

## Note

---

### Eine einfache Enttritylierungsmethode\*

KARL DAX, WALTER WOLFFLEHNER\*\* UND HANS WEIDMANN

*Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische Technologie der  
Technischen Universität Graz (Österreich)*

(Eingegangen am 14. Juni 1977; angenommen am 19. September 1977)

Die Triphenylmethylgruppe wird zur selektiven Blockierung primärer alkoholischer Funktionen häufig bei gezielten Substitutionen an Polyhydroxyverbindungen, insbesondere an Kohlenhydraten<sup>1</sup>, herangezogen. Zur Einführung dieser Schutzgruppe wird im allgemeinen Chlorotriphenylmethan in Gegenwart einer tertiären Base eingesetzt; in jüngster Zeit wurde das weniger leicht zugängliche Tritylpyridiniumtetrafluorborat als Alternative vorgeschlagen<sup>2</sup>.

Wesentlich problematischer als die Gewinnung von Trityläthern gestaltet sich deren Spaltung, wie sich aus der Vielzahl der beschriebenen Methoden<sup>3</sup> ableiten läßt. Die am häufigsten angewandten Verfahren arbeiten unter hydrolytischen Bedingungen, wie z.B. in relativ konzentrierter Essigsäure<sup>4</sup> oder, in selteneren Fällen, Mineralsäuren<sup>5</sup>. Eine breite Anwendung finden auch Tritylätherspaltungen mit Hilfe von Brom- bzw. Chlorwasserstoff in Lösungsmitteln wie Petroläther<sup>6</sup>, Benzol<sup>7</sup>, Essigsäure<sup>8</sup>. Hier bedarf es in einzelnen Fällen, vor allem bei Verwendung von Bromwasserstoff in Eisessig, besonderer Bedingungen, um die gleichzeitige Bildung von Glycosylbromiden<sup>9</sup> bzw. Spaltung von Urethangruppierungen<sup>10</sup> (*N*-Benzyloxy-carbonyl) hintanzuhalten. Bei all diesen, vorstehend genannten Verfahren sind in acylierten, insbesondere acetylierten Substraten Acylwanderungen kaum zu vermeiden. Eine eher untergeordnete Rolle spielen die hydrogenolytischen Spaltmethoden<sup>11</sup>, da sie je nach Substrat und Bedingungen sehr unterschiedliche Ergebnisse liefern. In diesem Zusammenhang wäre auch die Enttritylierung mittels Lithium in flüssigem Ammoniak<sup>12</sup> zu nennen, die jedoch nur in ganz besonderen Fällen zur Anwendung kommt.

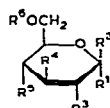
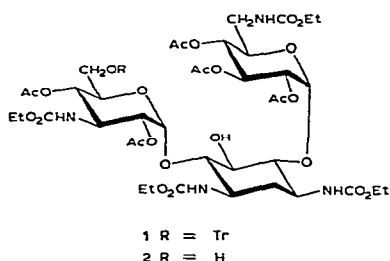
Eine recht interessante, wenn auch nur an zwei Kohlenhydratsubstraten durchgeführte Enttritylierung benutzt die Spaltung und gleichzeitige Chromatographie der Produkte an entsprechend vorbehandelten Kieselgelsäulen<sup>13</sup>. Nach neueren Befunden an Mono- und Diglyceriden soll borsäuredotiertes Kieselgel Acylwanderungen völlig vermeiden<sup>14</sup>. Die Bedeutung dieser Methoden ist jedoch auf die Gewinnung kleiner Substanzmengen beschränkt.

---

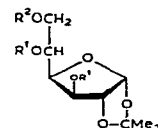
\*Herrn Kollegen D. Jerchel zum 65. Geburtstag gewidmet.

\*\*Teil der Dissertation, Technische Universität Graz, 1978.

