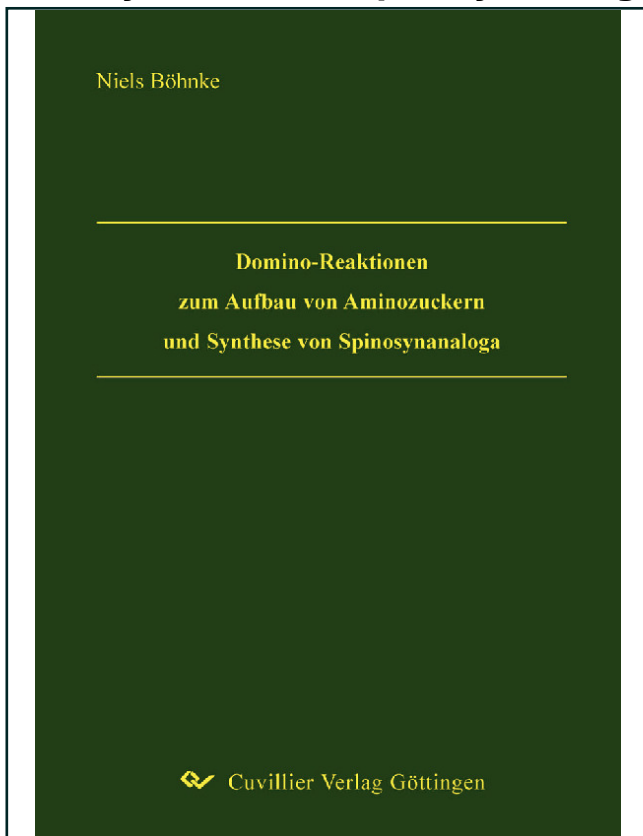




Niels Böhnke (Autor)

**Domino-Reaktionen zum Aufbau von Aminozuckern
und Synthese von Spinosynanaloga**



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/1534>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

INHALTSVERZEICHNIS

A	Allgemeiner Teil	1
1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Die Naturstoffklasse der Spinosyne	3
2.1.1	Eigenschaften und Wirkungsweise	4
2.1.2	Stand gegenwärtiger Forschungen	7
2.1.2.1	Naturstoffderivatisierung – Synthese von Spinosoiden und neuen Spinosynen	8
2.1.3	Synthesen von Forsosamin und Analoga	12
2.2	Die chemische Verknüpfung von Zuckern – Glykosidierungen	19
2.3	Übersicht über verschiedene Glykosidierungsstrategien	20
2.3.1	Verknüpfung über <i>Lewis</i> -Säure-aktivierte Glykosyldonoren	20
2.3.1.1	Glykosylhalogenide	21
2.3.1.2	Thioglykoside	22
2.3.1.3	1- <i>O</i> -Acylglykoside	23
2.3.1.4	Orthoester	23
2.3.1.5	1- <i>O</i> - und <i>S</i> -Carbonate	24
2.3.1.6	Trichloracetimidate	24
2.3.1.7	4-Pentenylglykoside	27
2.3.1.8	Glykosylphosphate, -phosphite und -phospinite	28
2.3.1.9	Silylglykoside	29
2.3.1.10	MOP-geschützte Glykoside	30
2.3.1.11	1-Hydroxylglykoside	31
2.3.2	Weitere Glykosidierungsstrategien	31
2.3.2.1	Glycale	31
2.3.2.2	Enzymatische Methoden	32
2.3.2.3	Glykosylsulfoxide	33
2.3.2.4	Sulfid-vermittelte dehydrative Glykosidierung	33
2.3.2.5	DISAL-vermittelte Glykosidierung	34
2.3.2.6	Palladium-katalysierte Glykosidierungen	35
2.3.3	Synthese von 2-Desoxyglykosiden	36

2.3.3.1	Nutzung von nachbargruppenaktiven Substituenten in 2-Position und anschließende Reduktion.....	36
2.3.3.2	2-Bromo-2-desoxyglykosylbromide	37
2.3.3.3	2,6-Anhydro-2,6-didesoxy-2,6-dithioglykoside.....	38
2.4	Die <i>Diels-Alder</i> -Reaktion.....	39
2.4.1	Theoretische Grundlagen	42
2.4.1.1	Mechanismus.....	43
2.4.1.2	Die <i>Klopman-Salem</i> -Gleichung	45
2.4.1.3	Einteilung der <i>Diels-Alder</i> -Reaktion.....	47
2.4.1.4	Regioselektivität.....	50
2.4.1.5	Stereoselektivität	52
2.4.1.6	Einfluss von Hochdruck	54
2.4.1.7	Einfluss von <i>Lewis</i> -Säuren	55
2.4.2	Hetero- <i>Diels-Alder</i> -Reaktionen	56
2.4.2.1	Anwendung der Hetero- <i>Diels-Alder</i> -Reaktion beim Aufbau glykosidischer Systeme	58
3	Zielsetzung und Planung der Arbeit.....	62
B	Ergebnisse und Diskussion	65
4	Synthese von 2-Acetoxy-Glykosyldonoren und Analoga für die Totalsynthese von Spinosynanaloga.....	65
4.1	Synthese von (2 <i>R</i>)-2-Acetoxy-D-forosamin (50) und 2- <i>O</i> -Acetyl-3,4,6-tridesoxy-4-azido- α/β -D-glucopyranose (166).....	65
