilfe orthogonaler Schutzgruppen.

Chloroform mäßig. Dennoch wurde das letztgenannte Lösungsmittel für die NMR-Spektroskopie verwendet, weil es sich leichter wieder entfernen ließ und weil sich so bessere Vergleiche mit dem Spektrum der Ausgangssubstanz machen ließen.

Die nachfolgende Entfernung der Silylschutzgruppen gelang jedoch nicht. Das bekannteste Entschützungsverfahren ist in diesem Fall die Verwendung von Fluoriden. Aber mit Tetrabutylammoniumfluorid und auch mit KF wurde die Verbindung **145** vollständig zerstört, was massenspektroskopisch gezeigt werden konnte. Die Peaks für die Ausgangssubstanz waren verschwunden und die für das Produkt waren sehr klein oder nicht zu finden. Die Entschützung gelang auch mit Iod nicht, welches zu unreaktiv zu sein schien. Auch hier wurde die Substanz teilweise zersetzt. Mit $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ wurden zwar die besten Ergebnisse erzielt, aber die weitere Verwendung war aufgrund der geringen Ausbeute und mangelhafter Reinheit unmöglich.

Wegen dieser Probleme wurde nun noch versucht, das silylgeschützte Dendrimer **145** direkt mit dem kleinen Dendron **149** zum gewünschten Produkt **150** umzusetzen. Kaliumfluorid diente in diesem Fall als Entschützungsreagens. Die entstandenen Phenolate sollten sofort mit dem Benzylbromid **149**, welches leicht in zwei Stufen synthetisiert wurde, weiterreagieren. Massenspektrometrische Untersuchungen ergaben jedoch, daß die Mischung anscheinend polymerisierte, da sogar größere Massepeaks als erwartet beobachtet wurden. Eine detaillierte Auswertung des Spektrums war nicht möglich, so daß nicht festgestellt werden konnte, welche Nebenprodukte entstanden sind.

Die Ursache für die Probleme beim Aufbau des Dendrimers sind in dessen Struktur zu suchen. Die Chlorsubstituenten sollten gegenüber den angewandten Reaktionsbedingungen inert sein. Es gibt jedoch keinen Beweis dafür, daß das wirklich der Fall ist. Die Esterfunktionen könnten jedoch - obwohl auch dies nicht erwartet wurde - an den Reaktionen teilnehmen und so zu Nebenprodukten führen, bzw. das Molekül vollständig zerstören. Vom Prinzip sind die angewandten Reaktionsbedingungen dafür bekannt, daß auch Esterfunktionen in dem Molekül toleriert werden.

Die Möglichkeit ein orthogonal geschütztes Dendrimer aufzubauen, ist damit aber auch mit den angewandten Schutzgruppen keineswegs unmöglich. Die Esterfunktionen können zugunsten von Etherfunktionen vermieden werden. Der Aufbau solcher Fréchet-Dendrimere ist sehr gut untersucht und sollte leicht möglich sein. Eventuell müßten dann die Entschützungsbedingungen für die Benzylether variiert werden. Eine andere Möglichkeit ist die Verwendung einer anderen orthogonal entfernbaren Schutzgruppe neben den Silylgruppen. Dazu kämen zukünftig die schon beschriebenen Allylether oder verschiedene

Acetalschutzgruppen in Betracht. Aber auch die Verwendung zweier Silylschutzgruppen verschiedener Größe wäre möglich. Die eine könnte mit Säure leicht entfernt werden und die stabilere der beiden mit TBAF.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Dieser Arbeit liegt die Idee zugrunde, Kohlenhydrate mit einer terminal alkenylierten, dendritischen Peripherie zu versehen und diese mittels der Metathese-Reaktion zu vernetzen, um im letzten Schritt den Kohlenhydratkern im Sinne des Konzeptes des Molekularen Prägens aus dem dendritischen Molekül herauszulösen.

Molekulares Prägen mit Dendrimeren erforderte bisher das Arbeiten in sehr verdünnter Lösung, um Dimer-Bildung während der Metathese-Reaktion zu vermeiden. Durch die Verlagerung der Alkenylketten auf die Innenseite der Dendrimere, bei gleichzeitiger Blockierung der Außenseite, läßt sich dieses Problem nun lösen, so daß die Metathese-Reaktion jetzt auch in wesentlich konzentrierterer Lösung durchgeführt werden kann.

Es steht jetzt ein Sortiment von verschiedenen Aromaten zur Verfügung (Abb. 20), die sich relativ leicht aus einfachen Verbindungen synthetisieren und durch die divergente Synthesemethode erfolgreich zu Kohlenhydrat-zentrierten Dendrimeren verknüpfen lassen. Dafür war in einigen Fällen die Mitsunobu-Reaktion anwendbar, bei größeren Verbindungen wurde auf die Williamson'sche Ethersynthese mit verschiedenen Basen zurückgegriffen. Die

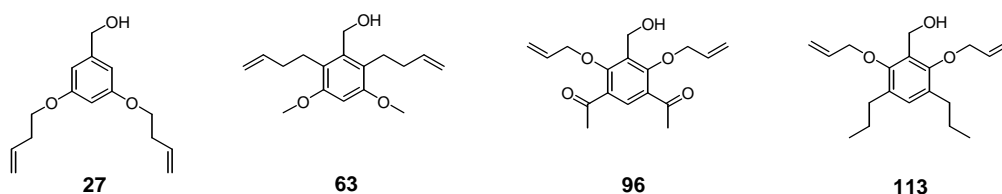


Abb. 20: Aromaten mit optimaler Armlänge für die Metathese-Reaktion

konvergente Synthesemethode bereitete Probleme und war nur für die kleinen Dendrone mäßig erfolgreich. Wenn hier die Optimierung der Reaktionsbedingungen gelänge, wäre dies eine sehr wichtige Alternative zur divergenten Methode, da sich die Produkte wesentlich leichter reinigen ließen und Nebenprodukte einfacher zu entfernen wären. Die Dendrimer-Peripherien waren in allen Fällen für ein erfolgreiches Crosslinking per Metathese-Reaktion geeignet und gleichzeitig groß genug, um die Dimer-Bildung zu verhindern, was jeweils durch MALDI-ToF-Spektrometrie gezeigt wurde. So konnte auf die Verwendung sehr teurer Reagentien und den Aufbau sehr großer Dendrone verzichtet werden. Es hat sich herausgestellt, daß Butenyl-Arme (**63**), bzw. Allyloxy-Arme (**96** und **113**) am Aromaten die optimale Länge für das Crosslinking hatten, so daß bei den daraus resultierenden

Dendrimere in der Metathese-Reaktion die besten Ergebnisse erzielt werden konnten. Längere Seitenketten führten zu Quervernetzungen während der Metathese-Reaktion und damit nach der Kernentfernung hauptsächlich zu Schablonen aus zwei und drei Dendronen als unerwünschte Produkte.

Die Verwendung der verschiedenen Aromaten ist aber nicht auf Kohlenhydrat-zentrierte Dendrimere beschränkt; es wäre ebenso sehr interessant, größere Dendrimere mit anderen Kernen aufzubauen, um die Anwendbarkeit der untersuchten Aromaten auch für diese Spezies zu testen. Für diesen Fall würden vielleicht sogar die Allyl-Arme die geeignete Länge besitzen, weil die Dendrone im Falle größerer Moleküle dichter gepackt sind. Je kürzer die Seitenketten sind, desto unwahrscheinlicher ist die Dimer-Bildung.

Das überraschende Ergebnis, daß die untersuchten Dendrimere mit dem Aromaten **27** ebenfalls keine Dimere bei der Metathese-Reaktion bilden, konnte nicht geklärt werden. Es ist jedoch zu vermuten, daß dies nur für diese kleinen Dendrimere der Fall ist. Die Untersuchungen von Zimmerman et al. zeigten eindeutig die Dimer-Bildung beim Arbeiten in konzentrierter Lösung.

Da das Gerüst der Moleküle stabil gebaut wurde, war die Verseifung der Esterfunktionen zu den entsprechenden Carbonsäuren und auch die Umesterung zu den Methylestern unproblematisch. Es bieten sich noch weitere Reagentien, wie z. B. Amine, für die Kernentfernung an, die zu Amiden führen, welche durch Wasserstoffbrückenbindungen ebenfalls in der Lage sind, Moleküle zu binden.

Diese so erhaltenen molekularen Schablonen bzw. Taschen stehen nun für Tests bereit, um die Eigenschaften dieser besonderen Verbindungen kennenzulernen und Möglichkeiten für ihre Anwendung aufzuzeigen. Hier bietet es sich zunächst an, kleine Moleküle zu binden und die Bindungskonstanten - z. B. durch NMR-Titrations - zu bestimmen, um festzustellen, wie groß die Affinität für bestimmte Moleküle ist und ob somit dann Molekulares Prägen möglich wäre. Als kleine Moleküle kämen im wesentlichen sehr polare Verbindungen, wie z. B. Zucker und Aminosäuren, in Frage, da diese durch ihren polaren Charakter starke Wechselwirkungen mit den Carbonsäurefunktionen eingehen können. Es ließe sich dann auch feststellen, ob aus einer Bibliothek von Verbindungen (verschiedene Zucker, Aminosäuren o. ä. Stoffklassen) bestimmte Moleküle bevorzugt oder sogar selektiv gebunden werden.

7 Summary and Outlook

This project deals with a Molecular Imprinting concept. It has been the goal of this work to equip a carbohydrate core with a dendritic periphery, cross-link it via metathesis reaction and remove the carbohydrate core eventually.

So far Molecular Imprinting with dendrimers has required very diluted solutions to prevent dimer formation. By moving the alkenyl chains to the inside of the dendrimer and blocking the outside with bulky groups, this problem could be solved in the course of this work. Now metathesis reaction can be performed even in substantially more concentrated solutions.

A variety of different aromatic moieties has been provided (Abb. 20), that can be synthesized easily from simple precursors and can be expanded to carbohydrate-cored dendrimers following a divergent approach. In some cases the Mitsunobu reaction was successful, but for the larger compounds Williamson's ether synthesis was advantageous using different bases. The convergent method was problematic and could be carried out only

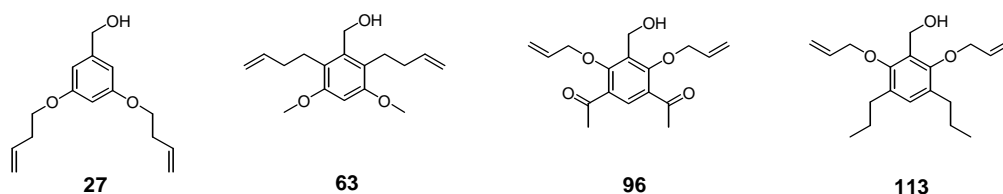


Abb. 20: Aromatic moieties with optimal chain length for the metathesis reaction

for the smaller wedges with moderate success. If it would be possible to optimise this reaction, it would become an important alternative to the divergent method, since purification of the products would be facilitated. The dendrimer peripheries were all suitable for successful crosslinking by metathesis and were even bulky enough to avoid dimer formation. This could be shown by MALDI-ToF-spectrometry. It has turned out, that the butenyl arms (**63**) as well as allyloxy spacers (**96** and **113**) on the aromatic moiety were optimal for crosslinking, so that the best results could be obtained with the dendrimers derived from these aromats. Longer side chains led to complex molecular networks during the metathesis reaction and therefore after the core-removal mainly molecular matrices with two or three wedges as undesired products were obtained.

The application of the various aromatic molecules is not limited to the use of carbohydrate-cored dendrimers. It will be very interesting, to build up even larger dendrimers with different cores, to investigate, whether the aromatic compounds are applicable for those species, too.

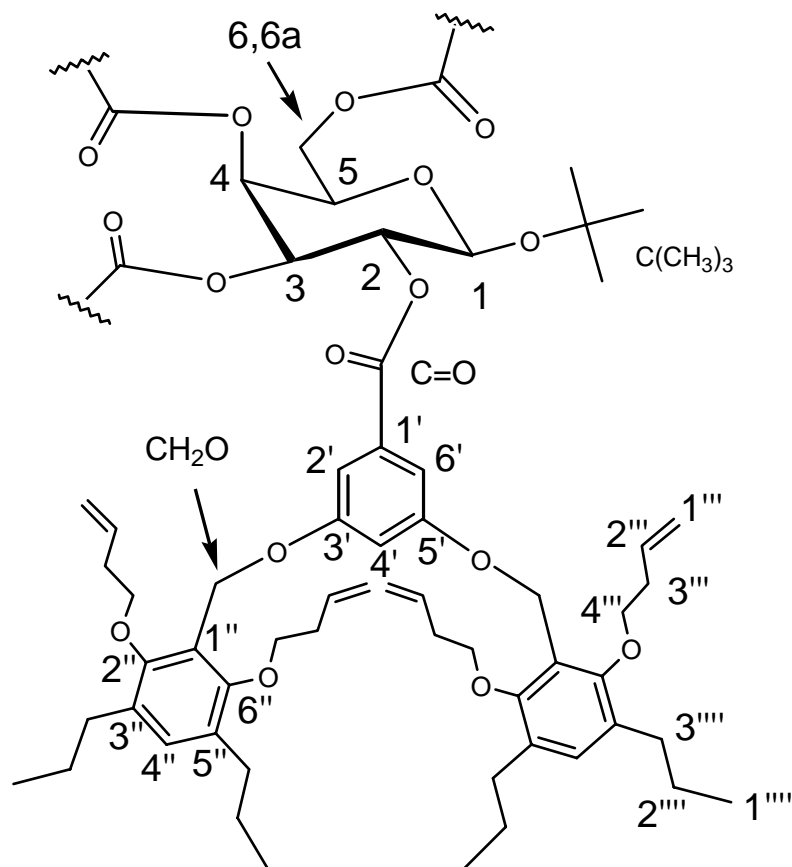
For such cases even the allyl arms may be long enough, because the wedges would be more densely packed. The shorter the side chains on the aromatic moieties, the more unlikely is the formation of dimers. The surprising result, that no formation of dimers could be determined during the metathesis reaction with the examined dendrimers build up with the aromatic molecule **27**, could not be explained. It can be assumed, that this effect is due to the small size of the dendrimers. The investigations of Zimmerman et al. have shown clearly the formation of dimers while working in concentrated solution.

Because the molecular scaffold, which has been synthesized, is very stable, the saponification to the corresponding carbonic acids and even the esterification to the methylesters, were performed easily. There are more reagents available for the core removal, like amines, leading to amides, which are also capable, to bind molecules through hydrogen bonding interactions.

With these obtained molecular matrices and pockets different tests will be eventually performed, to investigate the properties of these intriguing compounds and to demonstrate some possibilities for applications. The first step might be to investigate binding of small molecules by NMR titration. Most interesting small molecules would be very polar compounds, like sugars and amino acids, since these substances could undergo strong interactions with the interior carbonic acids, because of their polar character. Thus, it will become clear, if Molecular Imprinting with the herein designed molecules is possible.

8 Experimenteller Teil

8.1 Benennung der Gerüst-Atome der Dendrimere



Kern:	H-1 bis H-6 und C-1 bis C-6
1. Generation:	H-1' bis H-6' und C-1' bis C-6'
2. Generation:	H-1'' bis H-6'' und C-1'' bis C-6''
Arme:	H-1''' bis H-5''' und C-1''' bis C-5'''

Die Nummerierung der Arme beginnt entgegen der IUPAC-Regel zur Vereinheitlichung immer an der endständigen Doppelbindung.

Peripherie:	H-1'''' bis H-3'''' und C-1'''' bis C-3''''
Dendrone:	Zwischen den Dendronen wird nicht unterschieden

8.2 Allgemeine Methoden

Soweit nicht speziell vermerkt, wurden alle Reaktionen unter normalen atmosphärischen Bedingungen durchgeführt. Reaktionen, welche die Abwesenheit von Wasser und Sauerstoff erfordern, wurden in ausgeheizten Apparaturen und unter Stickstoff als Inertgas durchgeführt.

Trockene Lösungsmittel wurden vom Hersteller bezogen, bzw. im Falle von DCM durch mehrstündiges Kochen über Calciumhydrid und anschließender Destillation erhalten.

Dünnschichtchromatogramme wurden auf Kieselgelfolie 60 F₂₅₄ der Firma Merck angefertigt. Die Detektion erfolgte durch UV-Licht. Für alle Chromatographien wurde Kieselgel 60 (Korngröße 0.040-0.063 mm, 230-400 mesh) der Firma Merck verwendet. Für die Flash-Chromatographie wurde ein Überdruck von 0.5 bar auf die Säule gegeben. Gelpermeationschromatographie wurde an Sephadex LH-20 der Firma Pharmacia durchgeführt.

Elementaranalysen wurden im Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel durch geführt. Bedingt durch den sirupösen Charakter vieler dargestellter Verbindungen ließen sich letzte Lösungsmittelreste nicht aus den Proben entfernen, so daß die entsprechenden Lösungsmittel bei der Berechnung berücksichtigt wurden.

Die Messung aller Schmelzpunkte erfolgte an einem Schmelzpunktbestimmungsgerät der Firma Büchi (Büchi 510).

Zur Messung von IR-Spektren wurden alle Substanzen mit Kaliumbromid vermengt und zu einer Pille gepreßt. Die Messung erfolgte an einem FT-IR 1600-Spektrometer der Firma Perkin Elmer.

NMR-Spektren wurden an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel an den Geräten ARX 300 (300.13 MHz für ¹H, 75.47 MHz für ¹³C), DRX 500 (500.13 MHz für ¹H, 125.76 MHz für ¹³C) und AC 200 (200.13 MHz für ¹H, 50.03 MHz für ¹³C) der Firma Bruker aufgenommen. Die Zuordnung der Signale wurde, wenn nötig, mit Hilfe weiterer ein- und zweidimensionaler Methoden (DEPT, COSY, HSQC, HMBC) vorgenommen.

MALDI-ToF-Massenspektren wurden an einem Biflex III-Gerät der Firma Bruker mit 19 kV Beschleunigungsspannung aufgenommen. Als Matrix wurde CCA in THF oder DHB in Wasser verwendet. Bestrahlung erfolgte mit einem Stickstofflaser bei 337 nm. Massenspektren (Ionisationsmethoden: EI und CI) wurden an einem MAT 8200-Gerät der Firma Finnigan gemessen. EI-ToF-Spektren wurden an einer Mariner Workstation (Baujahr Juni 2001, Seriennummer 5280) aufgenommen.

8.3 Allgemeine Arbeitsvorschriften

AAV 1: Metathese-Reaktion mit dem Grubbs-Katalysator der ersten Generation

Die Ausgangsverbindung wurde in DCM ($c = 10^{-3}$ mol/L, bzw. $c = 10^{-5}$ mol/L für Dendrimere mit Homoallylgruppen in den *meta*-Positionen der Aromaten) vorgelegt und 4 mol% pro Doppelbindung Grubbs-Katalysator der ersten Generation zugefügt. Die Mischung wurde 24 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt durch Chromatographie an Kieselgel gereinigt. Die NMR-Spektren wurden aufgrund der extrem breiten Signale nicht ausgewertet.

AAV 2: Entfernung des Kohlenhydrat-Kerns mit Natriummethanolat (Umesterung)

Die Ausgangsverbindung wurde in Methanol oder einer Mischung aus Methanol und THF vorgelegt und ca. 20 eq. Natriummethanolat zugefügt. Der Ansatz wurde über Nacht bei Zimmertemperatur gerührt und anschließend mit Amberlite IR 120 neutralisiert. Das Harz wurde abfiltriert, gründlich mit THF gewaschen und die Lösungsmittel des Filtrates i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Chromatographie an Kieselgel gereinigt. Eine Auswertung der ^1H -NMR-Spektren war in allen Fällen schwierig, weil die Signale sehr breit waren. Die charakteristischen Signalgruppen waren aber vorhanden. Das Auftreten der Protonen für die Methylester war ein Hinweis auf das vorliegende Produkt.

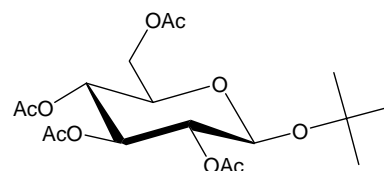
AAV 3: Entfernung des Kohlenhydrat-Kerns mit Kaliumhydroxid (Verseifung)

Die Ausgangsverbindung wurde in Ethanol, Ethanol/DMSO bzw. Ethanol/THF vorgelegt und ca. 20 eq. Kaliumhydroxid zugefügt. Der Ansatz wurde 16 h bei Zimmertemperatur oder in der Siedehitze gerührt und anschließend mit 2N Salzsäure neutralisiert. Die Lösungsmittel wurden i. Vak. entfernt und Wasser und DCM zu dem Rückstand gegeben. Die wäßrige Phase wurde zweimal mit DCM extrahiert und die vereinigten Extrakte mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt durch Chromatographie an Kieselgel gereinigt.

8.4 Einzelvorschriften

t-Butyl-2,3,4,6-*O*-acetyl- β -D-glucosid (**4**)

70.0 mL (730 mmol) trockenes *t*-Butanol und 21.0 g (73.0 mmol) Silbercarbonat wurden mit gepulvertem aktiviertem Molsieb (4 A) in 180 mL trockenem Diethylether suspendiert und 2 h gerührt. Dann wurden 30.0 g (73.0 mmol) des Glucosylbromids **3** zugegeben und die Mischung 2 ½ d bei Zimmertemperatur gerührt, wobei nach 1 d noch einmal 10 g Silbercarbonat zugegeben wurden. Der Ansatz wurde über einer mit Dichlormethan gepackten Celiteschicht filtriert und die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde an Kieselgel (Tol/MeOH 3:1) gereinigt. Man erhielt einen farblosen kristallinen Feststoff.



Ausb.: 14.4 g, (35.5 mmol) 49%;

Schmp.: 142-144 °C, Lit.³⁶: 143-144 °C;

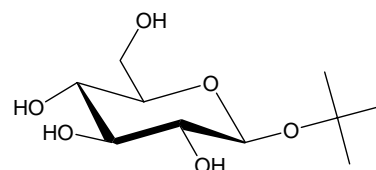
¹H-NMR (300.13 MHz, CDCl₃): δ = 5.23 (dd, 1 H, H-3), 5.03 (dd, 1 H, H-4), 4.94 (dd, 1 H, H-2), 4.65 (d, 1 H, H-1), 4.23 (dd, 1 H, H-6), 4.10 (dd, 1 H, H-6a), 3.69 (ddd, 1 H, H-5), 2.06, 2.04, 2.03, 2.01 (4 s, 12 H, OAc), 1.23 (s, 9H, C(CH₃)₃); ³J_{1,2} = 8.0, ³J_{2,3} = 9.7, ³J_{3,4} = 9.3, ³J_{4,5} = 10.0, ³J_{5,6} = 5.7, ³J_{5,6a} = 2.5, ²J_{6,6a} = 12.2;

¹³C-NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ = 170.6, 170.4, 169.4, 169.1 (4 C, C=O), 95.4 (CH, C-1), 76.6 (C, C(CH₃)₃), 73.0, 71.5, 71.5, 68.7 (4 CH, C-2, C-3, C-4, C-5), 62.4 (CH₂, C-6), 28.4 (CH₃, C(CH₃)₃), 20.7, 20.6 (2 CH₃, OAc) ppm;

MS(EI-ToF): m/z = 427.14 [M + Na]⁺, (M = 404.41 errechnet für C₁₈H₂₈O₁₀).

t-Butyl- β -D-glucosid (**5**)

12.0 g (29.7 mmol) des *t*-Butylglucosids **4** wurden in trockenem Methanol gelöst und ein Stückchen Natrium zugegeben. Die Mischung wurde 3 h bei Zimmertemperatur gerührt bis die Entschützung vollständig war (DC) und



dann mit Amberlite IR 120 neutralisiert. Nach der Filtration wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Man erhielt ein farbloses Pulver.

Ausb.: 6.90 g (29.2 mmol) 98%;

Schmp.: 158 °C, Lit.³⁶: 163-164 °C;

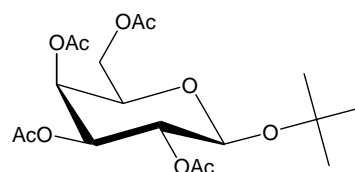
¹H-NMR (300.13 MHz, CD₃OD): δ = 4.48 (d, 1 H, H-1), 3.86 (dd, 1 H, H-6a), 3.67 (dd, 1 H, H-6), 3.40, 3.30 (2 dd, 2 H, H-3, H-4), 3.29 (ddd, 1 H, H-5), 3.15 (dd, 1 H, H-2), 1.32 (s, 9 H, C(CH₃)₃) ppm; ³J_{1,2} = 7.8, ³J_{2,3} = 9.1, ³J_{3,4} = 9.1, ³J_{5,6} = 5.4, ³J_{5,6a} = 2.2, ²J_{6,6a} = 11.9 Hz;

¹³C-NMR (75.47 MHz, CD₃OD): δ = 98.8 (CH, C-1), 78.1, 77.6, 75.1, 71.7 (4 CH, C-2, C-3, C-4, C-5), 76.9 (C, C(CH₃)₃), 62.8 (CH₂, C-6), 29.0 (CH₃, C(CH₃)₃) ppm;

MS(CI): *m/z* = 237.2 [M + H]⁺, (M = 236.26 errechnet für C₁₀H₂₀O₆).

t-Butyl-2,3,4,6-*O*-acetyl-β-D-galactosid (9)

22.0 mL (231 mmol) trockenes *t*-Butanol, 9.50 g (23.1 mmol) des Galactosylbromids **8** und 9.57 g (34.7 mmol) Silbercarbonat wurden in 60 mL trockenem Diethylether gegeben und die Mischung 3 d bei



Zimmertemperatur unter Argon gerührt, wobei nach 2½ d noch einmal 1.5 g Silbercarbonat zugegeben wurden. Die Silbersalze wurden abfiltriert und die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde zweimal durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (1. Cy/EE 1:1, 2. Cy/EE 2:1) gereinigt. Man erhielt ein farbloses hochviskoses Öl, welches langsam kristallisierte.

Ausb.: 3.42 g, (8.46 mmol) 37% (45% nach der ersten Chromatographie);

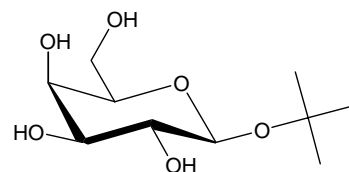
¹H-NMR (300.13 MHz, CDCl₃): δ = 5.38 (dd, 1 H, H-4), 5.18 (dd, 1 H, H-2), 5.04 (dd, 1 H, H-3), 4.62 (d, 1 H, H-1), 4.18 (dd, 1 H, H-6), 4.10 (dd, 1 H, H-6a), 3.90 (ddd, 1 H, H-5), 2.15, 2.04, 2.03, 1.99 (4 s, 12 H, OAc), 1.24 (s, 9H, C(CH₃)₃); ³J_{1,2} = 7.8, ³J_{2,3} = 10.5, ³J_{3,4} = 3.5, ³J_{4,5} = 1.1, ³J_{5,6} = 7.1, ³J_{5,6a} = 6.4, ²J_{6,6a} = 11.2;

^{13}C -NMR (75.47 MHz, CDCl_3): $\delta = 170.4, 170.3, 170.2, 169.2$ (4 C, C=O), 95.9 (CH, C-1), 76.4 (C, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 71.1, 70.4, 69.1, 67.1 (4 CH, C-2, C-3, C-4, C-5), 61.5 (CH_2 , C-6), 28.4 (CH_3 , $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 20.8, 20.7, 20.6, 20.6 (4 CH_3 , OAc) ppm;

MS(EI-ToF): $m/z = 427.14$ [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$, ($\text{M} = 404.41$ errechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_{10}$).

t-Butyl- β -D-galactosid (10)

3.42 g (8.46 mmol) des *t*-Butylgalactosids **9** wurden in 60 mL trockenem Methanol gelöst und zwei Stückchen Natrium zugegeben. Die Mischung wurde 2½ h bei Zimmertemperatur bis zur vollständigen Umsetzung gerührt (DC) und dann mit Amberlite IR 120 neutralisiert. Nach der Filtration wurden die Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Man erhielt einen farblosen, klebrigen Schaum.



Ausb.: 2.00 g (8.46 mmol) quant.;

Schmp.: 115-118°C, Lit.³⁵: 119-120 °C;

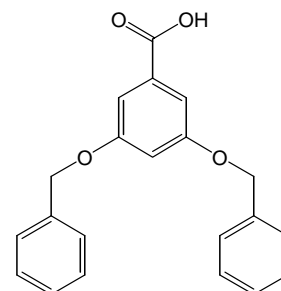
^1H -NMR (500.13 MHz, CD_3OD): $\delta = 4.44$ (d, 1 H, H-1), 3.88 (dd, 1 H, H-4), 3.75 (dd, 1 H, H-6), 3.72 (dd, 1 H, H-6a), 3.53 (m, 1 H, H-5), 3.52 (dd, 1 H, H-3), 3.49 (dd, 1 H, H-2), 1.32 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm; $^3\text{J}_{1,2} = 7.0$, $^3\text{J}_{2,3} = 9.7$, $^3\text{J}_{3,4} = 3.1$, $^3\text{J}_{5,6} = 6.1$, $^3\text{J}_{5,6a} = 6.0$, $^2\text{J}_{6,6a} = 11.2$ Hz ;

^{13}C -NMR (75.47 MHz, CD_3OD): $\delta = 99.4$ (CH, C-1), 76.7 (C, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 76.2, 75.0, 72.6, 70.1 (4 CH, C-2, C-3, C-4, C-5), 62.3 (CH_2 , C-6), 29.0 (CH_3 , $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$) ppm;

MS(EI-ToF): $m/z = 237.1$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$, 163.0 [$\text{M} - \text{OC}(\text{CH}_3)_3$] $^+$ ($\text{M} = 236.13$ errechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_6$).

3,5-Dibenzoyloxybenzoesäure (12)

25.0 mL (210 mmol) Benzylbromid, 10.0 g (64.9 mmol) 3,5-Dihydroxybenzoesäure, 20.0 g (150 mmol) Kaliumcarbonat und 550 mg (2.10 mmol) 18-Krone-6-Ether wurden in 250 mL trockenem Aceton unter Argon und Rückfluß 24 h gerührt. Nach



dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel vollständig entfernt und das Rohprodukt in 110 mL Ethanol und 30 mL Wasser gegeben. Dann wurden 20 g Kaliumhydroxid zugefügt und die Mischung 24 h unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abkühlen wurde der Alkohol weitestgehend entfernt und 400 mL Wasser zur Reaktionsmischung gegeben, die mit Eisessig dann auf den pH-Wert von 5 eingestellt wurde. Die Mischung wurde achtmal mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten Extrakte über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, bis das Rohprodukt wieder ausfiel. Es wurde abfiltriert und mit kaltem Aceton (-20 °C) gewaschen. Dann wurde aus Aceton unkristallisiert. Man erhielt farblose Kristalle.

Ausb.: 15.8 g (47.3 mmol), 73%;

Schmp.: 215-217.5 °C, Lit.³⁷: 210-211 °C;

¹H-NMR (200.13 MHz, DMSO-D₆): δ = 13.0 (s, br., 1 H, COOH), 7.50-7.28 (m, 10 H, Benzyl-H), 7.16 (d, 2 H, H-2,6), 6.92 (t, 1 H, H-4), 5.13 (s, 4 H, OCH₂) ppm; ⁴J_{2,4} = 2.4 Hz;

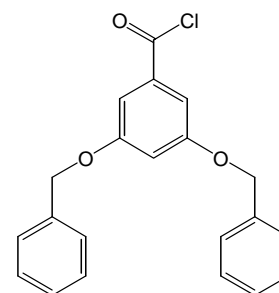
¹³C-NMR (75.47 MHz, DMSO-d₆): δ = 166.6 (C, COOH), 159.4 (C, C-3,5), 136.8 (C, C-1'), 132.9 (C, C-1), 128.5 (CH, C-3',5'), 127.9, 127.7 (CH, C-2',4',6'), 108.0, 106.6 (CH, C-2,4,6), 69.5 (CH₂, CH₂O) ppm;

IR-Spektrum (KBr): ν = 3000-2600 (br, CH-Valenz), 2870 (COOH), 1691 (C=O), 1595 (Ringschwingung Aromat), 1166 (C-O-C Valenzschwingung) cm⁻¹;

MS(CI): m/z = 335.2 [M + H]⁺, (M = 334.12 errechnet für C₂₁H₁₈O₄).

3,5-Dibenzoyloxybenzoesäurechlorid (13)

6.95 g (20.8 mmol) der Carbonsäure **12** wurden in 23 mL DCM gelöst, fünf Tropfen DMF und dann bei Zimmertemperatur 3.57 mL (41.6 mmol, 2 eq.) Oxalylchlorid zugegeben. Die Mischung wurde 2 h gerührt und die flüchtigen Bestandteile dann i. Vak. entfernt. Man erhielt einen gelbgrünen Feststoff, der nicht weiter gereinigt wurde.



Ausb.: 7.33 g (20.8 mmol), quant.;

Schmp.: 74-75 °C, Lit.¹³²: 81-83 °C;

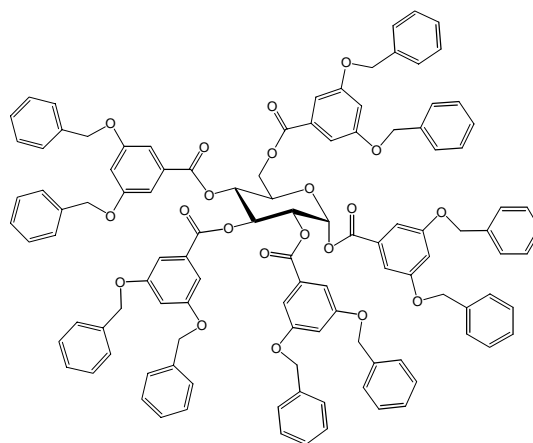
¹H-NMR (200.13 MHz, CDCl₃): δ = 7.50-7.30 (m, 12 H, Aryl-H), 6.89 (t, 1 H, H-4), 5.06 (s, 4 H, CH₂) ppm; ⁴J_{2,4} = 2.3 Hz;

MS(EI-ToF): *m/z* = 349.13 [M]⁺, (M = 352.82 errechnet für C₂₁H₁₇ClO₃);

IR(KBr): ν = 1763.8 (C=O) cm⁻¹.

1,2,3,4,6-Penta-*O*-(3',5'-dibenzyloxybenzoyl)-α-D-glucopyranose (14)

7.70 g (21.8 mmol, 5.2 eq.) des Säurechlorids **13**, 756 mg (4.20 mmol) D-Glucose, 646 mg (5.14 mmol) DMAP und 6.70 mL (52.5 mmol) Triethylamin wurden in 350 mL trockenem DCM gelöst und 40 h unter Rückfluß gerührt. Danach wurde die Mischung mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde zweimal durch Flash-Chromatographie (1. Kieselgel Cy/EE 5:2, 2. Alox Cy/EE 4:1) gereinigt. Man erhielt ein Anomerengemisch (α:β 4.4:1) als farblosen Schaum.



Ausb.: 6.42 g (3.64 mmol), 87%, Lit.³⁹: 50% (β-Anomer);

¹H-NMR (500.13 MHz, Acton-D₆): δ = 7.50-7.20 (m, 60 H, H-Bn-Gr, H-2', H-6'), 6.95, (d, 1 H, H-1), 6.91, 6.90, 6.87, 6.82, 6.80 (5 t, 5 H, H-4'), 6.45 (dd, 1 H, H-3), 6.04 (dd, 1 H, H-4), 5.85 (m, 1 H, H-2), 5.20-4.80 (m, 21 H, H-5, OCH₂), 4.77 (dd, 1 H, H-6'), 4.53 (m, 1 H, H-6); ³J_{1,2} = 3.8, ³J_{2,3} = 10.1, ³J_{3,4} = 9.9, ³J_{4,5} = 10.0, ³J_{5,6} = 4.3, ³J_{5,6'} = 2.9, ²J_{6,6'} = 12.5, ⁴J_{Aryl-H} = 2.3 Hz;

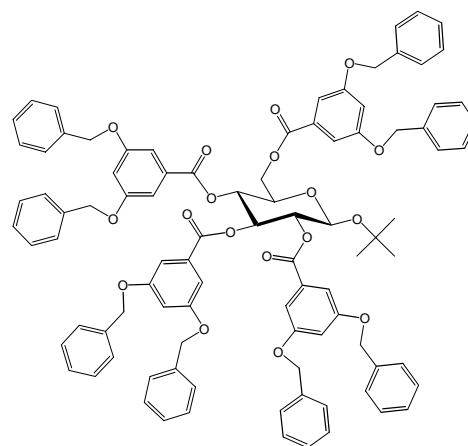
¹³C-NMR (125.76 MHz, Aceton-d₆): δ = 166.3, 166.0, 165.8, 165.4, 164.8 (5 C, C=O), 161.0, 160.9, 160.8 (3 C, C-3',5'), 137.8, 137.6, 137.5 (3 C, C-1''), 132.6, 132.3, 132.2, 132.1, 132.0 (5 C, C-1'), 129.3, 129.2, 129.1, 128.8, 128.7, 128.6, 128.4 (7 CH, C-3'',5'', C-2'',4'',6''), 109.4, 109.3, 109.1, 109.0, 108.6, 108.5, 108.1, 108.0 (8 CH, C-2',4',6'), 91.2 (CH, C-1),

72.2 (CH, C-3), 71.8 (CH, C-2), 71.4 (CH, C-5), 70.8, 70.7 (2 CH₂, OCH₂), 70.1 (CH, C-4), 63.5 (CH₂, C-6) ppm;

MALDI-ToF: $m/z = 1801.9 [M + K]^+$, (M = 1761.9 errechnet für C₁₁₁H₉₂O₂₁).

***t*-Butyl-2,3,4,6-tetra-*O*-(3',5'-dibenzyloxybenzoyl)- β -D-glucopyranose (15)**

9.00 g (25.5 mmol) des Säurechlorids **13**, 1.49 g (6.30 mmol) des Glucosids **5**, 800 mg (6.50 mmol) DMAP und 8.9 mL (69 mmol) Triethylamin wurden in 500 mL trockenes DCM gegeben und 30 h unter Rückfluß gerührt. Dann wurde der Ansatz in 300 mL 1M Phosphorsäure gegeben, die wäßrige Phase mit DCM extrahiert und die vereinigten organischen Extrakte mit ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das



Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Cy/EE 4:1) gereinigt. Man erhielt einen weißen Schaum. Als Nebenprodukt wurde das dreifach substituierte Glucosid erhalten.

Ausb.: 6.97 g (4.64 mmol), 74%;

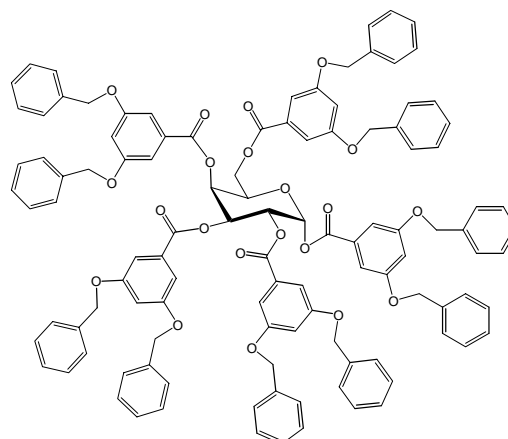
¹H-NMR (500.13 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.50-7.10$ (m, 48 H, Aryl-H), 6.91, 6.90, 6.86, 6.80 (4 t, 4 H, H-4'), 6.04 (dd, 1 H, H-3), 5.68 (dd, 1 H, H-4), 5.49 (m, 1 H, H-2), 5.39 (d, 1 H, H-1), 5.15, 5.10, 5.05, 5.01 (2 s, 2 d, 16 H, OCH₂), 4.71 (dd, 1 H, H-6), 4.48 (m, 2 H, H-5, H-6a), 1.24 (s, 9 H, *t*-Bu); ³J_{1,2} = 8.0, ³J_{2,3} = 9.5, ³J_{3,4} = 9.6, ⁴J_{Aryl-H} = 2.4 Hz;

¹³C-NMR (125.76 MHz, Aceton-d₆): $\delta = 166.1, 166.0, 165.8, 165.2$ (4 C, C=O), 160.8, 160.7 (2 C, C-3',5'), 137.8, 137.7, 137.6 (3 C, C-1''), 132.7, 132.5, 132.1, 132.0 (4 C, C-1'), 129.3, 129.2, 128.7, 128.5, 128.4 (5 CH, C-3'',5'', C-2'',4'',6''), 109.3, 109.2, 109.1, 108.0, 107.9, (5 CH, C-2',4',6'), 96.3 (CH, C-1), 77.1 (C, C(CH₃)₃), 74.8, 73.2, 72.2, 71.4 (CH, C-2, C-3, C-4, C-5), 70.8, 70.7 (2 CH₂, OCH₂), 64.5 (CH₂, C-6), 28.8 (CH₃, C(CH₃)₃) ppm;

MALDI-ToF: $m/z = 1524.3 [M + Na]^+$, (M = 1501.66 errechnet für C₉₄H₈₄O₁₈).

1,2,3,4,6-Penta-O-(3',5'-dibenzyloxybenzoyl)- α -D-galactopyranose (16)

7.13 g (20.2 mmol, 5.2 eq.) des Säurechlorids **13**, 700 mg (3.89 mmol) D-Galactose, 555 mg (4.55 mmol) DMAP und 6.8 mL (49 mmol) Triethylamin wurden in 300 mL trockenem DCM gelöst und 29 h unter Rückfluß gerührt. Danach wurde die Mischung mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Cy/EE 5:2) gereinigt. Man erhielt ein Anomerengemisch (α : β \approx 8:1) als gelblichen Schaum.



Ausb.: 5.96 g (3.08 mmol), 87%;

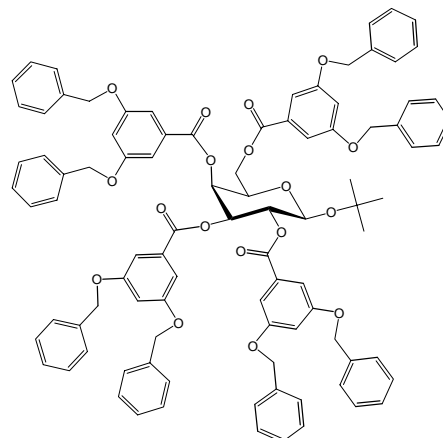
$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, Acton- d_6): δ = 7.50-7.11 (m, 60 H, H-Bn, H-2',6'), 7.06 (d, 1 H, H-1), 6.91, 6.90, 6.89, 6.80, 6.78 (5 t, 5 H, H-4'), 6.37-6.34 (m, 1 H, H-3), 6.34 (dd, 1 H, H-4), 6.11 (dd, 1 H, H-2), 5.20-5.17 (m, 1 H, H-5), 5.15-4.98 (m, 20 H, OCH₂), 4.70 (dd, 1 H, H-6a), 4.41 (dd, 1 H, H-6) ppm; $^3J_{1,2}$ = 3.6, $^3J_{2,3}$ = 10.2, $^3J_{3,4}$ = 3.3, $^3J_{4,5}$ = 1.5, $^3J_{5,6}$ = 7.1, $^3J_{5,6a}$ = 6.4, $^2J_{6,6a}$ = 11.2, $^4J_{\text{Aryl-H}}$ = 2.4 Hz;

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.76 MHz, Aceton- d_6): δ = 166.1, 165.7, 165.6, 165.4, 164.9 (5 C, C=O), 161.0, 160.7, 160.7, 160.7, 160.7 (5 C, C-3',5'), 137.7, 137.6, 137.4 (3 C, C-1''), 132.4, 132.1, 131.9, 131.8, 131.7 (5 C, C-1'), 129.3, 129.2, 129.2, 129.2, 129.1, 128.8, 128.7, 128.6, 128.6, 128.5, 128.5, 128.5, 128.4, 128.4 (14 CH, C-3'',5'', C-2'',4'',6''), 109.5, 109.3, 109.0, 108.9, 108.8, 108.4, 108.2 (7 CH, C-2',4',6'), 91.7 (CH, C-1), 70.8, 70.7, 70.6, 70.5, 70.5, 70.5 (6 CH₂, OCH₂), 70.2 (CH, C-2), 70.2 (CH, C-3)*, 69.8 (CH, C-5), 69.4 (CH, C-4)*, 62.4 (CH₂, C-6) ppm (* vertauschbar);

MALDI-ToF: m/z = 1785.0 [M + Na]⁺, m/z = 1801.0 [M + K]⁺, (M = 1761.9 errechnet für C₁₁₁H₉₂O₂₁).

