



Szulfonsav tartalmú sLe^a mimetikumok előállítása. Szénhidrátok dioxán és dioxolán típusú antraceniometilén-acetáljainak vizsgálata

doktori (PhD) értekezés

Jakab Zsolt

Debreceni Egyetem
Természettudományi Doktori Tanács
Kémia Doktori Iskola
Debrecen, 2010.



Szulfonsav tartalmú sLe^a mimetikumok előállítása. Szénhidrátok dioxán és dioxolán típusú antracenilmetilén-acetáljainak vizsgálata

doktori (PhD) értekezés

Készítette:

Jakab Zsolt

Témavezető:

Dr. Lipták András

professor emeritus

Debreceni Egyetem
Természettudományi Doktori Tanács
Kémia Doktori Iskola
Debrecen, 2010.

Ezen értekezést a Debreceni Egyetem Természettudományi Doktori Tanács *Kémia* Doktori Iskola *Szénhidráttartalmú természetes és mesterséges anyagok kémiája, biokémiája és szerkezetvizsgálata (K/5)* programja keretében készítettem a Debreceni Egyetem természettudományi doktori (PhD) fokozatának elnyerése céljából.

Debrecen, 2010. április 23.

.....

Jakab Zsolt

Tanúsítom, hogy *Jakab Zsolt Krisztián* doktorjelölt 2005 - 2008 között a fent megnevezett Doktori Iskola *Szénhidráttartalmú természetes és mesterséges anyagok kémiája, biokémiája és szerkezetvizsgálata (K/5)* programjának keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Az értekezés elfogadását javasolom.

Debrecen, 2010. április 23.

.....

Prof. Dr. Lipták András

témavezető

Szulfonsav tartalmú sLe^a mimetikumok előállítása. Szénhidrátok dioxán és dioxolán típusú antracenilmetilén-acetáljainak vizsgálata

Értekezés a doktori (Ph.D.) fokozat megszerzése érdekében

a kémiai tudományágban

Írta: Jakab Zsolt okleveles vegyész

Készült a Debreceni Egyetem Kémia Doktori Iskolája (Szénhidráttartalmú természetes és mesterséges anyagok kémiaja, biokémiaja és szerkezet-meghatározása programja) keretében

Témavezető: Dr. Lipták András akadémikus, professor emeritus

A doktori szigorlati bizottság:

elnök:	Dr. Somsák László	
tagok:	Dr. Kövér Katalin	
	Dr. Bozó Éva	

A doktori szigorlat időpontja: 2009. október 27.

Az értekezés bírálói:	Dr. Kerékgyártó János	
	Dr. Kuszmán János	

A bírálóbizottság:

elnök:	Dr.....	
tagok:	Dr.....	
	Dr.....	
	Dr.....	
	Dr.....	

Az értekezés védésének időpontja: 2010. június

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném kifejezni köszönetemet mindazoknak, akik doktori munkám elkészítésében segítségemre voltak.

Köszönettel tartozom témavezetőmnek, dr. Lipták András akadémikus Úrnak, hogy a diplomamunkám és a doktori disszertációm elkészítését lehetővé tette a DE TTK Biokémiai Tanszék, később DE TTK Szerves Kémiai Tanszék, és az MTA Szénhidrátkémiai Kutatócsoportjában, nagy türelemmel és odafigyeléssel kísérte végig, és hasznos tanácsaival segítette.

Köszönettel tartozom dr. Antus Sándor akadémikus Úrnak, hogy a doktori munkám befejezését, a dolgozatom és a cikkek megírását lehetővé tette és figyelemmel kísérte a Szerves Kémiai Tanszéken.

Köszönetemet fejezem ki a Szénhidrátkémiai Kutatócsoport valamennyi régi és jelenlegi munkatársainak, dr. Csávás Magdolnának és dr. Bajza Istvánnak, hogy szárnyaik alá vettek és a kezdeti lépések megtételében segítettek, dr. Fekete Anikónak, aki mint második mentor követte a munkámat, hasznos tanácsokkal segített, biztatott, a cikkek megírásában, a vegyületek tömegspektrometriai felvételében, elemzésében önzetlen segítséget nyújtott. dr. Borbás Anikónak, aki hasznos tanácsaival, és a cikkek megírásában szintén nagy segítségemre volt, dr. Lázár Lászlónak, dr. Szabó Zoltánnak, dr. Májer Gábornak, Jánossy Lórántnak, Herczeg Mihálynak, Mándy Attilának, Varga Mariannak, Kovácsné Tóth Emesének, Kissné Szántó Ilonának, a volt Biokémiai Tanszék, illetve a Szerves Kémiai Tanszék valamennyi volt és jelenlegi munkatársainak a kiváló munkahelyi légkör megteremtését és segítségüket. Külön megköszöném Mándy Attilának a molekuladinamikai számolásokat és azok elemzésében nyújtott segítségét, illetve Gyémánt Göngyi tanárnőnek a MALDI-TOF felvételek elkészítését.

Szeretném megköszönni Dr. Kövér Katalinnak a 2D-NMR spektrumok felvételének elsajátításában és elemzésében nyújtott segítségét, illetve Balla Sárának a rutin NMR spektrumok felvételét.

A vegyületek optikai forgatóképességeinek meghatározásáért köszönetemet fejezem ki Ráczné Gulyás Mártinak és Madarasiné Molnár Katalinnak. Köszönöm Fekete Szabolcsnak a mikrohullámú reaktorban elvégzett kísérletekben nyújtott segítségét.

Külön hálás vagyok a szüleimnek, Páromnak szeretetükért, végtelen türelmükért és támogatásukért.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	1
2. Irodalmi áttekintés.....	2
2.1. Szelektinek.....	2
2.2. Szulfonsav funkció kialakításának lehetőségei	3
2.2.1. 1,2-tiocsoport vándorlás.....	4
2.2.2. S _N 2 nukleofil szubsztitúció	4
2.2.3. Anomer C-szulfonsavak szintézise	5
2.2.4. Karbanion addíció.....	5
2.2.5. Gyökös addíció	5
2.3. Oligoszacharid szintézis	6
2.3.1. A glikozidos kötés kialakítása	6
2.3.2. Glikozidok szintézise glikozil-bromidok felhasználásával	7
2.3.3. Tioglikozidok.....	8
2.3.4. Mikrohullámú aktiválás oligoszacharidszintézisben.....	8
2.3.5. Oligoszacharid szintézisstratégiák	8
2.3.5.1. Lépésenkénti glikozilezés	9
2.3.5.2. Blokk szintézis	9
2.4. Acetál védőcsoport alkalmazása a szénhidrátkémiában.....	9
2.4.1. Acetálok előállítása, eltávolítása.....	10
2.4.2. Acetálok redukzív gyűrűnyitása	10
2.4.3. Acetálok oxidatív gyűrűnyitása	13
3. Eredmények.....	14
3.1. Szialil Lewis A antigének szulfonsav tartalmú analógjainak szintézise	14
3.1.1. Retroszintetikus szintézis terv.....	15
3.1.1.1. SAc bevezetése monoszacharid szinten	15
3.1.1.2. SAc bevezetése triszacharid szinten.....	17
3.1.2. Prekurzorok szintézise	18
3.1.3. Szulfonsav-metilésztert tartalmazó donor szintézise	18
3.1.3.1. Oxidatív gyűrűnyitás.....	18
3.1.3.2. Nukleofil szubsztitúció kétszeres inverzióval	19

3.1.4.	Fukóz és arabinóz donor szintézise.....	21
3.1.5.	<i>N</i> -acetyl-glükózamin akceptor szintézise	22
3.1.6.	Szulfonsav csoportot tartalmazó diszacharid szintézisére irányuló kísérletek	23
3.1.7.	SAC csoport bevezetése triszacharid szinten I	24
3.1.7.1.	Alaptriszacharidok szintézise I.....	24
3.1.7.2.	SAC csoport bevezetéséhez szükséges védőcsoportok kialakítása	25
3.1.7.3.	Guloszarmazék kialakítása, SAC bevitele	26
3.1.8.	<i>N</i> -ftaloil csoporttal védett monoszacharid acceptor szintézise.....	27
3.1.9.	SAC bevezetése triszacharid szinten II.....	28
3.1.9.1.	Alaptriszacharidok szintézise II	28
3.1.9.2.	Az SAC csoport kialakításához nélkülözhetetlen védőcsoportok bevitele.....	29
3.1.9.3.	Metil-glikozidok képzése, guloszarmazékok szintézise.....	30
3.1.9.4.	SAC csoport bevitele, a 'kritikus' lépés.....	31
3.1.10.	SAC csoport oxidációja és védőcsoporteltávolítás	34
3.1.11.	Szialis Le ^a pentaszacharid analóg szintézise	36
3.1.12.	Eredmények értékelése I.....	38
3.2.	Antracénilmetilén-acetál reakcióinak vizsgálata	39
3.2.1.	Antracénilmetilén-acetál gyűrű kialakítása, reakciói	39
3.2.2.	Eredmények értékelése II.....	42
4.	Kísérleti rész.....	43
4.1.	Általános módszerek.....	43
5.	Összefoglalás.....	91
6.	Summary.....	94
7.	Saját közlemények	98
8.	Irodalomjegyzék.....	99
9.	Függelék.....	107
9.1.	Rövidítések jegyzéke.....	107
9.2.	Konferencia előadások és poszterek az értekezés témájában.....	109

1. Bevezetés

A szénhidrátok nélkülözhetetlenek az emberi szervezet számára, hiszen elégetésükkel elsősorban energiát nyerünk, raktározott formájuk gyorsan mozgósítható tartalékká alakul, de emellett részt vesznek szervezetünk felépítésében is. A növényekben, fotoszintézisben is fontos szerepük van. Vázanyagként is hasznosulnak (cellulóz, kitin). Polinukleotidok (DNS és RNS) alkotóelemeiként a genetikai információ hordozói. Az utóbbi néhány évtizedben vált ismertté, hogy a szénhidrátok különböző konjugátumai az úgynevezett glikopeptidek, glikolipidek és glikoproteinek az élő sejtek felületén gondoskodnak a sejtadhézióról (tapadás), részt vesznek a sejtosztódás gátlásában, szerepük van a vírusok, baktériumok és hormonok valamint toxinok sejten való megkötődésében, és irányítják az immunválaszt.¹⁻³ Szerepük van az ivarsejtek egymásra találásában is. A poliszacharidokat már évtizedek óta használják különböző ipari alkalmazásokban, gyógyszerek előállításában (Fondaparinux, Idraparinux), új eljárások, fejlesztések teszik őket széles körű kutatás tárgyává. A szénhidrátok által közvetített, biomolekulák közötti kommunikáció, glikoprotein kutatás és fejlesztés, illetve oligo- és poliszacharidok immunitásbeli szerepének kutatása mind-mind igen gyorsan fejlődő ága a glikobiológiának.³

A glikokonjugátumok fontos szerepet töltenek be a daganatos betegségek kialakulásában is, hiszen rákos sejtek esetében a szénhidrát rész szerkezete különbözik a normális sejtek felszíni szénhidrát szerkezetétől. Ezeket összefoglalóan tumorhoz kötött antigéneknek nevezünk (tumor-associated antigens).⁴ Ezen komplexek izolálása természetes forrásokból igen nehéz a mikroheterogenitásnak köszönhetően, ezért nagy mennyiségben történő szintézisükre igen komoly erőfeszítések történtek és történnek.⁵

Az MTA-DE Szénhidrátkémiai kutatócsoportban régóta folyó kutatások zajlanak glikokonjugátumok szénhidrát részeinek szintézisére. Ezekbe a kutatásokba bekapcsolódva szulfonsav tartalmú szialil Le^a analóg vegyületek előállításába kezdtem, illetve mellette tanulmányoztam egy új acetál védőcsoport kémiai tulajdonságait is. Az értekezés témáját ezen két terület eredményei adják.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Szelektinek

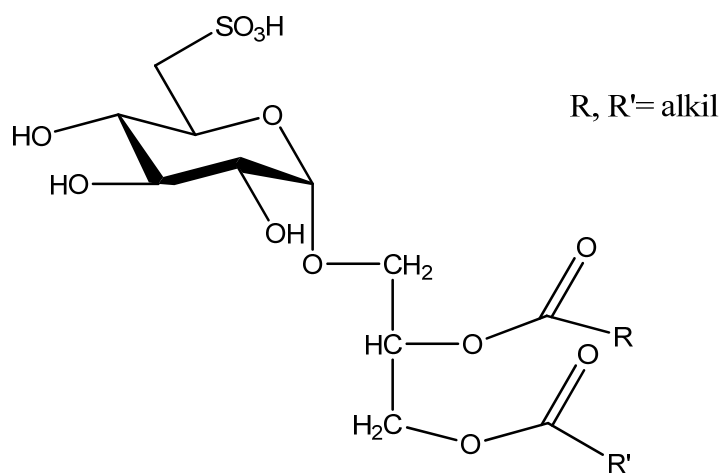
A szelektinek fehérjék, az adhéziós molekulák családjába tartoznak. Nevüket szelektív tulajdonságaikról és a közös lektin doménről kapták.⁶⁻⁸ Három különböző szelektint ismerünk. Az E-szelektin aktivált epithelialis sejteken, az L-szelektin aktivált leukocitákon, míg a P-szelektin trombocitákon és endotél sejtek felületén található.⁹⁻¹¹

Szöveti sérülések helyrehozatalánál illetve különböző mikrobiális fertőzéseknel játszanak kulcsfontosságú szerepet a leukociták, amelyek biológiai szignál hatására a véráramból bonyolult kaszkád folyamatok során jutnak el a megfelelő rendeltetési helyükre. Ez a szervezet természetes válaszreakciója. Sajnos ez a folyamat kóros elváltozásokat is okozhat. Az asztma, a pikkelysömör, rheumatoid arthritis, a stressz okozta tüdőelégtelenség (ARDS), a lupus vulgaris, a rák, a septicus sokk, ízületi gyulladás vagy a reperfüziós szindróma is mind limfocita-endotél kapcsolaton alapulnak.¹² Ezen betegségek gyógyítását lehetne elérni a kaszkád folyamat kezdeti lépéseinek a gátlásával, amely fehérje-szénhidrát kölcsönhatáson alapul. A szelektin inhibítorok kutatása a sejtadhézió által közvetített, az előbbieken felsorolt betegségek patomechanizmusában szereplő adhéziós molekuláknak a gátlásán alapszik.

A szelektinek természetes szénhidrát ligandumai a szialil Lewis^a (sLe^a) és regioizomer párja a szialil Lewis^x (sLe^x), amelyek közvetett módon szerepet játszanak a sejtek extravazációjában. Szialil Le^a a vércsoport antigénekből vezethető le, míg a szialil Le^x az X-hapténból ered, amelyet később neveztek át, mint a sLe^a regioizomerjét.^{14,15} A két tetraszacharid a legjobb ligandjai a P- illetve E-szelektineknek, de gyengébben az L-szelektinhez is kötődnek.¹⁶⁻¹⁸ Ezenkívül a sLe^a és sLe^x ún. 'tumor marker'-ek, amelyek a malignus sejtekhez kapcsolódó reakció során képződnek. A vérben, vagy más testnedvben lévő anyagok, amelyek azt jelzik, hogy az illető személy rákos. A sLe^x és sLe^a tehát megtalálható több rosszindulatú daganatos megbetegedésekben, mint például hasnyálmirigy- illetve gyomorrák. A CA19-9 antitest, amely megkötöti a sLe^a tetraszacharidot, az egyik legjobb ismert rák diagnosztizálási módszer alkotóeleme.¹³

2.2. Szulfonsav funkció kialakításának lehetőségei¹⁹

A természetben előforduló szulfonsav tartalmú szénhidrátok száma igen korlátozott. A szulfokvinovozil-diacilglicerolok az egyetlen eddig ismert képviselői, amelyet fotoszintetizáló organizmusokban, algákban, szivacsokban találhatunk meg.²⁰⁻²² Ezen vegyületek a szintetikus kémia érdeklődésének centrumában álltak a 90-es évek első felében, mert antikarcinogén, antivirális és anti-HIV hatást mutattak.²³ A szulfokvinovozil-mono- (SQMG) és diacilglicerolok (SQDG) erős inhibitorai az eukarióta DNS polimeráz a és b-nek (1. ábra).^{24,25} Rákellenes hatásúak, illetve P-szelektin receptort gátló²⁶ hatással is rendelkeznek. Számos származék szintézisét kutatók már megvalósították.^{27,28}

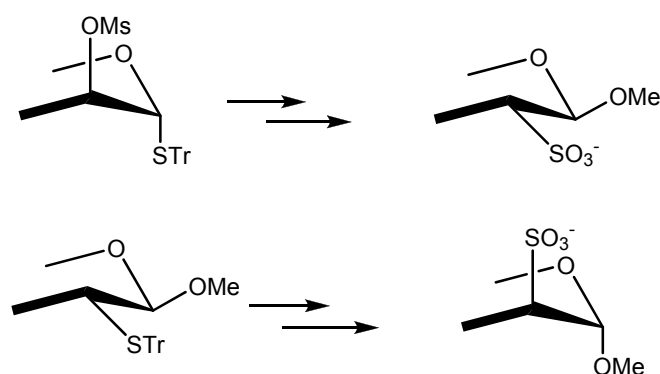


1. ábra

A szulfonsavat tartalmazó molekulák előállítására irányuló kutatásaink fő kérdése, hogy ezek a biológiailag aktív kénsavészter tartalmú szénhidrátok helyettesíthetők-e cukor-szulfonsavakkal, azaz cukor-O-SO₃Na helyettesíthető-e cukor-SO₃Na-al, illetve cukor-CH₂-SO₃Na-al. Ha szerkezetileg összehasonlítjuk őket kitűnik, hogy a szulfát-észterek és a cukor-metilén-szulfonsavak között bioizosztéria viszony áll fenn, ami a megfelelő biológiai hatás elérésének egyik fontos kritériuma a gyógyszerkutatásban. A cukor-szulfonsavakra és a cukor-metilén-szulfonsavak szintézisére alig találunk irodalmi példát. A Debreceni Egyetem Szénhidrátkémiai Kutatócsoportja törekszik általános módszerek kidolgozására ezen a kutatási területen.

2.2.1. 1,2-tiocsoport vándorlás

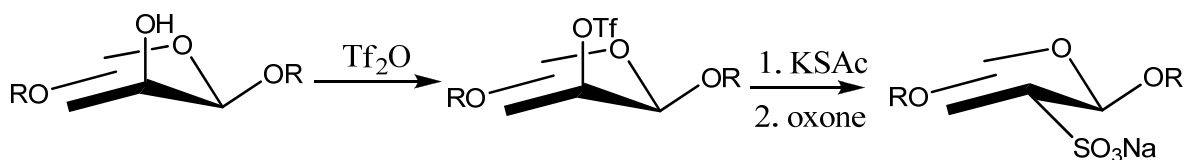
Savérzékeny tioglikozidok (*p*-metoxi-benzil-*S*-, naftil-2-metil-*S*-, tritil-*S*-) segítségével, főleg α -manno- és β -glüko-tiotritil származékok esetében végrehajtott intramolekuláris 1,2-tiocsoport vándorlással, majd az ezt követő Oxonnal (monoperszulfát reagens, $\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$) történő oxidációjukkal sikerült 2-szulfonsavakat előállítani (2. ábra).²⁹⁻³¹



2. ábra

2.2.2. S_N2 nukleofil szubsztitúció

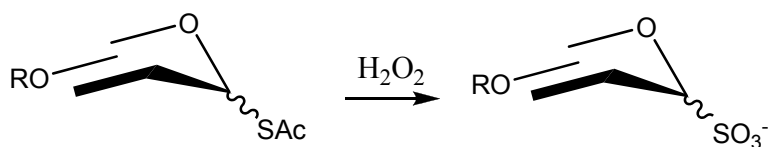
Robina és munkatársai³² által kidolgozott módszer alapján Lipták és munkatársai is parciálisan benzilezett, *metil- α -D-glüko-* és *metil- α -D-galaktopiranozidok* trifluormetán-szulfonil származékaiból S_N2 nukleofil szubsztitúciós reakcióval, KSAc-ot alkalmazva nukleofil ágensként, majd ezt követő Oxonos, vagy savas H₂O₂-os oxidációval sikerült 4-C- és 6-C szulfonsavakat³³ előállítani (3. ábra).



3. ábra

2.2.3. Anomer C-szulfonsavak szintézise

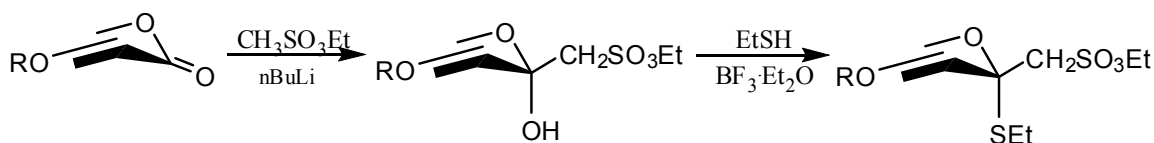
Anomer C-szulfonsavak is előállíthatók védett 1-tioacetátokból Oxonos vagy H_2O_2 -os oxidációval (4. ábra).³⁴



4. ábra R= benzil-, vagy acetyl-

2.2.4. Karbanion addíció

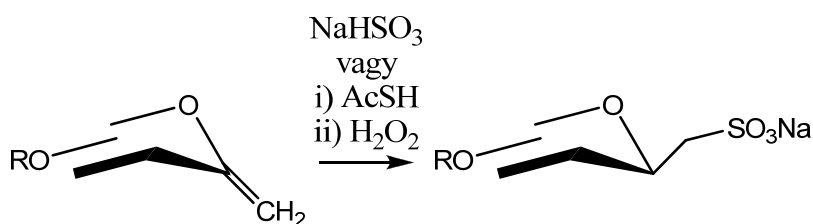
Szulfonsavak keletkeznek, ha perbenzilezett aldonsav-laktonokra etilmetánszulfonsav karbaniont addícionálunk. *1-Etilszulfonil- α -D-hept-2-ulózok* keletkeznek, amelyeket tioalkoholokkal kezelve tioglikozil donorokká alakíthatóak,³⁵ amelyek különböző tiofil promóterek jelenlétében kiváló glikozilező ágensek (5. ábra).³⁶



5. ábra R= benzil

2.2.5. Gyökös addíció

Cukor exometilén származékok gyökkatalizált, anti-Markovnyikov típusú reakcióiban tioecetsavval vagy NaHSO_3 -tal megfelelő konfigurációjú metilénszulfonsav tartalmú cukrokat nyerhetünk (6. ábra).^{37,38}



6. ábra R= benzil

2.3. Oligoszacharid szintézis

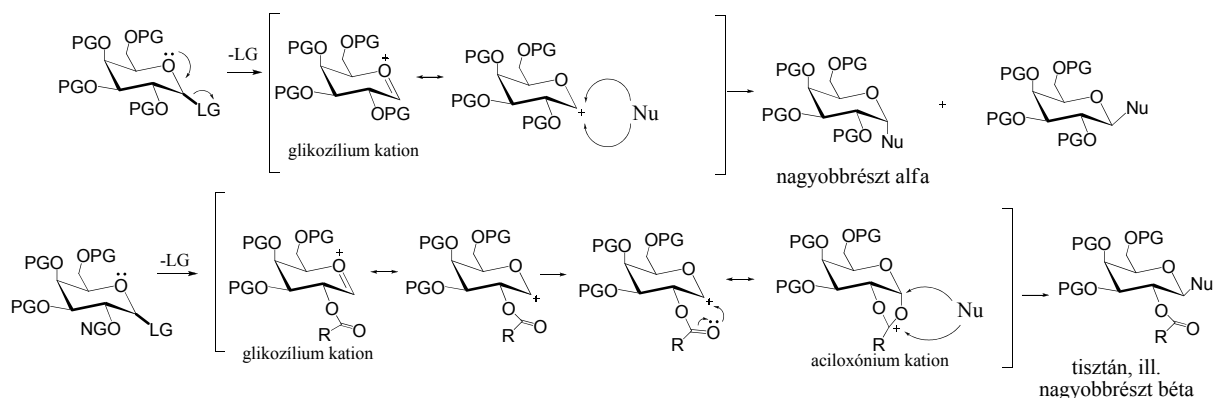
2.3.1. A glikozidos kötés kialakítása

Az oligoszacharid szintézis alapja a glikozidos kötés kialakítása, amely igen összetett kémiai feladat. Két polifunkciós molekulát kell glikozidos kötéssel nukleofil szubsztitúciós reakcióban a kívánt módon összekapcsolni, ennek érdekében megfelelően védett akceptor és donor szükséges. Egyrészt hatékonyan aktiválható donort kell kifejleszteni, amellyel a glikozidos kötés kívánt sztereokémiája elérhető, másrészt a regioszelektivitás biztosítása az akceptor alkalmas védésével történhet. Az alkalmazni kívánt védőcsoportok kiválasztásakor fontos szempont, hogy könnyen eltávolíthatóak legyenek a glikozidos kötés hasadása nélkül.

A glikozil donor anomer hidroxiljának aktiválása megfelelő távozó csoport és reakciókörülmény alkalmazásával érhető el. A sztereoszelektivitás biztosítása nem egyszerű feladat, amit több tényező is befolyásolhat (távozó csoport jellege, C-2 szubsztituens, a promóter, reakciókörülmények). A regioszelektivitás könnyen biztosítható ha a glikozil akceptor hidroxil csoportjait megfelelő védőcsoporttal látjuk el a glikozilezni kívánt OH csoport kivételével. A donor molekula hidroxil csoportjait alkalmas módon szintén védeni kell.

Az anomer centrum és a szomszédos szénatomon lévő szubsztituens kapcsolatát tekintve a glikozidos kötés két nagy csoportra bontható. Az egyik az *1,2-transz* glikozidok, a másik az *1,2-cisz* glikozidok csoportja. Az előbbihez tartoznak például a β -D-glüko-, β -D-galakto-, α -L-fuko- és β -D-arabinopiranozidok, amelyekre a munkám során találunk példákat. Az utóbbihoz tartoznak például az α -D-glüko- vagy β -D-mannopiranozidok.

1,2-transz glikozidok kialakításában különösen nagy szerepe van a C-2-es helyzetű szubsztituensnek. Attól függően, hogy a távozó csoport helyén a donor molekulában kialakult karbokationt mennyire stabilizálja, illetve fedi le sztérikusan, így a vele ellentétes oldalról tud csak az akceptor támadni az anomer C atomon (7. ábra).



7. ábra PG = protecting group (védőcsoport), LG = leaving group (távozó csoport),
NG = neighbouring group (szomszéd csoport, pl. acil csoport)

1,2-cisz glikozidok kialakításában már olyan C-2 helyzetű csoportokat használnak, amelyek nem résztvevő csoportok, és ebben az esetben az α -glikozidos kötés kialakulása kedvezményezett az anomer effektus miatt (7. ábra).

A dolgozat következő fejezete különböző glikozilezési módszerekről számol be, amelynek irodalma igen széles, nagy hangsúlyt fektetve a kísérleti munkában is felhasználtakra, a teljesség igénye nélkül.

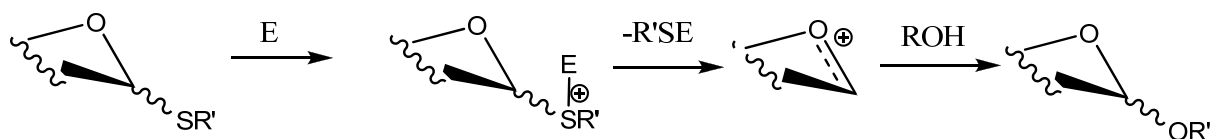
2.3.2. Glikozidok szintézise glikozil-bromidok felhasználásával

A glikozil-bromidok kémiai sajátosságai a kezdetektől napjainkig is meghatározóvá teszik ezeket a glikozil-donorokat az oligoszacharidok szintézisében.

Szomszédcsoporthoz való részvétellel *1,2-transz* glikozidokat lehet felépíteni az úgynevezett Koenigs-Knorr³⁹ féle glikozilezési módszerrel, amelyek során különböző nehézfém-sókat alkalmaznak promóterként, ezek főleg ezüst- és higany-sók.⁴⁰ Manapság leggyakrabban használt promóterek az AgClO_4 ,⁴¹ illetve az AgOTf .⁴² Elterjedten alkalmazzák a $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -ot is, Helferich körülmények⁴³ között. Az *1,2-cisz* glikozidok előállítása során heterogén katalizátort alkalmaznak, amely lefedi az α oldalt, és így β glikozidok nyerhetők, mint például a β -D-mannopiranozidok előállításakor. Erre alkalmas promóterek az ezüst-szilikátok,⁴⁴ ezüst-zeolitok.^{45,46} Az *in-situ* anomerizációs módszer^{47,48} lényege, hogy az α -glikozil-bromidokból a reaktívabb β -glikozil-bromid állítható elő, amely $\text{S}_{\text{N}}2$ típusú reakcióban szolgáltatja kiváló sztereoszelektivitással a megfelelő glikozidokat.

2.3.3. Tioglikozidok

A tioglikozid donorokat igen elterjedten használják oligoszacharidok szintézisében, köszönhetően igen jó stabilitásának, és szelektív aktiválásának. Nagyon sok kémiai manipuláció után intakt marad, utalva akceptor sajátosságaira is. A tioglikozidokat általában 1,2-transz acetátból különböző tiolokkal Lewis-sav ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, TMSOTf, stb.) jelenlétében nyerhetjük, sőt szintézisüket glikozil-halogenidekből és glikozil-triklóracetimidátokból is megvalósíthatjuk. Aktiválása szoft elektrofil reagensekkel (kiemelve NIS-TMSOTf⁴⁹), enyhe körülmények között kivitelezhető, szulfónium ion intermediéren keresztül, amely jó távozó csoport, és így megadja a lehetőséget a különféle *O*-glikozidok szintézisére (8. ábra).^{50,51}



8. ábra E= elektrofil reagens

2.3.4. Mikrohullámú aktiválás oligoszacharidszintézisben

A mikrohullámú aktiválást 1986 után kezdték el szélesebb körben alkalmazni a preparatív kémiában,⁵² amelyet eleinte reakciók melegítésére használtak.⁵³ Az elmúlt pár évben bontakozott ki igazán ez a technika ezen a területen. Tanulmányozták különféle glikozilezési reakciókban, a Fischer-féle glikozilezéstől kezdve,⁵⁴ oxazolin donorral való glikozilezésen keresztül,⁵⁵ aminosavak glikozilezéséig,⁵⁶ és ezen kívül számos egyéb példát is olvashatunk az irodalomban.⁵⁷⁻⁶⁰ Alacsony hőmérsékleten kivitelezett glikozilezésről már beszámoltak,⁶¹ és a technika is adott már hozzá,⁶² amely igen biztató jövő elé néz.

2.3.5. Oligoszacharid szintézisstratégiák

Az oligoszacharidok szintézisében a felépítő monoszacharid egységek polifunkciós voltából adódóan, a monoszacharidok összekapcsolása gondos előtervezést igényel. Tudnunk kell a monoszacharidok sorrendjét, a gyűrűméretét, a kapcsolódás helyét és az anomer centrum sztereokémiáját ahhoz, hogy a megfelelő oligoszacharidot állítsuk elő. Az oligoszacharidokat felépítő egységek összekapcsolása főleg lépésenként és blokk szintézissel,

de kétszintű glikozilezéssel, kemoselektív glikozilezéssel és ortogonális módszerrel is történhet.

2.3.5.1. Lépésenkénti glikozilezés

Ennél a módszernél először a redukáló végi monoszacharid akceptort kapcsoljuk a monoszacharid donorral, és kapjuk a megfelelő diszacharidot. Ezután a megfelelő pozícióban, az ideiglenes védőcsoport eltávolítása után, a szabad hidroxil csoportot tartalmazó diszacharid akceptort kapcsoljuk a következő monoszacharid donorral, és így tovább, míg a megfelelő hosszúságú oligoszacharidot kapjuk. Végül a permanens védőcsoportok eltávolítása eredményezi a célvegyületet.

2.3.5.2. Blokkszintézis

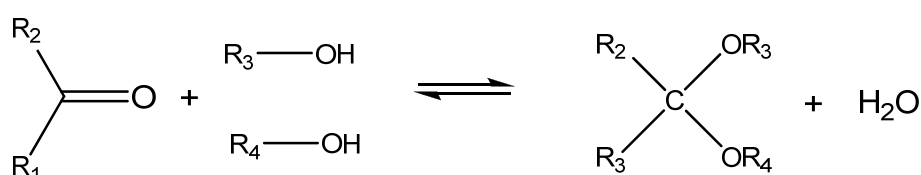
A blokkszintézis lényege, hogy a kívánt oligoszacharidot kisebb oligoszacharid egységekből állítjuk elő olyan módon, hogy a lépésenkénti módszerben leírt stratégiát követjük, majd az egyik egységet donorként a másikat akceptorként alkalmazzuk.

2.4. Acetál védőcsoport alkalmazása a szénhidrátkémiában

Az 1,2- és 1,3-diolok hidroxil-csoportjának egyidejű, regioszelektív védelmére elég gyakran acetál védőcsoportot alkalmaznak egyszerűsége, olcsósága, könnyű hozzáférhetősége, és nem toxikus reagensekkel történő előállítása miatt.⁶³ Leggyakrabban az izopropilidén-acetál és a benzilidén-acetál csoportokat használják, de elterjedt még a metoxibenzilidén-acetál is.⁶⁴ Kevésbé használt védőcsoportok a difenilmetilén- és ciklohexilidén-acetálok.⁶⁵ A szililén-acetálok közül a di-*terc*-butil-szililén⁶⁶ és a TIPDS⁶⁷ (1,3-(1,1,3,3-tetra-izopropil-disziloxanilidén))-acetálokat lehetne említeni. Újabb lehetőségeket is közöltek már, a 2-naftil-⁶⁸ illetve a 9-antracénilmetilén-acetálokat.⁶⁹ A di-spiroketál (dispoke), ciklohexán-1,2-diacetál (CDA) és bután-1,2-diacetál (BDA) szintén alkalmazható diol védőcsoport.⁷⁰ A monohidroxilok védelmére alkalmazott ún. vegyes metilén acetálok, metoximetil (MOM), benziloximetil (BOM) acetálok és további változataik, a szénhidrátkémiában egyre kevésbé használatosak, köszönhetően az előállításuk során használt toxikus reagenseknek.

2.4.1. Acetálok előállítása, eltávolítása

Az acetálok előállítása általánosan az oxo-vegyület és az alkohol savkatalizált kondenzációs reakciójával érhető el (9. ábra), és így 1,3-dioxolán (öttagú) illetve 1,3-dioxán (hattagú) származékokhoz juthatunk.⁷¹ Az oxo-vegyületek diaril-, dialkil-acetáljainak savkatalizált átacetálozási reakciója is elterjedten alkalmazott módszer. Bázikus körülmények között geminális dihalogén származékok és alkoholok reakciójával is nyerhetünk acetálokat.⁷² A savkatalizált acetálképzési reakciók egyensúlyi folyamatok, amelyek termodinamikus kontroll alatt állnak.



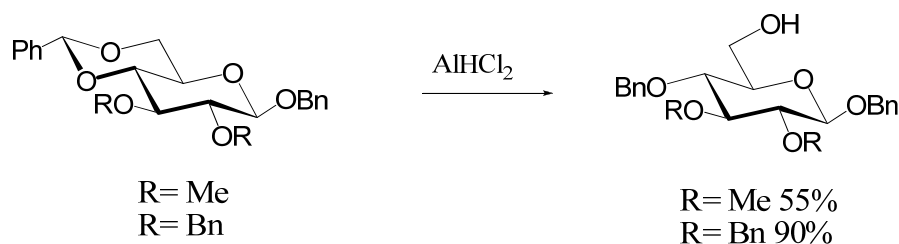
9. ábra

Az acetál védőcsoport eltávolítható savas hidrolízissel, katalitikus hidrogénezéssel, illetve oxidatív körülmények között.⁷³

2.4.2. Acetálok redukzív gyűrűnyitása

A redukzív gyűrűnyitáshoz szükséges egy hidrid reagens és egy Lewis-sav (vagy Brønsted-sav), amelynek eredménye egy alkil/aril éter csoport és egy szabad hidroxil.^{74,75} Elsőként a LiAlH₄-AlCl₃ reagenset alkalmazták, amelyek különböző molarányú kombinációja alán (3/1 arányban), klór-alán (1/1 arányban), diklór-alán (1/3 arányban) reagenset eredményez. A Lewis-sav erősség ugyanebben a sorrendben nő, de a hidrid anion donálás ezzel ellentétesen változik. Gorin és munkatársai^{76,77} használták először ezeket a reagenset cukoracetálok gyűrűnyitására.

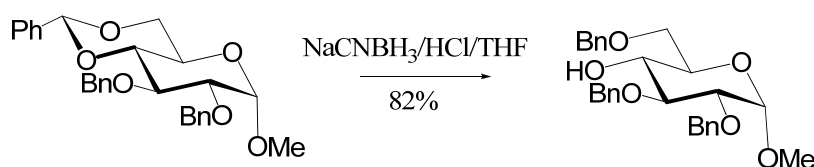
Az 1,3-dioxán gyűrű esetében a 4-O-éter volt a főtermék, és a szelektivitás annál jobb volt, minél nagyobb térkitöltésű csoport volt a 3-as pozícióban. Ezt a regioszelektivitást Lipták és csoportja ismerte fel,⁷⁸ és tanulmányozta (10. ábra).



10. ábra

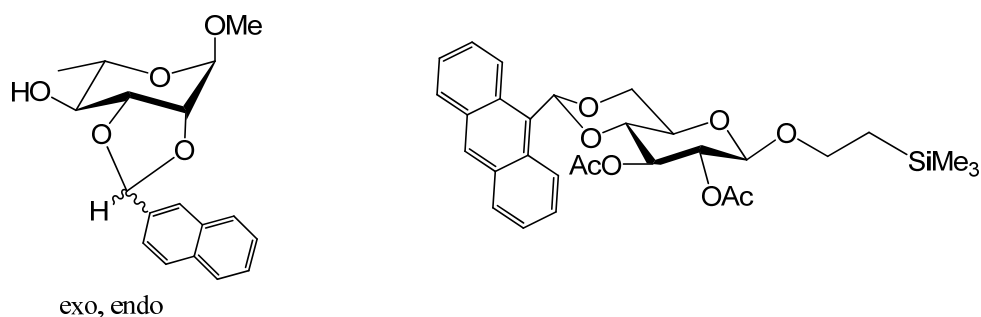
Az 1,3-dioxolán gyűrű esetében, amely diasztereomer forma,⁷⁹ a szelektivitás az acetálos C konfigurációjától függ. Exo-aril ekvatoriális étert, és axiális hidroxilt (3 X szabály), míg az endo-aril axiális étert, és ekvatoriális hidroxilt eredményezett. Hátránya, hogy acil védőcsoport mellett nem alkalmazható.

Később bevezették a $\text{NaCNBH}_3\text{-HCl}$ reagens kombinációt (11. ábra),⁸⁰ amelyet továbbfejlesztettek, és felhasználtak^{81,82} oligoszacharid szintézisekben. Ellentétes regioszelektivitást eredményezett (6-*O*-éter), és alkalmazható acil csoportok mellett is.



11. ábra

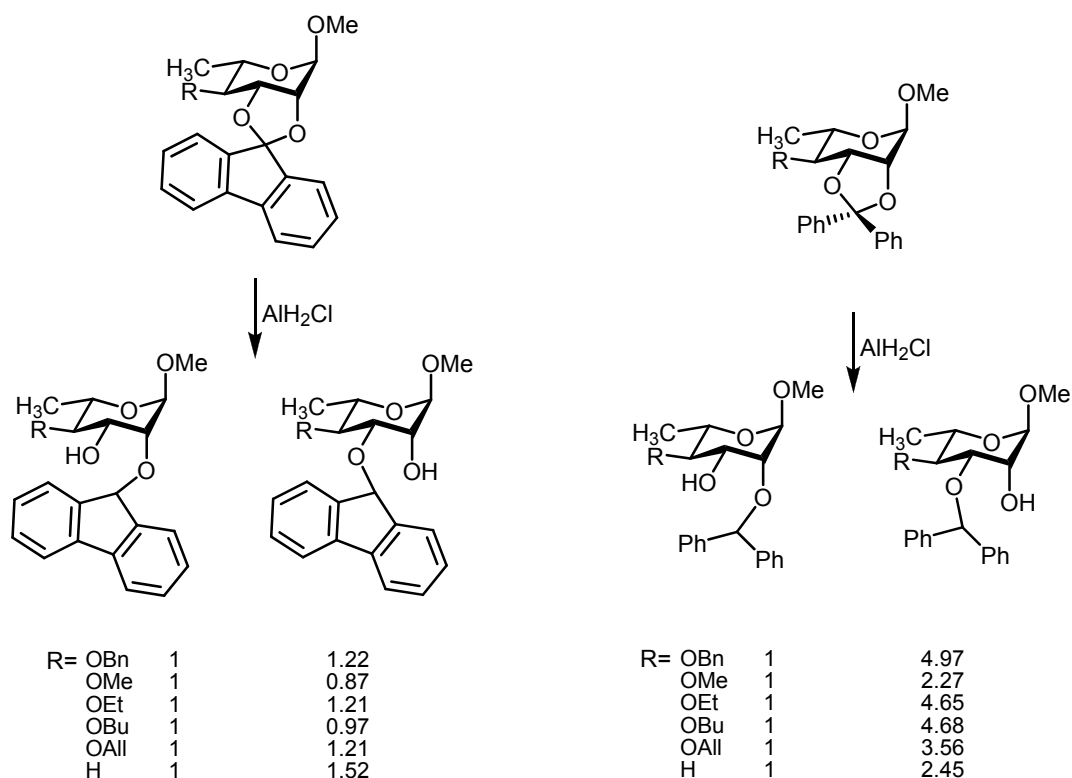
Nemcsak új reagens kombinációkat⁸³⁻⁸⁸ vezettek be, hanem új acetál védőcsoportokat is előállítottak. Ilyenek a 2-naftilmetilén-acetálok,⁸⁹⁻⁹¹ illetve a 9-antracénilmetilén-acetálok (12. ábra).⁶⁹



12. ábra

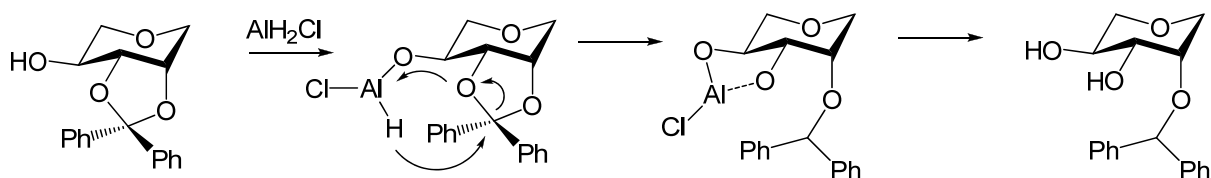
Ezen acetálokra jellemző az erős UV elnyelés, főleg kristályosak, és ugyanúgy bonthatóak különböző hidridekkel enyhébb körülmények között a 3X szabálynak megfelelően.

A szimmetrikus ketálok gyűrűnyitása azonban mutat némi anomáliát. Teljesen védett difenilmetilén illetve főleg 9-fluorenilidén-acetálok gyűrűnyitása során elvész a sztereoselektivitás, mindkét regioizomer képződik (13. ábra).⁹²



13. ábra

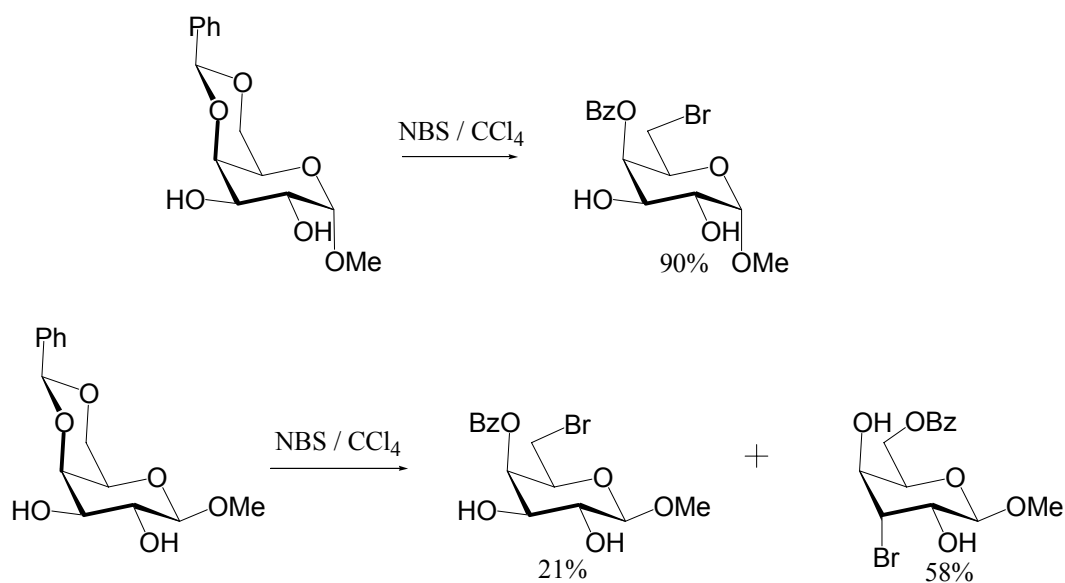
Abban az esetben, amikor szabad hidroxil is van a molekulában az acetál csoporthoz szomszédos helyzetben, akkor a klór-alán támadása itt történik és nemcsak az acetálos oxigénatomok valamelyikén, és egy dioxi-aluminát komplex alakul ki.⁹³ Ezt a mechanizmust molekuladinamikai számítás is alátámasztja (14. ábra).⁹⁴



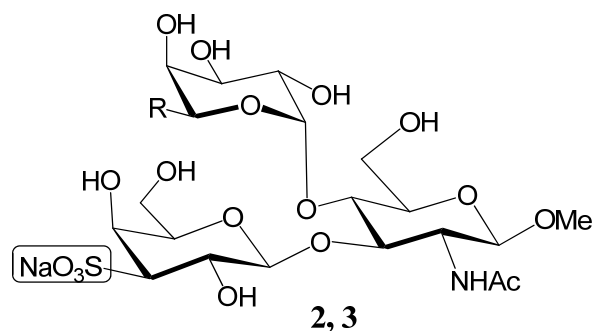
14. ábra

2.4.3. Acetálok oxidatív gyűrűnyitása

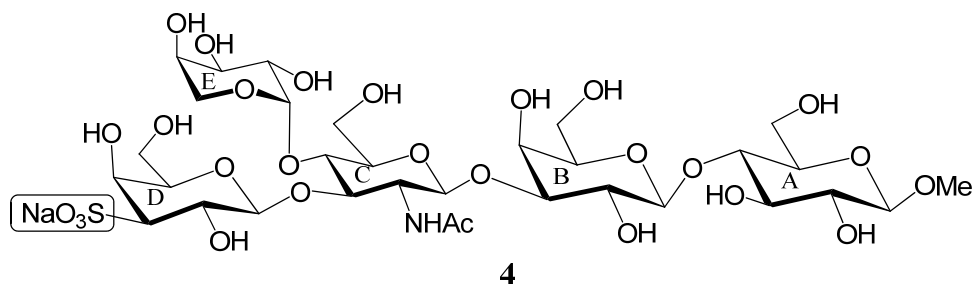
Az oxidatív gyűrűnyitás kevésbé használt gyűrűnyitási módszer a redukatív gyűrűnyitáshoz képest, főleg benzilidén-acetálok esetében, NBS és száraz CCl_4 elegye, amely 6-dezoxi-6-bromo származékot eredményez⁹⁵ glükóz- és mannózszármazékoknál. Megfigyeltek azonban egy anomáliát galaktóz származék esetében, amelyet a 15. ábra mutat be.⁹⁶



15. ábra



17. ábra 2 R= H, 3 R= CH₃



18. ábra

3.1.1. Retroszintetikus analízis

A cukor szulfonsav funkció kialakításához a tioacetyl funkciós csoport alkalmazása a legjobb megoldás, mivel viszonylag könnyen szulfonsavvá lehet oxidálni.¹⁰⁰⁻¹⁰³

A tioacetyl csoport bevitelét monoszacharidon is el lehet végezni, donorrá alakítani és kapcsolni. Az így keletkezett diszacharidot fukozilezni és arabinozilezni lehet a megfelelő pozícióban, majd a védőcsoportok eltávolítása után kapnánk a kívánt célvegyületeket.

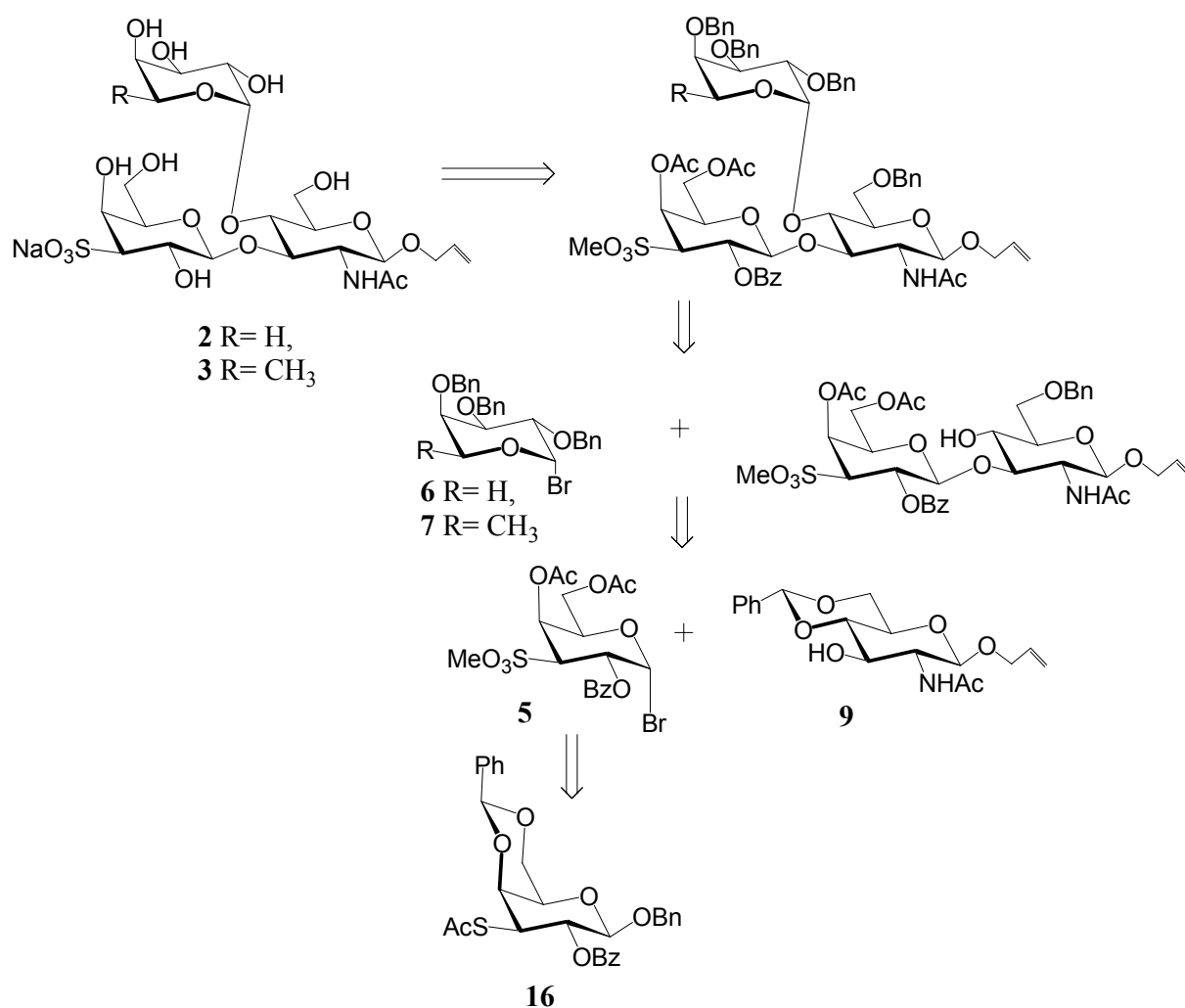
A másik lehetőség az, amikor a szintézisút utolsó lépéseiben alakítjuk ki a tioacetyl funkciót. Mindkét utat bejártam és elmondhatom, hogy a triszacharidon végzett védőcsoport manipuláció vezetett végül eredményre.