Bei Arbeiten mit Bortrifluorid als Katalysator für *O*-Acylierungen an *O*-tritylierten Kanamycinderivaten\* erhielten wir stets eine sehr rasche, partiell verlaufende Enttritylierung ohne beobachtbare Nebenreaktionen\*\*. Angesichts unserer Erfahrungen, wonach bei hydrolytischen Tritylätherspaltungen an 2',3',4',2'',4''-Penta-*O*-acetyl(tetra-*N*-ethoxycarbonyl-6''-*O*-trityl)kanamycin A<sup>16</sup> (1) die (4''→6'')-*O*-Acetylwanderung nicht zu vermeiden ist, gewann dieser Befund besonderes Interesse. Da diese leicht verlaufende Umlagerung die Reindarstellung des Enttritylierungsproduktes (2) durch Umkristallisation oder chromatographische Trennverfahren sehr schwierig gestaltet, wird als Folge auch die Qualität weiterer Umsetzungen stark beeinträchtigt.



- 3 R<sup>1</sup> = OMe, R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = OBzl, R<sup>5</sup> = OAc, R<sup>6</sup> = Tr  
 4 R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = OMe, R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = OBzl, R<sup>5</sup> = OAc, R<sup>6</sup> = Tr  
 5 R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = OBzl, R<sup>5</sup> = OMe, R<sup>6</sup> = Tr  
 6 R<sup>1</sup> = OBzl, R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = NHBz, R<sup>4</sup> = R<sup>5</sup> = OAc, R<sup>6</sup> = Tr  
 7 R<sup>1</sup> = OBzl, R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = NHBz, R<sup>4</sup> = R<sup>5</sup> = OMs, R<sup>6</sup> = Tr  
 8 R<sup>1</sup> = OMe, R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = OBz, R<sup>4</sup> = R<sup>5</sup> = OMs, R<sup>6</sup> = Tr  
 9 R<sup>1</sup> = OMe, R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = R<sup>5</sup> = OAc, R<sup>6</sup> = Tr  
 10 R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = OMe, R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = R<sup>5</sup> = OAc, R<sup>6</sup> = Tr  
 11 R<sup>1</sup> = OMe, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H, R<sup>4</sup> = R<sup>5</sup> = R<sup>6</sup> = OAc  
 12 R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = OMe, R<sup>4</sup> = R<sup>5</sup> = R<sup>6</sup> = OAc  
 13 R<sup>1</sup> = OMe, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H, R<sup>4</sup> = R<sup>5</sup> = OBzl, R<sup>6</sup> = OAc  
 14 R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = OMe, R<sup>4</sup> = R<sup>5</sup> = OBzl, R<sup>6</sup> = OAc  
 15 R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = OBzl, R<sup>5</sup> = OMe  
 16 R<sup>1</sup> = OBzl, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H, R<sup>4</sup> = NHBz, R<sup>5</sup> = R<sup>6</sup> = OAc  
 17 R<sup>1</sup> = OBzl, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H, R<sup>4</sup> = NHBz, R<sup>5</sup> = R<sup>6</sup> = OMs  
 18 R<sup>1</sup> = OMe, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H, R<sup>4</sup> = OBz, R<sup>5</sup> = R<sup>6</sup> = OMs



- 19 R<sup>1</sup> = Bzl, R<sup>2</sup> = Tr  
 20 R<sup>1</sup> = Bzl, R<sup>2</sup> = H  
 21 R<sup>1</sup> = Ac, R<sup>2</sup> = H

Die eingehendere Untersuchung der Reaktion von Trityläthern mit Bortrifluorid führte schließlich zu einer einfachen Enttritylierungsmethode unter Verwendung von Bortrifluorid und Methanol. Die Einhaltung folgender Bedingungen erwies sich für den einheitlichen und quantitativen Verlauf dieser Reaktion als günstig: (a) Grundsätzlich sind alle aprotischen unpolaren Lösungsmittel geeignet, wobei Solventien wie Dichloromethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Homologen der Vorzug zu geben ist. (b) Die Substratkonzentration soll <50mm gehalten werden. (c) Als Reagenzien können Bortrifluorid in Methanol (käuflicher Bortrifluorid-Methanol-Komplex bzw. Bortrifluoridgas in Methanol) oder Bortrifluorid-Diethyläther-Komplex und Methanol verwendet werden; es sollen mindestens äquimolare Mengen an Methanol, bezogen auf das Substrat, anwesend sein. (d) Die

