

Note

Eine einfache Enttrytylierungsmethode*

KARL DAX, WALTER WOLFLEHNER** 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 Kohlenhydraten¹, herangezogen. Zur Einführung dieser Schutzgruppe wird im allgemeinen Chlorotriphenylmethan in Gegenwart einer tertiären Base eingesetzt; in jüngster Zeit wurde das weniger leicht zugängliche Trylpyridiniumtetrafluoroborat als Alternative vorgeschlagen².

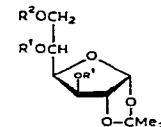
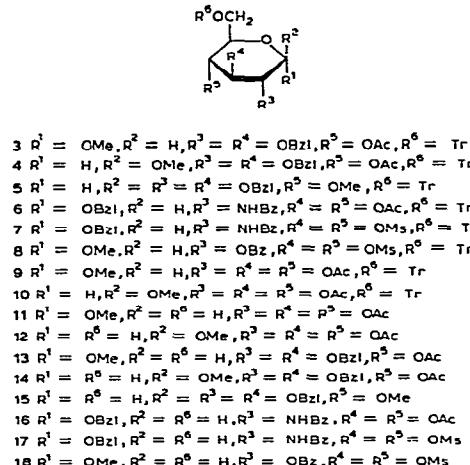
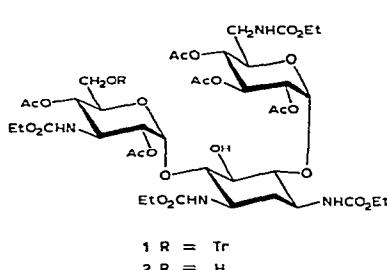
Wesentlich problematischer als die Gewinnung von Trylättern gestaltet sich deren Spaltung, wie sich aus der Vielzahl der beschriebenen Methoden³ ableiten lässt. Die am häufigsten angewandten Verfahren arbeiten unter hydrolytischen Bedingungen, wie z.B. in relativ konzentrierter Essigsäure⁴ oder, in selteneren Fällen, Mineralsäuren⁵. Eine breite Anwendung finden auch Trylätterspaltungen mit Hilfe von Brom- bzw. Chlorwasserstoff in Lösungsmitteln wie Petroläther⁶, Benzol⁷, Essigsäure⁸. Hier bedarf es in einzelnen Fällen, vor allem bei Verwendung von Bromwasserstoff in Eisessig, besonderer Bedingungen, um die gleichzeitige Bildung von Glycosylbromiden⁹ bzw. Spaltung von Urethangruppierungen¹⁰ (*N*-Benzylcarbonyl) hintanzuhalten. Bei all diesen, vorstehend genannten Verfahren sind in acylierten, insbesondere acetylierten Substraten Acylwanderungen kaum zu vermeiden. Eine eher untergeordnete Rolle spielen die hydrogenolytischen Spaltmethoden¹¹, da sie je nach Substrat und Bedingungen sehr unterschiedliche Ergebnisse liefern. In diesem Zusammenhang wäre auch die Enttrytylierung mittels Lithium in flüssigem Ammoniak¹² zu nennen, die jedoch nur in ganz besonderen Fällen zur Anwendung kommt.

Eine recht interessante, wenn auch nur an zwei Kohlenhydratsubstraten durchgeführte Enttrytylierung benutzt die Spaltung und gleichzeitige Chromatographie der Produkte an entsprechend vorbehandelten Kieselgelsäulen¹³. Nach neueren Befunden an Mono- und Diglyceriden soll borsäuredotiertes Kieselgel Acylwanderungen völlig vermeiden¹⁴. 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 Tritylatherspaltungen an 2',3',4',2'',4''-Penta-*O*-acetyl(tetra-*N*-ethoxycarbonyl-6''-*O*-trityl)kanamycin A^{1,6} (**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.



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 <50 mM 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.*^{1,5} 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 dünnenschichtchromatographisch 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° 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 Tritylather (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 Re-tritylierung, das sich durch starke Verdünnung in Richtung der Tritylatherspaltung verschieben lässt¹⁷. Durch Zugabe von Methanol erfolgt eine schnelle Bildung des gegen Bortrifluorid ungleich stabileren Methyltritylethers¹⁸, wodurch die Reaktion quantitativ verläuft. Ähnliche Umtritylierungen mit methanolischem Chlorwasserstoff wurden bereits von Helferich *et al.*¹⁹ beobachtet.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Methoden. — Die dünnenschichtchromatographischen 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 Kohlenhydratgerüstes 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- α -D-glucopyranosid (3). — Diese Verbindung wurde durch Acetylierung von Methyl-2,3-di-*O*-benzyl-6-*O*-trityl- α -D-glucopyranosid²⁰ mittels Acetanhydrid in Pyridin dargestellt (83 % nach Umkristallisation aus Ethanol-Wasser), Schmp. 133–134°, $[\alpha]_D^{20} + 15.2^\circ$ (*c* 1, Chloroform); N.m.r.: δ 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 C₄₂H₄₂O₇: 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- β -D-glucopyranosid (4). — Diese Verbindung wurde nach Acetylierung von Methyl-2,3-di-*O*-benzyl-6-*O*-trityl- β -D-

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

glucopyranosid²¹ (87%) erhalten, Schmp. 158–159°, $[\alpha]_D^{20} + 7.85^\circ$ (*c* 1.06, Chloroform); N.m.r.: δ 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 C₄₂H₄₂O₇: 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- β -D-glucopyranosid (5). — Diese Verbindung wurde nach der beschriebenen Methode²² aus Benzyl-2,3-di-O-benzyl- β -D-glucopyranosid²³ als nicht ganz einheitlicher Sirup erhalten; N.m.r.: δ 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- α -D-glucopyranosid (6).