4.1.1	Diskussion der Röntgenstruktur von Verbindung β -Gluco- 152	71
4.1.2	Synthese von (2 <i>R</i>)-2-Acetoxy-D-forosaminyl-trichloracetimidat (165)	72
4.1.3	Synthese von 2- <i>O</i> -Acetyl-3,4,6-tridesoxy-4-azido- α/β -D-glucopyranosyl-trichloracetimidat (81).....	74
4.2	Synthese von vereinfachten Forosaminanaloga und Untersuchungen zur Verknüpfung mit dem Aglykon	75
4.2.1	Synthese von 4-(Dimethylamino)butan-1-ol (167) und Untersuchungen zur Veretherung mit Modellsystemen	77
4.2.2	Synthese von 4-(Dimethylamino)but-2-in-1-ol (168) und Untersuchungen zur Veretherung mit Modellsystemen	81

4.2.3	Synthese von 2,2,2-Trifluoro- <i>N</i> -(4-hydroxybutyl)acetamid (184) und Untersuchungen zur Veretherung mit Modellsystemen.....	86
4.2.4	Untersuchungen der Veresterung von 4-(Dimethylamino)buttersäure (187) mit Modellsubstraten	90
5	Synthese von Aminosuktern über eine neuartige Domino-Knoevenagel-hetero-Diels-Alder-Reaktion	91
5.1	Theoretische Voruntersuchungen zum Aufbau von Desoxyaminosuktern über eine Hetero- <i>Diels-Alder</i> -Reaktion.....	93
5.2	Untersuchungen zur Synthese von 3-(Dimethylamino)but-3-en-2-on (HD1a) ...	96
5.3	Synthese von 2-Ethoxy-6-methyl-5-nitro-3,4-dihydro-2 <i>H</i> -pyran (194) und theoretische Betrachtungen zum Verlauf der Hetero- <i>Diels-Alder</i> -Reaktion von 3-Nitrobut-3-en-2-on (HD1b) mit Methylvinylether (DP1).....	98
5.3.1	Synthese von Nitroacetone (192).....	99
5.3.2	Erste Untersuchungen zur Synthese von 2-Ethoxy-6-methyl-5-nitro-3,4-dihydro-2 <i>H</i> -pyran (194)	99
5.3.3	Diskussion der Röntgenstruktur von Verbindung 194	100
5.3.4	Theoretische Betrachtungen zum Verlauf der Hetero- <i>Diels-Alder</i> -Reaktion von 3-Nitrobut-3-en-2-on (HD1b) mit Methylvinylether (DP1).....	101
5.3.5	Optimierung der Domino- <i>Knoevenagel</i> -hetero- <i>Diels-Alder</i> -Reaktion	104
5.3.6	Untersuchungen zur enantioselektiven Synthese von 2-Ethoxy-6-methyl-5-nitro-3,4-dihydro-2 <i>H</i> -pyran (194)	108
5.4	Synthese weiterer 2-Alkoxy-6-methyl-5-nitro-3,4-dihydro-2 <i>H</i> -pyrane	110
5.5	Synthese von Forosamin (19).....	111
5.5.1	Reduktion der intracyclischen C=C-Bindung im Dihydropyran 194	111
5.5.2	Diskussion spektroskopischer Daten von Verbindung 204	113
5.5.3	Reduktion der Nitrofunktion	115
5.5.4	Derivatisierung der Aminofunktion und Trennung der Enantiomere	116
5.5.5	Entschützung der anomeren Hydroxyfunktion	117
5.5.6	Diskussion spektroskopischer Daten von Verbindung 19	118