3.1.1.1. SAc bevezetése monoszacharid szinten

A 20. ábrán látható retroszintetikus analízisben, a megfelelően védett származékokból kiindulva diszkonnekciót hajtunk végre a C-1''–O atomok között és kapjuk az alfa bróm arabinóz illetve fukóz donorokat és a szulfonsav illetve *N*-acetyl tartalmú diszacharid szintont. A diszacharid szintont tovább bontva a C-1'–O kötés között kapunk újabb két monoszacharid szintont: megfelelően védett 3-as helyzetben szabad hidroxilt tartalmazó glükózamin akceptort, illetve a szulfonsavat tartalmazó galaktopiranozil donort kapunk. A donort

átalakítjuk funkciós csoport interkonverzióval (FGI), és így kapjuk a megfelelően védett, tioacetil csoportot tartalmazó szintont, amely a szintézis alapja lesz.

Szintetikus megközelítés felől nézve 3-dezoxi-3-tioacetil galaktózból indulunk ki, amelyet több lépésen keresztül donorrá alakítunk, majd a szulfonsav-metilészter donort kapcsoljuk a megfelelően védett glükózamin akceptorral. A kapott diszacharidot akceptorra alakítjuk regioszelektív gyűrűnyitással, majd arabinozilezzük illetve fukozilezzük, követve a lépésenkénti glikozilezési stratégiát. Az így nyert két triszacharidról eltávolítjuk a benzil és acil csoportokat, figyelembe véve az allil-csoport jelenlétét (19. ábra).

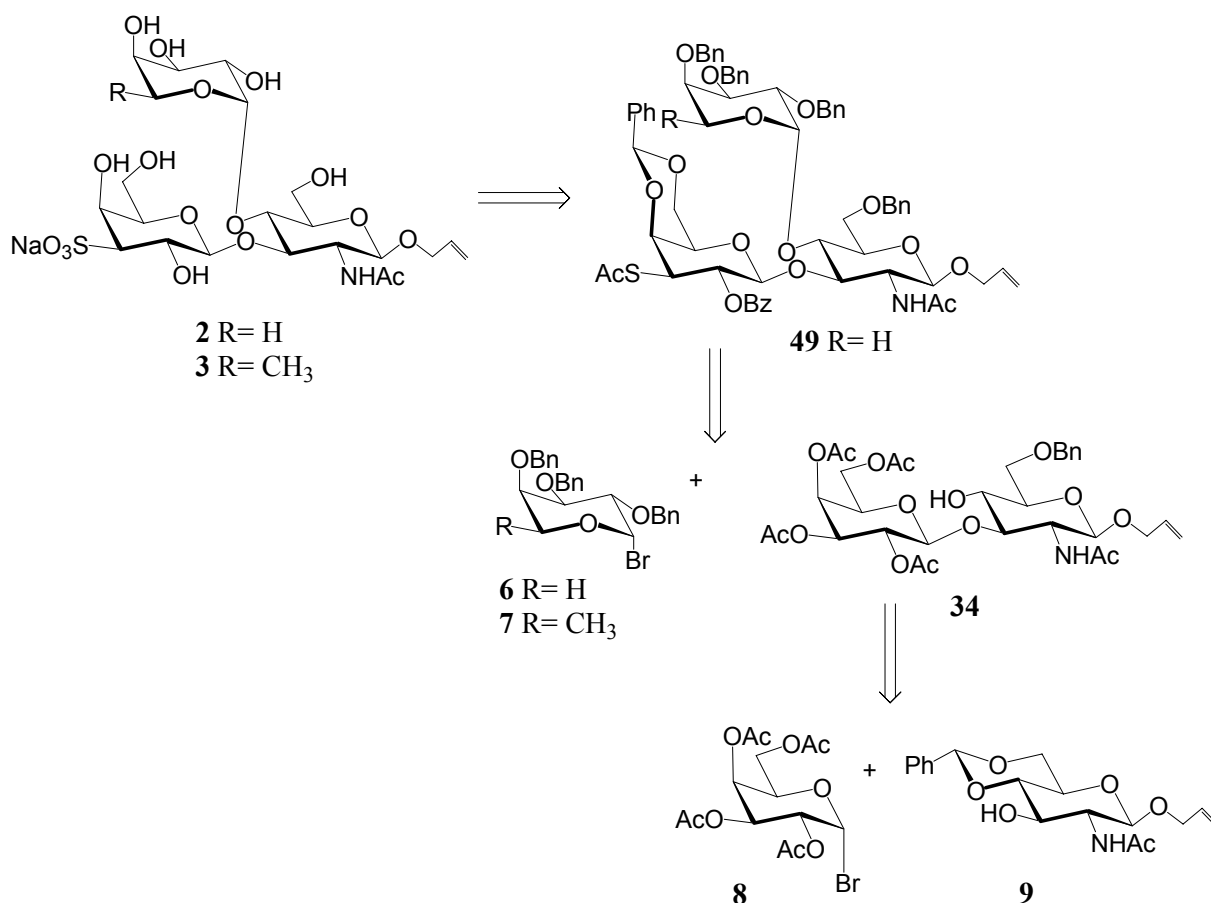


19. ábra

3.1.1.2. SAc bevezetése triszacharid szinten

Ebben az esetben a védett származékból FGI-vel, redukcióval alakítjuk ki a tioacetil funkciót a triszacharidokon. A tioacetil csoport eltávolítása után a triszacharidot diszkonnectáljuk a fukozidos illetve arabinozidos kötéseknel, amely eredményezi a már korábban említett két fukozil és arabinozil donort, illetve az *N*-acetil csoportot tartalmazó szintont. A diszacharid szintont szétválasztjuk, és eljutunk a megfelelően védett monoszacharid szintenokig.

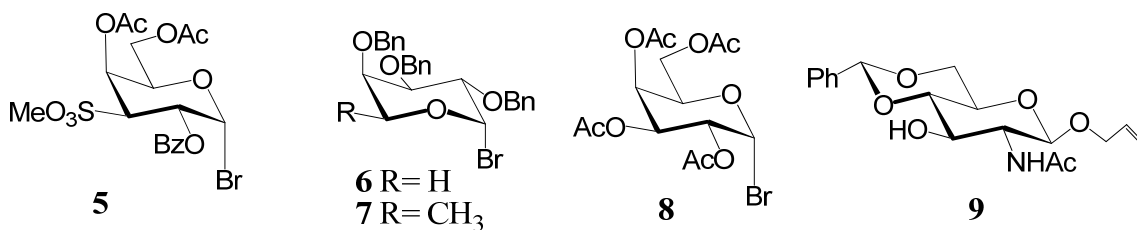
Szintézis oldaláról nézve először az alaptriszacharidokat szintetizáljuk meg a megfelelő donorok és akceptorok alkalmazásával, 2+1-es blokk szintézissel. Kialakítjuk a tioacetil funkciót, oxidáljuk, majd a védőcsoportokat eltávolítjuk (20. ábra).



20. ábra

3.1.2. Prekurzorok szintézise

A szintézis kezdete során a következő donorokat és akceptort használtam fel. Az irodalomban három donor (**6**,¹⁰⁴ **7**,^{105a} és **8**^{105b}) és akceptor (**9**¹⁰⁶⁻¹⁰⁹) már ismert (21. ábra), a szintézisük azonban nem volt olyan egyszerű, ezért írtam le a saját tapasztalatomat.

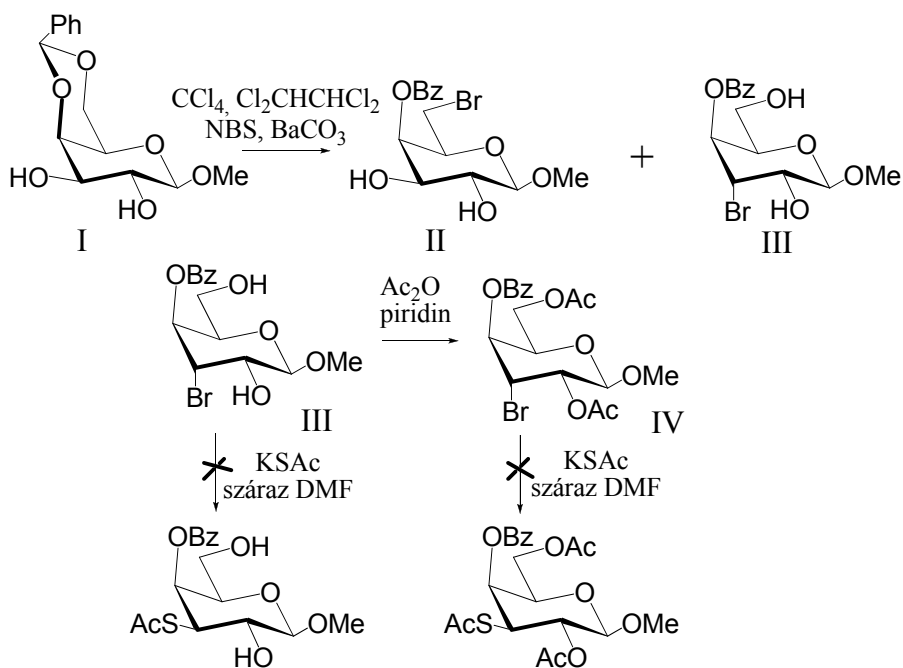


21. ábra

3.1.3. Szulfonsav-metilésztert tartalmazó donor szintézise

3.1.3.1. Oxidatív gyűrűnyitás

Az első próbálkozásaim közé tartozott az irodalomból ismert metil-4,6-*O*-benzilidén-β-D-galaktopiranozid¹¹⁰ (**I**) származék reakciója NBS-CCl₄ reagensekkel az irodalmi recept alapján. Kétféle terméket (**II** és **III**) kaptam a vártak megfelelően (23. ábra),⁹⁶ az oxidatív körülmények között. A 3-dezoxi-3-bróm guloszarmazékot (**III**) és annak acetilezett származékát (**IV**) is reagáltattam KSac-al száraz DMF-ben,¹¹¹ illetve 2-butanonban is, 70 °C-on kevertetve, de nem tapasztaltam átalakulást (22. ábra).



22. ábra

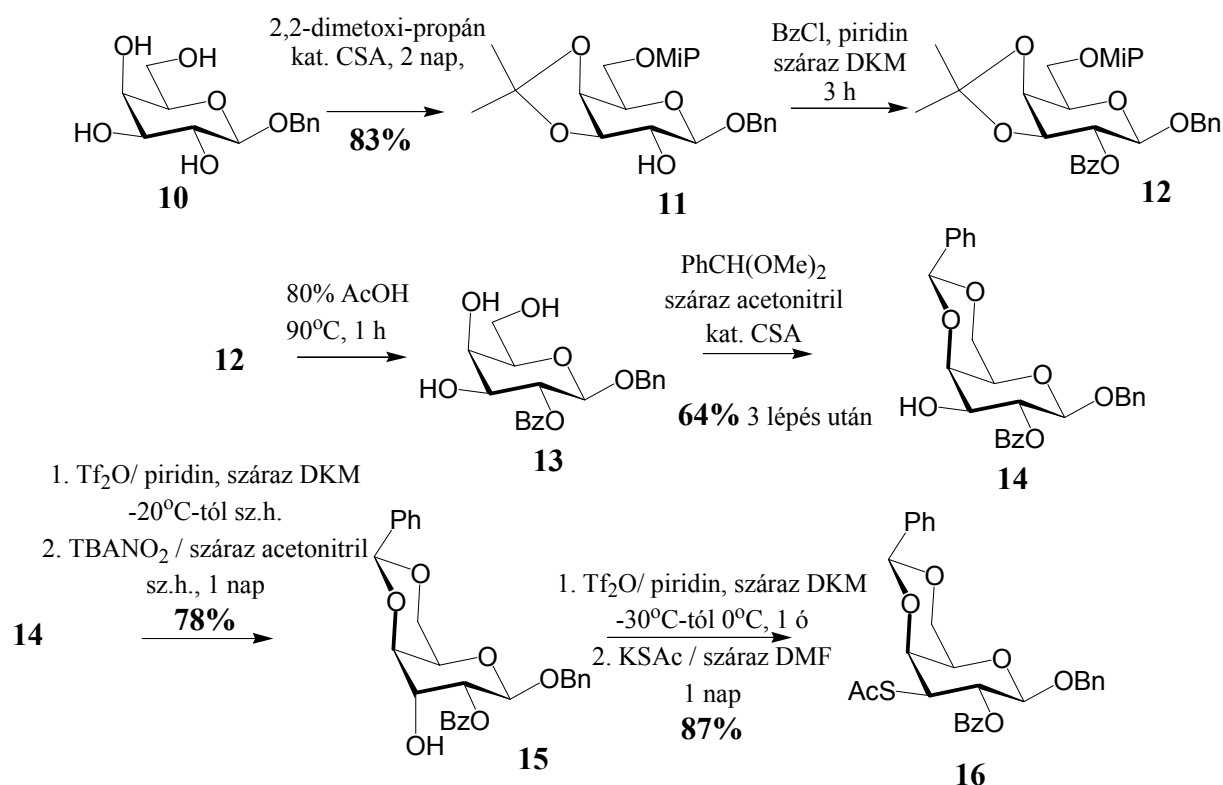
3.1.3.2. Nukleofil szubsztitúció kétszeres inverzióval

Az irodalomból már ismert a tioacetyl funkció nukleofil szubsztitúciós reakcióval történő előállítása.^{32,33,101,112-114} A kétszeres nukleofil szubsztitúciós reakciók sikerességéhez elengedhetetlen a 4,6-*O*-benzilidén-acetál jelenléte,¹¹⁵ amely rögzíti a ⁴C₁ konformációs szerkezetet, valamint fontos az észter védőcsoport a C-2 helyzetben.¹¹⁶ Próbálkoztak észter védőcsoport (acetyl) alkalmazásával a C-4 és C-6 helyzetben, de ez nem vezetett a kívánt termékhez. Benzil csoport jelenléte a C-2 helyzetben a hozam nagymértékű csökkenéséhez vezetett.

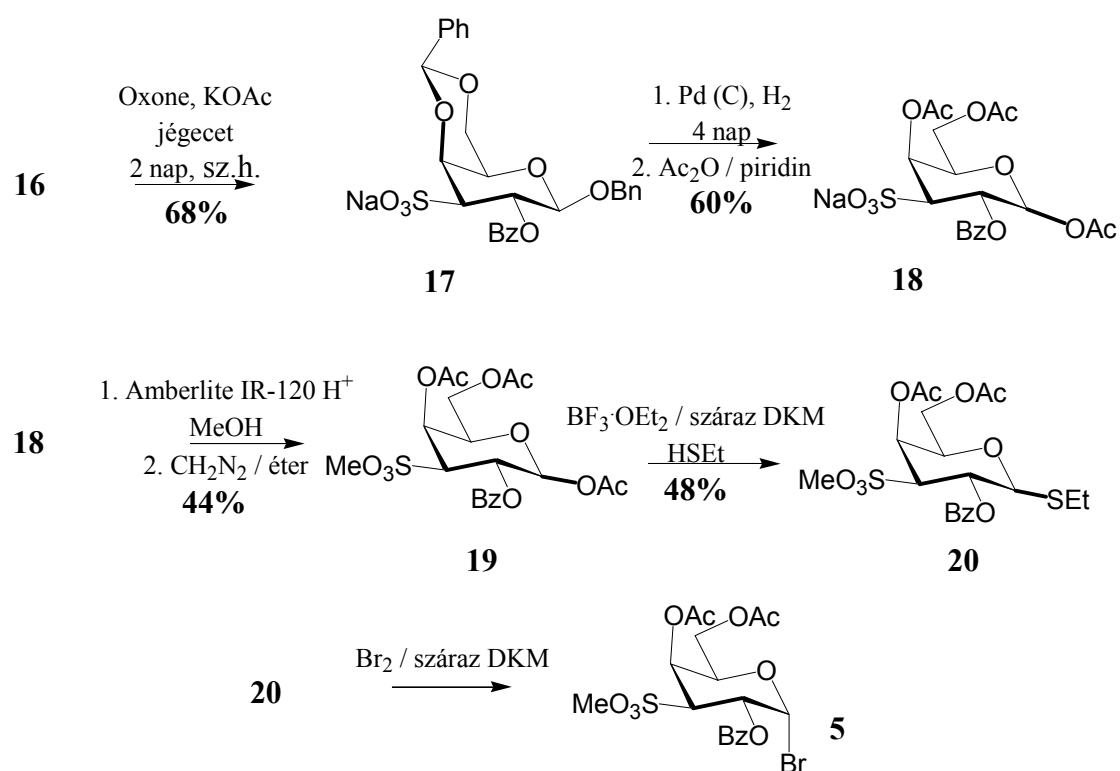
Az anomer pozíció esetében olyan védőcsoportra volt szükség, amely kibírja a soron következő átalakításokat, és így a választás a benzil csoportra esett.

Ezeknek a szempontoknak megfelelően benzil-β-D-galaktopiranozidból¹¹⁷ (**10**) indultam ki, amit a jól ismert módszerrel 2,2-dimetoxi-propánnal¹¹⁸ a **11**-es vegyületté alakítottam 83%-os hozammal, majd a C-2 pozíciót benzoileztem. Ezután savas hidrolízist követően kialakítottam a 4,6-*O*-benzilidén-acetált,¹¹⁹ és így a 3 lépésre számolt 64%-os hozammal izoláltam **14**-et. A **15**-ös guloszarmazék kialakítását triflát szarmazékon keresztül valósítottam meg nitrit csoport bevitelével, és az azt követő hidrolízisével.

A guloszarmazékból szintén trifláton keresztül inverzióval jutottam a tioacetyl szarmazékig. KSAC reagenst használtam, és 87%-os kitermeléssel izoláltam **16**-ot (23a. ábra). Az SAC oxidációjával¹²⁰ nyertem a **17**-es szulfonsav Na-sót Oxone reagenssel 68%-os hozammal. Következő lépésekben a **17**-es vegyületet donorrá alakítottam. Katalitikus hidrogénezéssel, és az azt követő acetilezéssel előállítottam a **18**-as tri-*O*-acetyl szarmazékot, amely anomerkeveréknek bizonyult. Továbbiakban a szulfonsav csoportot metilészter szarmazékká alakítottam úgy, hogy először Amberlite IR-120 H⁺ gyantával felszabadítottam a savat a Na-sóból, majd frissen előállított diazo-metán segítségével metileztem, és **19**-es vegyületet izoláltam közepes hozammal. A **19**-ből SEt szarmazékot állítottam elő Lewis-sav katalizátorral és tioetanollal, és anomerkeveréket kaptam, amelyben az α anomer volt túlsúlyban (α:β = 5:1). A **20**-as tioglikozidból elemi bróm segítségével előállított **5**-ös brómcukrot izolálás nélkül használtam fel kapcsolási reakciókban (23b. ábra).



23a.  bra

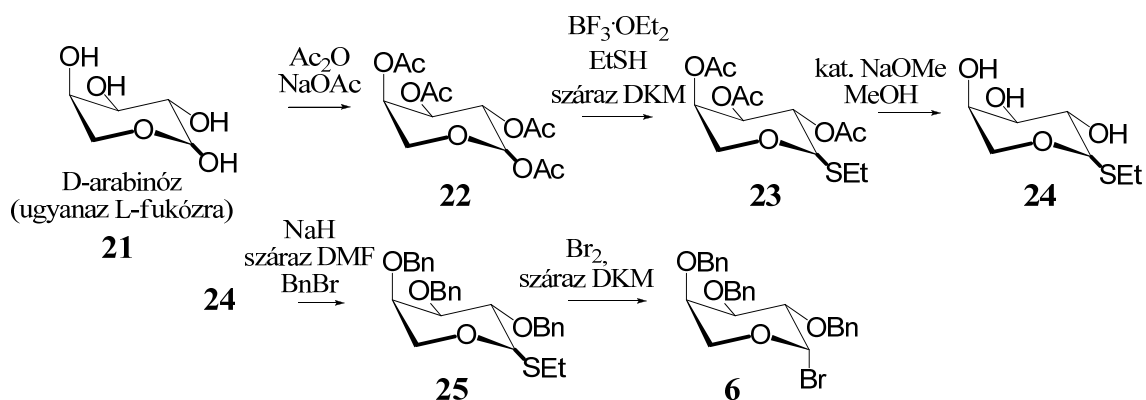


23b.  bra

3.1.4. Fukóz és arabinóz donor szintézise

Etil-2,3,4-tri-*O*-benzil-1-tio-L-fukopiranozid¹⁰⁵ a rendelkezésemre állt, így csak a **25**-ös arabinóz donort szintetizáltam meg, amelyet csak a szintézis kivitelezése miatt írok le, mert már ismert az irodalomban.¹⁰⁴

D-Arabinózból (**21**) indultam ki, amelyet acetileztem Ac₂O-del NaOAc jelenlétében.^{121a,b} A szintézisút következő lépése a tioglikozid képzés volt **22**-ből, amelynél ügyelni kellett a molaritásra, a hőmérsékletre, és az időre. Sajnos a D-arabinóz nemcsak alfa/béta anomerkeverék, hanem piranoz mellett furanoz formában is jelen van a rendszerben, sőt ha hosszú a reakcióidő akkor ditioetil származékok is megjelennek, ha több a tioetanol anyagmennyisége. A reakcióban tehát számított mennyiségű tioetanol (1.2 ekv.), Lewis-sav (2 ekv, BF₃·OEt₂, az SnCl₄ túl reaktív¹²²) és alacsony hőmérséklet szükséges. Ezeket betartva 72%-os hozammal képződött **23**, az el nem reagált kiindulási anyagot visszanyertem. Zemplén-féle dezacetilezés kvantitatív volt. A **24**-es vegyület benzilezése NaH-el DMF-ben két terméket adott, a főtermék a piranoz volt, a melléktermék a furanoz 3:1 arányban. A megfelelő **6**-os és **7**-es bróm cukrok szintézise mindig a kapcsolás előtt frissen történt (24. ábra).

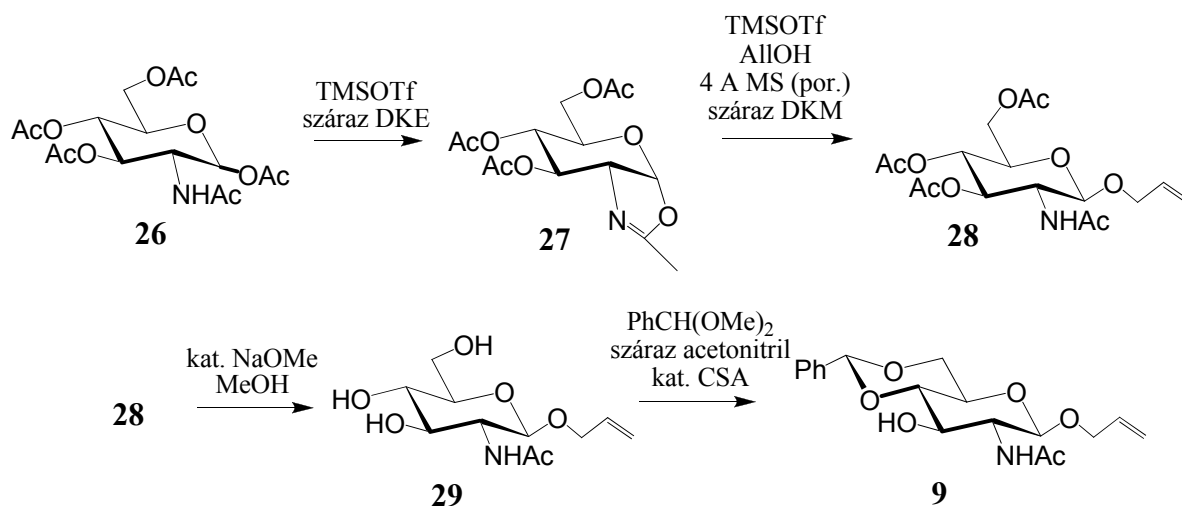


24. ábra

3.1.5. *N*-acetyl-glükózamin akceptor szintézise

Peracetilezett α -*N*-acetyl glükózaminból (**26**) indultam ki. Először izopropenil acetáttal *N,N*-diacetyl származékká alakítottam jó hozammal,¹²³ majd Lewis sav jelentésében megpróbáltam tioglikoziddá alakítani, azonban azt tapasztaltam, hogy leesett az egyik acetyl. Próbáltam még FeCl₃-al is, de nem működött, mert alfa anomer származékom volt, ugyanis csak béta glükózamin származékkal lehet vas-trikloriddal glikozilezni.¹²⁴ Allil-alkohollal toluolban kat. CSA jelenlétében, ecetsav azeotróp eltávolításával is próbálkoztam,¹²⁵ azonban ez sem működött, mert alacsonyabb az allil-alkohol/toluol azeotróp elegy forráspontja (92.4 °C) az ecetsav/toluol azeotróp elegy forráspontjához (105 °C) képest (N. A. Lange, Handbook of Chemistry, 1949).

Végül a TMSOTf promóter volt a jó választás.^{126,127} Először **27**-es oxazolin származék képződött, majd ugyanezzel a Lewis-sav reagenssel nyitva ezt a gyűrűt allil-alkohol jelenlétében megtörtént az allil-glikozid képződés (**28**), 76%-os hozammal a két lépésre, béta glükózidos kötással ($J_{1,2}$ 8.3 Hz). Kvantitatív dezacetilezés után kialakítottam a 4,6-*O*-benzilidén-acetált savkatalizált átacetálozási reakcióban, és kaptam a kívánt **9** akceptort 75%-os hozammal (25. ábra).



25. ábra

3.1.6. Szulfonsav csoportot tartalmazó diszacharid szintézisére irányuló kísérletek

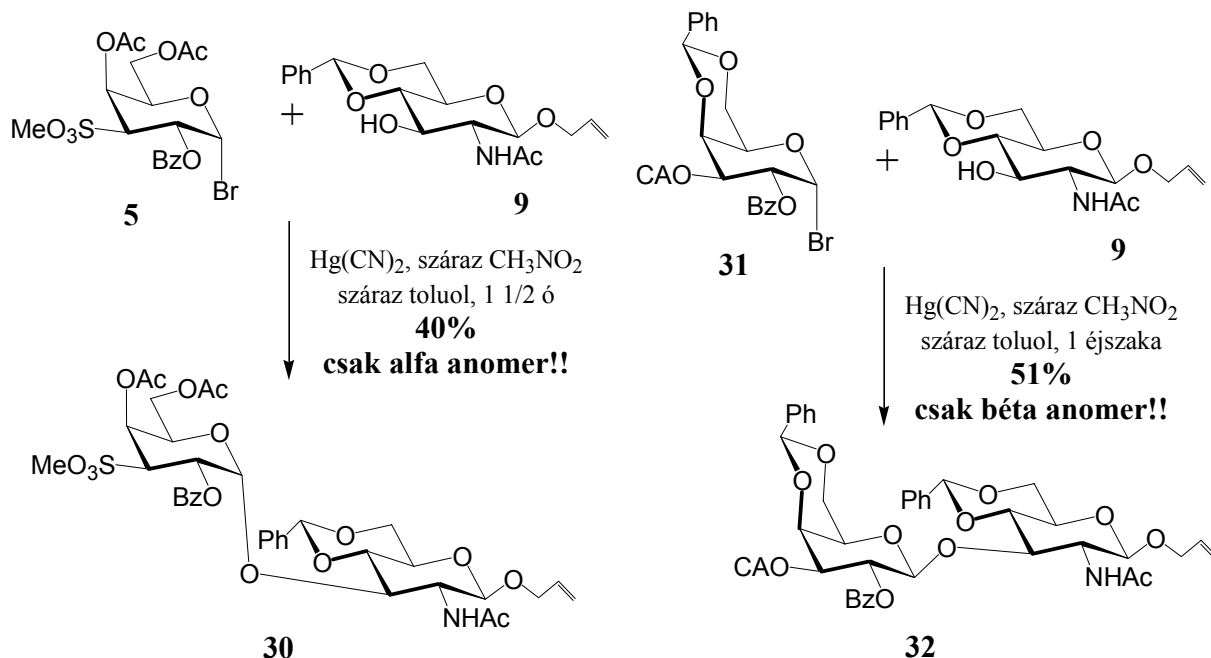
A kapcsolás az NHAc glükózamin akceptorral (**9**) nem volt sikeres szulfonsav Na-só tartalmú bromid illetve klorid donorral, Hg(CN)₂ illetve AgOTf promótereket használva. Valószínűleg a glikozilezési reakciók sikertelenségét az okozta, hogy a donorok Na-só formájában voltak, amely oldékonysági problémákat is felvet. Ezért alakítottam át a **18**-as vegyületet metilészter származékká a 3.1.3.2. fejezetben leírtak szerint. A **20**-as tioglikozid donort szintén reagáltattam **9**-es akceptorral NIS-AgOTf promóter rendszer jelenlétében, de a reakció többszöri reagens hozzáadása után sem ment.

A tioglikozidból **5**-ös bróm cukrot szintetizáltam elemi bróm segítségével, amit kapcsoltam a **9**-es allil-*N*-acetyl-glükózamin akceptorral Helferich körülmények között, de sajnos a nem várt alfa galaktozidos kötésű diszacharid képződött 40%-os hozammal. Itt utalnék arra, hogy már a **20**-as vegyületből a tioetil-galaktozid származék képződése során is α/β anomerkeverék képződését figyeltem meg 5:1 arányban, α túlsúlyban a 2-es helyzetben lévő résztvevő csoport ellenére. Az α interglikozidos kötést bizonyítja a kétdimenziós NMR spektroszkópiai adatok. A C-1' szénatom a diszacharid ¹³C spektrumában 105.49 ppm eltolódásnál jelentkezett és $J_{C1'-H1'} = 179$ Hz csatolási állandót mutatott, míg a C-1 esetében ez 98.93 ppm volt, és $J_{C1-H1} = 167$ Hz, ez β kötés, amelyet már eleve tudtam, hiszen az akceptorból származik. Az irodalomban ismert néhány galaktóz donorral történő glikozilezés során mutatkozó, hasonló anomália,¹²⁸⁻¹³⁰ sőt kutatócsoportunkban is tapasztaltak hasonló jelenségeket.¹³¹ Az én esetemben talán az a magyarázat, hogy a szulfonsav-metilészter csoport és a szomszédos benzoil gyűrű között erős dipol-dipol kölcsönhatás alakul ki, amely így nem képez aciloxónium kation intermediert. Másrésről, az anomer effektus az α interglikozidos kötés kialakulásának kedvez.

Elvégeztem ezen kívül egy próbareakciót ugyancsak Helferich körülmények között, 2-*O*-benzoil-4,6-*O*-benzilidén-3-*O*-klóracetil- α -D-galaktozil-bromidot (**31**) reagáltattam a **9**-es akceptorral, és az izolált **32**-es diszacharidban β interglikozidos kötés keletkezett. Ebben az esetben az egydimenziós ¹³C spektrumban a C-1' szénatomot nem tudtam pontosan beazonosítani, de megállapítottam, hogy a ¹³C proton csatolt spektrumából a csatolási állandó értékek 160 Hz körül változnak, és ez béta kötésre enged következtetni a két benzilidén-acetál mellett (27. ábra).



26. ábra

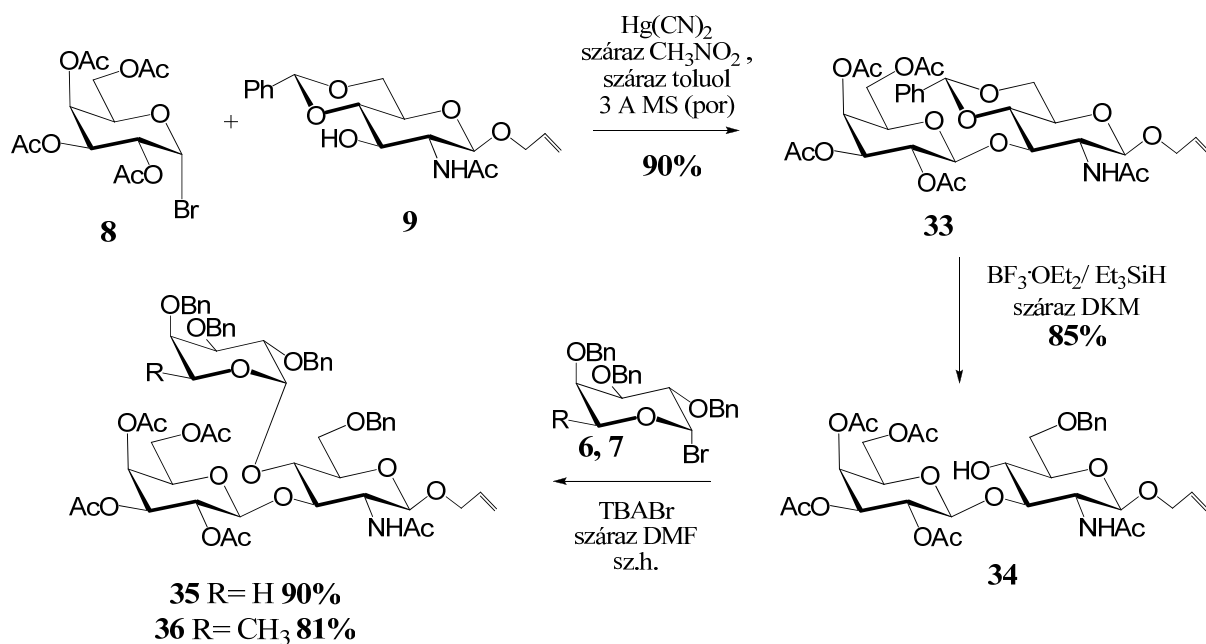


27. ábra

3.1.7. SAc csoport bevezetése triszacharid szinten I

3.1.7.1. Alaptriszacharidok szintézise I

A korábbi kudarcok miatt a SAc csoport bevezetését triszacharid szinten terveztem a továbbiakban megvalósítani. Az ehhez szükséges alaptriszacharidok szintézisét az alábbiak szerint hajtottam végre. Acetobróm galaktózt (**8**) reagáltattam az ismert **9**-es akceptorral Helferich körülmények¹³² között, és kaptam a megfelelő béta interglikozidos kötésű **33** diszacharidot.¹³³ Az irodalomból ismert benzilidén gyűrűnyitási módszert⁸⁶ (BF₃·OEt₂-Et₃SiH) alkalmaztam **33**-as vegyület esetében, és kaptam a 4-OH származékot. *In situ* anomerizációs reakcióban^{105,134} nyertem a **35**-ös és **36**-os triszacharidokat a megfelelő tioglikozidból elemi brómmal képzett **6**-os és **7**-es bróm cukrok segítségével, amelyekkel glikozileztem a **34**-es akceptort TBABr jelenlétében igen jó hozamokkal (28. ábra).



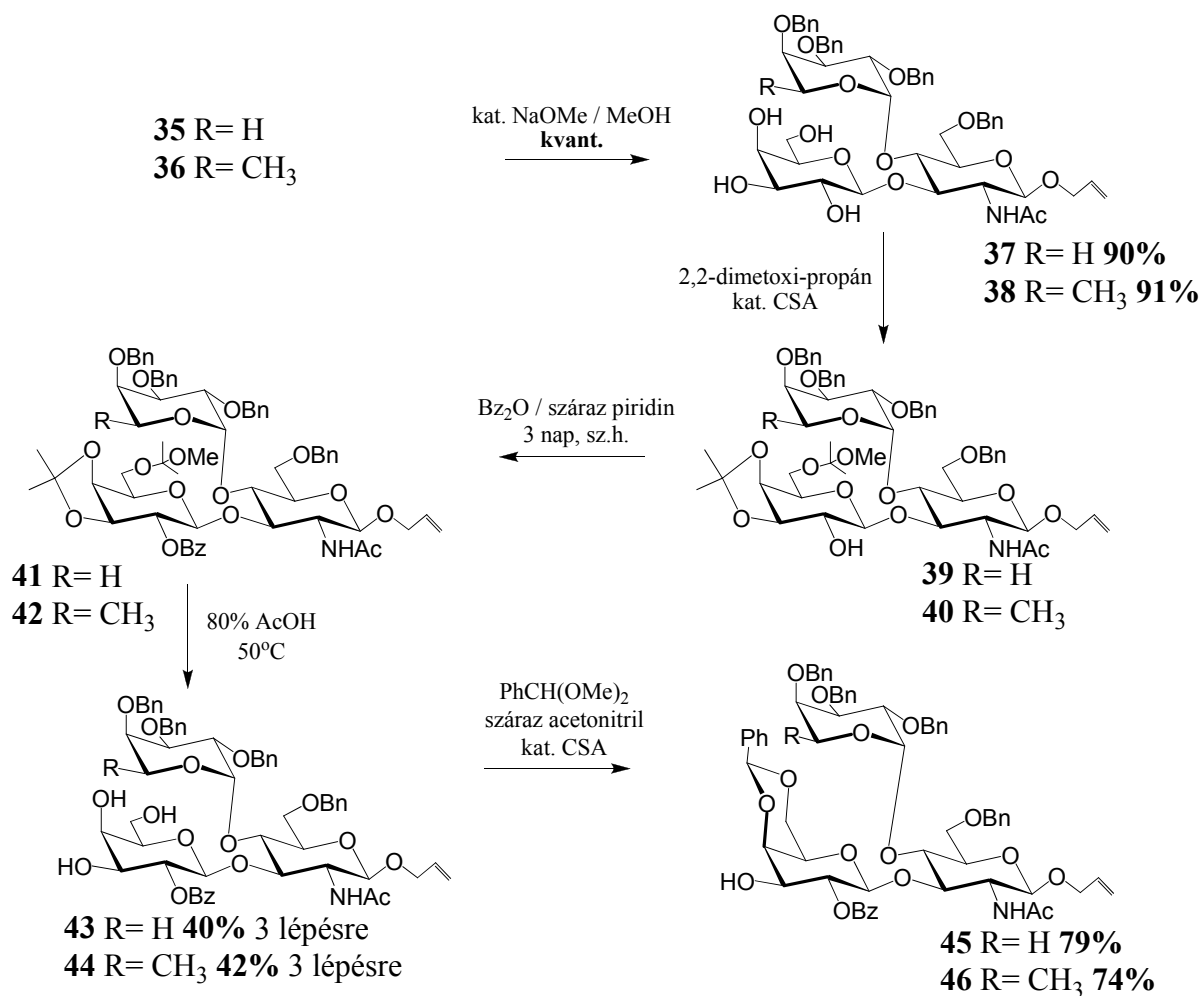
28. ábra

3.1.7.2. SAc csoport bevezetéséhez szükséges védőcsoportok kialakítása

Zemplén-féle dezacetilezések után izoláltam a **37**-es és **38**-as tetraol származékokat igen jó hozamokkal. A szulfonsav donor szintézisének bevezetett stratégiát követtem végig, nehézséget csak az jelentett, hogy a dimetoxi-propános reakcióban diizopropilidén származék is keletkezett ($\text{C}_{56}\text{H}_{69}\text{O}_{15}\text{N}$, MALDI-TOF: számított: $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 1018.456, mért: 1018.428), amely közel futott a termék feltja felett VRK-n, és képződése csökkentette a hozamot. Mivel a benzoilezés során nem reagált, a savas hidrolízis után visszanyertem belőle **37**-et, illetve **38**-at.

A következő benzoilezési lépés is kisebb problémát jelentett, mert benzoil-kloriddal az acetamido csoport is reagált,¹³⁵ és *N*-benzoil-acetamido származékot kaptam ($\text{C}_{71}\text{H}_{81}\text{O}_{18}\text{N}$, MALDI-TOF: számított: $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 1258.535, mért: 1258.566), amelyet savasan elhidrolizálva kaptam valószínűleg az *N*-benzoil származékot, amelyről az acetyl csoport esett le a MALDI-TOF spektrum alapján. Ha benzoiesavanhidriddel reagáltattam a **39**-es és **40**-es vegyületeket piridinben, akkor csak *O*-benzoilezés történt *N*-benzoilezés nem. Fukóz tartalmú triszacharid származék esetében is ugyanezeket tapasztaltam. Végül az ecetsavas hidrolízis után eljutottam a **43**-as és **44**-es vegyületekhez 3 lépésre számolt kb. 40%-os hozamokkal.

A triolokból savkatalizált átacetálozási reakcióban alakítottam ki a benzilidén-acetál funkciót, és **45**-ös és **46**-os vegyületeket nyertem jó hozamokkal (29. ábra).



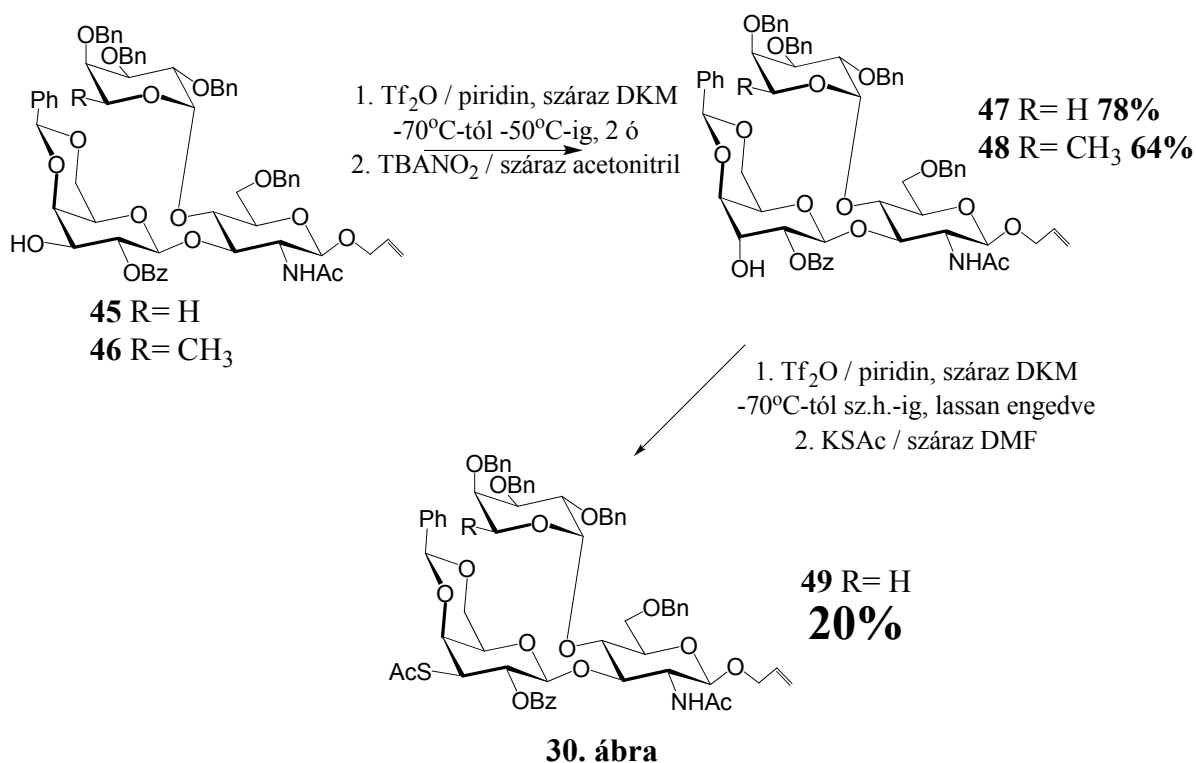
29. ábra

3.1.7.3. Guloszármazék kialakítása, SAc bevitelle

A **45**-ös és **46**-os vegyületeket először Tf₂O-el reagáltattam külön-külön, képződött a megfelelő *O*-triflát, majd TBANO₂-el acetonitrilben kialakítottam a **47**-es és **48**-as guloszármazékokat jó hozamokkal. A **47**-es guloszármazékból előállított triflát szintézise már nem volt ilyen egyszerű. A reakció szobahőmérsékleten indult be, szemben az átlagos -30 °C-os hőmérséklettel.

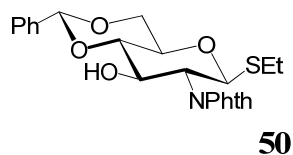
A KSAc-al történő S_N2 reakcióban a kívánt **49**-es termék csak gyenge 20%-os hozammal képződött. Valószínűleg a legtöbbször inerként viselkedő NHAc okozott megint melléktermék képződést azáltal, hogy triflálódik (MALDI-TOF alapján). VRK-n ez igen látványos, mert a polaritási viszonyok nagyon megváltoznak, és jóval apolárisabb lesz a molekula. Ezenkívül a hidroxil csoport reaktivitása nagyon lecsökkent, valószínűleg H-

kötésben van a benzoil csoport karbonil oxigénjével (30. ábra).¹³⁶ A reakció gyenge hozama miatt nem folytattam ezt az utat.



3.1.8. *N*-ftaloil csoporttal védett monoszacharid akceptor szintézise

Triszacharid szinten az NHAc csoport jelenlétében megvalósított, és az SAc csoport kialakítására irányuló reakciók alacsony hozama miatt szükséges volt újragondolni a szintézis stratégiát, és a továbbiakban az amino csoportot ftálimidoként maszkíroztam. Ezért előállítottam az **50**-es vegyületet, mint "új" akceptort (31. ábra).¹⁰⁵



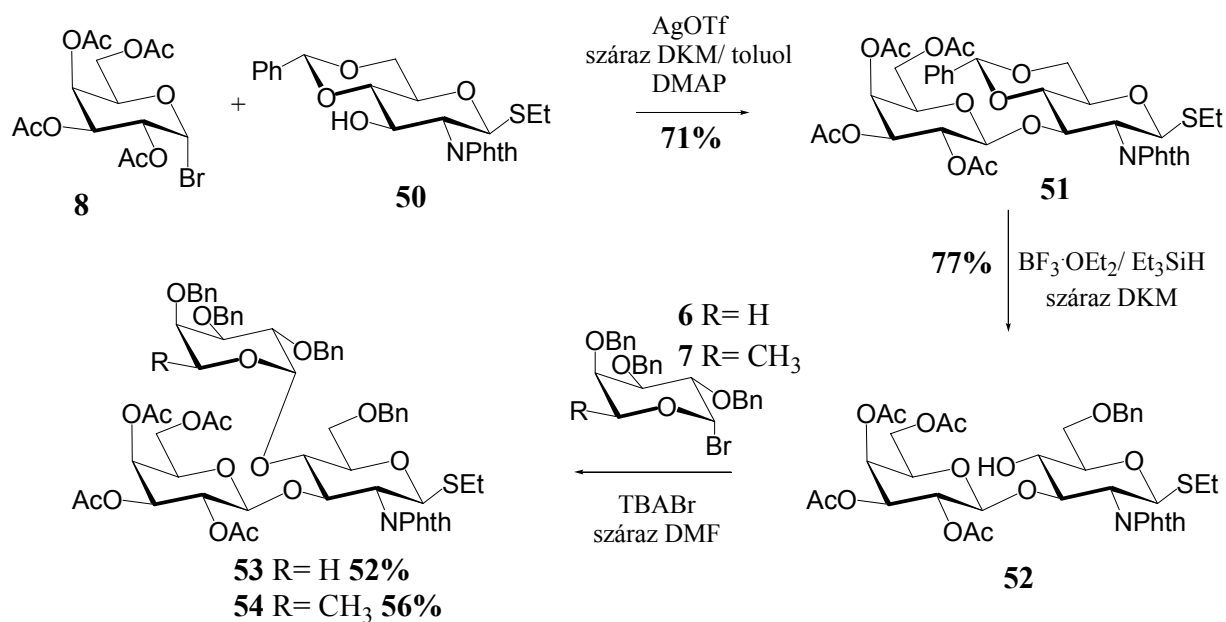
31. ábra

3.1.9. SAc bevezetése triszacharid szinten II

3.1.9.1. Alaptriszacharidok szintézise II

Az **50**-es akceptort acetobrómmal galaktózzal (**8**) kapcsoltam AgOTf promótert használva, és 71%-os hozammal izoláltam az **51**-es diszacharidot.^{137,138} A korábban már alkalmazott gyűrűnyitás⁸⁶ után kapott **52**-es vegyület glikozilezését szintén *in situ* anomerizációs módszerrel¹⁰⁵ valósítottam meg a **6**-os és **7**-es donorok felhasználásával, és közepes hozammal nyertem az **53**-as és **54**-es triszacharidokat. A kapcsolás kitermelésén nem sikerült javítani (32. ábra).

Próbáltam tioglikoziddal is kapcsolni NIS-TMSOTf promótereket használva, nagyon jól is ment a reakció, de sajnos α/β keveréket kaptam, illetve a szétválasztás nehézkes és időigényesebb lett volna, így inkább maradtam az *in situ* anomerizációs módszernél, amely alacsonyabb hozamot adott, de tiszta alfa anomert.



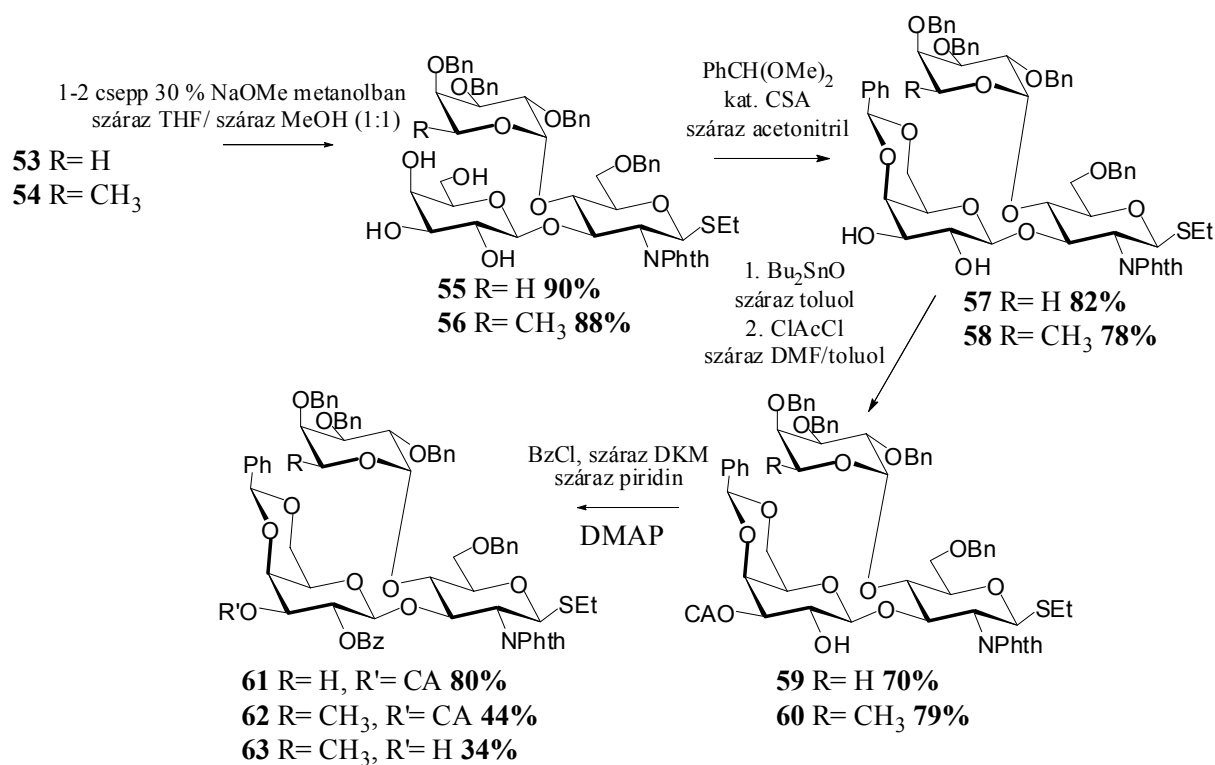
32. ábra

3.1.9.2. Az SAc csoport kialakításához nélkülözhetetlen védőcsoportok bevétele

Az **53**-as és **54**-es triszacharidokat dezacetileztem óvatosan, hogy a ftálimido gyűrű fel ne nyíljon, száraz THF és metanol elegyében, és kiváló hozamokkal képződött **55** és **56**. Következett a már korábban ismertetett reakció 2,2-dimetoxi-propánnal. Azonban ez a módszer nem volt eredményes, mert a kívánt 3',4'-izopropilidén-6'-MIP ($C_{62}H_{73}O_{16}N$, M: 1120.31; MALDI-TOF: számított: $[M+Na]^+$ 1142.45, mért: 1142.71) termék mellett jelentős arányban képződött egy diizopropilidén származék ($C_{61}H_{69}O_{15}N$, M: 1088.26; MALDI-TOF: számított: $[M+Na]^+$ 1110.43, mért: 1110.58), amely a hozamot nagymértékben csökkentette (VRK alapján 1:1 arányban voltak jelen). Hasonló történt az NHAc triszacharidok esetében is, de ott abban a reakcióban az arányuk jóval kevesebb volt, ami a kívánt termék javára billent. Ezért az esszenciális védőcsoportok bevezetését más úton végeztem el.