***t*-Butyl-2,3,4,6-tetra-*O*-(3',5'-dibenzoyloxybenzoyl)- β -D-galactopyranose (17)**

5.51 g (15.6 mmol) des Säurechlorids **13**, 900 mg (3.81 mmol) des Galactosids **10**, 465 mg (3.81 mmol) DMAP und 5.9 mL (42 mmol) Triethylamin wurden in 300 mL trockenes DCM gegeben und 29 h unter Rückfluß gerührt. Dann wurde der Ansatz mit 150 mL 1M Phosphorsäure gewaschen, die wäßrige Phase mit DCM extrahiert und die vereinigten organischen Extrakte über Magnesiumsulfat getrocknet. Dann wurde das Lösungsmittel i. Vak.



entfernt und das Rohprodukt durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Cy/EE 4:1) gereinigt. Man erhielt einen weißen Schaum. Als Nebenprodukt wurden 695 mg (15%) des dreifach substituierten Galactosids erhalten.

Ausb.: 4.26 g (2.84 mmol), 74%;

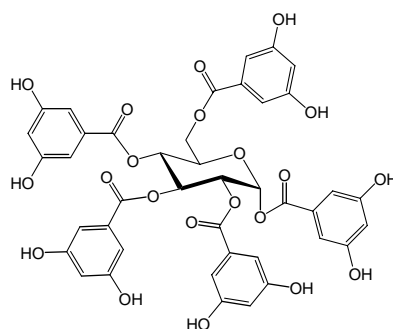
$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, CDCl_3): δ = 7.50-7.10 (m, 48 H, Aryl-H), 6.91, 6.90, 6.86, 6.80 (4 t, 4 H, H-4'), 6.04 (dd \approx t, 1 H, H-3), 5.68 (dd, 1 H, H-4), 5.49 (m, 1 H, H-2), 5.39 (d, 1 H, H-1), 5.15, 5.10, 5.05, 5.01 (2 s, 2 d, 16 H, OCH_2), 4.71 (dd, 1 H, H-6), 4.48 (m, 2 H, H-5, H-6a), 1.24 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); $^3\text{J}_{1,2}$ = 8.0, $^3\text{J}_{2,3}$ = 9.5, $^3\text{J}_{3,4}$ = 9.6, $^4\text{J}_{\text{Aryl-H}}$ = 2.4 Hz;

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.76 MHz, Aceton- d_6): δ = 165.1, 164.9, 164.5, 164.3 (4 C, C=O), 159.6, 159.6, 159.5, 159.5 (4 C, C-3',5'), 136.6, 136.5, 136.4, 136.3 (4 C, C-1''), 131.3, 131.0, 130.8, 130.6 (4 C, C-1'), 128.6, 128.5, 128.4, 128.1, 128.0, 128.0, 127.9, 127.8, 127.8, 127.7 (10 CH, C-3'',5'', C-2'',4'',6''), 108.1, 108.0, 107.8, 107.4, 107.1, 107.0 (6 CH, C-2',4',6'), 94.7 (CH, C-1), 76.1 (C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 72.0 (CH, C-3), 70.5 (CH, C-2), 70.1 (CH, C-5), 69.8, 69.7, 69.6, 69.5 (4 CH_2 , OCH_2), 69.4 (CH, C-4), 62.6 (CH_2 , C-6), 28.3 (CH_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm;

MALDI-ToF: m/z = 1524.5 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, m/z = 1541.6 $[\text{M} + \text{K}]^+$, (M = 1501.7 errechnet für $\text{C}_{94}\text{H}_{84}\text{O}_{18}$).

1,2,3,4,6-Penta-*O*-(3',5'-dihydroxybenzoyl)- α -D-glucopyranose (21)

4.85 g (2.75 mmol) des benzylgeschützten Glucosids **14** wurden in 150 mL trockenem THF gelöst, 1.0 g Palladium auf Aktivkohle (10% Pd) zugegeben und die Mischung 5 h bei Zimmertemperatur unter Wasserstoff-atmosphäre gerührt. Dann wurde der Katalysator durch über eine mit THF gepackte Celite-Schicht abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Man erhielt einen weißen Schaum.



Ausb.: 2.37 g (2.75 mmol) quant. (Anomerengemisch α : β = 4.4:1);

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, Aceton- d_6): δ = 8.81, 8.63, 8.60, 8.59, 8.57 (5 s, 10 H, OH), 7.19, 7.11, 6.98, 6.91, 6.91 (5 d, 10 H, H-2', H-6'), 6.84 (d, 1 H, H-1), 6.70, 6.63, 6.58, 6.53, 6.50 (5 t, 5 H, H-4'), 6.25 (dd, 1 H, H-3), 5.88 (dd, 1 H, H-4), 5.63 (dd, 1 H, H-2), 4.80 (ddd, 1 H, H-5), 4.60 (dd, 1 H, H-6'), 4.54 (dd, 1 H, H-6) ppm; $^3J_{1,2}$ = 3.7, $^3J_{2,3}$ = 10.3, $^3J_{3,4}$ = 10.0, $^3J_{4,5}$ = 10.2, $^3J_{5,6}$ = 3.7, $^3J_{5,6'}$ = 2.3, $^2J_{6,6'}$ = 12.7, $^4J_{\text{Aryl-H}}$ = 2.3 Hz;

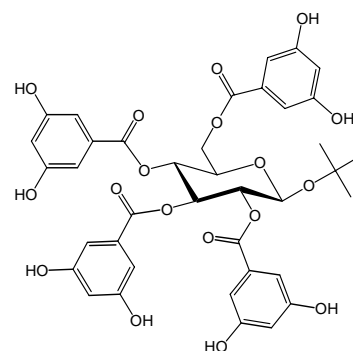
$^{13}\text{C-NMR}$ (125.76 MHz, Aceton- d_6): δ = 166.3, 166.1, 165.9, 165.5, 164.9 5 (5 C, C=O), 159.6, 159.5, 159.4, 159.3, 159.3 (10 C, C-3', C-5'), 132.7, 131.9, 131.8, 131.8, 131.5 (5 C, C-1'), 109.1, 109.0, 108.9, 108.8, 108.8, 108.7, 108.6, 108.5, 108.2 (9 CH, C-2', 4', 6'), 90.5 (CH, C-1), 71.5, 71.5 (2 CH, C-2, C-5), 71.0 (CH, C-3), 69.0 (CH, C-4), 62.6 (CH₂, C-6) ppm;

MALDI-ToF: m/z = 883.2 [M + Na]⁺, 899.2 [M + K]⁺, (M = 860.68 errechnet für C₄₁H₃₂O₂₁);

EA: gefunden: C. 57.88, H. 4.56, O. 37.56, (berechnet für C₄₁H₃₂O₂₁ + 1.4 eq. THF + 0.3 eq. H₂O: C. 57.88, H. 4.57, O. 37.55).

***t*-Butyl-2,3,4,6-tetra-*O*-(3',5'-dihydroxybenzoyl)- β -D-glucopyranose (22)**

6.40 g (4.33 mmol) des benzylgeschützten Glucosids **15** wurden in 150 mL trockenem THF gelöst, 1.70 g Palladium auf Aktivkohle (10% Pd) zugegeben und die Mischung 5 h bei Zimmertemperatur unter Wasserstoffatmosphäre gerührt. Dann



wurde der Katalysator durch über eine mit THF gepackte Celite-Schicht abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Man erhielt einen weißen Schaum.

Ausb.: 3.38 g (4.33 mmol) quant.;

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, Aceton- d_6): δ = 8.66, 8.62, 8.61, 8.58 (4 s, 8 H, OH), 7.08, 6.99, 6.93, 6.85 (4 d, 8 H, H-2',6'), 6.62, 6.57, 6.56, 6.48 (4 t, 4 H, H-4'), 5.91 (dd, 1 H, H-3), 5.51 (dd, 1 H, H-4), 5.33 (dd, 1 H, H-2), 5.30 (d, 1 H, H-1), 4.51 (dd, 1 H, H-6'), 4.46 (dd, 1 H, H-6), 4.39 (ddd, 1 H, H-5), 1.28 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm; $^3\text{J}_{1,2}$ = 8.0, $^3\text{J}_{2,3}$ = 9.5, $^3\text{J}_{3,4}$ = 9.6, $^3\text{J}_{4,5}$ = 9.7, $^3\text{J}_{5,6}$ = 5.7, $^3\text{J}_{5,6'}$ = 2.3, $^2\text{J}_{6,6'}$ = 12.1, $^4\text{J}_{\text{Aryl-H}}$ = 2.3 Hz;

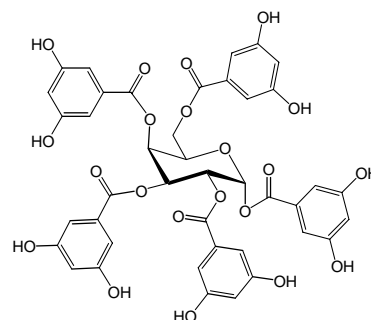
$^{13}\text{C-NMR}$ (125.76 MHz, Aceton- d_6): δ = 166.3, 165.9, 165.7, 165.3 (4 C, C=O), 159.3, 159.2 (8 C, C-3',5'), 132.7, 132.5, 132.0, 131.9 (4 C, C-1'), 108.8, 108.8, 108.7, 108.8 (4 CH, C-2',6'), 108.4, 108.3, 108.2, 108.1 (4 CH, C-4'), 96.2 (CH, C-1), 76.9 (C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 73.9 (CH, C-3), 72.8 (CH, C-2), 72.3 (CH, C-5), 70.3 (CH, C-4), 63.6 (CH_2 , C-6), 28.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm;

MALDI-ToF: m/z = 803.6 [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$, ($\text{M} = 780.68$ errechnet für $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{O}_{18}$);

EA: gefunden: C. 59.16, H. 5.39, O. 35.45, (berechnet für $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{O}_{18} + 1.1$ eq. THF: C. 59.22, H. 5.25, O. 35.53).

1,2,3,4,6-Penta-*O*-(3,5-dihydroxybenzoyl)- α -D-galactopyranose (23)

5.86 g (3.33 mmol) des benzylgeschützten Galactose-zentrierten Dendrimers **16** wurden in 180 mL trockenem THF gelöst, 1.21 g Palladium auf Aktivkohle (10% Pd) zugegeben und die Mischung 6 h bei Zimmertemperatur unter Wasserstoffatmosphäre gerührt. Dann wurde der Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Man erhielt einen farblosen Schaum.



Ausb.: 3.13 g (3.63 mmol) quant. (Anomerengemisch α : β \approx 8:1);

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 8.77, 8.75, 8.64, 8.59, 8.57$ (5 s, 10 H, OH), 7.18, 7.12, 6.97, 6.89, 6.87 (5 d, 10 H, H-2',6'), 6.90 (d, 1 H, H-1), 6.66, 6.64, 6.55, 6.51, 6.50 (5 t, 5 H, H-4'), 6.16 (dd, 1 H, H-4), 6.12 (dd, 1 H, H-3), 5.89 (dd, 1 H, H-2), 5.10 (ddd, 1 H, H-5), 4.56 (dd, 1 H, H-6a), 4.39 (dd, 1 H, H-6) ppm; $^3J_{1,2} = 3.7, ^3J_{2,3} = 10.8, ^3J_{3,4} = 3.3, ^3J_{4,5} = 1.1, ^3J_{5,6} = 7.4, ^3J_{5,6a} = 6.3, ^2J_{6,6a} = 11.2, ^4J_{\text{Aryl-H}} = 2.3$ Hz;

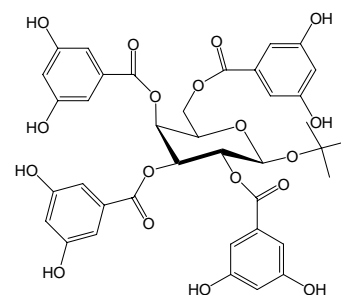
$^{13}\text{C-NMR}$ (125.76 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 166.1, 166.0, 165.8, 165.7, 164.9$ (5 C, C=O), 159.6, 159.6, 159.5, 159.4, 159.3, 159.3, 159.3, 159.2 (8 C, C-3',5'), 132.3, 131.9, 131.8, 131.7, 131.5 (5 C, C-1'), 109.0, 109.0, 109.0, 108.9, 108.8, 108.7, 108.7, 108.6, 108.6, 108.5, 108.4, 108.3, 108.2 (13 CH, C-2',4',6'), 91.0 (CH, C-1), 70.2 (CH, C-5), 69.2 (CH, C-3), 69.1 (CH, C-4), (CH, 68.6, C-2), 62.2 (CH₂, C-6) ppm;

MALDI-ToF: $m/z = 884.2$ [M + Na]⁺, 899.2 [M + K]⁺, (M = 860.68 errechnet für C₄₁H₃₂O₂₁);

EA: gefunden: C. 58.19, H. 4.71, O. 37.10, (berechnet für C₄₁H₃₂O₂₁ + 1.7 eq. THF + 0.2 eq. H₂O: C. 58.18, H. 4.70, O. 37.12).

***t*-Butyl-2,3,4,6-tetra-*O*-(3',5'-dihydroxybenzoyl)- β -D-galactopyranose (24)**

3.35 g (2.23 mmol) des benzylgeschützten Galactose-zentrierten Dendrimers **17** wurden in 100 mL trockenem THF gelöst, 890 mg Palladium auf Aktivkohle (10% Pd) zugegeben und die Mischung 6 h bei Zimmertemperatur unter Wasserstoff-atmosphäre gerührt. Dann wurde der Katalysator abfiltriert und die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Man erhielt einen farblosen Schaum.



Ausb.: 1.74 g (2.23 mmol) quant.;

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 8.79, 8.65, 8.61, 8.58$ (4 s, 8 H, OH), 7.07, 7.01, 6.98, 6.83 (4 d, 8 H, H-2',6'), 6.62, 6.60, 6.54, 6.48 (4 t, 4 H, H-4'), 5.90 (dd, 1 H, H-4), 5.67 (dd, 1 H, H-3), 5.58 (dd, 1 H, H-2), 5.30 (d, 1 H, H-1), 4.60 (ddd, 1 H, H-5), 4.51 (dd, 1 H, H-6), 4.36 (dd, 1 H, H-6a), 1.26 (s, 9 H, C(CH₃)₃) ppm; $^3J_{1,2} = 7.9, ^3J_{2,3} = 10.5, ^3J_{3,4} = 3.5, ^3J_{4,5} = 1.2, ^3J_{5,6} = 7.5, ^3J_{5,6a} = 5.5, ^2J_{6,6a} = 11.2, ^4J_{\text{Aryl-H}} = 2.3$ Hz;

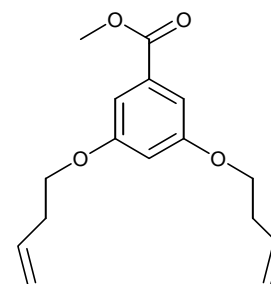
^{13}C -NMR (125.76 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 166.2, 165.9, 165.8, 165.5$ (4 C, C=O), 159.6, 159.5, 159.4, 159.3, 159.3, 159.2 159.2 (7 C, C-3',5'), 132.6, 132.5, 132.0, 131.9 (4 C, C-1'), 108.8 (CH, C-2',6'), 108.9, 108.8, 108.7, 108.6, 108.6, 108.6, 108.5, 108.3, 108.2, 108.2, 108.1, 107.9 (12 CH, C-2',4',6'), 96.5 (CH, C-1), 76.9 (C, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 72.9 (CH, C-3), 71.7 (CH, C-5), 70.5 (CH, C-2), 69.3 (CH, C-4), 63.2 (CH_2 , C-6), 28.8 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$) ppm;

MALDI-ToF: $m/z = 803.2$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$, $m/z = 819.2$ $[\text{M} + \text{K}]^+$, ($\text{M} = 780.68$ errechnet für $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{O}_{18}$);

EA: gefunden: C. 55.70, H. 5.09, O. 39.21, (berechnet für $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{O}_{18} + 2.2$ eq. H_2O : C. 55.64, H. 4.96, O. 39.40).

3,5-Dibut-1-enoxybenzoesäuremethylester (26)

19.9 mL (233 mmol) 1-Butenol, 17.8 g (106 mmol) 3,5-Dihydroxybenzoesäuremethylester und 69.3 g (264 mmol) Triphenylphosphin wurden in 250 mL THF gelöst und unter Eiskühlung 63.1 mL (326 mmol) DIAD in 750 mL THF sehr langsam zugetropft. Dann wurde noch 40 h bei Zimmertemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit Wasser gequentscht,



das THF i. Vak. weitestgehend entfernt und die wäßrige Phase mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wurde zweimal mit Kaliumhydroxid-Lösung (2.5 mol/L) und einmal mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach der Filtration wurde an Kieselgel (1. PE, 2. EE/PE 1:19) gereinigt. Man erhielt ein leicht gelbes Öl.

Ausb.: 23.0 g (85.0 mmol) 80%, Lit.²⁵: 76%;

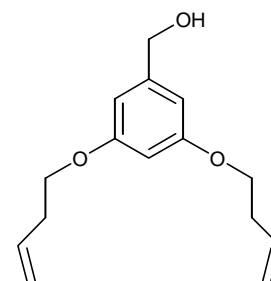
^1H -NMR (300.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.17$ (d, 2 H, H-2,6), 6.65 (t, 1 H, H-4), 5.90 (ddt, 2 H, H-2'), 5.17 (ddt, 2 H, H-1' trans), 5.12 (ddt, 2 H, H-1' cis), 4.03 (t, 4 H, H-4'), 3.90 (s, 3 H, CH_3), 2.54 (dtdd, 4 H, H-3') ppm; $^4\text{J}_{2,4} = 2.4$, $^3\text{J}_{1',2'\text{trans}} = 17.1$, $^3\text{J}_{1',2'\text{cis}} = 10.3$, $^3\text{J}_{2',3'} = 6.7$, $^2\text{J}_{1'\text{trans},1'\text{cis}} = 1.5$, $^4\text{J}_{1',3'\text{trans}} = 1.7$, $^4\text{J}_{1'\text{cis},3'} = 1.2$, $^3\text{J}_{4',3'} = 6.7$ Hz;

^{13}C -NMR (50.03 MHz, CDCl_3): $\delta = 166$ (C, Ester-C), 159.9 (C, C-3,5), 134.2 (CH, C-2'), 131.9 (C, C-1), 117.1 (CH_2 , C-1'), 107.9, 106.7, (2 CH, C-2,4,6), 67.5 (CH_2 , C-4'), 52.1 (CH_3 , OCH_3), 33.5 (CH_2 , C-3');

MS(EI-ToF): $m/z = 299.10$ $[M + Na]^+$, ($M = 276.33$ errechnet für $C_{16}H_{20}O_4$).

3,5-Dibut-1-enoxybenzylalkohol (27)

22.6 g (81.6 mmol) des Esters **26** in 300 mL trockenem THF wurden unter Eiskühlung langsam zu einer Suspension von 5.80 g (153 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in THF gegeben und dann bei Zimmertemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wurde mit Wasser gequentscht und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die wäßrige Phase wurde viermal mit Diethylether extrahiert, die organische Phase mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach der Filtration wurde der Ether i. Vak. abgezogen und das Rohprodukt durch Destillation gereinigt. Man erhielt eine farblose, leicht viskose Flüssigkeit.



Ausb.: 16.6 g (67.5 mmol), 83 % nach der Destillation, Lit.²⁵: 96%;

Sdp.: 147 °C / 0.02 mbar;

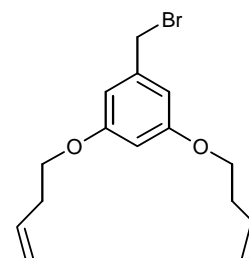
¹H-NMR (200.13 MHz, CDCl₃): $\delta = 6.50$ (d, 2 H, H-2,6), 6.38 (t, 1 H, H-4), 5.89 (ddt, 2 H, H-2'), 5.17 (ddt, 2 H, H-1' trans), 5.10 (ddt, 2 H, H-1' cis), 4.60 (s, 2 H, CH₂OH), 3.99 (t, 4 H, H-4'), 2.52 (dtdd, 4 H, H-3'), 1.91 (s, br., 1 H, OH) ppm; ⁴J_{2,4} = 2.3, ³J_{1',2',trans} = 17.2, ³J_{1',2',cis} = 10.3, ³J_{2',3'} = 6.7, ²J_{1',trans,1'cis} = 1.8, ⁴J_{1',trans,3'} = 1.6, ⁴J_{1',cis,3'} = 1.2, ³J_{4',3'} = 6.7 Hz;

¹³C-NMR (75.47 MHz, CDCl₃): $\delta = 160.2$ (C, C-3,5), 143.3 (C, C-1), 134.4 (CH, C-2'), 117.0 (CH₂, C-1'), 105.2 (CH, C-2,6), 100.6 (CH, C-4), 67.2 (CH₂, C-4'), 65.1 (CH₂, CH₂OH), 33.6 (CH₂, C-3') ppm;

MS(EI-ToF): $m/z = 271.11$ $[M + Na]^+$, ($M = 248.32$ errechnet für $C_{15}H_{20}O_3$).

3,5-Dibut-1-enoxybenzylbromid (28)

1.00 g (4.00 mmol) des Alkohols **27**, 1.86 g (5.62 mmol) Tetrabrommethan und 1.47 g (5.62 mmol) Triphenylphosphin wurden in 20 mL trockenem THF gelöst und über Nacht gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und das Rohprodukt durch Flash-



Chromatographie an Kieselgel (DCM/Cy 2:3) gereinigt. Man erhielt ein gelbes Öl.

Ausb.: 1.26 g (4.00 mmol) quant.;

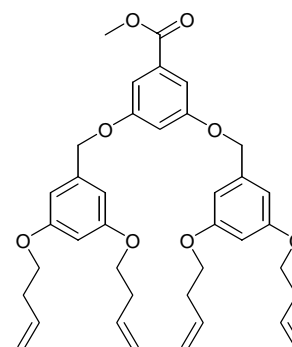
$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.53$ (d, 2 H, H-2,6), 6.39 (t, 1 H, H-4), 5.89 (ddt, 2 H, H-2'), 5.17 (ddt, 2 H, H-1' trans), 5.10 (ddt, 2 H, H-1' cis), 4.40 (s, 2 H, OCH_2Ph), 3.99 (t, 4 H, H-4'), 2.52 (dtdd, 4 H, H-3') ppm; $^4\text{J}_{2,4} = 2.3$, $^3\text{J}_{1',2'\text{trans}} = 17.2$, $^3\text{J}_{1',2'\text{cis}} = 10.3$, $^3\text{J}_{2',3'} = 6.7$, $^2\text{J}_{1'\text{trans},1'\text{cis}} = 1.8$, $^4\text{J}_{1'\text{trans},3'} = 1.6$, $^4\text{J}_{1'\text{cis},3'} = 1.2$, $^3\text{J}_{4',3'} = 6.7$ Hz;

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, CDCl_3): $\delta = 160.1$ (C, C-3,5), 139.6 (C, C-1), 134.3 (CH, C-2'), 117.1 (CH_2 , C-1'), 107.6 (CH, C-2,6), 101.5 (CH, C-4), 67.3 (CH_2 , C-4'), 33.7 (CH_2 , CH_2Br), 33.5 (CH_2 , C-3') ppm;

MS(EI-ToF): $m/z = 231.12$ [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$, ($\text{M} = 311.21$ errechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{BrO}_2$).

3,5-Bis-(3',5'-dibut-1-enoxy-benzyloxy)-benzoesäuremethylester (29)

3.13 g (12.6 mmol) des Benzylalkohols **27**, 882 mg (5.73 mmol) 3,5-Dihydroxybenzoesäuremethylester, 3.82 g (14.6 mmol) Triphenylphosphin wurden in 30 mL trockenem THF gelöst und unter Eiskühlung 3.50 mL (18.0 mmol) DIAD in 30 mL THF langsam zugetropft. Danach wurde die Reaktionsmischung 40 h bei Zimmertemperatur gerührt und anschließend mit Wasser gequenscht und das THF abgezogen. Die wäßrige Phase wurde dreimal mit Diethylether extrahiert und die vereinigten



organischen Extrakte zweimal mit 2.5 M Kaliumhydroxidlösung und einmal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat und Filtration wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (1. PE, 2. PE/EE 19:1) gereinigt. Man erhielt ein gelbes Öl.

Ausb.: 2.70 g (4.29 mmol), 75%, Lit.²⁵: 74% (DEAD);

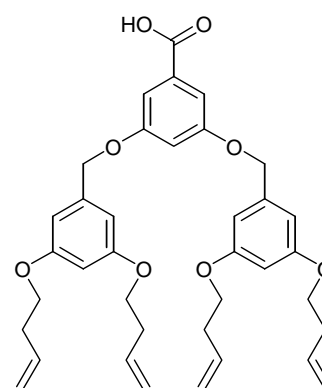
$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.27$ (d, 2 H, H-2,6), 6.78 (t, 1 H, H-4), 6.57 (d, 4 H, H-2',6'), 6.42 (t, 2 H, H-4'), 5.90 (ddt, 4 H, H-2''), 5.17 (ddt, 4 H, H-1'' trans), 5.11 (ddt, 4 H, H-1'' cis), 4.99 (s, 4 H, OCH_2Ph), 4.00 (t, 8 H, H-4''), 3.90 (s, 3 H, CH_3), 2.53 (dtdd,

8 H, H-3'') ppm; $^4J_{2,4} = 2.4$, $^4J_{2',4'} = 2.3$, $^3J_{1'',2''\text{trans}} = 17.2$, $^3J_{1'',2''\text{cis}} = 10.3$, $^3J_{2'',3''} = 6.7$, $^2J_{1''\text{trans},1''\text{cis}} = 1.8$, $^4J_{1''\text{tran},3''} = 1.6$, $^4J_{1''\text{cis},3''} = 1.2$, $^3J_{4'',3''} = 6.7$ Hz;

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, CDCl_3): $\delta = 166.8$ (C, C=O), 160.3, 159.7 (2 C, C-3,5, C-3',5'), 138.7 (C, C-1'), 134.4 (CH, C-2''), 132.0 (C, C-1), 117.1 (CH_2 , C-1''), 108.3 (CH, C-2,6), 107.2 (CH, C-4), 105.9 (CH, C-2',6'), 101.0 (CH, C-4'), 70.2 (CH_2 , OCH_2Ph), 67.2 (CH_2 , C-4''), 52.3 (CH_3 , OCH_3), 33.6 (CH_2 , C-3'') ppm.

3,5-Bis-(3',5'-dibut-1-enoxy-benzyloxy)-benzoesäure (30)

Eine 41%ige Kaliumhydroxid-Lösung in Wasser (4.8 mL, 3.00 g KOH) wurde zu 2.64 g (4.20 mmol) einer Lösung des Esters **29** in 30 mL THF gegeben und 23 mL Ethanol zugefügt. Die Mischung wurde 44 h unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abkühlen wurde mit Salzsäure auf den pH-Wert von 2 eingestellt und die Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Dann wurde DCM zugegeben und die wäßrige Phase fünfmal mit je 50 mL DCM extrahiert, die organischen Extrakte mit



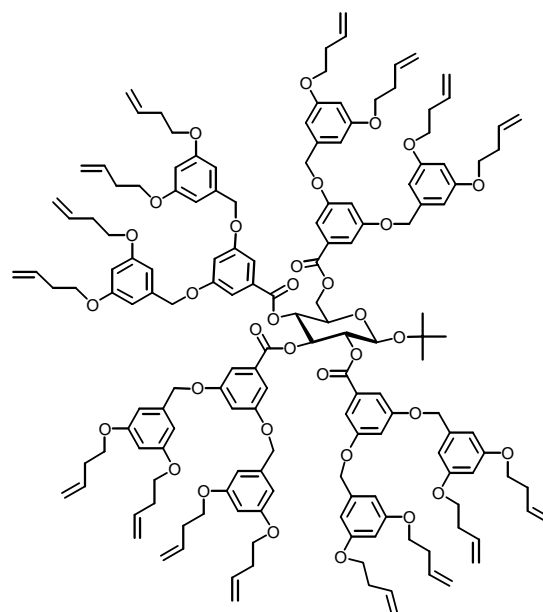
Wasser gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel nach der Filtration i. Vak. entfernt. Nach der Reinigung des Rohproduktes durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (EE/PE 3:7, 1% Eisessig) erhielt man ein farbloses Öl.

Ausb.: 2.20 g (3.58 mmol), 85%;

$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.37$ (d, 2 H, H-2,6), 6.83 (t, 1 H, H-4), 6.58 (d, 4 H, H-2',6'), 6.42 (t, 2 H, H-4'), 5.90 (ddt, 4 H, H-2''), 5.17 (ddt, 4 H, H-1'' trans), 5.11 (ddt, 4 H, H-1'' cis), 5.00 (s, 4 H, OCH_2Ph), 4.01 (t, 8 H, H-4''), 2.53 (dtdd, 8 H, H-3'') ppm; $^4J_{2,4} = 2.3$, $^4J_{2',4'} = 2.3$, $^3J_{1'',2''\text{trans}} = 17.1$, $^3J_{1'',2''\text{cis}} = 10.3$, $^3J_{2'',3''} = 6.7$, $^2J_{1''\text{trans},1''\text{cis}} = 1.7$, $^4J_{1''\text{tran},3''} = 1.6$, $^4J_{1''\text{cis},3''} = 1.4$, $^3J_{4'',3''} = 6.7$ Hz.

***t*-Butyl-tetra-2,3,4,6-*O*-[3',5'-bis-(3'',5''-dibut-1-enoxy-benzyloxy)-benzoyl]- β -D-glucosid (31)**

62.0 mg (79.4 μ mol) des Glucosids **22**, 178 mg (715 μ mol, 9 eq.) des Benzylalkohols **27** und 217 mg (826 μ mol) Triphenylphosphin wurden in 4 mL trockenem THF gelöst und unter Eiskühlung 0.20 mL (953. μ mol) DIAD in 6 mL THF langsam zugetropft. Danach wurde die Reaktionsmischung 80 h bei Zimmertemperatur gerührt und anschließend mit Wasser gequentscht und das Lösungsmittel abgezogen. Die wäßrige Phase wurde zweimal mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Extrakte mit Wasser gewaschen.



Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat und Filtration wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt zweimal durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (1. Säule: Cy/EE 7:1, 2. Säule Cy/EE 8:3, 0.1% Triethylamin) gereinigt. Man erhielt ein schwach gelbes Öl.

Ausb.: 125 mg (47.7 μ mol), 60% nach der ersten Chromatographie;

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, CDCl_3): δ = 7.24, 7.21, 7.18, 7.13 (4 d, 8 H, H-2',6'), 6.75, 6.74, 6.72, 6.68 (4 t, 4 H, H-4'), 6.55, 6.54, 6.52 (4 d, 16 H, H-2'',6''), 6.40, 6.38 (4 t, 8 H, H-4''), 5.92-5.82 (m, 17 H, H-2''', H-3), 5.50 (dd, 1 H, H 4), 5.46 (dd, 1 H, H-2), 5.17-5.12 (m, 16 H, H-1''' trans), 5.10-5.06 (m, 16 H, H-1''' cis), 4.99 (d, 1 H, H-1), 4.95-4.84 (m, 16 H, OCH_2Ph), 4.63 (dd, 1 H, H-6a), 4.46 (dd, 1 H, H-6), 4.20 (ddd, 1 H, H-5), 3.99-3.93 (4 t, 32 H, H-4'''), 2.53-2.46 (m, 32 H, H-3'''), 1.21 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm; $^4\text{J}_{2',4'} = 2.3$, $^4\text{J}_{2'',4''} = 2.3$, $^3\text{J}_{1''',2'''\text{trans}} = 17.1$, $^3\text{J}_{1''',2'''\text{cis}} = 10.3$, $^4\text{J}_{1'''\text{trans,cis}} = 1.5$, $^3\text{J}_{1,2} = 8.0$, $^3\text{J}_{2,3} = 9.9$, $^3\text{J}_{3,4} = 9.7$, $^3\text{J}_{4,5} = 10.1$, $^3\text{J}_{5,6} = 7.2$, $^3\text{J}_{5,6a} = 3.2$, $^2\text{J}_{6,6a} = 11.9$ Hz;

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.76 MHz, CDCl_3): δ = 165.7, 165.6, 165.5, 165.1, 164.5 (5 C, C=O), 160.2, 160.1, 159.7, 159.6 (4 C, C-3',5', C-3'',5''), 138.6, 138.5 (2 C, C-1''), 134.4, 134.3 (2 CH, C-2'''), 131.5, 131.3, 130.8, 130.7 (4 C, C-1'), 117.0, 116.9 (2 CH_2 , C-1'''), 108.4, 108.3 (2 CH, C-2',6'), 107.9, 107.8, 107.5, 107.4 (4 CH, C-4'), 105.9, 105.8 (2 CH, C-2'',6''),

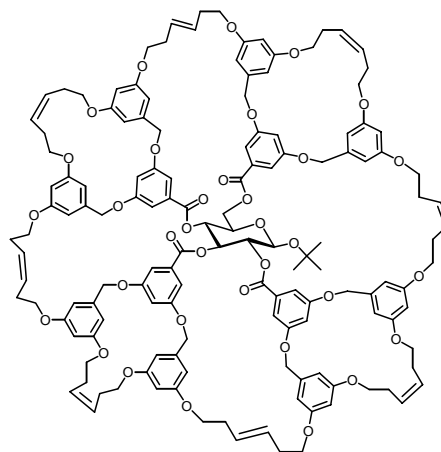
101.1, 101.0 (2 CH, C-4''), 95.8 (CH, C-1), 76.7 (C, C(CH₃)₃), 73.5 (CH, C-3), 72.3 (CH, C-2), 71.9 (CH, C-5), 70.8 (CH, C-4), 70.2, 70.1 (2 CH₂, OCH₂Ph), 67.2 (CH₂, C-4'''), ca. 64 (CH₂, C-6), 33.5 (CH₂, C-3'''), 28.5 (CH₃, C(CH₃)₃) ppm;

MALDI-ToF: $m/z = 2647.3 [M + Na]^+$, $2663.6 [M + K]^+$ ($M = 2623.1$ errechnet für C₁₅₈H₁₈₀O₃₄).

Vernetztes Dendrimer (32)

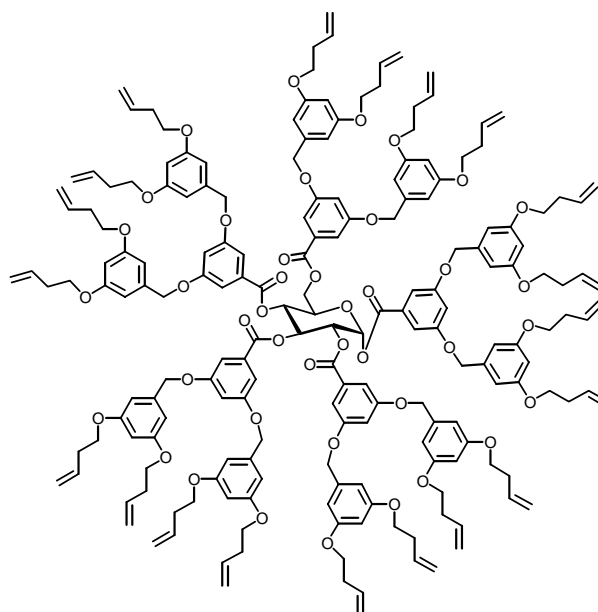
Diese Verbindung wurde nach **AAV 1** aus dem Dendrimer **31** dargestellt. Eine Reinigung erfolgte nicht. Das Produkt wurde nur massenspektrometrisch identifiziert.

MALDI-ToF: $m/z = 2423.8 [M + Na]^+$, ($M = 2398.67$ errechnet für C₁₄₂H₁₄₈O₃₄).



Penta-1,2,3,4,6-O-[3',5'-bis-(3'',5''-dibut-1-enoxy-benzyloxy)-benzoyl]-α-D-glucose (33)

46.0 mg (53.5 μmol) des Glucosids **21**, 150 mg (604 μmol, 11.3 eq.) des Benzylalkohols **27** und 183 mg (690 μmol) Triphenylphosphin wurden in 2.7 mL trockenem THF gelöst und unter Eiskühlung 160 μL (820 μmol) DIAD in 4.5 mL THF langsam zugetropft. Danach wurde die Reaktionsmischung 40 h bei Zimmertemperatur gerührt, das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und das Rohprodukt durch Flash-



Chromatographie an Kieselgel (Cy/EE 3:1) gereinigt. Man erhielt ein schwach gelbes Öl.

Ausb.: 89 mg (38.1 μmol), 53%;

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.38, 7.30, 7.21, 7.18, 7.14$ (5 d, 10 H, H-2',6'), 6.85 (d, 1 H, H-1), 6.75, 6.71, 6.68, 6.67 (5 t, 5 H, H-4'), 6.55, 6.51, 6.49, 6.48, 6.43 (5 d, 20 H, H-2'',6''), 6.41, 6.37, 6.36, 6.35, 6.34 (5 t, 10 H, H-4''), 6.28 (dd, 1 H, H-3), 5.90-5.78 (m, 21 H, H-2''', H-4), 5.70 (dd, 1 H, H-2), 5.17-5.03 (m, 40 H, H-1'''), 4.96-4.64 (m, 22 H, OCH_2Ph , H-5, H-6a), 4.45 (dd, 1 H, H-6), 3.96-3.87 (m, 40 H, H-4'''), 2.55-2.41 (m, 40 H, H-3''') ppm; $^4J_{2',4'} = 2.3$, $^4J_{2'',4''} = 2.3$, $^3J_{1,2} = 3.8$, $^3J_{2,3} = 10.1$, $^3J_{3,4} = 10.0$, $^3J_{5,6} = 5.1$, $^2J_{6,6a} = 12.5$ Hz;

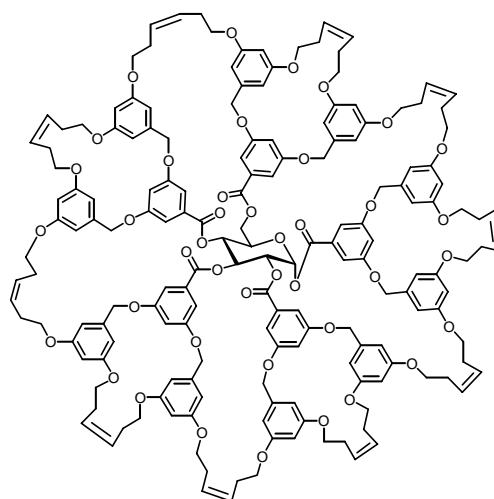
$^{13}\text{C-NMR}$ (125.76 MHz, CDCl_3): $\delta = 165.7, 165.5, 165.1, 164.9, 164.3$ (5 C, C=O), 160.2, 160.2, 160.2, 160.1, 160.1 (5 C, C-3',5'), 159.9, 159.7, 159.6, 159.6 (4 C, C-3'',5''), 138.7, 138.5, 138.5, 138.4, 138.3 (5 C, C-1'), 134.4, 134.4, 134.3, 134.3 (4 CH, C-2'''), 131.4, 130.8, 130.8, 130.5, 130.4 (5 C, C-1'), 117.0 (CH_2 , C-1'''), 108.6, 108.5, 108.4, 108.3, 108.0, 108.0, 107.7 (7 CH, C-2',4',6'), 106.0, 105.9, 105.9, 105.8, 105.8 (5 CH, C-2'',6''), 101.4, 101.0, 101.0, 100.8 (4 CH, C-4''), 90.4 (CH, C-1), 70.9 (CH, C-3), 70.6, 70.5 (2 CH, C-2, C-5), 70.2, 70.1, 70.1, 70.0 (4 CH_2 , OCH_2Ph), 69.3 (CH, C-4), 67.2, 67.2, 67.1 (3 CH_2 , C-4'''), 62.8 (CH_2 C-6), 33.5 (CH_2 , C-3''') ppm;

MALDI-ToF: $m/z = 3187.9$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 3203.6 $[\text{M} + \text{K}]^+$ ($\text{M} = 3163.7$ errechnet für $\text{C}_{191}\text{H}_{212}\text{O}_{41}$).

Vernetztes Dendrimer (34)

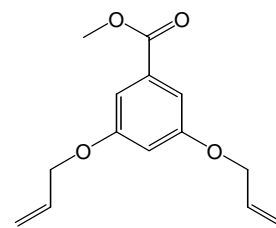
Diese Verbindung wurde nach **AAV 1** aus dem Dendrimer **33** dargestellt. Eine Reinigung erfolgte nicht. Das Produkt wurde nur massenspektrometrisch identifiziert.

MALDI-ToF: $m/z = 2908.2$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$, ($\text{M} = 2883.16$ errechnet für $\text{C}_{171}\text{H}_{172}\text{O}_{41}$).



3,5-Diallyloxybenzoesäuremethylester (35)

Eine Mischung von 5.00 g (29.7 mmol) 3,5-Dihydroxybenzoesäuremethylester, 6.33 g (45.8 mmol) Kaliumcarbonat, 5.60 mL (64.3 mmol) Allylbromid und 170 mg (0.642 mmol) 18-Krone-6-Ether in 80 mL trockenem Aceton wurde über Nacht unter Rückfluß und Schutzgas erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der



Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrates i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde in Diethylether aufgenommen und dreimal mit 5%iger Natriumcarbonatlösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Filtrat i. Vak. bis zur Trockene eingedampft und das Rohprodukt aus Methanol und wenig Wasser umkristallisiert. Man erhielt farblose Kristalle.

Ausb.: 6.00 g (24.3 mmol), 82%, Lit.⁴¹: 75%;

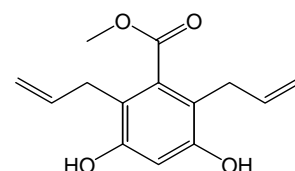
Schmp.: 35-36 °C; Lit.⁴¹: 33 °C;

¹H-NMR (300.13 MHz, CDCl₃): δ = 7.20 (d, 2 H, H-2,6), 6.69 (t, 1 H, H-4), 6.05 (ddt, 2 H, H-2'), 5.43 (ddt, 2 H, H-1'trans), 5.30 (ddt, 2 H, H-1'cis), 4.55 (dt, 2 H, H-3'), 3.90 (s, 3 H, CH₃) ppm; ⁴J_{2,4} = 2.4, ³J_{1',2'} = 5.3, ³J_{3',2'cis} = 10.5, ³J_{2',3'trans} = 17.3, ²J_{3'trans,3'cis} = 1.6, ⁴J_{1',3'trans} = 1.5, ⁴J_{1'cis,3'} = 1.5 Hz;

¹³C-NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ = 166.8 (C, C=O), 159.5 (C, C-3,5), 132.8 (CH, C-2'), 131.9 (C, C-1), 118.0 (CH₂, C-1'), 108.1 (CH, C-2,6), 107.1 (CH, C-4), 64.0 (CH₂, C-3'), 52.3 (CH₃, OCH₃) ppm.

2,6-Diallyl-3,5-dihydroxybenzoesäuremethylester (36)

12.0 g (48.3 mmol) des Esters **35** wurden in trockenem DCM gelöst und unter Eiskühlung 85 mL Bortrichlorid (2 eq., 1 M Lösung in Hexan) zugetropft und die Mischung noch 24 h bei Zimmertemperatur gerührt. Anschließend wurde das



Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (1. Tol, 2. Tol/EE 5:1) und durch Kristallisation aus einem Ether-Cyclohexan-Gemisch umkristallisiert. Man erhielt farblose Kristalle.

Ausb.: 4.20 g (16.9 mmol), 35%; Lit.⁴²: 35% (mit *N,N*-Dimethylanilin);

Schmp.: 120-121 °C, Lit.⁴²: 118-119 °C;

¹H-NMR (200.13 MHz, Aceton-d₆): δ = 8.27 (s, 2 H, OH), 6.55 (s, 1 H, Aryl-H), 5.86 (ddt, 2 H, H-2), 4.95 (ddt, 2 H, H-1 trans), 4.86 (ddt, 2 H, H-1 cis), 3.82 (s, 3 H, CH₃), 3.25 (ddd, 4 H, H-3) ppm; ³J_{3,2} = 6.5, ³J_{2,1 trans} = 17.1, ³J_{2,1 cis} = 10.1, ²J_{1 trans,1 cis} = 1.7, ⁴J_{3,1 trans} = 1.5, ⁴J_{3,1 cis} = 1.5 Hz;

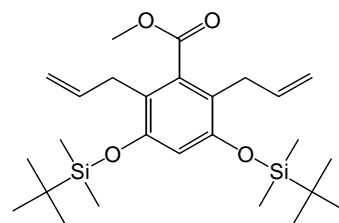
¹³C-NMR (75.47 MHz, Aceton-d₆): δ = 169.9 (C, C=O), 154.6 (C, C-3,5), 137.6 (CH, C-2'), 136.9 (C, C-1), 114.9 (C, C-2,6), 114.3 (CH₂, C-1'), 103.9 (CH, C-4), 51.4 (CH₃, OCH₃), 31.6 (CH₂, C-3') ppm;

IR-Spektrum (KBr): 3401 (OH, Phenol), 3244 (=C-H Valenz), 1694 (C=O), 1598 (Ringschw. Aromat), 1432 (CH₂ Def.-Schw.), 1358 (CH₃ Def.-Schw.), 1109 (C-O Valenz) cm⁻¹;

MS(CI): *m/z* = 249.2 [M + H]⁺, (M = 248.27 errechnet für C₁₄H₁₆O₄).