5.6	Synthese von β -Ethyl-ossamin (211)	120
5.6.1	Reduktion der Nitrofunktion	120
5.6.2	Derivatisierung der Aminofunktion und Trennung der Enantiomere	121
5.7	Untersuchungen zur Synthese von 2-Acetoxy-forosamin über eine Domino- <i>Knoevenagel</i> -hetero- <i>Diels-Alder</i> -Reaktion.....	122

6	Totalsynthese der Spinosynanaloga.....	126
6.1	Synthese der Aglykone.....	126
6.1.1	Synthese des Tetracyclus 232 und Untersuchungen zur Abspaltung der Acetatschutzgruppe	126
6.1.2	Synthese der Aglykone 248 und 249	132
6.2	Glykosidierung der synthetisierten Zucker mit den Aglykonen zur Fertigstellung der Spinosynanaloga	135
6.2.1	Untersuchungen zur Glykosidierung des Donors 165 mit den Aglykonen 248 und 249	135
6.2.2	Glykosidierung des Donors 81 mit den Aglykonen 248 und 249	137
6.2.3	Oxidation der monoacetylgeschützten Aglykone 250 und 251 und NMR-spektroskopische Betrachtungen.....	140
6.2.4	Oxidation der Glykoside 254 und 255 und Analyse der Regiochemie	141
6.2.5	Glykosidierung von D-(+)-Forosamin ((+)- 19) mit dem Aglykon 248 und anschließende Oxidation	142
6.2.6	Diskussion spektroskopischer Daten von Verbindung 267	146
6.3	Synthese von Ester-Analoga der Forosaminyglykoside	150
7	Zusammenfassung der Ergebnisse	153
C	Experimenteller Teil	162
8	Allgemeines	162
8.1	Instrumentelle Analytik und verwendete Geräte.....	162
8.2	Chromatographische Methoden	164
9	Synthese verwendeter Reagenzien und Allgemeine Arbeitsvorschriften.....	165
9.1	3-Brombut-3-en-2-on (189).....	165
9.2	Nitroaceton (192)	166
9.3	Polymer-gebundenes 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (164)	166
9.4	AAV 1: Durchführung der Domino- <i>Knoevenagel</i> -hetero- <i>Diels-Alder</i> -Reaktion	167
10	Synthese von (2<i>R</i>)-2-Acetoxy-D-forosamin (50), 2-<i>O</i>-Acetyl-3,4,6-tridesoxy-4-azido-D-glucopyranose (166) sowie deren Trichloracetimide 165 und 81	168
10.1	<i>p</i> -Methoxybenzyl-trichloracetimidat (154)	168
10.2	Methyl-(<i>R</i>)-2-(4-methoxybenzyloxy)-propionat (156)	169
10.3	(<i>R</i>)-2-(4-Methoxybenzyloxy)-propanal (148)	170

10.4	(4 <i>R</i> ,5 <i>R</i>)-4-Hydroxy-5-(4-methoxybenzyloxy)-1-hexen (157)	171
10.5	(4 <i>S</i> ,5 <i>R</i>)-4-Azido-5-(4-methoxybenzyloxy)-1-hexen (149)	172
10.6	(2 <i>R</i> ,4 <i>S</i> ,5 <i>R</i>)-4-Azido-5-(4-methoxybenzyloxy)-hexan-1,2-diol (150)	173
10.7	(2 <i>R</i> ,4 <i>S</i> ,5 <i>R</i>)-4-Azido-2-(<i>tert</i> -butyldimethylsilyloxy)-5-(4-methoxybenzyloxy)- hexan-1-ol (159)	174