\*Wir danken der Fa. Bristol Laboratories, Syracuse, NY (U.S.A.) für die Unterstützung dieser Arbeiten.

\*\*H. H. Baer *et al.*<sup>15</sup> beobachteten bereits 1970 im Zuge der Acetylierung eines 6-*O*-Tritylhexopyranosids mittels Acetanhydrid-Bortrifluorid dessen Umwandlung in sein Per-*O*-acetylderivat unter Verlust der Tritylgruppe.

Reaktion erfordert mindestens halbmolare Mengen an Bortrifluorid; raschere Spaltung wird mit äquimolaren Mengen erreicht. (e) Wie sich dünnschichtchromatographisch leicht feststellen läßt, ist der Umsatz nach 15–30 min quantitativ; wesentlich längere Reaktionszeiten führen zu Umesterungen. (f) Die Reaktionsgeschwindigkeit ist weitgehend temperaturunabhängig; es kann im Bereich von  $-40$  bis  $+40^{\circ}$  gearbeitet werden. (g) Wasser inhibiert die Reaktion.

Zur Prüfung der universellen Anwendbarkeit dieser Methode, insbesondere im Hinblick auf die Beständigkeit der in der Kohlenhydratchemie üblichen Schutzgruppen, wurden noch weitere 10 Trityläther (siehe Formelschema) der obigen Spaltung unterworfen\*. Dabei erwiesen sich *O*- und *N*-Acyl-, *O*-Sulfonyl-, *N*-Alkoxy-carbonyl-, *O*-Methyl- und *O*-Benzyl- sowie Acetalgruppierungen als stabil.

Untersuchungen über den Verlauf dieser Reaktion führten zu folgendem Ergebnis: in Abwesenheit von protischen Reagenzien verursacht Bortrifluorid durch Bildung von Tritylkationen starke Gelbfärbung der Reaktionslösung. Bei hohen Substratkonzentrationen erreicht man ein Gleichgewicht zwischen Ent- und Retritylierung, das sich durch starke Verdünnung in Richtung der Tritylätherspaltung verschieben läßt<sup>17</sup>. Durch Zugabe von Methanol erfolgt eine schnelle Bildung des gegen Bortrifluorid ungleich stabileren Methyltritylethers<sup>18</sup>, wodurch die Reaktion quantitativ verläuft. Ähnliche Umtritylierungen mit methanolischem Chlorwasserstoff wurden bereits von Helferich *et al.*<sup>19</sup> beobachtet.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

*Allgemeine Methoden.* — Die dünnschichtchromatographischen Untersuchungen wurden auf DC-Fertigplatten (Merck) durchgeführt. Die Bestimmung der spezifischen Drehwerte erfolgte mit einem Perkin-Elmer-141-Digital-Polarimeter; die Schmelzpunkte (Tottoli) sind unkorrigiert. Die N.m.r.-Analysen wurden mit einem JOEL-C-60-H-Gerät vorgenommen; als Lösungsmittel diente, mit einer Ausnahme, Chloroform-*d*; auf die Angabe des Resonanzbereiches für Protonen des Kohlenhydratgerüsts sowie der Methylenprotonen von Benzylgruppen wurde verzichtet; die Integration stimmt in jedem Fall mit dem geforderten Wert überein.