2,6-Diallyl-3,5-di-(*t*-butyldimethylsilyloxy)-benzoesäuremethylester (37)

500 mg (2.01 mmol) des Phenolesters **36**, 622 mg (4.13 mmol) TBDMS-chlorid, 25.0 mg (2.02 mmol) DMAP und 1.23 g (8.86 mmol) Triethylamin wurden in 10 mL trockenem DCM gelöst und 24 h unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die organische Phase zweimal mit Wasser und einmal mit ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde aus wenig siedendem Methanol umkristallisiert. Es wurden farblose Kristalle erhalten.



Ausb.: 960 mg (2.01 mmol), quant.;

Schmp.: 66.5-67.5 °C;

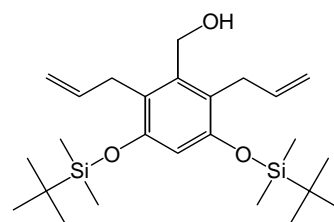
¹H-NMR (500.13 MHz, CDCl₃): δ = 6.38 (s, 1 H, Aryl-H), 5.84 (ddt, 2 H, H-2), 4.92 (ddt, 2 H, H-1 trans), 4.91 (ddt, 2 H, H-1 cis), 3.82 (s, 3 H, OCH₃), 3.27 (dt, 4 H, H-3), 0.99 (s, 18 H, (CH₃)₃), 0.23 (s, 12 H, CH₃Si) ppm; ³J_{3,2} = 6.2, ³J_{2,1 trans} = 16.8, ³J_{2,1 cis} = 10.4, ²J_{1 trans,1 cis} = 1.8, ⁴J_{3,1 trans} = 1.7, ⁴J_{3,1 cis} = 1.7 Hz;

^{13}C -NMR (75.47 MHz, CDCl_3): $\delta = 169.8$ (C, C=O), 152.3 (C, C-3,5), 136.7 (C, C-1), 136.3 (CH₂, C-2') 120.0 (C, C-2,6), 114.6 (CH₂, C-1'), 110.1 (C, C-4), 51.6 (CH₃, OCH₃), 31.6 (CH₂, C-3'), 25.7 (CH₃, C(CH₃)₃), 18.2 (C, C(CH₃)₃), -4.1 (CH₃, Si(CH₃)₂) ppm;

MS(EI-ToF): $m/z = 499.23$ [M + Na]⁺, (M = 476.80 errechnet für C₂₆H₄₄O₄Si₂).

2,6-Diallyl-3,5-di-(*t*-butyldimethylsilyloxy)-benzylalkohol (38)

270 mg (7.13 mmol) Lithiumalanat wurden in 5 ml Diethylether vorgelegt, 1.40 g (2.93 mmol) des Esters **37** in 6 mL Ether bei Zimmertemperatur zugetropft und die Mischung 3 h unter Rückfluß gerührt. Dann wurde mit 1.6 g



Kieselgel und einigen Tropfen ges. Ammoniumchlorid-Lösung gequentscht, über Celite filtriert und mit Ether gewaschen. Das Lösungsmittel des Filtrates wurde i. Vak. entfernt. Man erhielt einen farblosen Feststoff.

Ausb.: 1.18 g (2.63 mmol), 89%;

Schmp.: 63.5-65 °C;

^1H -NMR (300.13 MHz, Aceton-d₆): $\delta = 6.38$ (s, 1 H, Aryl-H), 5.98 (ddt, 2 H, H-2), 4.92 (ddt, 2 H, H-1 cis), 4.82 (ddt, 2 H, H-1 trans), 4.54 (d, 2 H, CH₂O), 3.61 (t, OH), 3.52 (ddd, 4 H, H-3), 1.03 (s, 18 H, (CH₃)₃), 0.27 (s, 12 H, (CH₃)₂Si) ppm; $^3\text{J}_{3,2} = 5.6$, $^3\text{J}_{2,1 \text{ trans}} = 17.1$, $^3\text{J}_{2,1 \text{ cis}} = 10.1$, $^2\text{J}_{1 \text{ trans}, 1 \text{ cis}} = 1.9$, $^4\text{J}_{3,1 \text{ trans}} = 1.8$, $^4\text{J}_{3,1 \text{ cis}} = 1.8$, $^3\text{J}_{\text{OH}, \text{CH}_2} = 5.3$ Hz;

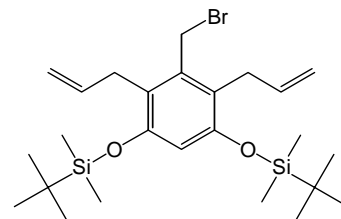
^{13}C -NMR (75.47 MHz, Aceton-d₆): $\delta = 153.0$ (C, C-3,5), 141.4 (C, C-1), 139.0 (CH, C-2') 123.2 (C, C-2,6), 114.3 (CH₂, C-1'), 109.1 (C, C-4), 58.7 (CH₂, OCH₂), 30.5 (CH₂, C-3'), 26.1 (CH₃, C(CH₃)₃), 18.8 (C, C(CH₃)₃), -4.0 (CH₃, Si(CH₃)₂) ppm;

IR-Spektrum (KBr): $\nu = 3269$ (OH), 2958, 2928, 2857 (CH-Val.), 1592 (Ringschw. Aromat), 1472 (CH-Def.), 1333 (CH₃-Def.) cm⁻¹;

MS(CI): $m/z = 449.4$ [M + H]⁺, (M = 448.79 errechnet für C₂₅H₄₄O₃Si₂).

2,6-Diallyl-3,5-di-(*t*-butyldimethylsilyloxy)-benzylbromid (39)

330 mg (0.735 mmol) des Benzylalkohols **38**, 342 mg (1.03 mmol) Tetrabrommethan und 271 mg (1.03 mmol) Triphenylphosphin wurden in 4 mL trockenem THF gelöst und 20 h bei Zimmertemperatur gerührt. Dann wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert und mit THF gewaschen. Das Filtrat wurde i. Vak. eingeeignet und das Rohprodukt durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Cy/EE 5:1) gereinigt. Man erhielt ein leicht gelbes Öl, welches über Nacht kristallisierte.



Ausb.: 376 mg (0.735 mg), quant.;

Schmp.: 62-64 °C;

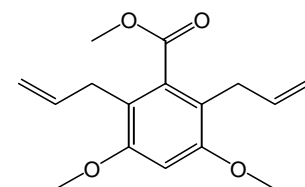
$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3): δ = 6.35 (s, 1 H, Aryl-H), 5.97 (ddt, 2 H, H-2), 4.96 (ddt, 2 H, H-1 cis), 4.83 (ddt, 2 H, H-1 trans), 4.46 (d, 2 H, CH_2Br), 3.48 (ddd, 4 H, H-3), 1.00 (s, 18 H, $(\text{CH}_3)_3$), 0.22 (s, 12 H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$) ppm; $^3\text{J}_{3,2} = 5.5$, $^3\text{J}_{2,1 \text{ trans}} = 17.1$, $^3\text{J}_{2,1 \text{ cis}} = 10.1$, $^2\text{J}_{1 \text{ trans}, 1 \text{ cis}} = 1.8$, $^4\text{J}_{3,1 \text{ trans}} = 1.9$, $^4\text{J}_{3,1 \text{ cis}} = 1.8$;

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, CDCl_3): δ = 152.5 (C, C-3, C-5), 137.1 (CH, C-2'), 136.7 (C, C-1), 122.4 (C, C-2, C-6), 114.4 (CH_2 , C-1'), 109.5 (C, C-4), 30.0 (CH_2 , C-3'), 29.2 (CH_2 , CH_2Br), 25.7 (CH_3 , $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 18.2 (C, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), -4.2 (CH_3 , $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$) ppm;

MS(EI-ToF): m/z = 533.13, 535.13 [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$, ($\text{M} = 511.68$ errechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{43}\text{BrO}_2$).

2,6-Diallyl-3,5-dimethoxybenzoesäuremethylester (40)

3.00 g (12.1 mmol) des Dihydroxyesters **36** und 90 mg (340 μmol) 18-Krone-6-ether wurden in 50 mL trockenem Aceton gelöst und 5.00 g (36.3 mmol) Kaliumcarbonat zugefügt. Dann wurde das Gemisch zum Sieden erhitzt und 2.70 mL (43.5 mmol, 3.6 eq.) Methyljodid zugetropft und die Mischung noch 20 h bei dieser



Temperatur gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Aceton i. Vak. entfernt und zu dem Rohprodukt Wasser und DCM gegeben. Die wäßrige Phase wurde zweimal mit DCM extrahiert, die organische Phase mit Wasser und ges. Kochsalzlösung gewaschen und über

Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Filtrieren wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Cy/EE 10:3) gereinigt. Man erhielt ein leicht gelbes Öl.

Ausb.: 3.14 g (11.4 mmol), 94%;

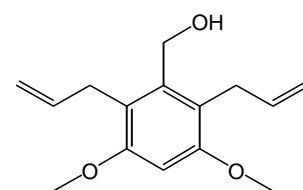
$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, Aceton- d_6): δ = 5.82 (ddt, 2 H, H-2), 4.93 (ddt, 2 H, H-1 trans), 4.87 (ddt, 2 H, H-1 cis), 3.88 (s, 6 H, OCH_3), 3.84 (s, 3 H, OCH_3 , Ester), 3.24 (ddd 4 H, H-3) ppm; $^3\text{J}_{2,3} = 6.5$, $^3\text{J}_{2,1 \text{ cis}} = 10.0$, $^3\text{J}_{2,1 \text{ trans}} = 17.1$, $^2\text{J}_{1 \text{ cis}, 1 \text{ trans}} = 2.1$, $^4\text{J}_{3,1 \text{ cis}} = 1.4$, $^4\text{J}_{3,1 \text{ trans}} = 1.6$ Hz;

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.46 MHz, Aceton- d_6): δ = 169.9 (C, C=O), 157.7 (C, C-3,5), 137.6 (CH, C-2'), 136.8 (C, C-1), 117.2 (C, C-2,6), 114.8 (C, C-1'), 97.4 (CH, C-4), 56.2 (CH_3 , OCH_3), 51.8 (CH_3 , OCH_3 , Ester) ppm;

MS(CI): $m/z = 277.2$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$, (M = 276.33 errechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_4$).

2,6-Diallyl-3,5-dimethoxy-benzylalkohol (41)

850 mg (22.4 mmol) Lithiumalanat wurden in 30 mL Diethylether vorgelegt, 2.70 g (9.77 mmol) des Esters **40** in 20 mL Ether bei Zimmertemperatur zugetropft und die Mischung 3 h unter Rückfluß gerührt. Dann wurde mit 5.6 g Kieselgel und 3 mL ges. Ammoniumchlorid-Lösung gequentscht, die Feststoffe abfiltriert und mit Ether und Aceton gründlich gewaschen. Die Lösungsmittel des Filtrates wurde i. Vak. entfernt. Man erhielt einen farblosen Feststoff.



Ausb.: 2.26 g (9.10 mmol), 93%;

Schmp.: 86-87 °C;

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3): δ = 6.51 (s, 1 H, Aryl-H), 6.04 (ddt, 2 H, H-2), 4.98 (ddt, 2 H, H-1 cis), 4.91 (ddt, 2 H, H-1 trans), 4.65 (d br., 2 H, CH_2O), 3.85 (s, 6 H, OCH_3), 3.54 (ddd, 4 H, H-3), 1.60 (s br., 1 H, OH) ppm; $^3\text{J}_{3,2} = 5.7$, $^3\text{J}_{2,1 \text{ trans}} = 17.1$, $^3\text{J}_{2,1 \text{ cis}} = 10.1$, $^2\text{J}_{1 \text{ trans}, 1 \text{ cis}} = 1.9$, $^4\text{J}_{3,1 \text{ trans}} = 1.9$, $^4\text{J}_{3,1 \text{ cis}} = 1.8$, $^3\text{J}_{\text{OH}, \text{CH}_2} \approx 4.4$ Hz;

^{13}C -NMR (75.47 MHz, CDCl_3): δ = 156.9 (C, C-3, C-5), 139.1 (C, C-1), 138.7 (CH, C-2') 119.5 (C, C-2, C-6), 114.2 (CH_2 , C-1'), 95.6 (C, C-4), 59.0 (CH_2 , OCH_2), 55.9 (CH_3 , OCH_3) 29.5 (CH_2 , C-3') ppm.

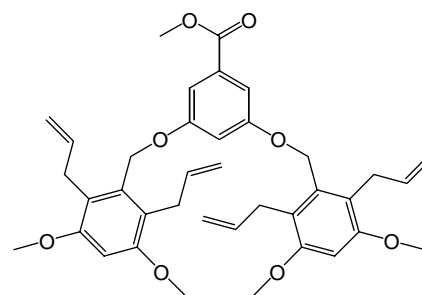
MS(CI): m/z = 249.2 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$, (M = 248.32 errechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3$);

IR(KBr): ν = 3374.3 (OH) cm^{-1} ;

EA: gefunden: C. 72.84, H. 8.20, O. 18.96, (berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3 + 0.064$ eq. Cy: C. 72.83, H. 8.25, O. 18.92).

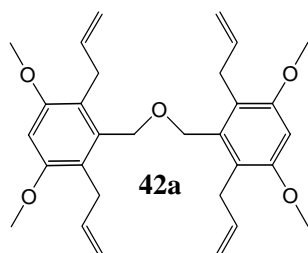
3,5-Bis-[(2',6'-diallyl-3',5'-dimethoxy)-benzyloxy]-benzoesäuremethylester (42)

750 mg (3.02 mmol) des Benzylalkohols **41**, 231 mg (1.37 mmol) 3,5-Dihydroxybenzoesäuremethylester und 934 mg (3.56 mmol) Triphenylphosphin wurden in 16 mL trockenem THF gelöst und unter Eiskühlung 800 μL (4.11 mmol) DIAD in 16 mL THF langsam zugegeben. Danach wurde die Reaktionsmischung 3 h unter Eiskühlung und 15 h bei Zimmertemperatur gerührt, anschließend mit Wasser gequench und das THF i. Vak. abgezogen. Die wässrige Phase wurde zweimal mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Extrakte mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat und Filtration wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Cy/EE 10:3) gereinigt. Man erhielt ein leicht gelbes Öl, welches zwei Substanzen enthielt.



Ausb.: Produkt: 773 mg (1.23 mmol), 90% (**42**);

Nebenprodukt: 118 mg (0.246 mmol), 16% (**42a**) bezogen auf (**41**);



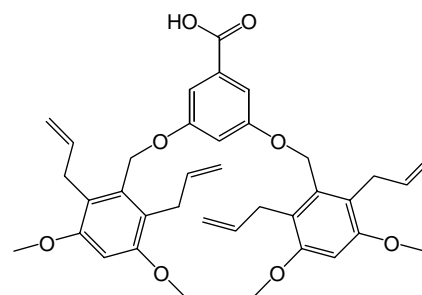
$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3): δ = 7.31 (d, 2 H, H-2,6), 6.78 (t, 1 H, H-4), 6.55 (s, 2 H, H-4'), 5.95 (ddt, 4 H, H-2''), 4.95 (s, 4 H, OCH_2), 4.94 (ddt, 4 H, H-1'' cis), 4.83 (ddt, 4 H, H-1'' trans), 3.92 (s, 3 H, OCH_3 , Ester), 3.85 (s, 12 H, OCH_3 , Ether), 3.45 (ddd, 8 H, H-3'') ppm; $^4\text{J}_{4;6,2}$ = 2.4, $^3\text{J}_{2'',3''}$ = 5.7, $^2\text{J}_{1''\text{trans},1''\text{cis}}$ = 1.9, $^4\text{J}_{1''\text{trans},3''}$ = 1.8, $^4\text{J}_{1''\text{cis},3''}$ = 1.6, $^3\text{J}_{2'',1''\text{cis}}$ = 10.1, $^2\text{J}_{1''\text{trans},2'}$ = 17.1 Hz;

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.46 MHz, CDCl_3): δ = 166.9 (C, C=O), 160.0 (C, C-3,5), 156.9 (C, C-3',5'), 137.4 (CH, C-2''), 134.4 (C, C-1'), 132.0 (C, C-1), 120.4 (C, C-2',6'), 114.4 (CH_2 , C-1''), 107.8 (CH, C-2,6), 106.7 (CH, C-4), 96.5 (CH, C-4'), 64.2 (CH_2 , OCH_2), 55.9 (CH_3 , OCH_3 , Ether), 52.9 (CH_3 , OCH_3 , Ester), 29.7 (CH_2 , C-3'') ppm;

MALDI-ToF: m/z = 651.4 [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$, (M = 628.75 errechnet für $\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{O}_8$).

3,5-Bis-[(2',6'-diallyl-3',5'-di-methoxy)-benzyloxy]-benzoesäure (43)

734 mg (1.17 mmol) des Esters **42** wurden in 15 mL THF gelöst und 780 mg Kaliumhydroxid in 1.3 mL Wasser zugegeben. Dann wurden 6.5 mL Ethanol zugefügt und die Mischung 60 h bei Zimmertemperatur gerührt. Anschließend wurde der Ansatz mit 2N Salzsäure auf den pH-Wert von 2 gebracht, die



Lösungsmittel i. Vak. entfernt und 30 mL DCM zu dem Rückstand gegeben. Nach der Phasentrennung wurde die wäßrige Phase noch dreimal mit DCM extrahiert und die vereinigten organischen Extrakte mit ges. Kochsalzlösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat und der Filtration wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Das Rohprodukt wurde durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Cy/EE 2:1, 1% Eisessig) und Aluminiumoxid (neutral, Cy/EE 1:2, 1.5% Eisessig) gereinigt. Man erhielt einen leicht gelben amorphen Feststoff.

Ausb.: 480 mg (0.751 mmol), 67%;

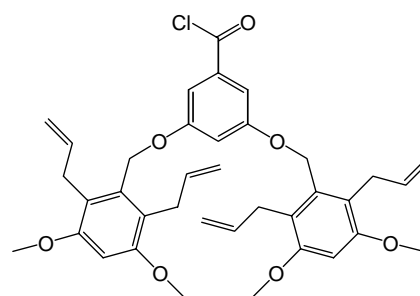
$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3): δ = 7.38 (d, 2 H, H-2,6), 6.83 (t, 1 H, H-4), 6.56 (s, 2 H, H-4'), 5.95 (ddt, 4 H, H-2''), 4.96 (s, 4 H, OCH_2), 4.94 (ddt, 4 H, H-1'' cis), 4.83 (ddt, 4 H, H-1'' trans), 3.85 (s, 12 H, OCH_3 , Ether), 3.45 (ddd, 8 H, H-3'') ppm; $^4\text{J}_{4;6,2}$ = 2.3, $^3\text{J}_{2'',3''}$ = 5.7, $^2\text{J}_{1''\text{trans},1''\text{cis}}$ = 1.9, $^4\text{J}_{1''\text{trans},3''}$ = 1.8, $^4\text{J}_{1''\text{cis},3''}$ = 1.6, $^3\text{J}_{2'',1''\text{cis}}$ = 10.1, $^2\text{J}_{1''\text{trans},2'}$ = 17.1 Hz;

^{13}C -NMR (75.46 MHz, CDCl_3): $\delta = 171.5$ (C, C=O), 160.0 (C, C-3,5), 156.9 (C, C-3',5'), 137.4 (CH, C-2''), 134.4 (C, C-1'), 131.2 (C, C-1), 120.5 (C, C-2',6'), 114.4 (CH_2 , C-1''), 108.4 (CH, C-2,6), 107.6 (CH, C-4), 96.6 (CH, C-4'), 64.2 (CH_2 , OCH_2), 56.0 (CH_3 , OCH_3 , Ether), 29.7 (CH_2 , C-3'') ppm;

MALDI-ToF: $m/z = 637.4$ [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$, ($\text{M} = 614.72$ errechnet für $\text{C}_{37}\text{H}_{42}\text{O}_8$).

3,5-Bis-[(2',6'-diallyl-3',5'-di-methoxy)-benzyloxy]-benzoylchlorid (44)

120 mg (0.195 mmol) der Carbonsäure **43** wurden in 2 mL trockenem DCM gelöst und 2 Tropfen DMF zugegeben. Anschließend wurden 35 μL (0.39 mmol) Oxalylchlorid bei Zimmertemperatur zugetropft und die Mischung 3 h gerührt. Schließlich wurden alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt. Man erhielt einen gelben Feststoff.



Ausb.: 123 mg (0.195 mmol), quant.;

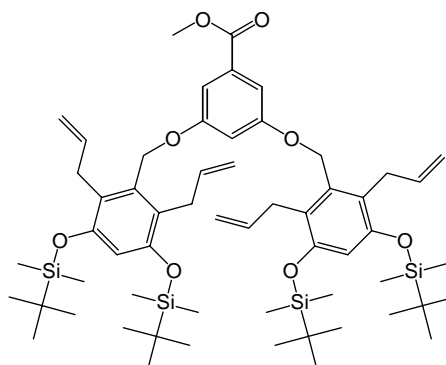
^1H -NMR (300.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.36$ (d, 2 H, H-2,6), 6.88 (t, 1 H, H-4), 6.57 (s, 2 H, H-4'), 5.95 (ddt, 4 H, H-2''), 4.95 (s, 4 H, OCH_2), 4.94 (ddt, 4 H, H-1'' cis), 4.83 (ddt, 4 H, H-1'' trans), 3.85 (s, 12 H, OCH_3 , Ether), 3.45 (ddd, 8 H, H-3'') ppm; $^4\text{J}_{4;6,2} = 2.3$, $^3\text{J}_{2'',3''} = 5.7$, $^2\text{J}_{1''\text{trans},1''\text{cis}} = 1.9$, $^4\text{J}_{1''\text{trans},3''} = 1.8$, $^4\text{J}_{1''\text{cis},3''} = 1.6$, $^3\text{J}_{2'',1''\text{cis}} = 10.1$, $^2\text{J}_{1''\text{trans},2'} = 17.1$ Hz;

^{13}C -NMR (75.46 MHz, CDCl_3): $\delta = 168.4$ (C, C=O), 160.2 (C, C-3,5), 156.9 (C, C-3',5'), 137.3 (CH, C-2''), 135.0 (C, C-1), 134.0 (C, C-1'), 120.4 (C, C-2',6'), 114.4 (CH_2 , C-1''), 109.7 (CH, C-2,6), 108.7 (CH, C-4), 96.6 (CH, C-4'), 64.4 (CH_2 , OCH_2), 56.0 (CH_3 , OCH_3 , Ether), 29.7 (CH_2 , C-3'') ppm;

MALDI-ToF: $m/z = 655.3$ [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$, ($\text{M} = 633.17$ errechnet für $\text{C}_{37}\text{H}_{41}\text{ClO}_7$).

3,5-Bis-[(2,6-diallyl-3,5-di-*t*-butyldimethylsilyloxy)-benzyloxy]-benzoesäuremethylester (45)

100 mg (0.223 mmol) des Benzylalkohols **38**,
17.0 mg (0.101 mmol) 3,5-Dihydroxybenzoesäuremethylester und 66.0 mg (0.253 mmol) Triphenylphosphin wurden in 0.5 mL trockenem THF gelöst und unter Eiskühlung 61.0 μ L (0.313 mmol) DIAD in 1 mL THF langsam zugetropft. Danach wurde die Reaktionsmischung 2 h unter Eiskühlung und 40 h bei Zimmertemperatur gerührt, anschließend



mit Wasser gequentscht und das THF i. Vak. abgezogen. Die wäßrige Phase wurde zweimal mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Extrakte mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat und Filtration wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Cy/EE 33:1, 0.1% NEt₃) gereinigt. Man erhielt ein farbloses Öl.

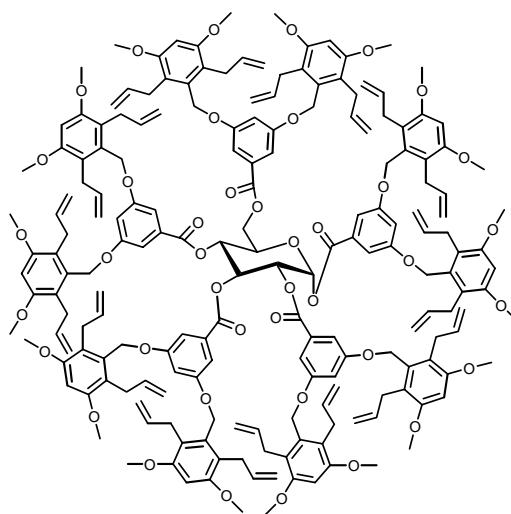
Ausb.: 59.0 mg (57.3 μ mol), 57%;

¹H-NMR (200.13 MHz, CDCl₃): δ = 7.30 (d, 2 H, H-2,6), 6.78 (t, 1 H, H-4), 6.41 (s, 2 H, H-4'), 5.92 (ddt, 4 H, H-2''), 4.92 (ddt, 4 H, H-1'' cis), 4.91 (s, 4 H, OCH₂), 4.79 (ddt, 4 H, H-1'' trans), 3.91 (s, 3 H, OMe), 3.41 (ddd, 8 H, H-3''), 1.00 (s, 36 H, SiC(CH₃)₃), 0.24 (s, 24 H, Si(CH₃)₂) ppm; ⁴J_{4;6,2} = 2.3, ³J_{2'',3''} = 5.6, ²J_{1''trans,1''cis} = 1.8, ⁴J_{1''trans,3''} = 1.7, ⁴J_{1''cis,3''} = 1.6, ³J_{2'',1''cis} = 10.2, ²J_{1''trans,2'} = 17.1 Hz;

MALDI-ToF: m/z = 1051.54 [M + Na]⁺, (M = 1029.69 errechnet für C₅₈H₉₂Si₄O₈).

1,2,3,4,6-Penta-*O*-[3',5'-bis-(3'',5''-dimethoxy-2'',6''-diallylbenzyloxy)-benzoyl]- α -D-glucose (46)

200 mg (805 μ mol, 11.3 eq.) des Benzylalkohols **41**, 61.6 mg (71.6 μ mol) des Glucosids **21** und 235 mg (0.895 mmol, 12.5 eq.) Triphenylphosphin wurden in 3.6 mL trockenem THF gelöst und unter Eiskühlung 200 μ L DIAD (1.07 mmol, 15 eq.) in 6.2 mL THF sehr langsam zugetropft. Dann wurde die Mischung langsam auf Zimmertemperatur erwärmt und 60 h gerührt. Der Ansatz wurde mit Wasser gequentscht und das THF i. Vak. entfernt. Die wäßrige Phase wurde zweimal mit Diethylether



extrahiert und die vereinigten organischen Extrakte mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat und Filtration wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt dreimal durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (1. Cy/EE 1:2, 2. Cy/EE 1:1, 3. Cy/EE 1:1) gereinigt. Man erhielt einen farblosen hochviskosen Sirup.

Ausb.: 150 mg (47.4 μ mol), 66%;

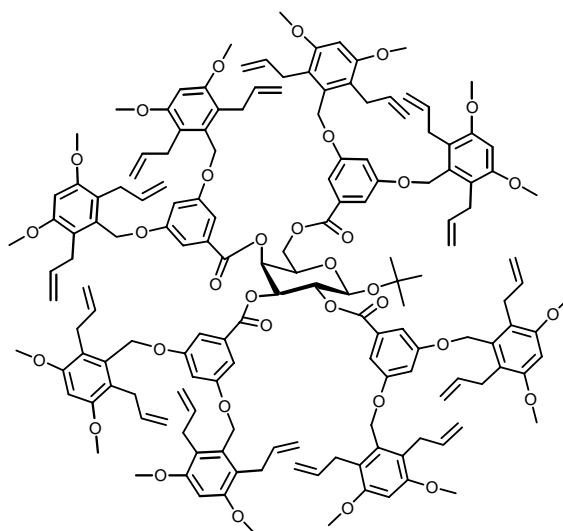
$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, CDCl_3): δ = 7.37, 7.36, 7.22, 7.20, 7.17 (5 d, 10 H, H-2',6'), 6.93 (d, 1 H, H-1), 6.79, 6.77, 6.69, 6.68, 6.65 (5 t, 5 H, H-4'), 6.54-6.48 (m, 10 H, H-4''), 6.21 (dd, 1 H, H-3), 5.95-5.78 (m, 20 H, H-2'''), 5.77 (dd, 1 H, H-4), 5.69 (dd, 1 H, H-2), 4.96-4.70 (m, 60 H, OCH_2 , H-1'''), 4.67 (m, 1 H, H-5), 4.59 (dd, 1 H, H-6a), 4.51 (dd, 1 H, H-6), 3.82, 3.81, 3.80, 3.79, 3.78 (5 s, 60 H, OCH_3), 3.43-3.30 (m, 40 H, H-3'''), ppm; $^4\text{J}_{2',4'}$ = 2.3, $^3\text{J}_{1,2}$ = 3.8, $^3\text{J}_{2,3}$ = 10.3, $^3\text{J}_{3,4}$ = 10.0, $^3\text{J}_{4,5}$ = 10.0, $^3\text{J}_{5,6a}$ = 2.0, $^3\text{J}_{5,6}$ = 4.2, $^2\text{J}_{6,6a}$ = 12.7 Hz;

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.76 MHz, CDCl_3): δ = 166.0, 165.2, 164.8, 164.5 (5 C, C=O), 160.1, 159.9, 159.8 (5 C, C-3',5'), 156.8, 156.7 (5 C, C-3'',5''), 137.4, 137.3, 137.2 (5 CH, C-2'''), 134.6, 134.5, 134.4 (8 C, C-1''), 131.5, 130.9, 130.7, 130.5 (5 C, C-1'), 120.7, 120.6 (C, C-2'',6''), 114.4, 114.3 (5 CH_2 , C-1'''), 108.6, 108.3, 108.2 (CH, C-2',6'), 106.7, (CH, C-4'), 96.6, 96.5 (CH, C-4''); 90.2 (CH, C-1), 70.7 (CH, C-2), 70.6 (CH, C-5), 70.0 (CH, C-3), 68.9 (CH, C-4), 64.2 (CH_2 , OCH_2), 62.2 (CH_2 , C-6), 55.9, 55.8 (CH_3 , OCH_3), 29.7 (CH_2 , C-3''') ppm;

MALDI-ToF: $m/z = 3186.7 [M + Na]^+$, $m/z = 3225.7 [M + K]^+$ ($M = 3163.7$ errechnet für $C_{191}H_{212}O_{41}$).

1-*O*-*t*-Butyl-2,3,4,6-tetra-*O*-[3',5'-bis-(3'',5''-dimethoxy-2'',6''-diallylbenzyloxy)-benzoyl]- β -D-galactose (47)

100 mg (0.403 mmol, 9 eq.) des Benzylalkohols **41**, 34.9 mg (44.8 μ mol) des Galactosids **24** und 122 mg (0.466 mmol, 10.4 eq.) Triphenylphosphin wurden in 2.0 mL trockenem Acetonitril gelöst und unter Eiskühlung 90.1 μ L (465 μ mol, 10.4 eq.) DIAD in 3.5 mL Acetonitril sehr langsam zugetropft. Dann wurde die Mischung langsam auf Zimmertemperatur erwärmt und 20 h gerührt. Der Ansatz wurde mit Wasser gequenscht und das



Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die wäßrige Phase wurde zweimal mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Extrakte über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Ether wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt an Sephadex LH-20 (DCM/MeOH 1:1) und durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Cy/EE 1:1, $R_f = 0.33$) gereinigt. Man erhielt ein schwach gelbes, hoch viskoses Öl.

Ausb.: 65.5 mg (25.0 μ mol), 56 %;

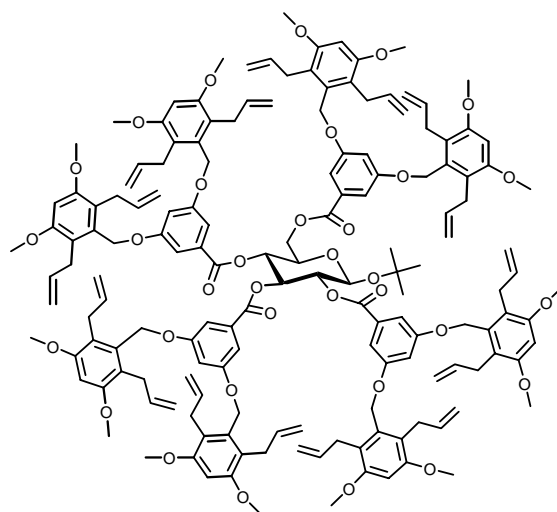
$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.38, 7.30, 7.22, 7.21$ (4 d, 8 H, H-2',6'), 6.79, 6.77, 6.72, 6.69 (4 t, 4 H, H-4'), 6.55, 6.54, 6.53, 6.51 (4 s, 8 H, H-4''), 5.97-5.80 (m, 17 H, H-4, H-2'''), 5.68 (dd, 1 H, H-2), 5.51 (dd, 1 H, H-3), 4.94-4.70 (m, 49 H, H-1, OCH_2 , H-1'''), 4.50 (dd, 1 H, H-6a), 4.46 (dd, 1 H, H-6), 4.27 (m, 1 H, H-5), 3.84, 3.82, 3.80 (4 s, 48 H, OCH_3), 3.43-3.34 (m, 32 H, H-3'''), 1.18 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm; $^4J_{2',4'} = 2.3$, $^3J_{1,2} = 7.8$, $^3J_{2,3} = 10.5$, $^3J_{3,4} = 3.5$, $^3J_{4,5} = 1.0$, $^3J_{5,6a} = 5.8$, $^3J_{5,6} = 7.6$, $^2J_{6,6a} = 11.6$ Hz;

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.76 MHz, CDCl_3): $\delta = 166.0, 165.5, 164.1$ (4 C, C=O), 160.1, 160.0, 159.9, 159.8 (4 C, C-3',5'), 156.8, 156.8, 156.7 (3 C, C-3'',5''), 137.4, 137.4, 137.2 (3 CH, C-2'''), 134.5, 134.4 (2 C, C-1''), 131.7, 131.5, 130.7, 130.7 (4 C, C-1'), 120.7, 120.6, 120.5, 120.4

(4 C, C-2'',6''), 114.4 (4 CH₂, C-1'''), 108.7, 108.2, 108.1 (3 CH, C-2',6'), 107.8, 107.3, 106.6 (3 CH, C-4'), 96.6, 96.5 (2 CH, C-4''), 96.2 (CH, C-1), 76.4 (C, C(CH₃)₃), 72.4 (CH, C-3), 71.4 (CH, C-5), 69.8 (CH, C-2), 68.7 (CH, C-4), 64.2, 64.1 (2 CH₂, OCH₂), 63.6 (CH₂, C-6), 56.0, 55.9 (2 CH₃, OCH₃), 29.8, 29.7, 29.4 (3 CH₂, C-3'''), 28.6 (CH₃, C(CH₃)₃) ppm; MALDI-ToF: $m/z = 2646.5 [M + Na]^+$, $m/z = 2662.4 [M + K]^+$ (M = 2623.10 errechnet für C₁₅₈H₁₈₀O₃₄).

t-Butyl-2,3,4,6-tetra-*O*-[3',5'-bis-(3'',5''-dimethoxy-2'',6''-diallylbenzyloxy)-benzoyl]- β -D-glucosid (**48**)

120 mg (0.190 mmol, 4.3 eq.) des Carbon säurechlorids **44**, 10.4 mg (4.40 μ mol) des Glucosederivates **5**, 5.4 mg (4.4 μ mol) DMAP und 70.0 μ L (0.485 mmol, 11 eq.) Triethylamin wurden in 4 mL trockenes DCM gegeben und 24 h unter Rückfluß gerührt. Dann wurden noch einmal 10 mg DMAP zugefügt und die Mischung 60 h bei Zimmertemperatur gerührt. Der Ansatz wurde mit 0.5 M Phosphorsäure gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das



Lösungsmittel nach der Filtration i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch einfache Flash-Chromatographie an Kieselgel (1. Cy/EE 3:1, 2. Cy/EE 1:1) gereinigt. Man erhielt zwei Fraktionen, von denen eine dem Produkt und die andere einem unvollständigen Dendrimer entsprach (ein Dendron fehlt, MALDI-ToF).

Beide Fraktionen wurden zusammen mit 230 mg (0.363 mmol, 4.5 eq.) des Säurechlorids **44**, 19.0 mg (80.7 μ mol) des Glucosids **5**, 10 mg (80.7 μ mol) DMAP und 0.13 mL (0.888 mmol) Triethylamin in 7 mL trockenem DCM gelöst und 12 h unter Rückfluß und 18 h bei Zimmertemperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte analog zum ersten Durchgang, wobei das Rohprodukt durch zweifache Chromatographie (1. Cy/EE 3:1, 1% Eisessig, 2. Diethylether) gereinigt wurde. Man erhielt drei Fraktionen als zähflüssige Öle.

1. Fraktion: 70 mg, Gemisch aus der Carbonsäure **43** und einer Verunreinigung;

2. Fraktion: 93 mg (0.459 mmol), 37 %, dreifach substituiertes Dendrimer (**48a**);

3. Fraktion: 120 mg (0.457 mmol), 37%, vierfach substituiertes Dendrimer (**48**);

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.28, 7.26, 7.24, 7.19$ (4 d, 8 H, H-2',6'), 6.75, 6.73, 6.72, 6.68 (4 t, 4 H, H-4'), 6.55, 6.54, 6.53, 6.53 (4 s, 8 H, H-4''), 5.95-5.84 (m, 17 H, H-3, H-2'''), 5.47 (dd, 1 H, H-2), 5.44 (dd, 1 H, H-4), 4.95-4.73 (m, 49 H, H-1, OCH_2 , H-1'''), 4.54 (dd, 1 H, H-6a), 4.45 (dd, 1 H, H-6), 4.18 (m, 1 H, H-5), 3.83, 3.83, 3.82, 3.81 (4 s, 48 H, OCH_3), 3.44-3.37 (m, 32 H, H-3'''), 1.16 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm; $^4\text{J}_{2',4'} = 2.3$, $^3\text{J}_{1,2} = 8.0$, $^3\text{J}_{2,3} = 9.8$, $^3\text{J}_{3,4} = 9.4$, $^3\text{J}_{4,5} = 10.1$, $^3\text{J}_{5,6a} = 2.1$, $^3\text{J}_{5,6} = 9.0$, $^2\text{J}_{6,6a} = 12.1$ Hz;

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.76 MHz, CDCl_3): $\delta = 165.9, 165.1, 165.0, 164.4$ (4 C, C=O), 160.0, 159.9, 159.8 (4 C, C-3',5'), 156.9, 156.8 (4 C, C-3'',5''), 137.4, 137.3 (4 CH, C-2'''), 134.6, 134.5, 134.4 (8 C, C-1''), 131.7, 131.4, 130.8, 130.6 (4 C, C-1'), 120.8, 120.7, 120.6, 120.5 (4 C, C-2'',6''), 114.4 (4 CH_2 , C-1'''), 108.2, 108.1 (CH, C-2',6'), 107.8, 107.5, 107.3, 107.0 (CH, C-4'), 96.6 (CH, C-4''), 95.8 (CH, C-1), 76.6 (C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 73.1 (CH, C-3), 72.4 (CH, C-5), 72.3 (CH, C-2), 70.3 (CH, C-4), 64.2 (CH_2 , OCH_2), 64.1 (CH_2 , C-6), 55.9 (CH_3 , OCH_3), 29.7 (CH_2 , C-3'''), 28.5 (CH_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm;

MALDI-ToF: $m/z = 2646.5$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$, $m/z = 2662.4$ $[\text{M} + \text{K}]^+$ ($\text{M} = 2623.10$ errechnet für $\text{C}_{158}\text{H}_{180}\text{O}_{34}$).

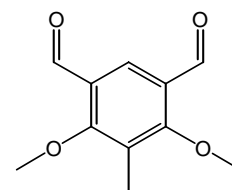
(48) nach der divergenten Methode (Mitsunobu-Reaktion)

100 mg (0.403 mmol, 9 eq.) des Benzylalkohols **41**, 34.9 mg (44.8 μmol) des Glucosids **22** und 122 mg (0.466 mmol, 10.4 eq.) Triphenylphosphin wurden in 1.7 mL trockenem THF gelöst und unter Eiskühlung 104 μL (537 μmol , 12 eq.) DIAD in 3.0 mL THF sehr langsam zugetropft. Dann wurde die Mischung langsam auf Zimmertemperatur erwärmt und 20 h gerührt. Der Ansatz wurde mit Wasser gequentscht und das THF i. Vak. entfernt. Die wäßrige Phase wurde zweimal mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Extrakte mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat und Filtration wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Cy/EE 1:1) gereinigt. Man erhielt einen farblosen hochviskosen Sirup.

Ausb.: 75.0 mg (28.6 μmol), 64%; (NMR-Spektren: siehe konvergente Methode).

4,6-Dimethoxy-5-methylisophthalaldehyd (51)

4.00 g (12.9 mmol) des Dibromids **50** wurden in 210 mL trockenem Diethylether gelöst und bei Zimmertemperatur 20 mL *n*-BuLi (32 mmol, 2.5 eq., 1.6 M in Hexan) zugegeben. Die Mischung wurde 2 min gerührt und dann 5.00 mL (64.6 mmol, 5 eq.) DMF zugefügt.



Der Ansatz wurde noch 8 min bei Zimmertemperatur gerührt, dann mit Wasser gequentscht und anschließend mit Diethylether extrahiert. Die organischen Extrakte wurden mit 5proz. Natronlauge und 10proz. Salzsäure gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Cy/EE 2:1, $R_f = 0.22$) und nachfolgender Kristallisation aus siedendem Diethylether gereinigt. Man erhielt farblose, nadelförmige Kristalle.

Ausb.: 1.41 g (6.77 mmol), 52%, Lit.⁴⁹: 74%;

Schmp.: 120-121 °C, Lit.⁴⁹: 120-121.5 °C;

¹H-NMR (200.13 MHz, CDCl₃): $\delta = 10.3$ (s, 2 H, HC=O), 8.25 (q, 1 H, Aryl-H), 3.95 (s, 6 H, OCH₃), 2.30 (d, 3 H, CH₃) ppm; ⁶J_{CH₃,arom} ≈ 0.6 Hz;

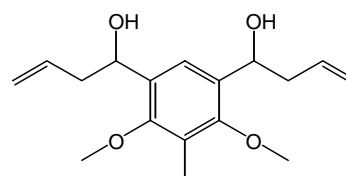
¹³C-NMR (75.47 MHz, CDCl₃): $\delta = 188.6$ (CH, HC=O), 167.0 (C, C=O), 129.5 (CH, CH), 126.9, 126.0 (2 C, C=O, C=O), 63.2 (CH₃, OCH₃), 9.0 (CH₃, C=O) ppm;

MS(EI-ToF): $m/z = 231.04$ [M + Na]⁺, (M = 208.21 errechnet für C₈H₁₂O₄);

IR(KBr): $\nu = 1681.3$ (C=O) cm⁻¹.

3,5-Dimethoxy-4-methyl-2,6-di-(4'-hydroxy-1'-butenyl)-benzol (52),**Isomerengemisch**

13.8 mL (13.8 mmol) einer 1M Lösung von Allylmagnesiumbromid in Diethylether wurden unter Argonatmosphäre vorgelegt und 1.15 g (5.50 mmol) des Dialdehyds **51** in 28 mL trockenem THF innerhalb von 5 min zugetropft. Der Ansatz wurde noch 2 ½ h bei



Zimmertemperatur gerührt und dann mit ges. Ammoniumchloridlösung gequentscht. Die Lösung wurde dreimal mit Diethylether extrahiert und die organischen Extrakte mit ges

Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Das Rohprodukt wurde durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Cy/EE 1:1) gereinigt. Man erhielt zwei Fraktionen.