10.8	(2 <i>R</i> ,4 <i>S</i> ,5 <i>R</i>)-4-Azido-2-(<i>tert</i> -butyldimethylsilyloxy)-5-(4-methoxybenzyloxy)- hexanal (160).....	175
10.9	1- <i>O</i> -Acetyl-3,4,6-tridesoxy-4-azido-2- <i>tert</i> -butyldimethylsilyl- β -D-glucopyranosid (161)	176
10.10	1,2-Di- <i>O</i> -acetyl-3,4,6-tridesoxy-4-azido- β -D-glucopyranosid (152).....	178
10.11	2- <i>O</i> -Acetyl-3,4,6-tridesoxy-4-azido- α/β -D-glucopyranose (166).....	180
10.12	2- <i>O</i> -Acetyl-3,4,6-tridesoxy-4-azido- α/β -D-glucopyranosyl-trichloracetimidat (81).....	181
10.13	1,2-Di- <i>O</i> -acetyl-3,4,6-tridesoxy-4-amino- β -D-glucopyranosid (162).....	181
10.14	1,2-Di- <i>O</i> -acetyl-3,4,6-tridesoxy-4-dimethylamino- β -D-glucopyranosid (163) ...	183
10.15	2- <i>O</i> -Acetyl-3,4,6-tridesoxy-4-dimethylamino-D-glucopyranose, (2 <i>R</i>)-2-Acetoxy-D-forosamin (50).....	184
10.16	2- <i>O</i> -Acetyl-3,4,6-tridesoxy-4-dimethylamino- β -D-glucopyranosyl-trichloracetimidat, (2 <i>R</i>)-2-Acetoxy- β -D-forosaminyl-trichloracetimidat (165).....	185
11	Synthese der Dihydropyrane <i>rac</i>-194, <i>rac</i>-199, <i>rac</i>-200 und <i>rac</i>-202	186
11.1	<i>rac</i> -2-Ethoxy-6-methyl-5-nitro-3,4-dihydro-2 <i>H</i> -pyran (<i>rac</i> -194)	186
11.2	<i>rac</i> -2- <i>n</i> -Butoxy-6-methyl-5-nitro-3,4-dihydro-2 <i>H</i> -pyran (<i>rac</i> -199).....	187
11.3	<i>rac</i> -2- <i>iso</i> -Butoxy-6-methyl-5-nitro-3,4-dihydro-2 <i>H</i> -pyran (<i>rac</i> -200).....	188
11.4	<i>rac</i> -2- <i>iso</i> -Propoxy-6-methyl-5-nitro-3,4-dihydro-2 <i>H</i> -pyran (<i>rac</i> -202)	189
12	Synthese von <i>rac</i>-/(+)-/(-)-Forosamin (<i>rac</i>-/(+)-/(-)-19) und <i>rac</i>-/(+)-/(-)- Ethyl-β-ossamin (<i>rac</i>-/(+)-/(-)-211) sowie des Phosphits 260.....	190
12.1	<i>rac</i> -(2 <i>R</i> ,5 <i>S</i> ,6 <i>R</i>)-2-Ethoxy-6-methyl-5-nitro-tetrahydropyran (<i>rac</i> -204) und <i>rac</i> -(2 <i>R</i> ,5 <i>R</i> ,6 <i>R</i>)-2-Ethoxy-6-methyl-5-nitro-tetrahydropyran (<i>rac</i> -205).....	190
12.2	Isomerisierung von <i>rac</i> -(2 <i>R</i> ,5 <i>R</i> ,6 <i>R</i>)-2-Ethoxy-6-methyl-5-nitro-tetrahydropyran (<i>rac</i> -205) zu <i>rac</i> -(2 <i>R</i> ,5 <i>S</i> ,6 <i>R</i>)-2-Ethoxy-6-methyl-5-nitro-tetrahydropyran (<i>rac</i> -204)	192
12.3	<i>rac</i> - β -Ethyl- <i>N,N</i> -demethyl- forosamin (<i>rac</i> -207)	192
12.4	<i>rac</i> - β -Ethyl-forosamin (<i>rac</i> -208)	193

12.5	<i>rac</i> -Forosamin (<i>rac</i> - 19).....	194
12.6	<i>rac</i> -Ethyl- <i>N,N</i> -demethyl- <i>N</i> -benzyloxycarbonyl- β -forosamin (<i>rac</i> - 209)	195