*Methyl-4-O-acetyl-2,3-di-O-benzyl-6-O-trityl- $\alpha$ -D-glucopyranosid (3).* — Diese Verbindung wurde durch Acetylierung von Methyl-2,3-di-*O*-benzyl-6-*O*-trityl- $\alpha$ -D-glucopyranosid<sup>20</sup> mittels Acetanhydrid in Pyridin dargestellt (83 % nach Umkristallisation aus Ethanol-Wasser), Schmp.  $133-134^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{20} +15.2^{\circ}$  (*c* 1, Chloroform); N.m.r.:  $\delta$  1.60 (s, 3 H, OAc), 3.46 (s, 3 H, OMe), 7.1–7.5 (m, 25 H, 3 Ph von Tr und 2 Ph von Bzl).

*Anal.* Ber. für  $C_{42}H_{42}O_7$ : C, 76.57; H, 6.43. Gef.: C, 76.69; H, 6.47.

*Methyl-4-O-acetyl-2,3-di-O-benzyl-6-O-trityl- $\beta$ -D-glucopyranosid (4).* — Diese Verbindung wurde nach Acetylierung von Methyl-2,3-di-*O*-benzyl-6-*O*-trityl- $\beta$ -D-

\*Ein Teil dieser Untersuchungen wurde von den studentischen Mitarbeitern F. J. Krysl und F. Stuhlfarrer im Rahmen der Laboratoriumsübungen aus Organischer Chemie durchgeführt.

glucopyranosid<sup>21</sup> (87%) erhalten, Schmp. 158–159°,  $[\alpha]_D^{20} + 7.85^\circ$  (*c* 1.06, Chloroform); N.m.r.:  $\delta$  1.60 (s, 3 H, OAc), 3.60 (s, 3 H, OMe), 7.1–7.5 (m, 25 H, 3 Ph von Tr und 2 Ph von Bzl).

*Anal.* Ber. für  $C_{42}H_{42}O_7$ : C, 76.57; H, 6.43. Gef.: C, 76.86; H, 6.34.

*Benzyl-2,3-di-O-benzyl-4-O-methyl-6-O-trityl- $\beta$ -D-glucopyranosid* (5). — Diese Verbindung wurde nach der beschriebenen Methode<sup>22</sup> aus Benzyl-2,3-di-O-benzyl- $\beta$ -D-glucopyranosid<sup>23</sup> als nicht ganz einheitlicher Sirup erhalten; N.m.r.:  $\delta$  3.32 (s, 3 H, OMe), 7.1–7.6 (m, 25 H, 3 Ph von Tr und 2 Ph von Bzl).

*Benzyl-3,4-di-O-acetyl-2-benzamido-2-desoxy-6-O-trityl- $\alpha$ -D-glucopyranosid* (6). — Diese Verbindung wurde in einer Eintopfreaktion aus Benzyl-2-benzamido-2-desoxy- $\alpha$ -D-glucopyranosid<sup>24</sup> (22.4 g, 60 mMol) durch Tritylierung (2 Tage, 40°) mittels Chlorotriphenylmethan (23.4 g, 84 mMol) in absol. Pyridin (130 ml) und anschließende Acetylierung (1 Tag, Raumtemperatur) mittels Acetanhydrid (18.3 g, 180 mMol) erhalten. Nach Aufarbeitung und Umkristallisation aus Dichloromethan–Petroläther resultierte 6 (30 g, 73%), Schmp. 169–170°;  $[\alpha]_D^{20} + 112.7^\circ$  (*c* 1, Chloroform); N.m.r.:  $\delta$  1.75 und 1.95 (je s, je 3 H, 2 OAc), 6.40 (d, 1 H, NH), 7.15–7.8 (m, 25 H, 3 Ph von Tr, je 1 Ph von Bz und Bzl).

*Anal.* Ber. für  $C_{43}H_{41}O_8N$ : C, 73.80; H, 5.90; N, 2.00. Gef.: C, 73.97; H, 6.03; N, 2.04.