Ausb.: 78% 1. und 2. Fraktion

1. Fraktion: Isomer oder Isomerengemisch, $R_f = 0.31$ (Cy/EE 1:1);

Ausb.: 645 mg (2.28 mmol) 42%,

Schmp.: 102-103 °C;

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.34$ (q, 1 H, Aryl-H), 5.87 (ddt, 2 H, H-2'), 5.18 (ddt, 2 H, H-1' trans), 5.14 (ddt, 2 H, H-1' cis), 5.01-4.94 (m, 2 H, H-4'), 3.76 (s, 6 H, OCH_3), 2.60-2.44 (m, 4 H, H-3'), 2.38 (s, br, 2 H, OH), 2.24 (s, 3 H, CH_3) ppm, $^6J_{\text{arom,CH}_3} = 0.6$, $^3J_{1'\text{trans},2'} = 17.1$, $^3J_{1'\text{cis},2'} = 10.2$, $^3J_{2',3'} = 7.6$, $^2J_{1'\text{trans},1'\text{cis}} = 2.0$, $^4J_{1'\text{trans},3'} = 1.4$, $^4J_{1'\text{cis},3'} = 1.0$ Hz;

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, CDCl_3): $\delta = 156.0$ (C, C-3,5), 135.0 (CH, C-2'), 132.4 (C, C-2,6), 124.2 (C, C-4), 122.1 (CH, C-1), 118.1 (CH_2 , C-1'), 68.2 (CH, C-4'), 61.1 (CH_3 , OCH_3), 42.7 (CH_2 , C-3'), 9.8 (CH_3 , CCH_3) ppm.

2. Fraktion: zweites Isomer oder Isomerengemisch, $R_f = 0.18$ (Cy/EE 1:1);

570 mg (2.02 mmol), 37%,

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.33$ (q, 1 H, Aryl-H), 5.84 (ddt, 2 H, H-2'), 5.16 (ddt, 2 H, H-1' trans), 5.12 (ddt, 2 H, H-1' cis), 4.97 (dd, 2 H, H-4'), 3.75 (s, 6 H, OCH_3), 2.58-2.43 (m, 6 H, OH, H-3'), 2.22 (s, 3 H, CH_3) ppm, $^6J_{\text{arom,CH}_3} = 0.6$, $^3J_{1'\text{trans},2'} = 17.1$, $^3J_{1'\text{cis},2'} = 10.2$, $^3J_{2',3'} = 7.4$, $^2J_{1'\text{trans},1'\text{cis}} = 2.1$, $^4J_{1'\text{trans},3'} = 1.3$, $^4J_{1'\text{cis},3'} = 1.1$, $^3J_{3',4'} = 5.4$, 7.6 Hz;

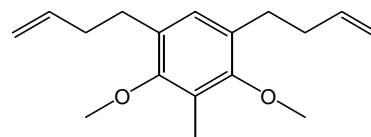
$^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, CDCl_3): $\delta = 155.8$ (C, C-3,5), 135.0 (CH, C-2'), 132.5 (C, C-2,6), 124.1 (C, C-4), 122.1 (CH, C-1), 117.9 (CH_2 , C-1'), 68.0 (CH, C-4'), 61.1 (CH_3 , OCH_3), 42.7 (CH_2 , C-3'), 9.8 (CH_3 , CCH_3) ppm;

MS(EI-ToF): $m/z = 315.13$ [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$, ($\text{M} = 292.37$ errechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_4$);

IR(KBr): $\nu = 3296.2$ (OH) cm^{-1} .

3,5-Dimethoxy-4-methyl-2,6-dibut-1'-enylbenzol (53)

1.00 g (3.54 mmol) des Dialkohols **52** (Isomerengemisch) wurden in 50 mL trockenem DCM gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 1.30 mL (8.15 mmol, 2.3 eq.) Triethylsilan und anschließend 1.44 mL (11.3 mmol, 3.2 eq.) Bortrifluorid-



Diethyletherat jeweils portionsweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde $2\frac{1}{2}$ h gerührt, wobei das Kältebad bereits nach $1\frac{1}{4}$ h entfernt wurde. Zu dem Ansatz wurde ein Überschuß festes Natriumhydrogencarbonat und anschließend Wasser gegeben. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit DCM extrahiert und die vereinigten organischen Extrakte mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt durch Chromatographie an Kieselgel (Cy/EE 8:1, $R_f = 0.59$) gereinigt. Man erhielt ein farbloses Öl.

Ausb.: 730 mg (2.80 mmol), 79%;

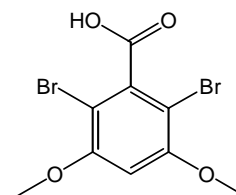
$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.85$ (q, 1 H, Aryl-H), 5.89 (ddt, 2 H, H-2'), 5.06 (ddt, 2 H, H-1' trans), 4.98 (ddt, 2 H, H-1' cis), 3.71 (s, 6 H, OCH_3), 2.70-2.63 (m, 4 H, H-4') 2.38-2.29 (m, 4 H, H-3'), 2.23 (s, 3 H, CH_3) ppm; $^6J_{\text{arom,CH}_3} = 0.6$, $^3J_{1'\text{trans},2'} = 17.1$, $^3J_{1'\text{cis},2'} = 10.2$, $^3J_{2',3'} = 6.6$, $^2J_{1'\text{trans},1'\text{cis}} = 2.1$, $^4J_{1'\text{trans},3'} = 1.6$, $^4J_{1'\text{cis},3'} = 1.2$ Hz;

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, CDCl_3): $\delta = 155.4$ (C, C-3,5), 138.5 (CH, C-2'), 130.0 (C, C-2,6), 127.9 (CH, C-1), 124.1 (C, C-4), 114.7 (CH_2 , C-1'), 60.6 (CH_3 , OCH_3), 34.9 (CH_2 , C-3'), 29.2 (CH_2 , C-4'), 9.8 (CH_3 , CCH_3) ppm;

MS(EI-ToF): $m/z = 283.15$ [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$, ($\text{M} = 260.37$ errechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_2$).

2,6-Dibrom-3,5-dimethoxybenzoesäure (55)

20.0 g (0.110 mol) 3,5-Dimethoxybenzoesäure wurden in 300 mL DCM suspendiert und 11.3 mL (0.220 mol) Brom in 150 mL DCM innerhalb 5 min zugegeben. Der Ansatz wurde noch 1 h bei Zimmertemperatur gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt aus siedendem Methanol umkristallisiert. Man erhielt farblose Kristalle.



Ausb.: 35.6 g (0.105 mol), 95%;

Schmp.: 258.5-259.0 °C, Lit.¹³³: 256 °C;

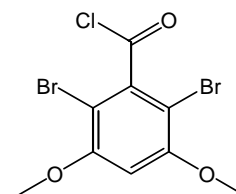
¹H-NMR (300.13 MHz, Aceton-d₆): δ = 6.93 (s, 1 H, H-4), 3.99 (s, 6 H, OCH₃) ppm;

¹³C-NMR (75.47 MHz, Aceton-d₆): δ = 166.8 (C, C=O), 157.5 (C, C-3,5), 140.8 (C, C-1), 98.9 (C, C-2,6), 98.6 (CH, C-4), 57.2 (CH₃, OCH₃) ppm;

MS(EI): $m/z = 339.8 [M]^+$, (M = 339.97 errechnet für C₉H₈Br₂O₄).

2,6-Dibrom-3,5-dimethoxybenzoesäurechlorid (56)

30.0 g (88.2 mmol) der Carbonsäure **55** wurden in 250 mL Thionylchlorid gegeben und über Nacht bei Zimmertemperatur gerührt. Dann wurde die Mischung noch 45 min zum Sieden erhitzt und das Thionylchlorid dann vollständig i. Vak. entfernt. Man erhielt einen farblosen Feststoff.



Ausb.: 29.8 g (83.2 mmol), 94%;

Schmp.: 158-158.5 °C;

R_f = 0.64 (Cy/EE 1:1, Alox);

¹H-NMR (300.13 MHz, Aceton d₆): δ = 7.05 (s, 1 H, H-4), 4.04 (s, 6 H, OCH₃) ppm;

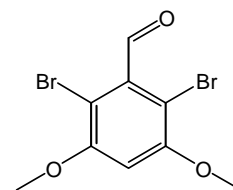
¹³C-NMR (75.47 MHz, Aceton d₆): δ = 167.1 (C, C=O), 157.9 (C, C-3,5), 142.5 (C, C-1), 99.9 (C, C-2,6), 96.7 (CH, C-4), 57.5 (CH₃, OCH₃) ppm;

MS(EI): $m/z = 357.8, 359.7 [M]^+$, (M = 358.41 errechnet für C₉H₇Br₂ClO₃);

IR(KBr): ν = 1783.1 (C=O) cm⁻¹.

2,6-Dibrom-3,5-dimethoxybenzaldehyd (58)

4.50 g (27.1 mmol) 3,5-Dimethoxybenzaldehyd wurden in 70 mL Chloroform gelöst und 3.10 mL (61.5 mmol) Brom in 20 mL Chloroform zugegeben. Die Mischung wurde 75 min bei Zimmertemperatur gerührt und dann HBr und Brom im Argonstrom weitestgehend ausgetrieben. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt aus siedendem Aceton umkristallisiert. Man erhielt gelbe Kristalle.



Ausb.: 7.36 g (22.7 mmol), 84%;

Schmp.: 213-215 °C subl.;

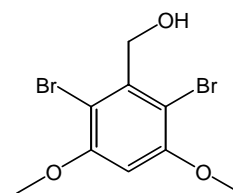
$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, DMSO- d_6): δ = 10.08 (s, 1 H, HC=O), 7.03 (s, 1 H, H-4), 3.96 (s, 6 H, OCH₃) ppm;

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, DMSO- d_6): δ = 193.1 (CH, C=O), 156.2 (C, C-3,5), 136.2 (C, C-1), 101.0 (C, C-2,6), 100.7 (CH, C-4), 57.2 (CH₃, 2 OCH₃) ppm;

MS(CI): m/z = 325.0 [M + H]⁺, (M = 323.97 errechnet für C₉H₈Br₂O₃).

2,6-Dibrom-3,5-dimethoxybenzalkohol (59)**Methode A:**

7.09 g (21.9 mmol) des Aldehyds **58** wurden in 300 mL trockenem THF gelöst und 331 mg (8.75 mmol) Natriumboranat zugefügt. Die Mischung wurde 3 h bei Zimmertemperatur gerührt und dann mit einigen Tropfen 2N Salzsäure gequentscht. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt in Diethylether aufgenommen. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde aus siedendem Aceton fraktionierend kristallisiert. Man erhielt farblose Kristalle.



Ausb.: 6.50 g (19.9 mmol), 91%;

Schmp.: 187-187.5 °C;

Methode B:

10.0 g (27.9 mmol) des Säurechlorids **207** wurden in 750 mL trockenen Diethylether gegeben und 2.12 g (55.8 mmol, 2 eq.) Lithiumaluminiumhydrid auf einmal zugefügt. Die Mischung wurde 10 min bei Zimmertemperatur gerührt und dann mit 20 g Kieselgel und 5 mL ges Ammoniumchloridlösung gequentscht. Der Ansatz wurde einige Minuten gerührt, die Feststoffe dann abgesaugt und gründlich mit Aceton gewaschen. Die Lösungsmittel der vereinigten organischen Extrakte wurden i. Vak. entfernt. Man erhielt einen farblosen Feststoff.

Ausb.: 8.70 g (26.7 mmol), 96%;

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, Aceton- d_6): δ = 6.86 (s, 1 H, H-4), 4.99 (d, 2 H, CH_2), 4.07 (t, \approx 1 H, OH), 3.95 (s, 6 H, OCH_3) ppm; $^3J_{\text{CH}_2, \text{OH}}$ = 6.1 Hz;

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, Aceton- d_6): δ = 157.1 (C, C-3,5), 141.2 (C, C-1), 106.1 (C, C-2,6), 97.9 (CH, C-4), 65.3 (CH_2 , OCH_2), 57.0 (CH_3 , OCH_3) ppm;

MS(CI): m/z = 326.0 $[\text{M}]^+$, (M = 325.98 errechnet für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}_3$);

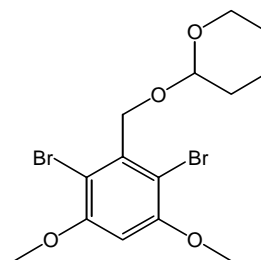
IR(KBr): ν = 3537.6, 3448.4 (OH) cm^{-1} ;

EA: gefunden: C. 33.89, H. 3.12, O. + Br. 62.99, (berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}_3$ + 0.13 eq. Aceton: C. 33.83, H. 3.26, O. + Br. 62.91).

2,6-Dibrom-3,5-dimethoxybenzyl-1-tetrahydropyranylether (60)

41 μL (508 μmol) Pyridin und 141 mg (739 μmol) *p*-Toluolsulfonsäure wurden in 160 mL DCM gegeben und dann 16.6 g (50.8 mmol) des Benzylalkohols **59** und 5.00 mL (57.9 mmol) 3,4-Dihydropyran zugefügt. Der Ansatz wurde 23 h bei Zimmertemperatur gerührt und anschließend mit Wasser gequentscht.

Die wäßrige Phase wurde mit DCM extrahiert und die vereinigten organischen Extrakte über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Cy/EE 2:1, R_f = 0.37) gereinigt. Man erhielt einen farblosen Feststoff.



Ausb.: 20.2 g (49.4 mmol), 97 %;

Schmp.: 117.5-118.5 °C;

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3): δ = 6.51 (s, 1 H, H-4), 5.20 (d, 1 H, CH_aH_b), 4.87 (t, 1 H, H-1') 4.78 (d, 1 H, CH_aH_b), 4.11-4.03 (m, 1 H, H-5'a) 3.91 (s, 6 H, OCH_3), 3.66-3.56 (m, 1 H, H-5'b), 1.90-1.45 (m, 6 H, H-2'a,b, H-3'a,b, H-4'a,b) ppm; $^2J_{\text{H}_a, \text{H}_b} = 10.4$, $^3J_{1', 2'} = 3.2$ Hz;

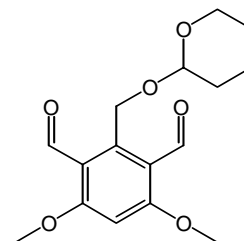
$^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, CDCl_3): δ = 156.0 (C, C-3,5), 137.8 (C, C-1), 107.0 (C, C-2,6), 99.0, 96.9 (2 CH, C-4, C-1'), 69.8 (CH_2 , OCH_2), 61.9 (CH_2 , C-5'), 56.6 (CH_3 , OCH_3), 30.3 (CH_2 , C-2'), 25.4 (CH_2 , C-4'), 19.0 (CH_2 , C-3') ppm;

MS(EI): $m/z = 409.8$ [M] $^+$, ($\text{M} = 407.96$ errechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{O}_4$);

EA: gefunden: C. 42.36, H. 4.57, O. 53.07, (berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{O}_4 + 0.15$ eq. Cy: C. 42.34, H. 4.72, O. 52.94).

2,6-Diformyl-3,5-dimethoxybenzyl-1-tetrahydropyranylether (61)

10.0 g (24.4 mmol) des Dibromids **60** wurden in 360 mL trockenem Diethylether gelöst und bei Zimmertemperatur 49 mL *n*-BuLi (43 mmol, 2.8 eq., 1.6 M in *n*-Hexan) auf einmal zugegeben. Die Mischung wurde 75 s gerührt und dann 18.1 mL (146 mmol, 6 eq.) *N*-Methyl-*N*-phenylformamid portionsweise zugegeben. Anschließend



wurde der Ansatz noch 30 min bei Zimmertemperatur gerührt und dann mit Wasser gequentscht. Die wäßrige Phase wurde dreimal mit Diethylether, einmal mit DCM und zweimal mit EE extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Cy/EE 1:3, $R_f = 0.35$) gereinigt. Man erhielt einen farblosen Feststoff.

Ausb.: 4.21 mg (13.7 mmol), 56%;

Schmp.: 114-115 °C;

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3): δ = 10.4 (s, 2 H, HC=O), 6.46 (s, 1 H, H-4), 5.35 (d, 1 H, CH_aH_bO), 5.04 (d, 1 H, CH_aH_b), 4.77 (t, 1 H, H-1'), 3.98 (s, 6 H, OCH₃), 3.95-3.82 (m, 1 H, H-5'a), 3.58-3.50 (m, 1 H, H-5'b), 1.80-1.44 (m, 6 H, H-2'a,b, H-3'a,b, H-4'a,b) ppm;
 $^2J_{\text{Ha, Hb}} = 12.3$, $^3J_{1', 2'} = 3.4$ Hz;

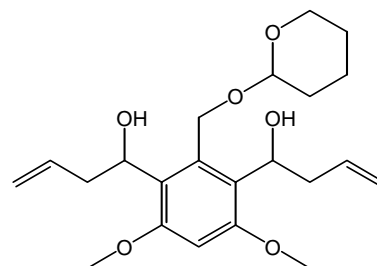
$^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, CDCl_3): δ = 190.6 (C, C=O), 165.9 (C, C-3,5), 144.4 (C, C-1), 118.4 (C, C-2,6), 99.1, 93.9 (2 CH, C-4, C-1'), 62.0 (2 CH₂, C-5', OCH₂), 56.1 (CH₃, OCH₃), 30.2 (CH₂, C-2'), 25.3 (CH₂, C-4'), 19.1 (CH₂, C-3') ppm;

MS(CI): $m/z = 309.0$ [M + H]⁺, (M = 308.13 errechnet für C₁₆H₂₀O₆);

IR(KBr): $\nu = 1686.7$ (C=O) cm⁻¹.

3,5-Dimethoxy-4-methyl-2,6-di-(4'-hydroxy-1'-butenyl)-benzyltetrahydropyranylether (62), Isomerengemisch

36.0 mL (36.0 mmol) einer 1M Lösung von Allylmagnesiumbromid in Diethylether wurden unter Argonatmosphäre vorgelegt und 4.26 g (13.8 mmol) des Dialdehyds **61** in 131 mL trockenem THF innerhalb von 20 min zugetropft. Der Ansatz wurde noch 5 h bei Zimmertemperatur gerührt und dann mit Wasser gequenscht. Die Lösung wurde zweimal mit Diethylether extrahiert und die organischen Extrakte mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Das Rohprodukt wurde durch Chromatographie an Kieselgel (Cy/EE 1:3) gereinigt. Man erhielt zwei Fraktionen.



Ausb.: 74% 1. und 2. Fraktion

1. Fraktion: farbloses Öl, Isomerengemisch

Ausb.: 1.57 g (4.01 mmol) 29%,

$R_f = 0.44$ (Cy/EE 1:3);

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3): δ = 6.55 (2 s, 2 H, H-4), 5.90-5.80 (m, 4 H, H-2'), 5.12-5.03 (m, 12 H, H-1',4'), 4.87 (d, 1 H, CH_aH_b), 4.78 (t, 1 H, H-1''), 4.75 (d, 1 H, CH_aH_b),

4.62 (t, 1 H, H-1''), 4.59 (d, 1 H, CH_aH_b), 4.40 (d, 1 H, CH_aH_b), 3.91 (2 s, 12 H, OCH₃), 3.75-3.55 (m, 4 H, OH, H-5''), 2.80-2.67, 2.55-2.44 (2 m, 8 H, H-3'), 1.90-1.44 (m, 12 H, H-2'', H-3'', H-4'') ppm; ²J_{CH_aH_b} = 11.2, 12.1 Hz;

¹³C-NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ = 157.4 (2 C, C-3,5), 135.9, 135.8 (2 CH, C-2'), 133.9, 133.8 (2 C, C-1), 124.4, 124.2 (2 C, C-2,6), 116.7, 116.6 (2 CH₂, C-1'), 98.0, 97.3, 96.5, 96.4 (4 CH, C-4, C-1''), 70.4 (CH, C-4'), 62.3, 61.7, 61.4 (3 CH₂, C-5'', CH₂O), 55.5 (2 CH₃, OCH₃), 42.1 (CH₂, C-3'), 30.4 (2 CH₂, C-2''), 25.3 (2 CH₂, C-4''), 19.3, 18.7 (2 CH₂, C-3'') ppm.

2. Fraktion: farblose Kristalle, zweites Isomer

2.44 g (6.22 mmol), 45%,

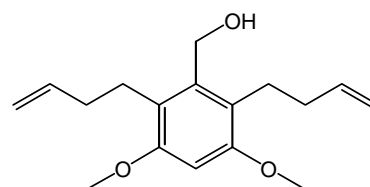
R_f = 0.39 (Cy/EE 1:3);

¹H-NMR (300.13 MHz, CDCl₃): δ = 6.54 (s, 1 H, H-4), 5.96-5.80 (m, 2 H, H-2'), 5.12-5.03 (m, 6 H, H-1',4'), 4.88 (d, 1 H, CH_aH_b), 4.74 (t, 1 H, H-1''), 4.57 (d, 1 H, CH_aH_b), 3.90 (2 s, 6 H, OCH₃), 3.70-3.45 (m, 4 H, H-5'', OH), 2.80-2.62, 2.55-2.43 (2 m, 4 H, H-3') 1.90-1.44 (m, 6 H, H-2'',3'',4'') ppm, ²J_{CH_aH_b} = 11.4 Hz;

¹³C-NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ = 157.3 (C, C-3,5), 135.9, 135.8 (2 CH, C-2'), 134.2 (C, C-1), 124.3, 124.2 (2 C, C-2,6), 116.5 (CH₂, C-1'), 98.0, 96.2 (2 CH, C-4, C-1''), 70.0, 69.9 (2 CH, C-4'), 62.5, 62.0 (2 CH₂, C-5'', CH₂O), 55.5 (CH₃, OCH₃), 42.2, 42.1 (CH₂, C-3'), 30.4 (2 CH₂, C-2''), 25.2 (CH₂, C-4''), 19.0 (CH₂, C-3'') ppm.

3,5-Dimethoxy-2,6-dibut-1'-enylbenzylalkohol (63)

2.44 mg (6.22 mmol) des Dialkohols **62** (Isomerengemisch) wurden in 100 mL trockenem DCM gelöst und bei -78 °C 2.30 mL (14.3 mmol, 2.3 eq.) Triethylsilan und anschließend 2.50 mL (19.9 mmol, 3.2 eq.) Bortrifluorid-Diethyletherat jeweils portionsweise zugegeben. Die



Reaktionsmischung wurde 1¼ h gerührt und das Kältebad anschließend entfernt. Zu dem Ansatz wurde ein Überschuß festes Natriumhydrogencarbonat und anschließend Wasser gegeben. Die wäßrige Phase wurde abgetrennt, zweimal mit DCM extrahiert, die vereinigten

organischen Extrakte mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt durch Chromatographie an Kieselgel (Cy/EE 6:1, $R_f = 0.25$) gereinigt. Man erhielt farblose Kristalle.

Ausb.: 1.05 g (3.79 mmol), 61%;

Schmp.: 92-93 °C;

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.46$ (s, 1 H, H-4), 5.90 (ddt, 2 H, H-2'), 5.03 (ddt, 2 H, H-1' trans), 4.97 (ddt, 2 H, H-1' cis), 4.66 (s, 2 H, CH_2O), 3.83 (s, 6 H, OCH_3), 2.82-2.76 (m, 4 H, H-4'), 2.29-2.20 (m, 4 H, H-3'), 1.45 (s, br, 1 H, OH) ppm; $^3\text{J}_{1'\text{trans},2'} = 17.1$, $^3\text{J}_{1'\text{cis},2'} = 10.2$, $^3\text{J}_{2',3'} = 6.7$, $^2\text{J}_{1'\text{trans},1'\text{cis}} = 2.1$, $^4\text{J}_{1'\text{trans},3'} = 1.5$, $^4\text{J}_{1'\text{cis},3'} = 1.1$ Hz;

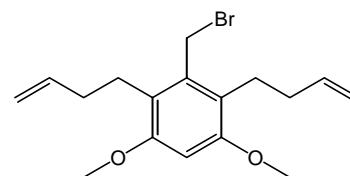
$^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, CDCl_3): $\delta = 156.6$ (C, C-3,5), 139.0 (CH, C-2'), 137.9 (C, C-1), 121.6 (C, C-2,6), 114.5 (CH_2 , C-1'), 95.3 (CH, C-4), 58.7 (CH_2 , OCH_2), 55.6 (CH_3 , OCH_3), 34.9 (CH_2 , C-3'), 29.2 (CH_2 , C-4') ppm;

MS(EI): $m/z = 276.1$ [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$, ($\text{M} = 276.37$ errechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_3$);

EA: gefunden: C. 74.19, H. 8.86, O. 16.95, (berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_3 + 0.08$ eq. Cy: C. 74.16, H. 8.89, O. 16.95).

3,5-Dimethoxy-2,6-dibut-1'-enylbenzylbromid (64)

100 mg (0.362 mmol) des Benzylalkohols **63**, 67 μL (0.481 mmol, 1.33 eq.) Triethylamin und 37 μL (0.481 mmol, 1.33 eq.) Methylsulfonylchlorid wurden 1 h bei Zimmertemperatur in 4 mL trockenem THF gerührt und



anschließend 210 mg (3.62 mmol, 10 eq.) Lithiumbromid zugegeben. Der Ansatz wurde über Nacht gerührt und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Der Rückstand wurde in DCM aufgenommen, mit Wasser und ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt durch Chromatographie an Kieselgel (Cy/EE 6:1, $R_f = 0.49$) gereinigt. Man erhielt farblose Kristalle.

Ausb.: 100 mg (0.295 mmol), 81%;

Schmp.: 96-97.5 °C;

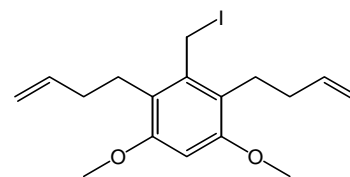
$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, CDCl_3): δ = 6.45 (s, 1 H, H-4), 5.91 (ddt, 2 H, H-2'), 5.06 (ddt, 2 H, H-1' trans), 4.99 (ddt, 2 H, H-1' cis), 4.55 (s, 2 H, CH_2Br), 3.82 (s, 6 H, OCH_3), 2.84-2.72 (m, 4 H, H-4'), 2.36-2.22 (m, 4 H, H-3') ppm; $^3\text{J}_{1'\text{trans},2'} = 17.2$, $^3\text{J}_{1'\text{cis},2'} = 10.1$, $^3\text{J}_{2',3'} = 6.6$, $^2\text{J}_{1'\text{trans},1'\text{cis}} = 2.1$, $^4\text{J}_{1'\text{trans},3'} = 1.5$, $^4\text{J}_{1'\text{cis},3'} = 1.2$ Hz;

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.32 MHz, CDCl_3): δ = 156.6 (C, C-3,5), 138.7 (CH, C-2'), 134.9 (C, C-1), 121.7 (C, C-2,6), 114.5 (CH_2 , C-1'), 95.9 (CH, C-4), 55.6 (CH_3 , OCH_3), 34.2 (CH_2 , C-3'), 28.8 (CH_2 , CH_2Br), 25.5 (CH_2 , C-4') ppm;

MS(CI): $m/z = 339.1$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$, ($\text{M} = 339.27$ errechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{BrO}_2$).

3,5-Dimethoxy-2,6-dibut-1'-enylbenzylidiodid (65)

150 mg (0.543 mmol) des Benzylalkohols **63** und 250 mg (1.67 mmol, 3 eq.) Natriumiodid wurden in 6 mL trockenem Acetonitril gelöst und bei Zimmertemperatur 137 μL (1.09 mmol, 2 eq.) TMS-Chlorid zugetropft. Der Ansatz



wurde noch 10 min gerührt und dann mit Natriumthiosulfatlösung und Diethylether gequentscht. Die wäßrige Phase wurde noch einmal mit Ether extrahiert, die vereinigten organischen Extrakte mit ges. Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel wurden i. Vak. abgezogen und das Rohprodukt durch Chromatographie an Kieselgel (Cy/EE 3:1, $R_f = 0.55$) gereinigt. Man erhielt leicht gelbe Kristalle.

Ausb.: 191 mg (0.494 mmol), 91%;

Schmp.: 78.5-80 °C;

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3): δ = 6.43 (s, 1 H, H-4), 5.92 (ddt, 2 H, H-2'), 5.07 (ddt, 2 H, H-1' trans), 4.98 (ddt, 2 H, H-1' cis), 4.45 (s, 2 H, CH_2I) 3.81 (s, 6 H, OCH_3), 2.82-2.65 (m, 4 H, H-4') 2.38-2.24 (m, 4 H, H-3') ppm; $^3\text{J}_{1'\text{trans},2'} = 17.1$, $^3\text{J}_{1'\text{cis},2'} = 10.2$, $^3\text{J}_{2',3'} = 6.6$, $^2\text{J}_{1'\text{trans},1'\text{cis}} = 2.1$, $^4\text{J}_{1'\text{trans},3'} = 1.5$, $^4\text{J}_{1'\text{cis},3'} = 1.1$ Hz;

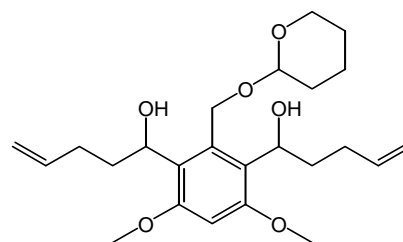
^{13}C -NMR (75.47 MHz, CDCl_3): $\delta = 156.7$ (C, C-3,5), 138.7 (CH, C-2'), 135.8 (C, C-1), 121.1 (C, C-2,6), 114.5 (CH_2 , C-1'), 95.4 (CH, C-4), 55.5 (CH_3 , OCH_3), 33.7 (CH_2 , C-3'), 25.8 (CH_2 , C-4'), 2.5 (CH_2 , CH_2I) ppm;

MS(EI): $m/z = 386.1$ [M] $^+$, (M = 386.27 errechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{IO}_2$).

3,5-Dimethoxy-2,6-di-(4'-hydroxy-1'-pentenyl)-benzyltetrahydropyranylether (66),

Isomerengemisch

33.7 mL (33.7 mmol, 2.6 eq.) einer 1M Lösung von But-1-enylmagnesiumbromid in Diethylether wurden unter Argonatmosphäre vorgelegt und 4.00 g (13.0 mmol) des Dialdehyds **61** in 66 mL trockenem THF innerhalb von 20 min zugetropft. Der Ansatz wurde 6 h bei 50 °C gerührt, wobei nach 4 h noch einmal 12 mL der Grignard-



Lösung zugefügt wurden. Die Mischung wurde anschließend mit Wasser gequentscht. Der entstandene Schleim wurde mit wenig 2N Salzsäure gelöst und die wäßrige Phase mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel wurden i. Vak. abgezogen und das Rohprodukt durch Chromatographie an Kieselgel (Cy/EE 1:3) gereinigt. Man erhielt ein leicht gelbes, hoch viskoses Öl.

Ausb.: 4.11 g (9.77 mmol) 75%,

$R_f = 0.45$ (Cy/EE 1:3);

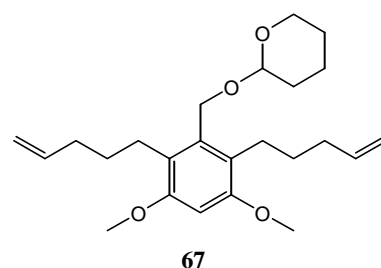
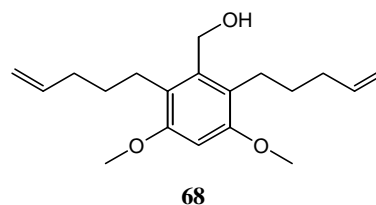
^1H -NMR (300.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.54, 6.53$ (2 s, 2 H, H-4), 5.94-5.79 (m, 4 H, H-2'), 5.10-4.35 (m, 18 H, H-1', H-5', H-1'', CH_2O), 3.90-3.88 (m, 12 H, OCH_3), 3.85-3.40 (m, 8 H, OH, H-5''), 2.40-1.35 (m, 28 H, H-3', H-4', H-2'', H-3'', H-4'') ppm;

^{13}C -NMR (75.47 MHz, CDCl_3): $\delta = 157.3, 157.2$ (4 C, C-3,5), 138.7, 138.6, 138.5 (4 CH, C-2'), 134.0, 133.6, 133.5 (3 C, C-1), 125.1, 125.0, 124.9 (4 C, C-2,6), 114.5, 114.4 (3 CH_2 , C-1'), 98.1, 98.0, 97.1, 96.5, 96.3 (6 CH, C-4, C-1''), 70.4, 70.0 (3 CH, C-5'), 62.4, 62.3, 62.1, 61.6, 61.1, 60.4 (7 CH_2 , C-5'', CH_2O), 55.5 (2 CH_3 , OCH_3), 36.9, 36.8 (4 CH_2 , C-4'), 30.9, 30.8, 30.4, 30.3 (7 CH_2 , C-3', C-2''), 25.3 (2 CH_2 , C-4''), 19.4, 19.1, 18.6 (3 CH_2 , C-3'') ppm;

MS(EI): $m/z = 420.1 [M]^+$, ($M = 420.25$ errechnet für $C_{24}H_{36}O_6$).

3,5-Dimethoxy-2,6-dipent-1'-enylbenzylalkohol (**68**) und 3,5-Dimethoxy-2,6-di-pent-1'-enylbenzyltetrahydropyranylether (**67**)

2.30 g (5.46 mmol) des Dialkohols **66** (Isomerengemisch) wurden in 88 mL trockenem DCM gelöst und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 2.01 mL (12.6 mmol, 2.3 eq.) Triethylsilan und anschließend 2.21 mL (17.5 mmol, 3.2 eq.) Bortrifluorid-Diethyletherat jeweils portionsweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 2 h gerührt und anschließend noch einmal 0.400 mL des Silans und 0.500 mL Bortrifluorid-Diethyletherat zugefügt. Die Mischung wurde noch 30 min gerührt und das Kältebad anschließend entfernt. Zu dem Ansatz wurde ein Überschuß festes Natriumhydrogencarbonat und anschließend Wasser gegeben. Die wäßrige Phase wurde abgetrennt, mit DCM extrahiert, die vereinigten organischen Extrakte mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt durch Chromatographie an Kieselgel (Cy/EE 6:1) gereinigt. Man erhielt das Produkt **68** als zweite Fraktion in Form von farblosen Kristallen ($R_f = 0.25$, Cy/EE 6:1). Bei der ersten Fraktion handelte es sich um den geschützten Alkohol **67**, der als farbloses Öl isoliert werden konnte ($R_f = 0.49$, Cy/EE 6:1).



Ausb.: 72% (1. Fraktion + 2. Fraktion);

2. Fraktion:

Ausb.: 415 mg (1.36 mmol), 25%;

Schmp.: 84.5-85 $^\circ\text{C}$;

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.45$ (s, 1 H, H-4), 5.87 (ddt, 2 H, H-2'), 5.05 (ddt, 2 H, H-1' trans), 4.97 (ddt, 2 H, H-1' cis), 4.67 (s, 2 H, CH_2O), 3.82 (s, 6 H, OCH_3), 2.72-2.66 (m, 4 H, H-5'), 2.19-2.10 (m, 4 H, H-3'), 1.63-1.53 (m, 4 H, H-4'), 1.25 (s, br, 1 H, OH) ppm;
 $^3\text{J}_{1'\text{trans},2'} = 17.1$, $^3\text{J}_{1'\text{cis},2'} = 10.2$, $^3\text{J}_{2',3'} = 6.6$, $^2\text{J}_{1'\text{trans},1'\text{cis}} = 2.2$, $^4\text{J}_{1'\text{trans},3'} = 1.6$, $^4\text{J}_{1'\text{cis},3'} = 1.3$ Hz;

^{13}C -NMR (75.47 MHz, CDCl_3): $\delta = 156.5$ (C, C-3,5), 138.9 (CH, C-2'), 137.6 (C, C-1), 122.5 (C, C-2,6), 114.4 (CH_2 , C-1'), 95.4 (CH, C-4), 58.8 (CH_2 , OCH_2), 55.6 (CH_3 , OCH_3), 34.1 (CH_2 , C-3'), 30.3 (CH_2 , C-5'), 25.4 (CH_2 , C-4') ppm;

MS(EI): $m/z = 304.1$ $[\text{M}]^+$, ($M = 304.42$ errechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_3$);

IR(KBr): $\nu = 3378.2$ (OH) cm^{-1} ;

EA: gefunden: C. 75.52, H. 9.48, O. 15.00, (berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_3 + 0.2$ eq. Cy: C. 75.52, H. 9.54, O. 14.94);

1. Fraktion:

Ausb.: 1.00 g (2.57 mmol), 47%;

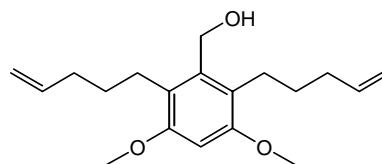
^1H -NMR (300.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.45$ (s, 1 H, H-4), 5.87 (ddt, 2 H, H-2'), 5.03 (ddt, 2 H, H-1' trans), 4.95 (ddt, 2 H, H-1' cis), 4.82 (d, 1 H, CH_aH_b), 4.75 (t, 1 H, H-1''), 4.38 (d, 1 H, CH_aH_b), 4.00-3.92 (m, 1 H, H-5''a), 3.81 (s, 6 H, OCH_3), 3.65-3.52 (m, 1 H, H-5''b), 2.75-2.60 (m, 4 H, H-5'), 2.19-2.10 (m, 4 H, H-3'), 1.85-1.46 (m, 10 H, H-4', H-2'',3'',4'') ppm;
 $^3\text{J}_{1'\text{trans},2'} = 17.1$, $^3\text{J}_{1'\text{cis},2'} = 10.2$, $^3\text{J}_{2',3'} = 6.6$, $^2\text{J}_{1'\text{trans},1'\text{cis}} = 2.2$, $^4\text{J}_{1'\text{trans},3'} = 1.6$, $^4\text{J}_{1'\text{cis},3'} = 1.3$, $^3\text{J}_{1'',2''} = 3.3$, $^2\text{J}_{\text{Ha,Hb}} = 10.7$ Hz;

^{13}C -NMR (75.47 MHz, CDCl_3): $\delta = 156.3$ (C, C-3,5), 139.0 (CH, C-2'), 135.1 (C, C-1), 123.4 (C, C-2,6), 114.2 (CH_2 , C-1'), 98.5 (CH, C-1''), 95.6 (CH, C-4), 63.4, 61.9 (2 CH_2 , C-5'', OCH_2), 55.6 (CH_3 , OCH_3), 34.2 (CH_2 , C-3'), 30.5 (CH_2 , C-2''), 30.0 (CH_2 , C-5'), 25.7 (CH_2 , C-4'), 25.4 (CH_2 , C-4''), 19.1 (CH_2 , C-3'') ppm.

3,5-Dimethoxy-2,6-dipent-1'-enylbenzylalkohol (68)

(Entschützung von 67)

980 mg (2.52 mmol) des geschützten Alkohols **67** wurden in 20 mL trockenem Methanol gelöst und 480 mg (2.52 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure zugegeben. Die Mischung wurde 45 min bei Zimmertemperatur gerührt und



dann mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gequentscht. Das Methanol wurde i. Vak. abgezogen und der Ansatz mit DCM versetzt. Die wäßrige Phase wurde mit DCM extrahiert, die vereinigten organischen Extrakte mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat

getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abgezogen und das Rohprodukt durch Chromatographie an Kieselgel (Cy/EE 6:1) gereinigt. Man erhielt einen farblosen, kristallinen Feststoff.

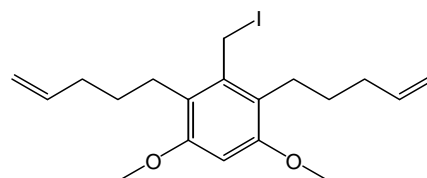
Ausb.: 620 mg (2.17 mmol), 86%;

Schmp.: 83-84 °C;

NMR-Spektren: s. o.

3,5-Dimethoxy-2,6-dipent-1'-enylbenzylidiodid (69)

600 mg (1.97 mmol) des Alkohols **68** und 591 mg (3.94 mmol, 2 eq.) Natriumiodid wurden in 22 mL trockenem Acetonitril vorgelegt und 498 µL (3.94 mmol, 2 eq.) Chlortrimethylsilan zugetropft. Die



Mischung wurde 8 min bei Zimmertemperatur gerührt, dann mit Diethylether verdünnt und mit Natriumthiosulfatlösung gequentscht. Die wäßrige Phase wurde mit Ether extrahiert und die vereinigten organischen Extrakte über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt durch Chromatographie an Kieselgel (Cy/EE 6:1, $R_f = 0.47$) gereinigt. Man erhielt einen gelblichen, kristallinen Feststoff.

Ausb.: 759 mg (1.83 mmol), 93%;

Schmp.: 46.5-48 °C;

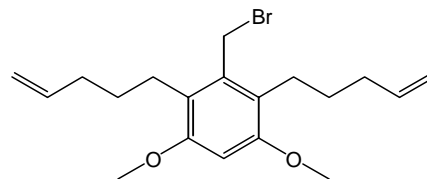
$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.42$ (s, 1 H, H-4), 5.89 (ddt, 2 H, H-2'), 5.07 (ddt, 2 H, H-1' trans), 4.99 (ddt, 2 H, H-1' cis), 4.43 (s, 2 H, CH_2I), 3.80 (s, 6 H, OCH_3), 2.72-2.58 (m, br, 4 H, H-5'), 2.22-2.13 (m, 4 H, H-3'), 1.72-1.58 (m, br, 4 H, H-4') ppm; $^3\text{J}_{1'\text{trans},2'} = 17.1$, $^3\text{J}_{1'\text{cis},2'} = 10.2$, $^3\text{J}_{2',3'} = 6.6$, $^2\text{J}_{1'\text{trans},1'\text{cis}} = 2.2$, $^4\text{J}_{1'\text{trans},3'} = 1.6$, $^4\text{J}_{1'\text{cis},3'} = 1.2$ Hz;

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, CDCl_3): $\delta = 156.6$ (C, C-3,5), 138.8 (CH, C-2'), 135.6 (C, C-1), 122.0 (C, C-2,6), 114.6 (CH_2 , C-1'), 95.5 (CH, C-4), 55.6 (CH_3 , OCH_3), 34.1 (CH_2 , C-3'), 29.0 (CH_2 , C-5'), 25.7 (CH_2 , C-4') 2.5 (CH_2 , CH_2I) ppm;

MS(EI-ToF): $m/z = 437.08$ [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$, ($\text{M} = 414.32$ errechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{IO}_2$).

3,5-Dimethoxy-2,6-dipent-1'-enylbenzylbromid (70)

250 mg (0.821 mmol) des Alkohols **68** wurden in 5 mL trockenem THF vorgelegt und 152 μ L (1.10 mmol, 1.33 eq.) Triethylamin und anschließend 85.0 μ L (1.10 mmol, 1.33 eq.) Methansulfochlorid zugegeben.



Die Mischung wurde 2 h bei Zimmertemperatur gerührt und dann noch einmal 2 mL THF und 477 mg (8.21 mmol, 10 eq.) Lithiumbromid zugefügt. Der Ansatz wurde über Nacht gerührt und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Der Rückstand wurde in DCM aufgenommen, mit Wasser und ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt durch Chromatographie an Kieselgel (Cy/EE 6:1, $R_f = 0.48$) gereinigt. Man erhielt farblose Kristalle.

Ausb.: 264 mg (0.719 mmol), 88%;

Schmp.: 44-49 °C;

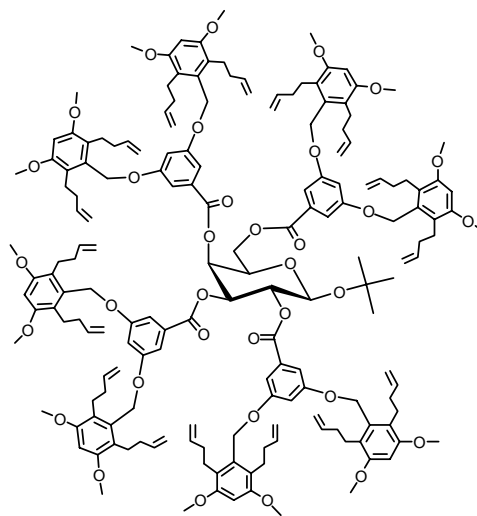
$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.45$ (s, 1 H, H-4), 5.89 (ddt, 2 H, H-2'), 5.06 (ddt, 2 H, H-1' trans), 4.98 (ddt, 2 H, H-1' cis), 4.54 (s, 2 H, CH_2Br), 3.81 (s, 6 H, OCH_3), 2.72-2.65 (m, 4 H, H-5'), 2.21-2.13 (m, 4 H, H-3'), 1.67-1.56 (m, 4 H, H-4') ppm; $^3J_{1'\text{trans},2'} = 17.1$, $^3J_{1'\text{cis},2'} = 10.2$, $^3J_{2',3'} = 6.6$, $^2J_{1'\text{trans},1'\text{cis}} = 2.2$, $^4J_{1'\text{trans},3'} = 1.6$, $^4J_{1'\text{cis},3'} = 1.3$ Hz;

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, CDCl_3): $\delta = 156.5$ (C, C-3,5), 138.8 (CH, C-2'), 134.8 (C, C-1), 122.5 (C, C-2,6), 114.5 (CH_2 , C-1'), 95.9 (CH, C-4), 55.6 (CH_3 , OCH_3), 34.1 (CH_2 , C-3'), 29.5 (CH_2 , C-5'), 28.7 (CH_2 , CH_2Br), 25.5 (CH_2 , C-4') ppm;

MS(CI): $m/z = 368.3$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$, ($\text{M} = 367.32$ errechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{BrO}_2$).