Először kialakítottam a 4',6'-benzilidén-acetáljait az **55**-ös és **56**-os vegyületeknek, majd az **57**-es és **58**-as vegyületek sztannilidén-acetáljain keresztül klóracetileztem a 3' hidroxilokat külön-külön,^{139,140} jó hozamokkal izoláltam **59**-es és **60**-as vegyületeket. Következett a benzoilezési lépés, amely csak szobahőmérsékleten indult be DMAP hozzáadásával. Ügyelni kellett az időre, mert a DMAP elkezdte leszedni a klóracetilt. Az L-fukóz tartalmú **60**-as triszacharid esetében a benzoilezési reakció követését VRK-n hexán-EtOAc-os rendszerben követtem, és úgy tűnt, hogy még van kiindulási anyag, amely alatt kezdett megjelenni egy új folt. Rendszert váltottam DKM-acetonra és itt jól látszott, hogy a kiindulási anyag már elfogyott, és két új folt keletkezett nagyobb R_f értékeknél. Feldolgoztam a reakciót, és izolálás után NMR és MALDI-TOF spektrumok elemzése után kiderült, hogy a nagyobb R_f értékű a kívánt **62**-es termék, a kisebb folt pedig **63**-as deklóracetilezett származék volt. A DMAP a reakció előrehaladásával leszedte a klóracetil bizonyos hányadát, illetve szerencse volt az is, hogy nem azelőtt reagált a DMAP a klóracetillel, mielőtt a 3' hidroxil benzoileződik. A benzoilezési lépés tehát gyorsabb volt, mint a deklóracetilezési lépés (33. ábra).

A **66**-os metil-glikozid előállítás a **63**-as deklóracetilezett származékból sikeres volt (34. ábra), mivel a metanol jobb akceptornak bizonyult a triszacharid akceptorhoz képest. Így a klóracetil és L-fukóz tartalmú metil-glikozid vegyületet nem szintetizáltam meg, mivel elegendő mennyiségű **63**-as vegyületet szintetizáltam, így egy lépés kimaradt.

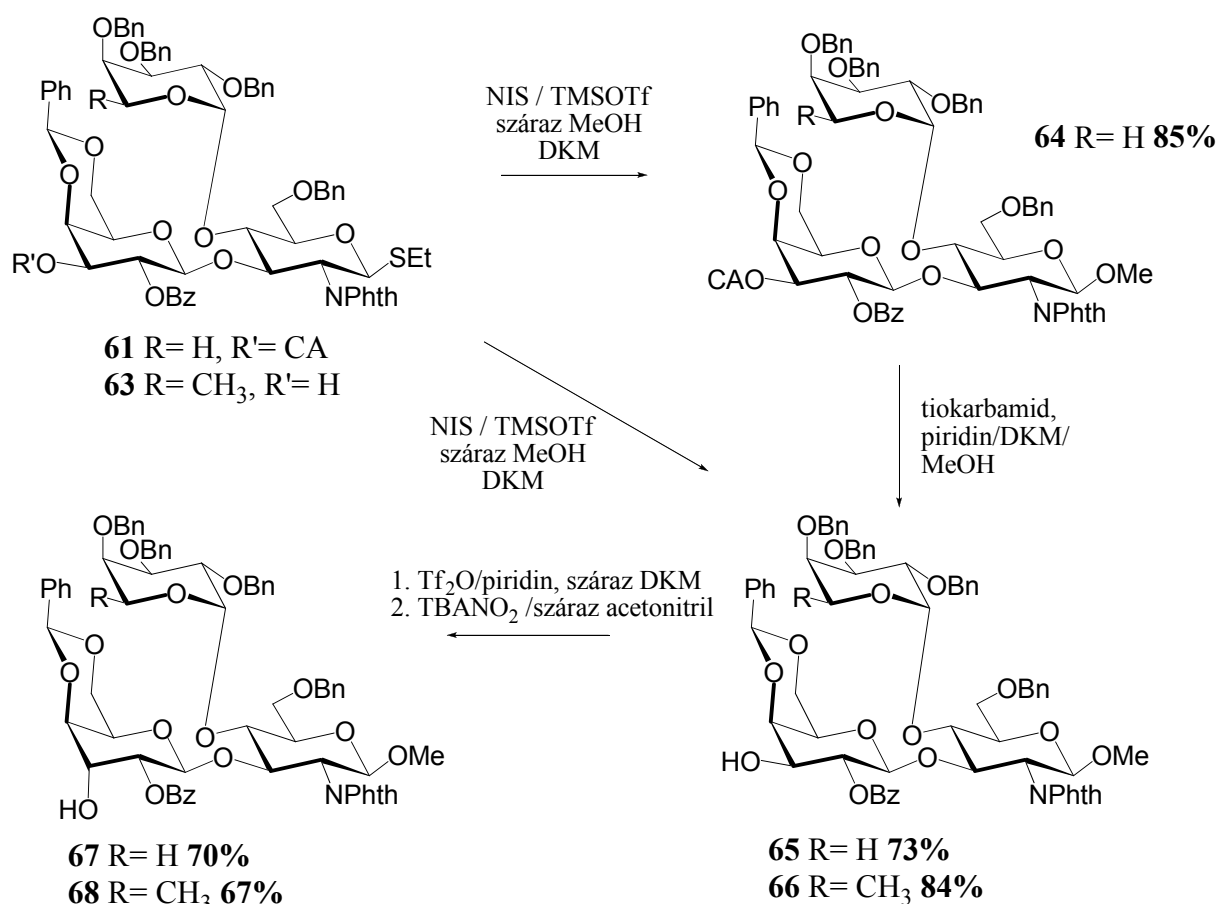


33. ábra

3.1.9.3. Metil-glikozidok képzése, guloszármazékok szintézise

A tioacetil csoport bevitele előtt szükséges volt a tioetil aglikon átalakítása, mivel ez a csoport is oxidálabilis, ezért gondoltuk metil-glikozid kialakítását. A metil-glikozidok kialakítását **61** és **63** vegyületekből NIS-TMSOTf rendszerben metanollal végeztem, és 85%-ban izoláltam **64**-et, illetve 84%-ban **66**-ot.

Tiokarbamiddal piridin jelenlétében leszedtem a klóracetilt **64**-ről.¹⁴¹ Ezután kialakítottam a **67**-es és **68**-as guloszármazékokat a már korábban ismertetett módszert követve. A reakciók közel jó hozamokat produkáltak, azonban melléktermék képződést tapasztaltam, amelyeket csak MALDI-TOF spektrométerrel igazoltunk, eliminációs termékek lehetnek (34. ábra).



34. ábra

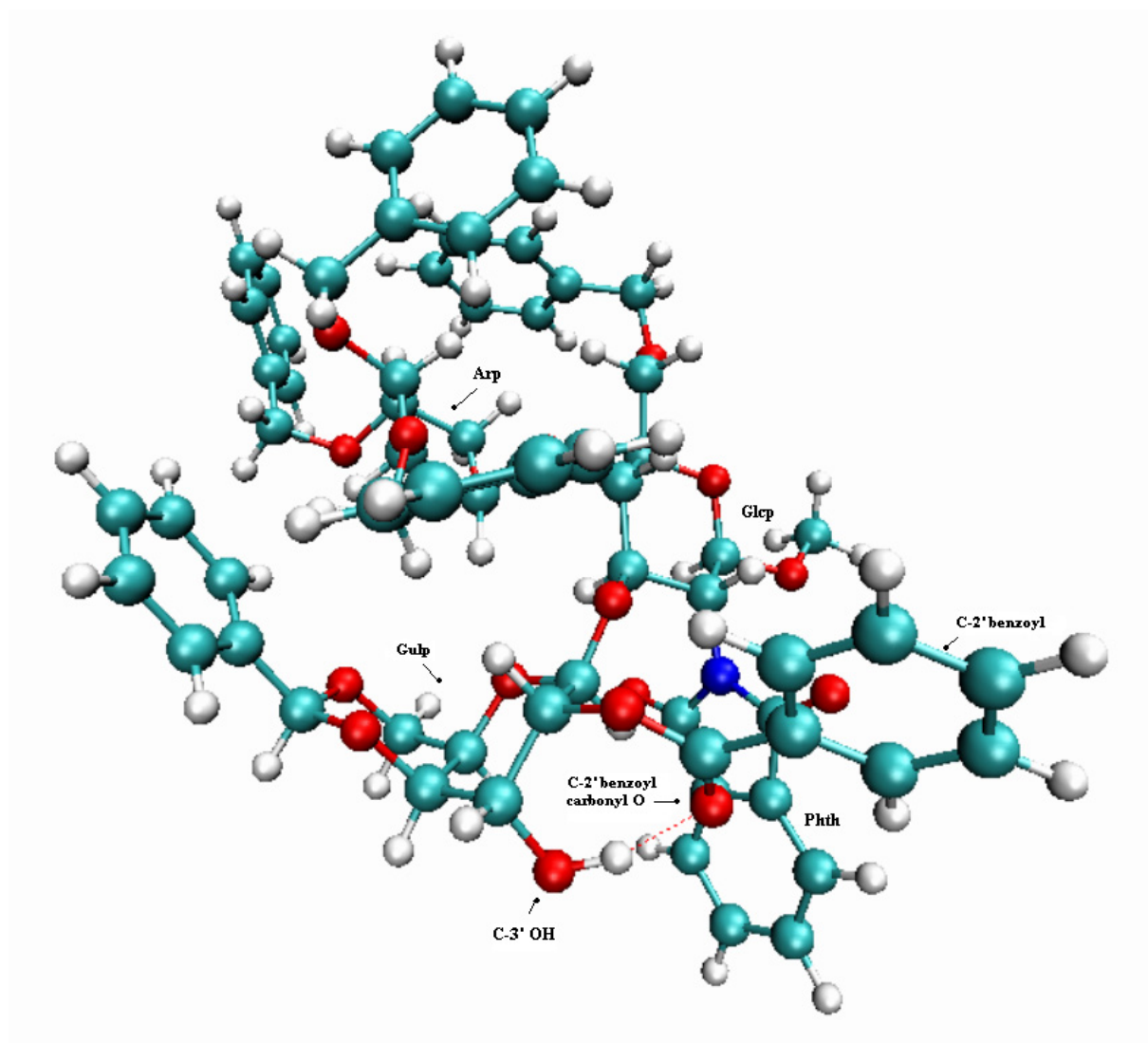
3.1.9.4. SAc csoport bevitele, a 'kritikus' lépés

Az újabb kritikus lépés szintén a guloszármazékból képzett triflát előállítása volt. A triflátképzési reakcióknak a körülményeiket táblázatban tüntettem fel (1. és 2. táblázat). Ebből látszik, hogy a reakció beindult szobahőmérsékleten, de 1 nap után beállt a reakció és napokig nem volt látható változás VRK-n. A DMAP hozzáadása emelt a konverzió, de ez sem jó megoldás (1. táblázat). A megoldást a mikrohullámú aktiválás jelentette (CEM Discover mikrohullámú készülékben), ahol a konverziót sikerült kb. 95%-ig eltolni (2. táblázat). A tioacetyl szubsztitúciója jó hozammal kiválóan végbement, és eredményezte a **69**-es és **70**-es vegyületeket (35b. ábra).

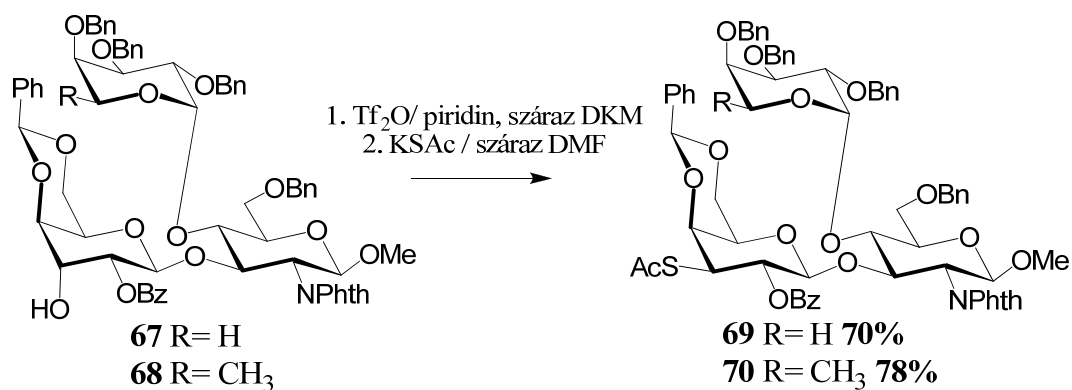
A gulóz egység 3-as hidroxiljának alacsony reaktivitása itt is megmutatkozott. Próbáltuk kideríteni az okát, és ezért molekuladinamikai számítást végzett kollégám, Mándy Attila. 10⁸ számítási lépésből 10⁵ szerkezetet állapított meg, amelyet optimalizált, és meghatározta a legalacsonyabb energiájú konformációs szerkezetet (35a. ábra).

Ez a becslés elárulta azt, hogy a guilo egységben a C-3' hidroxil hidrogénkötésben van a C-2' benzoil csoport karbonil oxigénjével, ezáltal a reaktivitása nagyon lecsökken. Látszott az is, hogy a ftálimido gyűrű szterikus akadályt is jelent a reagens számára, ugyanis a szabad OH alatt helyezkedik el. A H-kötés hossza 1.63 Å, ami azt jelenti, hogy ez egy erős H-kötés, mert általában a H-kötés hossza 1.6-2.0 Å-ig terjed.

A nagyon alacsony teljesítmény melletti MW aktiválás lehetővé tette valószínűleg a molekulának olyan konformációs állapotba kerülését, ahol a reagens már hozzáfért a szabad OH-hoz, és a H-kötés meggyengült.



35a. ábra 67-es guloszármazék, H-kötéshossz: 1.63 Å



35b. ábra

Triflátképzési reakciókörülmények:			Becsült konverzió (VRK) (reakcióidő)
a) száraz DKM, piridin	1.5 ekv. Tf ₂ O	-	20% (3 nap)
b) száraz DKE, piridin rt→ 50°C	1.5 ekv. Tf ₂ O	-	10% (6 óra)
c) száraz DKM, piridin	1.5 ekv. Tf ₂ O	DMAP (1 ekv.)	40% (4 nap)
d) száraz DKM, piridin	1.5 ekv. MsCl	-	∅
e) száraz DKM	1.2 ekv. Tf ₂ O	TMSOTf (0.2 ekv.) 4 Å MS	∅
f) száraz DKM, piridin	2 ekv. Tf ₂ O	MW	95% (1 óra)

1. Táblázat

CEM Discover MW készülék, körülmények:

T	Idő (h)	Teljesítmény (W)	Power Max	Nyomás (psi)
35°C	1	10	igen	20

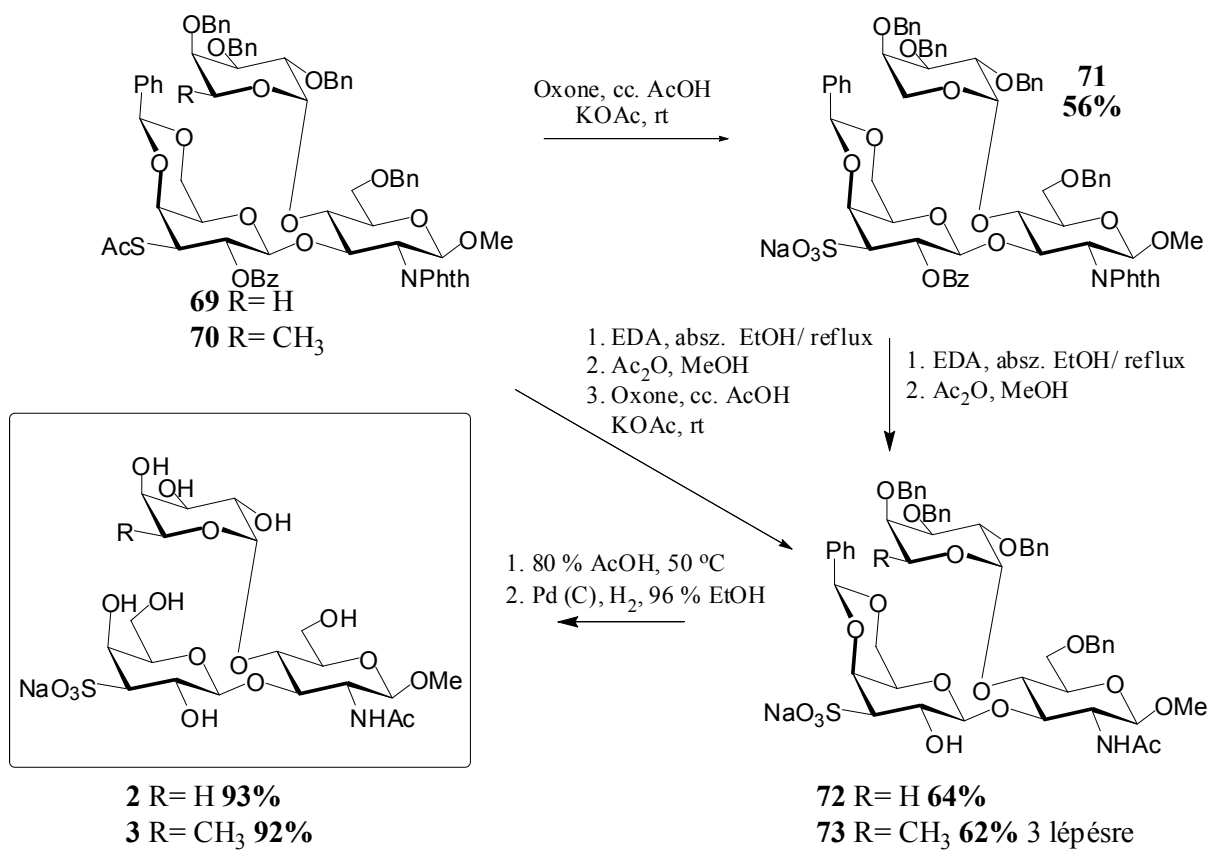
2. Táblázat

3.1.10. SAc csoport oxidációja és védőcsoporteltávolítás

Az oxidációt először az arabinóz tartalmú triszacharidon (**69**) végeztem el Oxonnal a már korábban leírt módon, 56%-os hozammal izoláltam **71**-et. Etilén-diaminnal deftaloileztem illetve debenzoileztem, majd metanolban visszaacetileztem,¹⁴² és kaptam a **72**-es vegyületet a két lépésre számított 64%-os hozammal.

A fukóz tartalmú **70**-es triszacharid esetében változtattam a reakciók sorrendjén a hozamok növelése érdekében. Először etilén-diaminnal eltávolítottam az *N*-ftaloil, az *O*-benzoil és az *S*-acetyl csoportokat. A nyersterméket acetileztem Ac₂O-el metanolban. Ezután az oxidáció Oxonnal két óra alatt végbement, és izoláltam **73**-as vegyületet a három lépésre számított 62%-os, magasabb hozammal. A magyarázat az lehet, hogy a tioacetyl oxidációjának első lépése a dezacetilezés. Ez lehet valószínűleg a sebességhatározó lépés, amely lassan megy, miközben a tömény ecetsav hidrolizálhatja a 4,6-*O*-benzilidén-acetált, valamint az arabinozidos, illetve fukozidos kötést is, amelyekről tudjuk érzékenyek savra, főleg az utóbbi. Ezek a mellékreakciók okozhatják az oxidáció alacsonyabb hozamát a korábbi esetben. Az EDA elhidrolizálja a tioacetilt, SH csoport lesz belőle, amely nem acetileződik vissza metanolban, így az oxidáció viszonylag gyorsan végbemehet.

Utolsó lépésben a benzilidén-acetált és a benzil csoportokat katalitikus hidrogénezéssel távolítottam el, és kiváló hozammal izoláltam a két sLe^a analóg triszacharidokat (**2**-es és **3**-as vegyület, 36. ábra).



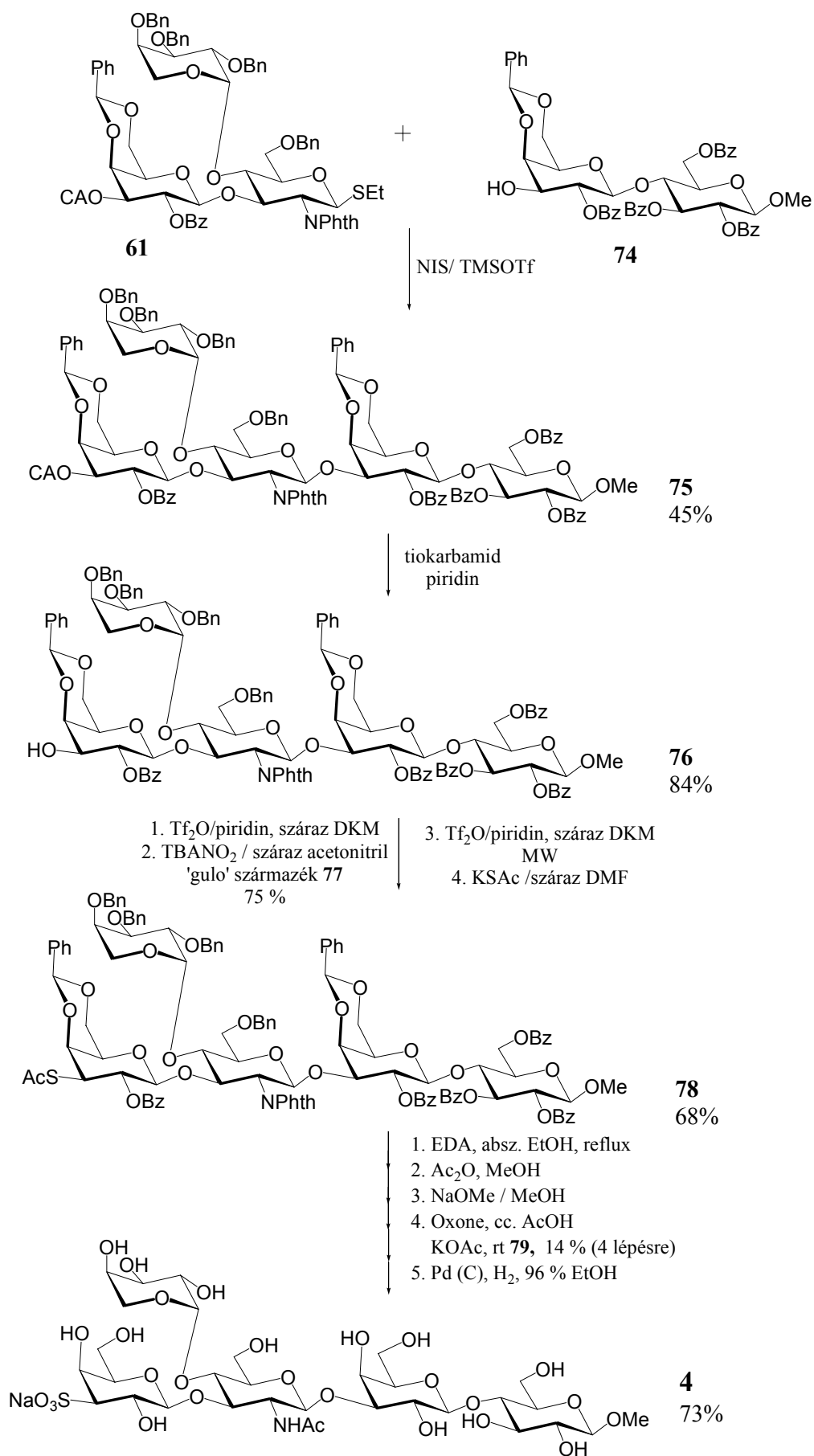
36. ábra

3.1.11. Szialil Le^a pentaszacharid analóg szintézise

A **74**-es laktóz akzeptort irodalmi recepteket követve szintetizáltam meg.¹³⁹ A cikkben leírt szintézisutát követtem. A benzoilezési reakcióban valószínűleg a C-3 pozíció reagál a legnehezebben.¹⁴³ A cikkben benzoil-triflátot is használtak,¹⁴⁴ de eredményes volt egyszerűen 0.7 ekvivalens DMAP hozzáadása a reakcióelegyhez, és 70%-os hozammal izoláltam a **74**-es tetrabenzoil laktózszármazékot.

A **75**-ös pentaszacharidot a **61**-es donor és **74**-es akceptor kapcsolásával nyertem NIS-TMSOTf aktiválás mellett 45%-os hozammal. A további lépésekben követtem a már jól bevált reakciólépéseket. Eltávolítottam a klóracetil csoportot, majd Tf₂O és TBANO₂ segítségével jutottam a guloszámazékig jó hozammal izolálva **77**-et. Következő lépés volt a gulo vegyület triflát származékká alakítása mikrohullámú aktiválással, majd a tioacetil csoport bevitele, amely szintén jó hozammal ment, és **78**-as vegyületet eredményezett.

A védőcsoportok eltávolításához alkalmaztam a fukóz tartalmú triszacharid esetében már bevált módszert. Először etilén-diaminnal kezeltem reflux hőmérsékleten. Acetileztem Ac₂O metanolos oldatával, így csak az amino csoport acetileződött meg. A benzoil csoportok végleges eltávolítását metanolban végeztem NaOMe metanolos oldatának hozzáadásával, mert EDA-al még 3 nap után sem volt látható egy határozott folt a rétegen. Ezek után a nyersterméket, amely tartalmazta az SH funkciót, oxidáltam Oxonnal. Ez a lépés nem ment jó konverzióval, négy lépésre 14%-os hozamot állapítottam meg a **79**-es vegyületre izolálás után. Valószínűleg be kellett volna iktatnom egy oszlopozást a Zemplén-féle dezacilezés után. A hidrogénezés Pd katalizátorral jól működött, és izoláltam a szulfonsav tartalmú sLe^a analóg pentaszacharidot (**4**-es vegyület, 37. ábra).



37. ábra

3.1.12. Eredmények értékelése I

A kutatásom egyik célja szulfonsav tartalmú oligoszacharidok előállítása volt. Ennek megvalósítása két szintézisúton történt.

Monoszacharid szinten szulfonsav-metilésztartalmazó galaktozil-bromid és 3-as helyzetben szabad *N*-acetyl-glükózamin akceptor kapcsolása nem várt α interglikozidos kötést eredményezett alacsony hozammal, amely a szulfonsav csoportnak tulajdonítható.

Triszacharid szinten az igen alacsony reaktivitású NHAc csoport volt a problémák forrása. A gulóz egységet tartalmazó triszacharid triflátképzési reakciója nem valósult meg jó hozammal, az acetamido csoport is reagált a TiCl_4 -el. A kívánt SAc csoportot tartalmazó triszacharid igen alacsony hozammal képződött.

Az amino csoportot a jól ismert ftálimido csoporttal védtem, hogy elkerüljem továbbiakban az NHAc csoporttal kapcsolatos problémákat. Monoszacharid szinten tapasztalt eredmények után a célvegyületeket triszacharid szinten valósítottam meg. A megfelelően védett, gulóz tartalmú triszacharidok triflátképzési reakciója újra alacsony hozamokat produkáltak mindaddig, amíg mikrohullámú aktiválással sikeresen előállítottam a megfelelő triflát származékokat, melyeken a SAc csoportot sikeresen vezettem be nukleofil szubsztitúciós reakcióban, jó hozamokkal. A tioacetyl csoport oxidálása, a védőcsoportok eltávolításának megfelelő sorrendje, NHAc kialakítása után sikerült tiszta formában előállítanom a két szulfonsav tartalmú Le^a mimetikumokat, illetve a két triszacharid mellett sikeresen megvalósítottam egy pentaszacharid szintézisét is, így lehetőség nyílik további, nagyobb tagszámú oligoszacharidok szintézisére SET aglikonon keresztül.

Rendelkezésünkre áll tehát két sLe^a analóg triszacharid (**2** és **3**), és egy pentaszacharid (**4**), melyek biológiai hatással rendelkezhetnek szelektinekhez kötődve.

3.2. Antracenilmetilén-acetál reakcióinak vizsgálata

Ulf Ellervik vezette be az antracenilmetilén-acetált,⁶⁹ mint új, szelektív diol védőcsoportot. Az antracenilmetilén-acetálok kiemelkedő kristályosodási hajlammal, nagy UV abszorbeáló és fluoreszcensz tulajdonságokkal rendelkeznek.¹⁴⁵

Terveztük ennek a védőcsoportnak a tanulmányozását a már jól ismert gyűrűnyitási módszerek felhasználásával, illetve szelektív eltávolíthatóságát savas körülmények között, kihasználva rendkívüli savérzékenységet.

3.2.1. Antracenilmetilén-acetál gyűrű kialakítása, reakciói

Az antraldehyd-dimetilacetál reagens előállítását Ellervik által közölt recept alapján végeztem.⁶⁹ Acetálképzés során felhasználtam ezt a reagenst, száraz acetonitrilben reagáltattam metil- α -D-glükopiranoziddal (**80**) katalitikus CSA jelenlétében, és 79%-os hozammal izoláltam **81**-et. A **81**-es diol metilezését NaH, száraz DMF és metil-jodid reagenssekkel valósítottam meg, kiváló hozammal izolálva **82**-t (38. ábra).

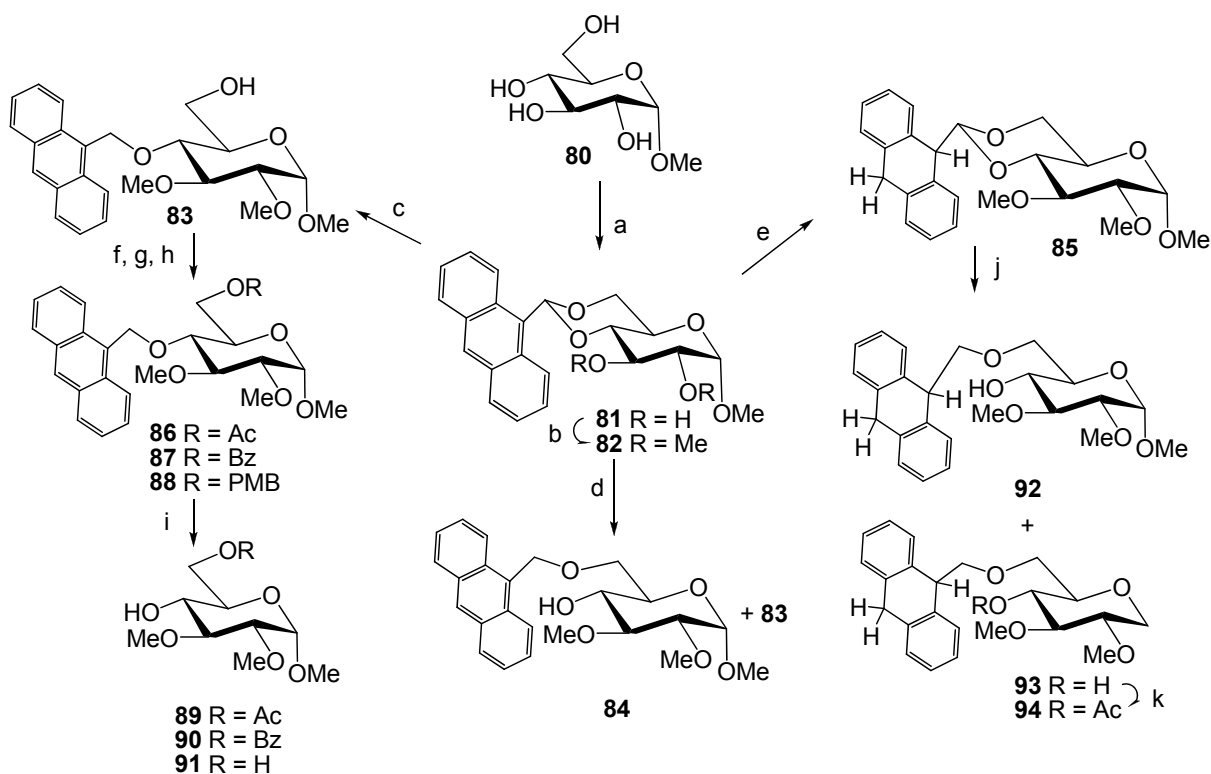
A **82**-es vegyület acetálgyűrűjének a nyitását $\text{LiAlH}_4\text{-AlCl}_3$ (3:1)⁷⁸ reagenssekkel elvégezve, a várt **83**-as 4-*O*-éter képződött 70%-os hozammal. Az Ellervik által is használt $\text{Na}(\text{CN})\text{BH}_3$ -sósavas éter¹⁴⁶ reagenskombinációt is alkalmaztam, és így főleg a **84**-es 6-*O*-éter származékot kaptam.

Az acetál védőcsoport eltávolíthatóságát szolgáló kísérletek egyike volt a katalitikus hidrogénezés, amely már régen ismert lehetőség acetál eltávolítására.¹⁴⁷ H_2 atmoszférában Pd(C) katalizátor mellett **82**-ből a **85**-ös (9',10'-dihidro-9'-antracenil)metilén származék keletkezett. Az NMR, X-ray felvételek és molekuladinamikai számítások bizonyítják ezt a háztető jellegű struktúrát. További hidrogénezés során 5 napig stabil maradt a gyűrű.

Vizsgáltam az antracenil-metil éter szelektív eltávolíthatóságát a **83**-as vegyületről, valamint 6-os helyzetű acetyl, benzoil és *p*-metoxi-benzil (PMB) csoportok mellől, $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ Lewis-sav reagenssel száraz DKM-ban 0 °C-on. Az acetyl és benzoil mellől szelektíven sikerült eltávolítani (képződött **89**¹⁴⁸ és **90**^{149,150}), de a PMB mellől nem sikerült, a PMB is levált és képződött a **91**-es vegyület.¹⁵¹

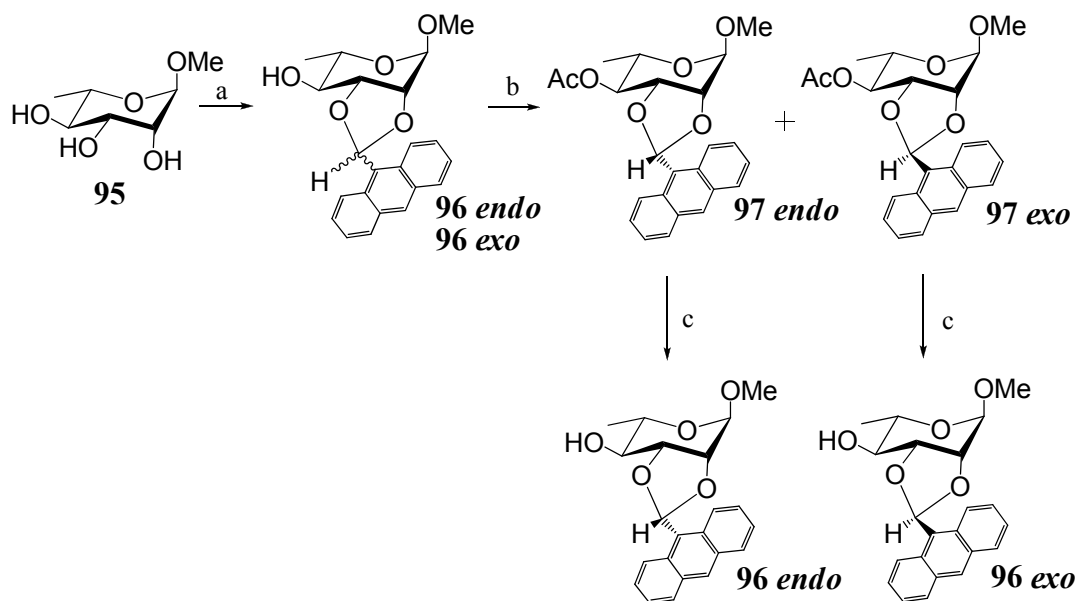
Elvégeztem a **85**-ös acetálnak a gyűrűnyitását. $\text{LiAlH}_4\text{-AlCl}_3$ (3:1) reagenssekkel nem történt változás, az acetál stabil maradt. $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2\text{-Et}_3\text{SiH}$ ⁸⁶ reagensket alkalmazva ritka jelenséget tapasztaltam, az anomer OMe lehasadását. Ezen molekularész szintén egy acetál struktúra, amelyet a gyűrűnyitási reakció után acetilezett formában (**94**) izoláltam. Habár

képződött a várt **92**-es termék is, de a reakció nem volt teljes, kiindulási anyag is visszamaradt a reakcióelegyben.



38. ábra Reagensz és körülmények: (a) antraldehyd-dimetilacetál, kat. CSA, száraz MeCN, rt, 3 óra, 79%; (b) MeI/NaH, DMF, 0 °C, 3 óra, 90%; (c) LiAlH₄/AlCl₃ (3:1), Et₂O/DKM, rt, 4 óra, 70%; (d) Na(CN)BH₃ száraz THF, HCl/Et₂O, rt, 5 perc, 60%; (e) Pd(C)/H₂, etanol, rt, 6 óra, 90%; (f) Ac₂O, piridin, rt, 2 óra, **86** 80%; (g) BzCl, piridin, DKM, 0 °C, 2 óra, **87** 89%; (h) PMBCl, NaH, DMF, 0 °C, 2 óra, **88** 82%; (i) BF₃·OEt₂, DKM, 0 °C, 20 perc, **89** 75%, **90** 76%, **91** 79%. (j) BF₃·OEt₂/Et₃SiH, DKM, 0 °C, 4 óra, **92** 20%; (k) Ac₂O, piridin, rt, 2 óra, 66%.

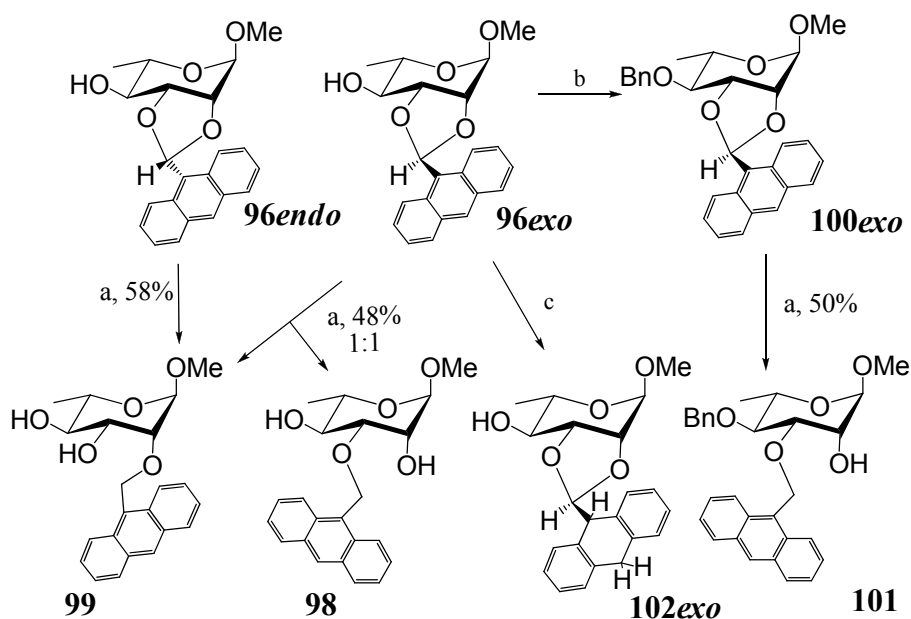
Kialakítottam még ezt az acetált metil- α -L-ramnopyranozidon (**95**) is, amelyből az átacetálozási lépés után két termék keletkezett, és a **96_{exo}** és **96_{endo}** származékokat izoláltam. Kristályosítással nem lehetett őket teljesen elválasztani, ezért acetilezés után oszlopoztam, és szétválasztottam őket, majd dezacetileztem (hozam: 55%, 4.5:1 arányban, *exo* volt túlsúlyban, 39. ábra).



39. ábra. Reagensok és körülmények: (a) antraldehyd-dimetilacetál, kat. CSA, száraz MeCN, rt, 1 nap, *exo* 46%, *endo* 9%. (b) Ac₂O/piridin, rt, 1 óra; (c) NaOMe/MeOH, rt, 1 óra.

LiAlH₄-AlCl₃ (3:1) reagensekkel próbáltam nyitni a gyűrűt mind a **96exo** mind a **96endo** regioizomer vegyületek esetében. **96endo** származékból a 3X szabálynak¹⁵¹ megfelelően axiális éter-ekvatoriális hidroxil (**99**) keletkezett 58%-os hozammal. **96exo** származékból pedig két termék képződött, az axiális éter (**99**) mellett ekvatoriális éter (**98**) is képződött 1:1 arányban. Viszont amikor a 4-es pozíciót benzil-csoporttal védtem (**100exo**), ennek a származéknak a gyűrűnyitása már csak az egyik regioizomert, a **101-es** 3-*O*-antracenilmetil éter származékot eredményezte. Ha szabad hidroxil van a molekulán, akkor a LAH rögtön elreagál vele, és ilyenkor a szomszédos hidroxil csoport elég közel van, innen támad a reagens és képződik az axiális éter. Sztérikus okok miatt a reagens hozzáfér a C-2-es oxigén felől, és így képződik az ekvatoriális éter a 3X szabálynak megfelelően. Tehát itt két irányító hatás létezhet, és a kettőnek az eredménye az *endo* származék esetében összeadódik, így csak az egyik éter, azaz az axiális éter keletkezik. Mintha ez a jelenség átmenetet jelentene a szimmetrikus ketálok esetében tapasztaltakkal.^{92,152} Benzilezéssel már nincs meg a lehetőség a C-4 pozícióban, hogy a reagens ebből az irányból támadjon, bizonyítja ezt az, hogy csak az egyik regioizomer képződött.

A **96exo** vegyület kat. hidrogénezésének eredménye szintén a 9',10'-dihidro-antracenilmetil származék **102exo** volt, mint a **85-ös** glükóz származék esetében (40. ábra).



40. ábra. Reagensek és körülmények: (a) LiAlH_4 , AlCl_3 (3:1), Et_2O , DKM, 0 °C, 2 óra; (b) BnBr , NaH , száraz DMF, 0 °C, 1 óra; (c) Pd(C)/H_2 , etanol, rt, 8 óra, 95%.

3.2.2. Eredmények értékelése II

Az antraldehyd-dimetilacetál védőcsoport jól alkalmazható a preparatív szénhidrátkémiában. Savkatalizált átacetálozási reakcióban lehet szintetizálni jó hozamokkal.

A dioxolán-típusú acetálgűrű esetében szelektíven nyitható mind a két irányban a megfelelő reagensekkel. Az *exo*-dioxolán acetálgűrű esetében akkor lesz szelektív a gyűrűnyitás, ha a gyűrű szomszédságában nincs szabad hidroxil, így a sztérikusan kevésbé gátolt oxigénen történik a reagens támadása, *endo* esetben a két irányító hatás összegződik (a szabad OH felől támad, és sztérikusan is erről az oldalról támad), így csak a 3X szabálynak megfelelő származék keletkezik.

Savas körülmények között hatékonyan eltávolítható az acetál és az éter származék is, de hidrogénezéssel nem lehet, a középső aromás gyűrű veszi fel a hidrogént, és nem az acetálos kötés hasad, ellentétben más acetálokkal. Az így kialakult 9',10'-dihidro származék meglehetősen stabil, mind Lewis- és protonsavakkal szemben is.

4. Kísérleti rész

Az olvadáspont értékeket Kofler készülékkel határoztam meg, és az értékek nem korrigáltak. Az optikai forgatóképességek mérése Perkin-Elmer polariméteren történtek szobahőmérsékleten. A reakciók követését, a termékek tisztaságának ellenőrzését Kieselgel 60 F₂₅₄ (Merck) rétegen végeztem vékonyréteg kromatográfiásan. Detektálás UV-lámpa alatt ($\lambda_1 = 254$ nm, $\lambda_2 = 366$ nm), illetve 5%-os etanos kénsavoldattal történt -130 °C-on. Az oszlopkromatográfiás elválasztáshoz, tisztításhoz Kieselgel 60 adszorbenst alkalmaztam. A szerves fázisok szárítását MgSO₄-al végeztem, majd csökkentett nyomáson 40 °C-on pároltam be. Az egydimenziós NMR spektrumok felvétele Bruker AC-200 (¹H 200.13 MHz, ¹³C 50.32 MHz), Bruker DRX-360 (¹H 360.13 MHz, ¹³C 90.56 MHz), a kétdimenziós NMR spektrumoké pedig Bruker DRX-400 (¹H 400.13 MHz, ¹³C 100.62 MHz) és Bruker DRX-500 (¹H 500.13 MHz, ¹³C 125.76 MHz) típusú spektrométereken készültek CDCl₃ oldószerben Me₄Si belső standard alkalmazásával. Egyéb deuterált oldószer esetében feltüntetve. A MALDI-TOF tömegspektrometriai mérések BIFLEX III (Bruker) készüléken történtek pozitív reflektoron módban. A mátrix 2,4,6-trihidroxi-acetofenon telített acetonitril oldata volt.

4.1. Általános módszerek

A) módszer 3,4-izopropilidén, 6-OMIP szintézisére:

18.6 mmol kiindulási anyagot oldottam 180 ml 2,2-dimetoxi-propánban, hozzáadtam 180 mg CSA-t, és kevertettem 48 órán át szobahőmérsékleten. Miután VRK jelzi, hogy kész a reakció, a savat semlegesítettem óvatosan TEA-al. Bepároltam az elegyet, majd oszlopkromatográfiával tisztítottam. Az eluens 1%-ban TEA-t tartalmazott.

B) módszer a 4,6-O-benzilidén-acetál kialakítására:

15.5 mmol kiindulási anyagot oldottam 80 ml száraz acetonitrilben majd hozzáadtam 3.5 ml (1.5 ekv.) benzaldehid-dimetilacetált és 90 mg CSA-t, kevertettem szobahőmérsékleten. Miután végbement a reakció, a savat semlegesítettem TEA-al (pár csepp), és bepároltam. Kristályosítással és/vagy oszlopkromatográfiával tisztítottam.

C) módszer a 4,6-O-benzilidén-acetál redukív gyűrűnyitására BF₃·OEt₂/Et₃SiH reagensekkel:

0.34 mmol kiindulási anyagot oldottam száraz DKM-ban, 0 °C-ra hűtöttem a reakcióelegyet és hozzáadtam 272 µl (5 ekv.) Et₃SiH-t, majd 86 µl (2 ekv.) BF₃·OEt₂ reagenst. Szobahőmérsékletre engedtem. Miután végbement a reakció, hígítottam DKM-al, mostam telített NaHCO₃ oldattal, vízzel, szárítottam és bepároltam. Oszlopkromatográfiával tisztítottam.

D) módszer az 'in situ' anomerizációs reakcióra TBABr-al:

Bróm cukor előállítása: a megfelelő arabinóz vagy fukóz tioetil származékát (1.1 ekv.) oldottam száraz DKM-ban, és 193 µl (1.1 ekv.) elemi brómot csepegtettem az oldatba. 30 perc után a reakcióelegyet bepároltam, majd kétszer száraz toluóllal is. Rétegen a kiindulási anyag fogyását néztem. 1.065 g akceptort, 604 mg (1.2 ekv.) TBABr-ot, 3 g 4 Å porított molekulaszitát összemértem, és oldottam száraz DMF-ben. Kevertettem 2 órán át majd hozzáadtam a bróm cukor száraz DKM-os oldatát. Reakcióidő 1 nap. Miután végbement a reakció a reakcióelegyet szűrtem Celite ágyon, mostam DKM-al, a szerves fázist mostam kétszer vízzel, szárítottam és bepároltam. Oszlopkromatográfiával tisztítottam.

Benzil-3,4-O-izopropilidén-6-O-(metoxidimetil)metil-β-D-galaktopiranozid (11).

5.02 g (18.6 mmol) benzil-β-D-galaktopiranozidot **10** reagáltattam **A**) módszer szerint. VRK szerint R_f = 0.54-nél (4:6 hexán-EtOAc) futott a termék. Oszlopkromatográfiával tisztítottam ugyanabban az eulensben, 1% TEA mellett, és 5.916 g (83%) szirupos **11**-et izoláltam. [α]_D = -2.1 (c 0.24, CHCl₃). C₂₀H₃₀O₇, M: 382.45.

Benzil-2-O-benzoil-3,4-O-izopropilidén-6-O-(metoxidimetil)metil-β-D-galaktopiranozid (12).

5.912 g (15.5 mmol) **11**-et oldottam 50 ml száraz DKM-ban és 4 ml száraz piridinben, 0 °C-ra hűtöttem a reakcióelegyet és hozzáadtam 1.98 ml (1.1 ekv.) benzoil-kloridot. Felengedtem szobahőmérsékletre, 4 óra után végbement a reakció. R_f = 0.60 (6:4 hexán-EtOAc). Hígítottam DKM-al, mostam kétszer 10%-os citromsav oldattal, vízzel, telített NaHCO₃ oldattal, ismét vízzel, szárítottam és bepároltam. A **12**-es nyersterméket tisztítás nélkül használtam a következő reakcióban. C₂₇H₃₄O₈, M: 486.55.

Benzil-2-O-benzoil-β-D-galaktopiranozid (13).

A **12**-es nyersterméket oldottam 30 ml 80%-os ecetsavban és 100 °C-ra melegítettem és 1 órán át kevertettem. Miután a reakció végbement (VRK: R_f = 0.74, 75:25 DKM-metanol)

bepároltam, majd háromszor ismét bepároltam reagens toluollal. A **13**-as nyersterméket tisztítás nélkül használtam fel. $C_{20}H_{22}O_7$, M: 374.38.

Benzil-4,6-O-benzilidén-2-O-benzoil-β-D-galaktopiranozid (14).

A **13**-as nyersterméket reagáltattam **B**) módszer szerint. A termék VRK-n $R_f = 0.55$ -nél futott (4:6 hexán-EtOAc). A nyersterméket kristályosítottam etanolból (96%-os), és 4.56 g fehér, kristályos **14**-et kaptam. Hozam 3 lépés után 64%. O.p.: 186-188 °C. $[\alpha]_D = -16.7$ (c 0.11, $CHCl_3$). $C_{27}H_{26}O_7$, M: 462.49.

Benzil-4,6-O-benzilidén-2-O-benzoil-β-D-gulopiranozid (15).

548 mg (1.2 mmol) **14**-et oldottam 5 ml száraz DKM és 170 μl száraz piridin elegyében, -30 °C-ra hűtöttem, és hozzácepegtettem 319 μl (1.90 mmol, 1.6 ekv.) Tf_2O -t. A reakcióelegy felmelegedett fokozatosan szobahőmérsékletre, és 1 óra után kész volt (VRK: $R_f = 0.62$, 10:1 toluol-aceton). Hígítottam DKM-al, mostam vízzel, tel. $NaHCO_3$ oldattal, ismét vízzel, szárítottam és bepároltam. Nagyvákuumon szárítottam 3 órát, majd a nyers triflátot oldottam 15 ml száraz acetonitrilben, hozzáadtam 1.02 g $TBANO_2$ -et, és 1 éjszakán át kevertettem. Miután VRK alapján elfogyott a triflát, az acetonitrilt lepároltam, hígítottam EtOAc-tal, mostam háromszor vízzel, szárítottam és bepároltam. Oszlopkromatográfiával tisztítottam, és 411 mg (75%) szirupos **15**-ös terméket kaptam. (VRK és oszlopkr.: $R_f = 0.49$, 1:1 hexán-EtOAc). $[\alpha]_D = -57.9$ (c 0.13, $CHCl_3$). 1H -NMR (360 MHz) δ (ppm) 7.96 (dd, 2H, J 8.3 Hz, J 1.15 Hz, aromás), 7.55-7.45 (m, 3H, aromás), 7.42-7.10 (m, 10H, aromás), 5.48 (s, 1H, PhCH), 5.38 (dd, 1H, J 8.4 Hz, J 3.1 Hz, H-2), 5.10 (d, 1H, J 8.4 Hz, H-1), 4.89 (d, 1H, J 12.7 Hz, PhCHH), 4.65 (d, 1H, J 12.7 Hz, PhCHH), 4.34-4.25 (m, 2H), 4.02-3.95 (m, 2H), 3.8-3.7 (m, 1H), 2.93 (bs, 1H, OH); ^{13}C -NMR (90 MHz) δ (ppm) 165.3 (PhCO), 137.7, 137.66, 133.34, 129.91, 129.81, 129.14, 128.73, 128.47, 128.31, 127.73, 127.61, 126.48 (aromás szenek), 101.18 (PhCH), 96.85 (C-1), 76.4, 71.34, 71.2, 68.92, 65.66 (vázszenek), 70.15 (PhCH₂), 69.31 (C-6); $C_{27}H_{26}O_7$, M: 462.49; *Anal.*: Számított: C 70.12, H 5.67. Mért: C 70.01, H 5.78.