12.7	Trennung der Enantiomere von <i>rac</i> -Ethyl- <i>N,N</i> -demethyl- <i>N</i> -benzyloxy- carbonyl- β -forosamin (209)	196
12.7.1	Analytische Daten für (+)- 209	197
12.7.2	Analytische Daten für (-)- 209	197
12.8	(-)-Ethyl- β -D-forosamin ((-)- 208)	198
12.9	(+)-Ethyl- β -L-forosamin ((+)- 208).....	198
12.10	D-(+)-Forosamin ((+)- 19)	198
12.11	L-(-)-Forosamin ((-)- 19)	199
12.12	D-Forosaminyl-diethylphosphit (260)	199
12.13	<i>rac</i> -Ethyl- <i>N,N</i> -demethyl- β -ossamin (<i>rac</i> - 210)	200
12.14	<i>rac</i> -Ethyl- β -ossamin (<i>rac</i> - 211)	201
12.15	<i>rac</i> -Ethyl- <i>N,N</i> -demethyl- <i>N</i> -benzyloxycarbonyl- β -ossamin (<i>rac</i> - 212).....	202
12.16	Trennung der Enantiomere von <i>rac</i> -Ethyl- <i>N,N</i> -demethyl- <i>N</i> -benzyloxy- carbonyl- β -ossamin (212)	203
12.16.1	Analytische Daten für (+)- 212	203
12.16.2	Analytische Daten für (-)- 212	204
12.17	(+)-Ethyl- β -ossamin ((+)- 211)	204
12.18	(-)-Ethyl- β -ossamin ((-)- 211).....	205
13	Synthese der Aminoalkohole 167, 168 und 184 und deren Derivate 173, 180, 185 und 186	206
13.1	4-(Dimethylamino)butan-1-ol (167)	206
13.2	4-(Dimethylamino)butyl-2,2,2-trichloracetimidat (173).....	206
13.3	4-(Dimethylamino)but-2-in-1-ol (168)	207
13.4	4-(Dimethylamino)but-2-iny-2,2,2-trichloracetimidat (180)	208
13.5	2,2,2-Trifluoro- <i>N</i> -(4-hydroxybutyl)acetamid (184).....	209
13.6	2,2,2-Trifluoro- <i>N</i> -(4-iodbutyl)acetamid (185)	210
13.7	4-(2,2,2-Trifluoracetamido)butyltrifluormethansulfonat (186).....	211
14	Synthese der Spinosynanaloge 267, 258, 259, 270 und 271	212
14.1	2-(3 <i>S</i> ,3 <i>aS</i> ,9 <i>bS</i>)-2-(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> ,3 <i>S</i> ,7 <i>S</i>)-2-{2-[3-Acetoxy-1,7-dihydroxy-2-methyl- nonyl]-8-(2,3,4-tri- <i>O</i> -methyl- α -L-rhamnopyranosyl)-3 <i>a</i> ,9 <i>b</i> -dihydro-3 <i>H</i> - cyclopenta[<i>a</i>]naphthalin-3-yl}-essigsäure-(1,7)-lacton (235).....	212

14.2	2-(3 <i>S</i> ,3 <i>aS</i> ,9 <i>bS</i>)-2-(2 <i>R</i> ,3 <i>S</i> ,7 <i>S</i>)-2-{2-[3-Acetoxy-7-hydroxy-2-methyl-1-oxo-nonyl]-8-(2,3,4-tri- <i>O</i> -methyl- α -L-rhamnopyranosyl)-3 <i>a</i> ,9 <i>b</i> -dihydro-3 <i>H</i> -cyclopenta[<i>a</i>]naphthalin-3-yl}-essigsäure-(1,7)-lacton (232).....	213
14.3	2-(3 <i>S</i> ,3 <i>aS</i> ,9 <i>bS</i>)-2-(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> ,3 <i>S</i> ,7 <i>S</i>)-2-{2-[3-Acetoxy-1-(2-(trimethylsilyl)-ethoxy)methoxy-7-hydroxy-2-methyl-nonyl]-8-(2,3,4-tri- <i>O</i> -methyl- α -L-rhamnopyranosyl)-3 <i>a</i> ,9 <i>b</i> -dihydro-3 <i>H</i> -cyclopenta[<i>a</i>]naphthalin-3-yl}-essigsäure-(1,7)-lacton (236).....	214
