## Chirale Kronenether mit integriertem, 1,4-verbrückten D-Glucopyranose-Baustein

### Ralf Miethchen,\* Volker Fehring

Universität Rostock, Fachbereich Chemie, Organische Chemie, Buchbinderstraße 9, D-18051 Rostock, Germany Fax +49(381)4981763; E-mai1: ralf.miethchen@chemie.uni-rostock.de *Received 14 March 1997* 

#### Carbohydrate-Based Crown Ethers Containing 1,4-Linked D-Glucopyranose Moieties

The chiral crown ethers 7, 8, 9, and 13 containing a 1.4-bridged  $\alpha$ -Dglucopyranose moiety were synthesized from methyl 2,3,6-tri-Obenzyl- $\alpha$ -D-glucopyranoside (1) and methyl 2,3-di-O-allyl-6-O-benzyl- $\alpha$ -D-glucopyranoside (2), respectively, by two subsequent etherification reactions followed by an intramolecular transglycosylation. To build up the hexaethylene glycol chain in 4-position of 1 and 2, bis(2-chloroethyl) ether (generating 3 and 4, respectively) and tetraethylene glycol (yielding 5 and 6, respectively) were used. The cyclizations of 5 and 6 in acetonitrile to the crowns 7 and 8 were catalysed by trimethylsilyl trifluoromethanesulfonate assisted by a "template" effect of potassium tetrafluoroborate (yield 45-57%). A high  $\alpha$ -stereoselectivity was found for the intramolecular glycosylations even if a benzoylated precursor such as 12 was cyclized (catalyst: BF<sub>3</sub>•Et<sub>2</sub>O; yield 25–26%). Compound 12 was prepared from 5 by exchange of the benzyl groups for benzoyl functions (10-12). Finally, the crown ether 8 was deallylated to generate the crown 9.

In den letzten Jahren stieg das Interesse an chiralen Kronenethern, die Pyranose- oder Furanose-Ringe als chirale Bausteine enthalten<sup>1-12</sup>. Derartige Verbindungen sind für eine selektive Komplexierung von Enantiomeren und für die Kontrolle enantiomerer Reaktionen von Bedeutung. Kohlenhydrathaltige Kronenether sind u.a. geeignete Modelle für die chirale Erkennung bei enzymatischen Reaktionen<sup>13,14</sup>.

Kürzlich wurden erstmals Kronenether mit einem<sup>9,11</sup> bzw. zwei Glucosebausteinen<sup>10</sup> im Makrocyclus, die über ihre 1- und 4-Positionen verbrückt sind beschrieben. Bei dieser Topologie sind die OH-Gruppen in der 2-, 3- und 6-Stellung der D-Glucopyranose wesentlich näher am Hohlraum des Kronenetherringes angeordnet als z.B. bei den bekannten 1,2- oder 2,3-verbrückten Kronen (vgl.<sup>8,12</sup> und dort zitierte Arbeiten). In ersten Untersuchungen ließ sich ein differenziertes Komplexierungsverhalten dieser Kronenether gegenüber diversen Kationen beobachten. Weiterhin konnte ihre Eignung als chirales Reagenz bei enantioselektiven Michael-Additionen nachgewiesen werden<sup>11</sup>. Bei entsprechender Ringgröße des Makrocyclus bieten sich die Positionen 2 und 3 des Monosaccharid-Bausteins für eine zusätzliche Chelatisierung von Übergangsmetallkationen an, was für die Katalyse mit chiralen Komplexen interessant wäre. Mit Blick auf dieses Fernziel wurde ein neuer Syntheseweg für chirale Kronenether mit einem 1,4-verbrückten Pyranose-Baustein entwickelt. Unterschiedlich funktionalisierte D-Glucopyranose dient dabei als Monosaccharid-Modell.