***t*-Butyl-2,3,4,6-tetra-*O*-[3',5'-bis-(3'',5''-dimethoxy-2'',6''-dibut-1-enylbenzyloxy)-benzoyl]- β -D-galactosid (71)**

40 mg (51 μ mol) des Galactosids **24**, 140 mg (0.533 mmol, 10.4 eq.) Triphenylphosphin und 128 mg (0.461 mmol, 9 eq.) des Alkohols **63** wurden in 1.5 mL trockenem THF gelöst und 103 μ L (0.533 mmol, 10.4 eq.) DIAD in 2.8 mL trockenem THF unter Eiskühlung sehr langsam zugetropft. Die Mischung wurde 24 h gerührt, wobei die Temperatur langsam auf Zimmertemperatur gebracht wurde. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt durch Chromatographie an Kieselgel (Cy/EE 1:1) und durch GPC an Sephadex LH-20 gereinigt. Man erhielt ein farbloses Öl.



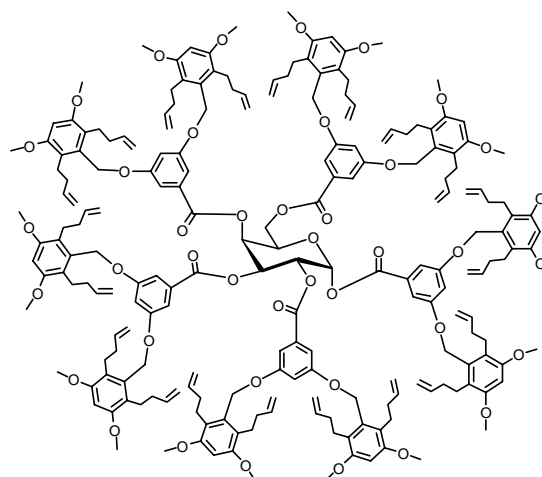
Ausb.: 50 mg (17.6 μ mol), 34% (unvollständiges Dendrimer);

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, CDCl_3): δ = 7.43, 7.34, 7.28, 7.26 (4 d, 8 H, H-2',6'), 6.81, 6.80, 6.74, 6.72 (4 t, 4 H, H-4'), 6.52, 6.51, 6.50, 6.44 (4 s, 8 H, H-4''), 6.02 (d, 1 H, H-4), 5.88-5.67 (m, 17 H, H-2, H-2'''), 5.53 (dd, 1 H, H-3), 5.02-4.76 (m, 49 H, H-1, OCH_2 , H-1'''), 4.55 (dd, 1 H, H-6a), 4.47 (dd, 1 H, H-6), 4.29 (m, 1 H, H-5), 3.84, 3.82, 3.82, 3.77 (4 s, 48 H, OCH_3), 2.76-2.59 (m, 32 H, H-4'''), 2.27-2.12 (m, 32 H, H-3'''), 1.14 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm; $^4\text{J}_{2',4'} = 2.3$, $^3\text{J}_{2,3} = 10.5$, $^3\text{J}_{3,4} = 3.3$, $^3\text{J}_{5,6a} = 4.2$, $^3\text{J}_{5,6} = 8.5$, $^2\text{J}_{6,6a} = 11.7$ Hz;

MALDI-ToF: m/z = 2872.2 [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$, ($\text{M} = 2847.52$ errechnet für $\text{C}_{174}\text{H}_{212}\text{O}_{34}$), 2613.64 [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$, ($\text{M} = 2589.22$ errechnet für $\text{C}_{157}\text{H}_{190}\text{O}_{32}$).

1,2,3,4,6-Penta-*O*-[3',5'-bis-(3'',5''-dimethoxy-2'',6''-dibut-1-enylbenzyloxy)-benzoyl]- α -D-galactose (72)

100 mg (0.295 mmol, 13 eq.) des Benzylbromids **64**, 19.5 mg (22.7 μ mol) des Galactosids **23**, 5.5 mg 18-Krone-6-Ether und 144 mg (0.680 mmol, 30 eq.) Trikaliumphosphat



wurden in 2 mL trockenem Aceton zusammengegeben und die Mischung 22 h unter Rückfluß gerührt. Anschließend wurde der Feststoff abfiltriert, mit Aceton gewaschen und das Lösungsmittel des Filtrates i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Chromatographie an Kieselgel (Cy/EE 1:1, $R_f = 0.33$) gereinigt. Man erhielt ein farbloses, hoch viskoses Öl.

Ausb.: 46 mg (13.4 μmol), 59%;

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.39, 7.36, 7.34, 7.21, 7.20$ (5 d, 10 H, H-2',6'), 6.97 (d, 1 H, H-1), 6.79, 6.78, 6.75, 6.68, 6.67 (5 t, 5 H, H-4'), 6.50, 6.47, 6.43, 6.42 (4 s, 10 H, H-4''), 6.31-6.29 (m, 1 H, H-4), 6.01-5.99 (m, 2 H, H-2, H-3), 5.82-5.63 (m, 40 H, H-2'''), 5.04-4.71 (m, 61 H, H-6a, OCH_2 , H-1'''), 4.67-4.63 (m, 1 H, H-5), 4.35-4.25 (m, 1 H, H-6b), 3.82, 3.79, 3.77, 3.77, 3.75 (5 s, 60 H, OCH_3), 2.74-2.56 (m, 40 H, H-4'''), 2.24-2.08 (m, 40 H, H-3''') ppm; $^4J_{\text{arom}} = 2.3$, $^3J_{1,2} = 3.0$ Hz;

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, CDCl_3): $\delta = 165.6, 165.2, 165.2, 164.9, 164.4$ (5 C, C=O), 160.0, 159.9, 159.8, 159.7, 159.6 (5 C, C-3',5'), 156.5, 156.4, 156.4 (3 C, C-3'',5''), 138.6, 138.4 (2 CH, C-2'''), 133.7, 133.6, 133.5, 133.5, 133.4 (5 C, C-1''), 131.3, 131.0, 130.9, 130.9 (4 C, C-1'), 122.8, 122.7 (2 C, C-2'',6''), 114.5, 114.4 (2 CH_2 , C-1'''), 108.6, 108.6, 108.4, 108.2, 108.2, 107.5, 107.1 (8 CH, C-2',4',6'), 96.1, 96.0, 95.9, 95.9 (4 CH, C-4'), 90.8 (CH, C-1), 69.5 (CH, C-5), 68.9 (CH, C-3), 68.7 (CH, C-4), 68.0 (CH, C-2), 64.4 (CH_2 , OCH_2), 61.8 (CH_2 , C-6), 55.7, 55.6, 55.5, 55.2 (4 CH_3 , OCH_3), 34.8, 34.7 (2 CH_2 , C-4'''), 25.6 (CH_2 , C-3''') ppm;

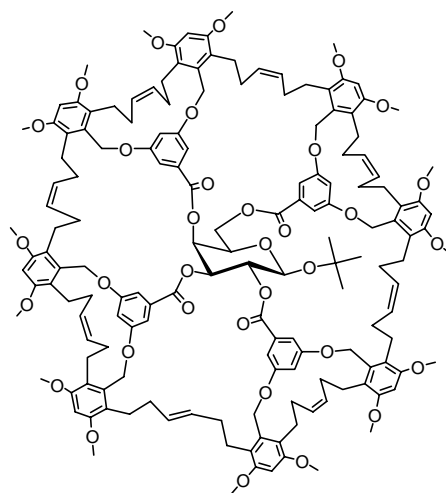
MALDI-ToF: $m/z = 3484.1$ [$\text{M} + \text{K}$] $^+$, ($\text{M} = 3444.30$ errechnet für $\text{C}_{211}\text{H}_{252}\text{O}_{41}$).

Vernetztes Dendrimer (73)

Diese Verbindung wurde nach **AAV 1** aus dem Dendrimer **71** dargestellt. Eine Reinigung erfolgte durch Chromatographie (Cy/EE 1:1, $R_f = 0.30-0.23$). Man erhielt ein farbloses, hoch viskoses Öl. Das Produkt wurde massenspektrometrisch identifiziert.

Ausb.: 11 mg (4.19 μmol), 36% (Verluste wegen geringer Menge);

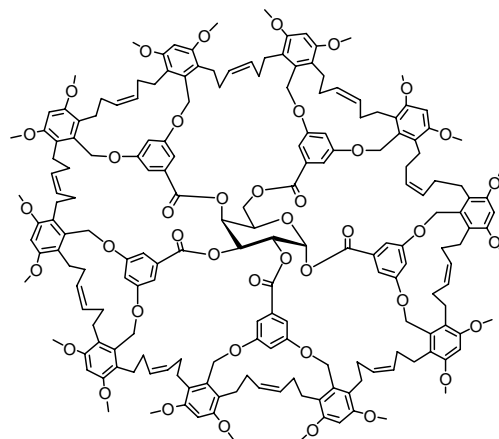
MALDI-ToF: $m/z = 2647.1$ [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$, ($\text{M} = 2623.15$



errechnet für $C_{158}H_{180}O_{34}$).

Vernetztes Dendrimer (74)

Diese Verbindung wurde nach **AAV 1** aus dem Dendrimer **72** dargestellt. Eine Reinigung erfolgte durch Chromatographie an Kieselgel (Cy/EE 1:2, $R_f = 0.42-0.31$). Man erhielt einen farblosen, amorphen Feststoff. Das Produkt wurde massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch identifiziert.



Ausb.: 14 mg (4.42 μ mol), 80%;

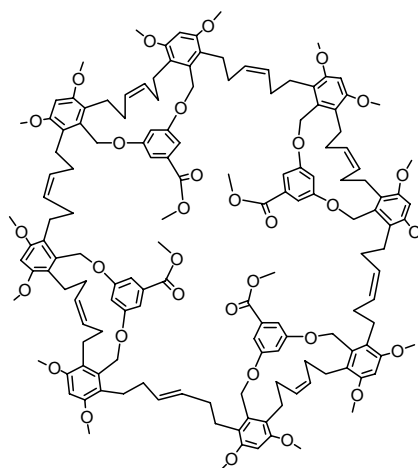
1H -NMR (500.13 MHz, $CDCl_3$): Signal um 6.0 ppm ist verschwunden;

MALDI-ToF: $m/z = 3187.5 [M + Na]^+$, ($M = 3163.76$ errechnet für $C_{191}H_{212}O_{41}$).

Schablone (75)

Die Verbindung wurde aus dem vernetzten Dendrimer **73** nach **AAV 2** dargestellt. Das Rohprodukt wurde nicht aufgearbeitet, sondern nur massenspektrometrisch untersucht.

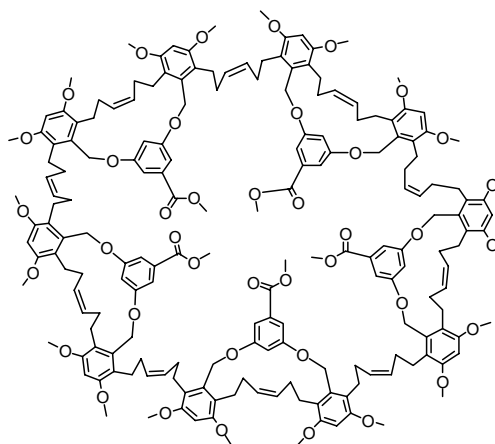
MALDI-ToF: $m/z = 2539.2 [M + Na]^+$, ($M = 2515.05$ errechnet für $C_{152}H_{276}O_{32}$); $1280.95 [M + Na]^+$, ($M = 1257.53$ errechnet für $C_{76}H_{88}O_{16}$).



Schablone (76)

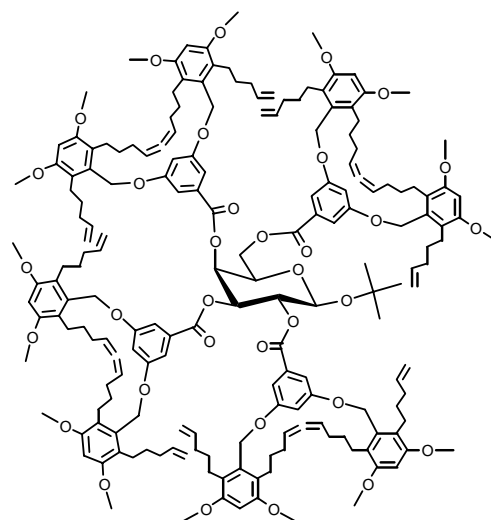
Die Verbindung wurde nach **AAV 2** aus dem vernetzten Dendrimer **74** dargestellt. Das Rohprodukt wurde nicht aufgearbeitet, sondern nur massenspektrometrisch untersucht.

MALDI-ToF: $m/z = 3167.7 [M + Na]^+$, ($M = 3143.81$ errechnet für $C_{190}H_{220}O_{40}$); $1280.3 [M + Na]^+$, ($M = 1257.52$ errechnet für $C_{76}H_{88}O_{16}$).



***t*-Butyl-2,3,4,6-tetra-*O*-[3',5'-bis-(3'',5''-dimethoxy-2'',6''-dipent-1-enylbenzyloxy)-benzoyl]- β -D-galactosid (77)**

330 mg (0.796 mmol, 13 eq.) des Benzyljodids **69**, 59.7 mg (76.5 μ mol) des Galactosids **24**, 20 mg 18-Krone-6-Ether und 325 mg (1.53 mmol, 20 eq.) Trikaliumphosphat wurden in 7 mL trockenem Aceton zusammengegeben und die Mischung 23 h unter Rückfluß gerührt. Anschließend wurde der Feststoff abfiltriert, mit Aceton gewaschen und das Lösungsmittel des Filtrates i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Chromatographie an Kieselgel (Cy/EE 2:1, $R_f = 0.31$) gereinigt. Man erhielt ein leicht gelbes, hoch viskoses Öl.



Ausb.: 84 mg (27.3 μ mol), 36%;

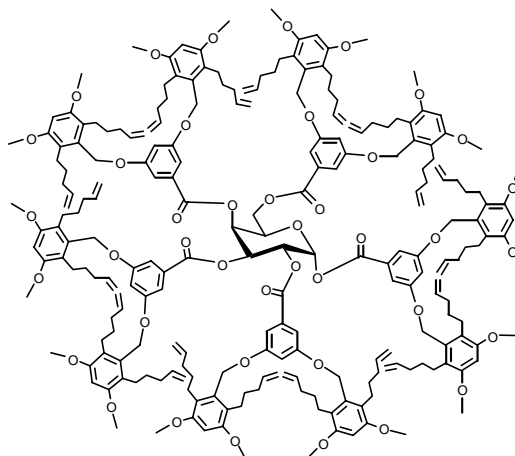
$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.43, 7.34, 7.29, 7.27$ (4 d, 8 H, H-2',6'), 6.80, 6.79, 6.73, 6.69 (4 t, 4 H, H-4'), 6.50, 6.49, 6.41 (3 s, 8 H, H-4''), 6.03 (d, 1 H, H-4), 5.80-5.61 (m, 17 H, H-2, H-2'''), 5.54 (dd, 1 H, H-3), 5.00-4.75 (m, 49 H, H-1, OCH_2 , H-1'''), 4.56 (dd, 1 H, H-6a), 4.50-4.44 (m, 1 H, H-6), 4.31-4.28 (m, 1 H, H-5), 3.82, 3.81, 3.75 (3 s, 24 H, OCH_3), 2.66-2.52 (m, 32 H, H-5'''), 2.07-1.92 (m, 32 H, H-3'''), 1.62-1.48 (m, 32 H, H-4''') ppm; $^4J_{\text{arom}} = 2.3$, $^3J_{2,3} = 10.4$, $^3J_{3,4} = 3.4$, $^3J_{5,6a} = 4.0$, $^2J_{6,6a} = 12.0$ Hz;

^{13}C -NMR (125.76 MHz, CDCl_3): $\delta = 165.9, 165.9, 165.6, 164.4$ (4 C, C=O), 160.0, 159.9, 159.8, 159.8 (4 C, C-3',5'), 156.4, 156.4, 156.3, 156.3 (4 C, C-3'',5''), 138.8, 138.7, 138.7, 138.7 (4 CH, C-2'''), 133.5, 133.4, 133.3, 133.3 (4 C, C-1''), 131.7, 131.6, 130.9, 130.9 (4 C, C-1'), 123.7, 123.6, 123.5, 123.5 (4 C, C-2'',6''), 114.4, 114.3, 114.3, 114.3 (4 CH_2 , C-1'''), 108.7, 108.2, 108.1, 107.8, 107.3, 107.0 (6 CH, C-2',4',6'), 96.3, 96.2, 96.1, 96.0 (4 CH, C-1, C-4''), 76.3 (C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 72.8 (CH, C-3), 71.7 (CH, C-5), 70.3 (CH, C-2), 69.2 (CH, C-4), 64.2 (CH_2 , OCH_2), 63.7 (CH_2 , C-6), 55.7, 55.6, 55.6, 55.5 (4 CH_3 , OCH_3), 33.9, 33.8, 33.8, 33.7 (4 CH_2 , C-3'''), 29.9, 29.9 (2 CH_2 , C-5'''), 28.5 (CH_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 25.5, 25.5, 25.4 (3 CH_2 , C-4''') ppm;

MALDI-ToF: $m/z = 3111.4$ [$\text{M} + \text{K}$] $^+$, ($\text{M} = 3071.95$ errechnet für $\text{C}_{190}\text{H}_{244}\text{O}_{34}$).

1,2,3,4,6-Penta-*O*-[3',5'-bis-(3'',5''-dimethoxy-2'',6''-dipent-1-enylbenzyloxy)-benzoyl]- α -D-galactose (78)

400 mg (0.965 mmol, 13 eq.) des Benzylidids **69**, 63.9 mg (74.3 μmol) des Galactosids **23**, 21 mg 18-Krone-6-Ether und 240 mg (1.12 mmol, 15 eq.) Trikaliumphosphat wurden in 7 mL trockenem Aceton zusammengegeben und die Mischung 20 h unter Rückfluß gerührt. Dann wurden noch einmal 100 mg des Phosphats zugegeben und der Ansatz 60 h bei Zimmertemperatur gerührt. Anschließend wurde



der Feststoff abfiltriert, mit Aceton gewaschen und das Lösungsmittel des Filtrates i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Chromatographie an Kieselgel (Cy/EE 2:1, $R_f = 0.14$) gereinigt. Man erhielt ein leicht gelbes, hoch viskoses Öl.

Ausb.: 155 mg (41.6 μmol), 56%;

^1H -NMR (500.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.40, 7.37, 7.33, 7.28, 7.24$ (5 d, 10 H, H-2',6'), 7.03 (d, 1 H, H-1), 6.79, 6.78, 6.74, 6.68, 6.66 (5 t, 5 H, H-4'), 6.50, 6.46, 6.40, 6.40, 6.39 (5 s, 10 H, H-4''), 6.34 (dd, 1 H, H-4), 6.03 (dd, 1 H, H-2), 5.98 (dd, 1 H, H-3), 5.78-5.60 (m, 40 H, H-2'''), 4.94-4.73 (m, 61 H, H-6a, OCH_2 , H-1'''), 4.64 (m, 1 H, H-5), 4.33 (m, 1 H, H-6b),

3.82, 3.79, 3.76, 3.75, 3.74 (5 s, 60 H, OCH₃), 2.66-2.46 (m, 40 H, H-5'''), 2.06-1.90 (m, 40 H, H-3'''), 1.59-1.46 (m, 40 H, H-4''') ppm; ⁴J_{arom} = 2.3, ³J_{1,2} = 3.3 Hz;

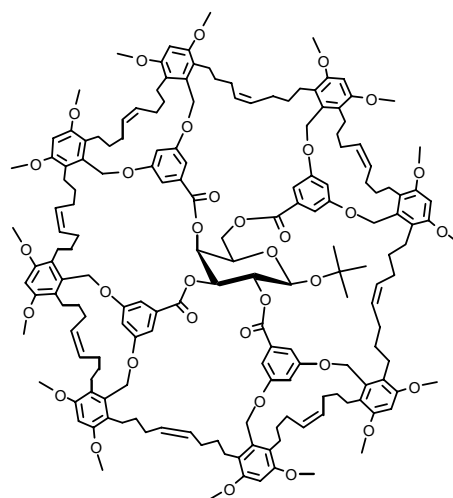
¹³C-NMR (125.76 MHz, CDCl₃): δ = 165.8, 165.5, 165.4, 165.1, 164.6 (5 C, C=O), 160.2, 160.2, 160.0, 159.9, 159.8 (5 C, C-3',5'), 156.5, 156.5, 156.4, 156.3, 156.3 (5 C, C-3'',5''), 138.9, 138.9, 138.9, 138.8, 138.8 (5 CH, C-2'''), 133.7, 133.6, 133.5, 133.5, 133.4 (5 C, C-1''), 131.4, 131.1, 131.1, 131.0, 130.9 (5 C, C-1'), 123.8, 123.6, 123.6, 123.6 (4 C, C-2'',6''), 114.5, 114.4, 114.4, 114.4, 114.3 (5 CH₂, C-1'''), 108.7, 108.6, 108.3, 108.3, 108.2, 107.7, 107.6, 107.5, 106.9 (9 CH, C-2',4',6'), 96.3, 96.2, 96.1, 96.0, 95.9 (5 CH, C-4''), 91.1 (CH, C-1), 69.8 (CH, C-5), 69.3 (CH, C-3), 68.9 (CH, C-4), 68.3 (CH, C-2), 64.5, 64.4, 64.4, 64.3 (4 CH₂, OCH₂), 63.0 (CH₂, C-6), 55.8, 55.7, 55.6, 55.5, 55.5 (5 CH₃, OCH₃), 34.0, 33.9, 33.9, 33.9, 33.8 (5 CH₂, C-3'''), 30.1, 30.1, 30.0, 30.0, 29.9 (5 CH₂, C-5'''), 25.6, 25.6, 25.5, 25.4 (4 CH₂, C-4''') ppm;

MALDI-ToF: *m/z* = 3764.0 [M + K]⁺, (M = 3724.77 errechnet für C₂₃₁H₂₉₂O₄₁).

Vernetztes Dendrimer (79)

Diese Verbindung wurde nach AAV 1 aus dem Dendrimer 77 dargestellt. Eine Reinigung erfolgte durch Chromatographie (Cy/EE 1:1). Man erhielt ein farbloses, hoch viskoses Öl. Das Produkt wurde massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch identifiziert.

Ausb.: 61 mg (21.4 μmol), 85%;



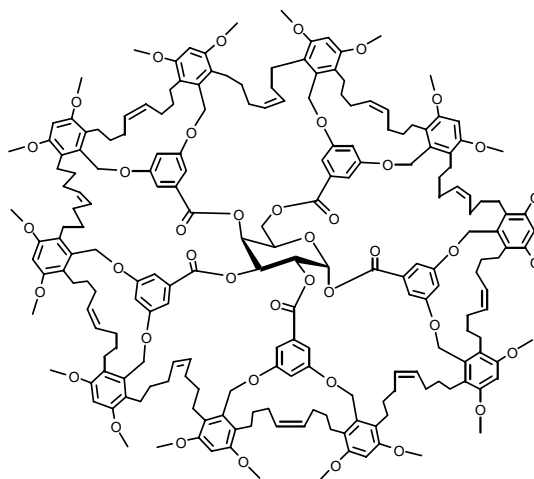
¹H-NMR (500.13 MHz, CDCl₃): Signal um 6.0 ppm ist verschwunden;

¹³C-NMR (125.76 MHz, CDCl₃): δ = 165 (br, C, C=O), 160 (br, C, C-3',5'), 156 (br, C, C-3'',5''), 133 (br, C, C-1''), 133-127 (CH, C, C-1''', C-1'), 124 (br, C, C-2'',6''), 110-105 (C, C-2',4',6'), 96 (br, CH, C-4''), 64 (br, CH₂, OCH₂), 55 (CH₃, OCH₃), 33 (br, CH₂, C-3'''), 31-30 (br, CH₂, C-4'''), 29 (br, CH₃, C(CH₃)₃), 26 (CH₂, C-5''') ppm;

MALDI-ToF: *m/z* = 2871.7 [M + Na]⁺, (M = 2847.58 errechnet für C₁₇₄H₂₁₂O₃₄).

Vernetztes Dendrimer (80)

Diese Verbindung wurde nach **AAV 1** aus dem Dendrimer **78** dargestellt. Eine Reinigung erfolgte durch Chromatographie (Cy/EE 1:1). Man erhielt ein farbloses, hoch viskoses Öl. Das Produkt wurde massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch identifiziert.



Ausb.: 107 mg (31.1 μmol), 86%;

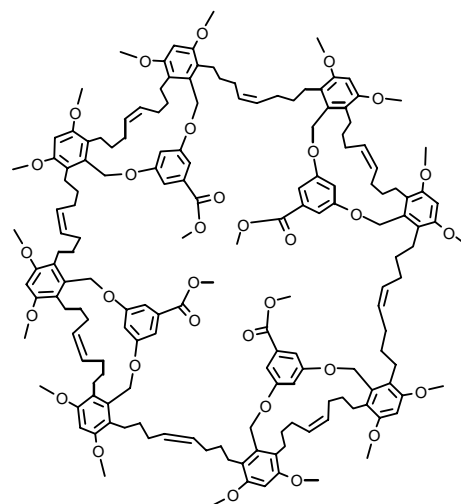
$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, CDCl_3): Signal um 6.0 ppm ist verschwunden;

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.76 MHz, CDCl_3): $\delta = 166\text{-}163$ (C, C=O), 160 (br, C, C-3',5'), 156 (br, C, C-3'',5''), 133 (br, C, C-1''), 133-127 (CH, C, C-1''', C-1'), 124 (br, C, C-2'',6''), 110-105 (CH, C-2',4',6'), 96 (br, CH, C-4''), 64 (br, CH_2 , OCH_2), 56 (CH_3 , OCH_3), 33 (br, CH_2 , C-3'''), 31-30 (br, CH_2 , C-4'''), 26 (CH_2 , C-5''') ppm;

MALDI-ToF: $m/z = 3468.1$ [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$, ($\text{M} = 3444.30$ errechnet für $\text{C}_{211}\text{H}_{252}\text{O}_{41}$).

Schablone (81)

Die Verbindung wurde nach **AAV 2** aus dem vernetzten Dendrimer **79** dargestellt. Das Rohprodukt wurde durch Chromatographie an Kieselgel (Cy/EE 1:1, $R_f = 0.39$) gereinigt. Es wurden zwei Fraktionen als farblose Öle erhalten.



Ausb.: 25 mg (10.2 μmol), 52% 1. Fraktion: Produkt), 18 mg (13.1 μmol), 34% (2. Fraktion: Ring aus zwei Dendronen);

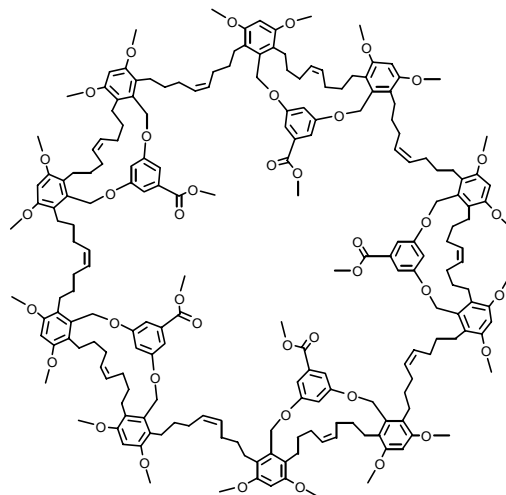
$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.40\text{-}7.27$ (m, 8 H, H-2,6), 6.80-6.70 (m, 4 H, H-4), 6.52-6.41 (m, 8 H, H-4'), 5.45-5.17 (m, 16 H, H-1''), 5.00-4.85 (m, 16 H, OCH_2), 3.90-3.70 (m, 60 H, OCH_3), 2.62-2.45 (m, 32 H, H-4''), 2.15-1.85 (m, 32 H, H-2''), 1.60-1.43 (m, 32 H, H-3'') ppm;

^{13}C -NMR (125.76 MHz, CDCl_3): $\delta = 167$ (C, C=O), 160 (br, C, C-3,5), 156 (br, C, C-3',5'), 133 (br, C, C-1'), 132 (C, C-1), 130-129 (CH, C-1''), 124 (br, C, C-2',6'), 108.5-106.5 (CH, C-2,6), 106-105 (CH, C-4), 96.2 (CH, C-4'), 64.2 (CH_2 , OCH_2), 55.7 (CH_3 , OCH_3 , Ether), 52.2 (CH_3 , OCH_3 , Ester), 33 (br, CH_2 , C-3'''), 31-30 (br, CH_2 , C-4'''), 26 (CH_2 , C-5''') ppm;
MALDI-ToF: $m/z = 2763.8$ [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$, ($\text{M} = 2739.48$ errechnet für $\text{C}_{168}\text{H}_{208}\text{O}_{32}$), 1391.66 [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$, ($\text{M} = 1369.74$ errechnet für $\text{C}_{84}\text{H}_{104}\text{O}_{16}$).

Schablone (82)

Die Verbindung wurde nach **AAV 2** aus dem vernetzten Dendrimer **80** dargestellt. Das Rohprodukt wurde durch Chromatographie an Kieselgel (Cy/EE 1:1) gereinigt. Man erhielt ein farbloses, hoch viskoses Öl.

Ausb.: 27 mg (7.88 μmol), 45%;



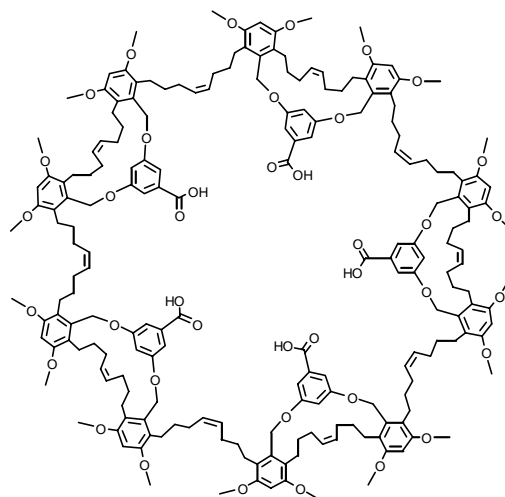
^1H -NMR (500.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.40$ -7.27 (m, 10 H, H-2,6), 6.80-6.70 (m, 5 H, H-4), 6.52-6.41 (m, 10 H, H-4'), 5.45-5.17 (m, 20 H, H-1''), 5.00-4.85 (m, 20 H, OCH_2), 3.90-3.70 (m, 72 H, OCH_3), 2.62-2.45 (m, 40 H, H-4''), 2.15-1.85 (m, 40 H, H-2''), 1.60-1.43 (m, 40 H, H-3'') ppm;

^{13}C -NMR (125.76 MHz, CDCl_3): $\delta = 167$ (C, C=O), 160 (br, C, C-3,5), 156 (br, C, C-3',5'), 133 (br, C, C-1'), 132 (C, C-1), 130-129 (CH, C-1''), 124 (br, C, C-2',6'), 108.5-106.5 (CH, C-2,6), 106-105 (CH, C-4), 96.2 (CH, C-4'), 64.2 (CH_2 , OCH_2), 55.7 (CH_3 , OCH_3 , Ether), 52.2 (CH_3 , OCH_3 , Ester), 33 (br, CH_2 , C-3'''), 31-30 (br, CH_2 , C-4'''), 26 (CH_2 , C-5''') ppm;

MALDI-ToF: $m/z = 3448.8$ [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$, ($\text{M} = 3424.35$ errechnet für $\text{C}_{210}\text{H}_{260}\text{O}_{40}$), 2078.2 [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$, ($\text{M} = 2054.61$ errechnet für $\text{C}_{126}\text{H}_{156}\text{O}_{24}$), 1369.74 [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$, ($\text{M} = 1393.3$ errechnet für $\text{C}_{84}\text{H}_{104}\text{O}_{16}$).

Schablone (83)

Die Verbindung wurde nach **AAV 3** in einem siedendem Gemisch aus Isopropanol und DMSO aus dem vernetzten Dendrimer **80** dargestellt. Das Rohprodukt wurde durch Chromatographie an Kieselgel (Cy/EE 1:3, 1% Eisessig, $R_f = 0.55$) gereinigt.



Ausb.: 70 mg (20.9 μmol), 72%;

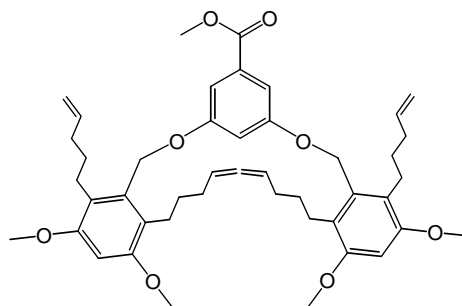
$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.35\text{-}7.20$ (m, 10 H, H-2,6), 6.80-6.60 (m, 5 H, H-4), 6.45-6.30 (m, 10 H, H-4'), 5.40-5.15 (m, 20 H, H-1''), 5.00-4.85 (m, 20 H, OCH_2), 3.80-3.65 (m, 60 H, OCH_3), 2.65-2.30 (m, 40 H, H-4''), 2.05-1.75 (m, 40 H, H-2''), 1.55-1.30 (m, 40 H, H-3'') ppm;

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.76 MHz, CDCl_3): $\delta = 168$ (C, COOH), 160 (br, C, C-3,5), 156 (br, C, C-3',5'), 133 (br, C, C-1'), 131-129 (CH, C, C-1'', C-1), 124 (br, C, C-2',6'), 108.5-106.5 (CH, C-2,6), 106.5-105 (CH, C-4), 96.1 (CH, C-4'), 64 (br, CH_2 , OCH_2), 56.7 (CH_3 , OCH_3), 33 (br, CH_2 , C-3'''), 31-30 (br, CH_2 , C-4'''), 26 (CH_2 , C-5''') ppm;

MALDI-ToF: $m/z = 3394.7$ [$\text{M} + \text{K}$] $^+$, ($\text{M} = 3354.22$ errechnet für $\text{C}_{205}\text{H}_{250}\text{O}_{40}$), 2052.2 [$\text{M} + \text{K}$] $^+$, ($\text{M} = 2012.53$ errechnet für $\text{C}_{123}\text{H}_{150}\text{O}_{24}$), 1382.2 [$\text{M} + \text{K}$] $^+$, ($\text{M} = 1341.69$ errechnet für $\text{C}_{82}\text{H}_{100}\text{O}_{16}$).

3,5-Bis-[(2',6'-dipent-1''-enyl-3',5'-dimethoxy)-benzyloxy]-benzoesäuremethylester (84)

500 mg (1.64 mmol, 2.1 eq.) des Benzylalkohols **68**, 131.5 mg (0.782 mmol) 3,5-Dihydroxybenzoesäuremethylester und 533 mg (2.03 mmol, 2.6 eq.) Triphenylphosphin wurden in 9 mL trockenem THF gelöst und unter Eiskühlung 400 μL (2.05 mmol, 2.6 eq.) DIAD in 9 mL THF langsam zugetropft. Danach wurde die Reaktionsmischung 2 h unter



Eiskühlung und 15 h bei Zimmertemperatur gerührt, anschließend mit Wasser gequentscht und das THF i. Vak. abgezogen. Das Rohprodukt wurde durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Cy/EE 4:1, $R_f = 0.36$) gereinigt. Man erhielt einen leicht gelben Feststoff.

Ausb.: 345 mg (0.466 mmol), 60%;

Schmp.: 110.5-113 °C;

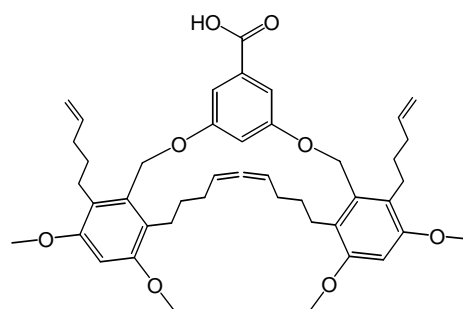
$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.35$ (d, 2 H, H-2,6), 6.80 (t, 1 H, H-4), 6.52 (s, 2 H, H-4'), 5.77 (ddt, 4 H, H-2''), 4.99 (s, 4 H, OCH_2), 4.96 (ddt, 4 H, H-1'' trans), 4.87 (ddt, 4 H, H-1'' cis), 3.95 (s, 3 H, OCH_3 , Ester), 3.85 (s, 12 H, OCH_3 , Ether), 2.66-2.60 (m, 8 H, H-5''), 2.10-2.03 (m, 8 H, H-3''), 1.65-1.52 (m, 8 H, H-4'') ppm; $^4J_{\text{arom}} = 2.4$, $^3J_{1''\text{trans},2''} = 17.1$, $^3J_{1''\text{cis},2''} = 10.3$, $^3J_{2'',3''} = 6.6$, $^2J_{1''\text{trans},1''\text{cis}} = 2.2$, $^4J_{1''\text{trans},3''} = 1.6$, $^4J_{1''\text{cis},3''} = 1.2$ Hz;

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, CDCl_3): $\delta = 167.0$ (C, C=O), 159.9 (C, C-3,5), 156.5 (C, C-3',5'), 138.8 (CH, C-2''), 133.3 (C, C-1'), 132.0 (C, C-1), 123.4 (C, C-2',6'), 114.4 (CH_2 , C-1''), 107.8 (CH, C-2,6), 106.9 (CH, C-4), 96.1 (CH, C-4'), 64.3 (CH_2 , OCH_2), 55.7 (CH_3 , OCH_3 , Ether), 52.3 (CH_3 , OCH_3 , Ester), 33.9 (CH_2 , C-3''), 30.0 (CH_2 , C-5''), 25.5 (CH_2 , C-4'') ppm;

MALDI-ToF: $m/z = 763.6$ [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$, ($\text{M} = 740.96$ errechnet für $\text{C}_{46}\text{H}_{60}\text{O}_8$).

3,5-Bis-[(2',6'-dipent-1''-enyl-3',5'-dimethoxy)-benzyloxy]-benzoesäure (85)

300 mg (0.405 mmol) des Esters **84** wurden in 8 mL Ethanol gelöst, 46 mg (0.810 mmol) Kaliumhydroxid zugegeben und die Mischung $3\frac{1}{2}$ h unter Rückfluß gerührt. Anschließend wurde der Ansatz mit 2N Salzsäure auf den pH-Wert von 1 gebracht, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und DCM zu dem Rückstand gegeben. Nach der Phasentrennung wurde die wäßrige Phase noch dreimal mit DCM extrahiert und die vereinigten organischen Extrakte mit ges. Kochsalzlösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Das Rohprodukt wurde durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Cy/EE 2:1, 1% Eisessig, $R_f = 0.35$) gereinigt. Man erhielt einen farblosen, amorphen Feststoff.



Ausb.: 235 mg (0.323 mmol), 80%;

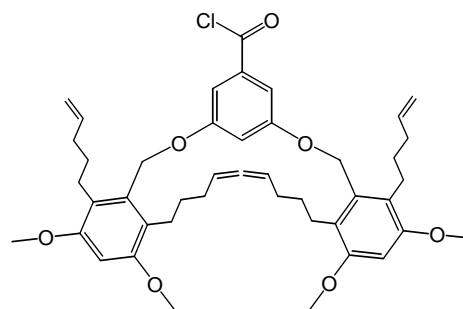
$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.42$ (d, 2 H, H-2,6), 6.85 (t, 1 H, H-4), 6.52 (s, 2 H, H-4'), 5.77 (ddt, 4 H, H-2''), 5.00 (s, 4 H, OCH_2), 4.98 (ddt, 4 H, H-1'' trans), 4.88 (ddt, 4 H, H-1'' cis), 3.84 (s, 12 H, OCH_3), 2.67-2.60 (m, 8 H, H-5''), 2.11-2.03 (m, 8 H, H-3''), 1.70-1.54 (m, 8 H, H-4'') ppm; $^4J_{\text{arom}} = 2.3$, $^3J_{1''\text{trans},2''} = 17.1$, $^3J_{1''\text{cis},2''} = 10.2$, $^3J_{2'',3''} = 6.6$, $^2J_{1''\text{trans},1''\text{cis}} = 2.2$, $^4J_{1''\text{trans},3''} = 1.6$, $^4J_{1''\text{cis},3''} = 1.2$ Hz;

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, CDCl_3): $\delta = 171.7$ (C, C=O), 160.0 (C, C-3,5), 156.5 (C, C-3',5'), 138.8 (CH, C-2''), 133.2 (C, C-1'), 131.1 (C, C-1), 123.5 (C, C-2',6'), 114.5 (CH_2 , C-1''), 108.4 (CH, C-2,6), 107.8 (CH, C-4), 96.2 (CH, C-4'), 64.4 (CH_2 , OCH_2), 55.7 (CH_3 , OCH_3), 33.9 (CH_2 , C-3''), 30.0 (CH_2 , C-5''), 25.5 (CH_2 , C-4'') ppm;

MALDI-ToF: $m/z = 749.6$ [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$, ($\text{M} = 726.94$ errechnet für $\text{C}_{45}\text{H}_{58}\text{O}_8$).

3,5-Bis-[(2',6'-dipent-1''-enyl-3',5'-dimethoxy)-benzyloxy]-benzoylchlorid (86)

220 mg (0.303 mmol) der Säure **85** wurden in 6 mL trockenem DCM gelöst und zwei Tropfen DMF und 53.0 μL (0.605 mmol) Oxalylchlorid zugegeben. Die Mischung wurde 2½ h bei Zimmertemperatur gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt. Man erhielt einen braunen Feststoff.



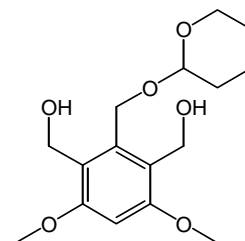
Ausb.: 233 mg (0.312 mmol), quant.;

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.41$ (d, 2 H, H-2,6), 6.91 (t, 1 H, H-4), 6.53 (s, 2 H, H-4'), 5.78 (ddt, 4 H, H-2''), 5.00 (s, 4 H, OCH_2), 4.96 (ddt, 4 H, H-1'' trans), 4.89 (ddt, 4 H, H-1'' cis), 3.85 (s, 12 H, OCH_3), 2.67-2.60 (m, 8 H, H-5''), 2.11-2.03 (m, 8 H, H-3''), 1.65-1.53 (m, 8 H, H-4'') ppm; $^4J_{\text{arom}} = 2.3$, $^3J_{1''\text{trans},2''} = 17.1$, $^3J_{1''\text{cis},2''} = 10.2$, $^3J_{2'',3''} = 6.6$, $^2J_{1''\text{trans},1''\text{cis}} = 2.2$, $^4J_{1''\text{trans},3''} = 1.6$, $^4J_{1''\text{cis},3''} = 1.2$ Hz;

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, CDCl_3): $\delta = 168.4$ (C, C=O), 160.1 (C, C-3,5), 156.5 (C, C-3',5'), 138.7 (CH, C-2''), 135.0 (C, C-1), 132.8 (C, C-1'), 123.4 (C, C-2',6'), 114.5 (CH_2 , C-1''), 109.7 (CH, C-2,6), 108.9 (CH, C-4), 96.2 (CH, C-4'), 64.4 (CH_2 , OCH_2), 55.7 (CH_3 , OCH_3), 33.9 (CH_2 , C-3''), 29.9 (CH_2 , C-5''), 25.5 (CH_2 , C-4'') ppm.

2,6-Dihydroxymethyl-3,5-dimethoxybenzyl-1-tetrahydropyranylether (87)

418.5 mg (1.36 mmol) des Dialdehyds **61** wurden in 15 mL trockenem THF gelöst und 41.1 mg (1.09 mmol, 0.8 eq.) Natriumborhydrid zugegeben. Der Ansatz wurde 1½ h bei Zimmertemperatur gerührt und anschließend mit Wasser gequentscht. Die wäßrige Phase wurde viermal mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Extrakte über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Das Rohprodukt wurde durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (EE, $R_f = 0.26$) gereinigt. Man erhielt einen farblosen Feststoff.