*Benzyl-2-benzamido-2-desoxy-3,4-di-O-mesyl-6-O-trityl- $\alpha$ -D-glucopyranosid* (7). — Diese Verbindung wurde in einem Eintopfverfahren aus Benzyl-2-benzamido-2-desoxy- $\alpha$ -D-glucopyranosid<sup>24</sup> (18.7 g, 50 mMol) durch Tritylierung (2 Tage, 40–50°) mittels Chlorotriphenylmethan (21.0 g, 75 mMol) in absol. Pyridin (200 ml), nachfolgender Mesylierung (1 Tag, Raumtemperatur) mit Methansulfonylchlorid (17.1 g, 150 mMol) hergestellt. Nach Aufgießen auf Wasser, Filtration des kristallinen Niederschlages, Umfällung nach Kohlefiltration aus Methanol–Wasser wurde zweimal aus Dichloromethan–Petroläther umkristallisiert (29.3 g, 76%), Schmp. 179–180°,  $[\alpha]_D^{20} + 93.8^\circ$  (*c* 1, Chloroform); N.m.r.:  $\delta$  2.62 und 3.03 (je s, je 3 H, 2 OMs), 6.62 (d, 1 H, NH), 7.1–8.0 (m, 25 H, 3 Ph von Tr, je 1 Ph von Bz und Bzl).

*Anal.* Ber. für  $C_{41}H_{41}NS_2$ : C, 63.80; H, 5.35; N, 1.81; S, 8.31. Gef.: C, 63.83; H, 5.61; N, 1.89; S, 8.47.

*Methyl-2-O-benzoyl-3,4-di-O-mesyl-6-O-trityl- $\alpha$ -D-glucopyranosid* (8). — Man erhielt diese Verbindung nach dem oben beschriebenen Eintopfverfahren aus Methyl-2-O-benzoyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid<sup>25</sup> und Umkristallisation aus Ethanol (63%), Schmp. 165–167°,  $[\alpha]_D^{20} + 115.0^\circ$  (*c* 1, Chloroform); N.m.r.:  $\delta$  2.67 und 3.0 (je s, je 3 H, 2 OMs), 3.45 (s, 3 H, OMe), 7.1–8.3 (m, 20 H, 3 Ph von Tr und Ph von Bz).

*Anal.* Ber. für  $C_{35}H_{36}O_{11}S_2$ : C, 60.33; H, 5.21; S, 9.20. Gef.: C, 60.44; H, 5.20; S, 9.38.

*3,5-Di-O-benzyl-1,2-O-isopropyliden-6-O-trityl- $\alpha$ -D-glucofuranose*<sup>26</sup> (19). — Diese Verbindung wurde durch Tritylierung (18 h, 50°) von 1,2-O-Isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranose (3.3 g, 15 mMol) mittels Chlorotriphenylmethan (4.7 g, 18 mMol) in absol. Pyridin (20 ml) und anschließender Benzylierung (2 Tage, 65°) der mit Triphenylmethanol verunreinigten 1,2-O-Isopropyliden-6-O-trityl- $\alpha$ -D-glucofuranose

(6.2 g) mittels Benzylchlorid (7.6 g, 60 mMol) und Kaliumhydroxid (4.6 g) in absol. Tetrahydrofuran (50 ml) dargestellt (72%), Schmp. 114–115° (Benzol–Petroläther),  $[\alpha]_D^{20} -36.8^\circ$  (c 1, Chloroform); N.m.r.:  $\delta$  1.30 und 1.50 (je s, je 3 H, 2 Me von CMe<sub>2</sub>), 7.1–7.6 (m, 25 H, 3 Ph von Tr und 2 Ph von Bzl).

*Anal.* Ber. für C<sub>42</sub>H<sub>42</sub>O<sub>6</sub>: C, 78.48; H, 6.58. Gef.: C, 78.57; H, 6.60.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Enttritylierung.* — Eine Lösung der Tritylverbindung (10 mMol) im geeigneten unpolaren, absoluten Lösungsmittel (400 ml) versetzt man mit Bortrifluorid–Methanol-Komplex in Methanol (14%ig an Bortrifluorid; 4.8 g, 10 mMol) bzw. Bortrifluorid–Diethyläther-Komplex (1.4 g, 10 mMol) und Methanol (4 ml, 100 mMol) bei Raumtemperatur und verfolgt die Reaktion dünnschichtchromatographisch. Nach quantitativem Umsatz (15–30 min) schüttelt man dreimal mit Wasser (je 30 ml) aus, trocknet über Natriumsulfat, engt im Vakuum ein und fällt das Enttritylierungsprodukt, wenn erforderlich, unter Zugabe von Petroläther oder Cyclohexan aus. Beim Einsatz reiner oder nur mit Triphenylmethanol verunreinigter Tritylverbindungen erübrigen sich gewöhnlicherweise weitere Reinigungsoperationen.

Die folgenden Verbindungen wurden aus den entsprechenden Tritylverbindungen (z.B. **2** aus **1**) nach der allgemeinen Vorschrift unter Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel und Bortrifluorid–Methanol-Komplex in Methanol (Fluka A.G., Buchs, St. Gallen, Schweiz) als Reagens erhalten. Die Aufarbeitung erfolgte jeweils nach 30 min; die Ausbeuten lagen zwischen 85 und 95%.

*2',3',4',2'',4''-Penta-O-acetyl(tetra-N-ethoxycarbonyl)kanamycin A*<sup>16</sup> (**12**). — Schmp. 249–250° (Zers.),  $[\alpha]_D^{20} +82.0^\circ$  (c 1, Chloroform); Lit.<sup>16</sup> Schmp. 244–246°,  $[\alpha]_D^{15} +74^\circ$  (c 1, Chloroform).

*Methyl-2,3,4-tri-O-acetyl- $\alpha$ -<sup>27</sup> (**11**) und - $\beta$ -D-glucopyranosid<sup>27</sup> (**12**).* — Man erhielt diese Verbindungen aus den entsprechenden 6-O-Tritylverbindungen<sup>28,29</sup> **9** und **10**. Die physikalischen Daten stimmen mit den beschriebenen<sup>27</sup> überein.

*Methyl-4-O-acetyl-2,3-di-O-benzyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid (**13**).* — Schmp. 106–107°,  $[\alpha]_D^{20} +6.2^\circ$  (c 1, Chloroform); N.m.r.:  $\delta$  1.93 (s, 3 H, OAc), 2.4–2.7 (m, 1 H, OH), 3.38 (s, 3 H, OMe), 7.30 (s, 10 H, 2 Ph von Bzl).

*Anal.* Ber. für C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>O<sub>7</sub>: C, 66.33; H, 6.78. Gef.: C, 66.20; H, 6.75.

*Methyl-4-O-acetyl-2,3-di-O-benzyl- $\beta$ -D-glucopyranosid (**14**).* — Schmp. 102°,  $[\alpha]_D^{20} -9.8^\circ$  (c 1, Chloroform); N.m.r.:  $\delta$  1.93 (s, 3 H, OAc), 2.50 (s, 1 H, OH), 3.58 (s, 3 H, OMe), 7.20 und 7.26 (je s, je 3 H, 2 Ph von Bzl).

*Anal.* Ber. für C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>O<sub>7</sub>: C, 66.33; H, 6.78. Gef.: C, 66.20; H, 6.65.

*Benzyl-2,3-di-O-benzyl-4-O-methyl- $\beta$ -D-glucopyranosid<sup>22</sup> (**15**).* — Schmp. 112–113°,  $[\alpha]_D^{20} +10.4^\circ$  (c 1.01, Chloroform) {Lit.<sup>22</sup> Schmp. 110–111.5°,  $[\alpha]_D^{20} +2.2^\circ$  (c 2.1, Ethanol)}; N.m.r.:  $\delta$  2.0–2.2 (m, 1 H, OH), 3.55 (s, 3 H, OMe), 7.3 (s, 15 H 3 Ph von Bzl).

*Benzyl-3,4-di-O-acetyl-2-benzamido-2-desoxy- $\alpha$ -D-glucopyranosid (**16**).* — Schmp. 136°,  $[\alpha]_D^{20} +137.1^\circ$  (c 0.98, Chloroform); N.m.r.:  $\delta$  1.96 und 2.07 (je s, je 3 H, 2 OAc), 2.72 (s, 1 H, OH), 7.15–7.8 (m, 10 H, je 1 Ph von Bz und Bzl).

*Anal.* Ber. für  $C_{24}H_{27}O_8N$ : C, 63.00; H, 5.95; N, 3.06, Gef.: C, 63.24; H, 5.75; N, 3.10.

*Benzyl-2-benzamido-2-desoxy-3,4-di-O-mesyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid (17).* — Schmp. 190–191°,  $[\alpha]_D^{20} + 131.1^\circ$  (c 1.03, Chloroform); N.m.r. (Dimethylsulfoxid- $d_6$ ):  $\delta$  3.15 und 3.33 (je s, je 3 H, 2 OMs), 7.15–8.00 (m, 10 H, je 1 Ph von Bz und Bzl).

*Anal.* Ber. für  $C_{22}H_{27}O_{10}NS_2$ : C, 49.89; H, 5.14; N, 2.64; S, 12.11. Gef.: C, 50.27; H, 5.39; N, 2.66; S, 10.89.

*Methyl-2-O-benzoyl-3,4-di-O-mesyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid (18).* — Schmp. 168–169°,  $[\alpha]_D^{20} + 184.1^\circ$  (c 1.02, Chloroform); N.m.r.:  $\delta$  2.5–2.75 (m, 1 H, OH), 2.96 und 3.22 (je s, je 3 H, 2 OMs), 3.36 (s, 3 H, OMe), 7.15–7.55 (m, 3 H) und 7.9–8.2 (m, 2 H) (Ph von Bz).

*Anal.* Ber. für  $C_{16}H_{22}O_{11}S_2$ : C, 42.28; H, 4.88; S, 14.11. Gef.: C, 41.35; H, 4.82; S, 14.12.

*3,5-Di-O-benzyl-1,2-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranose<sup>26</sup> (20).* — Sirup,  $[\alpha]_D^{20} - 50.5^\circ$  (c 1.02, Chloroform) {Lit.<sup>26</sup>  $[\alpha]_D - 53^\circ$  (Chloroform)}; N.m.r.:  $\delta$  1.30 und 1.52 (je s, je 3 H, 2 Me von  $CMe_2$ ), 3.0 (breites s, 1 H, OH), 7.3 (breites s, 10 H, 2 Ph von Bzl).

*3,5-Di-O-acetyl-1,2-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranose (21).* — Diese Verbindung wurde aus der durch Tritylierung und Acetylierung von 1,2-O-Isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranose gewonnenen 3,5-Di-O-acetyl-1,2-O-isopropyliden-6-O-trityl- $\alpha$ -D-glucofuranose<sup>30</sup> erhalten, Schmp. 91–92°,  $[\alpha]_D^{20} + 9.9^\circ$  (c 1.02, Chloroform); N.m.r.:  $\delta$  1.30 und 1.52 (je s, je 3 H, 2 Me von  $CMe_2$ ), 2.0–2.15 (m, 6 H, 2 OAc), 2.75 (s, 1 H, OH).

*Anal.* Ber. für  $C_{13}H_{20}O_8$ : C, 51.31; H, 6.63. Gef.: C, 51.33; H, 6.88.

#### DANK

Wir danken dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich für die großzügige finanzielle Unterstützung dieser Arbeit im Rahmen des Forschungsförderungsprojektes 2290. Unser Dank gilt auch Herrn Dipl.-Ing. I. Macher für die Aufnahme der N.m.r.-Spektren.

#### LITERATUR

- 1 B. HELFERICH, *Adv. Carbohydr. Chem.*, 3 (1948) 79–111.
- 2 S. HANESSIAN UND A. P. A. STAUB, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 3555–3558.
- 3 P. BUCKUS, *Russ. Chem. Rev.*, 39 (1970) 58–69; Siehe auch: M. MACCOSS UND D. J. CAMERON, *Carbohydr. Res.*, 60 (1978) 206–209.
- 4 R. KUHN, H. RUDY UND F. WEYGAND, *Ber.*, 69 (1936) 1543–1547.
- 5 F. VALENTIN, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 3 (1931) 499; N. C. YOUNG, J. H. BURCHENAL, R. FECHER, R. DUSCHINSKY UND J. J. FOX, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 4060–4065.
- 6 P. VERKADE, F. TOLLENAAR UND T. POSTHUMUS, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 61 (1942) 373–382.
- 7 J. DEWAR UND G. FORT, *J. Chem. Soc.*, (1944) 496–499.
- 8 B. HELFERICH UND W. KLEIN, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 450 (1926) 219–229.
- 9 H. G. FLETCHER, JR., *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 2624–2627.
- 10 D. BEN-ISHAI UND A. BERGER, *J. Org. Chem.*, 17 (1952) 1564–1570.

- 11 F. MICHEEL, *Ber.*, 65 (1932) 262–265; P. E. VERKADE, W. D. COHEN UND A. K. VROEGE, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 59 (1940) 1123–1140.
- 12 S. INOUE, T. TSURUOKA, T. ITO UND T. NIIDA, *Tetrahedron*, 24 (1968) 2125–2144.
- 13 J. LEHRFELD, *J. Org. Chem.*, 32 (1967) 2544–2546.
- 14 D. BUCHNEA, *Lipids*, 9 (1974) 55–57.
- 15 H. H. BAER, W. RANK UND F. KIENZLE, *Can. J. Chem.*, 48 (1970) 1302–1308.
- 16 T. KOBAYASHI, T. TSUCHIYA, K. TATSUTA UND S. UMEZAWA, *J. Antibiot.*, 23 (1970) 225–230.
- 17 H. RAUTER, Diplomarbeit, Technische Universität Graz, 1973.
- 18 P. J. BURCHILL, S. BROWNSTEIN UND A. M. EASTHAM, *Can. J. Chem.*, 45 (1967) 17–20.
- 19 B. HELFERICH, P. E. SPEIDEL UND W. TOELDTE, *Ber.*, 56 (1923) 766–770.
- 20 J. KENNER UND G. N. RICHARDS, *J. Chem. Soc.*, (1955) 1810–1812.
- 21 D. I. MCGILVRAY, *J. Chem. Soc.*, (1952) 3648.
- 22 A. WACEK, F. LEITINGER UND P. HOCHBAHN, *Monatsh. Chem.*, 90 (1959) 562–567.
- 23 A. KLEMER, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 218–226.
- 24 K. HEYNS UND H. PAULSEN, *Chem. Ber.*, 88 (1955) 188–195.
- 25 R. M. MUNAVU UND H. H. SZMANT, *J. Org. Chem.*, 41 (1976) 1832–1836.
- 26 A. ROSSI, S. African Pat. 6805,705 (6. Feb. 1969), *Chem. Abstr.*, 73 (1969) 4156k.
- 27 B. HELFERICH, H. BREDERECK UND A. SCHNEIDMÜLLER, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 458 (1927) 111–116.
- 28 B. HELFERICH UND J. BECKER, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 440 (1924) 1–18.
- 29 B. HELFERICH UND A. SCHNEIDMÜLLER, *Ber.*, 60 (1927) 2002–2005.
- 30 K. JOSEPHSON, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 472 (1929) 217–229.