Benzil-3-S-acetil-4,6-O-benzilidén-2-O-benzoil-3-dezoxi-β-D-galaktopiranozid (16).

1.64 g (3.55 mmol) **15**-öt oldottam 30 ml száraz DKM és 1.02 ml száraz piridin elegyében, -50 °C-ra hűtöttem, és hozzácepegtettem 955 μl (3.55 mmol, 1.6 ekv.) Tf_2O -t. A reakcióelegy felmelegedett fokozatosan 0 °C-ra. 1 óra után a reakcióelegyet hígítottam DKM-

al, mostam vízzel, tel. NaHCO₃ oldattal, ismét vízzel, szárítottam és bepároltam. A nyersterméket szárítottam nagyvákuumon 3 órát, majd hozzáadtam 10 ml száraz DMF-et és 1.21 g (10.6 mmol, 3 ekv.) KSAc-ot, és szobahőmérsékleten kevertettem egy éjszakát. Hígítottam DKM-al, mostam háromszor vízzel, szárítottam és bepároltam. VRK: R_f = 0.37, 10:1 toluol-aceton. Oszlopkromatográfiával tisztítottam (1:1 hexán-EtOAc), és kristályosítottam is etanolból. Összhozam: 1.64 g (87%) **16-os** tioacetil származék. O.p.: 141-142 °C. [α]_D = +48.1 (c 0.12, CHCl₃). ¹H-NMR (360 MHz) δ (ppm) 8.0-7.93 (m, 2H, aromás), 7.6-7.51 (m, 3H, aromás), 7.47-7.32 (m, 5H, aromás), 7.2-7.1 (m, 5H, aromás), 5.55 (s, 1H, PhCH), 5.52 (dd, 1H, *J* 8.4 Hz, *J* 3.1 Hz, H-2), 4.88 (d, 1H, *J* 12.7 Hz, PhCHH), 4.71 (d, 1H, *J* 7.8 Hz, H-1), 4.67 (d, 1H, *J* 12.7 Hz, PhCHH), 4.38 (d, 1H, *J* 12.4 Hz, H-6a), 4.18 (dd, 1H, *J* 11.4 Hz, *J* 3.2 Hz, H-3), 4.14-4.05 (m, 2H, H-4, H-6b), 3.69 (s, 1H, H-5), 2.23 (s, 3H, SC(=O)CH₃); ¹³C-NMR (90 MHz) δ (ppm) 195.29 (SC(=O)CH₃), 165.67 (PhCO), 137.83, 137.55, 133.54, 130.35, 130.09, 129.47, 128.77, 128.67, 128.61, 128.13, 128.05, 126.70 (aromás szén), 101.67 (PhCH), 101.06 (C-1), 76.25 (C-4), 70.19 (PhCH₂), 69.49 (C-2), 69.43 (C-6), 68.93 (C-5), 47.28 (C-3), 30.90 (SC(=O)CH₃); C₂₉H₂₈O₉S, M: 520.59; *Anal.*: Számított: C 66.91, H 5.42, S 6.16. Mért: C 66.75, H 5.52, S 6.22. MALDI-TOF: számított: [M+Na]⁺ 543.145, mért: 543.204.

Benzil-4,6-O-benzilidén-2-O-benzoil-3-dezoxi-3-C-nátriumszulfonát-β-D-galaktopiranozid (17).

1.366 g (2.6 mmol) **16-os** tioacetil származékot oldottam 50 ml jégcetben, hozzáadtam 5.15 g (20 ekv.) KOAc-ot és 4.02 g Oxont (2.5 ekv.). 2 napig keveredett, majd miután végbement a reakció, tel. NaHCO₃ oldattal, és szilárd NaHCO₃-tal semlegesítettem. A vizes fázist kiráztam háromszor EtOAc-al, a szerves fázist mostam egyszer tel. NaHCO₃ oldattal, vízzel, szárítottam és bepároltam. A nyersterméket oszlopkromatográfiával (R_f = 0.46, 95:5→9:1 DKM-metanol) tisztítottam, és 0.926 g (68%) **17-es** terméket izoláltam, visszamaradt 158 mg **16-os** tioacetil kiindulási anyag is. [α]_D = -25.8 (c 0.10, CHCl₃). ¹H-NMR (360 MHz, CD₃OD) δ (ppm) 8.04 (dd, 2H, *J* 8.3 Hz, *J* 1.2 Hz, aromás), 7.65-7.55 (m, 3H, aromás), 7.45 (t, 2H, *J* 7.7 Hz, aromás), 7.38-7.28 (m, 3H, aromás), 7.18-7.03 (m, 5H, aromás), 5.87 (dd, 1H, *J* 11.3 Hz, *J* 7.9 Hz, H-2), 5.69 (s, 1H, PhCH), 4.86 (d, 1H, *J* 12.6 Hz, PhCHH), 4.79 (d, 1H, *J* 7.9 Hz, H-1), 4.67 (d, 1H, *J* 2.5 Hz, H-4), 4.63 (d, 1H, *J* 12.4 Hz, PhCHH), 4.27 (dq, 2H, *J* 12.5 Hz, *J* 1.5 Hz, H-6a,b), 3.71-3.68 (m, 1H, H-5), 3.51 (dd, 1H, *J* 11.4 Hz, *J* 2.9 Hz, H-3); ¹³C-NMR (90 MHz, CD₃OD) δ (ppm) 167.20 (PhCO), 137.17, 136.67, 133.27, 130.01, 129.37, 128.79, 128.10, 127.93, 127.61, 125.98 (aromás szén),

100.83, 100.06 (PhCH, C-1), 74.11, 68.70, 68.46 (C-2, C-4, C-5), 70.27 (PhCH₂), 68.96 (C-6), 61.21 (C-3); C₂₇H₂₅NaO₉S, M: 548.54; *Anal.*: számított: C 59.12, H 4.59, Na 4.19, S 5.85, mért: C 59.02, H 4.62, S 5.89. MALDI-TOF: számított: [M+Na]⁺ 571.101, mért: 570.792.

1,4,6-Tri-O-acetil-2-O-benzoil-3-dezoxi-3-C-nátriumszulfonát- α,β -D-galaktopiranoz (18).

200 mg (mmol) **17**-es szulfonsavat oldottam 5 ml etanolban (96%) és 2 ml cc. AcOH-ban, hozzáadtam 50 mg Pd(C)-et (10%-os). H₂ atmoszférában kevertettem 1 éjszakán keresztül (VRK: R_f = 0.25, 8:2 DKM-metanol). Szűrtem Celite ágyon, mostam etanollal és bepároltam. A nyersterméket acetileztem 1 ml piridin és 0.75 ml Ac₂O elegyében. 2 óra alatt kész volt (VRK: R_f = 0.35, 85:15 DKM-metanol). A reakcióelegyet bepároltam, kétszer toluollal is, és oszlopoztam (9:1 DKM-metanol). 109 mg (57%) szirupos **18**-as terméket kaptam, amely anomerkeverék ¹H-NMR alapján: ($\alpha:\beta$ = 4:1), α -ra: 5.91 ppm, *J* 3.9 Hz-es, és β -ra: 6.48 ppm, *J* 4.5 Hz-es csatolási állandóval. C₁₉H₂₁NaO₁₂S, M: 496.42; *Anal.*: számított: C 45.97 H 4.26 S 6.46, mért: C 45.89, H 4.29, S 6.50. MALDI-TOF: számított: [M+Na]⁺ 519.055, mért: 519.204.

1,4,6-Tri-O-acetil-2-O-benzoil-3-dezoxi-3-C-metilszulfonát- α,β -D-galaktopiranoz (19).

896 mg (1.80 mmol) **18**-as szulfonsav sót oldottam reagens metanolban, és hozzáadtam Amberlite IR-120 H⁺ gyantát (nagyon savas pH). Redős szűrőn szűrtem, és óvatosan jeges hűtés mellett adagoltam hozzá a diazometán éteres oldatát halványsárga szín megjelenéséig. Az oldatot bepároltam és oszlopoztam (R_f = 0.50, 98:2 DKM-aceton), 390 mg (44%) **19**-es metilésztert kaptam (anomerkeverék, $\alpha:\beta$ = 4:1). C₂₀H₂₄O₁₂S, M: 488.46; *Anal.*: számított: C 49.18 H 4.95 S 6.56, mért: C 49.01 H 5.01 S 6.51. MALDI-TOF: számított: [M+Na]⁺ 511.089, mért: 511.258.

Etil-4,6-di-O-acetil-2-O-benzoil-3-dezoxi-3-C-metilszulfonát-1-tio- α,β -D-galaktopiranozid (20).

201 mg (0.58 mmol) **19**-es metilésztert oldottam száraz DKM-ban, hozzáadtam 128 μ l (3 ekv.) HSEt, 0 °C-ra hűtöttem a reakcióelegyet, és hozzáadtam 143 μ l (2 ekv.) BF₃·OEt₂-ot. 1 óra alatt kész volt. Hígítottam DKM-al, mostam vízzel háromszor, szárítottam és bepároltam. Oszlopkromatográfiával tisztítottam (R_f = 0.66, 98:2 DKM-aceton). 135 mg (48%) **20**-as tioglikozidot kaptam (anomerkeverék, $\alpha:\beta$ = 5:1). C₂₀H₂₆O₁₀S, M: 490.54; *Anal.*: számított: C 48.97 H 5.34 S 13.07, mért: C 48.88, H 5.36, S 13.10.

1,2,3,4-tetra-O-acetil- α,β -D-arabinopiranoz (22).

Háromnyakú lombikban (hűtővel, belső hőmérővel ellátott) 20 ml Ac₂O-ben oldottam 3 g NaOAc-ot 60 °C-on, majd óvatosan hozzáadtam 3.05 g D-arabinózt **21**, és melegítettem 80 °C-ra, ahol beindult a reakció és 91 °C-ig ment fel a hőmérséklet. VRK ($R_f = 0.36$, 6:4 hexán-EtOAc) jelezte, hogy végbement a reakció. Hígítottam DKM-al, mostam vízzel, tel. NaHCO₃ oldattal, ismét vízzel, szárítottam és bepároltam. 6.17 g nyersterméket kaptam. Rutin NMR alapján 4 fajta termék, valószínűleg piranoz (α/β) és furanoz (α/β) elegye. C₁₃H₁₈O₉, M: 318.28.

Etil-2,3,4-tri-O-acetil-1-tio- α,β -D-arabinopiranozid (23).

10 g (31.2 mmol) **22**-t oldottam 50 ml száraz DKM-ban, hozzáadtam 6.0 ml etántiólt (1.2 ekv.), -70 °C-ra hűtöttem a reakcióelegyet, hozzáadtam 8.0 ml (2 ekv.) BF₃·OEt₂ -ot és hagytam -30 °C-ra melegedni. 5 órát kevertettem addig, amíg melléktermékek nem kezdtek el megjelenni a termék foltja felett (VRK: $R_f = 0.32$, 7:3 hexán-EtOAc). Hígítottam DKM-al, mostam vízzel, telített NaHCO₃ oldattal kétszer, ismét vízzel, szárítottam és bepároltam. Oszlopkromatográfiával tisztítottam (65:35 hexán-EtOAc), és 7.946 g (72%) **23**-as szirupot kaptam. NMR alapján két anyag keveréke. C₁₃H₂₀O₇S, M: 320.36.

Etil-1-tio- α,β -D-arabinopiranozid (24).

7.94 g (25 mmol) **23**-t oldottam reagens MeOH-ban, hozzáadtam kat. NaOMe-ot, és fél órán át kevertettem. (VRK: $R_f = 0.49$, 9:1 DKM-metanol). Semlegesítettem Amberlite IR-120 H⁺ gyantával, szűrtem redős szűrőn, és bepároltam. 4.832 g **24**-es nyerstermékkel mentem tovább. C₇H₁₄O₄S, M: 194.25.

Etil-2,3,4-tri-O-benzil-1-tio- α -D-arabinopiranozid (25a).

4.83 g **24**-et oldottam száraz DMF-ben, 0 °C-ra hűtöttem, hozzáadtam 3.32 g (1.5 ekv. / OH) NaH-et, és fél óra után 11.05 ml (1.25 ekv. / OH) BnBr-ot csepegtettem. A reakciót 4 óra után metanol hozzáadásával óvatosan leállítottam, és bepároltam. Hígítottam DKM-al, mostam háromszor vízzel, szárítottam és bepároltam. VRK alapján egy főterméket ($R_f = 0.35$) és egy mellékterméket ($R_f = 0.52$) kaptam (eulens: 8:2 hexán-EtOAc). Oszlopozás után (9:1 hexán-EtOAc) 7.45 g (64%) **25a** főterméket és 2.97 g (26%) **25b** mellékterméket kaptam. **25-ös főtermékre:** α piranozid, $[\alpha]_D = +19.7$ (c 0.26, CHCl₃); ¹H-NMR (200 MHz) δ (ppm) 7.40-7.20 (m, 15H, aromás), 4.82-4.60 (m, 6H, 3x PhCH₂), 4.58 (d, 1H, J 7.0 Hz, H-1), 4.17 (dd, 1H, J 12.1 Hz, J 4.9 Hz, H-5a), 3.82 (t, 1H, J 7.2 Hz, H-2), 3.80-3.73 (m, 1H, H-4), 3.59 (dd,

1H, *J* 7.4 Hz, *J* 3.1 Hz, H-3), 3.34 (dd, 1H, *J* 12.1 Hz, *J* 2.1 Hz, H-5b), 2.84-2.56 (m, 2H, SCH₂CH₃), 1.28 (t, 3H, *J* 7.4 Hz, SCH₂CH₃); ¹³C-NMR (50 MHz) δ (ppm) 138.17, 138.10, 128.23, 128.02, 127.70, 127.62, 127.51, 127.48 (aromás szén), 84.52 (C-1), 79.15, 77.87, 72.30 (C-2, C-3, C-4), 74.45, 72.05, 70.90 (3x PhCH₂), 63.75 (C-5), 25.15 (SCH₂CH₃), 14.95 (SCH₂CH₃). C₂₈H₃₂O₄S, M: 464.62; *Anal.*: számított: C 72.38 H 6.94 S 6.90, mért: C 72.28, H 6.96, S 6.93. MALDI-TOF: számított: [M+Na]⁺ 487.2, mért: 487.3. **25b melléktermékre:** furanozid, [α]_D = +103 (c 0.30, CHCl₃); ¹H-NMR (200 MHz) δ (ppm) 7.34-7.17 (m, 15H, aromás), 5.37 (d, 1H, *J* 2.1 Hz, H-1), 4.63-4.40 (m, 6H, 3x PhCH₂), 4.36-4.25 (m, 1H), 4.03-3.95 (m, 2H), 3.71-3.55 (m, 2H), 2.82-2.50 (m, 2H, SCH₂CH₃), 1.27 (t, 3H, *J* 7.4 Hz, SCH₂CH₃); ¹³C-NMR (50 MHz) δ (ppm) 137.92, 137.62, 137.29, 128.22, 128.14, 127.74, 127.67, 127.61, 127.52, 127.38 (aromás szén), 88.65, 87.02, 83.43, 79.79 (C-1, C-2, C-3, C-4), 73.11, 71.96, 71.74 (3x PhCH₂), 68.94 (C-5), 25.04 (SCH₂CH₃), 14.69 (SCH₂CH₃). C₂₈H₃₂O₄S, M: 464.62; *Anal.*: számított: C 72.38 H 6.94 S 6.90, mért: C 72.26, H 6.96, S 6.95. MALDI-TOF: számított: [M+Na]⁺ 487.19, mért: 487.44.

Allil-2-acetamido-3,4,6-tri-O-acetil-2-dezoxi-β-D-glükopiranozid (28).

3.07 g (7.9 mmol) **26**-os glükózamin peracetátot oldottam 40 ml száraz DKE-ban, hozzáadtam 1.57 ml (1.1 ekv.) TMSOTf-ot és 50 °C-on keveredett 1 éjszakán át. VRK: R_f = 0.50, 20:1 DKM-metanol. TEA-al semlegesítettem óvatosan, majd bepároltam. Oszlopkromatográfiával tisztítottam (9:1 DKM-aceton, 0.5% TEA), és 2.55 g (98%) **27** oxazolin származékot kaptam (az NMR adatok egyeztek az irodalmiakkal¹⁵³). 2.53 g **27**-es oxazolin származékot oldottam 30 ml száraz DKM-ban, hozzáadtam 4 Å molekulaszitát, 3.17 ml (6 ekv.) allil-alkoholt és 281 μl (0.2 ekv.) TMSOTf-ot. Szobahőmérsékleten 4 óra alatt kész volt (VRK: R_f = 0.38, 20:1 DKM-metanol). Semlegesítettem TEA-al, szűrtem Celite-n, mostam DKM-al, bepároltam. Oszlopoztam (9:1 DKM-aceton), és 2.32 g (78% a kiindulásra nézve) **28**-as¹⁵⁴ szirupot kaptam. Etanolból kristályosítottam. O.p.: 161-163 °C. [α]_D = -14.7 (c 0.25, CHCl₃). ¹H-NMR (360 MHz) δ (ppm) 5.94-5.80 (m, 1H, OCH₂CHCH₂), 5.77 (d, 1H, *J* 8.7 Hz, NHAc, deuterálható), 5.36-5.16 (m, 3H, H-3, OCH₂CHCH₂), 5.08 (t, 1H, *J* 9.6 Hz, H-4), 4.73 (d, 1H, *J* 8.3 Hz, H-1), 4.42-4.04 (m, 4H, OCH₂CHCH₂, H-6a,b), 3.95-3.85 (m, 1H, H-2), 3.75-3.66 (m, 1H, H-5), 2.09, 2.04, 2.03, 1.96 (4s, 12H, 3x OCOCH₃, NHCOCH₃); ¹³C-NMR (90 MHz) δ (ppm) 170.89, 170.74, 170.27, 169.42 (3x OCOCH₃, NHCOCH₃), 133.56 (OCH₂CHCH₂), 117.78 (OCH₂CHCH₂), 99.66 (C-1), 72.39, 71.77, 68.71 (C-3, C-4, C-5), 69.95 (OCH₂CHCH₂), 54.72 (C-2), 23.34 (NHCOCH₃), 20.77, 20.72, 20.65 (3x OCOCH₃).

C₁₇H₂₅O₉N, M: 387.38; *Anal.*: számított: C 52.71 H 6.50 N 3.62, mért: C 52.63, H 6.55, N 3.59.

Allil-2-acetamido-2-dezoxi-β-D-glükopiranozid (29).

541 mg (1.4 mmol) **28**-at oldottam reagens metanolban, és hozzáadtam katalitikus mennyiségű NaOMe-ot. 2 óra után kész volt VRK szerint ($R_f = 0.29$, 10:3 EtOAc-metanol). Semlegesítettem Amberlite IR-120 H⁺ gyantával, szűrtem redős szűrőn, és bepároltam. **29**-es nyersteimből mentem tovább. C₁₁H₁₉O₆N, M: 261.27.

Allil-2-acetamido-4,6-O-benzilidén-2-dezoxi-β-D-glükopiranozid (9).

2.98 g **29**-es nyersteimet oldottam 50 ml száraz acetonitrilben, hozzáadtam 2.57 ml (1.5 ekv.) PhCH(OMe)₂-t és katalitikus CSA-t. 35 °C-on keveredett 4 óráig át. (VRK: $R_f = 0.56$, 95:5 DKM-metanol). Semlegesítettem TEA-al, és bepároltam. Izopropanolból kristályosítottam és 2.978 g (75%) fehér, kristályos **9**-et kaptam. O.p.: 272-273 °C. $[\alpha]_D = -80.2$ (c 0.10, CHCl₃). Az NMR spektrumok adatai megegyeztek az irodalmi adatokkal¹⁰⁶⁻¹⁰⁹. C₁₈H₂₃O₆N, M: 349.38; *Anal.*: számított: C 61.38 H 6.64 N 4.01, mért: C 61.35, H 6.69, N 3.98.

Allil-(4,6-di-O-acetil-2-O-benzoil-3-dezoxi-3-C-metilszulfonát-α-D-galaktopiranozil)-(1→3)-2-acetamido-4,6-O-benzilidén-2-dezoxi-β-D-glükopiranozid (30).

Az **5**-ös bróm cukor készítése frissen, 70 mg (0.14 mmol) **20**-as tioglikozidból történt elemi brómmal. A 100 mg (0.29 mmol, 2 ekv.) **9**-es akceptort, 150 mg (2 ekv.) Hg(CN)₂ és 500 mg 3 Å molekulaszitát szuszpendáltam 1 ml száraz nitro-metán és 2 ml száraz toluol elegyében, és lehűtöttem 0 °C-ra. A reakciót a bróm cukor nitro-metános oldatának hozzáadásával indítottam. Másfél óra után elfogyott a donor, új folt keletkezett (VRK: $R_f = 0.38$, 96:4 DKM-metanol). Hígítottam DKM-al, szűrtem Celite-n, mostam kétszer KI-os oldattal, vízzel, szárítottam és bepároltam. Oszlopkromatográfiával tisztítottam (eulens ugyanaz, mint a VRK esetében) és 44 mg (40%, donorra nézve) **30**-as diszacharidot nyertem. $[\alpha]_D = +20.5$ (c 0.12, CHCl₃). ¹H-NMR (500 MHz) δ (ppm) 7.94 (d, 2H, J 7.2 Hz, aromás), 7.60 (t, 1H, J 7.5 Hz, aromás), 7.51 (d, 2H, J 6.6 Hz, aromás), 7.44 (t, 2H, J 7.8 Hz, aromás), 7.37-7.29 (m, 3H, aromás), 6.10 (d, 1H, J 7.1 Hz, NHAc), 5.93-5.84 (m, 1H, OCH₂CHCH₂), 5.58 (d, 1H, J 2.5 Hz, H-2'), 5.53 (s, 1H, PhCH), 5.32-5.18 (m, 4H, H-1, H-1', OCH₂CHCH₂), 5.16-5.12 (m, 1H, H-5'), 4.76 (dd, 1H, J 7.8 Hz, J 1.6 Hz, H-4'), 4.57 (t, 1H, J 9.4 Hz, H-3), 4.37 (dd, 1H, J 10.5 Hz, J 4.7 Hz, H-6a), 4.36-4.31 (m, 1H, OCH₂CHCH₂), 4.13-4.08 (m, 1H,

OCH₂CHCH₂), 4.01-3.96 (m, 4H, H-6'a, OCH₃), 3.76 (t, 1H, *J* 10 Hz, H-6b), 3.67 (dd, 1H, *J* 7.8 Hz, *J* 2.5 Hz, H-3'), 3.62-3.56 (m, 1H, H-5), 3.54 (t, 1H, *J* 9.1 Hz, H-4), 3.18 (td, 1H, *J* 9.5 Hz, *J* 7.9 Hz, H-2), 3.08 (dd, 1H, *J* 12.2 Hz, *J* 2.5 Hz, H-6'b), 2.06 (s, 3H, OCOCH₃), 1.94, 1.91 (2s, 6H, OCOCH₃, NHCOCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz) δ (ppm) 171.07, 170.47, 170.02 (2x OCOCH₃, NHCOCH₃), 165.59 (OCOPh), 137.28, 133.99, 129.65, 129.10, 128.66, 128.52, 128.32, 126.39 (aromás szenek), 133.71 (OCH₂CHCH₂), 117.81 (OCH₂CHCH₂), 105.49 (C-1', *J* 179 Hz), 101.94 (PhCH, *J* 163 Hz), 98.93 (C-1, *J* 167 Hz), 80.60 (C-4), 79.43 (C-2), 77.19 (C-4'), 73.16 (C-3), 70.57 (OCH₂CHCH₂), 69.76 (C-5'), 68.83 (C-6), 66.02 (C-5), 63.78 (C-3'), 63.38 (C-6), 59.23 (C-2), 56.75 (OMe), 23.44 (NHCOCH₃), 20.70, 20.60 (2x OCOCH₃); C₃₆H₄₃O₁₆NS, M: 777.79; *Anal.*: számított: C 55.59 H 5.57 N 1.80 S 4.12, mért: C 55.50, H 5.62, N 1.85, S 4.05. MALDI-TOF: számított: [M+Na]⁺ 800.22, mért: 800.41.

Allil-(4,6-O-benzilidén-2-O-benzoil-3-O-klóracetil-β-D-galaktopiranozil)-(1→3)-2-acetamido-4,6-O-benzilidén-2-dezoxi-β-D-glükopiranozid (32).

A bróm cukor készítése frissen, a megfelelő 132 mg (0.24 mmol) **31**-es tiofenil-galaktopiranozidból történt elemi brómmal. A 100 mg (0.29 mmol, 1.1 ekv.) **9**-es akceptort, 123 mg (2 ekv.) Hg(CN)₂-ot és 500 mg 3 Å molekulaszitát szuszpendáltam 2 ml száraz nitrometán és 2 ml száraz toluol elegyében, és lehűtöttem 0 °C-ra. A reakciót a bróm cukor nitrometános oldatának hozzáadásával indítottam, és egy éjszakán át hagytam keveredni. VRK alapján új folt jelent meg R_f = 0.54-nél, 96:4 DKM-aceton eulensben. Hígítottam DKM-al, szűrtem Celite-n, a szűrletet mostam kétszer KI-os oldattal, vízzel, szárítottam és bepároltam. Oszlopkromatográfiával tisztítottam (eulens ugyanaz, mint a VRK esetében) és 96 mg (51% donorra nézve) **32**-es diszacharidot nyertem. [α]_D = +70.6 (c 0.07, CHCl₃ +1 csepp metanol). ¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃, CD₃OD) δ (ppm) 7.99 (d, 2H, *J* 7.2 Hz, aromás), 7.61 (t, 1H, *J* 7.3 Hz, aromás), 7.55-7.44 (m, 6H, aromás), 7.43-7.31 (m, 6H, aromás), 5.85-5.72 (m, 1H, OCH₂CHCH₂), 5.57 (dd, 1H, *J* 10.3 Hz, *J* 8.2 Hz, OCH₂CHCH₂), 5.53 (s, 1H, PhCH), 5.45 (s, 1H, PhCH), 5.21 (dd, 1H, *J* 17.2 Hz, *J* 1.5 Hz, OCH₂CHCH₂), 5.16-5.07 (m, 3H), 4.78 (d, 1H, *J* 8.2 Hz), 4.61 (t, 1H, *J* 9.2 Hz), 4.35-4.21 (m, 3H), 4.07-3.87 (m, 3H), 3.83-3.78 (m, 5H), 3.55 (dt, 1H, *J* 9.8 Hz, *J* 4.9 Hz), 3.11 (s, 1H), 3.06 (dd, 1H, *J* 9.5 Hz, *J* 8.6 Hz), 1.25 (s, 3H, NHCOCH₃); ¹³C-NMR (90 MHz, CDCl₃, CD₃OD) δ (ppm) 171.37 (NHCOCH₃), 167.10 (COCH₂Cl), 165.32 (PhCO), 137.07, 136.98, 136.61 (aromás szenek), 133.57, 133.33 (1 aromás C, OCH₂CHCH₂), 129.61, 129.01, 128.94, 128.84, 128.51, 128.24, 127.95, 126.07, 125.99 (aromás szenek), 117.43 (OCH₂CHCH₂), 101.61, 100.73, 100.49, 98.33 (2x PhCH, C-1, C-1', *J* 163.8 Hz, *J* 157.4 Hz, *J* 157.5 Hz, *J* 161 Hz), 80.94, 73.54, 72.95, 69.43, 65.87,

65.51 (vázszenek), 70.24 (OCH₂CHCH₂), 68.69, 68.43 (C-6, C-6'), 57.63 (C-2), 40.26 (COCH₂Cl), 22.04 (NHCOCH₃); C₄₀H₄₂O₁₃NCl, M: 780.21; *Anal.*: számított: C 61.58 H 5.43 N 1.80 Cl 4.54, mért: C 61.49, H 5.49, N 1.83. MALDI-TOF: számított: [M+Na]⁺ 802.22, mért: 802.35.

Allil-(2,3,4,6-tetra-O-acetil-β-D-galaktopiranozil)-(1→3)-2-acetamido-4,6-O-benzilidén-2-dezoxi-β-D-glükopiranozid (33).

2.55 g (7.3 mmol) **9**-es akceptort, 4.24 g (2 ekv.) Hg(CN)₂-ot, 6 g 3 Å molekulaszitát szuszpendáltam 50 ml száraz nitro-metán és 60 ml száraz toluol elegyében, és kevertettem 1 éjszakát. 3.76 g (9.14 mmol) acetobróm galaktóz (**8**) 10 ml száraz nitro-metános oldatát adtam hozzá, és kevertettem még 1 éjszakán át. VRK: R_f = 0.50, 96:4 DKM-metanol. Hígítottam DKM-al, szűrtem Celite-n, bepároltam, ismét hígítottam DKM-al, mostam kétszer KI-os oldattal, vízzel, szárítottam és bepároltam. Metanolból kristályosítottam, és 2.46 g (49%) **33**-as fehér kristályt nyertem. Az anyalúgot oszlopkromatográfiával tisztítottam (9:1→8:2 DKM-aceton), és még 2.28 g (46%) **33**-as szirupot nyertem. O.p.: 208-210 °C. [α]_D = -11.2 (c 0.27, CHCl₃). ¹H-NMR (200 MHz) δ (ppm) 7.53-7.32 (m, 5H, aromás), 6.00-5.76 (m, 2H, NHAc, OCH₂CHCH₂), 5.52 (s, 1H, PhCH), 5.35-5.10 (m, 5H), 4.93 (dd, 1H, *J* 10.3 Hz, *J* 3.3 Hz), 4.76 (d, 1H, *J* 7.9 Hz, H-1), 4.71 (t, 1H, *J* 9.3 Hz), 4.39-4.25 (m, 2H), 4.18-3.50 (m, 7H), 3.10 (td, 1H, *J* 9.7 Hz, *J* 7.9 Hz, H-2), 2.12, 2.00, 1.99, 1.96, 1.95 (5s, 15H, 4x OCOCH₃, NHCOCH₃); ¹³C-NMR (50 MHz) δ (ppm) 170.65, 170.16, 170.13, 170.04, 169.43 (4x OCOCH₃, NHCOCH₃), 137.05, 129.24, 128.30, 126.04 (aromás szenek), 133.55 (OCH₂CHCH₂), 117.89 (OCH₂CHCH₂), 101.48 (PhCH, *J* 162.6 Hz), 100.11 (C-1', *J* 162.1 Hz), 98.56 (C-1, *J* 167.6 Hz), 80.63, 76.55, 70.99, 69.35, 66.80, 65.75 (vázszenek), 70.46 (egyik vázszén és OCH₂CHCH₂, jelkioltás), 68.71 (C-6), 60.96 (C-6'), 58.32 (C-2), 23.56 (NHCOCH₃), 20.64, 20.51, 20.47, 20.43 (4x OCOCH₃); C₃₂H₄₁O₁₅N, M: 679.67; *Anal.*: számított: C 56.55 H 6.08 N 2.06, mért: C 56.51, H 6.12, N 2.09. MALDI-TOF: számított: [M+Na]⁺ 702.2, mért: 702.3.

Allil-2-acetamido-(2,3,4,6-tetra-O-acetil-β-D-galaktopiranozil)-(1→3)-6-O-benzil-2-dezoxi-β-D-glükopiranozid (34).

1.305 g (1.9 mmol) **33**-at reagáltattam **C**) módszer szerint. VRK (R_f = 0.48, 95:5 DKM-metanol). Az oszlopkromatográfia ugyanebben az elrendezésben történt, és 1.205 g (85%) **34**-es szirupot izoláltam. [α]_D = -17 (c 0.14, CHCl₃). ¹H-NMR (200 MHz) δ (ppm) 7.38-7.28 (m, 5H, aromás), 6.51 (d, 1H, *J* 7.3 Hz, NHAc), 5.98-5.74 (m, 1H, OCH₂CHCH₂), 5.41-5.13 (m, 4H),

5.04 (dd, 1H, J 10.4 Hz, J 3.4 Hz), 4.90 (d, 1H, J 8.3 Hz, H-1), 4.65-4.58 (m, 3H, PhCH₂), 4.43-4.28 (m, 2H), 4.16-4.01 (m, 4H), 3.93-3.83 (m, 2H), 3.75-3.35 (m, 3H), 3.15 (td, 1H, J 10 Hz, J 8.3 Hz, H-2), 2.16, 2.10, 2.02, 2.00, 1.98 (5s, 15H, 4x OCOCH₃, NHCOCH₃); ¹³C-NMR (50 MHz) δ (ppm) 170.67, 170.30, 170.10, 169.88, 169.07 (4x OCOCH₃, NHCOCH₃), 138.25, 128.15, 127.35 (aromás szenek), 133.82 (OCH₂CHCH₂), 117.52 (OCH₂CHCH₂), 101.21 (C-1'), 98.45 (C-1), 83.51, 75.13, 70.88, 70.72, 68.76, 66.89 (vázsszenek), 73.24 (PhCH₂), 69.96 (C-6, OCH₂CHCH₂), 61.43 (C-6'), 57.09 (C-2), 23.54 (NHCOCH₃), 20.63, 20.43, 20.35(dupla int.) (4x OCOCH₃); C₃₂H₄₃O₁₅N, M: 681.68; *Anal.*: számított: C 56.38 H 6.36 N 2.05, mért: C 56.29, H 6.36, N 2.09. MALDI-TOF: számított: [M+Na]⁺ 704.25, mért: 704.3.

Allil-(2,3,4,6-tetra-O-acetil- β -D-galaktopiranozil)-(1 $\rightarrow$ 3)-[2,3,4-tri-O-benzil- β -D-arabinopiranozil-(1 $\rightarrow$ 4)]-2-acetamido-6-O-benzil-2-dezoxi- β -D-glükopiranozid (35).

1.065 g (1.56 mmol) **34**-es diszacharid akceptort reagáltattam 1.45 g (3.1 mmol) tioetil arabinózból képzett brómcukorral (**6 D**) módszer szerint, 1 napig ment a reakció. VRK (R_f = 0.48, 6:4 hexán-aceton), oszloposítás ugyanebben az eulensben történt és 1.452 g (86%) **35**-ös szirupos triszacharidot izoláltam. $[\alpha]_D = -91.5$ (c 0.32, CHCl₃). ¹H-NMR (360 MHz) δ (ppm) 7.40-7.20 (m, 20H, aromás), 6.68 (d, 1H, J 9.3 Hz, NHAc), 5.92-5.79 (m, 1H, OCH₂CHCH₂), 5.38 (d, 1H, J 3.1 Hz), 5.32-5.10 (m, 4H), 5.01 (dd, 1H, J 10.5 Hz, J 3.3 Hz), 4.82-4.60 (m, 8H), 4.58-4.52 (m, 2H), 4.24 (dd, 1H, J 13.3 Hz, J 4.5 Hz), 4.16-3.62 (m, 15H), 2.06, 2.01, 1.97, 1.96, 1.55 (5s, 15H, 4x OCOCH₃, NHCOCH₃); ¹³C-NMR (90 MHz) δ (ppm) 170.08, 169.98, 169.87, 169.55, 169.40 (4x OCOCH₃, NHCOCH₃), 138.28, 137.98, 137.76 (aromás szenek), 133.89 (OCH₂CHCH₂), 128.29, 127.91, 127.66, 127.52, 127.42, 127.20 (aromás szenek), 117.13 (OCH₂CHCH₂), 99.19 (C-1', J 160.9 Hz), 98.27 (C-1, J 163.0 Hz), 93.73 (C-1'', J 166.7 Hz), 77.22, 76.04, 74.67, 73.14, 71.29, 70.71, 70.51, 69.97, 68.26, 66.80 (C-3,4,5,2',3',4',5',2'',3'',4''), 73.76, 73.04, 72.16, 71.40 (4x PhCH₂), 69.81 (OCH₂CHCH₂), 68.45 (C-6), 60.56, 60.38 (C-5'',6'), 49.67 (C-2), 22.60 (NHCOCH₃), 20.84, 20.43(tripla int.) (4x OCOCH₃); C₅₈H₆₉O₁₉N, M: 1084.16; *Anal.*: számított: C 64.25 H 6.41 N 1.29, mért: C 64.18, H 6.45, N 1.32. MALDI-TOF: számított: [M+Na]⁺ 1106.4, mért: 1106.6.

Allil-(2,3,4,6-tetra-O-acetil- β -D-galaktopiranozil)-(1 $\rightarrow$ 3)-[2,3,4-tri-O-benzil- α -L-fukopiranozil-(1 $\rightarrow$ 4)]-2-acetamido-6-O-benzil-2-dezoxi- β -D-glükopiranozid (36).

1.35 g (2.0 mmol) **34**-es diszacharid akceptort reagáltattam 1.53 g (3.2 mmol) tioetil fukozidból képzett brómcukorral (**7 D**) módszer szerint, 1 napig ment a reakció. VRK (R_f =

0.31, 6:4 hexán-aceton). Feldolgozás és oszlopkromatográfia **35**-nél leírtak szerint. 1.766 g (81%) szirupos **36**-ot izoláltam. $[\alpha]_D = -74.1$ (c 0.29, CHCl_3). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz) δ (ppm) 7.39-7.26 (m, 20H, aromás), 6.52 (d, 1H, J 8.8 Hz, NHAc), 5.88-5.82 (m, 1H, $\text{OCH}_2\text{CHCH}_2$), 5.38 (d, 1H, J 8.8 Hz), 5.28-5.15 (m, 5H), 5.02-4.97 (m, 2H), 4.84-4.67 (m, 8H), 4.51 (dd, 2H, J 13.4 Hz), 4.25 (dd, 1H), 4.15-4.04 (m, 8H), 3.97-3.84 (m, 5H), 3.75-3.70 (m, 2H), 2.15, 2.04, 1.98, 1.96, 1.65 (5s, 15H, 4x OCOCH_3 , NHCOCH_3), 1.20 (d, 3H, J 6.5 Hz, CH_3 -6''); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz) δ (ppm) 170.07, 169.95, 169.91, 169.61, 169.27 (4x OCOCH_3 , NHCOCH_3), 138.50, 138.33, 138.24, 137.81 (aromás szenek), 133.85 ($\text{OCH}_2\text{CHCH}_2$), 128.45, 128.32, 128.29, 128.26, 128.19, 128.14, 128.00, 127.87, 127.55, 127.47, 127.38, 127.03 (aromás szenek), 117.40 ($\text{OCH}_2\text{CHCH}_2$), 99.45 (C-1), 98.03 (C-1'), 93.64 (C-1''), 79.88, 76.89, 75.95, 75.43, 71.27, 70.76, 70.42, 69.73, 68.22, 66.78, 66.69 (vázszenek), 74.56, 73.79, 72.96, 72.67 (4x PhCH_2), 69.34 ($\text{OCH}_2\text{CHCH}_2$), 68.34 (C-6), 60.43 (C-6'), 50.90 (C-2), 22.76 (NHCOCH_3), 20.79, 20.50, 20.44(dupla int.) (4x OCOCH_3), 16.61 (C-6''); $\text{C}_{59}\text{H}_{71}\text{O}_{19}\text{N}$, M: 1098.19; *Anal.*: számított: C 64.53 H 6.52 N 1.28, mért: C 64.49, H 6.56, N 1.24. MALDI-TOF: számított: $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 1120.452, mért: 1120.783.

Allil-2-acetamido-6-O-benzil-[2,3,4-tri-O-benzil- β -D-arabinopiranozil)-(1 $\rightarrow$ 4)]-2-dezoxi-(β -D-galaktopiranozil)-(1 $\rightarrow$ 3)- β -D-glükopiranozid (37).

1.452 g (1.34 mmol) **35**-ös triszacharidot oldottam reagens metanolban és hozzáadtam katalitikus mennyiségű NaOMe-ot. A reakció 2 óra alatt kész volt (VRK: $R_f = 0.29$, 9:1 DKM-metanol). Semlegesítettem Amberlite IR-120 H^+ gyantával, szűrtem redős szűrőn, és bepároltam. Izopropanolból kristályosítottam. 1.108 g (79%) **37**-es fehér kristályokat izoláltam. O.p.: 208-209 °C. $[\alpha]_D = -103.5$ (c 0.11, CHCl_3). $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_3OD) δ (ppm) 7.44-7.20 (m, 20H, aromás), 5.98-5.76 (m, 1H, $\text{OCH}_2\text{CHCH}_2$), 5.35-5.10 (m, 3H), 4.86-4.24 (m, 12H), 4.20-3.30 (m, 22H), 1.88 (s, 3H, NHCOCH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CD_3OD) δ (ppm) 171.82 (NHCOCH_3), 138.21, 138.04, 137.67(dupla int.)(aromás szenek), 133.53 ($\text{OCH}_2\text{CHCH}_2$), 128.27, 128.30, 128.07, 127.65, 127.56, 127.37, 127.30, 127.22 (aromás szenek), 117.05 ($\text{OCH}_2\text{CHCH}_2$), 102.15 (C-1'), 99.30 (C-1), 96.84 (C-1''), 77.45, 75.80 (dupla int.) 75.08, 74.17, 73.37, 72.97, 72.40, 70.94, 68.36 (vázszenek), 74.60, 73.10, 71.25 (dupla int.) (4x PhCH_2), 69.40 ($\text{OCH}_2\text{CHCH}_2$), 68.01 (C-6), 61.79, 60.42 (C-5'',6'), 53.97 (C-2), 22.34 (NHCOCH_3); $\text{C}_{50}\text{H}_{61}\text{O}_{15}\text{N}$, M: 916.02; *Anal.*: számított: C 65.56 H 6.71 N 1.53, mért: C 65.45, H 6.74, N 1.57. MALDI-TOF: számított: $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 938.394, mért: 938.603.

Allil-2-acetamido-6-O-benzil-[2,3,4-tri-O-benzil- α -L-fukopiranozil)-(1 $\rightarrow$ 4)]-2-dezoxi-(β -D-galaktopiranozil)-(1 $\rightarrow$ 3)- β -D-glükopiranozid (38).

1.676 g (1.53 mmol) **36**-os triszacharidot reagáltattam a **37**-nél leírtak szerint. (VRK: R_f = 0.32, 9:1 DKM-metanol). Oszlopkromatográfia után 1.103 g (78%) szirupos **38**-as terméket kaptam. $[\alpha]_D = -82.7$ (c 0.14, CHCl_3). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz) δ (ppm) 7.39-7.42 (m, 20H), 5.88-5.81 (m, 1H, $\text{OCH}_2\text{CHCH}_2$), 5.27-5.15 (m, 3H), 4.94 (d, 1H, J 11.4 Hz), 4.78 (d, 1H, J 4.3 Hz), 4.74-4.71 (m, 3H), 4.60 (d, 2H, J 10.3 Hz), 4.50-4.41 (m, 4H), 4.29 (dd, 1H, J 12.8 Hz, J 4.9 Hz), 4.21 (bd, 1H, J 5.7 Hz), 4.12-4.02 (m, 4H), 4.01-3.86 (m, 6H), 3.86-3.75 (m, 1H), 3.73-3.62 (m, 4H), 3.56 (bs, 2H), 3.46 (bs, 1H), 3.40-3.37 (m, 2H), 1.70 (s, 3H, NHCOCH_3), 1.14 (d, 3H, J 6.0 Hz, CH_3 -6''); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz) δ (ppm) 171.05 (NHCOCH_3), 138.50, 138.47, 137.90, 137.73 (aromás szén), 133.54 ($\text{OCH}_2\text{CHCH}_2$), 128.41, 128.30, 128.13, 127.89, 127.66, 127.56, 127.52, 127.25 (aromás szén), 117.99 ($\text{OCH}_2\text{CHCH}_2$), 101.56 (C-1), 98.84 (C-1'), 94.94 (C-1''), 79.47, 77.39, 75.99, 75.78, 74.69, 73.26, 72.12, 71.31, 68.77, 67.06 (vázszén), 74.95, 74.02, 73.08, 72.50 (4x PhCH_2), 69.54, 69.14 (C-6, $\text{OCH}_2\text{CHCH}_2$), 62.04 (C-6'), 50.37 (C-2), 22.87 (NHCOCH_3), 16.58 (C-6''); $\text{C}_{51}\text{H}_{63}\text{O}_{15}\text{N}$, M: 930.04; *Anal.*: számított: C 65.86 H 6.83 N 1.51, mért: C 65.78, H 6.79, N 1.56. MALDI-TOF: számított: $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 952.410, mért: 952.702.

Allil-2-acetamido-6-O-benzil-[2,3,4-tri-O-benzil- β -D-arabinopiranozil)-(1 $\rightarrow$ 4)]-2-dezoxi-(3,4-O-izopropilidén-6-O-(metoxidimetil)metil- β -D-galaktopiranozil)-(1 $\rightarrow$ 3)- β -D-glükopiranozid (39).

192 mg (0.21 mmol) **37** kiindulási anyagot reagáltattam **A**) módszer szerint. (VRK: 96:4 DKM-metanol, R_f = 0.47 a diizopropilidén származékra, és R_f = 0.41 **39**-re). Oszlopkromatográfiával elválasztottam **39**-et a diizopropilidén származékkal együtt (170 mg) a többi mellékterméktől. $\text{C}_{57}\text{H}_{73}\text{O}_{16}\text{N}$, M: 1028.19.

Allil-2-acetamido-6-O-benzil-[2,3,4-tri-O-benzil- α -L-fukopiranozil)-(1 $\rightarrow$ 4)]-2-dezoxi-(3,4-O-izopropilidén-6-O-(metoxidimetil)metil- β -D-galaktopiranozil)-(1 $\rightarrow$ 3)- β -D-glükopiranozid (40).

377 mg (0.41 mmol) **38**-at reagáltattam **A**) módszer szerint. (VRK: 1:1 hexán-aceton, R_f = 0.46 a diizopropilidén származékra, és R_f = 0.59 **40**-re). Oszlopkromatográfiával elválasztottam **40**-et a diizopropilidén származékkal együtt (336 mg) a többi mellékterméktől. $\text{C}_{58}\text{H}_{75}\text{O}_{16}\text{N}$, M: 1042.21.

Allil-2-acetamido-6-O-benzil-[2,3,4-tri-O-benzil-β-D-arabinopiranozil)-(1→4)]-(2-O-benzoil-3,4-O-izopropilidén-6-O-(metoxidimetil)metil-β-D-galaktopiranozil)-(1→3)-2-dezoxi-β-D-glükopiranozid (41).

170 mg **39**-et, amely tartalmazza a diizopropilidén-acetál származékot is, oldottam 2 ml száraz piridinben, és hozzáadtam 80 mg (2 ekv.) benzoesavanhidridet. 1 éjszaka alatt végbement a reakció. Bepároltam, hígítottam DKM-al, mostam kétszer vízzel, szárítottam és bepároltam. VRK: (96:4 DKM-metanol) $R_f = 0.64$ -nél **41**-es, és $R_f = 0.41$ -nél a diizopropilidén származék. Oszlopkromatográfia után 117 mg (63%) szirupos **41**-et kaptam. $[\alpha]_D = -61.8$ (c 0.09, CHCl_3). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz) δ (ppm) 7.40-7.20 (m, 25H), 6.74 (d, 1H, J 9 Hz, NHAc), 5.46-5.35 (m, 1H, $\text{OCH}_2\text{CHCH}_2$), 5.30-5.25 (m, 2H), 5.08-4.97 (m, 2H), 4.80-4.60 (m, 8H), 4.36 (s, 2H), 4.32 (dd, 1H, J 7.4 Hz, J 5.3 Hz), 4.26 (dd, 1H, J 5.3 Hz, J 1.8 Hz), 4.10-4.02 (m, 3H), 3.98-3.85 (m, 4H), 3.84-3.60 (m, 9H), 3.17 (s, 3H, OCH_3), 1.57, 1.51, 1.32, 1.31, 1.30 (5s, 15H, NHCOCH_3 , 2x izoprop. metilek, 2x MIP metilek); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz) δ (ppm) 169.54 (NHCOCH_3), 165.11 (PhCO), 138.41, 138.32, 138.05, 137.39 (aromás szenek), 133.84, 132.86 ($\text{OCH}_2\text{CHCH}_2$, 1 aromás C), 130.01, 129.84, 128.39, 128.24, 128.18, 128.13, 127.82, 127.76, 127.57, 127.44, 127.29, 127.18 (aromás szenek), 117.10 ($\text{OCH}_2\text{CHCH}_2$), 110.23 (izop. acetálos C), 100.23 (MIP acetálos C), 97.91, 97.44 (C-1, C-1'), 93.26 (C-1''), 77.40, 77.07, 76.09, 73.61, 73.34, 73.16, 72.06, 70.60 (vázsszenek), 73.58, 72.85, 72.15, 72.06 (4x PhCH_2), 69.98 ($\text{OCH}_2\text{CHCH}_2$), 67.95 (C-6), 60.37, 59.64 (C-5'', 6'), 48.46 (C-2), 27.71, 26.20 (izop. metilek), 24.37, 24.17 (MIP metilek), 22.57 (NHCOCH_3); $\text{C}_{64}\text{H}_{77}\text{O}_{17}\text{N}$, M: 1132.29; *Anal.*: számított: C 67.89 H 6.85 N 1.24, mért: C 67.92, H 6.86, N 1.27. MALDI-TOF: számított: $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 1154.509, mért: 1154.709.

Allil-2-acetamido-6-O-benzil-[2,3,4-tri-O-benzil-α-L-fukopiranozil)-(1→4)]-(2-O-benzoil-3,4-O-izopropilidén-6-O-(metoxidimetil)metil-β-D-galaktopiranozil)-(1→3)-2-dezoxi-β-D-glükopiranozid (42).

336 mg **40**-et, amely tartalmazza a diizopropilidén-acetál származékot is, reagáltattam **41**-nél leírtak szerint (VRK: 6:4 hexán-aceton, $R_f = 0.52$), és oszlopkromatográfia után 231 mg (60%) szirupos **42**-t izoláltam. $[\alpha]_D = -73.7$ (c 0.06, CHCl_3). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz) δ (ppm) 7.50-7.20 (m, 25H), 6.72 (d, 1H, J 8.7 Hz, NHAc), 5.45-5.35 (m, 1H, $\text{OCH}_2\text{CHCH}_2$), 5.28 (t, 1H, J 8 Hz), 5.25 (d, 1H, J 3.9 Hz), 5.08-4.95 (m, 3H), 4.82-4.72 (m, 3H), 4.70-4.62 (m, 4H), 4.35-4.26 (m, 4H), 4.13-4.01 (m, 4H), 3.99-3.82 (m, 6H), 3.75 (t, 1H, J 7.6 Hz), 3.72-3.54 (m, 4H), 3.20 (s, 3H, OMe), 1.60, 1.58, 1.33 (3s, 15H, NHCOCH_3 , 2x izoprop. metilek, 2x MIP metilek), 1.18 (d, 3H, J 6.5 Hz, CH_3 -6''); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz) δ (ppm) 169.62 (NHCOCH_3),

165.09 (PhCO), 138.62, 138.39, 137.77 (aromás szén), 133.90, 132.96 (OCH₂CHCH₂, 1 aromás C), 130.08, 129.89, 128.61, 128.38, 128.29, 128.18, 127.93, 127.76, 127.59, 127.52, 127.33, 127.09 (aromás szén), 117.09 (OCH₂CHCH₂), 110.27 (izop. acetálos C), 100.13 (MIP acetálos C), 98.23, 97.35 (C-1, C-1'), 92.58 (C-1''), 79.79, 77.15, 74.87, 73.56, 69.50, 66.84 (vázszén), 74.87, 73.30, 72.06 (4x PhCH₂), 69.99 (OCH₂CHCH₂), 67.95 (C-6), 59.56 (C-6'), 48.56 (C-2), 27.81, 26.23 (izop. metilek), 24.45, 24.25 (MIP metilek), 22.65 (NHCOCH₃), 16.72 (C-6''); C₆₅H₇₉O₁₇N, M: 1146.32; *Anal.*: számított: C 68.10 H 6.95 N 1.22, mért: C 68.01, H 6.99, N 1.24. MALDI-TOF: számított: [M+Na]⁺ 1168.525, mért: 1168.652.