Ausb.: 355 mg (1.14 mmol), 84%;

Schmp.: 97.5-98.5 °C;

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.52$ (s, 1 H, H-4), 4.99 (d, 1 H, $\text{CH}_a\text{H}_b\text{O}$), 4.86 (d, 1 H, CH_aH_b), 4.78 (d, 2 H, $\text{CH}_a\text{H}_b\text{OH}$), 4.75 (d, 2 H, $\text{CH}_a\text{H}_b\text{OH}$), 4.72 (t, 1 H, H-1'), 3.89 (s, 6 H, OCH_3), 3.85-3.79 (m, 1 H, H-5'a), 3.58-3.54 (m, 1 H, H-5'b), 3.00-2.75 (s, br, 2 H, OH) 1.80-1.48 (m, 6 H, H-2'a,b, H-3'a,b, H-4'a,b) ppm; $^2J_{\text{H}_a, \text{H}_b} = 12.0$, $^2J_{\text{CH}_a\text{H}_b\text{OH}} = 12.2$, $^3J_{1', 2'} = 3.2$;

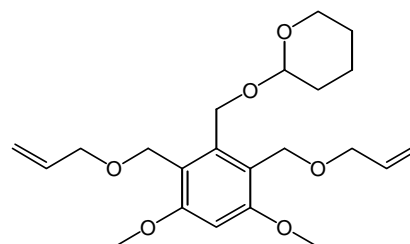
$^{13}\text{C-NMR}$ (125.76 MHz, CDCl_3): $\delta = 158.7$ (C, C-3,5), 137.3 (C, C-1), 121.6 (C, C-2,6), 97.2, 95.3 (2 CH, C-4, C-1'), 62.8, 62.1 (2 CH_2 , C-5', OCH_2), 55.9 (CH_2 , CH_2OH), 55.8 (CH_3 , OCH_3), 30.3 (CH_2 , C-2'), 25.1 (CH_2 , C-4'), 18.9 (CH_2 , C-3') ppm;

MS(EI-ToF): $m/z = 335.11$ [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$, ($\text{M} = 312.36$ errechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6$);

IR(KBr): $\nu = 3312.1$ (OH) cm^{-1} .

2,6-Diallyloxymethyl-3,5-dimethoxybenzyl-1-tetrahydropyranylether (88)

320 mg (1.02 mmol) des Dialkohols **87** wurden in 10 mL trockenem DMF gelöst und 178 mg (5.12 mmol, ca. 5 eq. 55-65% in Öl) Natriumhydrid zugegeben. Die Mischung wurde 30 min bei Zimmertemperatur gerührt



und dann 0.66 mL (7.2 mmol, 7 eq.) Allyliodid zugefügt. Der Ansatz wurde noch 50 min gerührt und dann mit Wasser und DCM gequentscht. Die wäßrige Phase wurde abgetrennt, zweimal mit DCM extrahiert und die vereinigten organischen Extrakte mit ges. Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel wurden i. Vak. abgezogen und das Rohprodukt durch Chromatographie an Kieselgel (Cy/EE 1:1, $R_f = 0.5$) gereinigt. Man erhielt ein farbloses Öl.

Ausb.: 350 mg (0.892 mmol), 87%;

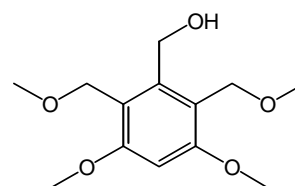
$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.45$ (s, 1 H, H-4), 5.96 (ddt, 2 H, H-2'), 5.29 (ddt, 2 H, H-1' trans), 5.16 (ddt, 2 H, H-1' cis), 4.99 (d, 1 H, $\text{CH}_a\text{H}_b\text{O}$), 4.71 (m, 1 H, H-1''), 4.67 (d, 2 H, H-4'a), 4.66 (d, 1 H, CH_aH_b), 4.62 (d, 2 H, H-4'b), 4.03 (ddt, 4 H, H-3'), 4.00-3.92 (m, 1 H, H-5''a), 3.85 (s, 6 H, OCH_3), 3.61-3.53 (m, 1 H, H-5''b), 1.90-1.45 (m, 6 H, H-2''a,b, H-3''a,b, H-4''a,b) ppm; $^2J_{\text{H}_a, \text{H}_b} = 11.0$, $^2J_{4'a, b} = 10.6$, $^2J_{1' \text{trans}, \text{cis}} = 1.9$, $^3J_{1' \text{trans}, 2'} = 17.2$, $^3J_{1' \text{cis}, 2'} = 10.3$, $^3J_{2', 3'} = 5.7$, $^4J_{1' \text{trans}, 3'} = 1.6$, $^4J_{1' \text{cis}, 3'} = 1.2$ Hz;

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, CDCl_3): $\delta = 159.3$ (C, C-3,5), 139.9 (C, C-1), 135.4 (CH, C-2'), 118.7 (C, C-2,6), 116.7 (CH_2 , C-1'), 98.3, 95.1 (2 CH, C-4, C-1''), 71.2 (CH_2 , C-3'), 62.8, 62.3, 62.2 (3 CH_2 , C-5'', C-4', OCH_2), 55.8 (CH_3 , OCH_3), 30.6 (CH_2 , C-2''), 25.5 (CH_2 , C-4''), 19.4 (CH_2 , C-3'') ppm;

MS(EI-ToF): $m/z = 415.18$ [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$, ($\text{M} = 392.49$ errechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_6$).

2,6-Dimethoxymethyl-3,5-dimethoxybenzylalkohol (89)

314 mg (0.800 mmol) des geschützten Alkohols **88** wurden in 12 mL Methanol gelöst und 150 mg *p*-Toluolsulfonsäure zugegeben. Der Ansatz wurde 50 min bei Zimmertemperatur gerührt und dann mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung



gequentscht. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und Wasser zugegeben. Die wäßrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert, die vereinigten organischen Extrakte einmal mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Schließlich wurde das DCM i. Vak. abgezogen. Man erhielt einen farblosen Feststoff.

Ausb.: 195 mg (0.761 mmol), 95%;

Schmp.: 101-102.5 °C;

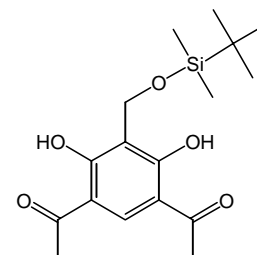
$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3): δ = 6.45 (s, 1 H, H-4), 4.72 (d, 2 H, CH_2OH), 4.62 (s, 4 H, CH_2OCH_3), 3.86 (s, 6 H, OCH_3), 3.62 (t, 1 H, OH), 3.40 (s, 6 H, CH_2OCH_3) ppm;
 $^3\text{J}_{\text{CH}_2\text{OH}} = 6.7$ Hz;

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, CDCl_3): δ = 159.1 (C, C-3,5), 144.2 (C, C-1), 117.5 (C, C-2,6), 94.4 (CH, C-4), 64.9 (CH_2 , CH_2OCH_3), 58.9 (CH_2 , CH_2OH), 58.0 (CH_3 , CH_2OCH_3), 55.8 (CH_3 , OCH_3) ppm;

MS(EI-ToF): $m/z = 279.09$ [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$, ($\text{M} = 256.29$ errechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_5$).

3,5-Diacetyl-2,6-dihydroxybenzyl-*t*-butyldimethylsilylether (94)

4.50 g (20.1 mmol) des Benzylalkohols **93** wurden in 260 mL trockenem DMF gelöst und 8.20 g (120 mmol, 6 eq.) Imindazol zugefügt. Die Mischung wurde 10 min bei Zimmertemperatur gerührt und dann 3.03 g (20.1 mmol, 1 eq.) *t*-Butyldimethylsilylchlorid zugefügt. Der Ansatz wurde noch 15 min bei dieser Temperatur gerührt und dann 0.5N Salzsäure und Diethylether zugegeben. Die wäßrige Phase wurde dreimal mit Ether extrahiert, die vereinigten organischen Extrakte mit 0.5N Salzsäure gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt durch Chromatographie an Kieselgel (Diethylether/Pe 1:1) gereinigt. Man erhielt einen farblosen, amorphen Feststoff.



Ausb.: 6.30 g (18.6 mmol), 93%;

Schmp.: 154-155 °C;

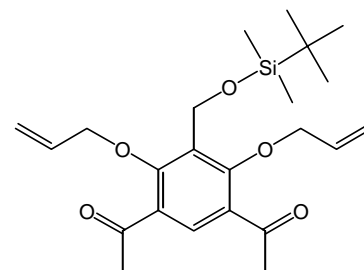
$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, Aceton- d_6): δ = 13.62 (s, OH), 8.63 (s, 1 H, H-4), 4.77 (s, 2 H, OCH_2), 2.73 (s, 6 H, CH_3CO), 0.89 (s, 9 H, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 0.11 (s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ppm;

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, Aceton- d_6): δ = 205.1 (C, C=O), 167.9 (C, C-2,6), 138.1 (CH, C-4), 113.7 (C, C-3,5), 96.2 (C, C-1), 53.1 (CH_2 , OCH_2), 26.4 (CH_3 , CH_3CO), 26.2 (CH_3 , $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 18.9 (C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), -5.2 (CH_3 , $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ppm;

MS(CI): $m/z = 281.1$ [$\text{M} - t\text{-Butyl}$] $^+$, ($\text{M} = 281.35$ errechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{Si}$).

3,5-Diacetyl-2,6-diallyloxybenzyl-*t*-butyldimethylsilylether (95)

170 mg (0.502 mmol) des Silylethers **94** wurden in 7 mL trockenem THF gelöst, 395 mg (1.51 mmol, 3 eq.) Triphenylphosphin, 103 μ L (1.51 mmol, 3 eq.) Allylalkohol und 290 μ L (1.51 mmol, 3 eq.) DIAD zugegeben und der Ansatz 100 min bei Zimmertemperatur gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt in



Pe/Diethylether 3:1 aufgenommen. Der Niederschlag wurde abfiltriert und gründlich mit dem Lösungsmittelgemisch gewaschen. Die Lösungsmittel des Filtrats wurden i. Vak. entfernt und das Rohprodukt durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Pe/Diethylether 3:1) gereinigt. Man erhielt ein farbloses, viskoses Öl.

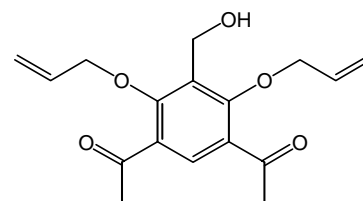
Ausb.: 150 mg (0.358 mmol), 71%;

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, Aceton- d_6): δ = 7.93 (s, 1 H, H-4), 6.16 (ddt, 2 H, H-2'), 5.48 (ddt, 2 H, H-1' trans), 5.30 (ddt, 2 H, H-1' cis), 4.81 (s, 2 H, OCH₂), 4.60 (ddd, 4 H, H-3'), 2.59 (s, 6 H, 2 CH₃CO), 0.91 (s, 9 H, SiC(CH₃)₃), 0.18 (s, 6 H, Si(CH₃)₂) ppm; $^3J_{2',3'}$ = 5.4, $^3J_{1'\text{trans},2'}$ = 17.2, $^3J_{1'\text{cis},2'}$ = 10.5, $^4J_{1'\text{trans},3'}$ = 1.5, $^4J_{1'\text{cis},3'}$ = 1.5, $^2J_{1'\text{trans},1'\text{cis}}$ = 1.7 Hz;

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, Aceton- d_6): δ = 198.5 (C, C=O), 161.6 (C, C-2,6), 134.3 (CH, C-2'), 132.2 (CH, C-4), 130.8 (C, C-3,5), 130.4 (C, C-1), 117.9 (CH₂, C-1'), 78.2 (CH₂, C-3') 55.3 (CH₂, OCH₂), 30.4 (CH₃, CH₃CO), 26.2 (CH₃, SiC(CH₃)₃), 18.7 (C, SiC(CH₃)₃), -5.2 (CH₃, Si(CH₃)₂) ppm.

3,5-Diacetyl-2,6-diallyloxybenzylalkohol (96)

143 mg (0.342 mmol) des silylgeschützten Alkohols **95** wurden in 5 mL trockenem THF gelöst und 117 mg (0.370 mmol) TBAF zugefügt. Der Ansatz wurde 20 min bei Zimmertemperatur gerührt und dann 13 Tropfen 2N Salzsäure zugegeben. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Pe/Diethylether 1:2, R_f = 0.29) gereinigt. Man erhielt farblose Kristalle.



Ausb.: 103 mg (0.338 mmol), 99%;

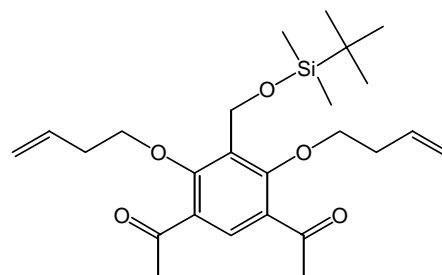
Schmp.: 71-71.5 °C;

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 7.90$ (s, 1 H, H-4), 6.15 (ddt, 2 H, H-2'), 5.47 (ddt, 2 H, H-1' trans), 5.28 (ddt, 2 H, H-1' cis), 4.75 (d, 2 H, CH_2OH), 4.61 (ddd, 4 H, H-3'), 4.16 (t, 1 H, OH), 2.58 (s, 6 H, 2 CH_3CO) ppm; $^3\text{J}_{\text{CH}_2,\text{OH}} = 5.1$, $^3\text{J}_{2',3'} = 5.6$, $^3\text{J}_{1'\text{trans},2'} = 17.2$, $^3\text{J}_{1'\text{cis},2'} = 10.5$, $^4\text{J}_{1'\text{trans},3'} = 1.5$, $^4\text{J}_{1'\text{cis},3'} = 1.3$, $^2\text{J}_{1'\text{trans},1'\text{cis}} = 1.7$ Hz;

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 198.6$ (C, C=O), 161.7 (C, C-2,6), 134.4 (CH, C-2'), 131.8 (CH, C-4), 131.2 (C, C-1), 130.7 (C, C-3,5), 118.1 (CH_2 , C-1'), 78.2 (CH_2 , C-3') 54.4 (CH_2 , CH_2OH), 30.4 (CH_3 , CH_3CO) ppm.

3,5-Diacetyl-2,6-dibut-1-enyloxybenzyl-*t*-butyldimethylsilylether (97)

600 mg (1.77 mmol) des Silylethers **94** wurden in 25 mL trockenem THF gelöst, 1.40 g (5.32 mmol, 3 eq.) Triphenylphosphin, 455 μL (5.32 mmol, 3 eq.) But-3-en-1-ol und 1.03 mL (5.32 mmol, 3 eq.) DIAD zugegeben und der Ansatz 45 min bei Zimmertemperatur gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt in



Pe/Diethylether 3:1 aufgenommen. Der Niederschlag wurde abfiltriert und gründlich mit dem Lösungsmittelgemisch gewaschen. Die Lösungsmittel des Filtrats wurden i. Vak. entfernt und das Rohprodukt durch Chromatographie an Kieselgel (Pe/Diethylether 3:1, $R_f = 0.24$) gereinigt. Man erhielt ein gelbliches, viskoses Öl.

Ausb.: 680 mg (1.52 mmol), 86%;

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.85$ (s, 1 H, H-4), 5.84 (ddt, 2 H, H-2'), 5.14 (ddt, 2 H, H-1' trans), 5.10 (ddt, 2 H, H-1' cis), 4.72 (s, 2 H, OCH_2), 3.98 (t, 4 H, H-4'), 2.59 (s, 6 H, CH_3CO), 2.62-2.52 (m, 4 H, H-3'), 0.87 (s, 9 H, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 0.15 (s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ppm; $^3\text{J}_{3',4'} = 7.0$, $^3\text{J}_{2',3'} = 6.8$, $^3\text{J}_{1'\text{trans},2'} = 17.1$, $^3\text{J}_{1'\text{cis},2'} = 10.2$, $^4\text{J}_{1'\text{trans},3'} = 1.6$, $^4\text{J}_{1'\text{cis},3'} = 1.2$, $^2\text{J}_{1'\text{trans},1'\text{cis}} = 1.7$ Hz;

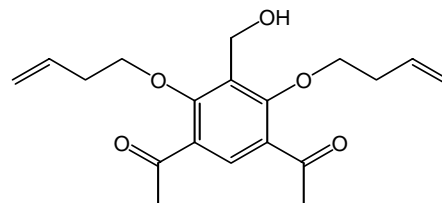
$^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, CDCl_3): $\delta = 199.3$ (C, C=O), 161.3 (C, C-2,6), 133.6 (CH, C-2'), 131.4 (CH, C-4), 129.8, 129.5 (2 C, C-3,5, C-1), 117.6 (CH_2 , C-1'), 76.5 (CH_2 , C-4') 54.4

(CH₂, OCH₂), 34.5 (CH₂, C-3'), 30.3 (CH₃, CH₃CO), 25.8 (CH₃, SiC(CH₃)₃), 18.1 (C, SiC(CH₃)₃), -5.3 (CH₃, Si(CH₃)₂) ppm;

MS(CI): $m/z = 447.3$ [M + H]⁺, (M = 446.65 errechnet für C₂₅H₃₈O₅Si).

3,5-Diacetyl-2,6-dibut-1-enyloxybenzylalkohol (98)

645 mg (1.44 mmol) des silylgeschützten Alkohols **97** wurden in 15 mL trockenem THF gelöst und 493 mg (1.56 mmol) TBAF zugefügt. Der Ansatz wurde 4 h bei Zimmertemperatur gerührt und dann 2 mL 2N Salzsäure zugegeben. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Pe/Diethylether 1:2, R_f = 0.35) gereinigt. Man erhielt ein leicht gelbes Öl.



Ausb.: 450 mg (1.35 mmol), 94%;

¹H-NMR (300.13 MHz, CDCl₃): δ = 7.90 (s, 1 H, H-4), 5.90 (ddt, 2 H, H-2'), 5.22 (ddt, 2 H, H-1' trans), 5.17 (ddt, 2 H, H-1' cis), 4.73 (s br., 2 H, CH₂OH), 3.99 (t, 4 H, H-4'), 2.62 (s, 6 H, 2 CH₃CO) 2.60-2.54 (m, 4 H, H-3') ppm; ³J_{4',3'} = 6.5, ³J_{2',3'} = 6.8, ³J_{1'trans,2'} = 17.1, ³J_{1'cis,2'} = 10.2, ⁴J_{1'trans,3'} = 1.5, ⁴J_{1'cis,3'} = 1.2, ²J_{1'trans,1'cis} = 1.7 Hz;

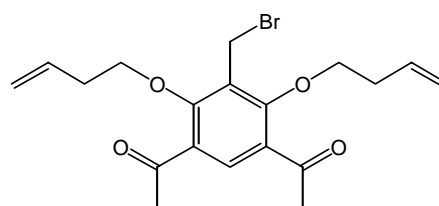
¹³C-NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ = 198.9 (C, C=O), 160.7 (C, C-2,6), 133.8 (CH, C-2'), 131.7 (CH, C-4), 129.4, 129.1 (2 C, C-1, C-3,5), 118.1 (CH₂, C-1'), 76.0 (CH₂, C-4'), 55.2 (CH₂, CH₂OH), 34.5 (CH₂, C-3'), 30.1 (CH₃, CH₃CO) ppm;

MS(EI-ToF): $m/z = 317.2$ [M - OH + H]⁺, (M = 332.39 errechnet für C₁₉H₂₄O₅);

IR(KBr): ν = 3448.2 (OH), 1686.1 (C=O) cm⁻¹.

3,5-Diacetyl-2,6-dibut-1-enyloxybenzylbromid (99)

295 mg (0.888 mmol) des Alkohols **89** wurden in 5 mL trockenem THF gelöst und 326 mg (1.24 mmol, 1.4 eq.) Triphenylphosphin und 412 mg (1.24 mmol, 1.4 eq.) Tetrabrommethan zugefügt. Der Ansatz



wurde 20 h bei Zimmertemperatur gerührt, der ausgefallene Feststoff anschließend abfiltriert und gründlich mit THF gewaschen. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt durch Chromatographie an Kieselgel (Pe/Diethylether 1:2, $R_f = 0.62$) gereinigt. Man erhielt ein farbloses Öl.

Ausb.: 190 mg (0.481 mmol), 54% (88 mg (0.265 mmol), 30% des Alkohols **89** wurden zurückgewonnen;

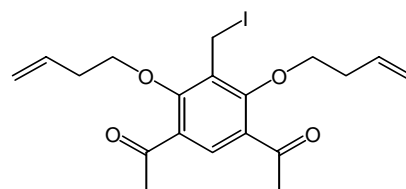
$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.83$ (s, 1 H, H-4), 5.92 (ddt, 2 H, H-2'), 5.20 (ddt, 2 H, H-1' trans), 5.13 (ddt, 2 H, H-1' cis), 4.61 (s, 2 H, CH_2Br), 4.02 (t, 4 H, H-4'), 2.67-2.58 (m, 4 H, H-3') 2.59 (s, 6 H, 2 CH_3CO) ppm; $^3\text{J}_{4',3'}$ = 6.6, $^3\text{J}_{2',3'}$ = 6.8, $^3\text{J}_{1'\text{trans},2'}$ = 17.1, $^3\text{J}_{1'\text{cis},2'}$ = 10.2, $^4\text{J}_{1'\text{trans},3'}$ = 1.5, $^4\text{J}_{1'\text{cis},3'}$ = 1.1, $^2\text{J}_{1'\text{trans},1'\text{cis}}$ = 1.8 Hz;

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.32 MHz, CDCl_3): $\delta = 198.7$ (C, C=O), 160.5 (C, C-2,6), 133.7 (CH, C-2'), 132.1 (CH, C-4), 129.2, 127.2 (2 C, C-1, C-3,5), 117.9 (CH_2 , C-1'), 75.5 (CH_2 , C-4'), 34.6 (CH_2 , C-3'), 29.8 (CH_3 , CH_3CO), 21.7 (CH_2 , CH_2Br) ppm;

MS(EI-ToF): $m/z = 417.02, 419.02$ [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$, (M = 395.26 errechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{BrO}_4$).

3,5-Diacetyl-2,6-dibut-1-enyloxybenzylidiodid (100)

805 mg (2.42 mmol) des Benzylalkohols **98** und 726 mg (4.84 mmol, 2 eq.) Natriumiodid wurden in 40 mL trockenem Acetonitril gelöst und bei Zimmertemperatur 612 μL (4.84 mmol, 2 eq.) TMS-Chlorid zugetropft. Der Ansatz wurde noch 30 min gerührt und dann mit



Natriumthiosulfatlösung und Diethylether gequentscht. Die wäßrige Phase wurde noch einmal mit Ether extrahiert, die vereinigten organischen Extrakte mit ges. Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel wurden i. Vak. abgezogen und das Rohprodukt durch Chromatographie an Kieselgel (Diethylether/Pe 2:1, $R_f = 0.55$) gereinigt. Man erhielt ein gelbes Öl.

Ausb.: 910 mg (2.06 mmol), 85%;

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.80$ (s, 1 H, H-4), 5.95 (ddt, 2 H, H-2'), 5.24 (ddt, 2 H, H-1' trans), 5.17 (ddt, 2 H, H-1' cis), 4.54 (s, 2 H, CH_2I), 4.05 (t, 4 H, H-4'), 2.70-2.62

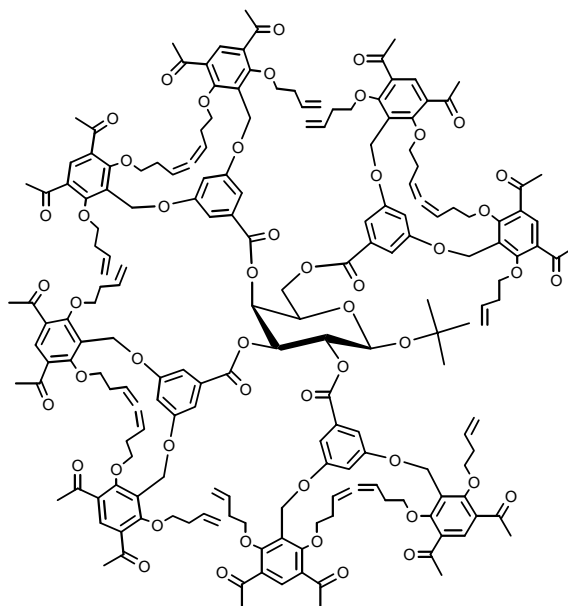
(m, 4 H, H-3') 2.61 (s, 6 H, CH₃CO) ppm; $^3J_{4',3'} = 6.6$, $^3J_{2',3'} = 6.8$, $^3J_{1',trans,2'} = 17.1$, $^3J_{1',cis,2'} = 10.2$, $^4J_{1',trans,3'} = 1.5$, $^4J_{1',cis,3'} = 1.1$, $^2J_{1',trans,1',cis} = 1.7$ Hz;

¹³C-NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ = 198.9 (C, C=O), 159.9 (C, C-2,6), 133.7 (CH, C-2'), 131.3 (CH, C-4), 129.1, 128.4 (2 C, C-1, C-3,5), 118.0 (CH₂, C-1'), 74.5 (CH₂, C-4'), 34.7 (CH₂, C-3'), 29.8 (CH₃, CH₃CO), -7.2 (CH₂, CH₂I) ppm;

MS(EI-ToF): *m/z* = 465.00 [M + Na]⁺, (M = 442.29 errechnet für C₁₉H₂₃IO₄).

***t*-Butyl-2,3,4,6-tetra-*O*-[3',5'-bis-(3'',5''-diacetyl-2'',6''-dibut-1-enoxybenzyloxy)-benzoyl]-β-D-galactosid (101)**

180 mg (0.455 mmol, 10 eq.) des Benzylbromids **99**, 35.5 mg (45.5 μmol) des Galactosids **24**, 6 mg 18-Krone-6-Ether und ca. 200 mg (1.32 mmol, 30 eq.) Caesiumfluorid wurden in 3 mL trockenem Aceton zusammengegeben und 18 h unter Rückfluß gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und DCM und Wasser zu der Substanz gegeben. Die wäßrige Phase wurde zweimal mit DCM extrahiert, die vereinigten organischen Extrakte mit



Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abgezogen und das Rohprodukt durch Gelpermeations-Chromatographie an Sephadex LH-20 (DCM/MeOH 1:1) gereinigt.

Ausb.: 64 mg (19.4 μmol), 43%;

R_f = 0.45 (Cy/EE 1:2);

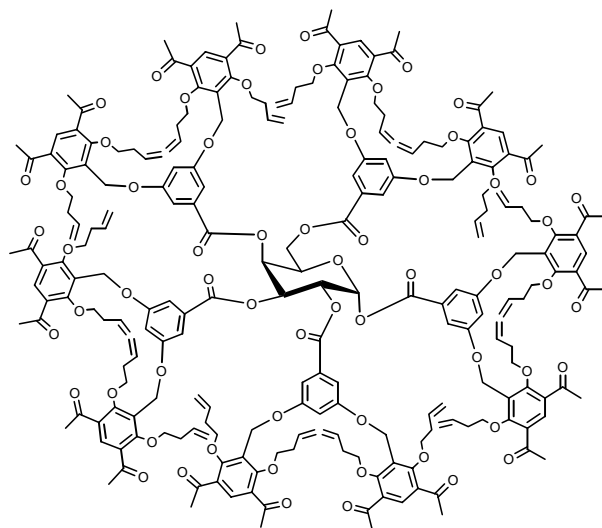
¹H-NMR (500.13 MHz, CDCl₃): δ = 7.99, 7.98, 7.96 (4 s, 8 H, H-4''), 7.41, 7.32, 7.28, 7.26 (4 d, 8 H, H-2',6'), 6.86, 6.79, 6.77, 6.73 (4 t, 4 H, H-4'), 6.01 (dd, 1 H, H-4), 5.74-5.55 (m, 18 H, H-2, H-3, H-2'''), 5.14-4.81 (m, 49 H, H-1, OCH₂, H-1'''), 4.54 (dd, 1 H, H-6), 4.44 (dd, 1 H, H-6a), 4.33 (ddd, 1 H, H-5), 4.00-3.90 (m, 32 H, H-4'''), 2.62, 2.61, 2.57 (4 s, 48 H,

CH₃CO), 2.45-2.30 (m, 32 H, H-3'''), 1.15 (s, 9 H, C(CH₃)₃) ppm; ⁴J_{arom} = 2.3, ³J_{3,4} = 3.3, ³J_{4,5} = 1.0, ³J_{5,6} = 6.2, ³J_{5,6a} = 7.5, ²J_{6,6a} = 11.7, ³J_{3''',4'''} = 6.6 Hz;

¹³C-NMR (125.76 MHz, CDCl₃): δ = 198.6, 198.5, 198.3 (4 C, C=O), 165.6, 165.5, 165.2, 164.3 (4 C, OC=O), 161.7, 161.6 (2 C, C-2'',6''), 159.9, 159.7, 159.6 (3 C, C-3'5'), 133.7 (3 C, C-2'''), 132.8 (CH, C-4''), 131.7, 131.6, 131.1, 131.0 (4 C, C-1'), 129.5, 129.4 (4 C, C-3''',5'''), 125.0 (3 C, C-1''), 117.7, 117.6 (3 CH₂, C-1'''), 109.1, 108.5, 108.3, 108.1, 107.0, 106.5 (6 CH, C-2',4',6'), 96.3 (CH, C-1), 76.6, 76.5 (4 CH₂, C-4'''), 76.5 (C, C(CH₃)₃), 72.8 (CH, C-3), 71.7 (CH, C-5), 70.4 (CH, C-2), 69.1 (CH, C-4), 63.6 (CH₂, C-6), 60.1, 59.9 (2 CH₂, OCH₂), 34.4, 34.3 (3 CH₂, C-3'''), 30.0 (2 CH₃, CH₃CO), 28.4 (CH₃, C(CH₃)₃) ppm.

1,2,3,4,6-Penta-O-[3',5'-bis-(3'',5''-diacetyl-2'',6''-dibut-1-enoxybenzyloxy)-benzoyl]-α-D-galactose (102)

550 mg (1.24 mmol, 13 eq.) des Benzylidids **100**, 82.3 mg (95.6 μmol) des Galactosids **23**, 20 mg 18-Krone-6-Ether und 211 mg (3.63 mmol, 38 eq.) Kaliumfluorid wurden in 8 mL trockenem Aceton zusammengegeben und 21 h unter Rückfluß gerührt. Dann wurden noch 290 mg Caesiumfluorid zugefügt und der Ansatz 40 h bei Zimmertemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und DCM



und Wasser zu der Substanz gegeben. Die wäßrige Phase wurde zweimal mit DCM extrahiert, die vereinigten organischen Extrakte mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abgezogen und das Rohprodukt durch Gelpermeations-Chromatographie an Sephadex LH-20 (DCM/MeOH 1:1) gereinigt. Man erhielt ein leicht gelbes Öl.

Ausb.: 295 mg (73.7 μmol), 77%;

R_f = 0.41 (Cy/EE 1:3);

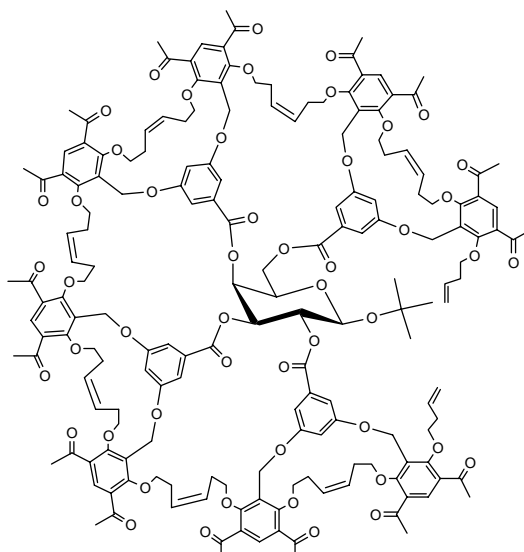
$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.99, 7.97, 7.96, 7.96$ (5 s, 10 H, H-4''), 7.39, 7.36, 7.27, 7.24, 7.23 (5 d, 10 H, H-2',6'), 7.01 (d, 1 H, H-1), 6.90, 6.88, 6.78, 6.77, 6.76 (5 t, 5 H, H-4'), 6.21 (dd, 1 H, H-4), 6.05-6.03 (m, 2 H, H-2, H-3), 5.74-5.54 (m, 20 H, H-2'''), 5.12-4.78 (m, 61 H, H-5, OCH_2 , H-1'''), 4.57-4.42 (m, 2 H, H-6, H-6a), 4.02-3.85 (m, 40 H, H-4'''), 2.62, 2.59, 2.59, 2.57, 2.57 (5 s, 60 H, CH_3CO), 2.46-2.28 (m, 40 H, H-3''') ppm; $^4J_{\text{arom}} = 2.3$, $^3J_{1,2} = 2.9$, $^3J_{3,4} = 2.3$, $^3J_{4,5} = 1.3$ Hz;

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.76 MHz, CDCl_3): $\delta = 198.3, 198.2, 198.1, 198.0$ (4 C, C=O), 165.3, 165.2, 165.1, 164.6, 164.2 (5 C, OC=O), 161.6, 161.5, 161.5, 161.4, 161.4 (5 C, C-2'',6''), 159.9, 159.8, 159.7, 159.6, 159.6 (5 C, C-3',5'), 133.7, 133.6, 133.6 (3 C, C-2'''), 132.8 (CH, C-4''), 131.2, 130.8, 130.8 (3 C, C-1'), 129.3, 129.2, 129.2 (3 C, C-3'',5''), 124.9, 124.9, 124.8, 124.7, 124.6 (5 C, C-1''), 117.5, 117.5, 117.5, 117.5 (4 CH_2 , C-1'''), 109.0, 108.8, 108.5, 108.5, 108.3 (5 CH, C-2',6'), 106.6, 106.6, 106.5, 106.4, 106.4 (5 CH, C-4'), 90.8 (CH, C-1), 76.4, 76.4, 76.3 (3 CH_2 , C-4'''), 69.5 (CH, C-5), 69.0 (CH, C-3), 68.6 (CH, C-4), 68.0 (CH, C-2), 61.5 (CH_2 , C-6), 60.1, 60.0, 59.9 (3 CH_2 , OCH_2), 34.2, 34.2, 34.2 (3 CH_2 , C-3'''), 29.9, 29.9 (2 CH_3 , CH_3CO) ppm.

Vernetztes Dendrimer (103)

Diese Verbindung wurde nach **AAV 1** aus dem Dendrimer **101** dargestellt. Eine Reinigung erfolgte durch Chromatographie (Cy/EE 1:5). Man erhielt einen farblosen, amorphen Feststoff. Das Produkt wurde massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch identifiziert.

Ausb.: 47 mg (15.2 μmol) 83%;



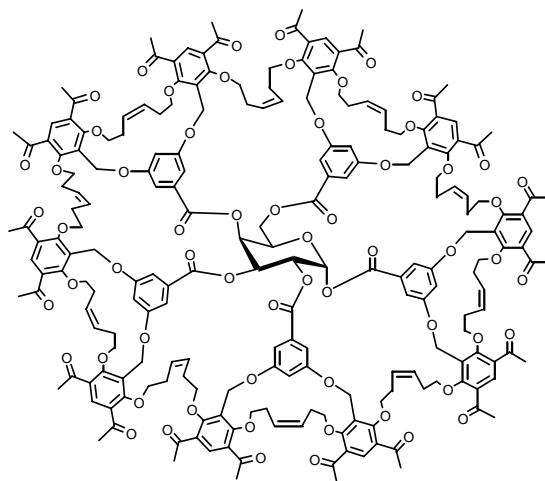
$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, CDCl_3): Signal um 6.0 ppm ist verschwunden;

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.76 MHz, CDCl_3): $\delta = 198$ (br, C, C=O), 165 (br, C, OC=O), 162 (br, C, C-2'',6''), 160 (br, C, C-3',5'), 133 (br, CH, C-4''), 132-131 (C, C-1'), 130-124 (CH, C-1'''), 129 (br, C, C-1''), 125 (br, C, C-3'',5''), 110-106 (C, C-2',4',6'), 76 (br, CH_2 , OCH_2 , C-3'''), 76 (br, C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 60 (br, CH_2 , OCH_2), 30 (br, CH_3 , $\text{CH}_3\text{C=O}$), 29 (br, CH_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 28 (br, CH_2 , C-2''') ppm;

MALDI-ToF: $m/z = 3125.18 [M + Na]^+$, ($M = 3099.31$ errechnet für $C_{176}H_{184}O_{50}$).

Vernetztes Dendrimer (104)

Diese Verbindung wurde nach **AAV 1** aus dem Dendrimer **102** dargestellt. Eine Reinigung erfolgte durch Chromatographie (Cy/EE 1:5). Man erhielt einen farblosen, amorphen Feststoff. Das Produkt wurde massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch identifiziert.



Ausb.: 197 mg (52.9 μmol), 85%;

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, CDCl_3): Signal um 6.0 ppm ist verschwunden;

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.76 MHz, CDCl_3): $\delta = 198$ (br, C, C=O), 165 (br, C, OC=O), 162 (br, C, C-2'',6''), 160 (br, C, C-3',5'), 133 (br, CH, C-4''), 132-131 (C, C-1'), 130-124 (CH, C-1'''), 129 (br, C, C-1''), 125 (br, C, C-3'',5''), 110-106 (C, C-2',4',6'), 76 (br, CH_2 , OCH_2 , C-3'''), 60 (br, CH_2 , OCH_2), 30 (br, CH_3 , $\text{CH}_3\text{C=O}$), 28 (br, CH_2 , C-2''') ppm;

MALDI-ToF: $m/z = 3747.90 [M + Na]^+$, ($M = 3723.90$ errechnet für $C_{211}H_{212}O_{61}$).

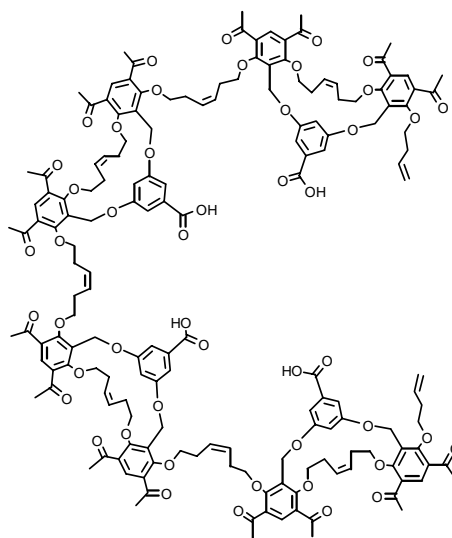
Schablone (105)

Die Verbindung wurde nach **AAV 3** aus dem vernetzten Dendrimer **103** hergestellt. Das Rohprodukt wurde nicht gereinigt, aber massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch untersucht.

Ausb.: 37 mg (12.5 μmol), 82%;

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, CDCl_3): nicht auswertbar;

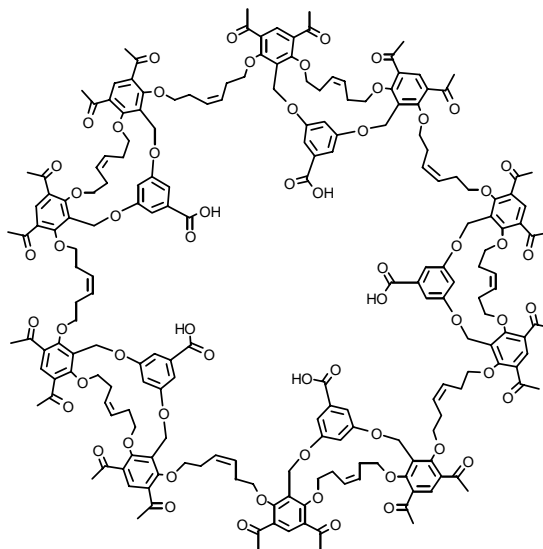
MALDI-ToF: $m/z = 2932.50 [M + Na]^+$, ($M = 2953.25$ errechnet für $C_{166}H_{172}O_{48}$), 2204.53 $[M + Na]^+$,



($M = 2180.29$ errechnet für $C_{82}H_{84}O_{22}$), $1478.77 [M + Na]^+$, ($M = 1453.53$ errechnet für $C_{123}H_{126}O_{33}$).

Schablone (106)

Die Verbindung wurde nach **AAV 3** (THF/EtOH 2:1) aus dem vernetzten Dendrimer **104** hergestellt. Das Rohprodukt wurde durch GPC an Sephadex LH 20 (DCM/MeOH 1:1) gereinigt. Man erhielt einen farblosen, amorphen Schaum. Das Produkt wurde massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch untersucht.



Ausb.: 108 mg (29.7 μ mol), 79%;

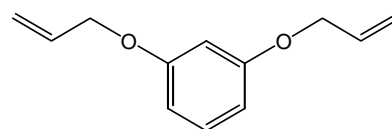
1H -NMR (500.13 MHz, $CDCl_3$): nicht auswertbar;

^{13}C -NMR (125.76 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 198$ (br, C, C=O), 166 (br, C, COOH), 162 (br, C, C-2'',6''), 160 (br, C, C-3',5'), 133 (br, CH, C-4''), 132-131 (C, C-1'), 130-124 (CH, C-1'''), 129 (br, C, C-1''), 125 (br, C, C-3'',5''), 110-106 (C, C-2',4',6'), 76 (br, CH_2 , OCH_2 , C-3'''), 60 (br, CH_2 , OCH_2), 30 (br, CH_3 , $CH_3C=O$), 28 (br, CH_2 , C-2''') ppm;

MALDI-ToF: m/z = mehrere Signalhaufen (nicht auswertbar).

O,O-Diallylresorcin (108)

5.00 g (45.4 mmol) Resorcin, 13.0 mL (150 mmol) Allylbromid, 250 mg 18-Krone-6-Ether und 14.4 g (104 mmol) Kaliumcarbonat wurden in 100 mL trockenes Aceton gegeben und der Ansatz 22 h unter Rückfluß



gerührt. Nach dem Abkühlen wurde der Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde in Diethylether aufgenommen und viermal mit 5proz. Natriumcarbonatlösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde der Ether i. Vak. abgezogen. Man erhielt eine gelbe Flüssigkeit.

Ausb.: 8.52 g (44.8 mmol), 99%;

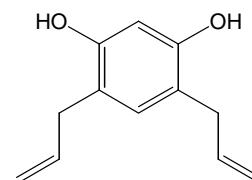
$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 7.21\text{--}7.13$ (m, 1 H, H-1), 6.56-6.51 (m, 3 H, H-3,4,5), 6.07 (ddt, 2 H, H-2'), 5.42 (ddt, 2 H, H-1' trans), 5.24 (ddt, 2 H, H-1' cis), 4.55 (ddd, 4 H, H-3') ppm; $^3J_{2',1'\text{cis}} = 10.5$, $^3J_{2',1'\text{trans}} = 17.3$, $^3J_{3',2'} = 5.2$, $^2J_{1'\text{trans},1'\text{cis}} = 1.8$, $^4J_{3',1'\text{trans}} = 1.7$, $^4J_{3',1'\text{cis}} = 1.5$ Hz;

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 160.8$ (C, C-2,6), 134.7 (CH, C-2'), 130.6 (CH, C-4), 117.2 (CH₂, C-1'), 107.8 (CH, C-3,5), 102.4 (CH, C-1), 69.1 (CH₂, C-3') ppm;

MS(CI): $m/z = 191.1$ [M + H]⁺, (M = 190.24 errechnet für C₁₂H₁₄O₂).

3,5-Diallyl-2,6-dihydroxybenzol (109)

9.51 mg (50.0 mmol) des Allylresorcins **108** wurden in 210 mL trockenem DCM vorgelegt und 100 mL (100 mmol, 1M Lösung in Hexan, 2 eq.) Bortrichlorid-Lösung in 70 mL DCM bei -40 °C zugetropft. Der Ansatz wurde noch 2 h bei dieser Temperatur gerührt, dann auf 0 °C erwärmt und eiskaltes Wasser zugegeben. Die Phasen wurden getrennt, die organische Phase viermal mit DCM extrahiert und die vereinigten organischen Extrakte mit Wasser, ges. Kochsalzlösung und wieder mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und das Rohprodukt durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Cy/EE 3:1, $R_f = 0.15$) gereinigt. Man erhielt ein gelbes Öl.



Ausb.: 4.92 g (25.9 mmol), 52%;

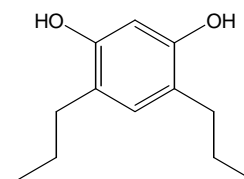
$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 7.92$ (s, 2 H, OH), 6.76 (s, 1 H, H-4), 6.43 (s, 1 H, H-1), 5.96 (ddt, 2 H, H-2'), 5.01 (ddt, 2 H, H-1' trans), 4.93 (ddt, 2 H, H-1' cis), 3.26 (ddd, 4 H, H-3') ppm; $^3J_{2',1'\text{cis}} = 10.0$, $^3J_{2',1'\text{trans}} = 17.1$, $^3J_{3',2'} = 6.6$, $^2J_{1'\text{trans},1'\text{cis}} = 2.3$, $^4J_{3',1'\text{trans}} = 1.6$, $^4J_{3',1'\text{cis}} = 1.3$ Hz;

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 154.5$ (C, C-2,6), 138.8 (CH, 2 C-2'), 131.8 (CH, C-4), 118.0 (CH, C-3,5), 114.6 (CH₂, C-1'), 103.1 (CH, C-1), 34.2 (CH₂, C-3') ppm;

MS(CI): $m/z = 191.1$ [M + H]⁺, (M = 190.24 errechnet für C₁₂H₁₄O₂).