— Diese Verbindung wurde in einer Eintopfreaktion aus Benzyl-2-benzamido-2-desoxy- α -D-glucopyranosid²⁴ (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.: δ 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 C₄₃H₄₄O₈N: 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- α -D-glucopyranosid (7).

— Diese Verbindung wurde in einem Eintopfverfahren aus Benzyl-2-benzamido-2-desoxy- α -D-glucopyranosid²⁴ (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.: δ 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 C₄₁H₄₁NS₂: 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- α -D-glucopyranosid (8). — Man erhielt diese Verbindung nach dem oben beschriebenen Eintopfverfahren aus Methyl-2-O-benzoyl- α -D-glucopyranosid²⁵ und Umkristallisation aus Ethanol (63%), Schmp. 165–167°, $[\alpha]_D^{20} + 115.0^\circ$ (*c* 1, Chloroform); N.m.r.: δ 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 C₃₅H₃₆O₁₁S₂: 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- α -D-glucofuranose*²⁶ (19). —

Diese Verbindung wurde durch Tritylierung (18 h, 50°) von 1,2-O-Isopropyliden- α -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- α -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.: δ 1.30 und 1.50 (je s, je 3 H, 2 Me von CMe₂), 7.1–7.6 (m, 25 H, 3 Ph von Tr und 2 Ph von Bz).

Anal. Ber. für C₄₂H₄₂O₆: 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 dünnssichtchromatographisch. 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 A¹⁶ (12). — Schmp. 249–250° (Zers.), $[\alpha]_D^{20} + 82.0^\circ$ (*c* 1, Chloroform); Lit.¹⁶ Schmp. 244–246°, $[\alpha]_D^{15} + 74^\circ$ (*c* 1, Chloroform).

Methyl-2,3,4-tri-O-acetyl- α -²⁷ (11) und - β -D-glucopyranosid²⁷ (12). — Man erhielt diese Verbindungen aus den entsprechenden 6-O-Tritylverbindungen^{28,29} 9 und 10. Die physikalischen Daten stimmen mit den beschriebenen²⁷ überein.

Methyl-4-O-acetyl-2,3-di-O-benzyl- α -D-glucopyranosid (13). — Schmp. 106–107°, $[\alpha]_D^{20} + 6.2^\circ$ (*c* 1, Chloroform); N.m.r.: δ 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 Bz).

Anal. Ber. für C₂₃H₂₈O₇: C, 66.33; H, 6.78. Gef.: C, 66.20; H, 6.75.

Methyl-4-O-acetyl-2,3-di-O-benzyl- β -D-glucopyranosid (14). — Schmp. 102°, $[\alpha]_D^{20} - 9.8^\circ$ (*c* 1, Chloroform); N.m.r.: δ 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 Bz).

Anal. Ber. für C₂₃H₂₈O₇: C, 66.33; H, 6.78. Gef.: C, 66.20; H, 6.65.

Benzyl-2,3-di-O-benzyl-4-O-methyl- β -D-glucopyranosid²² (15). — Schmp. 112–113°, $[\alpha]_D^{20} + 10.4^\circ$ (*c* 1.01, Chloroform) {Lit.²² Schmp. 110–111.5°, $[\alpha]_D^{20} + 2.2^\circ$ (*c* 2.1, Ethanol)}; N.m.r.: δ 2.0–2.2 (m, 1 H, OH), 3.55 (s, 3 H, OMe), 7.3 (s, 15 H 3 Ph von Bz).

Benzyl-3,4-di-O-acetyl-2-benzamido-2-desoxy- α -D-glucopyranosid (16). — Schmp. 136°, $[\alpha]_D^{20} + 137.1^\circ$ (*c* 0.98, Chloroform); N.m.r.: δ 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 Bz).

Anal. Ber. für C₂₄H₂₇O₈N: 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-α-D-glucopyranosid (17). — Schmp. 190–191°, $[\alpha]_D^{20} + 131.1^\circ$ (c 1.03, Chloroform); N.m.r. (Dimethylsulfoxid-d₆): δ 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 C₂₂H₂₇O₁₀NS₂: 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-α-D-glucopyranosid (18). — Schmp. 168–169°, $[\alpha]_D^{20} + 184.1^\circ$ (c 1.02, Chloroform); N.m.r.: δ 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 C₁₆H₂₂O₁₁S₂: 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-α-D-glucofuranose²⁶ (20). — Sirup, $[\alpha]_D^{20} - 50.5^\circ$ (c 1.02, Chloroform) {Lit.²⁶ $[\alpha]_D - 53^\circ$ (Chloroform)}; N.m.r.: δ 1.30 und 1.52 (je s, je 3 H, 2 Me von CMe₂), 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-α-D-glucofuranose (21). — Diese Verbindung wurde aus der durch Tritylierung und Acetylierung von 1,2-O-Isopropyliden-α-D-glucofuranose gewonnenen 3,5-Di-O-acetyl-1,2-O-isopropyliden-6-O-trityl-α-D-glucofuranose³⁰ erhalten, Schmp. 91–92°, $[\alpha]_D^{20} + 9.9^\circ$ (c 1.02, Chloroform); N.m.r.: δ 1.30 und 1.52 (je s, je 3 H, 2 Me von CMe₂), 2.0–2.15 (m, 6 H, 2 OAc), 2.75 (s, 1 H, OH).

Anal. Ber. für C₁₃H₂₀O₈: 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. INOUYE, 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.