Allil-2-acetamido-6-O-benzil-[2,3,4-tri-O-benzil-β-D-arabinopiranozil)-(1→4)]-(2-O-benzoil-β-D-galaktopiranozil)-(1→3)-2-dezoxi-β-D-glükopiranozid (43).

117 mg (0.10 mmol) **41**-et oldottam 15 ml 80%-os evetsavban, és kevertettem egy éjszakát 50 °C-on. (VRK: R_f = 0.26, 92:8 DKM-metanol). Bepároltam, kétszer toluollal is, és oszlopoztam. 92 mg (87%, 40% 3 lépésre) szirupos **43**-at izoláltam. [α]_D = -91.1 (c 0.19, CHCl₃). ¹H-NMR (500 MHz) δ (ppm) 8.07 (d, 2H, *J* 7.7 Hz, aromás), 7.52 (t, 1H, *J* 7.4 Hz, aromás), 7.44-7.13 (m, 22H, aromás), 6.89 (d, 1H, *J* 9.7 Hz, NHAc), 5.68-5.58 (m, 1H, OCH₂CHCH₂), 5.29 (t, 1H, *J* 8.9 Hz), 5.26 (d, 1H, *J* 3.4 Hz), 5.20-5.06 (m, 2H), 4.92 (d, 1H, *J* 7.9 Hz), 4.75-4.53 (m, 8H), 4.25 (d, 1H, *J* 8.6 Hz), 4.10-3.70 (m, 19 H), 3.52-3.40 (m, 2H), 1.50 (s, 3H, NHCOCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz) δ (ppm) 170.15 (NHCOCH₃), 165.55 (PhCO), 138.37, 138.09, 137.63 (aromás szén), 133.89, 133.27 (OCH₂CHCH₂, 1 aromás C), 129.96, 129.69, 128.61, 128.43, 128.37, 128.31, 128.18, 127.99, 127.82, 127.62, 127.54, 127.37, 127.33 (aromás szén), 117.06 (OCH₂CHCH₂), 98.24, 97.84 (C-1, C-1'), 93.25 (C-1''), 77.32, 76.22, 74.90, 73.21, 72.99, 72.41, 72.22, 70.67, 70.06, 69.84 (vázszén), 73.92, 72.69, 71.96, 71.49 (4x PhCH₂), 70.26 (OCH₂CHCH₂), 68.45 (C-6), 62.57 (C-6'), 60.47 (C-5''), 48.91 (C-2), 22.56 (NHCOCH₃); C₅₇H₆₅O₁₆N, M: 1020.12; *Anal.*: számított: C 67.11 H 6.42 N 1.37, mért: C 69.98, H 6.49, N 1.42. MALDI-TOF: számított: [M+Na]⁺ 1042.420, mért: 1042.522.

Allil-2-acetamido-6-O-benzil-[2,3,4-tri-O-benzil-α-L-fukopiranozil)-(1→4)]-(2-O-benzoil-β-D-galaktopiranozil)-(1→3)-2-dezoxi-β-D-glükopiranozid (44).

227 mg (0.20 mmol) **42**-t reagáltattam **43**-nál leírtak szerint. (VRK: R_f = 0.43, 92:8 DKM-metanol). Oszlopkromatográfia után 180 mg (88%, 42% 3 lépésre) szirupos **44**-et izoláltam. [α]_D = -86.7 (c 0.11, CHCl₃). ¹H-NMR (500 MHz) δ (ppm) 8.08 (d, 2H, *J* 7.9 Hz,

aromás), 7.51 (t, 1H, J 7.2 Hz, aromás), 7.44-7.12 (m, 22H, aromás), 6.95 (d, 1H, J 9.7 Hz, NHAc), 5.70-5.60 (m, 1H, OCH₂CHCH₂), 5.31 (t, 1H, J 8.7 Hz), 5.27 (d, 1H, J 3.7 Hz), 5.18 (d, 1H, J 17.3 Hz), 5.11 (d, 1H, J 10.7 Hz), 4.98-4.90 (m, 2H), 4.73-4.55 (m, 7H), 4.28 (d, 1H, J 10.4 Hz), 4.20-3.65 (m, 17H), 3.50 (m, 2H), 3.44 (dd, 1H, J 10.3 Hz, J 4.3 Hz), 1.52 (s, 3H, NHCOCH₃), 1.19 (d, 3H, J 6.0 Hz, CH₃-6''); ¹³C-NMR (125 MHz) δ (ppm) 170.16 (NHCOCH₃), 166.52 (PhCO), 138.50, 138.40, 138.08, 137.55 (aromás szenek), 133.93, 133.29 (OCH₂CHCH₂, 1 aromás C), 129.94, 128.78, 128.55, 128.37, 128.19, 128.16, 128.01, 127.57, 127.46, 127.40, 127.32, 127.17 (aromás szenek), 117.06 (OCH₂CHCH₂), 98.28, 97.89 (C-1, C-1'), 92.21 (C-1''), 79.64, 77.29, 76.22, 74.83, 72.51, 72.18, 70.01, 69.93, 69.35, 67.04 (vázszenek), 74.96, 73.78, 72.72 (kioltás), 72.60 (4x PhCH₂), 70.24 (OCH₂CHCH₂), 68.46 (C-6), 62.68 (C-6'), 48.67 (C-2), 22.54 (NHCOCH₃), 16.66 (C-6''); C₅₈H₆₇O₁₆N, M: 1034.15; *Anal.*: számított: C 67.36 H 6.53 N 1.35, mért: C 67.25, H 6.58, N 1.31.

Allil-2-acetamido-6-O-benzil-[2,3,4-tri-O-benzil- β -D-arabinopiranozil)-(1 $\rightarrow$ 4)]-(4,6-O-benzilidén-2-O-benzoil- β -D-galaktopiranozil)-(1 $\rightarrow$ 3)-2-dezoxi- β -D-glükopiranozid (45).

92 mg (0.09 mmol) **43**-at reagáltattam **B**) módszer szerint. (VRK: R_f = 0.45, 94:6 DKM-metanol vagy R_f = 0.42, EtOAc). Oszlopozás (EtOAc) után 79 mg (79%) szirupos **45**-öt izoláltam. [α]_D = -90.6 (c 0.11, CHCl₃). ¹H-NMR (360 MHz) δ (ppm) 8.08 (d, 2H, J 7.5 Hz, aromás), 7.60-7.40 (m, 5H, aromás), 7.39-7.16 (m, 23H, aromás), 6.24 (d, 1H, J 7 Hz, NHAc), 5.66-5.53 (m, 2H, OCH₂CHCH₂, PhCH), 5.39 (t, 1H, J 8.9 Hz), 5.19-5.01 (m, 4H), 4.96 (d, 1H, J 7.9 Hz, H-1 vagy H-1'), 4.77 (s, 1H, H-1''), 4.75 (d, 1H, J 6.4 Hz, H-1 vagy H-1'), 4.60-4.53 (m, 3H), 4.36-4.18 (m, 8H), 4.08-3.76 (m, 8H), 3.72-3.65 (m, 2H), 3.60-3.49 (m, 3H), 2.79 (bs, 1H, 3'-OH), 1.72 (s, 3H, NHCOCH₃); ¹³C-NMR (90 MHz) δ (ppm) 170.40 (NHCOCH₃), 166.13 (PhCO), 139.01, 138.39, 137.59 (aromás szenek), 134.04, 133.41 (OCH₂CHCH₂, 1 aromás C), 130.12, 129.93, 129.36, 128.66, 128.42, 128.30, 127.53, 127.40, 126.19 (aromás szenek), 117.52 (OCH₂CHCH₂), 100.95 (PhCH, J 159.8 Hz), 98.76 (C-1 v. C-1', J 159.2 Hz), 97.63 (C-1 v. C-1', J 165.3 Hz), 95.56 (C-1'', J 167.2 Hz), 77.89, 76.17, 75.82, 74.62, 74.57, 72.72, 71.91, 71.29, 66.68 (vázszenek), 74.45, 73.03 (kioltás), 71.70, 71.48 (4x PhCH₂), 69.23, 69.14, 68.98 (OCH₂CHCH₂, C-6,6'), 60.77 (C-5''), 53.31 (C-2), 23.28 (NHCOCH₃); C₆₄H₆₉O₁₆N, M: 1108.23; *Anal.*: számított: C 69.36 H 6.28 N 1.26, mért: C 69.40, H 6.31, N 1.22. MALDI-TOF: számított: [M+Na]⁺ 1130.451, mért: 1131.045.

Allil-2-acetamido-6-O-benzil-[2,3,4-tri-O-benzil- α -L-fukopiranozil)-(1 $\rightarrow$ 4)]-(4,6-O-benzilidén-2-O-benzoil- β -D-galaktopiranozil)-(1 $\rightarrow$ 3)-2-dezoxi- β -D-glükopiranozid (46).

133 mg (0.13 mmol) **44**-et reagáltattam **45**-nél leírtak alapján. (VRK: $R_f = 0.57$, 94:6 DKM-metanol). Oszloposítás (ugyanabban az eulensben, mint a VRK) után 107 mg (74 %) **46**-os szirupot kaptam. $[\alpha]_D = -74.4$ (c 0.08, CHCl_3). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz) δ (ppm) 8.08 (d, 2H, J 7.2 Hz, aromás), 7.57 (t, 2H, J 7 Hz, aromás), 7.47 (t, 2H, J 8.2 Hz, aromás), 7.40-7.16 (m, 24H), 5.93 (d, 1H, J 6.4 Hz, NHAc), 5.70-5.60 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CHCH}_2$, PhCH), 5.41 (t, 1H, J 8.3 Hz), 5.20-4.95 (m, 3H), 4.86 (d, 1H, J 8.2 Hz, H-1 vagy H-1'), 4.84 (d, 1H, J 5.8 Hz, H-1 vagy H-1'), 4.77 (d, 1H, J 11.4 Hz, PhCHH), 4.72-4.58 (m, 4H), 4.56-4.40 (m, 2H), 4.38-4.20 (m, 4H), 4.11-4.03 (m, 2H), 4.03-3.85 (m, 6H), 3.82 (dd, 1H, J 10.7 Hz, J 4.5 Hz), 3.72-3.67 (m, 1H), 3.60-3.55 (m, 2H), 3.44 (s, 1H), 3.26 (bs, 1H), 2.77 (d, 1H, J 10.6 Hz), 1.86 (s, 3H, NHCOCH_3), 1.24 (d, 3H, J 6.5 Hz, $\text{CH}_3\text{-6''}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz) δ (ppm) 170.39 (NHCOCH_3), 165.79 (PhCO), 139.24, 139.07, 138.33, 138.20 (aromás szenek), 133.82, 133.27 ($\text{OCH}_2\text{CHCH}_2$, 1 aromás C), 129.91, 129.60, 129.05, 128.57, 128.21, 127.91, 127.62, 127.46, 127.26, 127.04, 125.83 (aromás szenek), 117.29 ($\text{OCH}_2\text{CHCH}_2$), 100.34, 99.21, 97.39, 96.09 (PhCH , C-1, C-1', C-1''), 79.67, 78.50, 75.74, 75.60, 75.03, 73.49, 71.84, 71.43, 66.51, 66.47 (vázszenek), 74.91, 74.29, 72.81, 71.62 (4x PhCH_2), 69.12 (dupla int.), 68.30 ($\text{OCH}_2\text{CHCH}_2$, C-6,6'), 23.34 (NHCOCH_3), 16.37 (C-6''); $\text{C}_{65}\text{H}_{71}\text{O}_{16}\text{N}$, M: 1122.26; *Anal.*: számított: C 69.56 H 6.38 N 1.25, mért: C 69.50, H 6.42, N 1.26. MALDI-TOF: számított: $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 1144.467, mért: 1144.997.

Allil-2-acetamido-6-O-benzil-[2,3,4-tri-O-benzil- β -D-arabinopiranozil)-(1 $\rightarrow$ 4)]-(4,6-O-benzilidén-2-O-benzoil- β -D-gulopiranozil)-(1 $\rightarrow$ 3)-2-dezoxi- β -D-glükopiranozid (47).

79 mg (0.07 mmol) **45**-öt oldottam 2 ml száraz DKM-ban és 0.5 ml száraz piridinben, és lehűtöttem -65°C -ra. Hozzáadtam 19 μl TiF_2O -t (1.6 ekv.) és felengedtem a hőmérsékletet 0°C -ra. 4 óra múlva kész volt VRK ($R_f = 0.85$, 94:6 DKM-metanol) alapján. Hígítottam DKM-al, mostam kétszer vízzel, szárítottam és bepároltam. Nyers termékkel mentem tovább. A nyers szirupot oldottam 10 ml száraz acetonitrilben, és hozzáadtam 200 mg TBANO_2 -et és kevertettem egy éjszakán át 35°C -on. VRK új folt megjelenését mutatta, a triflát származék elfogyott ($R_f = 0.53$, EtOAc). Lepároltam az acetonitrilt, hígítottam EtOAc -al, mostam háromszor vízzel, szárítottam és bepároltam. Oszlopkromatográfia (EtOAc) után 63 mg (79%) szirupos **47**-es guloszármazékot izoláltam. $[\alpha]_D = -38.5$ (c 0.09, CHCl_3) $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz) δ (ppm) 8.08 (d, 2H, J 7.4 Hz, aromás), 7.58 (t, 1H, J 7.4 Hz, aromás), 7.54-7.40 (m, 5H), 7.36-7.16 (m, 22H), 6.20 (d, 1H, J 8 Hz, NHAc), 5.72-5.58 (m, 1H, $\text{OCH}_2\text{CHCH}_2$), 5.54 (s, 1H, PhCH), 5.38-5.30 (m, 2H), 5.19-5.03 (m, 3H), 4.84-4.73 (m, 2H), 4.60-4.49 (m, 3H), 4.42-4.11 (m, 8H), 4.10-3.81 (m, 10H), 3.80-3.75 (bs, 1H), 3.69-3.48 (m, 3H), 2.96 (bs, 1H,

OH), 1.78 (s, 3H, NHCOCH_3); ^{13}C -NMR (90 MHz) δ (ppm) 170.41 (NHCOCH_3), 165.20 (PhCO), 139.00, 138.39, 138.27, 137.79 (aromás szenek), 134.00, 133.41 ($\text{OCH}_2\text{CHCH}_2$, 1 aromás C), 130.01, 129.05, 128.68, 128.53, 128.29, 128.14, 127.96, 127.88, 127.72, 127.55, 127.45, 127.21, 127.12, 126.02 (aromás szenek), 117.38 ($\text{OCH}_2\text{CHCH}_2$), 100.47, 97.91, 96.38, 95.87 (PhCH, C-1, C-1', C-1''), 77.84, 76.56, 76.06, 74.70, 74.41, 73.10, 71.43, 69.28, 65.70 (vázszenek), 74.36, 73.00, 71.60, 71.29 (4x PhCH₂), 69.45, 69.06, 68.87 ($\text{OCH}_2\text{CHCH}_2$, C-6,6'), 60.71 (C-5''), 23.23 (NHCOCH_3); $\text{C}_{64}\text{H}_{69}\text{O}_{16}\text{N}$, M: 1108.23; *Anal.*: számított: C 69.36 H 6.28 N 1.26, mért: C 69.29, H 6.33, N 1.24. MALDI-TOF: számított: $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 1130.451, mért: 1131.351

Allil-2-acetamido-6-O-benzil-[2,3,4-tri-O-benzil- α -L-fukopiranozil)-(1 $\rightarrow$ 4)]-(4,6-O-benzilidén-2-O-benzoil- β -D-gulopiranozil)-(1 $\rightarrow$ 3)-2-dezoxi- β -D-glükopiranozid (48).

180 mg (0.16 mmol) **46**-ot reagáltattam **47**-nél leírtak alapján. 116 mg (64%) szirupos **48**-at izoláltam. $[\alpha]_{\text{D}} = -108.3$ (c 0.10, CHCl_3). ^1H -NMR (360 MHz) δ (ppm) 8.08 (d, 2H, J 7.7 Hz, aromás), 7.70-7.10 (m, 28H), 5.94 (d, 1H, J 6.1 Hz, NHAc), 5.82-5.66 (m, 1H, $\text{OCH}_2\text{CHCH}_2$), 5.58 (s, 1H, PhCH), 5.39 (dd, 1H, J 8.2 Hz, J 2.2 Hz), 5.28 (d, 1H, J 8.4 Hz, H-1 vagy H-1'), 5.16 (d, 1H, J 17.2 Hz), 5.08 (d, 1H, J 10.3 Hz), 5.00 (s, 2H), 4.88 (d, 1H, J 6.4 Hz, H-1 vagy H-1'), 4.85-4.75 (m, 2H), 4.70-4.55 (m, 2H), 4.50-4.22 (m, 5H), 4.21-3.73 (m, 12H), 3.65-3.50 (m, 2H), 3.43-3.20 (m, 2H), 1.92 (s, 3H, NHCOCH_3), 1.21 (d, 3H, J 6.1 Hz, CH_3 -6''); ^{13}C -NMR (90 MHz) δ (ppm) 170.75 (NHCOCH_3), 165.14 (PhCO), 139.46, 139.28, 138.53, 138.34 (aromás szenek), 134.06, 133.51 ($\text{OCH}_2\text{CHCH}_2$, 1 aromás C), 130.37, 129.69, 128.98, 128.78, 128.70, 128.30, 128.00, 127.72, 127.60, 127.41, 127.31, 127.10, 125.97 (aromás szenek), 117.46 ($\text{OCH}_2\text{CHCH}_2$), 100.04, 98.00, 96.97, 96.58 (PhCH, C-1, C-1', C-1''), 79.75, 78.71, 75.70, 74.94, 74.12, 71.91, 71.32, 69.29, 66.56, 65.78 (vázszenek), 75.02, 74.46, 72.95, 71.58 (4x PhCH₂), 69.56, 69.46, 68.20 ($\text{OCH}_2\text{CHCH}_2$, C-6,6'), 23.51 (NHCOCH_3), 16.47 (C-6''); $\text{C}_{65}\text{H}_{71}\text{O}_{16}\text{N}$, M: 1122.26; *Anal.*: számított: C 69.56 H 6.38 N 1.25, mért: C 69.49, H 6.42, N 1.23. MALDI-TOF: számított: $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 1144.47, mért: 1144.67.

Allil-2-acetamido-(3-S-acetil-4,6-O-benzilidén-2-O-benzoil-3-dezoxi- β -D-galaktopiranozil)-(1 $\rightarrow$ 3)-6-O-benzil-[2,3,4-tri-O-benzil- β -D-arabinopiranozil)-(1 $\rightarrow$ 4)]-2-dezoxi- β -D-glükopiranozid (49).

62 mg (0.056 mmol) **47**-et oldottam 2 ml száraz DKM-ban és 0.5 ml száraz piridinben, és lehűtöttem -65 °C-ra. Hozzáadtam 17 μl Tf_2O -t (1.6 ekv.) és felengedtem a reakcióelegy

hőmérsékletét 0 °C-ra 2 óra alatt, majd egy éjszakát keveredett. A VRK-n a kiindulási anyag elfogyását detektáltam. Hígítottam DKM-al, mostam kétszer vízzel, szárítottam és bepároltam. Nyers termékkel mentem tovább. A nyers szirupot oldottam száraz DMF-ben, hozzáadtam 7 mg (3 ekv.) KSAc-ot és szobahőmérsékleten kevertettem 3 napig. Miután már nem történt változás (VRK: $R_f = 0.60$, tiszta EtOAc) feldolgoztam. Hígítottam DKM-al, mostam kétszer vízzel, szárítottam ($MgSO_4$) és bepároltam. Oszlopkromatográfia (EtOAc) után 15 mg (20%) szirupos **49**-et izoláltam. $[\alpha]_D = -39.9$ (c 0.14, $CHCl_3$). 1H -NMR (360 MHz) δ (ppm) 8.00 (d, 2H, J 7.3 Hz, aromás), 7.59 (t, 1H, J 7.4 Hz, aromás), 7.51 (d, 2H, J 6.9 Hz, aromás), 7.46 (t, 3H, J 7.7 Hz, aromás), 7.36-7.17 (m, 22H), 5.92 (d, 1H, J 6.9 Hz, $NHAc$), 5.70-5.56 (m, 2H, OCH_2CHCH_2 , $PhCH$), 5.45 (dd, 1H, J 11.3 Hz, J 7.9 Hz), 5.17-5.04 (m, 3H), 4.94 (d, 1H, J 7.8 Hz), 4.83 (d, 1H, J 5.5 Hz), 4.77 (d, 1H, J 10.8 Hz), 4.59-3.81 (m, 20H), 3.75-3.60 (m, 3H), 3.51 (dd, 1H, J 10.6 Hz, J 2.5 Hz, H-3'), 3.34-3.20 (m, 1H), 2.21 (s, 3H, $SCoCH_3$), 1.83 (s, 3H, $NHCoCH_3$); ^{13}C -NMR (90 MHz) δ (ppm) 194.69 ($SCoCH_3$), 170.55 ($NHCoCH_3$), 164.88 ($PhCO$), 139.09, 138.44, 138.29, 137.50 (aromás szenek), 133.91, 133.40 (OCH_2CHCH_2 , 1 aromás C), 129.74, 129.03, 128.68, 128.54, 128.26, 128.10, 127.70, 127.42, 127.31, 127.14 (aromás szenek), 117.52 (OCH_2CHCH_2), 100.83, 100.55, 97.51, 96.02 ($PhCH$, C-1, C-1', C-1''), 77.84, 76.01, 75.94, 74.92, 73.26, 71.56, 69.42, 68.49 (vázszenek), 74.41, 72.92, 71.61, 71.16 (4x $PhCH_2$), 69.24, 69.10, 68.64 (OCH_2CHCH_2 , C-6,6'), 60.58 (C-5''), 46.95 (C-3'), 30.54 ($SCoCH_3$), 23.38 ($NHCoCH_3$); $C_{66}H_{71}O_{16}NS$, M: 1166.33; *Anal.*: számított: C 67.97 H 6.14 N 1.20 S 2.75, mért: C 67.88, H 6.16, N 1.25, S 2.70. MALDI-TOF: számított: $[M+Na]^+$ 1188.439, mért: 1188.948.

Etil-(2,3,4,6-tetra-O-acetil- β -D-galaktopiranozil)-(1 $\rightarrow$ 3)-4,6-O-benzilidén-2-dezoxi-2-ftálimido-1-tio- β -D-glükopiranozid (51).

2.662 g (6.03 mmol) **50**-es akceptort, 4.95 g (12 mmol, 2 ekv.) acetobrómgalaktozt (**8**), 0.737 g DMAP-t (1 ekv.) és 10 g 4 Å molekulaszitát szuszpendáltam 80 ml száraz DKM-ban, és -30 °C-ra hűtöttem. Fél óra után hozzácepegettem 2.33 g (2 ekv.) AgOTf 20 ml száraz toluolban készült oldatát, és -10 °C-on tartottam 2 órán át. VRK: $R_f = 0.42$, 1:1 hexán-EtOAc. Szűrtem Celite ágyon, mostam és hígítottam DKM-al, mostam kétszer 10%-os $Na_2S_2O_3$ oldattal, vízzel, szárítottam és bepároltam. Oszlopkromatográfia után 3.30 g (71%) szintelen **51** szirupot kaptam. $[\alpha]_D = +12.2$ (c 0.22, $CHCl_3$). 1H -NMR (360 MHz) δ (ppm) 7.99-7.72 (m, 4H, aromás), 7.55-7.33 (m, 5H, aromás), 5.59 (s, 1H, $PhCH$), 5.30 (d, 1H, J 10.3 Hz, H-1), 5.21 (d, 1H, J 3.2 Hz, H-4'), 5.01 (dd, 1H, J 10.3 Hz, J 8 Hz, H-2'), 4.85-4.71 (m, 2H), 4.56 (d, 1H, J 8 Hz, H-1'), 4.45-4.36 (m, 2H), 4.07 (dd, 1H, J 10.8 Hz, J 2.1 Hz), 3.91-3.63 (m,

4H), 3.50 (dd, 1H, J 7.6 Hz, J 6.1 Hz), 2.78-2.58 (m, 2H, SCH₂CH₃), 2.07, 1.92, 1.85, 1.57 (4s, 12H, 4x OCOCH₃), 1.18 (t, 3H, J 7.5 Hz, SCH₂CH₃); ¹³C-NMR (90 MHz) δ (ppm) 170.13, 169.92 (tripla int.), 168.77 (5x OCOCH₃), 136.91, 134.42, 134.05, 129.18, 128.24, 125.92 (aromás szén), 101.32 (PhCH, J 160.6 Hz), 100.30 (C-1', J 161.1 Hz), 81.60 (C-1, J 160.6 Hz), 80.81, 76.31, 70.86, 70.55, 70.19, 69.07, 66.52 (vázszén), 68.54 (C-6), 60.68 (C-6'), 54.07 (C-2), 23.75 (SCH₂CH₃), 20.49, 20.32 (OCOCH₃), 14.72 (SCH₂CH₃); C₃₇H₄₁O₁₅NS, M: 771.78; *Anal.*: számított: C 57.58 H 5.35 N 1.81 S 4.15, mért: C 57.44, H 5.39, N 1.72, S 4.11. MALDI-TOF: számított: [M+Na]⁺ 794.21, mért: 794.31.

Etil-(2,3,4,6-tetra-O-acetil- β -D-galaktopiranozil)-(1 $\rightarrow$ 3)-6-O-benzil-2-dezoxi-2-ftálimido-1-tio- β -D-glükopiranozid (52).

2.054 g (2.66 mmol) **51**-et reagáltattam **C**) módszer szerint. VRK: R_f = 0.29, 95:5 DKM-aceton. Az oszloposítás ugyanebben az eulensben történt, és 1.586 g (77%) szirupos **52**-t izoláltam. [α]_D = -10.3 (c 0.18, CHCl₃). ¹H-NMR (360 MHz) δ (ppm) 7.94-7.72 (m, 4H, aromás), 7.40-7.22 (m, 5H, aromás), 5.29 (d, 1H, J 3.0 Hz, H-4'), 5.16 (d, 1H, J 10.5 Hz, H-1), 5.14 (dd, 1H, J 10.6 Hz, J 8 Hz, H-2'), 4.80 (dd, 1H, J 10.5 Hz, J 3.4 Hz, H-3'), 4.67-4.59 (m, 2H, PhCH₂), 4.55-4.47 (m, 1H, H-3), 4.40 (d, 1H, J 8 Hz, H-1'), 4.33 (t, 1H, J 10.4 Hz, H-2), 4.14-4.07 (m, 2H, H-6'a,b), 3.99-3.88 (m, 3H, H-5', H-6a, OH), 3.77-3.71 (m, 1H, H-6b), 3.70-3.62 (m, 3H, H-5, H-4), 2.76-2.56 (m, 2H, SCH₂CH₃), 2.13, 2.04, 1.88, 1.53 (4s, 12H, 4x OCOCH₃), 1.18 (t, 3H, J 7.4 Hz, SCH₂CH₃); ¹³C-NMR (90 MHz) δ (ppm) 170.28, 169.98, 169.85, 168.75 (4x OCOCH₃), 168.42, 167.14 (2x C=O, NPhth), 138.29, 134.43, 131.43, 131.34, 128.22, 127.46, 123.71, 123.58 (aromás szén), 100.89 (C-1', J 162.4 Hz), 82.84 (C-3), 80.95 (C-1, J 157.6 Hz), 79.79 (C-4), 73.37 (PhCH₂), 71.06 (C-5'), 70.70 (C-3'), 69.62 (C-5), 69.57 (C-6), 68.39 (C-2'), 66.70 (C-4'), 61.36 (C-6'), 53.80 (C-2), 23.92 (SCH₂CH₃), 20.48, 20.44, 20.30, 19.78 (4x OCOCH₃), 14.82 (SCH₂CH₃); C₃₇H₄₃O₁₅NS, M: 773.80; *Anal.*: számított: C 57.43 H 5.60 N 1.81 S 4.14, mért: C 57.39, H 5.62, N 1.83, S 4.13. MALDI-TOF: számított: [M+Na]⁺ 796.23, mért: 796.21.

Etil-(2,3,4,6-tetra-O-acetil- β -D-galaktopiranozil)-(1 $\rightarrow$ 3)-6-O-benzil-[2,3,4-tri-O-benzil- β -D-arabinopiranozil-(1 $\rightarrow$ 4)]-2-dezoxi-2-ftálimido-1-tio- β -D-glükopiranozid (53).

2.21 g (2.86 mmol) **52**-t reagáltattam 1.39 g (2.99 mmol, 1.05 ekv.) **25**-ös tioetil arabinozidból készített bróm cukorral (**6**) **D**) módszer szerint. VRK: R_f = 0.53, 1:1 hexán-EtOAc. Az oszloposítás ugyanebben az eulensben történt, és 1.33 g (52%) **54**-et izoláltam és 1.098 g (33%) **52**-t nyertem vissza. [α]_D = -45 (c 0.13, CHCl₃). ¹H-NMR (360 MHz) δ (ppm)

7.90-7.73 (m, 4H, aromás), 7.48-7.17 (m, 20H, aromás), 5.25 (bd, 1H, J 2.6 Hz), 5.18 (s, 1H), 5.08 (d, 1H, J 10.4 Hz), 5.02 (t, 1H, J 9.2 Hz), 4.95-4.63 (m, 7H), 4.59-4.44 (m, 3H), 4.43-4.32 (m, 2H), 4.26 (d, 1H, J 8.4 Hz), 4.22-4.12 (m, 2H), 4.07-3.94 (m, 4H), 3.91 (s, 1H), 3.82 (d, 1H, J 12.8 Hz), 3.72-3.58 (m, 3H), 2.75-2.50 (m, 2H, SCH₂CH₃), 2.03, 1.97, 1.84, 1.60 (4s, 12H, 4x OCOCH₃), 1.15 (t, 3H, J 7.4 Hz, SCH₂CH₃); ¹³C-NMR (90 MHz) δ (ppm) 170.04, 169.98, 169.78, 169.43 (4x OCOCH₃), 138.86, 138.67, 138.46, 138.29, 134.84, 128.59, 128.44, 128.38, 127.80, 127.64, 127.58, 127.40, 127.24, 123.76 (aromás szén), 100.24 (C-1', J 161.8 Hz), 98.23 (C-1'', J 172.4 Hz), 80.89 (C-1, J 158.3 Hz), 80.08, 78.82, 75.94, 75.16, 74.02, 73.16, 70.38, 68.12, 66.39 (vázszén), 74.98, 73.22, 72.09, 71.05 (kioltás) (4x PhCH₂), 67.66 (C-6), 60.53, 59.92 (C-6', C-5''), 55.31 (C-2), 23.46 (SCH₂CH₃), 20.63, 20.57, 20.50, 20.20 (4x OCOCH₃), 15.00 (SCH₂CH₃); C₆₃H₆₉O₁₉NS, M: 1176.28; *Anal.*: számított: C 64.33 H 5.91 N 1.19 S 2.73, mért: C 64.20, H 6.01, N 1.17, S 2.69. MALDI-TOF: számított: [M+Na]⁺ 1198.41, mért: 1198.41.

Etil-(2,3,4,6-tetra-O-acetil- β -D-galaktopiranozil)-(1 $\rightarrow$ 3)-6-O-benzil-[2,3,4-tri-O-benzil- α -L-fukopiranozil-(1 $\rightarrow$ 4)]-2-dezoxi-2-ftálimido-1-tio- β -D-glükopiranozid (54).

7.2 g (9.3 mmol) **52**-t reagáltattam 4.78 g (10 mmol, 1.05 ekv.) tioetil fukozidból készített bróm cukorral (**7 D**) módszer szerint. VRK: R_f = 0.58, 92:8 DKM-EtOAc. Oszloposzt ugyanabban az eulensben végeztem, és 6.205 g (56%) szirupos **54**-et izoláltam és 3.266 g (29%) **52**-t nyertem vissza. $[\alpha]_D = -11.3$ (c 0.20, CHCl₃). ¹H-NMR (360 MHz) δ (ppm) 7.92-7.76 (m, 4H, aromás), 7.47 (d, 2H, J 7.8 Hz, aromás), 7.4-7.20 (m, 18H, aromás), 5.25-5.19 (m, 2H), 5.06 (d, 1H, J 10.5 Hz, H-1), 5.07-4.97 (m, 2H, H-2', 1db PhCH₂), 4.94-4.71 (m, 7H, H-3, H-5'', 5db PhCH₂), 4.48-4.41 (m, 3H, H-3', PhCH₂), 4.37 (t, 1H, J 10.3 Hz, H-2), 4.30-4.17 (m, 3H, H-1', H-2', H-6'a), 4.07-3.95 (m, 4H, H-3'', H-4, H-6a, H-6'b), 3.79 (s, 1H, H-4''), 3.74-3.59 (m, 3H, H-5, H-5', H-6b), 2.76-2.50 (m, 2H, SCH₂CH₃), 2.02, 2.00, 1.84, 1.73 (4s, 12H, 4x OCOCH₃), 1.33 (d, 3H, J 6.3 Hz, CH₃-6''), 1.17 (t, 3H, J 7.4 Hz, SCH₂CH₃); ¹³C-NMR (90 MHz) δ (ppm) 169.85, 169.72, 169.57, 169.07 (4x OCOCH₃), 138.58, 138.48, 138.10, 134.59, 128.56, 128.23, 128.10, 127.63, 127.46, 127.28, 127.17, 126.79, 123.50 (aromás szén), 100.34 (C-1', J 161.7 Hz), 97.51 (C-1'', J 170.9 Hz), 80.68 (C-3), 80.57 (C-1, J 153.1 Hz), 79.91 (C-5), 76.15 (C-4''), 75.53 (C-2''), 75.30 (C-3), 72.50 (C-4), 70.86 (C-3'), 70.06 (C-5'), 67.64 (C-2'), 66.13 (dupla int., C-4', C-5''), 74.72, 73.72, 72.90, 72.05 (4x PhCH₂), 67.23 (C-6), 59.54 (C-6'), 55.05 (C-2), 23.25 (SCH₂CH₃), 20.40, 20.27 (dupla int.), 20.23 (4x OCOCH₃), 16.80 (C-6''), 14.77 (SCH₂CH₃); C₆₄H₇₁O₁₉NS, M:

1190.31; *Anal.*: számított: C 64.58 H 6.01 N 1.18 S 2.69, mért: C 64.50, H 6.05, N 1.19, S 2.71. MALDI-TOF: számított: $[M+Na]^+$ 1212.42, mért: 1212.55.

Etil-6-O-benzil-[2,3,4-tri-O-benzil-β-D-arabinopiranozil-(1→4)]-2-dezoxi-2-ftálimido-(β-D-galaktopiranozil)-(1→3)-1-tio-β-D-glükopiranozid (55).

880 mg (0.75 mmol) **53**-at oldottam 10 ml száraz THF és 10 ml száraz DKM elegyében és hozzáadtam 3 csepp 30%-os NaOMe metanolos oldatát. 1 óra alatt kész volt. VRK: $R_f = 0.35$, 94:6 DKM-metanol. Semlegesítettem Amberlite IR-120 H^+ gyantával, szűrtem redős szűrőn, és bepároltam. Az oszlopozást ugyanebben az elvensben hajtottam végre, és 679 mg (90%) **55** szirupot izoláltam. $[\alpha]_D = -45.1$ (c 0.13, $CHCl_3$). 1H -NMR (360 MHz) δ (ppm) 7.88-7.66 (m, 4H, aromás), 7.36-7.19 (m, 20H, aromás), 5.24-5.15 (m, 2H), 4.82 (t, 1H, J 9.7 Hz), 4.76 (d, 1H, J 10.7 Hz), 4.68-4.53 (m, 6H), 4.36 (s, 2H), 4.38 (t, 1H, J 10.4 Hz), 4.19-4.10 (m, 2H), 4.02 (t, 1H, J 9.4 Hz), 3.93-3.46 (m, 13H), 3.30-3.07 (m, 3H), 2.73-2.52 (m, 2H, SCH_2CH_3), 1.17 (t, 3H, J 7.4 Hz, SCH_2CH_3); ^{13}C -NMR (90 MHz) δ (ppm) 138.58, 138.34, 138.11, 134.32, 128.35, 128.28, 127.78, 127.71, 127.54 (aromás szén), 101.69 (C-1'), 97.88 (C-1''), 80.97 (C-1), 79.51, 76.11, 75.35, 74.61, 74.05, 73.62, 73.16, 70.36, 69.50 (vázszén), 74.46, 73.04, 72.08, 71.61 (4x $PhCH_2$), 68.26 (C-6), 62.99, 61.37 (C-6', C-5''), 54.95 (C-2), 23.76 (SCH_2CH_3), 14.93 (SCH_2CH_3); $C_{55}H_{61}O_{15}NS$, M: 1008.14; *Anal.*: számított: C 65.53 H 6.10 N 1.39 S 3.18, mért: C 65.48, H 6.13, N 1.41, S 3.15. MALDI-TOF: számított: $[M+Na]^+$ 1030.37, mért: 1030.72.

Etil-6-O-benzil-[2,3,4-tri-O-benzil-α-L-fukopiranozil-(1→4)]-2-dezoxi-2-ftálimido-(β-D-galaktopiranozil)-(1→3)-1-tio-β-D-glükopiranozid (56).

6.20 g (5.21 mmol) **54**-et reagáltattam **55**-nél leírtakkal megegyezően. VRK: $R_f = 0.28$, EtOAc. Oszlopozás (EtOAc) után 4.69 g (88%) szirupos **56**-ot izoláltam. $[\alpha]_D = -43.8$ (c 0.19, $CHCl_3$). 1H -NMR (360 MHz) δ (ppm) 7.83-7.58 (m, 4H, aromás), 7.42-7.15 (m, 20H, aromás), 5.20 (bd, 1H, J 2.3 Hz), 5.11 (d, 1H, J 10.3 Hz, H-1), 4.93 (d, 1H, J 11.2 Hz), 4.86-4.50 (m, 7H), 4.44 (s, 2H), 4.39 (t, 1H, J 10.4 Hz), 4.10-3.58 (m, 11H), 3.42-2.98 (m, 7H), 2.73-2.50 (m, 2H, SCH_2CH_3), 1.16 (t, 3H, J 7.2 Hz, SCH_2CH_3), 1.09 (d, 3H, J 5.8 Hz, CH_3 -6''); ^{13}C -NMR (90 MHz) δ (ppm) 138.86, 138.80, 138.17, 138.04, 128.50, 128.32, 128.25, 128.06, 127.74, 127.51, 127.42, 127.35, 127.24 (aromás szén), 101.96 (C-1', J 158.2 Hz), 97.16 (C-1'', J 168.7 Hz), 80.87 (C-1, J 159.9 Hz), 79.62 (dupla int.), 77.92, 76.27, 75.91, 74.12, 73.44, 72.92, 70.74, 69.02, 66.74 (vázszén), 74.90, 74.59, 73.00, 72.08 (4x $PhCH_2$), 67.89 (C-6), 62.65 (C-6'), 55.08 (C-2), 23.63 (SCH_2CH_3), 16.60 (C-6''), 14.92 (SCH_2CH_3);

C₅₆H₆₃O₁₅NS, M: 1022.16; *Anal.*: számított: C 65.80 H 6.21 N 1.37 S 3.14, mért: C 65.69, H 6.28, N 1.35, S 3.12. MALDI-TOF: számított: [M+Na]⁺ 1044.38, mért: 1044.57.

Etil-6-O-benzil-[2,3,4-tri-O-benzil-β-D-arabinopiranozil-(1→4)]-(4,6-O-benzilidén-β-D-galaktopiranozil)-(1→3)-2-dezoxi-2-ftálimido-1-tio-β-D-glükopiranozid (57).

1.216 g (1.21 mmol) **55**-öt reagáltattam **B**) módszer szerint 1 éjszakán át kevertetve. VRK: R_f = 0.29, 96:4 DKM-metanol. Az oszlopkromatográfia ugyanabban az eulensben történt, és 1.12 g (85%) **57**-es szirupot nyertem. [α]_D = -59 (c 0.19, CHCl₃). ¹H-NMR (360 MHz) δ (ppm) 7.90-7.65 (m, 4H, aromás), 7.44-7.14 (m, 25H, aromás), 5.45 (s, 1H, PhCH), 5.20 (d, 1H, *J* 10.4 Hz, H-1), 5.16 (d, 1H, *J* 3.4 Hz), 4.85 (d, 1H, *J* 11.5 Hz), 4.76 (t, 1H, *J* 9.7 Hz), 4.68-4.35 (m, 7H), 4.12 (d, 1H, *J* 12.1 Hz), 4.03-3.82 (m, 9H), 3.71-3.42 (m, 5H), 3.18 (s, 1H), 3.10 (dd, 1H, *J* 9.3 Hz, *J* 2.8 Hz), 2.89 (bs, 1H, OH), 2.80-2.50 (m, 3H, OH, SCH₂CH₃), 1.17 (t, 3H, *J* 7.4 Hz, SCH₂CH₃); ¹³C-NMR (90 MHz) δ (ppm) 168.82, 168.01 (2x C=O, NPhth), 139.15, 138.89, 138.37, 138.09, 137.57, 128.40, 128.09, 127.82, 127.38, 127.56, 126.95, 125.70 (aromás szenek), 102.83 (PhCH, *J* 157.4 Hz), 100.09 (C-1', *J* 162.3 Hz), 98.26 (C-1'', *J* 170.9 Hz), 80.75 (C-1, *J* 158.6 Hz), 79.96, 77.89, 76.81, 75.40, 75.07, 74.78, 73.53, 72.03, 70.53, 66.39 (vázszenek), 74.73, 72.90, 71.56, 70.48 (4x PhCH₂), 68.94, 67.37 (C-6, C-6'), 60.92 (C-5''), 55.13 (C-2), 23.49 (SCH₂CH₃), 14.85 (SCH₂CH₃); C₆₂H₆₅O₁₅NS, M: 1096.24; *Anal.*: számított: C 67.93 H 5.98 N 1.28 S 2.92, mért: C 67.78, H 6.02, N 1.30, S 2.96. MALDI-TOF: számított: [M+2Na]⁺ 1141.39, mért: 1142.71.

Etil-6-O-benzil-[2,3,4-tri-O-benzil-α-L-fukopiranozil-(1→4)]-(4,6-O-benzilidén-β-D-galaktopiranozil)-(1→3)-2-dezoxi-2-ftálimido-1-tio-β-D-glükopiranozid (58).

3.68 g (3.6 mmol) **56**-ot reagáltattam **B**) módszer szerint, és 1 éjszaka után kész volt. VRK: R_f = 0.35, 3:7 hexán-EtOAc. Az oszlopkromatográfia ugyanabban az eulensben történt, melynek során 3.795 g (78%) szirupos **58**-at nyertem. [α]_D = -47 (c 0.13, CHCl₃). ¹H-NMR (360 MHz) δ (ppm) 7.93-7.64 (m, 4H, aromás), 7.51 (d, 2H, *J* 7.7 Hz, aromás), 7.36-7.13 (m, 23H, aromás), 5.55 (s, 1H, PhCH), 5.21 (dd, 1H, *J* 10.4 Hz, *J* 2.3 Hz), 5.08 (s, 1H), 4.88-4.52 (m, 6H), 4.42-4.36 (m, 3H), 4.27 (dd, 2H, *J* 22.7 Hz, *J* 11.7 Hz), 4.04-3.89 (m, 7H), 3.73-3.54 (m, 4H), 3.31 (s, 1H), 3.26 (s, 1H), 3.13 (dd, 1H, *J* 9.3 Hz, *J* 2.9 Hz), 2.75-2.51 (m, 4H, 2x OH, SCH₂CH₃), 1.17 (t, 3H, *J* 7.4 Hz, SCH₂CH₃), 1.04 (d, 3H, *J* 6.3 Hz, CH₃-6''); ¹³C-NMR (90 MHz) δ (ppm) 168.85, 168.16 (2x C=O, NPhth), 139.24, 139.01, 138.30, 138.17, 137.47, 134.56, 134.03, 131.78, 130.86, 128.78, 128.63, 128.10, 127.77, 127.49, 127.37, 127.27, 127.20, 127.08, 126.84, 125.57, 124.09, 123.03 (aromás szenek), 103.50 (PhCH, *J* 157.6 Hz),

99.75 (C-1', J 168.3 Hz), 97.80 (C-1'', J 173.6 Hz), 80.60 (C-1, J 159.2 Hz), 80.01, 79.49, 78.43, 76.88, 75.00, 74.91, 72.92, 72.12, 70.68, 66.55, 66.08 (vázszenek), 74.77, 74.61, 72.81, 71.03 (4x PhCH₂), 69.06, 67.30 (C-6, C-6'), 55.29 (C-2), 23.35 (SCH₂CH₃), 16.30 (C-6''), 14.92 (SCH₂CH₃); C₆₃H₆₇O₁₅NS, M: 1110.27; *Anal.*: számított: C 68.15 H 6.08 N 1.26 S 2.89, mért: C 68.03, H 6.12, N 1.28, S 2.87. MALDI-TOF: számított: [M+Na]⁺ 1132.41, mért: 1132.59.

Etil-6-O-benzil-[2,3,4-tri-O-benzil-β-D-arabinopiranozil-(1→4)]-(4,6-O-benzilidén-3-O-klóracetil-β-D-galaktopiranozil)-(1→3)-2-dezoxi-2-ftálimido-1-tio-β-D-glükopiranozid (59).

569 mg (0.52 mmol) **57**-hez hozzáadtam 168 mg Bu₂SnO-t (0.67 mmol, 1.3 ekv.) és 20 ml száraz toluolt. Refluxáltattam Dean-Stark feltétellel 3 órán át, amelyben 4 Å darabos molekulaszita volt. Bepároltam, szárítottam nagyvákuumon 3 órát, majd oldottam 2 ml száraz toluol és 3 ml száraz DMF elegyében, 4 Å darabos molekulaszita hozzáadása után 0 °C-ra hűtöttem, és 50 µl (1.05 ekv.) klóracetil-kloridot adtam hozzá. 1 óra múlva szűrtem Celite ágyon és bepároltam, kétszer toluollal is. VRK: R_f = 0.44, 96:4 DKM-aceton. Ugyanebben a rendszerben oszlopoztam és 475 mg (78%) szirupos **59**-et izoláltam. [α]_D = -18.3 (c 0.12, CHCl₃). ¹H-NMR (360 MHz) δ (ppm) 7.88-7.79 (m, 2H), 7.72-7.65 (m, 2H), 7.47-7.40 (m, 2H), 7.35-7.14 (m, 23H), 5.43 (s, 1H, PhCH), 5.21 (d, 1H, J 7.4 Hz), 5.16 (d, 1H, J 3.2 Hz), 4.88-4.77 (m, 2H), 4.69-4.33 (m, 8H), 4.27-3.78 (m, 13H), 3.65 (dd, 2H, J 20.6 Hz, J 10.3 Hz), 3.51-3.42 (m, 2H), 3.28 (s, 1H), 2.82 (bs, 1H, OH), 2.73-2.50 (m, 2H, SCH₂CH₃), 1.16 (t, 3H, J 7.4 Hz, SCH₂CH₃); ¹³C-NMR (90 MHz) δ (ppm) 168.70, 168.07 (2x C=O, NPhth), 166.81 (COCH₂Cl), 139.10, 138.84, 138.30, 138.03, 137.40, 134.53, 134.21, 128.76, 128.35, 128.06, 127.79, 127.40, 127.33, 127.26, 127.20, 127.05, 126.88, 126.79, 125.50, 123.89, 123.19 (aromás szenek), 102.55 (PhCH, J 156.2 Hz), 99.77 (C-1', J 158.3 Hz), 98.27 (C-1'', J 173.7 Hz), 80.65 (C-1, J 153.6 Hz), 79.84, 77.76, 76.56, 75.34, 75.07, 74.86, 73.56, 72.35, 67.41, 66.00 (vázszenek), 74.69, 72.85, 71.52, 70.57 (4x PhCH₂), 68.74, 67.28 (C-6, C-6'), 60.89 (C-5''), 55.06 (C-2), 40.58 (COCH₂Cl), 23.45 (SCH₂CH₃), 14.83 (SCH₂CH₃); C₆₄H₆₆O₁₆NSCl, M: 1172.72; *Anal.*: számított: C 65.55 H 5.67 N 1.19 S 2.73 Cl 3.02, mért: C 65.42, H 5.73, N 1.20, S 2.69. MALDI-TOF: számított: [M+Na]⁺ 1194.37, mért: 1194.46.

Etil-6-O-benzil-[2,3,4-tri-O-benzil-α-L-fukopiranozil-(1→4)]-(4,6-O-benzilidén-3-O-klóracetil-β-D-galaktopiranozil)-(1→3)-2-dezoxi-2-ftálimido-1-tio-β-D-glükopiranozid (60).

3.78 g (3.40 mmol) **58**-at reagáltattam **59**-nél leírtak szerint. VRK: R_f = 0.48, 1:1 hexán-EtOAc. Oszlopkromatográfia (R_f = 0.36, 9:1 DKM-EtOAc) után 3.197 g (79%) szirupos **60**-at

izoláltam. $[\alpha]_D = -10.6$ (c 0.21, CHCl_3). $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz) δ (ppm) 7.86 (dd, 2H, J 15.8 Hz, J 6.0 Hz, aromás), 7.75-7.65 (m, 2H, aromás), 7.49 (d, 2H, J 7.1 Hz, aromás), 7.37-7.12 (m, 23H), 5.50 (s, 1H, PhCH), 5.22 (d, 1H, J 10.4 Hz), 5.11 (d, 1H, J 3.1 Hz), 4.88-4.74 (m, 3H), 4.71-4.57 (m, 3H), 4.48-4.25 (m, 6H), 4.22 (d, 1H, J 11.2 Hz), 4.14-3.89 (m, 8H), 3.85 (t, 1H, J 8.8 Hz), 3.65 (dd, 2H, J 20.5 Hz, J 10.3 Hz), 3.52 (d, 1H, J 11.3 Hz), 3.32 (s, 1H), 3.25 (s, 1H), 2.75-2.51 (m, 3H, OH, SCH_2CH_3), 1.17 (t, 3H, J 7.4 Hz, SCH_2CH_3), 1.06 (d, 3H, J 6.3 Hz, CH_3 -6''); $^{13}\text{C-NMR}$ (90 MHz) δ (ppm) 168.82, 168.30 (2x C=O, NPhth), 166.87 (COCH_2Cl), 139.21, 138.99, 138.26, 138.13, 137.40, 134.70, 134.28, 131.57, 130.76, 128.75, 128.61, 128.09, 127.77, 127.49, 127.34, 127.27, 127.21, 127.14, 126.84, 125.46, 124.04, 123.24 (aromás szenek), 102.91 (PhCH, J 158.6 Hz), 99.50 (C-1', J 160.5 Hz), 97.84 (C-1'', J 169.9 Hz), 80.52 (C-1, J 155.7 Hz), 79.94, 79.43, 78.42, 76.90, 74.97 (dupla int.), 72.96, 72.37, 67.51, 66.10, 66.05 (vázszenek), 74.74, 74.60, 72.84, 71.06 (4x PhCH₂), 68.89, 67.22 (C-6, C-6'), 55.27 (C-2), 40.65 (COCH_2Cl), 23.32 (SCH_2CH_3), 16.28 (C-6''), 14.93 (SCH_2CH_3); $\text{C}_{65}\text{H}_{68}\text{O}_{16}\text{NSCl}$, M: 1186.75; *Anal.*: számított: C 65.78 H 5.78 N 1.18 S 2.70 Cl 2.99, mért: C 65.70, H 5.80, N 1.16, S 2.72. MALDI-TOF: számított: $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 1208.38, mért: 1208.57.