3,5-Di-*n*-propyl-2,6-dihydroxybenzol (110)

3.68 g (19.3 mmol) des Resorcins **109** wurden in 50 mL trockenem Methanol gelöst und 400 mg Pd auf Aktivkohle (10% Pd) zugegeben. Die Mischung wurde 100 min unter Wasserstoffatmosphäre bei Zimmertemperatur gerührt. Dann wurde der Katalysator abfiltriert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Cy/EE 3:1) gereinigt. Man erhielt ein hellbraunes Öl.



Ausb.: 3.19 g (16.4 mmol), 85%;

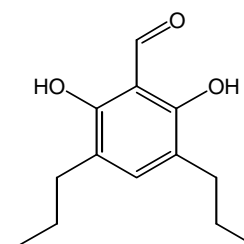
$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, Aceton- d_6): δ = 7.76 (s, br., 2 H, OH), 6.75 (s, 1 H, H-4), 6.38 (s, 1 H, H-1), 2.47 (t, 4 H, H-3'), 1.55 (m, 4 H, H-2'), 0.91 (t, 6 H, H-1') ppm; $^3J_{1',2'}$ = 7.4, $^3J_{2',3'}$ = 7.5 Hz;

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, Aceton- d_6): δ = 154.2 (C, C-2,6), 132.1 (CH, C-4), 120.0 (C, C-3,5), 103.2 (CH, C-1), 32.3 (CH₂, C-3'), 24.1 (CH₂, C-2'), 14.2 (CH₃, C-1') ppm;

MS(CI): m/z = 195.1 [M + H]⁺, (M = 194.27 errechnet für C₁₂H₁₈O₂).

3,5-Di-*n*-propyl-2,6-dihydroxybenzaldehyd (111)

50 mg (0.26 mmol) des Resorcinderivates **110**, und 46.5 μL (0.514 mmol) Dichlormethylmethylether wurden bei $-6\text{ }^\circ\text{C}$ in 0.4 mL trockenem DCM vorgelegt und 100 μL (0.925 mmol) Titan-tetrachlorid in 0.3 mL DCM innerhalb von 20 min zugetropft. Dann wurde die Mischung noch 2 h gerührt, wobei die Temperatur langsam auf Zimmertemperatur erhöht wurde. Dann wurde Eiswasser zu dem Ansatz gegeben und die Mischung über Nacht stehen gelassen. Die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert und die organischen Extrakte mit 2N Salzsäure und ges. Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Cy/EE 5:1) gereinigt. Man erhielt einen grünbraunen Feststoff.



Ausb.: 35 mg (0.158 mmol), 61%;

Schmp.: 67-70 $^\circ\text{C}$;

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 10.4$ (s, 1 H, HC=O), 10.2 (s, br., 2 H, OH), 7.20 (s, 1 H, H-4), 2.56-2.50 (m, 4 H, H-3'), 1.65-1.50 (m, 4 H, H-2'), 0.92 (t, 6 H, H-1') ppm; $^3J_{1',2'} = 7.3$ Hz;

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 195.8$ (CH, HC=O), 158.3 (C, C-2,6); 141.1 (CH, C-4), 120.5 (C, C-3,5), 111.5 (C, C-1), 31.3 (CH₂, C-3'), 23.8 (CH₂, C-2'), 14.0 (CH₃, C-1') ppm;

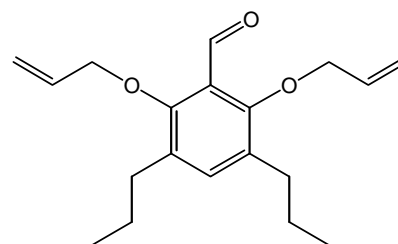
MS(CI): $m/z = 223.1$ [M + H]⁺, (M = 222.28 errechnet für C₁₃H₁₈O₃);

IR(KBr): $\nu = 3426.1$ (OH), 1631.3 (C=O) cm⁻¹.

2,6-Diallyloxy-3,5-di-*n*-propyl-benzaldehyd (112)

50.0 mg (0.225 mmol) des Dihydroxyaldehyds **111**, 235 mg (0.721 mmol) Cäsiumcarbonat und 62.0 μL (0.675 mmol) Allyliodid wurden in 1.5 mL trockenem Aceton 4 h bei Zimmertemperatur gerührt. Dann wurde der Feststoff abfiltriert und das Aceton i. Vak. entfernt.

Der Rückstand wurde in Diethylether aufgenommen, viermal mit 5proz. Sodalösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Rohprodukt durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Cy/EE 5:1) gereinigt. Man erhielt ein bräunliches Öl.



Ausb.: 37 mg (0.122 mmol), 54%;

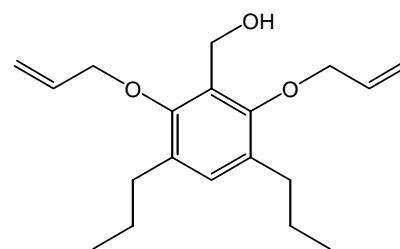
$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl₃): $\delta = 10.4$ (s, 1 H, HC=O), 7.26 (s, 1 H, H-4), 6.11 (ddt, 2 H, H-2'), 5.41 (ddt, 2 H, H-1' trans), 5.27 (ddt, 2 H, H-1' cis), 4.40 (ddd, 4 H, H-3'), 2.59-2.53 (m, 4 H, H-3''), 1.69-1.55 (m, 4 H, H-2''), 0.96 (t, 6 H, H-1'') ppm; $^3J_{1'',2''} = 7.3$, $^3J_{2',1'cis} = 10.2$, $^3J_{2',1'trans} = 17.4$, $^3J_{3',2'} = 5.6$, $^2J_{1'trans,1'cis} = 1.6$, $^4J_{3',1'trans} = 1.6$, $^4J_{3',1'cis} = 1.2$ Hz;

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, CDCl₃): $\delta = 190.4$ (CH, HC=O), 157.2 (C, C-2,6), 137.2 (CH, C-4), 133.4 (CH, C-2'), 132.3 (C, C-3,5), 123.2 (C, C-1), 117.8 (CH₂, C-1'), 76.6 (CH₂, C-3'), 31.3 (CH₂, C-3''), 23.7 (CH₂, C-2''), 14.0 (CH₃, C-1'') ppm;

MS(CI): $m/z = 303.3$ [M + H]⁺, (M = 302.41 errechnet für C₁₉H₂₆O₃).

2,6-Diallyloxy-3,5-di-*n*-propyl-benzylalkohol (113)

70.0 mg (0.231 mmol) des Aldehyds **112** wurden in 1.5 mL Isopropanol gelöst und 5.6 mg (148 μ mol) Natriumborantat zugegeben. Der Ansatz wurde 3 h bei Zimmertemperatur gerührt. Nach Zugabe von 3 mL Wasser wurde die Mischung mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wurde mit ges. Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wurde durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Cy/EE 5:1) gereinigt. Man erhielt einen farblosen kristallinen Feststoff.



Ausb.: 52.0 mg (0.171 mmol), 74%;

Schmp.: 62 °C;

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3): δ = 6.97 (s, 1 H, H-4), 6.11 (ddt, 2 H, H-2'), 5.45 (ddt, 2 H, H-1' trans), 5.28 (ddt, 2 H, H-1' cis), 4.74 (d, 2 H, CH_2OH), 4.38 (ddd, 4 H, H-3'), 2.65 (t, 1 H, OH), 2.57-2.52 (m, 4 H, H-3''), 1.70-1.55 (m, 4 H, H-2''), 0.96 (t, 6 H, H-1'') ppm; $^3\text{J}_{1'',2''} = 7.4$, $^3\text{J}_{\text{CH}_2,\text{OH}} = 6.3$, $^3\text{J}_{2',1'\text{cis}} = 10.5$, $^3\text{J}_{2',1'\text{trans}} = 17.2$, $^3\text{J}_{3',2'} = 5.4$, $^2\text{J}_{1'\text{trans},1'\text{cis}} = 1.6$, $^4\text{J}_{3',1'\text{trans}} = 1.7$, $^4\text{J}_{3',1'\text{cis}} = 1.3$ Hz;

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, CDCl_3): δ = 154.2 (C, C-2,6), 133.9 (CH, C-2'), 131.5 (C, C-3,5), 130.7 (CH, C-4), 127.3 (C, C-1), 117.2 (CH_2 , C-1'), 75.4 (CH_2 , C-3), 56.6 (CH_2 , CH_2OH), 31.7 (CH_2 , C-3''), 23.9 (CH_2 , C-2''), 14.2 (CH_3 , C-1'') ppm;

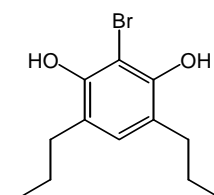
MS(EI-ToF): $m/z = 327.18$ [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$, ($\text{M} = 304.43$ errechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_3$);

IR(KBr): $\nu = 3373.9$ (OH) cm^{-1} ;

EA: gefunden: C. 75.40, H. 9.44, O. 15.16, (berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_3 + 0.3$ eq. Cy: C. 75.39, H. 9.47, O. 15.14).

3,5-Di-*n*-propyl-2,6-dihydroxy-1-brombenzol (114)

3.00 g (15.4 mmol) der Dihydroxyverbindung **110** wurden in 35 mL DCM gelöst und portionsweise 791 μ L (15.4 mmol) Brom zugegeben.



Der Ansatz wurde 45 min bei Zimmertemperatur gerührt und das Lösungsmittel anschließend i. Vak. abgezogen. Das Rohprodukt wurde durch Chromatographie an Kieselgel (Cy/EE 3:1, $R_f = 0.55$) gereinigt. Man erhielt einen farblosen Feststoff.

Ausb.: 3.58 g (13.1 mmol), 85%;

Schmp.: 97.5-98 °C;

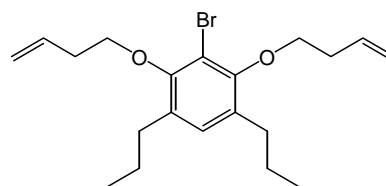
$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 7.35$ (s, 2 H, OH), 6.84 (s, 1 H, H-4), 2.60-2.54 (m, 4 H, H-3'), 1.64-1.55 (m, 4 H, H-2'), 0.91 (t, 6 H, H-1') ppm; $^3J_{1',2'} = 7.3$ Hz;

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 150.5$ (C, C-2,6), 130.8 (CH, C-4), 121.8 (C, C-3,5), 101.4 (C, C-1), 33.0 (CH_2 , C-3'), 23.9 (CH_2 , C-2'), 14.1 (CH_3 , C-1') ppm;

MS(EI-ToF): $m/z = 271.17$ [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$, ($\text{M} = 273.17$ errechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{BrO}_2$).

3,5-Di-*n*-propyl-2,6-dibut-1-enyloxy-1-brombenzol (115)

2.17 g (7.95 mmol) der Dihydroxyverbindung **114**, 3.30 g (23.9 mmol, 3 eq.) Kaliumcarbonat, 40 mg 18-Krone-6-Ether und 2.43 mL (23.9 mmol, 3 eq.) 4-Brom-1-buten wurden in 35 mL trockenes Aceton gegeben und 24 h unter



Rückfluß gerührt. Das Aceton wurde i. Vak entfernt und das Rohprodukt mit Wasser und DCM versetzt. Die wäßrige Phase wurde mit DCM extrahiert und die vereinigten organischen Extrakte mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Das Rohprodukt wurde durch Chromatographie an Kieselgel (Cy/EE 20:1, $R_f = 0.54$) gereinigt. Man erhielt ein farbloses Öl.

Ausb.: 2.24 g (5.88 mmol), 75%;

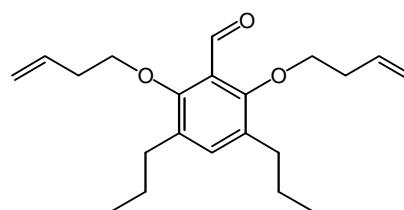
$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.91$ (s, 1 H, H-4), 5.98 (ddt, 2 H, H-2'), 5.19 (ddt, 2 H, H-1' trans), 5.12 (ddt, 2 H, H-1' cis), 3.92 (t, 4 H, H-4'), 2.65-2.52 (m, 8 H, H-3', H-3''), 1.66-1.54 (m, 4 H, H-2''), 0.95 (t, 6 H, H-1'') ppm; $^3J_{4',3'} = 6.7$, $^3J_{2',3'} = 6.8$, $^3J_{1'',2''} = 7.4$, $^3J_{1'\text{trans},2'} = 17.1$, $^3J_{1'\text{cis},2'} = 10.3$, $^4J_{1'\text{trans},3'} = 1.5$, $^4J_{1'\text{cis},3'} = 1.2$, $^2J_{1'\text{trans},1'\text{cis}} = 1.9$ Hz;

^{13}C -NMR (75.47 MHz, CDCl_3): $\delta = 152.9$ (C, C-2,6), 134.7 (CH, C-2'), 132.6 (C, C-3,5), 129.8 (CH, C-4), 116.9 (CH_2 , C-1'), 113.3 (C, C-1), 72.5 (CH_2 , C-4'), 34.6, 32.2 (2 CH_2 , C-3', C-3''), 23.9 (CH_2 , C-2''), 14.1 (CH_3 , C-1'') ppm;

MS(EI-ToF): $m/z = 403.10, 405.10$ [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$, (M = 381.35 errechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{BrO}_2$).

3,5-Di-*n*-propyl-2,6-dibut-1-enyloxybenzaldehyd (116)

200 mg (0.524 mmol) des Brombenzols **115** wurden in 4 mL trockenem Diethylether vorgelegt und auf einmal 459 μL BuLi (0.734 mmol, 1.4 eq. 1.6M in Hexan) zugegeben. Nach 60 s wurden 194 μL (1.57 mmol, 3 eq.) *N*-Methyl-*N*-Phenylformamid zugefügt und der



Ansatz 25 min bei Zimmertemperatur gerührt. Die Mischung wurde anschließend mit Wasser gequenscht, die organische Phase mit 2N Natronlauge und 2N Salzsäure gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt durch Chromatographie an Kieselgel (Cy/EE 20:1, $R_f = 0.31$) gereinigt. Man erhielt ein farbloses Öl.

Ausb.: 71 mg (0.215 mmol), 41%;

^1H -NMR (300.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 10.4$ (s, 1 H, HC=O), 7.24 (s, 1 H, H-4), 5.94 (ddt, 2 H, H-2'), 5.17 (ddt, 2 H, H-1' trans), 5.12 (ddt, 2 H, H-1' cis), 3.90 (t, 4 H, H-4'), 2.63-2.53 (m, 8 H, H-3', H-3''), 1.75-1.55 (m, 4 H, H-2''), 0.95 (t, 6 H, H-1'') ppm; $^3J_{4',3'} = 6.7$, $^3J_{2',3'} = 6.8$, $^3J_{1',2''} = 7.4$, $^3J_{1'\text{trans},2'} = 17.1$, $^3J_{1'\text{cis},2'} = 10.2$, $^4J_{1'\text{trans},3'} = 1.5$, $^4J_{1'\text{cis},3'} = 1.2$, $^2J_{1'\text{trans},1'\text{cis}} = 1.9$ Hz;

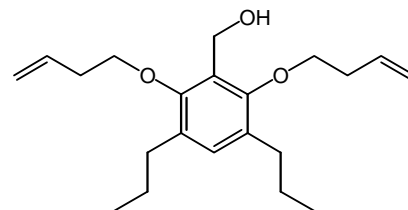
^{13}C -NMR (75.47 MHz, CDCl_3): $\delta = 190.4$ (CH, C=O), 157.4 (C, C-2,6), 137.3 (CH, C-4), 134.5 (CH, C-2'), 132.1 (C, C-3,5), 122.9 (C, C-1), 117.1 (CH_2 , C-1'), 75.2 (CH_2 , C-4'), 34.5, 31.2 (2 CH_2 , C-3', C-3''), 23.7 (CH_2 , C-2''), 14.0 (CH_3 , C-1'') ppm;

MS(EI-ToF): $m/z = 353.19$ [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$, (M = 330.46 errechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_3$);

IR(KBr): $\nu = 1694.9$ (C=O) cm^{-1} .

2,6-Di-dibut-1'-enyloxy-3,5-n-propylbenzylalkohol (117)

425 mg (1.29 mmol) des Aldehyds **116** wurden in 6 mL trockenem Diethylether gelöst und 24.5 mg (0.643 mmol, 0.5 eq.) Lithiumalanat zugegeben. Der Ansatz wurde 1 h bei Zimmertemperatur gerührt und dann mit Kieselgel und einigen Tropfen ges. Ammoniumchloridlösung gewaschen. Die Feststoffe wurden abfiltriert und gründlich mit Aceton gewaschen. Die Lösungsmittel wurden i. Vak. entfernt und das Rohprodukt durch Chromatographie an Kieselgel (Cy/EE 9:1, $R_f = 0.24$) gereinigt. Man erhielt einen farblosen kristallinen Feststoff.



Ausb.: 308 mg (0.926 mmol), 72%;

Schmp.: 43.5-44 °C;

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.94$ (s, 1 H, H-4), 5.95 (ddt, 2 H, H-2'), 5.20 (ddt, 2 H, H-1'trans), 5.14 (ddt, 2 H, H-1'cis), 4.70 (d, 2 H, CH_2OH), 3.87 (t, 4 H, H-4'), 2.75 (t, 1 H, OH), 2.60-2.50 (m, 8 H, H-3', H-3''), 1.67-1.55 (m, 4 H, H-2''), 0.95 (t, 6 H, H-1'') ppm; $^3\text{J}_{1'',2''} = 7.4$, $^3\text{J}_{\text{CH}_2,\text{OH}} = 5.6$, $^3\text{J}_{2',1'\text{cis}} = 10.2$, $^3\text{J}_{2',1'\text{trans}} = 17.1$, $^3\text{J}_{3',4'} = 6.5$, $^3\text{J}_{3',2'} = 6.8$, $^2\text{J}_{1'\text{trans},1'\text{cis}} = 1.8$, $^4\text{J}_{3',1'\text{trans}} = 1.5$, $^4\text{J}_{3',1'\text{cis}} = 1.2$ Hz;

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, CDCl_3): $\delta = 154.1$ (C, C-2,6), 134.7 (CH, C-2'), 131.4 (C, C-3,5), 130.6 (CH, C-4), 127.2 (C, C-1), 117.3 (CH_2 , C-1'), 73.7 (CH_2 , C-4'), 56.5 (CH_2 , CH_2OH), 34.8 (CH_2 , C-3'), 31.7 (CH_2 , C-3''), 23.9 (CH_2 , C-2''), 14.2 (CH_3 , C-1'') ppm;

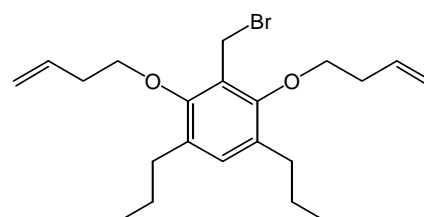
MS(EI-ToF): $m/z = 355.21$ [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$, ($\text{M} = 332.48$ errechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_3$);

IR(KBr): $\nu = 3384$ (OH) cm^{-1} ;

EA: gefunden: C. 76.81, H. 10.05, O. 13.14, (berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_3 + 0.45$ eq. Cy: C. 76.86, H. 10.18, O. 12.96).

2,6-Di-dibut-1'-enyloxy-3,5-n-propylbenzylbromid (118)

400 mg (1.20 mmol) des Alkohols **117** wurden in 8 mL trockenem THF vorgelegt und 124 μL (1.60 mmol, 1.33 eq.) Methansulfochlorid und anschließend 223 μL



(1.60 mmol, 1.33 eq.) Triethylamin zugegeben. Die Mischung wurde 2 h bei Zimmertemperatur gerührt und dann 700 mg (12.0 mmol, 10 eq.) Lithiumbromid zugefügt. Der Ansatz wurde ca. 2 h gerührt und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Der Rückstand wurde in DCM aufgenommen, mit Wasser und ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt durch Chromatographie an Kieselgel (Cy/EE 9:1, $R_f = 0.65$) gereinigt. Man erhielt ein farbloses Öl.

Ausb.: 380 mg (0.961 mmol), 80%;

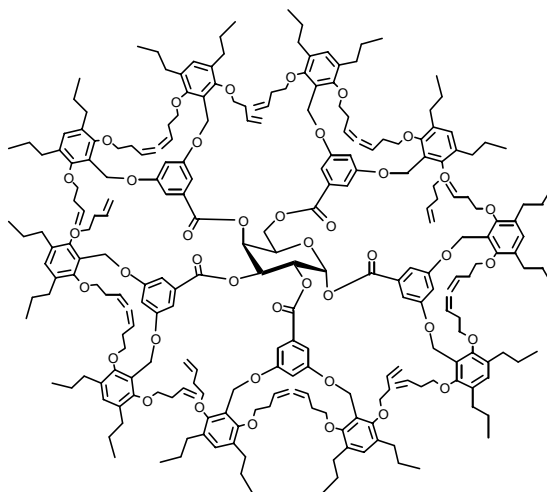
$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.98$ (s, 1 H, H-4), 6.00 (ddt, 2 H, H-2'), 5.20 (ddt, 2 H, H-1'trans), 5.13 (ddt, 2 H, H-1'cis), 4.67 (s, 2 H, CH_2Br), 4.02 (t, 4 H, H-4'), 2.62 (dtdd, 4 H, H-3'), 2.55-2.51 (m, 4 H, H-3''), 1.65-1.57 (m, 4 H, H-2''), 0.96 (t, 6 H, H-1'') ppm; $^3\text{J}_{1'',2''} = 7.4$, $^3\text{J}_{2',1'cis} = 10.3$, $^3\text{J}_{2',1'trans} = 17.1$, $^3\text{J}_{3',4'} = 6.7$, $^3\text{J}_{3',2'} = 6.8$, $^2\text{J}_{1'trans,1'cis} = 1.9$, $^4\text{J}_{3',1'trans} = 1.6$, $^4\text{J}_{3',1'cis} = 1$. Hz;

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.76 MHz, CDCl_3): $\delta = 154.6$ (C, C-2,6), 134.7 (CH, C-2'), 131.8 (CH, C-4), 131.5 (C, C-3,5), 125.1 (C, C-1), 117.1 (CH_2 , C-1'), 73.0 (CH_2 , C-4'), 34.8 (CH_2 , C-3'), 31.7 (CH_2 , C-3''), 24.4 (CH_2 , CH_2Br), 23.8 (CH_2 , C-2''), 14.2 (CH_3 , C-1'') ppm;

MS(EI-ToF): $m/z = 315.22$ [$\text{M} - \text{Br}$] $^+$, ($\text{M} = 395.37$ errechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{BrO}_2$).

1,2,3,4,6-Penta-O-[3',5'-bis-(3'',5''-di-*n*-propyl-2'',6''-dibut-1-enoxybenzyloxy)-benzoyl]- α -D-galactose (119)

280 mg (0.708 mmol, 13 eq.) des Benzylbromids **118**, 46.9 mg (54.5 μmol) des Galactosids **23**, 14 mg 18-Krone-6-Ether und 231 mg (1.09 mmol, 20 eq.) Trikaliumphosphat wurden in 5 mL trockenem Aceton zusammengegeben und die Mischung 40 h unter Rückfluß gerührt. Anschließend wurde der Feststoff abfiltriert, mit Aceton gewaschen und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Gelpermeations-Chromatographie an Sephadex



LH-20 (DCM/MeOH 1:1) gereinigt. Man erhielt ein leicht gelbes, hoch viskoses Öl.

Ausb.: 89 mg (22.2 μmol), 41%;

$R_f = 0.58$ (Cy/EE 9:1);

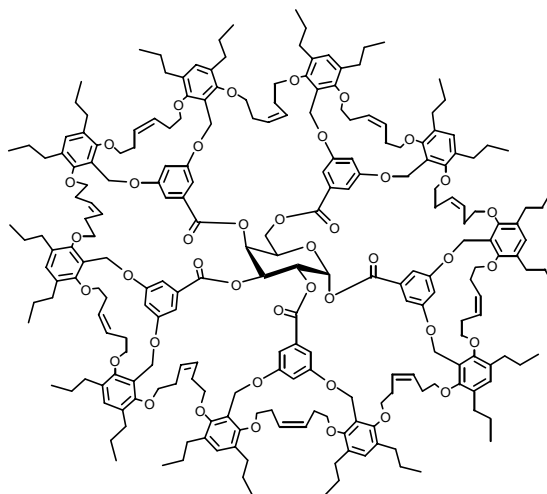
$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.35, 7.32, 7.24, 7.20, 7.19$ (5 d, 10 H, H-2',6'), 7.02, 6.99, 6.98, 6.97, 6.96 (5 s, 10 H, H-4''), 7.03-6.90 (m, 4 H, H-1, 3 H-4'), 6.81, 6.80 (2 t, 2 H, 2 H-4'), 6.18 (dd, 1 H, H-4), 6.00-5.98 (m, 2 H, H-2, H-3), 5.78-5.60 (m, 20 H, H-2'''), 5.08-4.77 (m, 61 H, H-5, OCH_2 , H-1'''), 4.55-4.30 (m, 2 H, H-6, H-6a), 3.94-3.77 (m, 40 H, H-4'''), 2.58-2.46 (m, 40 H, H-3'''), 2.39-2.25 (m, 40 H, H-3'''), 1.66-1.54 (m, 40 H, H-2'''), 0.98-0.91 (m, 60 H, H-1''') ppm; $^4J_{\text{arom}} = 2.2$ Hz;

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.76 MHz, CDCl_3): $\delta = 165.7, 165.5, 165.5, 164.7, 164.5$ (5 C, C=O), 160.2, 160.0, 160.0, 159.9 (5 C, C-3',5'), 155.5, 155.5, 155.5 (3 C, C-2'',6''), 134.8, 134.8, 134.7, 134.6, 134.6 (5 C, C-2'''), 131.8, 131.7, 131.6 (3 CH, C-4''), 131.3, 131.2, 131.2 (3 C, C-3'',5''), 131.2, 131.0, 130.9, 130.8 (4 C, C-1'), 123.0, 123.0, 122.9 (3 C, C-1''), 117.0, 116.8, 116.8 (3 CH_2 , C-1'''), 109.1, 109.0, 108.8, 108.5 (4 CH, C-2',6'), 106.5, 106.2 (2 CH, C-4'), 90.8 (CH, C-1), 74.5, 74.5 (2 CH_2 , C-4'''), 69.6 (CH, C-5), 69.0 (CH, C-3), 68.7 (CH, C-4), 68.1 (CH, C-2), 61.5, 61.4, 61.4, 61.3, 61.3 (5 CH_2 , C-6, OCH_2), 34.7, 34.6, 34.6 (3 CH_2 , C-3'''), 31.7, 31.6 (2 CH_2 , C-3'''), 23.9, 23.9, 23.8 (3 CH_2 , C-2'''), 14.2 (CH_3 , C-1''') ppm;

MALDI-ToF: $m/z = 4044.3$ [$\text{M} + \text{K}$] $^+$, ($\text{M} = 4005.26$ errechnet für $\text{C}_{251}\text{H}_{332}\text{O}_{41}$).

Vernetztes Dendrimer (120)

Diese Verbindung wurde nach **AAV 1** aus dem Dendrimer **119** dargestellt. Eine Reinigung erfolgte durch Chromatographie (Cy/EE 9:1, $R_f = 0.64$). Man erhielt ein farbloses, hoch viskoses Öl. Das Produkt wurde massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch identifiziert.



Ausb.: 108 mg (29.7 μmol), 79%;

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, CDCl_3): Signal um 6.0 ppm ist verschwunden;

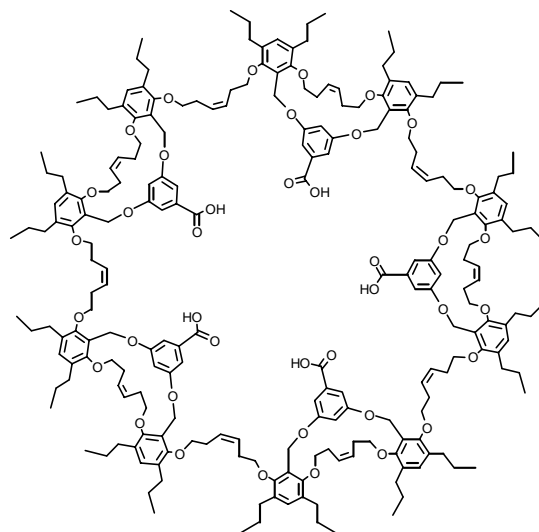
$^{13}\text{C-NMR}$ (125.76 MHz, CDCl_3): $\delta = 165$ (br, C, C=O), 160 (br, C, C-3',5'), 156 (br, C, C-2'',6''), 131 (br, CH, C, C-4'', C-3'',5'', C-1'), 130-127 (CH, C-1'''), 123 (br, C, C-1''), 110-106 (C, C-2',4',6'), 75 (br, CH_2 , C-3'''), 61 (br, CH_2 , OCH_2), 34 (br, CH_2 , C-2'''), 32 (br, CH_2 , C-3''''), 23.7 (CH_2 , C-2'''''), 14.2 (CH_3 , C-1''''') ppm;

MALDI-ToF: $m/z = 4044.3$ [$\text{M} + \text{K}$] $^+$, ($\text{M} = 4005.26$ errechnet für $\text{C}_{251}\text{H}_{332}\text{O}_{41}$).

Schablone (121)

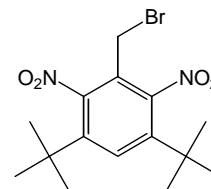
Die Verbindung wurde nach **AAV 3** in siedendem Ethanol aus dem vernetzten Dendrimer **120** dargestellt. Das Rohprodukt wurde nicht gereinigt, aber massenspektrometrisch untersucht.

MALDI-ToF: $m/z = 3674.1$ [$\text{M} + \text{K}$] $^+$, ($\text{M} = 3634.69$ errechnet für $\text{C}_{225}\text{H}_{290}\text{O}_{40}$), 2219.9 [$\text{M} + \text{K}$] $^+$, ($\text{M} = 2180.81$ errechnet für $\text{C}_{135}\text{H}_{174}\text{O}_{24}$), 1492.9 [$\text{M} + \text{K}$] $^+$, ($\text{M} = 1453.88$ errechnet für $\text{C}_{90}\text{H}_{116}\text{O}_{16}$).



2,6-Dinitro-3,5-di-*t*-butylbenzylbromid (124)

5.33 g (18.8 mmol) 3,5-Di-*t*-butylbenzylbromid **123** wurde in 90 mL trockenem Acetonitril gelöst und bei $-22\text{ }^\circ\text{C}$ portionsweise 10.0 g (75.3 mmol) Nitroniumtetrafluoroborat zugegeben und der Ansatz bei dieser Temperatur 2 h gerührt. Dann wurde über Nacht auf Zimmertemperatur erwärmt und der Ansatz noch 6 h gerührt. Anschließend wurden 150 mL Wasser zugegeben und der Feststoff abfiltriert, in DCM aufgenommen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Das Rohprodukt wurde aus Methanol und wenig DCM umkristallisiert. Man erhielt schwach gelbe Kristalle.



Ausb.: 4.50 g (12.1 mmol), 64%;

Schmp.: 164-166 °C;

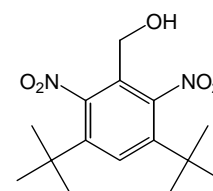
$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.80$ (s, 1 H, Aryl-H), 4.16 (s, 2 H, CH_2Br), 1.41 (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm;

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, CDCl_3): $\delta = 148.3$ (C, C-2,6), 142.5 (C, C-3,5), 130.1 (CH, C-4), 121.7 (C, C-1), 36.6 (C, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 30.6 (CH_3 , $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 19.6 (CH_2 , CH_2Br) ppm;

MS(EI-ToF): $m/z = 241.0$ [$\text{M} - \text{Br}$] $^+$, ($\text{M} = 321.08$ errechnet für $\text{C}_9\text{H}_9\text{BrN}_2\text{O}_6$).

2,6-Dinitro-3,5-di-*t*-butylbenzylalkohol (125)

1.50 g (4.02 mmol) des Benzylbromids **124** wurden in 6 mL THF gelöst, 4 mL einer 2 M Kaliumhydroxidlösung zugegeben und dann soviel Ethanol zugefügt bis das Gemisch aus einer Phase bestand. Anschließend wurde 20 h unter Rückfluß erhitzt. Dann wurden die



Lösungsmittel i. Vak. weitestgehend entfernt, die wäßrige Phase mit Salzsäure neutralisiert und zweimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit Wasser und ges. Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde an Kieselgel (Cy/DCM 1:2) gereinigt und anschließender Kristallisation aus Cy/DCM gereinigt. Man erhielt gelbe Kristalle.

Ausb.: 580 mg, (1.87 mmol), 47 % (vor der Kristallisation);

Schmp.: 190-191 °C (nach der Kristallisation);

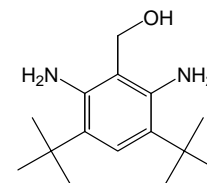
$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.78$ (s, 1 H, Aryl-H), 4.36 (d, 2 H, CH_2OH), 2.15 (t, 1 H, OH), 1.41 (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm; $^3J_{\text{OH}, \text{CH}_2} = 7.1$ Hz;

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, CDCl_3): $\delta = 148.6$ (C, C-2,6), 142.3 (C, C-3,5), 129.4 (CH, C-4), 125.0 (C, C-1), 57.7 (CH_2 , CH_2OH), 36.5 (C, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 30.6 (CH_3 , $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$) ppm;

MS(EI): $m/z = 310.1$ [M] $^+$, ($\text{M} = 310.35$ errechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_5$).

2,6-Diamino-3,5-di-*t*-butylbenzylalkohol (126)

538 mg (1.73 mmol) des Di-Nitrobenzylalkohols **125** und 515 mg (5.20 mmol) Cu_2Cl_2 wurden in 17 mL trockenem Methanol vorgelegt und 700 mg (13.0 mmol) Kaliumboranat portionsweise sehr langsam bei



0 °C zugegeben und die Reaktionsmischung dann 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Dann wurde das Methanol i. Vak. entfernt, Wasser zum Rohprodukt gegeben und die wäßrige Phase zweimal mit DCM extrahiert. Die organische Phase wurde mit ges. Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Cy/EE 1:2) gereinigt. Man erhielt einen leicht orangen Feststoff.

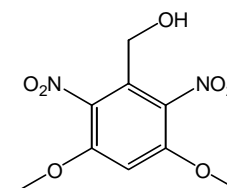
Ausb.: 265 mg (1.06 mmol), 61%;

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3): δ = 7.15 (s, 1 H, Aryl-H), 4.71 (s, 2 H, CH_2OH) 4.00-3.40 (s br., 4 H, NH_2), 1.40 (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm;

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, CDCl_3): δ = 142.3 (C, C-2,6), 125.1 (CH, C-4), 124.1 (C, C-3,5), 113.0 (C, C-1), 57.6 (CH_2 , CH_2OH), 34.1 (C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 30.7 (CH_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

3,5-Dimethoxy-2,6-dinitrobenzylalkohol (128)

392 mg (1.53 mmol) des Benzaldehyds **127** wurden in 22 mL trockenes THF gegeben und 330 mg (8.72 mmol, 5.7 eq.) Natriumborhydrid portionsweise zugefügt. Die pinkfarbene Lösung wurde 2 ½ h bei Zimmertemperatur gerührt. Dann wurde das



überschüssige Borhydrid mit 2N Salzsäure aufgelöst, ges. Kochsalzlösung zu dem Ansatz gegeben und die Mischung zweimal mit Diethylether extrahiert. Die organischen Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Das Rohprodukt wurde durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Cy/EE 1:3, R_f = 0.4) gereinigt. Man erhielt einen gelben Feststoff.

Ausb.: 370 mg (1.43 mmol), 94%;

Schmp.: 205-205.5 °C;

$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 7.13$ (s, 1 H, H-4), 4.82 (t, 1 H, OH), 4.63 (d, 2 H, CH_2O), 4.05 (s, 6 H, OCH_3) ppm; $^3J_{\text{OH,CH}_2} \approx 5.5$ Hz;

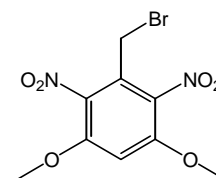
$^{13}\text{C-NMR}$ (50.32 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 154.2$ (C, C-3,5), 134.1 (C, C-1), 129.6 (C, C-2,6), 98.5 (CH, C-4), 57.7 (CH_3 , OCH_3), 57.4 (CH_2 , CH_2O) ppm;

MS(EI-ToF): $m/z = 281.03$ [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$, ($\text{M} = 258.18$ errechnet für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_7$);

IR(KBr): $\nu = 3557$ (OH), 1531.6, 1365.1, 1335.0 (NO_2) cm^{-1} .

3,5-Dimethoxy-2,6-dinitrobenzylbromid (129)

100 mg (0.387 mmol) des Alkohols **128**, 180 mg (0.542 mmol, 1.4 eq.) Tetrabrommethan und 142 mg (0.542 mmol, 1.4 eq.) Triphenylphosphin wurden in 2 mL trockenem Tetrahydrofuran gelöst und über Nacht gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit THF gewaschen und das Lösungsmittel des Filtrats i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Cy/EE 1:2, $R_f = 2.9$) gereinigt. Man erhielt gelbe Kristalle.



Ausb.: 110 mg (0.343 mmol), 88%;

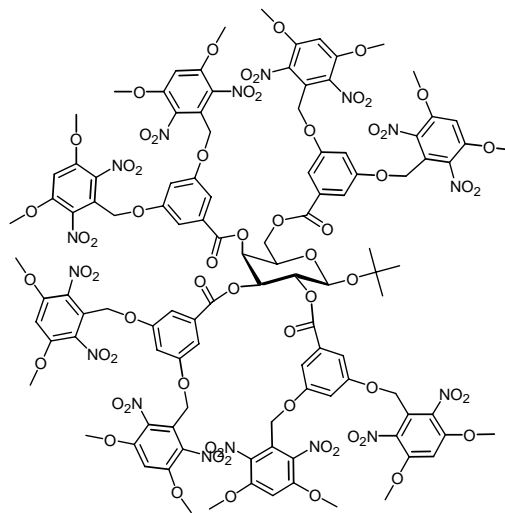
Schmp.: 178-179 °C;

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 7.26$ (s, 1 H, H-4), 4.51 (s, 2 H, CH_2Br), 4.10 (s, 6 H, OCH_3) ppm;

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 154.7$ (C, C-3,5), 134.2 (C, C-1), 125.2 (C, C-2,6), 100.1 (CH, C-4), 58.0 (CH_3 , OCH_3), 20.5 (CH_2 , CH_2Br) ppm.

***t*-Butyl-2,3,4,6-tetra-*O*-[3',5'-bis-(3'',5''-dimethoxy-2'',6''-dinitrobenzyloxy)-benzoyl]- β -D-galactosid (130)**

39.6 mg (50.9 μ mol) des Galactosids **23**, 118 mg (0.457 mmol, 9 eq.) des Benzylalkohols **128** und 139 mg (0.529 mmol, 10.4 eq.) Triphenylphosphin wurden in 2.6 mL trockenem DMF gelöst und 103 μ L (0.529 mmol, 10.4 eq.) DIAD in 2.8 mL trockenem DMF innerhalb 1 h sehr langsam bei Zimmertemperatur zugetropft. Der Ansatz wurde über Nacht gerührt und das Lösungsmittel i. Vak. weitestgehend entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Chromatographie an Kieselgel (Aceton, $R_f = 0.6$) gereinigt. Man erhielt eine gelbe, glasartige Substanz.



Ausb.: 70 mg (25.9 μ mol), 51%;

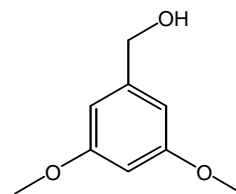
$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 7.34, 7.28, 7.27, 7.05$ (4 d, 8 H, H-2',6'), 7.25, 7.22, 7.16 (4 s, 4 H, H-4''), 6.83, 6.82, 6.70, 6.64 (4 t, 4 H, H-4'), 5.99 (dd, 1 H, H-4), 5.73 (dd, 1 H, H-3), 5.65 (dd, 1 H, H-2), 5.34 (d, 1 H, H-1), 5.22, 5.20, 5.16, 5.04 (2 s, 2 d, 16 H, CH_2O), 4.64 (ddd, 1 H, H-5), 4.55 (m, 2 H, H-6a, H-6), 4.09, 4.08, 4.05 (3 s, 48 H, OCH_3), 1.24 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm; $^4J_{\text{arom}} = 2.4$, $^3J_{1,2} = 7.8$, $^3J_{2,3} = 10.2$, $^3J_{3,4} = 3.6$, $^3J_{4,5} = 1.1$ Hz;

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.76 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 165.6, 165.4, 164.9, 164.5$ (4 C, C=O), 159.9, 159.8, 159.6, 159.5 (4 C, C-3',5'), 154.6 (C, C-3'',5''), 134.2, 134.1, 134.0 (4 C, C-1'), 132.6, 132.5, 132.4, 132.3 (4 C, C-1''), 124.9, 124.8, 124.7 (4 C, C-2'',6''), 110.8, 110.1, 110.0, 109.0 (4 CH, C-2',6'), 107.6, 107.5, 107.2, 107.0 (4 CH, C-4'), 99.9, 99.8, 99.7 (3 CH, C-4''), 96.5 (CH, C-1), 77.0 (C, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 73.5 (CH, C-3), 72.0 (CH, C-5), 71.4 (CH, C-2), 70.3 (CH, C-4), 64.3 (CH_2 , C-6), 63.5, 63.4, 63.3, 63.2, (4 CH_2 , CH_2O), 58.0, 57.9, 57.8 (4 CH_3 , OCH_3), 28.9 (CH_3 , $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$) ppm;

MALDI-Tof: $m/z = 2726.9$ [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$, ($\text{M} = 2702.02$ errechnet für $\text{C}_{110}\text{H}_{100}\text{N}_{16}\text{O}_{66}$).

3,5-Dimethoxybenzylalkohol (132)

2.00 g (14.3 mmol) des Benzylalkohols **131**, 130 mg 18-Krone-6-Ether, 3.80 g (27.5 mmol) Kaliumcarbonat und 2.0 mL (33 mmol) Methyljodid wurden in 80 mL trockenem Aceton zusammengegeben und 30 h unter Rückfluß gerührt, wobei nach 20 h noch einmal 2 g Kaliumcarbonat zugefügt wurden. Nach dem Abkühlen wurde der Feststoff abfiltriert und mit Aceton gewaschen. Das Lösungsmittel der vereinigten Filtrate wurde i. Vak. entfernt, das Rohprodukt in Diethylether aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde der Ether i. Vak. abgezogen und das Rohprodukt durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Cy/EE 1:1; $R_f = 0.31$) gereinigt. Man erhielt das Produkt als schwach gelblichen, kristallinen Feststoff.



Ausb.: 1.82 g (10.8 mmol), 76%;

Schmp.: 42.5-43 °C, Lit.¹³⁴: 46.5-47 °C;

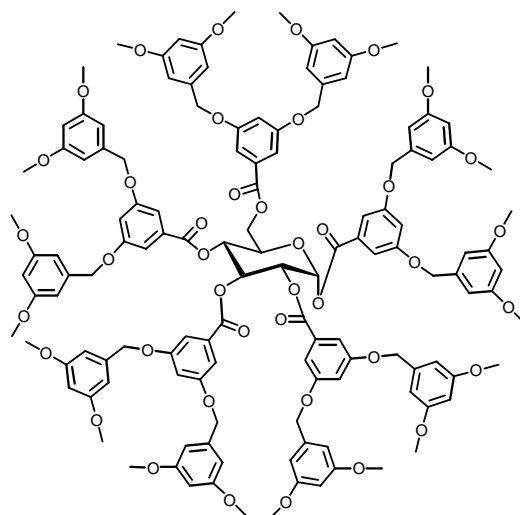
¹H-NMR (300.13 MHz, Aceton-d₆): $\delta = 6.54$ (dt, 2 H, H-2,6), 6.35 (t, 1 H, H-4), 4.57 (ddt, 2 H, OCH₂), 4.23 (t, 1 H, OH), 3.76 (s, 6 H, 2 OCH₃) ppm; $^4J_{\text{arom}} = 2.3$, $^4J_{\text{CH}_2, \text{arom}} = 0.8$, $^3J_{\text{OH}, \text{CH}_2} = 5.9$ Hz;

¹³C-NMR (75.47 MHz, Aceton-d₆): $\delta = 161.7$ (C, C-3,5), 145.9 (C, C-1), 104.8 (CH, C-2,6), 99.3 (CH, C-4), 64.5 (CH₂, CH₂O), 55.4 (CH₃, OCH₃) ppm;

MS(EI-ToF): $m/z = 191.05$ [M + Na]⁺, (M = 168.19 errechnet für C₉H₁₂O₃).