Die Synthesestrategie für 1,4-verbrückte *gluco*-Kronenether ist in Schema 1 zusammengefaßt dargestellt. Ausgehend von Methyl-2,3,6-tri-O-benzyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid (1), das nach Garegg et al.<sup>15</sup> aus Methyl-2,3-di-Obenzyl-4,6-O-benzyliden- $\alpha$ -D-glucopyranosid durch reduktive Spaltung des Benzylidenacetals zugänglich ist, erfolgte im ersten Syntheseschritt die Einführung eines Diethylenglycolsubstituenten in die 4-Position durch Veretherung mit Bis(2-chlorethyl)ether. Die Reaktion wurde in einem Zweiphasensystem aus wäßriger KOH und Bis(2chlorethyl)ether in Gegenwart von Tetrabutylammoniumhydrogensulfat (TBAHS) als Phasentransfer-Katalysator durchgeführt. Es resultierte das Methyl-2,3,6-tri-*O*-benzyl-4-*O*-[2-(2-chlorethoxy)ethyl]- $\alpha$ -D-glucopyranosid (**3**) in guter Ausbeute (88%); Nebenreaktionen, wie die Verbrückung zweier Glucoseeinheiten über einen Diethylenglycolbaustein wurden nicht beobachtet (Schema 1).

Die nachfolgende Veretherung von Derivat **3** mit Tetraethylenglycol zum Hexaethylenglycolderivat **5** erfordert die exakte Einhaltung definierter Reaktionsbedingungen. In Gegenwart verschiedener Basen und Lösungsmittel hat die konkurrierende HCI-Eliminierung aus der Seitenkette



Schema 1

von **3** unterschiedliches Gewicht und kann sogar zur Hauptreaktion werden<sup>16</sup>. Das gewünschte Produkt **5** fällt in 68% iger Ausbeute an, wenn Verbindung **3** unter intensivem Rühren zu einer KOH-haltigen Lösung von Tetraethylenglycol im Überschuß (gleichzeitig Lösungsmittel) hinzugefügt wird. Das Dünnschichtchromatogramm des Reaktionsansatzes zeigt dann neben dem Hexaethylenglycol-substituierten Glucosederivat **5** nur noch Spuren an Eliminierungsprodukt.

Der Ringschluß von **5** in Acetonitril zum Kronenether **7**, wurde durch Trimethylsilyltrifluormethansulfonat (TMSOTf)<sup>18</sup> und durch den Template-Effekt von KBF<sub>4</sub> unterstützt. Die Umglucosylierung verläuft streng stereospezifisch und liefert das  $\alpha$ -Anomer in einer Ausbeute von 57% (Schema 1).

Mit dem Ziel, die 2- und 3-Position des Glucosebausteins in einem späteren Syntheseschritt selektiv entschützen und dann spezifisch funktionalisieren zu können, wurde in analoger Schrittfolge, wie für das Tribenzylderivat 7 beschrieben, der 2,3-di-O-allyl-substituierte gluco-Kronenether 8 synthetisiert (Schema 1). Das Ausgangsmaterial, Methyl-2,3-di-O-allyl-6-O-benzyl- $\alpha$ -D-gluco-pyranosid (2), erhält man durch reduktive Benzylidenspaltung aus Methyl-2,3-di-O-allyl-4,6-O-benzyliden- $\alpha$ -D-gluco-pyranosid<sup>19</sup> nach Garegg et al.<sup>15</sup> Der abschließende Ringschluß des Hexaethylenglycol-Derivats 6 zum Kronenether 8 wurde wieder in Acetonitril unter Zusatz von TMSOTf und KBF<sub>4</sub> durchgeführt und verlief ebenfalls stereoselektiv. Man erhält den Kronenether 8 mit  $\alpha$ -D-gluco-Konfiguration im Kohlenhydratteil in 45% iger Ausbeute (Schema 1). Diese Verbindung 8 wurde in Anlehnung an eine Methode von Jain und Matta<sup>20</sup> durch Erhitzen mit Palladium-Aktivkohle und katalytischen Mengen p-Toluolsulfonsäure in wäßrigem Methanol zum Kronenether 9 desallyliert (Ausbeute 68%) (Schema 2).





Durch den Austausch der Benzylgruppen in 5 gegen Benzoylgruppen sollte nun geprüft werden, ob beim Cyclisierungsschritt zum Kronenether ein nachbargruppenaktiver Substituent in 2-Position des Glucosebausteins auch  $\beta$ -glycosidische Verknüpfungen ermöglicht. Dazu wurde der in Schema 3 ausgewiesene Syntheseweg eingeschlagen. Nach Acetylierung der terminalen OH-Gruppe im Hexaethylenglycol-Derivat 5 mit Acetanhydrid/Pyridin zum Monoacetyl-Derivat 10 wurden die Benzylgruppen gegen Benzoylgruppen ausgetauscht. Dies erfolgte in Anlehnung an Paulsen et al.<sup>21</sup> in zwei Schritten via Hydrogenolyse der Benzylether und anschließende Benzoylierung mit Benzoylchlorid/Pyridin. 95

Man erhält das gemischt-acylierte Produkt **11** in einer Gesamtausbeute von 76%. Das Methyl-2,3,6-tri-*O*-benzoyl-4-*O*-{2-[ $\omega$ -hydroxy-penta-(oxyethylen)ethyl]}- $\alpha$ -D-glucopyranosid (**12**) wurde daraus durch selektive Desacetylierung mit methanolischer HCl (in situ hergestellt aus MeOH/Acetylchlorid<sup>22</sup>) in 88%iger Ausbeute gewonnen (Schema 3).



schema 5

Der Ringschluß des Hexaethylenglycol-Derivates **12** zum Kronenether **13** gelang in Acetonitril weder durch TMSOTf noch durch FeCl<sub>3</sub>, da die Reaktivität des Glycosids durch die Benzoylgruppen stark herabgesetzt wird (vgl. "armed/disarmed" Konzept<sup>23</sup>). Die Aktivierung des "armed" Methylglucosids **12** erfolgte deshalb in Acetonitril mit der stärkeren Lewis-Säure Bortrifluorid-Etherat. Zur Präorientierung des Substrats wurde wieder KBF<sub>4</sub> verwendet. Die Reaktion verlief auch in diesem Fall ausschließlich unter  $\alpha$ -glycosidischer Verknüpfung zum Kronenether **13**, d. h. ein Nachbargruppeneffekt des Benzoylrestes in 2-Position der Glucose kommt nicht zum Tragen. Verbindung **13** wurde außerdem aus dem Tri(Obenzyl)derivat **7** durch Hydrogenolyse (H<sub>2</sub>/Pd-C) und Benzoylierung (BzCl/Pyridin) synthetisiert (Schema 3).

Die Struktur von **13** wird durch <sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMRspektroskopische Untersuchungen gestützt. So hat die Einführung der 2-(2-Chlorethoxy)ethyl-Gruppe in die 4-Position der Verbindungen **1** bzw. **2** einen charakteristischen Tieffeldshift des jeweiligen C-Atoms 4 von  $\delta$  = 70.9 (**1**) bzw. 70.8 (**2**) nach  $\delta$  = 78.2 (**3**) bzw. 78.1 (**4**) zur Folge. Das <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} -Signal der CH<sub>2</sub>Cl-Gruppe wird jeweils bei  $\delta = 42.6$  gefunden, die übrigen 3 CH<sub>2</sub>-Signale der eingeführten Seitenkette treten bei ca. 70–77 ppm in Resonanz.

Im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum der Hexaethylenglycol-Derivate **5** und **6** ergibt die Integration der Multipletts im Bereich von  $\delta = 3.70-3.36$  (**5**) bzw. 3.75-3.24 (**6**) insgesamt 28 bzw. 29 Wasserstoffatome. Hier überlagern sich die Protonen der 12 Methylengruppen der Glycoletherkette mit 4 bzw. 5 Protonen des Glucosebausteins. Im <sup>13</sup>C DEPT-NMR-Spektrum sind die 12 Signale der Hexaethylenglycolkette neben 5 weiteren CH<sub>2</sub>-Signalen (Benzylgruppen und C-6) zu erkennen.

Die  $\alpha$ -anomere Konfiguration der Kronenether **7** und **8** folgt aus der typischen chemischen Verschiebung des anomeren Kohlenstoffatoms im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR-Spektrum (**7**:  $\delta$  = 97.4; **8**: 97.5; **13**: 96.0) und den kleinen Kopplungskonstanten von  $J_{1,2} \approx 3.5$  Hz,  $\approx 3.4$  Hz bzw.  $\approx 3.7$  Hz für die Dubletts (**7**:  $\delta$  = 4.60, **8**:  $\delta$  = 4.83 bzw. **13**:  $\delta$  = 5.20) des jeweiligen anomeren Protons. Die Summenformel des Kronenethers **13** wird durch den im Massenspektrum (70 eV) gefundenen Molpeak von m/z = 738 bestätigt.

Schmelzpunkte: Leitz Laborlux 12 Pol, ausgestattet mit Mettler-Heiztisch FP90; <sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR Spektren: Brukergeräte AC-250 bzw. ARX 300; Optische Rotationen: Polar L $\mu$ P (IBZ Meßtechnik); Säulenchromatographie: Silica Gel 60 (63–200  $\mu$ m); Dünnschichtchromatographie: Silica Gel 60 F<sub>254</sub> auf Aluminiumfolie (Merck).

#### Methyl-2,3-di-O-allyl-6-O-benzyl-α-D-glucopyranosid (2):

Zu einer Lösung von Methyl-2,3-di-O-allyl-4,6-O-benzyliden- $\alpha$ -D-glucopyranosid<sup>19</sup> (5.0 g, 13.8 mmol) in wasserfreiem THF (85 mL) wurden unter Rühren NaBH<sub>3</sub>CN (4.38 g, 69.70 mmol) und festes Methylorange (2.0 mg) gegeben. Man kühlte die Mischung auf 0°C ab und fügte unter Rühren soviel HCl-gesättigten Et<sub>2</sub>O hinzu, bis eine anhaltende Rosa-Färbung der Reaktionslösung erreicht wurde. Diese ließ man bei RT bis zum vollständigen Umsatz (ca. 90 Min.) weiter rühren, fügte dann H<sub>2</sub>O (150 mL) hinzu und extrahierte mit Et<sub>2</sub>O (150 mL). Die abgetrennte Et<sub>2</sub>O-Phase wurde mit gesättigter wäßriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung neutralisiert, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und im Rotationsverdampfer eingeengt. Die Reinigung des Rückstandes erfolgte säulenchromatographisch (Eluent: Toluol/EtOAc, 5:1, v/v); R<sub>f</sub>≈ 0.24; Ausbeute: 3.8 g (76 %); farbloses Öl;  $[\alpha]_D^{24}$  +65.7 (*c* = 1.21, CHCl<sub>3</sub>).

<sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.28-7.15$  (m, 5 H, Ph), 5.96–5.76 (m, 2 H, 2 H<sub>2</sub>C=CH), 5.25–5.06 (m, 4 H, 2 H<sub>2</sub>C=CH), 4.71 (d, 1 H,  $J_{1,2} \approx 3.7$  Hz, 1-H), 4.55, 4.48 (2 d, 2 H,  $J \approx 12.2$  Hz, PhCH<sub>2</sub>), 4.38–4.30 (m, 1 H, H<sub>2</sub>C=CHCH<sub>2</sub>), 4.18–4.05 (m, 3 H, 3 H<sub>2</sub>C=CHCH<sub>2</sub>), 3.68–3.50 (m, 5 H, 3-H, 4-H, 5-H, 6-H, 6'-H), 3.34 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.33 (dd, 1 H,  $J_{2,3} \approx 9.5$  Hz, 2-H), 2.47 (br, 1 H, OH).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 135.2 (H<sub>2</sub>C=*C*H), 134.7 (H<sub>2</sub>C=*C*H), 138.0, 128.3, 127.6 (Ph), 117.5 (H<sub>2</sub>C=*C*H), 116.9 (H<sub>2</sub>C=*C*H), 98.2 (C-1), 81.0 (C-2), 79.4 (C-3), 74.1 (CH<sub>2</sub>), 73.6 (CH<sub>2</sub>), 72.2 (CH<sub>2</sub>), 70.8 (C-4), 69.9 (C-5), 69.6 (C-6), 55.1 (OCH<sub>3</sub>).