14.4	2-(3 <i>S</i> ,3 <i>aS</i> ,9 <i>bS</i>)-2-(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> ,3 <i>S</i> ,7 <i>S</i>)-2-[2-(1,3,7-Trihydroxy-2-methyl-nonyl)-7-(2,3,4-tri- <i>O</i> -methyl- α -L-rhamnopyranosyl)-3 <i>a</i> ,9 <i>b</i> -dihydro-3 <i>H</i> -cyclopenta[<i>a</i>]naphthalin-3-yl]-essigsäure-(1,7)-lacton (248).....	216
14.5	2-(3 <i>S</i> ,3 <i>aS</i> ,9 <i>bS</i>)-2-(2 <i>R</i> ,3 <i>S</i> ,7 <i>S</i>)-2-{2-[3-Acetoxy-7-hydroxy-2-methyl-1-oxo-nonyl]-7-(2,3,4-tri- <i>O</i> -methyl- α -L-rhamnopyranosyl)-3 <i>a</i> ,9 <i>b</i> -dihydro-3 <i>H</i> -cyclopenta[<i>a</i>]naphthalin-3-yl}-essigsäure-(1,7)-lacton (256).....	217
14.6	2-(3 <i>S</i> ,3 <i>aS</i> ,9 <i>bS</i>)-2-(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> ,7 <i>S</i>)-2-{2-[1-Acetoxy-7-hydroxy-2-methyl-3-oxo-nonyl]-7-(2,3,4-tri- <i>O</i> -methyl- α -L-rhamnopyranosyl)-3 <i>a</i> ,9 <i>b</i> -dihydro-3 <i>H</i> -cyclopenta[<i>a</i>]naphthalin-3-yl}-essigsäure-(1,7)-lacton (257).....	219
14.7	2-(3 <i>S</i> ,3 <i>aS</i> ,9 <i>bS</i>)-2-(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> ,3 <i>S</i> ,7 <i>S</i>)-2-[2-(1,3,7-Trihydroxy-1-(β -D-forosaminy)-2-methyl-nonyl)-7-(2,3,4-tri- <i>O</i> -methyl- α -L-rhamnopyranosyl)-3 <i>a</i> ,9 <i>b</i> -dihydro-3 <i>H</i> -cyclopenta[<i>a</i>]naphthalin-3-yl]-essigsäure-(1,7)-lacton (264).....	220
14.8	2-(3 <i>S</i> ,3 <i>aS</i> ,9 <i>bS</i>)-2-(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> ,7 <i>S</i>)-2-[2-(1,7-Dihydroxy-1-(β -D-forosaminy)-2-methyl-3-oxononyl)-7-(2,3,4-tri- <i>O</i> -methyl- α -L-rhamnopyranosyl)-3 <i>a</i> ,9 <i>b</i> -dihydro-3 <i>H</i> -cyclopenta[<i>a</i>]naphthalin-3-yl]-essigsäure-(1,7)-lacton (267).....	221
14.9	2-(3 <i>S</i> ,3 <i>aS</i> ,9 <i>bS</i>)-2-(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> ,3 <i>S</i> ,7 <i>S</i>)-2-[2-(1,3,7-Trihydroxy-1-(2- <i>O</i> -acetyl-3,4,6-tridesoxy-4-azido- β -D-glucopyranosyl)-2-methyl-nonyl)-7-(2,3,4-tri- <i>O</i> -methyl- α -L-rhamnopyranosyl)-3 <i>a</i> ,9 <i>b</i> -dihydro-3 <i>H</i> -cyclopenta[<i>a</i>]naphthalin-3-yl]-essigsäure-(1,7)-lacton (254).....	223
14.10	2-(3 <i>S</i> ,3 <i>aS</i> ,9 <i>bS</i>)-2-(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> ,7 <i>S</i>)-2-[2-(1,7-Dihydroxy-1-(2- <i>O</i> -acetyl-3,4,6-tridesoxy-4-azido- β -D-glucopyranosyl)-2-methyl-3-oxononyl)-7-(2,3,4-tri- <i>O</i> -methyl- α -L-rhamnopyranosyl)-3 <i>a</i> ,9 <i>b</i> -dihydro-3 <i>H</i> -cyclopenta[<i>a</i>]naphthalin-3-yl]-essigsäure-(1,7)-lacton (258).....	225