1,2,3,4,6-Penta-O-[3',5'-bis-(3'',5'')-dimethoxy-benzyloxy]-benzoyl]- α -D-glucose (133)

75.3 mg (0.447 mmol, 11 eq.) des Benzylalkohols **132**, 35.0 mg (40.7 μ mol) des Glucosids **21** und 133 mg (0.508 mmol, 12.5 eq.) Triphenylphosphin wurden in 2.1 mL trockenem THF gelöst und unter Eiskühlung 118 μ L (610 μ mol, 15 eq.) DIAD in 3.5 mL THF sehr langsam zugetropft. Dann wurde die Mischung langsam auf Zimmertemperatur



erwärmt und 2 d gerührt. Das THF wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt an Sephadex LH-20 (DCM/MeOH 1:1) gereinigt. Man erhielt ein gelbes, hoch viskoses Öl. ($R_f = 0.25$, Cy/EE 1:1).

Ausb.: 74 mg (31.3 μmol), 77 %;

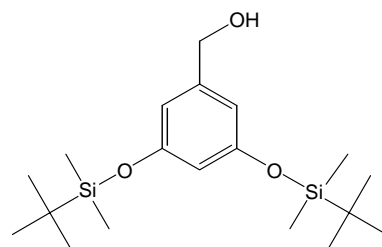
$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.40, 7.30, 7.22, 7.19, 7.14$ (5 d, 10 H, H-2',6'), 6.87 (d, 1 H, H-1), 6.76, 6.72, 6.71, 6.69, 6.68 (5 t, 5 H, H-4'), 6.57, 6.54, 6.50, 6.49, 6.44 (5 d, 20 H, H-2'',6''), 6.37, 6.36, 6.35, 6.34, 6.33 (5 t, 10 H, H-4''), 6.29 (dd, 1 H, H-3), 5.80 (dd, 1 H, H-4), 5.69 (dd, 1 H, H-2), 4.96, 4.89, 4.87, 4.83 (5 s, 20 H, OCH_2), 4.75-4.65 (m, 2 H, H-6,6a), 4.45 (m, 1 H, H-5), 3.74, 3.73, 3.72, 3.71, 3.70 (5 s, 60 H, OCH_3) ppm; $^4\text{J}_{2',4',6'} = 2.3$, $^4\text{J}_{2'',4'',6''} = 2.3$, $^3\text{J}_{1,2} = 3.8$, $^3\text{J}_{2,3} = 10.2$, $^3\text{J}_{3,4} = 10.0$, $^3\text{J}_{4,5} = 10.0$, $^2\text{J}_{6,6a} = 11.3$ Hz;

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, CDCl_3): $\delta = 165.7, 165.5, 165.1, 164.8, 164.3$ (5 C, C=O), 160.9, 160.9 (2 C, C-3'',5''), 159.8, 159.7, 159.6, 159.6 (4 C, C-3',5'), 138.7, 138.5, 138.4, 138.4 (4 C, C-1'') 131.3, 130.8, 130.7, 130.5, 130.4 (5 C, C-1'), 108.6, 108.5, 108.4, 108.3, 108.1, 107.9, 107.7 (6 CH, C-2',4',6'), 105.3, 105.2 (2 CH, C-2'',6''), 100.0, 99.8 (2 CH, C-4''), 90.4 (CH, C-1), 70.8, 70.7, 70.6, 69.2 (4 CH, C-2, C-3, C-4, C-5), 70.1, 70.0 (2 CH_2 , OCH_2), 62.8 (CH_2 , C-6), 55.2 (CH_3 , OCH_3) ppm;

MALDI-ToF: $m/z = 2386.6$ [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$, $m/z = 2402.5$ [$\text{M} + \text{K}$] $^+$ ($\text{M} = 2362.43$ errechnet für $\text{C}_{131}\text{H}_{132}\text{O}_{41}$).

3,5-Di-(*t*-butyldimethylsilyloxy)-benzylalkohol (139)

706 mg (18.6 mmol, 1.5 eq.) Lithiumaluminiumhydrid wurden in 30 mL trockenem Diethylether vorgelegt und 4.91 g (12.4 mmol) des Esters **137** in 50 mL Ether zugefügt. Der Ansatz wurde 2 h bei Zimmertemperatur gerührt und dann mit 8 g Kieselgel und 2 mL ges. Ammoniumchloridlösung gequentscht. Der Feststoff wurde gründlich mit Aceton gewaschen und die Lösungsmittel der vereinigten Filtrate i. Vak. abgezogen ($R_f = 0.13$, Cy/EE 9:1). Man erhielt ein farbloses Öl.



Ausb.: 4.40 g (11.9 mmol), 96%, Lit.¹³⁵: quant.;

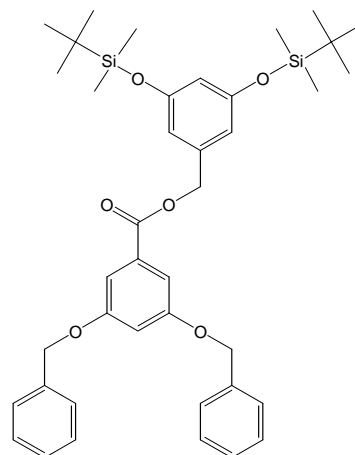
$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.46$ (d, 2 H, H-2,6), 6.25 (t, 1 H, H-4), 4.55 (s, 2 H, CH_2OH), 1.80 (s, br, 1 H, OH), 0.98 (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.20 (s, 12 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ppm; $^4\text{J}_{\text{arom}} = 2.2$ Hz;

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, CDCl_3): $\delta = 156.7$ (C, C-3,5), 143.1 (C, C-1), 111.7 (CH, C-2,6), 111.2 (CH, C-4), 65.1 (CH_2 , CH_2OH), 25.7 (CH_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 18.2 (C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), -4.4 (CH_3 , $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ppm;

IR(KBr): $\nu = 3480$ (OH) cm^{-1} .

3,5-Dibenzyloxybenzoesäure-3',5'-di-(*t*-butyldimethylsilyloxy)-benzylester (140)

1.06 g (2.99 mmol, 1.05 eq.) des Säurechlorids **13**, 1.05 g (2.85 mmol) des Benzylalkohols **139** und 1.10 mL (7.83 mmol, 2.75 eq.) Triethylamin wurden in 30 mL trockenem DCM gelöst und die Mischung 4 ½ h bei Zimmertemperatur gerührt. Der Ansatz wurde mit 0.4 N Salzsäure gequentscht und die wäßrige Phase mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Chromatographie an Kieselgel (Cy/EE 9:1, $R_f = 0.46$) gereinigt. Man erhielt ein gelbes Öl.



Ausb.: 1.83 g (2.67 mmol), 94%;

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.46$ -7.32 (m, 10 H, H-2a',3a',4a',5a',6a'), 7.35 (d, 2 H, H-2a,6a), 6.83 (t, 1 H, H-4a), 6.57 (d, 2 H, H-2b,6b), 6.34 (t, 1 H, H-4b), 5.24 (s, 2 H, CH_2b), 5.08 (s, 4 H, CH_2a), 0.99 (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.22 (s, 12 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ppm; $^4\text{J}_{\text{arom-a}} = 2.4$, $^4\text{J}_{\text{arom-b}} = 2.2$ Hz;

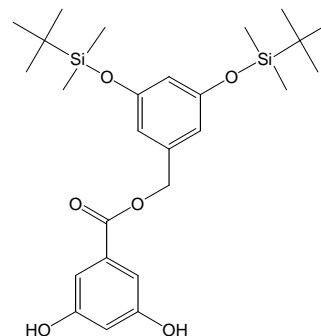
$^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, CDCl_3): $\delta = 166.0$ (C, C=O), 159.8 (C, C-3a,5a), 156.7 (C, C-3b,5b), 137.7 (C, C-1b), 136.4 (C, C-1a'), 132.0 (C, C-1a), 128.6 (CH, C-3a',5a'), 128.1 (CH, C-4a'), 127.6 (CH, C-2a',6a'), 113.0 (CH, C-2b,6b), 111.8 (CH, C-4b), 108.5 (CH, C-2a,6a), 107.2 (CH, C-4a), 70.3 (CH_2 , CH_2a), 66.6 (CH_2 , CH_2b), 25.7 (CH_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 18.2 (C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), -4.4 (CH_3 , $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ppm;

MALDI-ToF: $m/z = 708.4 [M + Na]^+$, ($M = 685.01$ errechnet für $C_{40}H_{52}O_6Si_2$);

EA: gefunden: C. 69.73, H. 7.52, O. + Si. 22.75, (berechnet für $C_{40}H_{52}O_6Si_2 + 0.22$ eq. H_2O : C. 69.73, H. 7.67, O. 14.44, Si. 8.15).

3,5-Dihydroxybenzoesäure-3',5'-di-(*t*-butyldimethylsilyloxy)-benzylester (141)

490 mg (0.715 mmol) des Esters **140** wurden in 14 mL trockenem THF gelöst und 100 mg Pd auf Aktivkohle (10% Pd) zugegeben. Der Ansatz wurde 20 h unter Wasserstoffatmosphäre gerührt. Der Katalysator wurde anschließend abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Man erhielt ein farbloses Öl ($R_f = 0.36$, Cy/EE 2:1).



Ausb.: 356 mg (0.705 mmol), 99%;

1H -NMR (300.13 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.14$ (d, 2 H, H-2a,6a), 6.58 (t, 1 H, H-4a), 6.53 (d, 2 H, H-2b,6b), 6.51 (s, br, 2 H, OH), 6.32 (t, 1 H, H-4b), 5.20 (s, 2 H, CH_2), 0.98 (s, 18 H, $C(CH_3)_3$), 0.20 (s, 12 H, $Si(CH_3)_2$) ppm; $^4J_{\text{arom-a}} = 2.3$, $^4J_{\text{arom-b}} = 2.2$ Hz;

^{13}C -NMR (75.47 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 166.5$ (C, C=O), 157.2 (C, C-3a,5a), 156.6 (C, C-3b,5b), 137.5 (C, C-1b), 131.9 (C, C-1a), 113.2 (CH, C-2b,6b), 111.9 (CH, C-4b), 109.4 (CH, C-2a,6a), 107.8 (CH, C-4a), 66.8 (CH_2 , CH_2O), 25.7 (CH_3 , $C(CH_3)_3$), 18.2 (C, $C(CH_3)_3$), -4.4 (CH_3 , $Si(CH_3)_2$) ppm;

MALDI-ToF: $m/z = 527.5 [M + Na]^+$, ($M = 504.76$ errechnet für $C_{26}H_{40}O_6Si_2$);

EA: gefunden: C. 61.68, H. 8.09, O. + Si. 30.23, (berechnet für $C_{26}H_{40}O_6Si_2 + 0.35$ eq. Aceton + 0.09 eq. H_2O : C. 61.68, H. 8.09, O. 19.56, Si. 10.66).

3,5-Bis-(3',5'-dibenzyloxybenzoyl)-benzoesäure-3'',5''-di-(*t*-butyldimethylsilyloxy)-benzylester (142)

505 mg (1.00 mmol) des Biphenols **141**, 780 mg (2.21 mmol, 2.2 eq.) des Säurechlorids **13** und 703 μ L (5.00 mmol, 5 eq.) Triethylamin wurden in 21 mL trockenem DCM gelöst und über Nacht bei Zimmertemperatur gerührt. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt und das Rohprodukt durch Chromatographie an Kieselgel (Cy/EE 9:1, $R_f = 0.20$) gereinigt. Man erhielt ein leicht gelbes Öl.

Ausb.: 1.00 g (0.879 mmol), 88%;

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.94$ (d, 2 H, H-2a,6a), 7.53 (d, 4 H, H-2a',6a'), 7.52-7.31 (m, 21 H, H-4a, H-2a'',3a'',4a'',5a'',6a''), 6.95 (t, 2 H, H-4a'), 6.65 (d, 2 H, H-2b,6b), 6.41 (t, 1 H, H-4b), 5.33 (s, 2 H, CH_2b), 5.15 (s, 8 H, CH_2a), 1.05 (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.28 (s, 12 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ppm; $^4J_{\text{arom-a}} = 2.2$, $^4J_{\text{arom-b}} = 2.2$ Hz, $^4J_{\text{arom-a}'} = 2.4$;

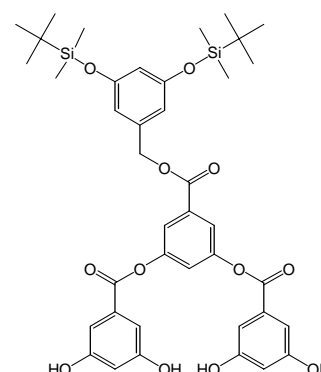
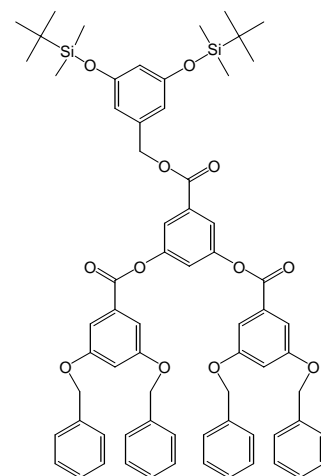
$^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, CDCl_3): $\delta = 164.5$ (C, $\text{C}=\text{O}'$), 164.1 (C, $\text{C}=\text{O}$), 159.9 (C, C-3a',5a'), 156.7 (C, C-3b,5b), 151.2 (C, C-3a,5a), 137.3 (C, C-1b), 136.2 (C, C-1a''), 132.3 (C, C-1a), 130.6 (C, C-1a'), 128.6 (CH, C-3a'',5a''), 128.1 (CH, C-4a''), 127.5 (CH, C-2a'',6a''), 125.5 (CH, C-4a), 120.5 (CH, C-2a,6a), 113.1 (CH, C-2b,6b), 112.0 (CH, C-4b), 108.9 (CH, C-2a',6a'), 108.1 (CH, C-4a'), 70.3 (CH_2 , CH_2a), 66.9 (CH_2 , CH_2b), 25.6 (CH_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 18.1 (C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), -4.4 (CH_3 , $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ppm;

MALDI-ToF: $m/z = 1160.5$ [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$, ($\text{M} = 1137.46$ errechnet für $\text{C}_{68}\text{H}_{72}\text{O}_{12}\text{Si}_2$);

EA: gefunden: C. 72.29, H. 6.60, O. + Si. 21.11, (berechnet für $\text{C}_{68}\text{H}_{72}\text{O}_{12}\text{Si}_2 + 0.5$ eq. Cy: C. 72.30, H. 6.67, O. 16.28, Si. 4.76).

3,5-Bis-(3',5'-dihydroxybenzoyl)-benzoesäure-3'',5''-di-(*t*-butyldimethylsilyloxy)-benzylester (143)

500 mg (0.440 mmol) des Esters **142** wurden in 15 mL trockenem THF gelöst und 120 mg Pd auf Aktivkohle (10% Pd) zugegeben. Der Ansatz wurde 24 h unter Wasserstoffatmosphäre



gerührt, wobei nach 4 h noch einmal 200 mg Katalysator zugegeben wurden. Der Feststoff wurde anschließend abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Das Rohprodukt wurde durch Chromatographie an Kieselgel (Cy/EE 1:1, $R_f = 0.20$) gereinigt. Man erhielt einen farblosen Schaum.

Ausb.: 250 mg (0.322 mmol), 73%;

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.78$ (s, 4 H, OH), 7.88 (d, 2 H, H-2a,6a), 7.61 (t, 1 H, H-4a), 7.19 (d, 4 H, H-2a',6a'), 6.70 (t, 2 H, H-4a'), 6.70 (d, 2 H, H-2b,6b), 6.35 (t, 1 H, H-4b), 5.33 (s, 2 H, CH_2O), 0.95 (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.20 (s, 12 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ppm; $^4J_{\text{arom-a}} = 2.2$, $^4J_{\text{arom-b}} = 2.2$ Hz, $^4J_{\text{arom-a'}}$ = 2.3;

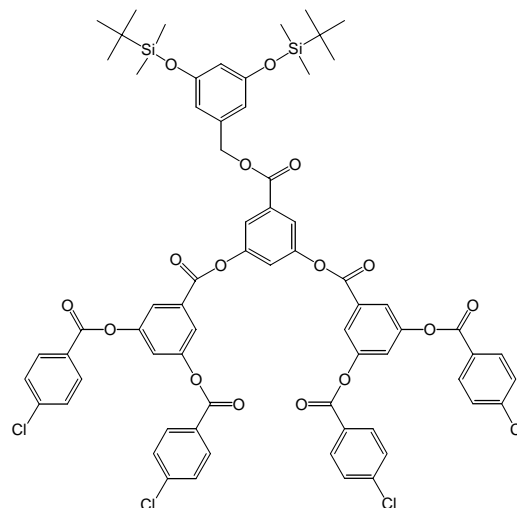
$^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, CDCl_3): $\delta = 165.0$, 165.0 (2 C, 2 C=O), 159.6 (C, C-3a',5a'), 157.6 (C, C-3b,5b), 152.6 (C, C-3a,5a), 139.1 (C, C-1b), 133.2 (C, C-1a), 131.7 (C, C-1a'), 121.9 (CH, C-4a), 121.2 (CH, C-2a,6a), 113.7 (CH, C-2b,6b), 112.5 (CH, C-4b), 109.2 (CH, C-2a',6a'), 108.9 (CH, C-4a'), 67.3 (CH_2 , CH_2O), 25.9 (CH_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 18.7 (C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), -4.3 (CH_3 , $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ppm;

MALDI-ToF: $m/z = 799.9$ [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$, ($\text{M} = 776.97$ errechnet für $\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{O}_{12}\text{Si}_2$);

EA: gefunden: C. 60.59, H. 6.33, O. + Si. 33.10, (berechnet für $\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{O}_{12}\text{Si}_2 + 0.9$ eq. Cy: C. 60.57, H. 6.33, O. 26.02, Si. 7.08).

3a,5a-Bis-[3a',5a'-bis-(4a''-chlorbenzoyl)-benzoyl]-benzoesäure-3b,5b-di-(*t*-butyldimethyl-silyloxy)-benzylester (145)

374 mg (0.481 mmol) des Dendrimers **143** wurden in 15 mL trockenem DCM gelöst und anschließend 245 μL (1.93 mmol, 4 eq.) 4-Chlorbenzoylchlorid und 536 μL (3.85 mmol, 8 eq.) Triethylamin zugefügt. Die Mischung wurde 35 min bei Zimmertemperatur gerührt und danach Wasser zu dem Ansatz gegeben. Die wäßrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert und die vereinigten Extrakte über Magnesiumsulfat getrocknet. Schließlich wurde das Lösungsmittel i. Vak.



entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Chromatographie an Kieselgel (Cy/EE 1:1, $R_f = 0.71$) gereinigt. Man erhielt einen farblosen, amorphen Feststoff.

Ausb.: 580 mg (0.436 mmol), 91%;

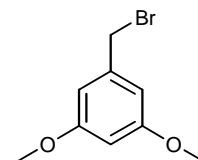
$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.17\text{-}8.13$ (m, 8 H, H-2a'',6a''), 8.00 (d, 4 H, H-2a',6a'), 7.88 (d, 2 H, H-2a,6a), 7.53-7.50 (m, 8 H, H-3a'',5a''), 7.52 (t, 2 H, H-4a'), 7.45 (t, 1 H, H-4a), 6.53 (d, 2 H, H-2b,6b), 6.30 (t, 1 H, H-4b), 5.24 (s, 2 H, CH_2O), 0.94 (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.18 (s, 12 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ppm; $^4J_{\text{arom-a}} = 2.2$, $^4J_{\text{arom-b}} = 2.2$ Hz, $^4J_{\text{arom-a'}} = 2.3$;

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.77 MHz, CDCl_3): $\delta = 164.4$ (C, C=O), 163.7 (C, C=O''), 162.8 (C, C=O'), 156.5 (C, C-3b,5b), 151.4 (C, C-3a',5a'), 151.0 (C, C-3a,5a), 140.7 (C, C-1a''), 137.2 (C, C-1b), 132.7 (C, C-1a), 131.7 (CH, C-2a'',6a''), 131.2 (C, C-1a'), 129.2 (CH, C-3a'',5a''), 127.2 (C, C-4a''), 121.5 (CH, C-4a'), 121.2 (CH, C-2a',6a'), 120.7 (CH, C-2a,6a), 120.2 (CH, C-4a), 113.2 (CH, C-2b,6b), 112.0 (CH, C-4b), 67.1 (CH_2 , CH_2O), 25.7 (CH_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 18.2 (C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), -4.4 (CH_3 , $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ppm;

MALDI-ToF: $m/z = 1354.3$ [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$, ($\text{M} = 1331.18$ errechnet für $\text{C}_{68}\text{H}_{60}\text{Cl}_4\text{O}_{16}\text{Si}_2$).

3,5-Dimethoxybenzylbromid (147)

300 mg (1.78 mmol) des Alkohols **132**, 828 mg (2.50 mmol, 1.4 eq.) Tetrabrommethan und 655 mg (2.50 mmol, 1.4 eq.) Triphenylphosphin wurden in 8 mL trockenem DCM gelöst und über Nacht gerührt. Die Lösung wurde mit zwei Tropfen Wasser gequentscht und das



Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Chromatographie an Kieselgel (Cy/EE 1:1, $R_f = 0.64$) gereinigt. Man erhielt einen leicht gelben Feststoff.

Ausb.: 356 mg (1.54 mmol) 86%, Lit.¹³⁶: 95%;

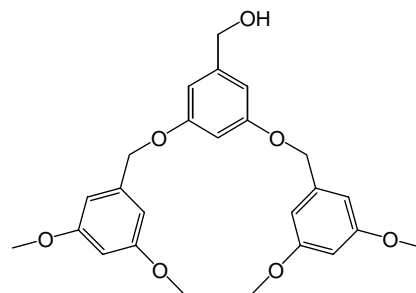
Schmp.: 69-70 °C, Lit.¹³⁷: 69-70 °C;

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.55$ (d, 2 H, H-2,6), 6.40 (t, 1 H, H-4), 4.44 (s, 2 H, CH_2Br), 3.81 (s, 6 H, OCH_3) ppm; $^4J_{\text{arom}} = 2.3$ Hz;

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, CDCl_3): $\delta = 160.9$ (C, C-3,5), 139.7 (C, C-1), 106.9 (CH, C-2,6), 100.6 (CH, C-4), 55.4 (CH_3 , OCH_3), 33.6 (CH_2 , CH_2Br) ppm.

3,5-Bis-(3',5'-dimethoxybenzyloxy)-benzylalkohol (148)

96.5 mg (0.688 mmol) 3,5-Dihydroxybenzylalkohol, 36.5 mg (0.138 mmol) 18-Krone-6-Ether und 238 mg (1.72 mmol) Kaliumcarbonat wurden in 18 mL trockenem Aceton 30 min zum Sieden erhitzt. Dann wurden 350 mg (1.51 mmol) 3,5-Dimethoxybenzylbromid **147** zu der Reaktionsmischung gegeben und der Ansatz 46 h in der Siedehitze gerührt. Nach dem Abkühlen wurden die Feststoffe abfiltriert und das Rohprodukt durch Chromatographie an Kieselgel (DCM/EE 4:1, $R_f = 0.5$) gereinigt. Man erhielt einen farblosen Feststoff.



Ausb.: 270 mg (0.614 mmol), 89%, Lit.¹³⁷: 88%;

Schmp.: 85-88 °C, Lit.¹³⁷: 83-86 °C;

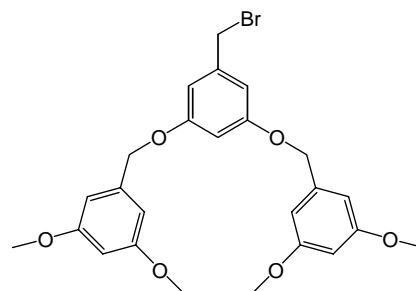
¹H-NMR (300.13 MHz, CDCl₃): $\delta = 6.60$ (d, 2 H, H-2,6), 6.57 (d, 4 H, H-2',6'), 6.53 (t, 1 H, H-4), 6.40 (t, 2 H, H-4'), 4.96 (s, 4 H, CH₂O), 4.61 (s, 2 H, CH₂OH), 3.79 (s, 12 H, OCH₃), 1.86 (s, br., ≈ 1 H, OH) ppm; $^4J_{\text{arom}} = 2.3$, $^4J_{\text{arom}'} = 2.3$ Hz;

¹³C-NMR (75.47 MHz, CDCl₃): $\delta = 160.9$ (C, C-3',5'), 160.0 (C, C-3,5), 143.4 (C, C-1), 139.1 (C, C-1'), 105.7 (CH, C-2,6), 105.2 (CH, C-2',6'), 101.3 (CH, C-4'), 99.8 (CH, C-4), 70.0 (CH₂, CH₂O), 65.2 (CH₂, CH₂OH), 55.3 (CH₃, OCH₃) ppm;

MALDI-ToF: $m/z = 441.2$ [M + H]⁺, 463.3 [M + Na]⁺, (M = 440.49 errechnet für C₂₅H₂₈O₇).

3,5-Bis-(3',5'-dimethoxybenzyloxy)-benzylbromid (149)

250 mg (0.568 mmol) des Alkohols **148**, 236 mg (0.710 mmol, 1.25 eq.) Tetrabrommethan und 186 mg (0.710 mmol, 1.25 eq.) Triphenylphosphin wurden in 5 mL trockenem THF 3 h bei Zimmertemperatur gerührt. Anschließend wurde der Ansatz mit drei Tropfen Wasser gequentscht und die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Chromatographie an Kieselgel (DCM/Cy 1:1, $R_f = 0.31$) gereinigt. Man erhielt einen farblosen Feststoff.



Ausb.: 235 mg (0.467 mmol), 82%, Lit.¹³⁷: 83%;

Schmp.: 126-127 °C, Lit.¹³⁷: 127-129 °C;

¹H-NMR (300.13 MHz, CDCl₃): δ = 6.64 (d, 2 H, H-2,6), 6.57 (d, 4 H, H-2',6'), 6.53 (t, 1 H, H-4), 6.41 (t, 2 H, H-4'), 4.96 (s, 4 H, CH₂O), 4.41 (s, 2 H, CH₂Br), 3.80 (s, 12 H, OCH₃), ⁴J_{arom} = 2.3, ⁴J_{arom'} = 2.3 Hz;

¹³C-NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ = 161.0 (C, C-3',5'), 159.9 (C, C-3,5), 139.7 (C, C-1), 138.9 (C, C-1'), 108.1 (CH, C-2,6), 105.2 (CH, C-2',6'), 102.2 (CH, C-4'), 100.0 (CH, C-4), 70.1 (CH₂, CH₂O), 55.4 (CH₃, OCH₃), 33.6 (CH₂, CH₂Br) ppm;

MALDI-ToF: *m/z* = 503.2 [M + H]⁺, 525.2 [M + Na]⁺, (M = 503.38 errechnet für C₂₅H₂₇BrO₆).

9 Literatur

1. G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic Molecules*, VCH, Weinheim, **1996**, S. 15-16.
2. O. A. Matthews, A. N. Shipway, J. F. Stoddart, *Prog. Polym. Sci.* **1998**, Vol 23, 1-56.
3. E. M. M. de Brabander-van den Berg, E. W. Meijer, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1370-1373; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1308-1311.
4. D. A. Tomalia, A. Naylor, W. A. Goddard III, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 119-157; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 138-175.
5. T. H. Mourey, S. R. Turner, M. Rubinstein, J. M. J. Fréchet, C. J. Hawker, K. L. Wooley, *Macromolecules* **1992**, 25, 2401-2406.
6. A. W. Bosman, H. M. Janssen, E. W. Meijer, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1665-1688.
7. C. J. Hawker, E. E. Malmström, C. W. Frank, J. P. Kampf, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9903-9904.
8. G. Caminati, N. J. Turro, D. A. Tomalia, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8515-8522.
9. M. C. Moreno-Bondi, G. Orellana, N. J. Turro, D. A. Tomalia, *Macromolecules* **1990**, 23, 910-912.
10. S. C. Zimmerman, Y. Wang, P. Bharathi, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2172-2173.
11. V. Percec, W.-D. Cho, G. Ungar, D. J. P. Yeardley, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1661-1666; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, 39, 1597-1602.
12. S. Hecht, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 76-94; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, 40, 74-91.
13. M. Kawa, J. M. J. Fréchet, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 286-296.
14. Y. Kim, S. C. Zimmerman, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **1998**, 2, 733-742.
15. A. W. Bosman, H. M. Janssen, E. W. Meijer, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1665-1688.
16. M. Fischer, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 934-955; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 884-905.
17. T. K. Lindhorst, *Essentials of Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, Wiley-VCH-Verlag, Weinheim, **2000**, S. 186-193.
18. P. Bhyrappa, J. K. Young, J. S. Moore, K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 5708-5711.
19. M. Albrecht, R. A. Gossage, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Knoten, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 1431-1445.

20. C. Alexander, L. Davidson, W. Hayes, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 2025-2057.
21. G. Wulff, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1-27.
22. G. Wulff, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1958-1979; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1812-1832.
23. L. Stryer, *Biochemie*, 4. Aufl., **1995**, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford, 231f.
24. G. Wulff, J. Vietmeier, *J. Macromol. Chem.* **1989**, *190*, 1727.
25. M. S. Wendland, S. C. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1389-1390.
26. L. G. Schultz, Y. Zhao, S. C. Zimmerman, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2016-2020; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 1962-1966.
27. S. C. Zimmerman, M. S. Wendland, N. A. Rakow, I. Zharov, K. S. Suslick, *Nature* **2002**, *418*, 399-403.
28. S. C. Zimmerman, I. Zharov, M. S. Wendland, N. A. Rakow, K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13504-13518.
29. E. Mertz, S. C. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *124*, 3424-3425.
30. E. Mertz, J. B. Beil, S. C. Zimmerman, *Org. Lett.* **2003**, *17*, 3127-3130.
31. Y. Kim, M. F. Mayer, S. C. Zimmerman, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1153-1158; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 1121-1126.
32. O. A. Matthews, A. N. Shipway, J. Fraser Stoddart, *Prog. Polym. Sci.* **1998**, *23*, 1-56.
33. Khave et al., *Helv. Chim. Acta*, **1962**, *45*, 1547-1549.
34. Veibel, Lillelund, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1938**, *5*, 494-495.
35. L. A. Reed, A. P. Risbood, L. Goodman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1981**, *15*, 760-761.
36. C. Armour, C. A. Bunton, S. Patai, L. H. Selman, C. A. Vernon, *J. Chem. Soc.* **1961**, 412-416.
37. C. J. Hawker, R. Lee, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4583-4588.
38. J.-L. Chaumette, M. J. Laifersweiler, J. R. Parquette, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 9399-9405.
39. K. S. Feldman, A. Sambandam, S. T. Lemon, R. B. Nicewonger, G. S. Long, D. F. Battaglia, S. M. Ensel, M. A. Laci, *Phytochemistry* **1999**, *51*, 867-872.
40. M. Singer, C. Siegel, P. M. Gordon, A. K. Dutta, R. K. Razdan, *Synthesis* **1994**, 486-488.
41. J. L. M. van Nunen, B. F. B. Folmer, R. J. M. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 283-291.
42. B. H. Bhide, V. D. Akolkar, V. G. Prabhu, *Ind. J. Chem.* **1992**, *31*, 143-147.
43. R. P. Lutz, *Chem. Rev.* **1984**, *84*, 206-247.

44. A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3140-3172; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 3012-3043.
45. E. L. Dias, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3887-3897.
46. M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953-956.
47. C. Adlhart, P. Chen, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4668-4671; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 4484-4487.
48. J. A. Love, M. S. Sanford, M. W. Day, and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10103-10109.
49. L. R. Worden, K. D. Kaufman, P. J. Smith, G. N. Widiger, *J. Chem. Soc. (C)* **1970**, 227-230.
50. G. A. Kraus, K. Neuenschwander, *Synth. Commun.* **1980**, *10*, 9-16.
51. A. Fürstner, F. Stelzer, A. Rumbo, H. Krause, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1856-1871.
52. S. Nunomoto, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 1912-1914.
53. T. Hayashi, M. Konishi, Y. Kobori, M. Kumada, T. Higuchi, K. Hirotsu, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 158-163.
54. J. E. T. Corrie, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 5407-5416.
55. J. Jin, S. M. Weinreb, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5773-5784.
56. D. Camp, I. D. Jenkins, *Aust. J. Chem.* **1992**, *45*, 47-55.
57. T. Tsunoda, J. Otsuka, Y. Yamamiya, S. Itô, *Chem. Lett.* **1994**, 539-542.
58. T. Tsunoda, Y. Yamamiya, Y. Kawamura, S. Itô, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 2529-2530.
59. A. S.-Y. Lee, F.-Y. Su, Y.-C. Liao, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 1323-1326.
60. S. Naik, R. Gopinath, B. K. Patel, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 7679-7681.
61. S. Kim, J. H. Park, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 439-440.
62. G. Maiti, S. C. Roy, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6038-6039.
63. A. Srikrishna, J. A. Sattigeri, R. Viswajanani, C. V. Yelamaggad, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2260.
64. A. DattaGupta, R. Singh, V. K. Singh, *Synlett* **1996**, *1*, 69-71.
65. Y. D. Vankar, K. Shah, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 1081-1084.
66. H. Firouzabadi, N. Iranpoor, H. Hazarkhani, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 7139-7142.
67. M. Lehmann, B. Schartel, M. Hennecke, H. Meier, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 13377-13394.
68. J. R. Bantick, H. Cairns, A. Chambers, R. Hazard, J. King, T. B. Lee, R. Minshull, *J. Med. Chem.* **1976**, *19*, 817-821.
69. J. A. Elix, L. Lajide, *Aust. J. Chem.* **1984**, *37*, 2153-2157.
70. K. Chiba, T. Arakawa, M. Tada, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1998**, 2939-2942.

71. T. Laue, A. Plagens, *Namen- und Schlagwort-Reaktionen der Organischen Chemie*, B. G. Teubner, Stuttgart, **1995**, S. 303-305.
72. C. F. Carvalho, A. V. Russo, M. V. Sargent, *Aust. J. Chem.* **1985**, *38*, 777-792.
73. T. Laue, A. Plagens, *Namen- und Schlagwort-Reaktionen der Organischen Chemie*, B. G. Teubner, Stuttgart, **1995**, S. 144-147.
74. Shah, *J. Ind. Chem. Soc.* **1936**, *13*, 358-364.
75. B. S. Balgir, L. N. Mander, S. T. K. Mander, *Aust. J. Chem.* **1973**, *26*, 2459-2472.
76. T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective groups in organic chemistry*, John Wiley and sons, New York, Weinheim, Brisbane, Toronto, Singapur, **1999**, 3rd ed., S. 574-580.
77. M. V. Sargent, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1987**, 231-235.
78. T. Yamato, T. Arimura, M. Tashiro, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1987**, 1-7.
79. W. S. Lindsay, P. Stokes, L. G. Humber, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 943-949.
80. B. A. Anderson, E. C. Bell, F. O. Ginah, N. K. Harn, L. M. Pagh, J. P. Wepsiec, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8224-8228.
81. J. M. Bollinger, M. B. Comisarow, C. A. Cupas, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5687-5691.
82. K. R. Kopecky, M.-Y. Yeung, *Can. J. Chem.* **1988**, *66*, 374-376.
83. C. L. Dwyer, C. W. Holzapfel, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 7843-7848.
84. A. B. Smith, Z. Wan, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3738-3753.
85. Z. Wang, L. S. Jimenez, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 816-818.
86. M. S. Carpenter, W. M. Easter, *J. Org. Chem.* **1954**, *65*, 77-86.
87. K. G. Shipp, L. A. Kaplan, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 857-861.
88. Y. He, H. Zhao, X. Pan, S. Wang, *Synth. Comm.* **1989**, *19*, 3047-3050.
89. S. Krishnamurty, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *33*, 3315-3318.
90. T. Chancellor, C. Morton, *Synthesis* **1994**, 1023-1025.
91. M. Waki, J. Meienhofer, *J. Org. Chem* **1977**, *42*, 2019-2020.
92. J. Huang, H. K. Hall, *J. Chem. Research (S)* **1991**, 292-293.
93. G. Lock, G. Nottes, *Monatsh. Chem.* **1936**, *68*, 51-67.
94. J. Geuze, C. Ruinard, J. Soeterbroek, P. E. Verkade, B. M. Wepster, *Recl. Trav. Chim. Pays.-Bas* **1956**, *75*, 301-310.
95. D. C. Gowda, B. Mahesh, *Synth. Comm.* **2000**, *30*, 3639-3644.
96. D. C. Gowda, A. S. P. Gowda, A. R. Baba, S. Gowda, *Synthetic Commun.* **2000**, *30*, 2889-2895.

97. H. Thoms, W. Siebeling, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1912**, *44*, 2114-2125.
98. O. L. Brady, J. K. Lahiri, *J. Chem. Soc.* **1934**, 1954-1957.
99. O. Mitsunobu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1967**, *40*, 4235-4238.
100. O. Mitsunobu, *Synthesis* **1981**, 1-28.
101. T. Laue, A. Plagens, *Namen- und Schlagwort-Reaktionen der Organischen Chemie*, B. G. Teubner, Stuttgart, **1995**, S. 227-230.
102. C. Ahn, P. DeShong, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1754-1759.
103. M. von Itzstein, Ian D. Jenkins, *Aust. J. Chem.* **1983**, *36*, 557-563.
104. M. von Itzstein, Ian D. Jenkins, *Aust. J. Chem.* **1984**, *37*, 2447-2451.
105. M. von Itzstein, Ian D. Jenkins, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1.* **1986**, 437-445.
106. M. von Itzstein, Ian D. Jenkins, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1.* **1987**, 2057-2060.
107. D. L. Hughes, *Org. React.* **1992**, *42*, 335-656.
108. D. Camp, I. D. Jenkins, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3045-3049.
109. D. L. Hughes, R. A. Reamer, J. J. Bergan, E. J. J. Grabowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6487-6491.
110. D. Camp, G. R. Hanson, I. D. Jenkins, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2977-2980.
111. D. A. Campbell, J. C. Bermak, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 658-660.
112. D. Camp, I. D. Jenkins, *Aust. J. Chem.* **1988**, *41*, 1835-1839.
113. M. von Itzstein, M. Mocerino, *Synth. Comm.* **1990**, *20*, 2049-2057.
114. T. Tsunoda, F. Ozaki, S. Itô, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 5081-5082.
115. T. Tsunoda, Y. Yamamiya, S. Itô, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1639-1642.
116. G. L'abbé, B. Forier, W. Dehaen, *Chem. Commun.* **1996**, 2143-2144.
117. A. W. Freeman, L. A. J. Chrisstoffels, J. M. J. Fréchet, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7612-7617.
118. B. Forier, W. Dehaen, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 9829-9846.
119. P. Furuta, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13173-13181.
120. T. Arai, T. Sekiguti, Y. Iizuka, S. Takizawa, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, H. Sasai, *Tetrahedron: Asymmetry* **2002**, 2083-2087.
121. R. D. Guthrie, Ian D. Jenkins, *Aust. J. Chem.* **1982**, *35*, 767-774.
122. D. L. Hughes, R. A. Reamer, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2967-2971.
123. C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7638-7647.
124. T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective groups in organic chemistry*, John Wiley and sons, New York, Weinheim Brisbane, Toronto, Singapur, **1999**, 3rd ed., S. 266-269.

125. T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective groups in organic chemistry*, John Wiley and sons, New York, Weinheim Brisbane, Toronto, Singapur, **1999**, 3rd ed., S. 273-276.
126. T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective groups in organic chemistry*, John Wiley and sons, New York, Weinheim, Brisbane, Toronto, Singapur, **1999**, 3rd ed., S. 262-264.
127. T. Satoh, M. Ikeda, M. Miura, M. Nomura, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4877-4879.
128. M. Bois-Choussy, L. Neuville, R. Beugelmans, J. Zhu, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 9309-9322.
129. R. Beugelmans, S. Bourdet, A. Bigot, J. Zhu, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 4349-4350.
130. F. G. Mann, M. J. Pragnell, *J. Chem. Soc.* **1965**, 4120-4126.
131. M. V. Bhatt, S. S. El-Morey, *Synthesis* **1982**, 1048-1050.
132. D. M. Haddleton, H. S. Sahota, P. C. Taylor, S. G. Yeates, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.* **1996**, 649-656.
133. Erdtman, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1939**, *539*, 116-125.
134. E. Wenkert, E.-M. Loeser, S. N. Mahapatra, F. Schenker, E. M. Wilson, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 435-439.
135. W. Y. Sun, Q. Zong, R. L. Gu, C. B. Pan, *Synthesis* **1998**, 1619-1622.
136. C. Masaguer, E. Ravina, *Tetrahedron lett.* **1996**, *37*, 5171-5174.
137. G. M. Stewart, M. A. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4354-4360.

Danksagung

Diese Arbeit wäre ohne die Hilfe vieler Menschen nicht zustande gekommen, denen ich an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte:

- ❖ **Meiner Familie**, die mich während meines Studiums und während dieser Arbeit in jeder Hinsicht unterstützt hat.
- ❖ **Elwira Klima-Bartczak**, meiner Laborkollegin für ihre Unterstützung und Hilfsbereitschaft und für die stetige gute Laune.
- ❖ **Dr. Mike Boysen** für seine unzähligen Tipps und Hilfen .
- ❖ **Dr. Mark Walter** für seine gute Laune, die vielen Ideen und die Gespräche über das Leben nach der Dissertation.
- ❖ **Dr. Niels Röckendorf** für seine Hilfe, besonders, wenn die Computer wieder einmal streikten.
- ❖ **Dr. Ingo Aumüller** für seine Hilfe und die Tipps besonders in der Anfangszeit in dieser Arbeitsgruppe.
- ❖ **Regina Meinschmidt und Christine Haug**, unseren Sekretärinnen, für die bereitwillige und freundliche Unterstützung bei der Erledigung sämtlicher Formalitäten.
- ❖ **Katharina Elsner** für ihre Fröhlichkeit und stetige Hilfsbereitschaft (Wo ist das blaue Schutzgruppenbuch?).
- ❖ **Andreas Fuchs** für seine Hilfe und seine Ideen bei manch einem Computer-technischen Problem.
- ❖ **Christoph Heidecke** für seine ständige Hilfsbereitschaft und Freundlichkeit während unseres gesamten Studiums.
- ❖ **Florian Thieme** für die vielen Gespräche und Motivationshilfen.

- ❖ **Michaela Wiegand, Oliver Sperling und Mike Kleinert** für ihre stetige gute Laune und Hilfsbereitschaft.
- ❖ **Harun Shaikh** for his kindness and for giving me the possibility to train my English.
- ❖ Den Mitarbeitern der NMR-Abteilung und der massenspektroskopischen Abteilung, **Dr. Christian Wolff, Marion Höftmann, Gitta Kohlmeyer-Yilmaz, Holger Frantzen, Dirk Meyer, Ulrike Drieling und Elmar Schneider** für die schnelle Messung meiner Spektren.
- ❖ **Monika Bänsch, Rüdiger Kargoll, Andreas Wilms** für ihre Hilfe, ohne die im Institut wohl nichts mehr funktionieren würde.
- ❖ Allen anderen Institutsangehörigen für ihre Unterstützung und die überaus nette Zusammenarbeit.

Curriculum Vitae

Persönliche Daten

Name: Marco Kühne
Geburtsdatum: 09.02.1975
Geburtsort: Eckernförde
Staatsangehörigkeit: Deutsch
Familienstand: ledig

Schulausbildung

August 1981 bis Juli 1985 Gorch-Fock-Schule Eckernförde
August 1985 bis Juni 1994 Gymnasium Jungmannschule Eckernförde
Juni 1994 Abitur

Militärdienst

Juli 1994 bis Juni 1995 Militärdienst in Seeth und Rendsburg

Hochschulausbildung

Oktober 1995 bis Februar 2001 Studium der Chemie an der Universität Kiel
Oktober 1998 Diplom-Vorprüfung
Februar 2000 Diplom-Hauptprüfung

April 2000 bis Februar 2001

Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Lindhorst, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Titel: „Untersuchung von Aminoschutzgruppen für Carbosilandendrimere“

März 2001 bis Juni 2004

Dissertation in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Lindhorst, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Titel: „Kohlenhydrat-zentrierte Dendrimere für Molekulares Prägen“

Wissenschaftlicher Werdegang

März 2001 bis März 2004

Wissenschaftlicher Assistent an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel