

Jürgen Hürttlen: Intramolekulare Glucosylierungen von Glucosaminen über vorverbrückte Glucoside mit symmetrischen und unsymmetrischen Brücken. 2002

Durch Einführung der Phthalimidogruppe im Glucosaminakzeptor konnten Glucosamine in die Methode der intramolekularen Glycosylierung über vorverbrückte Glycoside integriert werden. Durch Variation der Verbrückungspositionen am Glucosyldonor und Glucosaminakzeptor konnte der Einfluss der doppelten Diastereoselektion gezeigt werden. Je nach entstandener Ringgröße beeinflussten aber auch andere Effekte, wie zum Beispiel eine Nachbargruppenbeteiligung des Spacers das erhaltene Anomerenverhältnis. Durch Einführung einer p-Methoxyphenylschutzgruppe am anomeren Zentrum des Akzeptors wurde die Möglichkeit geschaffen, die Schutzgruppe nach der intramolekularen Glycosylierung selektiv zu entfernen und so eine einzelne freie OH-Gruppe zu erhalten, die für weitere Reaktionsschritte genutzt werden könnte. Durch die Verwendung eines unsymmetrischen Spacers, der auf der einen Seite über eine Esterbindung und auf der anderen Seite über eine Etherbindung an Donor und Akzeptor gebunden wurde, konnte nach der Glycosylierung durch Öffnung der Esterbindung im Gegensatz zu symmetrischen Spacern je nach Position des Spacers am Donor oder Akzeptor ebenfalls nur eine einzige freie OH-Gruppe erhalten werden. Die erhaltenen Ergebnisse wurden mit Molecular Modeling-Konformationsuchen verglichen, um Erklärungen für die beobachteten Anomerenverhältnisse zu erhalten.

By introduction of the phthalimido group in the glucosamine acceptor, glucosamines could be integrated into the method of the intramolecular glycosylation via tethered glycosids. The influence of the double diastereoselection could be shown by variation of the tethered positions at the glucosyl donor and glucosamine acceptor. According to the produced ringsize, however also other effects influenced the gotten anomeric ratio like for example a neighborgroup participation of the spacer. By introduction of a p-methoxyphenyl protecting group at the anomeric center of the acceptor, the possibility was created to remove the protection group after the intramolecular glycosylation selectively and so to get an individual free OH-group, that could be used for further reaction steps. By the application of an asymmetrical spacer, that was tied on the one side over an esterbond and on the other side over an etherbond to donor and acceptor, one could get also only one single free OH-group after the glycosylation by opening the esterbond in contrast to symmetrical spacers according to the position of the spacer at the donor or acceptor. The results were compared with Molecular Modeling conformation searches in order to get explanations for the observed anomeric ratios.