14.11	2-(3 <i>R</i> ,3 <i>aR</i> ,9 <i>bR</i>)-2-(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> ,3 <i>S</i> ,7 <i>S</i>)-2-[2-(1,3,7-Trihydroxy-3-(2- <i>O</i> -acetyl-3,4,6-tridesoxy-4-azido- β -D-glucopyranosyl)-2-methyl-nonyl)-7-(2,3,4-tri- <i>O</i> -methyl- α -L-rhamnopyranosyl)-3 <i>a</i> ,9 <i>b</i> -dihydro-3 <i>H</i> -cyclopenta[<i>a</i>]naphthalin-3-yl]-essigsäure-(1,7)-lacton (255).....	227

14.12	2-(3 <i>R</i> ,3 <i>aR</i> ,9 <i>bR</i>)-2-(2 <i>R</i> ,3 <i>S</i> ,7 <i>S</i>)-2-[2-(1,7-Dihydroxy-3-(2- <i>O</i> -acetyl-3,4,6-tri-desoxy-4-azido- β -D-glucopyranosyl)-2-methyl-1-oxononyl)-7-(2,3,4-tri- <i>O</i> -methyl- α -L-rhamnopyranosyl)-3 <i>a</i> ,9 <i>b</i> -dihydro-3 <i>H</i> -cyclopenta[<i>a</i>]naphthalin-3-yl]-essigsäure-(1,7)-lacton (259) 228	228
14.13	2-(3 <i>S</i> ,3 <i>aS</i> ,9 <i>bS</i>)-2-(2 <i>R</i> ,3 <i>S</i> ,7 <i>S</i>)-2-{2-[3-(4-Dimethylamino)butanoyloxy-1,7-dihydroxy-2-methylnonyl]-7-(2,3,4-tri- <i>O</i> -methyl- α -L-rhamnopyranosyl)-3 <i>a</i> ,9 <i>b</i> -dihydro-3 <i>H</i> -cyclopenta- <i>[a]</i> naphthalin-3-yl}-essigsäure-(1,7)-lacton (268), 2-(3 <i>S</i> ,3 <i>aS</i> ,9 <i>bS</i>)-2-(2 <i>R</i> ,3 <i>S</i> ,7 <i>S</i>)-2-{2-[1-(4-Dimethylamino)butanoyloxy-3,7-dihydroxy-2-methylnonyl]-7-(2,3,4-tri- <i>O</i> -methyl- α -L-rhamnopyranosyl)-3 <i>a</i> ,9 <i>b</i> -dihydro-3 <i>H</i> -cyclopenta- <i>[a]</i> naphthalin-3-yl}-essigsäure-(1,7)-lacton (269) 230	230
14.14	2-(3 <i>S</i> ,3 <i>aS</i> ,9 <i>bS</i>)-2-(2 <i>R</i> ,3 <i>S</i> ,7 <i>S</i>)-2-{2-[3-(4-Dimethylamino)butanoyloxy-7-hydroxy-2-methyl-1-oxononyl]-7-(2,3,4-tri- <i>O</i> -methyl- α -L-rhamnopyranosyl)-3 <i>a</i> ,9 <i>b</i> dihydro-3 <i>H</i> -cyclopenta- <i>[a]</i> naphthalin-3-yl}-essigsäure-(1,7)-lacton (270), 2-(3 <i>S</i> ,3 <i>aS</i> ,9 <i>bS</i>)-2-(2 <i>R</i> ,3 <i>S</i> ,7 <i>S</i>)-2-{2-[1-(4-Dimethylamino)butanoyloxy-7-hydroxy-2-methyl-3-oxononyl]-7-(2,3,4-tri- <i>O</i> -methyl- α -L-rhamnopyranosyl)-3 <i>a</i> ,9 <i>b</i> -dihydro-3 <i>H</i> -cyclopenta- <i>[a]</i> naphthalin-3-yl}-essigsäure-(1,7)-lacton (271) 232	232
D	Anhang 235	235
15	Röntgenstrukturdaten 235	235
15.1	Röntgenstrukturdaten der Verbindung 152 235	235
15.2	Röntgenstrukturdaten der Verbindung 194 238	238
16	Abkürzungsverzeichnis 242	242
17	Literatur 245	245