Etil-6-O-benzil-[2,3,4-tri-O-benzil- β -D-arabinopiranozil-(1 $\rightarrow$ 4)]-(4,6-O-benzilidén-2-O-benzoil-3-O-klóracetil- β -D-galaktopiranozil)-(1 $\rightarrow$ 3)-2-dezoxi-2-ftálimido-1-tio- β -D-glükopiranozid (61).

218 mg (0.19 mmol) **59**-et oldottam 4 ml száraz DKM-ban, hozzáadtam 40 μl száraz piridint, 0 °C-ra hűtöttem és hozzáadtam 30 μl (0.21 mmol, 1.1 ekv.) BzCl -ot. A reakció csak 25 mg (1 ekv.) DMAP hozzáadása után indult be. Fél óra alatt kész volt. VRK: $R_f = 0.68$, 97:3 DKM-aceton. Hígítottam DKM-al, mostam vízzel, 1 N HCl oldattal, vízzel, telített NaHCO_3 oldattal, ismét vízzel, szárítottam és bepárooltam. Oszlopkromatográfia ($R_f = 0.46$, 1:1 hexán-EtOAc) után 191 mg (80%) szirupos **61**-et kaptam. $[\alpha]_D = -1.5$ (c 0.13, CHCl_3). $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz) δ (ppm) 7.82-7.73 (m, 4H, aromás), 7.46 (t, 4H, J 7.2 Hz, aromás), 7.36-7.16 (m, 26H), 5.59 (t, 1H, J 9.2 Hz), 5.51 (s, 1H, PhCH), 5.17 (d, 1H, J 2.8 Hz), 5.03-4.91 (m, 2H), 4.88-4.78 (m, 2H), 4.71 (d, 1H, J 12.6 Hz), 4.61-4.40 (m, 6H), 4.38-4.26 (m, 3H), 4.11-3.56 (m, 12H), 3.44-3.37 (m, 2H), 2.67-2.38 (m, 2H, SCH_2CH_3), 1.07 (t, 3H, J 7.4 Hz, SCH_2CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (90 MHz) δ (ppm) 166.95 (COCH_2Cl), 164.94 (PhCO), 139.37, 139.20, 138.41, 138.22, 137.15, 134.37, 133.15, 131.31, 129.83, 129.30, 128.92, 128.61, 128.20, 128.11, 128.06, 127.84, 127.41, 127.27, 126.96, 126.75, 125.56 (aromás szenek), 100.07 (PhCH, J 153.4 Hz), 99.82 (C-1', J 161.6 Hz), 98.38 (C-1'', J 170.8 Hz), 80.69 (C-1, J 153.4

Hz), 80.17, 78.13, 75.60 (dupla int.), 75.23, 73.54, 73.35, 72.95 (kioltás), 68.65, 66.26 (vázszenek), 74.86, 72.91, 71.64, 70.57 (4x PhCH₂), 68.93, 67.33 (C-6, C-6'), 60.72 (C-5''), 55.13 (C-2), 40.24 (COCH₂Cl), 23.11 (SCH₂CH₃), 14.77 (SCH₂CH₃); C₇₁H₇₀O₁₇NSCl, M: 1276.83; *Anal.*: számított: C 66.79 H 5.53 N 1.10 S 2.51 Cl 2.78, mért: C 66.68, H 5.54, N 1.12, S 2.50. MALDI-TOF: számított: [M+Na]⁺ 1298.40, mért: 1298.51.

Etil-6-O-benzil-[2,3,4-tri-O-benzil- α -L-fukopiranozil-(1→4)]-(4,6-O-benzilidén-2-O-benzoil-3-O-klóracetil- β -D-galaktopiranozil)-(1→3)-2-dezoxi-2-ftálimido-1-tio- β -D-glükopiranozid (62) és etil-6-O-benzil-[2,3,4-tri-O-benzil- α -L-fukopiranozil-(1→4)]-(4,6-O-benzilidén-2-O-benzoil- β -D-galaktopiranozil)-(1→3)-2-dezoxi-2-ftálimido-1-tio- β -D-glükopiranozid (63).

3.146 g (2.65 mmol) **60**-at reagáltattam **61**-nél leírtak szerint. VRK 98:2 DKM-aceton eulensben R_f = 0.36-nál futott a kívánt termék **62**, és R_f = 0.25-nél a deklóracetilezett melléktermék **63**. Ugyanebben a rendszerben oszlopoztam és 1.494 g (44%) szirupos **62**-t és 1.148 g (34%) szirupos deklóracetilezett **63**-at izoláltam. **62**-re: [α]_D = +1.5 (c 0.14; CHCl₃). ¹H-NMR (360 MHz) δ (ppm) 7.91-7.69 (m, 5H, aromás), 7.64 (t, 1H, *J* 7.4 Hz, aromás), 7.58-7.42 (m, 5H, aromás), 7.37-7.16 (m, 23H), 5.60 (dd, 1H, *J* 10.6 Hz, *J* 8.7 Hz), 5.58 (s, 1H, PhCH), 5.10 (d, 1H, *J* 3.3 Hz), 5.01-4.79 (m, 5H), 4.65 (d, 1H, *J* 11.6 Hz), 4.62 (s, 2H), 4.53-4.44 (m, 2H), 4.41-4.34 (m, 3H), 4.31 (t, 1H, *J* 10.5 Hz), 4.18-4.10 (m, 2H), 4.04-3.89 (m, 5H), 3.79 (d, 1H, *J* 15.2 Hz), 3.67-3.52 (m, 3H), 3.46 (s, 1H), 3.20 (s, 1H), 2.66-2.37 (m, 2H, SCH₂CH₃), 1.37 (d, 3H, *J* 6.4 Hz, CH₃-6''), 1.07 (t, 3H, *J* 7.4 Hz, SCH₂CH₃); ¹³C-NMR (90 MHz) δ (ppm) 167.02 (COCH₂Cl), 164.88 (PhCO), 139.44, 139.22, 138.33, 137.18, 134.33, 133.12, 131.30, 129.81, 129.33, 128.98, 128.78, 128.16, 128.08, 127.79, 127.53, 127.47, 127.30, 127.19, 127.07, 126.85, 125.67 (aromás szenek), 100.34 (PhCH, *J* 159.1 Hz), 99.70 (C-1', *J* 157.3 Hz), 97.94 (C-1'', *J* 170 Hz), 80.61 (C-1, *J* 156.8 Hz), 80.23, 79.65, 78.93, 75.75, 75.17, 73.73, 73.00, 72.93, 68.65, 66.33, 66.28 (vázszenek), 74.89, 74.71, 72.83, 71.19 (4x PhCH₂), 69.00, 67.26 (C-6, C-6'), 55.10 (C-2), 40.27 (COCH₂Cl), 22.96 (SCH₂CH₃), 16.27 (C-6''), 14.82 (SCH₂CH₃); C₇₂H₇₂O₁₇NSCl, M: 1290.86; *Anal.*: számított: C 66.99 H 5.62 N 1.09 S 2.48 Cl 2.75, mért: C 66.89, H 5.66, N 1.11, S 2.46. MALDI-TOF: számított: [M+Na]⁺ 1312.41, mért: 1312.79.

63-ra: [α]_D = -6.6 (c 0.12, CHCl₃). ¹H-NMR (360 MHz) δ (ppm) 7.90-7.66 (m, 6H, aromás), 7.62 (t, 1H, *J* 7.4 Hz, aromás), 7.54 (d, 2H, *J* 7.6 Hz, aromás), 7.47 (t, 2H, *J* 7.6 Hz, aromás), 7.36-7.15 (m, 23H), 5.61 (s, 1H, PhCH), 5.35 (t, 1H, *J* 9.0 Hz), 5.08 (bd, 1H, *J* 2.3 Hz), 4.97 (t, 2H, *J* 10.9 Hz), 4.87 (d, 1H, *J* 6.6 Hz), 4.83 (d, 1H, *J* 11.5 Hz), 4.65 (d, 1H, *J*

11.6 Hz), 4.60 (s, 2H), 4.46 (d, 1H, J 12.4 Hz), 4.41-4.32 (m, 4H), 4.20 (d, 1H, J 11.2 Hz), 4.12-4.06 (m, 2H), 4.03-3.92 (m, 4H), 3.66-3.57 (m, 3H), 3.43 (dt, 1H, J 10.4 Hz, J 3.5 Hz), 3.37 (s, 1H), 3.25 (s, 1H), 2.69-2.42 (m, 3H, OH, SCH₂CH₃), 1.31 (d, 3H, J 6.3 Hz, CH₃-6''), 1.09 (t, 3H, J 7.4 Hz, SCH₂CH₃); ¹³C-NMR (90 MHz) δ (ppm) 166.39 (PhCO), 139.40, 139.20, 138.31, 137.23, 134.32, 132.99, 131.42, 129.97, 129.67, 129.00, 128.76, 128.16, 128.11, 128.06, 127.80, 127.53, 127.47, 127.27, 127.22, 127.06, 126.87, 125.62 (aromás szenek), 100.03 (PhCH, J 159.9 Hz), 99.93 (C-1', J 165.2 Hz), 97.91 (C-1'', J 169.8 Hz), 80.70 (C-1, J 156.5 Hz), 80.24, 79.64, 78.89, 75.58, 75.09 (tripla int.), 72.91, 72.10, 71.97, 66.61, 66.30 (vázszenek), 74.90, 74.69, 72.81, 71.21 (4x PhCH₂), 69.08, 67.29 (C-6, C-6'), 55.15 (C-2), 22.98 (SCH₂CH₃), 16.52 (C-6''), 14.82 (SCH₂CH₃); C₇₀H₇₁O₁₆NS, M: 1214.37; *Anal.*: számított: C 69.23 H 5.89 N 1.15 S 2.64, mért: C 69.18, H 5.92, N 1.13, S 2.66. MALDI-TOF: számított: [M+Na]⁺ 1236.44, mért: 1236.74.

Metil-6-O-benzil-[2,3,4-tri-O-benzil- β -D-arabinopiranozil-(1 $\rightarrow$ 4)]-(4,6-O-benzilidén-2-O-benzoil-3-O-klóracetil- β -D-galaktopiranozil)-(1 $\rightarrow$ 3)-2-dezoxi-2-ftálimido- β -D-glükopiranozid (64).

253 mg (0.20 mmol) **61** tioglikozidot oldottam 3 ml száraz DKM-ban, hozzáadtam 34 μ l (4 ekv.) száraz metanolt és 200 mg 3 Å molekulaszitát. Kevertettem szobahőmérsékleten 2 órát majd -70 °C-ra hűtöttem, és hozzáadtam 44 mg (1.3 ekv.) NIS 0.5 ml száraz THF-os oldatát, amihez előzőleg 8 μ l (0.25 ekv.) TMSOTf-ot csepegtettem. 1 éjszaka után szobahőmérsékleten 100 μ l piridin hozzáadásával leállítottam a reakciót. VRK: R_f = 0.51, 98:2 DKM-aceton. Szűrtem Celite ágyon, hígítottam DKM-al, mostam telített Na₂S₂O₃ oldattal, vízzel, telített NaHCO₃ oldattal, ismét vízzel, szárítottam és bepároltam. Oszlopkromatográfiás tisztítás után 228 mg (90%) szirupos **64**-et nyertem. [α]_D = -5.9 (c 0.10, CHCl₃). ¹H-NMR (360 MHz) δ (ppm) 7.79-7.58 (m, 7H, aromás), 7.50-7.18 (m, 27H), 5.58 (t, 1H, J 9.5 Hz, J 8.9 Hz), 5.51 (s, 1H, PhCH), 5.16 (d, 1H, J 2.7 Hz), 4.95 (t, 1H, J 9.9 Hz), 4.88-4.77 (m, 3H), 4.70 (d, 1H, J 12.5 Hz), 4.57-4.29 (m, 8H), 4.21 (t, 1H, J 10.2 Hz, J 8.9 Hz), 4.10-3.78 (m, 8H), 3.78-3.52 (m, 4H), 3.40 (s, 2H), 3.25 (s, 3H, OMe); ¹³C-NMR (90 MHz) δ (ppm) 166.89 (COCH₂Cl), 164.95 (PhCO), 139.36, 139.16, 138.42, 138.12, 137.15, 134.25, 133.04, 131.28, 129.76, 129.27, 128.87, 128.52, 128.10, 127.80, 127.47, 127.39, 127.25, 126.98, 126.90, 126.71, 125.53, 123.51 (aromás szenek), 99.95, 99.75, 98.61, 98.27 (PhCH, C-1, C-1', C-1''), 78.06, 75.65, 75.57, 75.47, 73.84, 73.46 (dupla int.), 68.88, 66.18 (vázszenek), 74.83, 72.91, 71.48, 70.49 (4x PhCH₂), 68.88, 67.03 (C-6, C-6'), 60.57 (C-5''), 56.01, 55.15 (OMe, C-2), 40.21 (COCH₂Cl); C₇₀H₆₈O₁₈NCl, M: 1246.74; *Anal.*: számított: C

67.44 H 5.50 N 1.12 Cl 2.84, mért: C 67.32, H 5.56, N 1.14. MALDI-TOF: számított: $[M+Na]^+$ 1268.40, mért: 1268.59.

Metil-6-O-benzil-[2,3,4-tri-O-benzil- β -D-arabinopiranozil-(1 $\rightarrow$ 4)]-(4,6-O-benzilidén-2-O-benzoil- β -D-galaktopiranozil)-(1 $\rightarrow$ 3)-2-dezoxi-2-ftálimido- β -D-glükopiranozid (65).

355 mg (0.28 mmol) **64**-et oldottam 5 ml DKM és 10 ml metanol elegyében, hozzáadtam 0.5 ml piridint és 77 mg (5 ekv.) tiokarbamidot. 1 éjszaka után végbement a reakció. VRK: $R_f = 0.48$, 4:6 hexán-EtOAc. Hígítottam DKM-al, mostam kétszer vízzel, szárítottam és bepároltam. Oszloposítás (92:8 DKM-EtOAc) után 248 mg (73%) **65** szirupot izoláltam. $[\alpha]_D = -21.4$ (c 0.13, $CHCl_3$). 1H -NMR (360 MHz) δ (ppm) 7.86 (d, 2H, J 7.8 Hz, aromás), 7.80-7.68 (m, 4H, aromás), 7.57 (t, 1H, J 7.2 Hz, aromás), 7.48-7.40 (m, 4H, aromás), 7.36-7.14 (m, 23H, aromás), 5.49 (s, 1H, PhCH), 5.31 (t, 1H, J 9 Hz), 5.15 (s, 1H), 4.99 (t, 1H, J 9.9 Hz), 4.85 (d, 1H, J 11.4 Hz), 4.80 (d, 1H, J 8.5 Hz), 4.71 (d, 1H, J 12.6 Hz), 4.57-4.30 (m, 7H), 4.56 (t, 1H, J 9.6 Hz), 4.05-3.88 (m, 8H), 3.73-3.53 (m, 3H), 3.48-3.38 (m, 2H), 3.25 (s, 4H), 2.64 (bs, 1H, OH); ^{13}C -NMR (90 MHz) δ (ppm) 166.33 (PhCO), 139.25, 139.04, 138.34, 138.02, 137.19, 134.22, 132.84, 131.25, 129.81, 129.55, 128.82, 128.39, 128.09, 128.01, 127.95, 127.75, 127.37, 127.19, 126.93, 126.84, 126.69, 125.47, 123.38 (aromás szenek), 99.92, 99.63, 98.66, 98.20 (PhCH, C-1, C-1', C-1''), 78.03, 75.65, 75.50, 75.36 (dupla int.), 73.47, 73.30, 72.14, 71.55, 66.46 (vázszenek), 74.71, 72.82, 71.46, 70.50 (4x PhCH₂), 68.87, 67.02 (C-6, C-6'), 60.61 (C-5''), 56.00, 55.93 (OMe, C-2), C₆₈H₆₇O₁₇N, M: 1170.26; *Anal.*: számított: C 69.79 H 5.77 N 1.20, mért: C 69.68, H 5.84, N 1.18. MALDI-TOF: számított: $[M+Na]^+$ 1192.43, mért: 1192.67.

Metil-6-O-benzil-[2,3,4-tri-O-benzil- α -L-fukopiranozil-(1 $\rightarrow$ 4)]-(4,6-O-benzilidén-2-O-benzoil- β -D-galaktopiranozil)-(1 $\rightarrow$ 3)-2-dezoxi-2-ftálimido-1-tio- β -D-glükopiranozid (66).

104 mg (0.08 mmol) **63** tioglikozidot reagáltattam **64**-nél leírtak alapján. VRK: $R_f = 0.45$, 1:1 hexán-EtOAc. Oszloppromatográfia (eulens ugyanaz, mint VRK esetében) után 87 mg (84%) szirupos **66**-ot kaptam. $[\alpha]_D = -6.6$ (c 0.12, $CHCl_3$). 1H -NMR (360 MHz) δ (ppm) 7.94-7.16 (m, 34H), 5.60 (s, 1H, PhCH), 5.34 (t, 1H, J 8.9 Hz), 5.08 (s, 1H), 4.97 (t, 1H, J 9.9 Hz), 4.90-4.77 (m, 3H), 4.67-4.58 (m, 3H), 4.50-4.35 (m, 5H), 4.30-3.90 (m, 7H), 3.68-3.53 (m, 3H), 3.47-3.19 (m, 6H), 2.62 (bs, 1H, OH), 1.30 (d, 3H, J 5.9 Hz, CH₃-6''); ^{13}C -NMR (90 MHz) δ (ppm) 166.51 (PhCO), 139.42, 139.20, 138.36, 138.25, 137.29, 134.25, 132.95, 131.44, 129.96, 129.63, 128.98, 128.72, 128.14, 127.80, 127.43, 127.35, 127.22, 127.07, 126.85, 125.63, 123.52 (aromás szenek), 99.95 (dupla int.), 98.73 (PhCH, C-1, C-1'), 97.85

(C-1'', J 170.9 Hz), 79.62, 78.83, 75.66 (dupla int.), 75.29, 73.70, 73.06, 72.13, 72.00, 66.60, 66.30 (vázsszenek), 74.85, 74.72, 72.84, 71.19 (4x PhCH₂), 69.09, 67.03 (C-6, C-6'), 55.99 (dupla int.)(OMe, C-2), 16.51 (C-6''); C₆₉H₆₉O₁₇N, M: 1184.28; *Anal.*: számított: C 69.98 H 5.87 N 1.18, mért: C 69.87, H 5.94, N 1.15. MALDI-TOF: számított: [M+Na]⁺ 1206.45, mért: 1206.41.

Metil-6-O-benzil-[2,3,4-tri-O-benzil-β-D-arabinopiranozil-(1→4)]-(4,6-O-benzilidén-2-O-benzoil-β-D-gulopiranozil)-(1→3)-2-dezoxi-2-ftálimido-β-D-glükopiranozid (67).

245 mg (0.21 mmol) **65**-öt oldottam 3 ml száraz DKM és 500 µl száraz piridin elegyében, -30 °C-ra hűtöttem, és hozzácepegtettem 70 µl (1.6 ekv.) Tf₂O-t. A reakcióelegy felmelegedett fokozatosan szobahőmérsékletre, és 1 óra után kész volt (VRK: R_f = 0.55, 1:1 hexán-EtOAc). Hígítottam DKM-al, mostam kétszer vízzel, szárítottam és bepároltam. Nagyvákuumon szárítottam 3 órát, majd a nyers triflátot oldottam 10 ml száraz acetonitrilben, hozzáadtam 600 mg (kb. 3 ekv.) TBANO₂-et, és 1 éjszakán át kevertettem 35 °C-on. Új folt jelent meg a rétegen (VRK: R_f = 0.36, 1:1 hexán-EtOAc), a triflát elfogyott. Az acetonitrilt lepároltam, hígítottam EtOAc-tal, mostam háromszor vízzel, szárítottam és bepároltam. Oszlopkromatográfiával (1:1 hexán-EtOAc) tisztítottam, és 170 mg (70%) **67**-es szirupos terméket kaptam, plusz 28 mg (11%) eliminációs terméket is. [α]_D = -21.9 (c 0.15, CHCl₃). ¹H-NMR (360 MHz) δ (ppm) 7.97 (d, 2H, J 7.3 Hz, aromás), 7.80 (dd, 2H, J 5.2 Hz, J 3.0 Hz, aromás), 7.68 (dd, 2H, J 5.3 Hz, J 3.0 Hz, aromás), 7.60 (t, 1H, J 7.3 Hz, aromás), 7.49 (dd, 4H, J 14.6 Hz, J 7.3 Hz, aromás), 7.33-7.16 (m, 23H, aromás), 5.49 (s, 1H, PhCH), 5.21 (dd, 1H, J 8.5 Hz, J 2.5 Hz), 5.07 (s, 1H), 5.03 (dd, 1H, J 10.3 Hz, J 9.4 Hz), 4.92 (d, 1H, J 8.5 Hz), 4.85 (d, 1H, J 6.6 Hz), 4.82 (d, 1H, J 9.4 Hz), 4.73 (d, 1H, J 12.5 Hz), 4.53-4.25 (m, 7H), 4.20 (s, 1H), 4.03-3.82 (m, 9H), 3.64-3.54 (m, 4H), 3.42 (s, 1H), 3.31 (s, 3H, OMe), ¹³C-NMR (90 MHz) δ (ppm) 165.46 (PhCO), 139.36, 139.17, 138.48, 138.08, 137.71, 134.21, 133.21, 131.49, 129.97, 129.41, 128.69, 128.49, 128.19, 128.10, 128.03, 127.83, 127.50, 127.36, 126.98, 126.75, 125.60, 123.29 (aromás szenek), 99.62, 98.93 (PhCH, C-1), 98.26 (C-1'', J 170.9 Hz), 96.21 (C-1', J 164.4 Hz), 78.14, 76.12, 75.73, 75.50, 75.44, 73.47, 72.38, 71.14, 68.88, 65.90 (vázsszenek), 74.80, 73.47, 71.54, 70.56 (4x PhCH₂), 69.25, 67.09 (C-6, C-6'), 60.77 (C-5''), 56.25, 56.16 (OMe, C-2), C₆₈H₆₇O₁₇N, M: 1170.26; *Anal.*: számított: C 69.79 H 5.77 N 1.20, mért: C 69.62, H 5.83, N 1.17. MALDI-TOF: számított: [M+Na]⁺ 1192.43, mért: 1192.66.

Metil-6-O-benzil-[2,3,4-tri-O-benzil- α -L-fukopiranozil-(1 $\rightarrow$ 4)]-(4,6-O-benzilidén-2-O-benzoil- β -D-gulopiranozil)-(1 $\rightarrow$ 3)-2-dezoxi-2-ftálimido-1-tio- β -D-glükopiranozid (68).

936 mg (0.79 mmol) **66**-ot reagáltattam **67**-nél leírtakat végigkövetve. VRK: $R_f = 0.40$, 1:1 hexán-EtOAc. Oszloposítás ugyanebben az elvensben történt, és 625 mg (67%) **68**-as szirupot izoláltam, plusz 46 mg (5%) eliminációs terméket is. $[\alpha]_D = -11$ (c 0.25, CHCl_3). ^1H -NMR (360 MHz) δ (ppm) 7.95 (d, 2H, J 7.9 Hz, aromás), 7.83-7.76 (m, 2H, aromás), 7.69 (dd, 2H, J 5.3 Hz, J 3.1 Hz, aromás), 7.63-7.46 (m, 5H, aromás), 7.35-7.14 (m, 23H, aromás), 5.56 (s, 1H, PhCH), 5.26 (dd, 1H, J 8.4 Hz, J 2.1 Hz), 5.06-4.98 (m, 2H), 4.93-4.78 (m, 4H), 4.61-4.55 (m, 3H), 4.44-4.25 (m, 4H), 4.21 (s, 1H), 4.16 (d, 1H, J 11.3 Hz), 4.06 (d, 1H, J 11.3 Hz), 3.99-3.88 (m, 5H), 3.66-3.51 (m, 4H), 3.30 (s, 3H, OMe), 3.22 (s, 1H), 1.88-1.70 (bs, 1H, OH), 1.23 (d, 3H, J 6.9 Hz, CH_3 -6''); ^{13}C -NMR (90 MHz) δ (ppm) 165.32 (PhCO), 139.46, 139.24, 138.40, 138.18, 137.73, 134.18, 133.23, 131.50, 129.98, 129.37, 128.68, 128.20, 128.09, 127.78, 127.44, 127.38, 127.26, 127.03, 126.83, 125.71, 123.32 (aromás szén), 99.52, 98.90 (PhCH, C-1), 97.81 (C-1'', J 169.1 Hz), 96.39 (C-1', J 161.3 Hz), 79.57, 78.81, 76.16, 75.56, 75.32, 72.98, 72.73, 71.07, 69.01, 66.29, 65.91 (vázszén), 74.83, 74.67, 72.81, 71.14 (4x PhCH₂), 69.33, 67.04 (C-6, C-6'), 56.15 (dupla int.)(OMe, C-2), 16.49 (C-6''); $\text{C}_{69}\text{H}_{69}\text{O}_{17}\text{N}$, M: 1184.28; *Anal.*: számított: C 69.98 H 5.87 N 1.18, mért: C 69.90, H 5.91, N 1.16. MALDI-TOF: számított: $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 1206.45, mért: 1206.76.

Metil-(3-S-acetil-4,6-O-benzilidén-2-O-benzoil-3-dezoxi- β -D-galaktopiranozil)-(1 $\rightarrow$ 3)-6-O-benzil-[2,3,4-tri-O-benzil- β -D-arabinopiranozil-(1 $\rightarrow$ 4)]-2-dezoxi-2-ftálimido- β -D-glükopiranozid (69).

205 mg (0.18 mmol) **67**-et átmostam kb. 2 ml száraz DKM-al kiszárított MW kémcsőbe, hozzáadtam 0.4 ml piridint, 0 °C-ra hűtöttem, és hozzácsepegtettem 67 μl (1.6 ekv.) TiF_2O -t. Szobahőmérsékletre engedtem és MW készülékben keveredett 1 órán át (a kísérleti körülményeket az 1. és 2. táblázatban tüntettem fel). VRK: $R_f = 0.72$, 1:1 hexán-EtOAc. Hígítottam DKM-al, mostam kétszer vízzel, szárítottam és bepároltam. A nyersterméket szárítottam nagyvákuumon 3 órát, majd hozzáadtam 6 ml száraz DMF-et és 62 mg (3 ekv.) KSAc-ot, és 70 °C-on kevertettem két órán át. VRK: $R_f = 0.48$, 1:1 hexán-EtOAc. Hígítottam EtOAc-tal, mostam háromszor vízzel, szárítottam és bepároltam. Oszlopkromatográfia ugyanebben az elvensben történt, és 150 mg (70%) szirupos **69**-es tioacetyl származékot nyertem. $[\alpha]_D = -4.2$ (c 0.02, CHCl_3). ^1H -NMR (360 MHz) δ (ppm) 7.82-7.69 (m, 5H, aromás), 7.60 (t, 1H, J 7.3 Hz, aromás), 7.49-7.39 (m, 4H, aromás), 7.36-7.17 (m, 24H, aromás), 5.52 (s, 1H, PhCH), 5.34 (dd, 1H, J 10.5 Hz, J 8.1 Hz, H-2'), 5.14 (d, 1H, J 2.5 Hz, H-1''), 4.93 (t,

1H, *J* 9.9 Hz, H-3), 4.84 (d, 1H, *J* 11.9 Hz, 0.5x PhCH₂), 4.81 (d, 1H, *J* 9.1 Hz, H-1), 4.69 (d, 1H, *J* 12.7 Hz, C-5''a), 4.57-4.37 (m, 7H, H-1', H-6'a, 2.5x PhCH₂), 4.18 (dd, 1H, *J* 10.3 Hz, *J* 8.8 Hz, H-2), 4.03–3.88 (m, 7H, H-2'', H-3'', H-4', H-4, H-6a, H-6'b, PhCHH), 3.85-3.77 (m, 2H, H-3', PhCHH), 3.70-3.49 (m, 4H, H-5''b, H-6b, H-5, H-5'), 3.40 (s, 1H, H-4''), 3.25 (s, 3H, OMe), 2.05 (s, 3H, SCOCCH₃); ¹³C-NMR (90 MHz) δ (ppm) 194.48 (SCOCCH₃), 165.14 (PhCO), 139.42, 139.27, 138.49, 138.20, 137.29, 134.17, 132.83, 131.39, 129.90, 129.60, 128.84, 128.58, 128.18, 128.10, 128.05, 127.83, 127.50, 127.42, 127.29, 126.98, 126.73, 125.56, 123.58 (aromás szének), 101.51 (C-1', *J* 160.4 Hz), 100.09 (C-1, *J* 161 Hz), 98.65 (PhCH, *J* 162.6 Hz), 98.27 (C-1'', *J* 173.1 Hz), 78.09, 75.74, 75.62, 75.59 (dupla int.), 75.53, 68.38 (vázssének), 74.86, 72.93, 71.51, 70.55 (4x PhCH₂), 69.01 (C-6'), 67.11 (C-1), 60.55 (C-5''), 56.00, 55.90 (C-2, OMe), 46.95 (C-3'), 30.28 (SCOCCH₃); C₇₀H₆₉O₁₇NS, M: 1228.36; *Anal.*: számított: C 68.44 H 5.66 N 1.14 S 2.61, mért: C 68.32, H 5.70, N 1.15, S 2.59. MALDI-TOF: számított: [M+Na]⁺ 1250.42, mért: 1250.62.

Metil-(3-S-acetil-4,6-O-benzilidén-2-O-benzoil-3-dezoxi-β-D-galaktopiranozil)-(1→3)-6-O-benzil-[2,3,4-tri-O-benzil-α-L-fukopiranozil-(1→4)]-2-dezoxi-2-ftálimido-β-D-glükopiranozid (70).

623 mg (0.53 mmol) **68**-at reagáltattam **69**-nél leírtaknak megfelelően. OTf származék VRK-ja: R_f = 0.61, 1:1 hexán-EtOAc. SAc származék VRK-ja: R_f = 0.27, 1:1 hexán-EtOAc, 507 mg (78%) **70**-et izoláltam. [α]_D = +3.1 (c 0.16, CHCl₃). ¹H-NMR (360 MHz) δ (ppm) 7.77-7.66 (m, 5H, aromás), 7.60-7.52 (m, 4H, aromás), 7.43-7.15 (m, 25H, aromás), 5.54 (s, 1H, PhCH), 5.36 (dd, 1H, *J* 10.1 Hz, *J* 8.2 Hz, H-2'), 5.10 (s, 1H, H-1''), 4.97-4.79 (m, 4H, H-3, H-5'', H-1, 0.5x PhCH₂), 4.71-4.59 (m, 3H, 1.5x PhCH₂), 4.50 (d, 1H, *J* 7.1 Hz, H-1'), 4.46-4.36 (m, 3H, H-6'a, PhCH₂), 4.24-4.12 (m, 2H, H-2, 0.5x PhCH₂), 4.08-3.92 (m, 6H, H-6'b, H-2'', H-4', H-4, H-3'', H-6a), 3.83 (d, 1H, *J* 10.7 Hz, H-3'), 3.68-3.44 (m, 4H, H-6b, H-5, 0.5x PhCH₂, H-5'), 3.22 (s, 4H, H-4'', OMe), 1.99 (s, 3H, SCOCCH₃), 1.34 (d, 3H, *J* 6 Hz, CH₃-6''); ¹³C-NMR (90 MHz) δ (ppm) 194.00 (SCOCCH₃), 164.92 (PhCO), 139.34, 139.08, 138.23, 138.10, 137.20, 134.05, 132.64, 131.13, 129.70, 129.45, 128.68, 128.50, 127.96, 127.61, 127.31, 127.24, 127.20, 127.02, 126.91, 126.65, 125.50, 123.39 (aromás szének), 101.52 (C-1', *J* 160 Hz), 99.74 (PhCH, *J* 161 Hz), 98.47 (C-1, *J* 161.2 Hz), 97.72 (C-1'', *J* 170.8 Hz), 79.41 75.51, 75.37, 75.20, 73.03 (C-2'', C-3'', C-4, C-5, C-4'), 78.79 (C-4''), 74.66, 74.50, 72.66, 70.98 (4x PhCH₂), 73.97 (C-3), 68.87 (C-6'), 68.71 (C-2'), 68.14 (C-5'), 66.90 (C-6), 66.14 (C-5''), 55.72 (dupla int.)(C-2, OMe), 46.82 (C-3'), 30.05 (SCOCCH₃), 16.04 (C-

6''); C₇₁H₇₁O₁₇NS, M: 1242.38; *Anal.*: számított: C 68.64 H 5.76 N 1.13 S 2.58, mért: C 68.50, H 5.80, N 1.15, S 2.60. MALDI-TOF: számított: [M+Na]⁺ 1264.43, mért: 1264.71.

Metil-6-O-benzil-[2,3,4-tri-O-benzil-β-D-arabinopiranozil-(1→4)]-(4,6-O-benzilidén-2-O-benzoil-3-dezoxi-3-C-nátriumszulfonát-β-D-galaktopiranozil)-(1→3)-2-dezoxi-2-ftálimido-β-D-glükopiranozid (71).

117 mg (0.095 mmol) **69**-es tioacetil származékot reagáltattam **17**-es vegyületnél leírt kísérleti rész alapján. VRK: R_f = 0.32, 92:8 DKM-metanol. 67 mg (56%) **71**-et és 22 mg (18%) visszamaradt **69**-et izoláltam, mindkettőt szirupként. [α]_D = -15.1 (c 0.11, CHCl₃, 1 csepp MeOH). ¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃, CD₃OD) δ (ppm) 7.90-7.15 (m, 34H), 5.64 (s, 1H, PhCH), 5.09 (s, 1H), 4.94 (t, 1H, *J* 9.3 Hz), 4.88-4.74 (m, 3H), 4.63-4.29 (m, 11H), 4.18 (d, 1H, *J* 12.2 Hz), 4.10-4.00 (m, 2H), 3.96-3.81 (m, 3H), 3.71 (d, 1H, *J* 11.6 Hz), 3.68-3.54 (m, 3H), 3.43-3.33 (m, 2H), 3.27 (s, 3H, OMe); ¹³C-NMR (90 MHz) δ (ppm) 166.68 (PhCO), 138.72, 138.55, 137.82, 137.59, 134.07, 132.39, 130.88, 129.90, 129.27, 128.17, 127.83, 127.62, 127.54, 127.29, 127.14, 127.01, 126.83, 126.67, 125.64, 123.33 (aromás szenek), 99.65, 98.56, 98.31 (C-1, C-1', C-1''), 77.75, 75.21, 75.10, 74.96, 74.16, 73.52, 72.84, 68.37 (vázszenek), 74.43, 72.72, 71.50, 70.60 (4x PhCH₂), 68.87 (C-6'), 66.93 (C-6), 60.92 (C-5''), 56.00, 55.80 (C-2, OMe); C₆₈H₆₆O₁₉NSNa, M: 1256.30; *Anal.*: MALDI-TOF: számított: [M+Na]⁺ 1278.37, mért: 1278.59.

Metil-2-acetamido-6-O-benzil-[2,3,4-tri-O-benzil-β-D-arabinopiranozil-(1→4)]-(4,6-O-benzilidén-3-dezoxi-3-C-nátriumszulfonát-β-D-galaktopiranozil)-(1→3)-2-dezoxi-β-D-glükopiranozid (72).

43 mg (0.034 mmol) **71**-et oldottam 5 ml absz. etanolban, hozzáadtam 50 μl (20 ekv.) etilén-diamint és refluxáltattam 2 napig. Az aminoszármazék ninhidrinnel halványlila foltot adott, VRK: R_f = 0.13, 85:15 DKM-metanol elegyben. Bepároltam, kétszer toluollal is. A nyersterméket oldottam 3 ml metanolban és hozzáadtam 1 ml Ac₂O-t. 1 óra alatt kész volt. VRK: R_f = 0.25, 85:15 DKM-metanol, ninhidrinnel nem sült. Bepároltam, kétszer toluollal is. Oszlopkromatográfia (8:2 DKM-metanol) után 39 mg (64%) szirupos **72**-t kaptam. [α]_D = -67.2 (c 0.1, MeOH). ¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃, CD₃OD) δ (ppm) 7.64 (d, 2H, *J* 7.6 Hz, aromás), 7.40-7.11 (m, 23H, aromás), 5.67 (s, 1H, PhCH), 5.03 (s, 1H), 4.65-4.40 (m, 6H), 4.38-4.11 (m, 6H), 4.04-3.25 (m, 19H), 3.17 (d, 1H, *J* 9.4 Hz), 2.03 (s, 3H, NHCOCH₃); ¹³C-NMR (90 MHz) δ (ppm) 172.64 (NHCOCH₃), 138.50, 138.28, 137.84, 137.59, 137.28, 127.76, 127.56, 127.48, 127.33, 127.19, 127.05, 126.96, 126.74, 126.46, 126.30, 125.39

(aromás szenek), 103.17, 100.84, 99.15, 97.72 (PhCH, C-1, C-1', C-1''), 77.11, 76.38, 74.97, 74.85, 74.40, 72.78 (dupla int.), 68.06, 66.42, 62.03 (vázszenek), 74.20, 72.48, 71.03, 69.96 (4x PhCH₂), 68.66 (C-6'), 66.77 (C-6), 60.35 (C-5''), 55.62, 55.18 (OMe, C-2), 21.81 (NHCOCH₃); C₅₅H₆₂O₁₇NSNa, M: 1064.13; *Anal.*: MALDI-TOF: számított: [M+Na]⁺ 1086.35, mért: 1086.50.

Metil-2-acetamido-6-O-benzil-[2,3,4-tri-O-benzil- α -L-fukopiranozil-(1→4)]-(4,6-O-benzilidén-3-dezoxi-3-C-nátriumszulfonát- β -D-galaktopiranozil)-(1→3)-2-dezoxi- β -D-glükopiranozid (73).

157 mg (0.13 mmol) **70**-et oldottam 5 ml absz. etanolban és hozzáadtam 170 μ l (20 ekv.) etilén-diamint és refluxáltattam két napig. Az amin származék ninhidrinnel halványlila foltot adott. VRK: R_f = 0.38, 9:1 DKM-metanol elegyben. Bepároltam, kétszer toluollal is. A nyerterméket oldottam 2 ml metanolban és hozzáadtam 1 ml Ac₂O-t. 1 óra alatt kész volt. VRK: R_f = 0.41, 9:1 DKM-metanol, ninhidrinnel nem sült. Bepároltam, kétszer toluollal is. A nyerterméket oldottam 4 ml jégecetben, hozzáadtam 314 mg (20 ekv.) KOAc-ot és 209 mg (2.5 ekv.) Oxont, és kevertettem 1 éjszakán át. VRK: R_f = 0.41, 8:2 DKM-metanol. Semlegesítettem tel. NaHCO₃ oldattal, és szilárd NaHCO₃-tal. A vizes fázist kiráztam háromszor EtOAc-al, A szerves fázist mostam egyszer tel. NaHCO₃ oldattal, vízzel, szárítottam és bepároltam. Oszlopkromatográfia (8:2 DKM-metanol) után 93 mg (62% 3 lépésre) szirupos **73**-at izoláltam. [α]_D = -57.7 (c 0.15, MeOH). ¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃, CD₃OD) δ (ppm) 7.71 (d, 2H, *J* 7.3 Hz, aromás), 7.40-7.13 (m, 23H, aromás), 5.70 (s, 1H, PhCH), 4.98 (d, 1H, *J* 2.3 Hz), 4.90 (dd, 1H, *J* 12.8 Hz, *J* 6.5 Hz), 4.82-4.50 (m, 10H), 4.45 (d, 1H, *J* 12.2 Hz), 4.37-4.06 (m, 5H), 4.01-3.75 (m, 5H), 3.63 (d, 1H, *J* 10.4 Hz), 3.50 (s, 1H), 3.49-3.39 (m, 4H), 3.36-3.32 (m, 1H), 3.22 (s, 1H), 3.15 (dd, 1H, *J* 10.8 Hz, *J* 2.4 Hz), 2.03 (s, 3H, NHCOCH₃), 1.11 (d, 3H, *J* 6.3 Hz, CH₃-6''); ¹³C-NMR (90 MHz) δ (ppm) 174.07 (NHCOCH₃), 139.89, 139.77, 139.09, 138.85, 138.58, 129.24, 128.87, 128.52, 128.31, 128.15, 127.91, 127.68, 126.88 (aromás szenek), 104.65, 102.27, 100.45 (PhCH, C-1, C-1'), 98.64 (C-1'', *J* 170.7 Hz), 79.88, 79.30, 76.04, 75.80, 74.19, 73.57, 69.42, 67.63, 67.40, 63.43 (vázszenek), 75.68, 75.47, 73.86, 71.90 (4x PhCH₂), 70.01 (C-6'), 68.08 (C-6), 57.04, 56.28 (OMe, C-2), 23.15 (NHCOCH₃), 16.47 (C-6''); C₅₆H₆₄O₁₇NSNa, M: 1078.16; *Anal.*: MALDI-TOF: számított: [M+Na]⁺ 1100.37, mért: 1100.36.

Metil-2-acetamido- β -D-arabinopiranozil-(1→4)-(3-dezoxi-3-C-nátriumszulfonát- β -D-galaktopiranozil)-(1→3)-2-dezoxi- β -D-glükopiranozid (2).

40 mg (0.04 mmol) **72**-t oldottam 80%-os ecetsavban és kevertettem 60 °C-on 1 órát. VRK: $R_f = 0.45$, 8:2 DKM-metanol. Bepároltam, majd kétszer toluollal is. A nyersterméket oldottam 96%-os etanolban és hozzáadtam 15 mg Pd(C) katalizátort és kevertettem 10 bar H_2 nyomás alatt 1 napig. Szűrtem Celite ágyon, és bepároltam. VRK: $R_f = 0.38$, 1:1 DKM-metanol. LH-20-as oszlopon átengedtem, 1:1 metanol-víz eulenssel mosva az oszlopot, és 20 mg (87%) amorf **2**-t izoláltam. $[\alpha]_D = -58.1$ (c 0.04, víz). 1H -NMR (360 MHz, CD_3OD) δ (ppm) 5.07 (d, 1H, J 2.9 Hz, H-1''), 4.73 (d, 1H, J 12.7 Hz, H-5''a), 4.59 (d, 1H, J 7.5 Hz, H-1'), 4.47 (d, 1H, J 8.5 Hz, H-1), 4.25 (s, 1H), 4.14 (t, 1H, J 9.5 Hz), 4.02-3.81 (m, 6H), 3.77-3.69 (m, 3H), 3.61 (t, 1H, J 6.0 Hz), 3.58-3.47 (m, 4H), 3.34-3.28 (m, 2H), 3.05 (dd, 1H, J 11 Hz J 1.8 Hz, H-3'), 2.03 (s, 3H, $NHCOCH_3$); ^{13}C -NMR (90 MHz, CD_3OD) δ (ppm) 104.52, 102.82, 99.85 (C-1, C-1', C-1''), 78.26, 76.94, 76.56, 73.99, 70.31, 69.55, 69.26, 67.91, 67.15, 64.98 (vázszenek), 64.80, 62.40, 60.86 (C-6, C-6', C-5''), 57.91, 56.62 (OMe, C-2), 23.32 ($NHCOCH_3$); $C_{20}H_{34}O_{17}NSNa$, M: 615.54; *Anal.*: MALDI-TOF: számított: $[M+Na]^+$ 638.13, mért: 638.86.

Metil-(3-dezoxi-3-C-nátriumszulfonát- β -D-galaktopiranozil)-(1 $\rightarrow$ 3)-[α -L-fukopiranozil-(1 $\rightarrow$ 4)]-2-acetamido-2-dezoxi- β -D-glükopiranozid (3).

66 mg (0.06 mmol) **73**-at oldottam 96%-os etanolban, hozzáadtam 20 mg Pd(C) katalizátort és kevertettem 10 bar H_2 nyomás alatt 3 napig. VRK: $R_f = 0.53$, 1:1 DKM-metanol. Szűrtem Celite-n és bepároltam. Oszlopoztam 5:4:1 DKM-metanol-víz eulensben, és 36 mg (92%) amorf kristályos **3**-at izoláltam. $[\alpha]_D = -58.4$ (c 0.11, MeOH). 1H -NMR (360 MHz, CD_3OD) δ (ppm) 5.04 (d, 1H, J 3.8 Hz, H-1''), 4.89-4.82 (m, 1H, H-5''), 4.54 (d, 1H, J 7.4 Hz, H-1'), 4.37 (d, 1H, J 8.2 Hz, H-1), 4.22 (d, 1H, J 1.8 Hz, H-4'), 4.02-3.68 (m, 11H, H-2, H-2', H-2'', H-3, H-3'', H-4, H-4'', H-6a, H-6b, H-6'a, H-6'b), 3.54-3.48 (m, 1H, H-5'), 3.46 (s, 3H, OMe), 3.44-3.37 (m, 1H, H-5), 2.85 (dd, 1H, J 10.8 Hz, J 2.3 Hz, H-3'), 1.98 (s, 3H, $NHCOCH_3$), 1.17 (d, 3H, J 6.5 Hz, CH_3 -6''); ^{13}C -NMR (90 MHz, CD_3OD) δ (ppm) 174.18 ($NHCOCH_3$), 105.21 (C-1''), 103.34 (C-1'), 99.73 (C-1), 78.90, 78.27, 77.39, 73.72 (dupla int.), 71.69, 70.20, 68.22, 67.71, 66.93 (vázszenek), 64.86 (C-3'), 62.45 (C-6'), 61.25 (C-6), 57.15, 57.03 (OMe, C-2), 23.24 ($NHCOCH_3$), 16.74 (C-6''); $C_{21}H_{36}O_{17}NSNa$, M: 629.56; *Anal.*: MALDI-TOF: számított: $[M+Na]^+$ 652.15, mért: 652.21.

Metil-(4,6-O-benzilidén-2-O-benzoil-3-O-klóracetil- β -D-galaktopiranozil)-(1 $\rightarrow$ 3)-[2,3,4-tri-O-benzil- β -D-arabinopiranozil-(1 $\rightarrow$ 4)]-(6-O-benzil-2-dezoxi-2-ftálimido- β -D-

glükopiranozil)-(1→3)-(4,6-O-benzilidén-2-O-benzoil-β-D-galaktopiranozil)-(1→3)-2,3,6-tri-O-benzoil-β-D-glükopiranozid (75).

200 mg (0.16 mmol) **61**-es tioglikozid donort és 272 mg (0.32 mmol, 2 ekv.) **74**-es laktóz akceptort oldottam 3 ml száraz DKM-ban, hozzáadtam 4 Å molekulaszitát, és kevertettem két órát. -60 °C-ra hűtöttem és hozzáadtam a már elkészített 469 mg (1.3 ekv.) NIS és 6 µl (0.2 ekv.) TMSOTf 1 ml száraz THF-es oldatát argon alatt, és kevertettem. A reakció -45 °C-on indult be, és itt tartottam még két órát. 50 µl piridinnel leállítottam a reakciót (VRK: $R_f = 0.56$, 9:1 DKM-EtOAc). Szűrtem Celite ágyon, hígítottam DKM-al, mostam telített $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ oldattal, vízzel, telített NaHCO_3 oldattal, ismét vízzel, szárítottam és bepároltam. Oszlopkromatográfiás tisztítás után 147 mg (45%) **75** pentaszacharidot izoláltam és 125 mg (38%) **74**-es akceptor maradt vissza. $[\alpha]_D = +8.9$ (c 0.18, CHCl_3). $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz) δ (ppm) 7.90-7.10 (m, 59H, aromás), 5.61 (t, 1H, J 8.9 Hz), 5.49 (dd, 1H, J 10.3 Hz, J 8.2 Hz), 5.44 (s, 1H), 5.22-5.11 (m, 3H), 5.05-4.99 (m, 2H), 4.88 (d, 1H, J 11.5 Hz), 4.78 (t, 1H, J 9.9 Hz), 4.60 (d, 3H, J 12.4 Hz), 4.51-4.31 (m, 6H), 4.30-4.14 (m, 6H), 4.08-3.60 (m, 15H), 3.54 (dd, 2H, J 23.8 Hz, J 8.9 Hz), 3.36-3.25 (m, 5H), 3.14 (s, 1H), 2.68 (s, 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ (90 MHz) δ (ppm) 166.81 (COCH_2Cl), 165.34, 165.17, 164.87, 164.59, 164.02 (5x PhCO), 139.25, 139.09, 138.49, 138.03, 137.50, 137.21 (aromás szenek), 133.80-125.50 (aromás szenek), 101.17, 101.03, 99.89, 99.67, 99.61, 98.51 (dupla int.)(2x PhCH , C-1^A , C-1^B , C-1^C , C-1^D , C-1^E), 78.02, 76.03 (dupla int.), 75.62, 75.26 (dupla int.), 75.07, 73.74 (tripla int.), 73.31, 73.13, 72.75, 72.41, 72.06, 70.77, 68.27, 66.48, 66.00 (vázszenek), 74.88, 72.69, 71.45, 70.36 (4x PhCH_2), 68.77, 67.73, 67.54 (C-6^B , C-6^C , C-6^D), 62.06 (C-6^A), 60.60 (C-5^E), 56.60, 55.82 (OMe , C-2^C), 40.18 (COCH_2Cl); $\text{C}_{117}\text{H}_{108}\text{O}_{32}\text{NCl}$, M: 2075.55; *Anal.*: MALDI-TOF: számított: $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 2096.64, mért: 2097.96.

Metil-(4,6-O-benzilidén-2-O-benzoil-β-D-galaktopiranozil)-(1→3)-[2,3,4-tri-O-benzil-β-D-arabinopiranozil-(1→4)]-(6-O-benzil-2-dezoxi-2-ftálimido-β-D-glükopiranozil)-(1→3)-(4,6-O-benzilidén-2-O-benzoil-β-D-galaktopiranozil)-(1→3)-2,3,6-tri-O-benzoil-β-D-glükopiranozid (76).

411 mg (0.2 mmol) **75**-öt oldottam 6 ml DKM, 8 ml MeOH, 2 ml piridin elegyében és hozzáadtam 74 mg (5 ekv.) tiokarbamidot. 50 °C-on keveredett egy éjszakát (VRK: $R_f = 0.56$, 94:6 DKM-aceton). Bepároltam, hígítottam DKM-al, mostam kétszer vízzel, szárítottam (MgSO_4) és bepároltam. Oszlopkromatográfiás tisztítás után 333 mg (84%) **76**-ot izoláltam. $[\alpha]_D = -13.2$ (c 0.05, CHCl_3). $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz) δ (ppm) 7.90-7.75 (m, 6H, aromás), 7.62-7.08 (m, 53H, aromás), 5.61 (t, 1H, J 8.9 Hz), 5.46 (s, 1H, PhCH), 5.25-5.14 (m, 4H), 5.02 (d,

1H, *J* 8.2 Hz), 4.99 (d, 1H, *J* 2.8 Hz), 4.87 (d, 1H, *J* 11.6 Hz), 4.82 (t, 1H, *J* 9.8 Hz), 4.63-4.55 (m, 2H), 4.50-4.30 (m, 5H), 4.29-4.16 (m, 4H), 4.14 (d, 1H, *J* 8.1 Hz), 4.08-3.72 (m, 13H), 3.68-3.55 (m, 4H), 3.50 (d, 1H, *J* 9.8 Hz), 3.40 (s, 1H), 3.33-3.18 (m, 5H, OMe), 3.04 (s, 1H), 2.69 (s, 1H); ¹³C-NMR (90 MHz) δ (ppm) 166.39, 165.34, 165.19, 164.64, 164.06 (5x PhCO), 139.18, 139.02, 138.47, 138.00, 137.49, 137.27 (aromás szenek), 133.80-125.50 (aromás szenek), 101.18, 101.02, 99.87 (dupla int.), 99.40, 98.69, 98.48 (2x PhCH, C-1^A, C-1^B, C-1^C, C-1^D, C-1^E), 78.06, 76.27, 76.10, 75.62, 75.28, 75.20 (dupla int.), 75.06, 73.72 (dupla int.), 72.60, 72.39, 72.00, 71.80, 71.53, 70.76, 66.47, 66.36 (vázszenek), 74.84, 72.69, 71.48, 70.40 (4x PhCH₂), 68.82, 67.80, 67.53 (C-6^B, C-6^C, C-6^D), 62.03 (C-6^A), 60.65 (C-5^E), 56.62, 55.87 (OMe, C-2^C); C₁₁₅H₁₀₇O₃₁N, M: 1999.07; *Anal.*: MALDI-TOF: számított: [M+Na]⁺ 2020.67, mért: 2020.64.

Metil-(4,6-O-benzilidén-2-O-benzoil-β-D-gulopiranozil)-(1→3)-[2,3,4-tri-O-benzil-β-D-arabinopiranozil-(1→4)]-(6-O-benzil-2-dezoxi-2-ftálimido-β-D-glükopiranozil)-(1→3)-(4,6-O-benzilidén-2-O-benzoil-β-D-galaktopiranozil)-(1→3)-2,3,6-tri-O-benzoil-β-D-glükopiranozid (77).

332 mg (0.17 mmol) **76**-ot reagáltattam **67**-nél leírtak alapján. VRK: R_f = 0.46, 96:4 DKM-aceton. Oszloposítás után 251 mg (75%) **77**-es guloszármazékot nyertem. [α]_D = -2.4 (c 0.17, CHCl₃). ¹H-NMR (360 MHz) δ (ppm) 7.93 (d, 2H, *J* 7.7 Hz, aromás), 7.87 (t, 4H, *J* 7.2 Hz, aromás), 7.79 (d, 2H, *J* 7.8 Hz, aromás), 7.62-7.02 (m, 51H, aromás), 5.64 (t, 1H, *J* 9.0 Hz), 5.43 (s, 1H, PhCH), 5.27-5.10 (m, 4H), 5.06 (d, 1H, *J* 8.4 Hz), 4.95 (d, 1H, *J* 3.2 Hz), 4.90-4.82 (m, 2H), 4.67 (d, 1H, *J* 8.6 Hz), 4.60 (t, 2H, *J* 12.3 Hz), 4.50 (d, 1H, *J* 7.9 Hz), 4.47-4.41 (m, 2H), 4.39-4.16 (m, 6H), 4.13-3.92 (m, 5H), 3.91-3.81 (m, 5H), 3.80-3.71 (m, 4H), 3.70-3.48 (m, 5H), 3.37 (s, 2H), 3.32-3.25 (m, 4H, OMe), 2.70 (s, 1H); ¹³C-NMR (90 MHz) δ (ppm) 165.40 (dupla int.), 165.27, 164.72, 164.14 (5x PhCO), 139.28, 139.15, 138.61, 138.11, 137.65, 137.57 (aromás szenek), 133.70-122.70 (aromás szenek), 101.16 (dupla int.), 100.12, 99.59, 99.19, 98.61, 95.95 (2x PhCH, C-1^A, C-1^B, C-1^C, C-1^D, C-1^E), 78.13, 77.16, 76.08, 75.90, 75.71, 75.26 (dupla int.), 75.16, 73.91, 73.82, 72.52, 72.10, 71.88, 70.89, 70.81, 68.94, 66.57, 65.77 (vázszenek), 74.86, 72.83, 71.54, 70.43 (4x PhCH₂), 69.16, 68.10, 67.64 (C-6^B, C-6^C, C-6^D), 62.07 (C-6^A), 60.84 (C-5^E), 56.69, 56.05 (OMe, C-2^C); C₁₁₅H₁₀₇O₃₁N, M: 1999.07; *Anal.*: MALDI-TOF: számított: [M+Na]⁺ 2020.67, mért: 2020.56.

Metil-(3-S-acetil-4,6-O-benzilidén-2-O-benzoil-3-dezoxi-β-D-galaktopiranozil)-(1→3)-[2,3,4-tri-O-benzil-β-D-arabinopiranozil-(1→4)]-(6-O-benzil-2-dezoxi-2-ftálimido-β-D-

glükopiranozil)-(1→3)-(4,6-O-benzilidén-2-O-benzoil-β-D-galaktopiranozil)-(1→3)-2,3,6-tri-O-benzoil-β-D-glükopiranozid (78).

250 mg (0.13 mmol) **77**-es guloszármazékot reagáltattam **69**-nél leírtak alapján. VRK: $R_f = 0.50$, 96:4 DKM-aceton. Oszlopozás után 177 mg (68%) **78**-as tioacetyl származékot kaptam. $[\alpha]_D = +8.1$ (c 0.09, CHCl_3). $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz) δ (ppm) 7.88 (dd, 4H, J 7.2 Hz, J 1.1 Hz, aromás), 7.79 (d, 2H, J 7.9 Hz, aromás), 7.70-7.08 (m, 53H), 5.64 (t, 1H, J 8.9 Hz, H-3^A), 5.46 (s, 1H, PhCH), 5.29-5.11 (m, 4H, H-2^A, H-2^B, H-2^D, PhCH), 5.06-4.96 (m, 2H, H-1^C, H-1^E), 4.87 (d, 1H, J 11.5 Hz, PhCHH), 4.76 (t, 1H, J 9.8 Hz, H-3^C), 4.65-4.55 (m, 2H, H-5^E, PhCHH), 4.57-4.42 (m, 4H, H-1^A, H-1^B, PhCH₂), 4.42-4.31 (m, 2H, H-6^A_a, PhCHH), 4.31-4.21 (m, 3H, H-1^D, H-6^D_a, PhCHH), 4.20-4.11 (m, 2H, H-2^C, H-6^A_b), 4.11-3.93 (m, 5H, H-2^E, H-3^E, H-4^A, H-4^B, H-6^D_b), 3.92-3.70 (m, 6H, H-3^B, H-4^C, H-6^C_a, H-6^C_b, PhCH₂), 3.69-3.53 (m, 6H, H-3^D, H-5^A, H-5^C, H-5^E_b, H-6^B_a, H-6^B_b), 3.40-3.25 (m, 6H, H-4^D, H-4^E, H-5^D, OMe), 2.68 (s, 1H, H-5^B), 1.99 (s, 3H, SCOCH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (90 MHz) δ (ppm) 194.32 (SCOCH_3), 165.45, 165.27, 165.11, 164.68, 164.08 (5x PhCO), 139.32, 139.21, 138.60, 138.13, 137.55, 137.27 (aromás szén), 133.70-125.50 (aromás szén), 101.24 (dupla int.), 101.16 (C-1^A, C-1^B, C-1^D), 100.03 (dupla int.) (2x PhCH), 98.71, 98.56 (C-1^C, C-1^E), 78.09, 76.33, 76.09, 75.73, 75.41 (dupla int.), 75.33, 75.15, 73.79 (dupla int.), 73.00, 72.56, 72.18, 70.82, 68.37, 68.25, 66.55 (vázszén), 74.93, 72.79, 71.51, 70.44 (4x PhCH₂), 68.95, 67.91, 67.61 (C-6^B, C-6^C, C-6^D), 62.15 (C-6^A), 60.62 (C-5^E), 56.70 (OMe), 55.85 (C-2^C), 46.83 (C-3^D), 30.22 (SCOCH_3); $\text{C}_{117}\text{H}_{109}\text{O}_{31}\text{NS}$, M: 2057.17; *Anal.*: MALDI-TOF: számított: $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 2078.66, mért: 2078.62.

Metil-(4,6-O-benzilidén-3-dezoxi-3-C-nátriumszulfonát-β-D-galaktopiranozil)-(1→3)-[2,3,4-tri-O-benzil-β-D-arabinopiranozil-(1→4)]-(2-acetamido-6-O-benzil-2-dezoxi-β-D-glükopiranozil)-(1→3)-(4,6-O-benzilidén-β-D-galaktopiranozil)-(1→3)-β-D-glükopiranozid (79).

89 mg (0.04 mmol) **78**-at oldottam 4 ml absz. etanolban és hozzáadtam 1 ml EDA-t, és kevertettem reflux hőmérsékleten egy éjszakát. Bepároltam a reakcióelegyet, majd újra kétszer toluollal is. A nyersterméket oldottam 4 ml reagens metanolban és hozzáadtam 1 ml Ac_2O -t, kevertettem két órán keresztül. Ismét bepároltam a reakcióelegyet, kétszer toluollal is. A nyersterméket újra oldottam reagens metanolban, és hozzáadtam 30 μl 30%-os NaOMe metanolos oldatát. Egy éjszaka után egy foltos lett a réteg (VRK: $R_f = 0.46$, 96:4 DKM-aceton). Semlegesítettem Amberlite IR-120 H^+ gyantával, szűrtem redős szűrőn, és bepároltam. A nyersterméket oldottam 3 ml jégcetben, hozzáadtam 85 mg (20 ekv.) KOAc-

ot és 66 mg (2.5 ekv.) Oxont. Kevertettem 2 órát. Semlegesítettem tel. NaHCO₃ oldattal, és szilárd NaHCO₃-tal. A vizes fázist kiráztam háromszor EtOAc-al, a szerves fázist mostam egyszer tel. NaHCO₃ oldattal, vízzel, szárítottam (MgSO₄) és bepároltam. A vizes fázist bepároltam és a maradék sóelegyet mostam 1:1 DKM-metanol eleggyel háromszor, szűrtem, a szűrletet bepároltam, és LH-20-as 1:1 DKM-metanol oszlopon tisztítottam kétszer, másodjára maradt sómentes. 11 mg (14% négy lépésre) amorf **79**-et izoláltam. $[\alpha]_D = -27.3$ (c 0.03, MeOH). ¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃, CD₃OD) δ (ppm) 7.81 (d, 2H, *J* 9.8 Hz, aromás), 7.59 (dd, 2H, *J* 6.6 Hz, *J* 2.7 Hz, aromás), 7.54-7.28 (m, 26H, aromás), 5.82 (s, 1H, PhCH), 5.59 (s, 1H, PhCH), 5.17 (d, 1H, *J* 1.4 Hz, H-1^E), 5.01-4.87 (m, 3H, H-1^A, H-5^E_a, 0.5x PhCH₂), 4.81 (d, 1H, *J* 7.7 Hz, H-1^C), 4.78-4.62 (m, 5H, H-1^D, H-2^D, 1.5x PhCH₂), 4.56-4.50 (m, 2H, H-3^C, 0.5x PhCH₂), 4.40-3.38 (m, 7H, H-1^B, H-2^C, H-4^D, H-6^B_a, H-6^B_b, H-6^D_a, 0.5x PhCH₂), 4.21-4.15 (m, 1H, H-2^A), 4.13-3.45 (m, 24H, H-2^B, H-2^E, H-3^A, H-3^B, H-3^E, H-4^A, H-4^B, H-4^C, H-4^E, H-5^A, H-5^B, H-5^C, H-5^D, H-5^E_b, H-6^C_a, H-6^A_a, H-6^A_b, H-6^C_b, PhCH₂, OMe), 3.23 (dd, 1H, *J* 10.8 Hz *J* 2.9 Hz, H-3^D), 2.15 (s, 3H, NHCOCH₃); ¹³C-NMR (90 MHz) δ (ppm) 172.56 (NHCOCH₃), 138.39, 138.14, 137.87, 137.60, 137.24, 137.04 (aromás szenek), 127.80-125.25 (aromás szenek), 103.07 (C-1^B), 102.95 (C-1^C), 102.56 (C-1^D), 101.42 (C-1^A), 99.98 (PhCH), 98.96 (PhCH), 97.75 (C-1^E), 79.76, 77.78, 76.84, 76.49, 74.90, 74.84, 74.76, 74.30, 74.17, 74.03, 73.80, 72.93, 72.66, 72.57, 72.45, 68.34, 67.94 (kioltás egyik C-6-al), 65.97 (vázszenek), 73.80, 72.45, 70.89, 69.75 (4x PhCH₂), 68.51, 67.94 (kioltás), 67.45 (C-6^B, C-6^C, C-6^D), 62.24 (C-3^D), 60.22 (C-5^E), 59.58 (C-6^A), 55.46 (OMe), 55.07 (C-2^C), 21.30 (NHCOCH₃); C₇₄H₈₆O₂₇NSNa, M: 1476.52; Anal.: MALDI-TOF: számított: [M+Na]⁺ 1498.49, mért: 1498.79.

Metil-(3-dezoxi-3-C-nátriumszulfonát-β-D-galaktopiranozil)-(1→3)-[β-D-arabinopiranozil-(1→4)]-(2-acetamido-2-dezoxi-β-D-glükopiranozil)-(1→3)-(β-D-galaktopiranozil)-(1→3)-β-D-glükopiranozid (4).

18 mg (0.01 mmol) **79**-et oldottam 3 ml 96%-os etanol és 1 ml víz elegyében, hozzáadtam 50 mg Pd szenet, és 6 napig 10 bar hidrogén atmoszférán kevertettem (VRK: R_f = 0.28, 5:4:1 DKM-metanol-víz). Szűrtem Celite ágyon vákuum alatt, és bepároltam. Oszlopkromatográfia (1:1 DKM-metanol) után 13 mg **4** amorf anyagot izoláltam. $[\alpha]_D = -55$ (c 0.04, 1:1 metanol-víz). ¹H-NMR (360 MHz, CD₃OD) δ (ppm) 5.07 (d, 1H, *J* 3.5 Hz, H-1^E), 4.76 (d, 2H, *J* 8.6 Hz, két H-1), 4.59 (d, 1H, *J* 7.4 Hz, valamelyik H-1), 4.37 (d, 1H, *J* 7.5 Hz, valamelyik H-1), 4.23-4.18 (m, 2H), 4.10 (t, 1H, *J* 9.5 Hz), 4.05 (d, 1H, *J* 2 Hz), 3.99 (dd, 1H, *J* 10.6 Hz, *J* 7.6 Hz), 3.94-3.66 (m, 12H), 3.66-3.36 (m, 13H, OMe beletartozva), 3.22 (t, 1H,

J 8.4 Hz), 2.84 (dd, 1H, J 10.9 Hz, J 2 Hz, H-3^D), 1.98 (s, 3H, NHCOCH₃); ¹³C-NMR (90 MHz, CD₃OD) δ (ppm) 173.15 (NHCOCH₃), 103.85, 103.61 (dupla int.), 102.34, 98.91 (C-1^A, C-1^B, C-1^C, C-1^D, C-1^E), 82.26, 79.06, 77.63, 76.09, 75.87, 75.24, 75.07, 74.99, 73.30, 72.51, 70.16, 69.66, 68.95, 68.92, 68.45, 66.74, 65.47, 63.64 (vázszenek), 63.97, 61.07 (dupla int.), 60.43, 59.90 (C-6^A, C-6^B, C-6^C, C-6^D, C-5^E), 56.26 (C-2^C), 55.92 (OMe), 21.88 (NHCOCH₃); C₃₂H₅₄O₂₇NSNa, M: 939.82; *Anal.*: MALDI-TOF: számított: [M+Na]⁺ 962.24, mért: 962.47.

Metil-4,6-O-(9'-antraceni)metilén- α -D-glükopiranozid (81).

3.0 g (15.4 mmol) metil- α -D-glükopiranozidot (**80**) és 4.56 g (18.1 mmol) antraldehyd-dimetilacetált oldottam 20 ml száraz acetonitrilben, és a reakciót katalitikus mennyiségű CSA-val indítottam, és kevertetem 3 órán át szobahőmérsékleten. Semlegesítettem TEA cseppenkénti hozzáadásával, és bepároltam, kétszer toluollal is. A nyers elegyet kristályosítottam éter/hexán oldószerkelegetből, és 4.64 g (79%) **81**-es fehér kristályos vegyületet izoláltam. O.p.: 192-194 °C; $[\alpha]_D +106$ (c 0.14, CHCl₃); ¹H NMR (200 MHz) δ (ppm) 8.59 (d, 2H, J 8.5 Hz), 8.46 (s, 1H), 7.97 (d, 2H, J 8.0 Hz), 7.58-7.37 (m, 4H), 6.80 (s, 1H, acetálos H), 4.50 (d, 1H, $J_{1,2}$ 3.9 Hz, H-1), 4.33 (dd, 1H, J 10.4 Hz, J 4.69 Hz), 4.0 (dt, 1H, J 9.9 Hz, J 4.7 Hz), 3.87 (dd, 1H, J 9.3 Hz, J 2.4 Hz), 3.82 (d, 1H, J 11.6 Hz), 3.7 (d, 1H, J 10.3 Hz), 3.50-3.35 (m, 2H), 3.31 (s, 3H, OCH₃), 2.73 (d, 1H, J 8.7 Hz, OH); ¹³C NMR: (50 MHz) δ (ppm) 131.46, 129.91, 129.64, 128.99, 126.57, 126.15, 124.84 (aromás C), 100.54 (acetálos C), 99.86 (C-1), 82.11 (C-4), 72.49, 71.29 (C-2, C-3), 69.86 (C-6), 62.34 (C-5), 55.60 (anomer OMe); C₂₂H₂₂O₆, M: 382.41; *Anal.*: Számított: C 69.10, H 5.80. Mért: C 69.43, H 5.71.

Metil-4,6-O-(9'-antraceni)metilén-2,3-di-O-metil- α -D-glükopiranozid (82).

1.58 g (4.36 mmol) **81**-et oldottam 10 ml száraz DMF-ben, és 0 °C-on hozzáadtam 0.40 g (60%, 3 ekv.) NaH-et, majd 20 perc után 0.70 ml (11.2 mmol, 2.7 ekv.) MeI-et csepegtettem. 2 óra kevertetés után óvatosan metanolt adtam az elegyhez, majd hígítottam DKM-al, mostam 3-szor vízzel, szárítottam és bepároltam. A nyersterméket oszlopkromatográfiával tisztítottam (6:4 hexán-EtOAc) és 1.52 g (90%) szirupos **82**-t izoláltam. $[\alpha]_D +85$ (c 0.16, CHCl₃); ¹H NMR (200 MHz) δ (ppm) 8.66 (d, 2H, J 8.7 Hz), 8.42 (s, 1H), 7.93 (dd, 2H, J 8.4 Hz, J 0.8 Hz), 7.55-7.36 (m, 4H), 6.89 (s, 1H, acetálos H), 4.89 (d, 1H, J 3.8 Hz, H-1), 4.43 (dd, 1H, J 10.1 Hz, J 4.7 Hz), 4.26-4.11 (m, 1H), 4.09 (dd, 1H, J 14.3 Hz, J 7.2 Hz), 3.90 (t, 1H, J 10.2 Hz), 3.80-3.72 (m, 1H), 3.52 (s, 6H, 2x OMe), 3.41 (s,

3H, OMe), 3.34 (dd, 1H, $J_{2,3}$ 8.9 Hz, H-2); ^{13}C NMR (50 MHz) δ (ppm) 131.36, 129.63, 129.57, 128.82, 126.92, 125.88, 124.85, 124.68 (aromás C), 100.55 (acetálos C), 98.53 (C-1), 83.10, 81.39, 79.79 (C-2, C-3, C-4), 69.92 (C-6), 62.34 (C-5), 60.76, 59.18 (2x OMe), 55.47 (anomer OMe). MALDI-TOF MS: számított: $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_6$: 410.17 [M]; Mért: 410.42 [M]⁺ és 433.38 [M+Na]⁺.

Metil-4-O-(9'-antracenil)metil-2,3-di-O-metil- α -D-glükopiranozid (83).

2.1 g (5.1 mmol) **82**-t oldottam 20 ml száraz DKM és 10 ml száraz éterben, és 0 °C-on hozzáadtam 0.86 g (4.5 ekv.) LiAlH_4 -et, és 1.0 g (1.5 ekv.) AlCl_3 10 ml száraz éteres oldatát csepegtettem. Felengedtem szobahőmérsékletre és 4 órát kevertettem. Hozzáadtam pár ml EtOAc-ot, 2-5 csepp vizet, majd tovább hígítottam EtOAc-al, mostam 3-szor vízzel, szárítottam és bepároltam. A nyersterméket kristályosítottam etanolból, az anyalúgot pedig oszlopoztam (7:3 hexán-aceton), és összesen 1.46 g (70%) **83**-at izoláltam. O.p.: 145-146 °C; $[\alpha]_{\text{D}} +112$ (c 0.10, CHCl_3); ^1H NMR (500 MHz) δ (ppm) 8.47 (d, 2H, J 9 Hz, H-1', H-8'), 8.44 (s, 1H, H-10'), 7.98 (d, 2H, J 8.5 Hz, H-4', H-5'), 7.55-7.40 (m, 4H, H-2', H-3', H-6', H-7'), 5.81 (d, 1H, J 11 Hz, H-11'a), 5.71 (d, 1H, J 11 Hz, H-11'b), 4.80 (d, 1H, $J_{1,2}$ 3.6 Hz, H-1), 3.80 (s, 3H, OMe), 3.75-3.60 (m, 4H), 3.55-3.50 (m, 1H), 3.53 (s, 3H, OMe), 3.32 (s, 3H, OMe), 3.29 (dd, 1H, $J_{2,3}$ 9.1 Hz, H-2), 1.80 (bs, 1H, OH); ^{13}C NMR (125 MHz) δ (ppm) 131.40, 130.88, 128.95, 128.69, 128.49, 126.25, 124.91, 124.34 (aromás C), 97.22 (C-1), 83.48, 82.77, 76.59 (C-2, C-3, C-4), 70.62 (C-5), 66.58 (ArCH_2 -), 61.67 (C-6), 61.29, 58.60 (2x OMe), 54.96 (anomer OMe); $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_6$, M: 412.48; *Anal.*: Számított: C 69.88, H 6.84. Mért: C 69.96, H 6.75.

Metil-6-O-(9'-antracenil)metil-2,3-di-O-metil- α -D-glükopiranozid (84).

0.39 g (0.96 mmol) **82**-t oldottam 5 ml száraz THF-ben, hozzáadtam 3 Å molekulaszitát, és 0.54 g (9 ekv.) $\text{Na}(\text{CN})\text{BH}_3$ -et. 0 °C-on óvatosan telített sósavas étert csepegtettem, amíg gázfejlődést tapasztaltam. Hígítottam DKM-al, mostam tel. NaHCO_3 oldattal, vízzel, szárítottam (MgSO_4) és bepároltam. A nyersterméket oszlopkromatográfiával tisztítottam (1:1 hexán-EtOAc) és 227 mg (60%) szirupos **84**-et izoláltam. NMR szerint a másik regioizomer **83**-as is képződött, **84**-re 5:1 arányban. $[\alpha]_{\text{D}} +63$ (c 0.17, CHCl_3); ^1H NMR (360 MHz) δ (ppm) 8.39 (d, 3H, J 6 Hz), 7.95 (d, 2H, J 8.4 Hz), 7.47 (dt, 4H, J 12.8 Hz, J 6 Hz), 5.55 (d, 1H, J 11.5 Hz, Ar-CH_2 -), 5.47 (d, 1H, J 11.6 Hz, Ar-CH_2 -), 4.84 (s, 1H, $J_{1,2}$ 3.4 Hz, H-1), 3.90-3.75 (m, 2H), 3.68 (m, 1H, H-5), 3.60-3.33 (m, 12H, benne 3x OMe), 3.17 (dd, 1H, $J_{2,3}$

9.1 Hz, H-2); ^{13}C NMR (90 MHz) δ (ppm) 130.90, 130.54, 128.48, 128.25, 127.87, 125.67, 124.50, 123.97 (aromás C), 96.97 (C-1, $J_{\text{Cl,H}}$ 170 Hz), 82.50, 81.17, 70.20, 70.01 (C-2,3,4,5), 69.19 (ArCH₂-), 65.27 (C-6), 60.54, 58.07 (2x OMe), 54.73 (anomer OMe); C₂₄H₂₈O₆, M: 412.48; *Anal.*: számított: C 69.88, H 6.84. Mért: C 70.06, H 6.63.

Metil-4,6-O-(9',10'-dihidro-9'-antraceni)metilén-2,3-di-O-metil- α -D-glükopiranozid (85).

0.45 g (1.1 mmol) **82**-t oldottam 25 ml 96%-os etanolban, hozzáadtam 75 mg Pd/C-et, és kevertettem H₂ atmoszférában lufival 6 órán át. Szűrtem Celite ágyon, mostam etanollal, és bepároltam. Metanolból kristályosítottam, és 360 mg (75%) fehér kristályos **85**-öt kaptam, amelyről röntgen felvétel is készült. O.p.: 172-174 °C [α]_D +51 (c 0.19, CHCl₃); ^1H NMR (200 MHz) δ (ppm) 7.40-7.10 (m, 8H, aromás H), 4.72 (d, 1H, $J_{1,2}$ 3.7 Hz, H-1), 4.63 (d, 1H, J 5.2 Hz, H-11'), 4.22 (d, 1H, J 4.4 Hz, H-9'), 4.17 (d, 1H, J 16.9 Hz, H-10'a), 3.99 (dd, 1H, J 10 Hz, J 4.6 Hz), 3.78 (d, 1H, J 18.1 Hz, H-10'b), 3.60-3.40 (m, 8H, 2x OMe), 3.33 (s, 3H, (anomer OMe), 3.30 (t, 1H, J 10.1 Hz), 3.14 (t, 1H, J 9.4 Hz), 3.12 (dd, 1H, $J_{2,3}$ 9.3 Hz, H-2); ^{13}C NMR (50 MHz) δ (ppm) 137.25, 137.16, 135.11, 134.92, 130.01, 129.80, 127.36, 127.27, 126.65, 125.62 (aromás C), 103.52 (C-11'), 98.25 (C-1), 81.81, 80.89, 79.76 (C-2, C-3, C-4), 68.58 (C-6), 61.92 (C-5), 60.61, 59.26 (2x OMe), 55.01 (anomer OMe), 51.03 (C-9'), 35.84 (C-10'). MALDI-TOF MS: számított: C₂₄H₂₈O₆: 412.19 [M]; Mért: 435.40 [M+Na]⁺.

Metil-6-O-acetil-4-O-(9'-antraceni)metil-2,3-di-O-metil- α -D-glükopiranozid (86).

250 mg (0.61 mmol) **83**-at oldottam 2 ml piridinben és hozzáadtam 1 ml Ac₂O-t. Kevertetem 2 órán át, majd bepároltam, és még kétszer toluollal is. A nyersterméket oszlopkromatográfiával tisztítottam (7:3 hexán-EtOAc) és 220 mg (80%) szirupos **86**-ot izoláltam. [α]_D +144 (c 0.11, CHCl₃); ^1H NMR (500 MHz) δ (ppm) 8.42 (d, 2H, J 9 Hz, H-1', H-8'), 8.40 (s, 1H, H-10'), 7.96 (d, 2H, J 8.5 Hz, H-4', H-5'), 7.60-7.40 (m, 4H, H-2', H-3', H-6', H-7'), 5.75 (d, 1H, J 11.5 Hz, H-11'a), 5.70 (d, 1H, J 11.5 Hz, H-11'b), 4.80 (s, 1H, $J_{1,2}$ 3.5 Hz, H-1), 4.12-4.08 (m, 1H), 3.95 (dd, 1H, J 12 Hz, J 3.5 Hz), 3.81 (s, 3H, OMe), 3.75-3.60 (m, 3H), 3.59 (s, 3H, OMe), 3.33 (s, 3H, OMe), 3.40-3.30 (dd, 1H, J 4 Hz), 1.77 (s, 3H, COCH₃); ^{13}C NMR (125 MHz) δ (ppm) 170.29 (COCH₃) 131.47, 131.02, 129.02, 128.62, 126.41, 125.04, 124.33, (aromás C), 97.21 (C-1), 83.91, 82.52, 76.01, 68.42 (C-2, C-3, C-4, C-5), 66.261 (ArCH₂), 62.88 (C-6) 61.47, 58.66 (2x OMe), 55.14 (anomer OMe); C₂₆H₃₀O₇, M: 454.51; *Anal.*: számított: C 68.71, H 6.65. Mért: C 68.52, H 6.77.

Metil-4-O-(9'-antracenil)metil-6-O-benzoil-2,3-di-O-metil- α -D-glükopiranozid (87).

123 mg (0.30 mmol) **83**-at oldottam 2 ml száraz DKM-ban és 1 ml piridinben, 0 °C-on hozzáadtam 42 μ l (1.2 ekv.) BzCl-ot. Kevertettem két órán át. Hígítottam DKM-al, mostam kétszer vízzel, szárítottam (MgSO₄) és bepároltam. A nyersterméket oszlopkromatográfiával tisztítottam (7:3 hexán-EtOAc) és 138 mg (89%) szirupos **87**-et izoláltam. $[\alpha]_D +102$ (c 0.12, CHCl₃); ¹H NMR (500 MHz) δ (ppm) 8.43 (d, 2H, *J* 9 Hz, H-1', H-8'), 8.26 (s, 1H, H-10'), 7.88 (d, 2H, *J* 8.5 Hz, H-4', H-5'), 7.82 (d, 2H, *J* 9 Hz), 7.55-7.45 (m, 3H) 7.40-7.30 (m, 4H, H-2', H-3', H-6', H-7'), 5.83 (d, 1H, *J* 11.5 Hz, H-11'a), 5.76 (d, 1H, *J* 11.5 Hz, H-11'b), 4.82 (s, 1H, *J*_{1,2} 3.5 Hz, H-1), 4.42 (dd, 1H, *J* 11.8 Hz, *J* 2.0 Hz), 4.23 (dd, 1H, *J* 12.0 Hz, *J* 3.5 Hz), 3.85 (s, 3H, OMe), 3.85-3.76 (m, 4H), 3.55 (s, 3H, OMe), 3.36 (s, 4H, OMe); ¹³C NMR (125 MHz) δ (ppm) 165.82 (COPh) 132.89, 131.41, 130.99, 129.81, 129.49, 129.11, 128.73, 128.35, 126.42, 124.95, 124.21 (aromás C), 97.20 (C-1), 83.98, 82.69, 76.31, 68.64 (C-2, C-3, C-4, C-5), 66.50 (ArCH₂), 63.23 (C-6) 61.53, 58.72 (2x OMe), 55.18 (anomer OMe); C₃₁H₃₂O₇, M: 516.58; *Anal.*: számított: C 72.08, H 6.24. Mért: C 72.46, H 6.01.

Metil-4-O-(9'-antracenil)metil-2,3-di-O-metil-6-O-p-metoxi-benzil- α -D-glükopiranozid (88).

127 mg (0.31 mmol) **83**-at oldottam 3 ml száraz DMF-ben, 0 °C-on hozzáadtam 20 mg, (80%, 1.5 ekv.) NaH-et, majd 20 perccel később 50 μ l (1.2 ekv.) PMBCl-ot is. Kevertettem 4 órán át, majd metanolt adtam hozzá, hogy a maradék hidridet elbontsam, és bepároltam az elegyet. Hígítottam DKM-al, mostam kétszer vízzel, szárítottam (MgSO₄) és bepároltam. A nyersterméket oszlopkromatográfiával tisztítottam (7:3 hexán-EtOAc) és 135 mg (82%) szirupos **88**-at izoláltam. $[\alpha]_D +118$ (c 0.09, CHCl₃); ¹H NMR (500 MHz) δ (ppm) 8.41 (s, 1H, H-10'), 8.41 (d, 2H, *J* 8.5 Hz, H-1', H-8'), 7.97 (d, 2H, *J* 8 Hz, H-4', H-5'), 7.50-7.40 (m, 4H, H-2', H-3', H-6', H-7'), 7.18 (d, 2H, *J* 8.5 Hz), 6.81 (d, 2H, *J* 8.5 Hz), 5.77 (d, 1H, *J* 11 Hz, H-11'a), 5.66 (d, 1H, *J* 11 Hz, H-11'b), 4.86 (s, 1H, *J*_{1,2} 3.5 Hz, H-1), 4.30 (s, 2H, pCH₃OPhCH₂), 3.82 (t, 1H, *J* 8 Hz), 3.76-3.65 (m, 9H, benne 2x OMe) 3.65-3.60 (m, 4H, benne 1x OMe), 3.39-3.35 (m, 4H, benne 1x OMe); ¹³C NMR (125 MHz) δ (ppm) 159.15, 131.55, 131.02, 130.18, 129.21, 128.0, 126.21, 124.94, 124.60, 113.77 (aromás C), 97.29 (C-1), 83.77, 82.73, 76.67, 70.08 (C-2, C-3, C-4, C-5), 73.04 (pCH₃OPhCH₂) 66.50 (antrCH₂), 66.63 (C-6), 61.47, 58.69 (2x OMe), 55.22, 55.09 (pCH₃OPhCH₂, anomer OMe); C₃₂H₃₆O₇, M: 532.62; *Anal.*: számított: C 72.16, H 6.81. Mért: C 72.32, H 6.71.

Metil-6-O-acetil-2,3-di-O-metil- α -D-glükopiranozid (89).

42 mg (0.09 mmol) **86**-ot oldottam 1 ml száraz DKM-ban, és 0 °C-on hozzáadtam 2 μ l BF₃·OEt₂-t. 20 perc után semlegesítettem 1 csepp TEA-al, és bepároltam az elegyet. A nyersterméket oszlopkromatográfiával tisztítottam (3:7 hexán-EtOAc) és 18 mg (75%) szirupos **89**-et izoláltam. $[\alpha]_D = +85$ (c 1.28, CHCl₃); ¹H NMR (360 MHz) δ (ppm) 4.86 (d, 1H, $J_{1,2}$ 3.5 Hz, H-1), 4.45 (d, 1H, $J_{6a,6b}$ 12.1 Hz, $J_{6a,5}$ 4.8 Hz, H-6a), 4.27 (d, 1H, $J_{6b,5}$ 2.1 Hz, H-6b), 3.80-3.70 (m, 1H, H-5), 3.65 (s, 3H, OMe), 3.55-3.35 (m, 8H, 2x OMe, H-3, H-4), 3.25 (dd, 1H, $J_{2,3}$ 9.4 Hz, H-2), 2.77 (bs, 1H, 4-OH), 2.12 (s, 3H, OCOCH₃); ¹³C NMR (90 MHz) δ (ppm) 97.51 (C-1), 82.51, 81.66 (C-2, C-3), 69.91, 69.28 (C-4, C-5), 63.23 (C-6), 61.31, 58.58 (2x OMe), 55.26 (anomer OMe), 20.83 (OCOCH₃); C₁₁H₂₀O₇, M: 264.27; *Anal.*: számított: C 49.99, H 7.63. Mért: C 50.07, H 7.54.

Metil-6-O-benzoil-2,3-di-O-metil- α -D-glükopiranozid (90).

47 mg (0.09 mmol) **87**-et reagáltattam **89**-nél leírtak alapján. A nyersterméket oszlopkromatográfiával tisztítottam (3:7 hexán-EtOAc) és 22 mg (76%) szirupos **90**-et izoláltam. $[\alpha]_D +81$ (c 0.11, CHCl₃); ¹H NMR (360 MHz) δ (ppm) 8.06 (d, 2H, J 7.4 Hz, *o*-H aromás), 7.57 (t, 1H, J 7.4 Hz, *p*-H aromás), 7.44 (t, 2H, J 7.7 Hz, *m*-H aromás), 4.87 (d, 1H, $J_{1,2}$ 3.5 Hz, H-1), 4.67 (d, 1H, $J_{6a,6b}$ 12.1 Hz, $J_{6a,5}$ 4.9 Hz, H-6a), 4.55 (d, 1H, $J_{6b,5}$ 2.1 Hz, H-6b), 3.90-3.80 (m, 1H, H-5), 3.66 (s, 3H, OMe), 3.55-3.40 (m, 8H, 2x OMe, H-3, H-4), 3.25 (dd, 1H, $J_{2,3}$ 9.1 Hz, H-2), 2.96 (bs, 1H, 4-OH); ¹³C NMR (90 MHz) δ (ppm) 166.8 (COPh), 133.15 (aromás *meta* C), 129.7, 128.36 (aromás *o* és *p* C), 97.44 (C-1), 82.61, 81.69 (C-2, C-3), 70.07, 69.49 (C-4, C-5), 63.7 (C-6), 61.33, 58.57 (2x OMe), 55.23 (anomer OMe); C₁₆H₂₂O₇, M: 326.34; *Anal.*: számított: C 58.89, H 6.79. Mért: C 58.79, H 6.84.

Metil-6-O-(9',10'-dihidro-9'-antracenil)metil-2,3-di-O-metil- α -D-glükopiranozid (92).

250 mg (0.61 mmol) **85**-öt reagáltattam **86**-nál leírt módszer szerint. 4 óra elteltével VRK kromatogram (6:4 hexán-aceton) két új foltot jelzett a termék alatt. A nyersterméket oszlopkromatográfiával tisztítottam (8:2→7:3 hexán-EtOAc) és 49 mg (20%) szirupos **92**-t, mellette még nem tiszta 52 mg **93**-at és 34 mg (14%) visszamaradt **85**-öt izoláltam. $[\alpha]_D +62$ (c 0.14, CHCl₃); ¹H NMR (500 MHz) δ (ppm) 7.36-7.19 (m, 8H, aromás), 4.78 (d, 1H, $J_{1,2}$ 3.6 Hz, H-1), 4.22 (t, 1H, J 7.3 Hz, H-9'), 4.13 (d, 1H, J 18.5 Hz, H-10'a), 3.88 (d, 1H, J 18.5 Hz, H-10'b), 3.65-3.56 (m, 5H), 3.61 (s, 3H, OMe), 3.48 (s, 3H, OMe), 3.47-3.36 (m, 3H), 3.35 (s, 3H, OMe), 3.15 (dd, 1H, $J_{2,3}$ 9.1 Hz, H-2); ¹³C NMR (125 MHz) δ (ppm) 137.08, 136.95,

136.13, 128.78, 128.72, 127.70, 127.66, 126.54, 126.11, 126.00 (aromás C), 97.30 (C-1), 82.62, 81.56 (C-2, C-3) 75.55 (C-11'), 71.02, 69.78 (C-4, C-5), 70.85 (C-6), 61.01, 58.47 (2x OMe), 54.97 (anomer OMe), 47.53 (C-9'), 35.11 (C-10'). MALDI-TOF MS: számított: C₂₄H₃₀O₆: 414.20 [M]; Mért: 437.42 [M+Na]⁺.

4-O-acetil-1,5-anhidro-6-O-(9',10'-dihidro-9'-antraceni)metil-2,3-di-O-metil-D-glucitol (94).

52 mg nem tiszta **93**-at oldottam 1 ml piridinben, és hozzáadtam 0.5 ml Ac₂O-t. Fél óra után hígítottam DKM-al, mostam kétszer vízzel, szárítottam (MgSO₄) és bepároltam. A nyersterméket oszlopkromatográfiával tisztítottam (7:3 hexán-EtOAc), és 37 mg (66%) szirupos **94**-et izoláltam. [α]_D +16 (c 0.14, CHCl₃); ¹H NMR (500 MHz) δ (ppm) 7.31-7.19 (m, 8H, aromás), 4.66 (t, 1H, *J* 9.3 Hz), 4.18 (t, 1H, *J* 7.1 Hz, H-9'), 4.12 (d, 1H, *J* 18 Hz, H-10'a), 4.02 (dd, 1H, *J* 11.3 Hz, *J* 5.3 Hz), 3.87 (d, 1H, *J* 18.5 Hz, H-10'b), 3.63 (dd, 1H, *J* 8.2 Hz, *J* 6.6 Hz), 3.56-3.45 (m, 7H, 2x OMe), 3.40-3.20 (m, 4H), 3.17 (t, 1H, *J* 9 Hz), 3.04 (t, 1H, *J* 11 Hz), 2.0 (s, 3H, OCOCH₃); ¹³C NMR (125 MHz) δ (ppm) 169.75 (OCOCH₃), 137.23, 136.98, 136.25, 136.17, 128.99, 128.84, 128.68, 127.61, 127.58, 126.49, 126.44, 126.17, 126.05 (aromás C), 84.89, 79.28, 78.04 (C-2, C-3, C-4), 75.84 (C-11'), 71.00 (C-6), 70.65 (C-5), 67.46 (C-1), 60.15 (OMe), 58.80 (OMe), 47.55 (C-9'), 35.17 (C-10'), 20.90 (OCOCH₃). MALDI-TOF MS: számított: C₂₅H₃₀O₆: 426.20 [M]; Mért: 449.39 [M+Na]⁺.

Metil-2,3-O-(9'-antraceni)metilén- α -L-ramnopiranozid (96endo, 96exo) és methyl-4-O-acetil-2,3-O-(9'-antraceni)metilén- α -L-ramnopiranozid (97endo, 97exo).

Metil- α -L-ramnopiranozidot (**95**) irodalmi recept alapján szintetizáltam meg. 5.35 g (30.2 mmol) **95**-öt reagáltattam **81**-nél leírtak alapján. A nyersterméket kristályosítottam hexán-EtOAc elegyből, és 4.80 g (43%) **96exo** izomert nyertem ki. A maradék anyalúgot bepároltam, és megacetileztem 2 ml Ac₂O és 3 ml piridin elegyében. Hígítottam DKM-al, mostam kétszer vízzel, szárítottam és bepároltam. Az acetilezett nyersterméket oszlopkromatográfiával tisztítottam (8:2 hexán-EtOAc), és 1.276 g szirupos endoacetilt és 410 mg exoacetilt izoláltam. Dezacetileztem **97endot** és **97exot** külön-külön kat. NaOMe segítségével 3 ml metanolban. Semlegesítettem Amberlite IR-120 H⁺ gyantával, szűrtem és bepároltam, és 1.03 g (90%) **96endo** és **96exo** 324 mg (88%) izomereket izoláltam még. Összességében 5.124 g (46%) **96exo**, és 1.03 g (9%) **96endo** vegyületeket nyertem 4.5:1 arányban.

96_{exo}: o.p.: 201-202 °C; $[\alpha]_D +26$ (c 0.22, CHCl₃); ¹H NMR (500 MHz) δ (ppm) 8.50 (d, 2H, *J* 9 Hz, H-1', H-8'), 8.46 (s, 1H, H-10'), 7.97 (d, 2H, *J* 8.4 Hz, H-4', H-5'), 7.50-7.40 (m, 5H, H-2', H-3', H-6', H-7', acetálos H), 4.99 (s, 1H, H-1), 4.76 (t, 1H, *J* 6.5 Hz, H-3), 4.56 (d, 1H, *J*_{2,3} 6.2 Hz, H-2), 3.85-3.75 (m, 2H, H-4, H-5), 3.44 (s, 1H, OH), 3.39 (s, 3H, OMe), 1.43 (d, 3H, *J*_{CH3-6,5} 6 Hz, CH₃-6); ¹³C NMR (125 MHz) δ (ppm) 131.21, 130.45, 130.34, 129.01, 126.22, 124.82, 124.62, 123.67 (aromás C), 100.27 (acetálos C), 98.79 (C-1), 80.26 (C-3), 75.95 (C-2), 70.35 (C-4), 65.14 (C-5), 54.72 (OMe), 17.40 (C-6). MALDI-TOF MS: számított: C₂₂H₂₂O₅: 366.15 [M]. Mért: 367.37 [M+H]⁺, 389.34 [M+Na]⁺, 397.24 [M+K]⁺.

96_{endo}: o.p.: 182-184 °C; $[\alpha]_D -32$ (c 0.13; CHCl₃); ¹H NMR (500 MHz) δ (ppm) 8.70 (d, 2H, *J* 9.5 Hz, H-1', H-8'), 8.45 (s, 1H, H-10'), 7.94 (d, 2H, *J* 8.5 Hz, H-4', H-5'), 7.50-7.40 (m, 4H, H-2', H-3', H-6', H-7'), 7.08 (s, 1H, acetálos), 5.08 (s, 1H, H-1), 4.36 (bt, 1H, *J* 6.5 Hz, *J* 7.0 Hz, H-3), 4.30 (d, 1H, *J*_{2,3} 7.5 Hz, H-2), 3.78-3.74 (m, 1H, H-5), 3.62 (dd, 1H, *J*_{4,5} 8.5 Hz, *J*_{4,3} 6 Hz, H-4), 3.41 (s, 3H, OMe), 3.01 (bs, 1H, OH), 1.22 (d, 3H, *J*_{CH3-6,5} 6.5 Hz, CH₃-6); ¹³C NMR (125 MHz) δ (ppm) 131.36, 130.54, 129.06, 126.37, 124.79, 124.61, 123.96 (aromás C), 102.18 (acetálos C), 98.39 (C-1), 77.97, 77.36 (C-2, C-3), 73.53 (C-4), 66.33 (C-5), 55.03 (OMe), 17.99 (C-6). C₂₂H₂₂O₅, M: 366.41; *Anal.*: számított: C 72.12, H 6.05. Mért: C 72.26, H 5.96.

97_{exo} (4-*O*-acetil): o.p.: 213-214 °C; $[\alpha]_D +90$ (c 0.14; CHCl₃); ¹H NMR (360 MHz) δ (ppm) 8.54 (d, 2H, *J* 9 Hz, H-1', H-8'), 8.48 (s, 1H, H-10'), 7.98 (d, 2H, *J* 8 Hz, H-4', H-5'), 7.58 (s, 1H, acetálos H), 7.55-7.40 (m, 4H, H-2', H-3', H-6', H-7'), 5.35 (dd, 1H, *J*_{4,5} 9.2 Hz, H-4), 5.06 (s, 1H, H-1), 4.84 (dd, 1H, *J*_{3,4} 7.7 Hz, H-3), 4.62 (d, 1H, *J*_{2,3} 5.8 Hz, H-2), 3.95-3.88 (m, 1H, H-5), 3.43 (s, 3H, OMe), 2.11 (s, 3H, OCOCH₃), 1.34 (d, 3H, *J*_{CH3-6,5} 6.3 Hz, CH₃-6); ¹³C NMR (90 MHz) δ (ppm) 170.23 (COCH₃), 131.37, 130.66, 130.55, 129.14, 126.51, 124.79, 123.91 (aromás C), 100.83 (acetálos C), 98.82 (C-1), 77.88, 76.29, 70.23 (C-2, C-3, C-4), 63.18 (C-5), 55.09 (OMe), 20.91 (COCH₃), 17.22 (C-6); C₂₄H₂₄O₆, M: 408.44; *Anal.*: számított: C 70.57, H 5.92. Mért: C 70.60, H 5.98.

97_{endo} (4-*O*-acetil): o.p.: 194-196 °C; $[\alpha]_D +43$ (c 0.16; CHCl₃); ¹H NMR (500 MHz) δ (ppm) 8.69 (d, 2H, *J* 9 Hz, H-1', H-8'), 8.49 (s, 1H, H-10'), 7.98 (d, 2H, *J* 8.3 Hz, H-4', H-5'), 7.55-7.40 (m, 4H, H-2', H-3', H-6', H-7'), 7.12 (s, 1H, H acetálos C), 5.20 (dd, 1H, *J*_{4,5} 9.5 Hz, H-4), 5.14 (s, 1H, H-1), 4.57 (dd, 1H, *J*_{3,4} 5.7 Hz, H-3), 4.43 (d, 1H, *J*_{2,3} 7.6 Hz, H-2), 3.95-3.88 (m, 1H, H-5), 3.45 (s, 3H, OMe), 2.02 (s, 3H, OCOCH₃), 1.34 (d, 3H, *J*_{CH3-6,5} 6.4 Hz, CH₃-6); ¹³C NMR (125 MHz) δ (ppm) 169.63 (COCH₃), 131.39, 130.78, 130.69, 129.07,

126.37, 124.80, 124.44, 123.36 (aromás C), 101.83 (acetálos C), 98.83 (C-1), 77.39, 75.84, 74.46 (C-2, C-3, C-4), 63.89 (C-5), 55.11 (OMe), 20.94 (COCH₃), 18.08 (C-6); C₂₄H₂₄O₆, M: 408.44; *Anal.*: számított: C 70.57, H 5.92. Mért: C 70.46, H 6.06.

Metil-3-O-(9'-antracenil)metil- α -L-ramnospiranozid (98) és metil-2-O-(9'-antracenil)metil- α -L-ramnospiranozid (99).

100 mg (0.27 mmol) **96_{exot}** reagáltattam **83**-nál leírtak alapján és mind a két regioizomer keletkezett, amelyet oszlopkromatográfiával (7:3 hexán-aceton) választottam szét, és 20 mg (20%) 3-O-étert (**98**), illetve 36 mg (32%) 2-O-étert (**99**) izoláltam szirupos formában.

98-as vegyület: $[\alpha]_D +22$ (c 0.06, CHCl₃); ¹H NMR (500 MHz) δ (ppm) 8.50 (s, 1H, H-10'), 8.36 (d, 2H, J 8.9 Hz, H-1', H-8'), 8.03 (d, 2H, J 8.5 Hz, H-4', H-5'), 7.60-7.40 (m, 4H, H-2', H-3', H-6', H-7'), 5.73 (d, 1H, J 11.3 Hz, H-11'a), 5.53 (d, 1H, J 11.2 Hz, H-11'b), 4.76 (s, 1H, H-1), 4.29 (d, 1H, $J_{2,1}$ 1.5 Hz, H-2), 3.86 (dd, 1H, $J_{3,4}$ 9.2 Hz, J 3.25 Hz, H-3), 3.69-3.64 (m, 1H, H-5), 3.51 (t, 1H, $J_{4,5}$ 9.3 Hz, H-4), 3.38 (s, 3H, OMe), 1.29 (d, 3H, $J_{CH_3-6,5}$ 6.25 Hz, CH₃-6); ¹³C NMR (125 MHz) δ (ppm) 131.44, 130.85, 129.26, 128.90, 127.84, 126.80, 125.11, 123.61 (aromás C), 100.49 (C-1), 79.98, 71.55, 68.02, 67.53 (C-2, C-3, C-4, C-5), 63.57 (ArCH₂), 54.90 (OMe), 17.60 (C-6); C₂₂H₂₄O₅, M: 368.42; *Anal.*: számított: C 71.72, H 6.57. Mért: C 71.58, H 6.65.

99-es vegyület: $[\alpha]_D +34$ (c 0.12, CHCl₃); ¹H NMR (500 MHz) δ (ppm) 8.32 (s, 1H, H-10'), 8.29 (d, 2H, J 9 Hz, H-1', H-8'), 7.88 (d, 2H, J 8.4 Hz, H-4', H-5'), 7.55-7.37 (m, 4H, H-2', H-3', H-6', H-7'), 5.60 (d, 1H, J 11.3 Hz, H-11'a), 5.37 (d, 1H, J 11.2 Hz, H-11'b), 5.00 (s, 1H, H-1), 3.81 (dd, 1H, $J_{2,3}$ 3.7 Hz, $J_{2,1}$ 1.1 Hz, H-2), 3.62 (dd, 1H, $J_{3,4}$ 9.4 Hz, H-3), 3.58-3.50 (m, 1H, H-5), 3.36 (s, 3H, OMe), 3.19 (t, 1H, $J_{4,5}$ 9.4 Hz, H-4), 1.24 (d, 3H, $J_{CH_3-6,5}$ 6.2 Hz, CH₃-6); ¹³C NMR (125 MHz) δ (ppm) 131.28, 130.84, 129.04, 128.68, 127.82, 126.52, 124.95, 123.88 (aromás C), 97.81 (C-1), 78.02, 73.57, 71.44, 67.67 (C-2, C-3, C-4, C-5), 64.41 (ArCH₂), 54.78 (OMe), 17.50 (C-6); C₂₂H₂₄O₅, M: 368.42; *Anal.*: számított: C 71.72, H 6.57. Mért: 71.56, H 6.65.

150 mg (0.41 mmol) **96_{endot}** reagáltattam ugyanezen körülmények között, majd oszlopkromatográfiával (7:3 hexán-aceton) tisztítottam, és csak 88 mg (58%) szirupos **99**-et izoláltam.

Metil-2,3-O-(9'-antraceni)metilén-4-O-benzil- α -L-ramnospiranozid (100_{exo}).

220 mg (0.60 mmol) **96_{exo}**t oldottam 3 ml száraz DMF-ben, 0 °C-on hozzáadtam 35 mg (2 ekv. 80%-os) NaH-et, és 20 perc után hozzáadtam 79 μ l (1.1 ekv.) BnBr-t. Fél óra múlva hígítottam EtOAc-al, adtam hozzá pár csepp vizet, majd rázótolcsérben a szerves fázist mostam 3-szor vízzel, szárítottam és bepároltam. A nyersterméket kristályosítottam hexán-EtOAc elegyből. Az anyalúgot oszlopkromatográfiával (8:2 hexán-EtOAc) tisztítottam, és 253 mg (92%) szirupos **100_{exo}**t izoláltam. $[\alpha]_D +47.2$ (c 0.04, CHCl₃); ¹H NMR (360 MHz) δ (ppm) 8.50 (s, 1H, aromás), 8.46 (d, 2H, *J* 8.9 Hz, aromás), 8.00 (d, 2H, *J* 8.2 Hz, aromás), 7.56-7.42 (m, 4H, aromás), 7.37 (s, 1H, acetálos H), 7.36-7.26 (m, 5H, aromás), 5.03-4.97 (m, 2H, H-3, H-1), 4.95 (d, 1H, *J* 11.9 Hz, PhCHH), 4.77 (d, 1H, *J* 11.8 Hz, PhCHH), 4.62 (d, 1H, *J* 6.3 Hz, H-2), 3.94-3.84 (m, 1H, H-5), 3.58 (dd, 1H, *J* 9.6 Hz, *J* 6.9 Hz, H-4), 3.39 (s, 3H, OMe), 1.43 (d, 3H, *J* 6.2 Hz, CH₃-6); ¹³C NMR (90 MHz) δ (ppm) 137.76, 131.45, 130.70, 130.58, 129.22, 128.37, 128.26, 127.73, 126.40, 124.97, 124.97, 124.80, 123.93 (aromás C), 100.32 (acetálos C), 98.99 (C-1), 80.53, 76.36, 76.20, (C-2, C-3, C-4), 72.25 (PhCH₂), 63.65 (C-5), 18.11 (C-6). C₂₉H₂₈O₄, M: 440.53; *Anal.*: számított: C 79.07, H 6.41. Mért: 79.01, H 6.44.

Metil-3-O-(9'-antraceni)metil-4-O-benzil- α -L-ramnospiranozid (101).

133 mg (0.29 mmol) **100_{exo}**t reagáltattam **83**-nál leírtak alapján. Oszlopozás (8.2 hexán-EtOAc) után 86 mg (65%) szirupos **101**-et izoláltam. $[\alpha]_D -32.8$ (c 0.12, CHCl₃); ¹H NMR (360 MHz) δ (ppm) 8.47 (s, 1H, aromás), 8.33 (d, 2H, *J* 8.5 Hz, aromás), 8.00 (d, 2H, *J* 8 Hz, aromás), 7.50-7.10 (m, 9H, aromás), 5.71 (d, 1H, *J* 10.8 Hz, antr-CHH), 5.52 (d, 1H, *J* 10.8 Hz, antr-CHH), 4.77 (d, 1H, *J* 11.2 Hz, PhCHH), 4.76 (s, 1H, C-1), 4.48 (d, 1H, *J* 11.2 Hz, PhCHH), 4.32 (s, 1H, H-2), 4.12 (dd, 1H, *J* 9.1 Hz, *J* 3.2 Hz, H-3), 3.83-3.74 (m, 1H, C-5), 3.43-3.35 (m, 4H, H-4, OMe), 1.31 (d, 3H, *J* 6.2 Hz, CH₃-6); ¹³C NMR (90 MHz) δ (ppm) 138.47, 131.40, 130.84, 129.08, 128.71, 128.21, 127.46, 126.56, 124.99, 123.82 (aromás C), 100.10 (C-1), 80.59, 79.60 (C-3,4), 75.16 (PhCH₂), 68.47, 67.28 (C-2,5), 63.91 (antr-CH₂), 54.81 (OMe), 17.88 (C-6). C₂₉H₃₀O₄, M: 442.55; *Anal.*: számított: C 78.71, H 6.83. Mért: 78.62, H 6.89.

Metil-2,3-O-(9',10'-dihidro-9'-antraceni)metilén- α -L-ramnospiranozid (102_{exo}).

2.14 g (5.84 mmol) **96_{exo}**t reagáltattam **85**-nél leírtak alapján. Oszlopozás után 2.06 g (95%) szirupos **102_{exo}**t izoláltam. $[\alpha]_D -22$ (c 0.17, CHCl₃); ¹H NMR (360 MHz) δ (ppm)

7.35-7.10 (m, 8H, aromás), 5.44 (d, 1H, J 2.8 Hz, acetálos H), 4.67 (s, 1H, H-1), 4.24 (d, 1H, J 18.3 Hz, H-10'a), 4.16 (s, 1H), 3.89 (dd, 1H, J 7.4 Hz, J 5.2 Hz), 3.81 (d, 1H, J 18.4 Hz, H-10'b), 3.50-3.40 (m, 1H, H-5), 3.25 (s, 3H, OMe), 3.20-3.10 (m, 2H), 2.15 (bs, 1H, OH), 1.19 (d, 3H, $J_{\text{CH}_3-6,5}$ 6.2 Hz, CH_3-6); ^{13}C NMR (90 MHz) δ (ppm) 137.65, 137.57, 134.10, 133.96, 129.57, 129.24, 127.69, 127.64, 126.87, 126.02, 125.82 (aromás C), 107.38 (acetálos C), 97.65 (C-1), 79.01, 75.46, 71.43, (C-2, C-3, C-4), 64.84 (C-5), 54.69 (OMe), 51.67 (C-9'), 35.92 (C-10'), 17.22 (C-6). MALDI-TOF MS: számított: $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_5$: 368.16 [M]. Mért: 391.41 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

5. Összefoglalás

Sejffelszíni adhézión glikoproteinek, így pl. a szelektinek, kulcsfontosságú szerepet töltenek be a szervezetben kialakuló gyulladásos folyamatokban, rákos sejtek metasztatizálásában. Ligandumai a szialil Le^a és Le^x . Yuen és munkatársai által izolált, szulfatált Le^a és Le^x antigének hatásosabb inhibitoroknak bizonyultak. Szintetikus inhibitorok kifejlesztésével lehetőség nyílik különböző kóros gyulladásos folyamatoknak a gátlására, illetve a tumor sejtek áttevődésének a megakadályozására.

Az előállítani kívánt célmolekulákban a szialinsav rész C-szulfonsav Na-sóval van helyettesítve, illetve az L-fukóz egységet pedig a savas körülményeknek jobban ellenállóbb D-arabinózra kívántuk cserélni.

Az oligoszacharidok szintézise komplex folyamat, amelynek a sikere azon múlik, hogy összhangban van-e a választott védőcsoport stratégia a használt aktiválási módszerekkel. Az oligoszacharidok szintézisében a fő kihívást a C-szulfonsav funkció bevezetése jelentette, amelyet tioacetil védőcsoporton keresztül alakítottam ki. A tioacetil csoport bevezetését két fő úton próbáltam megvalósítani, mono- illetve triszacharid szinten.

A megfelelő szulfonsav tartalmú monoszacharid donor előállításánál (24. ábra) figyelembe vettem, hogy a szükséges védőcsoportokat tartalmazza a **14**-es vegyület, benzoil csoportot a 2-es és benzilidén csoportot a 4,6-os pozícióban, amelyek alapvetően fontosak a kétszeres inverzió jó hozamú kivitelezéséhez. A szulfonsav kialakítása után a **17**-es vegyületből többféle donort állítottam elő. Ezekkel a donorokkal és promóterekkel különböző reakciókörülmények mellett próbáltam elvégezni a **9**-es akceptor glikozilezését. Egy eredményre vezetett, de a keletkezett **30**-as diszacharidban (27. ábra) az interglikozidos kötés α konfigurációjú lett, a C-2 helyzetű benzoil résztvevő csoport ellenére.

A triszacharid szinten a C-szulfonsav funkciót a megfelelő védőcsoportokkal rendelkező alaptriszacharidok előállítása után próbáltam bevezetni. A megfelelő **9**-es akceptort galaktózileztem Helferich körülmények között. Ebből diszacharid akceptort nyertem, és a C-4-es pozíciót fukozileztem illetve arabinozileztem *in situ* anomerizációs módszerrel (28. ábra). A monoszacharid donor előállításánál ismertetett módon bevezettem a benzilidén acetál és a benzoil csoportokat a galaktóz egységen (29. ábra). A guloszármazékok előállítása (**47**, **48**) fukóz és arabinóz tartalmú triszacharidokból jó hozamokat produkáltak. Az arabinóz tartalmú guloszármazékból képzett triflát előállítása során nehézségekbe ütköztem, valószínűleg az OH csoport igen alacsony reaktivitása, illetve az NHAc csoport miatt, amely

igen lecsökkentette a **49**-es tioacetil származék előállításának összhozamát (30. ábra). Ezért ezt az utat sem folytattam.

Az NHAc helyett ftálimido csoportot tartalmazó akceptor (**50**) alkalmazásától reméltem a célvegyületek sikeres előállítását. Előállítottam a megfelelő **53**-as és **54**-es alaptriszacharidokat (32. ábra). Kialakítottam a megfelelő védőcsoportokat a kétszeres inverzióhoz (33. ábra). A tioetil csoport mellett a tioacetil csoportot nem lehet szelektíven oxidálni, ezért volt szükség a metil-glikoziddá történő átalakítására a triszacharidok esetében. A guloszármazékok szintézisének nem volt probléma, képzésük jó hozamokat produkáltak (34. ábra). A guloszármazékokból képzett triflát származékokat csak mikrohullámmal történő aktiválással sikerült nagyon jó hozammal előállítani. Ezután a tioacetil csoport bevitele is eredményes volt (35. ábra). A **69**-es és **70**-es triszacharidokról eltávolítottam a védőcsoportokat, oxidáltam. A reakciók sorrendjén változtatva sikerült növelnem az összhozamot. Benzilidén-acetál eltávolítás és debenzilezés után izoláltam a kívánt két céltriszacharidot (**2**-es és **3**-as vegyület, 36. ábra).

A tioetil csoporton keresztül elvileg bármilyen aglikont be lehet vinni, amelynek ki kell bírnia a tioacetil csoport bevitelét, illetve a védőcsoportok eltávolítását. Így további oligoszacharidok előállítása, illetve fehérjéhez hídmolekulán (spacer) keresztül történő kapcsolása is lehetséges.

A **61**-es donor alkalmas nagyobb tagszámú oligoszacharidok előállítására is, ezért a **74**-es akceptorral (3+2)-es blokk szintézissel, NIS-TMSOTf promóter jelenlétében, előállítottam a **75**-ös pentaszacharidot. Pentaszacharid szinten is elvégeztem a már korábban leírt kísérleteket a tioacetil csoport bevitelére, és jó hozamokkal izoláltam a **78**-as tioacetil származékot. Védőcsoportok eltávolítása, NHAc kialakítása, oxidáció után izoláltam a **79**-es pentaszacharidot. Katalitikus hidrogénezéssel nagy nyomás alatt eltávolítottam a benzilidén-acetálokat és a benzil csoportokat. Tisztítás után nyertem a **4**-es szulfonsav tartalmú sLe^a mimetikumot is (37. ábra).

Munkám során tehát sikerrel előállítottam két triszacharidot (**2**-es és **3**-as vegyület, 18. ábra) és egy pentaszacharidot (**4**-es vegyület, 19. ábra), amelyek sLe^a mimetikumoknak tekinthetők (**1a** és **1b** vegyület, 17. ábra).

Összefoglalva egy mondatban elmondhatom, hogy megbízható, reprodukálható eljárást dolgoztam ki a tioacetil csoport kétszeres inverzióval történő bevitelére, illetve a védőcsoportok jó hozamú eltávolítására, megteremtve a lehetőséget további szialil Lewis A mimetikumok előállítására, amelyek kiváló inhibitorai lehetnek a szelektineknek.

A dolgozat második részében tanulmányoztuk az antraceniimetilén-acetált, mint új szelektív diol védőcsoportot a szénhidrátkémiában.

Előállítottam a metil-2,3-di-*O*-metil- α -D-glükopiranozid antraceniimetilén, dioxán típusú acetál származékát (**82**) savkatalizált átacetálozási reakcióban. Vizsgáltuk a **82**-es vegyületet hogy mennyire szelektívek gyűrűnyitási reakciókban. Alánnal reagáltatva a várt 4-*O*-éter képződött szelektíven jó hozammal. A Na(CN)BH₃-sósavas éter reagenskombináció alkalmazásával főtermékként 6-*O*-éter képződött a 4-*O*-éter mellett, amelynek az oka a szomszédos, szterikusan kevés helyet foglaló metil csoport, jelezve, hogy a reagens nemcsak egy oldalról képes támadni.

Ismert az irodalomban az aromás acetálok hidrogénezéssel történő eltávolítása. Ezt a reakciót kívántuk megvalósítani Pd/C katalizátor jelenlétében, és meglepő módon az acetálgűrű hidrogenolízise nem játszódott le, hanem az aromás rendszer középső gyűrűje, a 9' és 10' pozíciókban hidrogéneződött, amelyet NMR, X-ray adatok és molekuladinamikai számítások is alátámasztanak, illetve magyaráznak.

Vizsgáltam az antraceniimetil éter eltávolíthatóságát savas hidrolízissel acetil, benzoil és *p*-metoxibenzil védőcsoportok mellett, amely kísérletek a csoport erős savérzékenységét mutatták. A (9',10'-dihidro-9'-antraceniil)metilén-acetál származék BF₃·OEt₂-Et₃SiH reagenskombináció alkalmazásával nem várt módon a kívánt termék és a kiindulási anyag mellett képződött az a származék is, ahol az anomer OMe lehasad.

Dioxolán típusú acetálgűrű kialakítását és vizsgálatát a jól ismert metil- α -L-ramnopiranozidon is elvégeztem. Átacetálozási reakcióban a várakozásnak megfelelően *exo*, *endo* keverék képződött, amelyet részlegesen kristályosítással, teljesen actilezett formában tudtam izolálni (**96_{exo}**, **96_{endo}**). Alánnal (LiAlH₄-AlCl₃ (3:1)) mind a két regioizomerből a 3X szabálynak (*exo* izomerből *axiális* hidroxil keletkezik, *endo*ból *ekvatoriális*) megfelelően keletkeztek az antraceniimetil éter származékok. Szabad hidroxil jelenlétében az alán támadása innen is bekövetkezhet, attól függetlenül, hogy szterikus okok miatt másik oldalról lenne kedvező. Tehát itt két irányító hatás létezhet.

Összességében elmondható, hogy az antraceniimetilén-acetál gűrű védőcsoportként való alkalmazása hasznos lehet a preparatív szénhidrátkémiában, előnye a nagyfokú UV aktivitás és kristályosodási hajlam, viszont savérzékenysége és fényérzékenysége miatt nagyobb odafigyelést igényel.

6. Summary

Selectins, members of the adhesive molecules, are expressed on the cell surface playing a key role in the pathogenesis of inflammations and in the metastasis. Sialyl Le^a and sialyl Le^x are natural ligands of selectins. Their analogues, such as sulfated derivatives, turned out to be even more potent inhibitors to give the opportunity to prevent various pathological processes and the metastasis of cancer cells.

In the synthesized mimetics the natural sialic acid residue is replaced by a C-sulfonic acid moiety attached to position C-3' of the lactosamine unit of the mimetics. This group has a stronger ionic character and we expect higher stability against sulfatases and esterases. The L-fucosyl unit was also replaced by a D-arabinosyl moiety because such a structure is more stable towards enzymatic degradation than the highly acid sensitive α -L-fucosyl interglycosidic linkage.

To be successful in the complex oligosaccharide synthesis we have to be careful of choosing the suitable protective groups and glycosyl activation methods which have to fit each other. The key synthetic step in the synthesis of oligosaccharide was the formation of the C-sulfonic acid group which was planned via thioacetyl group. The synthesis of the target molecules might be accomplished by two synthetic paths; it is possible to introduce the thioacetyl group either at the monosaccharide or at the oligosaccharide level.

Our first plan was to prepare a sulfonic acid ester-containing monosaccharide through formation of a thioacetyl function by nucleophilic substitution, followed by oxidation and subsequent conversion of the sulfonic acid salt into the appropriate methyl ester. Then the synthesis of the trisaccharides **3** and **4** were intended to build up by using the monosaccharide precursors **5-9** as depicted on Figure 22. D-Arabinopyranosyl bromide **6** and L-fucosyl bromide **7** were used as donors, and allyl *N*-acetyl-glucosamine **9** was selected as an acceptor in the glycosylation reactions. The anomeric allyl group was chosen because of its capability of conjugation to proteins. The presence of benzoyl and benzyldiene acetal groups are essential for the introduction of thioacetyl group by twofold inversion according to literary procedures. Inversion of configuration at C-3' via activation with triflate and subsequent displacement with TBANO₂ afforded the *gulo*-configured derivative of **15** in good yield (Figure 24a). Formation of the C-3 triflate derivative of **15** and treatment with KSAC gave the desired thioacetylated galactosyl derivative **16** in 87% yield over the two steps. Oxidation of SAc was succeeded by using Oxone to give the sulfonic acid sodium salt **17** in a yield of 68%.

Then **17** was transformed to donors and the donors were coupled with acceptor **9**. Only one glycosylation with donor **5** was successful (Figure 24b), but the interglycosidic linkage of the resulted disaccharide **30** was α configured (Figure 27), despite of benzoyl group at position C-2.

After this failure we changed the synthetic strategy. At trisaccharide level the C-sulfonic acid function was introduced after the synthesis of the appropriate protecting groups containing trisaccharides. Acceptor **9** was galactosylated at position C-3 under Helferich conditions to give disaccharide **33**. Compound **34** was used as an acceptor, after ring opening of the benzylidene acetal, in an *in situ* anomerisation reaction with donors **6** and **7** to afford the trisaccharide derivatives **35** and **36** (Figure 28). The same synthetic sequence at monosaccharide level was used to introduce the essential protecting groups (Figure 29). Formation of the two *gulo*-configured derivatives resulted in good yields. Formation of the *gulo*-configured triflate derivative was not succeeded, since the acetamido group might react with TiCl_4 which caused side reactions and poor yield in the formation of the thioacetyl derivative. Hence, this synthetic path was not continued either (Figure 30).

To eliminate this problem phthalimido group was used to protect the amino group instead of acetyl. According to our expectation the phthaloyl group ensured better solubility and higher yields. The ethylthio aglycone was expected to make the synthesis of higher oligosaccharides possible for further synthetic studies. First, the trisaccharides **53** and **54** were synthesized in the presence of AgOTf promoter (Figure 32), then the appropriate protecting groups were introduced for the twofold inversion (**61** and **62**, Figure 33). The hydroxyl groups at C-4 and C-6 of the galactose units of **55** and **56** were protected with benzylidene acetal, then dibutylstannylidene-mediated acylation with chloroacetyl chloride was applied for selective protection of the position C-3' of **57** and **58** to give **59** and **60** in 70% and 79% yields. Benzoylation of the hydroxyl group of **59** could be achieved by using BzCl in pyridine and 1 equivalent of 4-dimethylaminopyridine (DMAP) to afford **61** in 80% yield. In the case of the fucosylated derivative **60** under similar condition only 44% yield of compound **62** was formed since the longer reaction times resulted also in the dechloroacetyl derivative **63** (34%) (Figure 33). Before introduction and oxidation of the acetylthio moiety the ethylthio aglycon, which is also oxidizable, had to be changed into a non-oxidizable group. Preparation of the two *gulo*-configured derivatives run well (Figure 34). Synthesis of the *gulo*-configured triflate derivatives was only managed under low power microwave (MW) activation (CEM Discover Microwave machine) in high yields (reaction conditions are given in Table 1 and 2). There might be a strong hydrogen bonding between the OH-3' and the C-2' benzoyl carbonyl

oxygen which gave rise to the low reactivity of this OH group (Figure 35a). The introduction of thioacetyl group could also be carried out without any problem to give the thioacetylated derivatives **69** and **70** (Figure 35b). Oxidation of the arabinose-containing thioacetyl derivative **69** with Oxone gave **71** in 56% yield. Then **71** was treated with ethylenediamine (EDA) in ethanol at reflux temperature to remove the acyl protecting groups followed by *N*-acetylation with Ac₂O in MeOH to develop the acetamido group of **72** (64%). To achieve higher yields in the case of the fucose-containing trisaccharide **70** the opposite sequence of the reactions was applied. First, compound **70** was deacylated with EDA followed by selective acetylation of the amino group with Ac₂O in MeOH, then the liberated thiol was oxidized with Oxone to afford **73** in 62% overall yield for the three steps. The benzyl ethers and the benzylidene acetal of **72** were removed in two steps. Acid hydrolysis and hydrogenolysis in the presence of Pd/C catalyst gave the target compound **2** in high yield. In the case of **73**, removal of these protecting groups was achieved only by hydrogenolysis to furnish compound **3** as the second new sulfonic acid trisaccharide mimetic of the sLe^a tetrasaccharide **1a** (Figure 36).

Many aglycons might be introduced *via* coupling reactions with thioethyl group, but they have to stay intact under the above mentioned conditions. In this way there is an opportunity to prepare higher oligosaccharides. Accordingly, acceptor **74** was coupled with donor **61** in the presence of NIS-TMSOTf promoter system to achieve pentasaccharide **75** in a (3+2) block synthesis. Pentasaccharide **78** was prepared in a similar manner as described earlier to introduce the thioacetyl group. After removal of acyl and phthalimido groups followed by formation of NHAc and oxidation, the pentasaccharide **79** was obtained. Benzylidene acetals and benzyl groups were removed with catalytic hydrogenation under high H₂ atmosphere. After purification the C-sulfonic acid containing pentasaccharide **4** was isolated.

In the course of my work I synthesized two trisaccharides **2** and **3** (Figure 18) and one pentasaccharide **4** (Figure 19), which are mimetics of sLe^a (Figure 17) where sialic acid residue was replaced by C-sulfonic acid Na salt. I elaborated reproducible methods to introduce the thioacetyl group with twofold inversion and removal of protecting groups with high yields to give the possibility of the synthesis of further sialyl Lewis A mimetics.

The second part of my thesis is dioxane- and dioxolane-type (9'-anthracenyl)methylene acetal of sugars which could be prepared with high yield by means of acetal exchange reaction. Reductive hydrogenolysis of the (9'-anthracenyl)methylene acetal ring showed the similar pattern of regioselectivity as observed in the case of benzylidene acetals. Reaction of

methyl 4,6-*O*-(9'-anthracenyl)methylene-2,3-di-*O*-methyl- α -D-glucopyranoside (**82**) with $\text{LiAlH}_4\text{-AlCl}_3$ (3:1) or with $\text{Na(CN)BH}_3\text{-HCl}$ provided regioselectively the 4- or 6-*O*-(9'-anthracenyl)methyl ether, respectively (Figure 38). Hydrogenolytic reaction of the *exo* and *endo* isomers of dioxolane-type acetals was directed by the configuration of the acetalic carbon as well as the intramolecular participation of the adjacent free hydroxyl. Due to the joint effects the *endo* isomer of the methyl 2,3-*O*-(9'-anthracenyl)methylene- α -L-rhamnopyranoside (**96endo**) afforded the axial (9'-anthracenyl)methyl ether exclusively, whereas the *exo* isomer **96exo** resulted in a 1:1 mixture of the axial and equatorial ethers upon ring opening reaction. The ring cleavage of dioxolane-type acetal **100exo**, a fully protected derivative of **96exo** afforded the expected equatorial (9'-anthracenyl)methyl ether exclusively, in the lack of directing effect of an adjacent free hydroxyl (Figure 40). The (9'-anthracenyl)methyl group could be removed selectively with $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ in the presence of acetyl or benzoyl groups. To remove the (9'-anthracenyl)methylene acetal catalytic hydrogenation proved to be inefficient, and resulted in the stable (9',10'-dihydro-9'-anthracenyl)methylene derivatives (**85** and **102exo**) without affecting the acetalic center.

The 9-anthracenylmethylene acetal can be advantageous as diol protecting group in synthetic carbohydrate chemistry. It has strong UV absorbance and increased crystallinity which facilitate purification and reaction monitoring, but because of sense of acidic conditions and light it needs more attention.

7. Saját közlemények

- 1) Lázár, L.; Bajza, I.; Jakab, Z.; Lipták, A.: **1,2 trans-Glucosyl Azides of Sugar 2-Sulphonic Acids.** *Synlett* 14, **2005**, 2242-2244.
- 2) Jakab, Z.; Mándi, A.; Borbás, A.; Bényei, A.; Komáromi, I.; Lázár, L.; Antus, S.; Lipták, A. **Synthesis, regioselective hydrogenolysis, partial hydrogenation and conformational study of dioxane and dioxolane type (9'-anthracenyl)methylene acetals of sugars.** *Carbohydr. Res.* 344, **2009**, 2444-2453.
- 3) Jakab, Z.; Fekete, A.; Borbás, A.; Lipták, A.; Antus, S. **Synthesis of new sulfonic acid-containing oligosaccharide mimetics of sialyl Lewis A.** *Tetrahedron* 66, **2010**, 2404-2414.

8. Irodalomjegyzék

1. Lis, H.; Sharon, N. *Eur. J. Biochem.* 218, **1993**, 1-27.
2. Varki, A.: Biological roles of oligosaccharides: all of the theories are correct. *Glycobiology* 3, **1993**, 97-130.
3. a) Dwek, R. A.: Glycobiology: Toward Understanding the Function of Sugars. *Chem. Rev.* 96, **1996**, 683-720; b) Somsák, L.; Vágvölgyiné Tóth, M.: Az élet megfejtésre váró titkosírása, a szénhidrátkód. *Magyar Kémikusok Lapja*, LXIV. évf. 7-8. sz., **2009**, 233-239.
4. Springer, G. F. *Science* 224, **1984**, 1198-1206.
5. Brocke, C.; Kunz, H.: Synthesis of Tumor-Associated Glycopeptide Antigens *Bioorg. Med. Chem.* 10, **2002**, 3085-3112.
6. Bevilacqua, M. P.: Endothelial-leukocyte adhesion molecules. *Ann. Rev. Immunol.*, 11, **1993**, 767-804.
7. Crockett-Torabi, E. *J. Leukoc. Biol.* 63, **1998**, 1-14.
8. Bevilacqua, M. P.; Nelson, R. M.: Selectins. *J. Clin. Invest.*, 91, **1993**, 379-387
9. Bird, M. I.; Foster, M. R.; Priest, R.; Malhotra, R. *Biochem. Soc. Trans.*, 25, **1997**, 1199-1206.
10. Bochner, B. S.; Sterbinsky, S. A.; Briskin, M.; Saini, S. S.; MacGlashan Jr, D. W. *J. Immunol.* 157, **1996**, 844-850.
11. Kansas, G. S.: Selectins and their ligands: current concepts and controversies. *Blood* 88, **1996**, 3259-3287.
12. Welply, J. K.; Keene, J. L.; Schmuke, J. J.; Howard, S. C. *Biochim. Biophys. Acta.* 1197, **1994**, 215-226.
13. Magnani, J. L.; Steplewski, Z.; Koprowski, H.; Ginsburg, V. *Cancer Res.* 43, **1983**, 5489-5492.
14. Hakomori, S.; Kobata, A.: The Antigens. *Academic Press*, New York, vol. II, **1974**, 79-140.
15. Watkins, W. M.: Advances in Human Genetics, *Plenum Press*, New York, vol. 10, **1980**, 1-136.
16. Walz, G.; Aruffo, A.; Kolanus, W.; Bevilacqua, M. P.; Seed, B. *Science* 250, **1990**, 1132-1135.

17. Lowe, J. B.; Stoolman, L. M.; Nail, R. P.; Larsen, R. D.; Behrend, T. L.; Marks, R. M. *Cell* 63, **1990**, 475-482.
18. Croker, P. R.; Feizi, T. *Curr. Opin. Struct. Biol.* 6, **1996**, 679-691.
19. Lipták, A.; Borbás, A. *Magyar Kémiai Folyóirat - Összefoglaló közlemények*. 109-110. évf., 2. sz., **2004**. június.
20. Kitagawa, I.; Hamanioto, Y.; Kotayashi, M. *Chem. Pharm. Bull.* 27, **1979**, 1934-1937.
21. Lepage, M.; Daniel, H.; Benson, A. A. *J. Am. Chem. Soc.* 83, **1961**, 157-159.
22. Harwood, J. L.; Nicholls, R. G. *Biochem. Soc. Trans.* 1, **1979**, 440-447.
23. Gordon, D. M.; Danishefsky, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* 114, **1992**, 659-663.
24. Sahara, H.; Ishikawa, M.; Takahashi, N.; Ohtani, S.; Sato, N.; Gasa, S.; Akino, T.; Kihuchi, K. *British J. Cancer* 75, **1997**, 324-332.
25. Golik, J.; Dickey, J. K.; Todderud, G.; Lee, D.; Alford, J.; Huang, S.; Klohr, S.; Eustice, D.; Aruffo, A.; Agler, M. L. *J. Nat. Prod.* 60, **1997**, 387-389.
26. Harashima, S.; Mizashina, Y.; Yamazaki, T.; Ohta, K.; Takahashi, S.; Koshino, H.; Sahara, H.; Sakaguchi, K.; Sugawara, F. *Tetrahedron Lett.* 41, **2000**, 4403-4407.
27. Gigg, R.; Penglis, A. A. E.; Conant, R. *J. C. S. Perkin* 1, **1980**, 2490-2493.
28. Ohta, K.; Mizushina, Y.; Hirata, N.; Takemura, N.; Sugawara, F.; Matsukage, A.; Yoshida, S.; Sakaguchi, K. *Chem. Pharm. Bull.*, 46, **1998**, 684-686.
29. Lipták, A.; Sajtos, F.; Jánosy, L.; Gehle, D.; Szilágyi, L. *Org. Lett.* 5, **2003**, 3671-3674.
30. Borbás, A.; Szabovik, G.; Antal, Zs.; Herczegh, P.; Agócs, A.; Lipták, A. *Tetrahedron Lett.* 40, **1999**, 3639-3642.
31. Lázár, L.; Bajza, I.; Jakab, Zs.; Lipták, A. *Synlett* 14, **2005**, 2242-2244.
32. Robina, I.; Gómez-Bujedo, S.; Fernández-Bolaños, J.-G.; Fuentes, J. *Synth. Commun.* 28, **1998**, 2379-2397.
33. Lipták, A.; Balla, E.; Jánosy, L.; Sajtos, F.; Szilágyi, L. *Tetrahedron Lett.* 45, **2004**, 839-842.
34. Li, Z.-J.; Liu, P.-L.; Li, Z.-J.; Qiu, D.-X.; Cai, M.-S. *Synth. Commun.* 20, **1990**, 2169-2175.
35. A. Borbás, A.; Csávás, M.; Szilágyi, L.; Májer, G.; Lipták, A. *J. Carb. Chem.* 23, **2004**, 133-146.
36. Borbás, A.; Szabovik, G.; Antal, Zs.; Fehér, K.; Csávás, M.; Szilágyi, L.; Herczegh, P.; Lipták, A. *Tetrahedron: Asymmetry* 11, **2000**, 549-566.
37. Lehmann, J.; Weckerle, W. *Carbohydr. Res.* 22, **1972**, 317-324.

38. Lázár, L.; Csávás, M.; Borbás, A.; Gyémánt, Gy.; Lipták, A. *Arkivoc*, **2004**, 196-207.
39. Koenigs, W.; Knorr, E. *Chem. Ber.* 34, **1901**, 957-958.
40. Igarashi, K.: The Koenigs-Knorr reaction, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* 34, **1977**, 243-283.
41. Takahashi, Y.; Ogawa, T. *Carbohydr. Res.* 164, **1987**, 277-296.
42. Hanessian, S.; Banoub, J. *Carbohydr. Res.* 53, **1977**, C13-C16.
43. Helferich, B.; Weis, K. *Chem. Ber.* 89, **1956**, 314-321.
44. Paulsen, H.; Lockhoff, O. *Chem. Ber.* 114, **1981**, 3102-3114.
45. Garegg, P. J.; Ossowski, P. *Acta Chem. Scand. B* 37, **1983**, 249-250.
46. van Boeckel, C. A. A.; Beetz, T. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 106, **1987**, 596-598.
47. Lemieux, R. U.; Bundle, D. R.; Baker, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* 97, **1975**, 4076-4083.
48. Sato, S.; Mori, M.; Ito, Y.; Ogawa, T. *Carbohydr. Res.* 155, **1986**, C6-C10.
49. Chung, S.-K.; Park, K.-H. *Tetrahedron Lett.* 42, **2001**, 4005-4007.
50. Fügedi, P.; Garegg, P. J.; Lönn, H.; Norberg, T. *Glycoconjugate J.* 4, **1987**, 97-108.
51. Garegg, P. J.: Thioglycosides as glycosyl donors in oligosaccharide synthesis, *Adv. Carb. Chem. Biochem.* 52, **1997**, 179-205.
52. Giguere, R. J.; Bray, T. L.; Duncan, S. M.; Majetich, G. *Tetrahedron Lett.* 27, **1986**, 4945-4948.
53. Kappe, C. O.: Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis, *Angew. Chem., Int. Ed.* 43, **2004**, 6250-6284.
54. Bornaghi, L. F.; Poulsen, S.-A. *Tetrahedron Lett.* 46, **2005**, 3485-3488.
55. Mohan, H.; Gemma, E.; Ruda, K.; Oscarson, S. *Synlett* **2003**, 1255-1256.
56. Seibel, J.; Hillringhaus, L.; Moraru, R. *Carbohydr. Res.* 340, **2005**, 507-511.
57. Limousin, C.; Cléophas, J.; Petit, A.; Loupy, A.; Lukacs, G. *J. Carb. Chem.* 16, **1997**, 327-342.
58. Lin, H.-C.; Chang, C.-C.; Chen, J.-Y.; Lin, C.-H. *Tetrahedron: Asymmetry* 16, **2005**, 297-301.
59. Mathew, F.; Jayaprakash, K. N.; Fraser-Reid, B.; Mathew, J.; Scicinski, J. *Tetrahedron Lett.* 44, **2003**, 9051-9054.
60. Larsen, K.; Worm-Leonhard, K.; Olsen, P.; Hoel, A.; Jensen, K. *J. Org. Biomol. Chem.* 3, **2005**, 3966-3970.
61. Ohrui, H.; Kato, R.; Kodaira, T.; Shimizu, H.; Akasaka, K.; Kitahara, T. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 69, **2005**, 1054-1057.

62. Leadbeater, N. E.; Pillsbury, S. J.; Shanahan, E.; Williams, V. A. *Tetrahedron* 61, **2005**, 3565-3585.
63. Calinaud, P.; Gelas, J.: Synthesis of isopropylidene, benzylidene, and related acetals. *Preparative Carbohydr. Chem.* Hanessian, S., Ed.; Marcel Dekker: New York, **1997**, 3-33.
64. Boulineau, F. P.; Wei, A. *Carbohydr. Res.* 334, **2001**, 271-279.
65. Liaigre, J.; Dubreuil, D.; Pradere, J. P.; Bouhours, J. F. *Carbohydr. Res.* 325, **2000**, 265-277.
66. Imamura, A.; Ando, H.; Korogi, S.; Tanabe, G.; Muraoka, O.; Ishida, H.; Kiso, M. *Tetrahedron Lett.* 44, **2003**, 6725-6728.
67. Watanabe, Y.; Kiyosawa, Y.; Tatsukawa, A.; Hayashi, M. *Tetrahedron Lett.* 42, **2001**, 4641-4643.
68. Borbás, A.; Szabó, Z. B.; Szilágyi, L.; Bényei, A.; Lipták, A. *Tetrahedron* 58, **2002**, 5723-5732.
69. Ellervik, U. *Tetrahedron Lett.* 44, **2003**, 2279-2281.
70. Ley, S. V.; Baeschlin, D. K.; Dixon, D. J.; Foster, A. C.; Ince, S. J.; Priepke, H. W. M.; Reynolds, D. J. 1,2-Diacetals: a new opportunity for organic synthesis, *Chem. Rev.* 101, **2001**, 53-80.
71. Kociensky, P. J.: Protecting Groups. *Georg Thieme*: Stuttgart, **2004**.
72. Baggett, N.; Duxbury, J. M.; Foster, A. B.; Webber, J. M. *Carbohydr. Res.* 1, **1965**, 22-30; (b) Hajkó, J.; Borbás, A.; Lipták, A.; Kajtár-Peredy, M. *Carbohydr. Res.* 216, **1991**, 413-420; (c) Nilsson, S.; Lönn, H.; Norberg, T. *J. Carb. Chem.* 10, **1991**, 1023-1048.
73. Ito, Y.; Ando, H.; Wada, M.; Kawai, T.; Ohnishi, Y.; Nalahara, Y. *Tetrahedron Lett.* 57, **2001**, 4123-4132.
74. Gelas, J.: The reactivity of cyclic acetals of aldoses and aldosesides. *Adv. Carb. Chem. Biochem.* 39, **1981**, 71-156.
75. Garegg, P. J.: Regioselective cleavage of O-benzylidene acetals to benzyl ethers. *Preparative Carbohydr. Chem.* Hanessian, S., Ed.; Marcel Dekker: New York, **1997**, 53-68.
76. Bhattacharjee, S. S.; Gorin, P. A. J. *Can. J. Chem.* 47, **1969**, 1207-1215.
77. Gorin, P. A. J. *Carbohydr. Res.* 18, **1971**, 281-288.
78. Lipták, A.; Jodál, I.; Nánási, P. *Carbohydr. Res.* 44, **1975**, 1-11.

79. Lipták, A.; Szurmai, Z.; Oláh, A.V.; Harangi, J.; Szabó, L.; Nánási, P. *Carbohydr. Res.* 138, **1985**, 1-15.
80. Horne, D. A.; Jordan, A. *Tetrahedron Lett.* 16, **1978**, 1357-1358.
81. Garegg, P. J.; Hultberg, H. *Carbohydr. Res.* 93, **1981**, 10-11.
82. Ek, M.; Garegg, P. J.; Hultberg, H.; Oscarson, S. *J. Carbohydr. Chem.* 2, **1983**, 305-311.
83. Johansson, R.; Samuelsson, B. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 201-202.
84. DeNinno, M. P.; Etienne, J. B.; Duplantier, K. C. *Tetrahedron Lett.* 36, **1995**, 669-672.
85. Oikawa, M.; Wen-Chi, L.; Nakai, Y.; Koshida, S.; Fukase, K.; Kusumoto, S. *Synlett* **1996**, 1179-1180.
86. Debenham, S. D.; Toone, E. J. *Tetrahedron: Asymmetry* 11, **2000**, 385-387.
87. Torres, J. M.; Achkar, J.; Wei, A. *J. Org. Chem.* 69, **2004**, 7206-7211.
88. Daragics, K.; Fügedi, P. *Tetrahedron Lett.* 50, **2009**, 2914-2916.
89. Matsuoka, K.; Nishimura, S. I.; Lee, Y. C. *Tetrahedron: Asymmetry* 5, **1994**, 2334-2339.
90. Lipták, A.; Borbás, A.; Jánossy, L.; Szilágyi, L. *Tetrahedron Lett.* 41, **2000**, 4949-4953.
91. Borbás, A.; Szabó, Z. B.; Szilágyi, L.; Bényei, A.; Lipták, A. *Tetrahedron* 58, **2002**, 5723-5732.
92. Hajkó, J.; Borbás, A.; Szabovik, G.; Kajtár-Peredi, M.; Lipták, A. *J. Carb. Chem.* 16, **1997**, 1123-1144.
93. Bajza, I.; Borbás, A.; Hajkó, J.; Lagas, R.; Szabovik, G.; Varga, Z.; Lipták, A. *Magy. Kém. Lapja* 51, **1996**, 464-475.
94. Mándi, A.; Komáromi, I.; Borbás, A.; Szikra, D.; Nagy, I. P.; Lipták, A. XXIV International Carbohydrate Symposium, B-P017, **2008**, Oslo, Norway.
95. Hanessian, S.; Plessas, N. R. *J. Org. Chem.* 34, **1969**, 1035-1044.
96. Crich, D.; Yao, Q.; Bowers, A. A. *Carbohydr. Res.* 341, **2006**, 1748-1752.
97. Yuen, C.-T.; Lawson, A. M.; Chai, W.; Larkin, M.; Stoll, M. S.; Stuart, A.; Sullivan, F. X.; Ahern, T. J.; Feizi, T. *Biochemistry* 31, **1992**, 9126-9131.
98. Yuen, C.-T.; Bezouška, K.; O'Brien, J.; Stoll, M.; Lemoine, R.; Lubineau, A.; Kiso, M.; Hasegawa, A.; Bockovich, N. J.; Nicolaou, K. C.; Feizi, T. *J. Biol. Chem.* 269, **1994**, 1595-1598.
99. (a) Johnson, S.W.; Alhadeff, J. A. *Comp. Biochem. Physiol. Part B* 99, **1991**, 479-488,
(b) Rösch, A.; Kunz, H. *Carbohydr. Res.* 341, **2006**, 1597-1608.

100. Shefer, N.; Carmeli, M.; Rozen, S. *Tetrahedron Lett.* 48, **2007**, 8178-8181.
101. Lázár, L.; Bajza, I.; Jakab, Zs.; Lipták, A. *Synlett* 14, **2005**, 2242-2244.
102. Lipták, A.; Balla, E.; Jánossy, L.; Sajtos, F.; Szilágyi, L. *Tetrahedron Lett.* 45, **2004**, 839-842.
103. Knapp, S.; Darout, E.; Amorelli, B. *J. Org. Chem.* 71, **2005**, 1380-1389.
104. Thoma, G.; Schwarzenbach, F. *Helv. Chim. Acta* 86, **2003**, 855-864.
105. (a) fukozil donor: Lönn, H. *Carbohydr. Res.* 139, **1985**, 105-113; (b) galaktozil donor: Kartha, K. P. R.; Jennings, H. J. *J. Carbohydr. Chem.* 9, **1990**, 777-781.
106. Nakabayashi, S.; Warren, C. D.; Jain, R. K.; Jeanloz, R. W. *Carbohydr. Res.* 150, **1986**, C7-C10.
107. Shaban, M. A. E.; Reinhold, V. N.; Jeanloz, R. W. *Carbohydr. Res.* 59, **1977**, 213-233.
108. Warren, C. D.; Shaban, M. A. E.; Jeanloz, R. W. *Carbohydr. Res.* 59, **1977**, 427-448.
109. Kamst, E.; Zegelaar-Jaarsveld, K.; van der Marel, G. A.; van Boom, J. H.; Lugtenberg, B. J. J.; Spaink, H. P. *Carbohydr. Res.* 321, **1999**, 176-189.
110. Sorkin, E.; Reichstein, T. *Helv. Chim. Acta* 28, **1945**, 1-17.
111. Eisele, T.; Schmidt, R. R. *Liebigs Ann. Rec.* **1997**, 865-872.
112. Rich, J. R.; Wakarchuk, W. W.; Bundle, D. R. *Chem. Eur. J.* 12, **2006**, 845-858.
113. Stick, R. V.; Stubbs, K. A. *Tetrahedron: Asymmetry* 16, **2005**, 321-335.
114. Knapp, S.; Naughton, A. B. J.; Jaramillo, C.; Pipik, B. *J. Org. Chem.* 57, **1992**, 7328-7334.
115. Rich, J. R.; Bundle, D. R. *Org. Lett.* 6, **2004**, 897-900.
116. Liakatos, A.; Kiefel, M. J.; von Itzstein, M. *Org. Lett.* 5, **2003**, 4365-4368.
117. Steffan, W.; Vogel, C.; Kristen, H. *Carbohydr. Res.* 204, **1990**, 109-120.
118. Catelani, G.; Colonna, F.; Marra, A. *Carbohydr. Res.* 182, **1988**, 297-300.
119. Chittenden, G. J. F.; Buchanan, J. G. *Carbohydr. Res.* 11, **1969**, 379-385.
120. Hanashima, S.; Mizushina, Y.; Yamazaki, T.; Ohta, K.; Takahashi, S.; Sahara, H.; Sakaguchi, K.; Sugawara, F. *Bioorg. Med. Chem.* 9, **2001**, 367-376.
121. a) Kuszmann, J.; Vargha, L. *Rev. Chim., Acad. Rep. Populaire Romanie* 7, 1962, 1025-1031. b) Alcaro, S.; Arena, A.; Neri, S.; Ottaná, R.; Ortuso, F.; Pavone, B.; Vigorita, M. G. *Bioorg. Med. Chem.* 12, **2004**, 1781-1791.
122. Nicolaou, K. C.; Trujillo, J. I.; Chibale, K. *Tetrahedron* 53, **1997**, 8751-8778.
123. Suihko, M.; Ahlgren, M.; Aulaskari, P.; Rouvinen, J. *Carbohydr. Res.* 334, **2001**, 337-341.
124. Kiso, M.; Anderson, L. *Carbohydr. Res.* 72, **1979**, C12-C14.

125. Sowell, G. C.; Livesay, M. T.; Johnson, D. A. *Tetrahedron Lett.* 37, **1996**, 609-610.
126. Kamst, E.; Zegelaar-Jaarsveld, K.; van der Marel, G. A.; van Boom, J. H.; Lugtenberg, B. J. J.; Spaink, H. P. *Carbohydr. Res.* 321, **1999**, 176-189.
127. Hassan, H. H. A. M. *Centr. Eur. J. Chem.* 3, **2005**, 803-829.
128. Chen, L.; Kong, F.; *Tetrahedron Lett.* 44, **2003**, 3691-3695.
129. Yang, F.; He, H.; Du, Y.; Lu, M. *Carbohydr. Res.* 337, **2002**, 1165-1169.
130. Zeng, Y.; Ning, J.; Kong, F. *Tetrahedron Lett.* 43, **2002**, 3729-3733.
131. Szabó, Z. Doktori PhD értekezés, **2007**.
132. Roy, R.; Jennings, H. J. *Carbohydr. Res.* 112, **1983**, 63-72.
133. Liao, L.; Auzanneau, F.-I. *Carbohydr. Res.* 341, **2006**, 2426-2433.
134. Hadd, M. J.; Gervay, J. *Carbohydr. Res.* 320, **1999**, 61-69.
135. Nasir-ud-Din; Jeanloz, D. A.; Jeanloz, R. W. *Carbohydr. Res.* 38, **1974**, 205-216.
136. Chen, H.-M.; Withers, S. G. *Carbohydr. Res.* 342, **2007**, 2212-2222.
137. Reddy, G. V.; Jain, R. K.; Locke, R. D.; Matta, K. L. *Carbohydr. Res.* 280, **1996**, 261-276.
138. Zhu, T.; Boons, G.-J. *Carbohydr. Res.* 329, **2000**, 709-715.
139. Liakatos, A.; Kiefel, M. J.; Fleming, F.; Coluson, B.; von Itzstein, M. *Bioorg. Med. Chem.* 14, **2006**, 739-757.
140. Grindley T. B.: Applications of tin-containing intermediates to carbohydrate chemistry, *Adv. Carb. Chem. Biochem.* 53, **1998**, 17-142.
141. Mulard, L. A.; Guerreiro, C. *Tetrahedron* 60, **2004**, 2475-2488.
142. Tóth, A.; Medgyes, A.; Bajza, I.; Lipták, A.; Batta, Gy.; Kontrohr, T.; Péterffy, K.; Pozsgay, V. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 10, **2000**, 19-21.
143. Tsukida, T.; Yoshida, M.; Kurokawa, K.; Nakai, Y.; Achiha, T.; Kiyoi, T.; Kondo, H. *J. Org. Chem.* 62, **1997**, 6876-6881.
144. Brown, L.; Koreeda, M. *J. Org. Chem.* 49, **1984**, 3875-3880.
145. Ellervik, U.; Jacobsson, M.; Ohlsson, J. *Tetrahedron* 61, **2005**, 2421-2429.
146. Garegg, P. J.; Hultberg, H. *Carbohydr. Res.* 93, **1975**, C10-C11.
147. Zervas, L. *Ber.* 64, **1939**, 2289-2296.
148. Petitou, M.; Imbert, A.; Duchaussoy, P.; Driguez, P.-A.; Ceccato, M.-L.; Gourvenec, F.; Sizun, P.; Hérault, J.-P.; Pérez, S.; Herbert, J.-M. *Chem. Eur. J.* 7, **2001**, 858-873.
149. Luzzio, F. A.; Bobb, R. A. *Tetrahedron Lett.* 38, **1997**, 1733-1736.
150. Sato, K.; Igarashi, T.; Yanagisawa, Y.; Kawauchi, N.; Hashimoto, H.; Yoshimura, J. *Chem. Lett.* **1988**, 1699-1702.

151. Clode, D. M.; Horton, D.; Weckerle, W. *Carbohydr. Res.* 49, **1976**, 305-314.
152. Oscarson, S. Protective Group Strategies in The Organic Chemistry of Sugars. Ed. by Fügedi, P.; Levy, D.E., Taylor & Francis, **2006**, 53-87.
153. Borbás, A.; Hajkó, J.; Kajtár-Peredy, M.; Lipták, A. *J. Carb. Chem.* 12, **1993**, 191-200.
154. Nashed, M. A.; Slife, C. W.; Kiso, M.; Anderson, L. *Carbohydr. Res.* 82, **1980**, 237-252.
155. Lee, R. T.; Lee, Y. C. *Carbohydr. Res.* 37, **1974**, 193-201.

9. Függelék

9.1. Rövidítések jegyzéke

- $[\alpha]_D$ optikai forgatóképesség érték
- ^1H -, ^{13}C -NMR proton és szén-13-NMR (mag mágneses rezonancia spektr.)
- Ac acetyl
- AgOTf ezüst-triflát
- *Anal.* elemvizelés
- All allyl
- BnBr benzil-bromid
- Bz₂O benzoatesavanhidrid
- BzCl benzoil-klorid
- *c* koncentráció (forgatás)
- CA klóracetyl csoport
- CSA kámforsulfonsav
- DKE diklór-etán
- DKM diklór-metán
- DMAP dimethyl-aminopiridin
- DMF *N,N*-dimethyl-formamid
- EDA etilén-diamin
- ekv. ekvivalens
- EtOAc etil-acetát
- FGI Functional Group Interconversion = funkciós csoport átalakítás
- *J* csatolási állandó
- *M* molekulasúly
- MALDI-TOF Matrix Assisted Laser Desorption and Ionization-Time Of Flight, tömegspektrometria
- Me methyl
- MIP metoxy-dimethylmetil, (2-metoxi-prop-2-yl)
- MsCl metil-klorid
- MW mikrohullám
- NBS *N*-brom-szukcinimid

➤ NHAc	acetamido
➤ NIS	<i>N</i> -jód-szukcinimid
➤ NMR	<u>N</u> uclear <u>M</u> agnetic <u>R</u> esonance, mag mágneses rezonancia spektroszkópia
➤ o.p.	olvadáspont
➤ Phth	ftaloil
➤ PhCH(OMe) ₂	benzaldehyd-dimetilacetál
➤ PMBCl	p-metoxibenzil-klorid
➤ ppm	parts per <u>m</u> illion, milliomod rész
➤ R _f	retenciós faktor
➤ s, d, t, m, bs	multiplicitás, szinglett, dublett, triplett, multipllett, kiszélesített szingulett
➤ TBABr	tetrabutil-ammóniumbromid
➤ TBANO ₂	tetrabutil-ammóniumnitrit
➤ TEA	trietyl-amin
➤ Tf, triflát	trifluormetánszulfonil
➤ Tf ₂ O	trifluormetán-szulfonsavanhidrid
➤ THF	tetrahydrofurán
➤ TMSOTf	trifluormetánszulfonsav-trimetilszilil észter
➤ UV	ultraibolya
➤ VRK	vékonyréteg-kromatográfia
➤ δ	kémiai eltolódás

9.2. Konferencia előadások és poszterek az értekezés témájában

- a) Jakab, Zs.; Fekete, A.; Borbás, A.; Lipták, A.; Antus, S.: *Synthesis of oligosaccharide mimetics containing sugar sulfonic acid of Lewis A*. Annual Meeting of Committee of Carbohydrates of Chemistry of the Hungarian Academic of Sciences 29-30 May, **2008**, Mátrafüred, Hungary. (előadás)
- b) Jakab Zs.; Fekete A.; Borbás A.; Lipták A.; Antus S.: *Cukorszulfonsav tartalmú Lewis A analóg oligoszacharidok szintézise*. MKE Vegyészkonferencia Hajdúszoboszló, **2008**. június 19-21. (poszter)
- c) Jakab, Zs.; Fekete, A.; Borbás, A.; Lipták, A.; Antus, S.: *Synthesis of sulfonic acid containing oligosaccharide mimetics of Lewis A*. 4th Central European Conference 8-11 September, **2008**, Dobogókő, Hungary. (poszter)
- d) Jakab, Zs.; Fekete, A.; Borbás, A.; Lipták, A.; Antus, S.: *Synthesis of sulfonic acid containing oligosaccharide mimetics of sialyl Lewis A*. 15th European Carbohydrates Symposium, 19-24 July, **2009**, Vienna, Austria. (poszter, PA031)
(poster award winner)