$C_{20}\Pi_{28}O_6$	ber.	C	03.91	п	1.14
(364.4)	gef.		65.90		7.65

### Methyl-2,3,6-tri-*O*-benzyl-4-*O*-[2-(2-chlorethoxy)ethyl]-α-D-glucopyranosid (3):

Eine Lösung von  $1^{15}$  (3.00 g, 6.46 mmol) in THF (7 mL) wurde bei RT unter Rühren zu einer Suspension aus Bis(2-chlorethyl)ether (12 mL), 50% iger wäßriger KOH (12 mL) und TBAHS (0.3 g, 1 mmol) hinzugefügt. Nach vollständigem Umsatz von 1 (ca. 12 h; DC-Kontrolle) neutralisierte man mit verd. AcOH und extrahiert mit CHCl<sub>3</sub> (2 × 50 mL). Die vereinigten CHCl<sub>3</sub>-Phasen wurden über <sup>1</sup> H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.36–7.21 (m, 15 H, 3 Ph), 4.91, 4.78 (2d, 2 H,  $J \approx 11.0$  Hz, PhCH<sub>2</sub>), 4.74, 4.61 (2 d, 2 H,  $J \approx 12.2$  Hz, PhCH<sub>2</sub>), 4.59 (d, 1 H,  $J_{1,2} \approx 3.4$  Hz, 1-H), 4.59, 4.49 (2 d, 2 H,  $J \approx 12.2$  Hz, PhCH<sub>2</sub>), 3.93–3.84 (ddd, 1 H,  $J_{5,6} \approx 3.4$  Hz,  $J_{5,6'} \approx 5.4$  Hz, 3-H, 5-H), 3.74–3.37 (m, 12 H, 2-H, 4-H, 6-H, 6'-H, 4 CH<sub>2</sub>), 3.34 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 138.9–127.5 (3 Ph), 98.2 (C-1), 81.8 (C-2), 79.8 (C-3), 78.2 (C-4), 77.5 (CH<sub>2</sub>), 75.5 (CH<sub>2</sub>), 73.4 (CH<sub>2</sub>), 73.3 (CH<sub>2</sub>), 72.0 (CH<sub>2</sub>), 71.2 (CH<sub>2</sub>), 70.7 (CH<sub>2</sub>), 70.1 (C-5), 68.5 (C-6), 55.1 (OCH<sub>3</sub>), 42.6 (CH<sub>2</sub>Cl).

C <sub>32</sub> H <sub>39</sub> ClO <sub>7</sub>	ber.	С	67.30	Н	6.88	C1	6.20
(571.1)	gef.		67.33		6.91		6.19

#### Methyl-2,3-di-*O*-allyl-6-*O*-benzyl-4-*O*-[2-(2-chlorethoxy)ethyl]-α-D-glucopyranosid (4):

Eine Lösung von **2** (3.00 g, 8.23 mmol) in THF (7 mL) wurde, wie für die Synthese von **3** beschrieben, mit Bis(2-chlorethyl)ether (12 mL) und 50% iger wäßriger Kalilauge (12 mL) in Gegenwart von TBAHS (0.3 g, 1 mmol) umgesetzt und aufgearbeitet. Die Reinigung von **4** erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: Toluol/EtOAc, 5:1, v/v);  $R_f \approx 0.34$ ; Ausbeute: 3.27 g (84%); farbloses Öl;  $[\alpha]_D^{22}$  +77.89 (c = 1.14, CHCl<sub>3</sub>).

<sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.35-7.21$  (m, 5 H, Ph), 6.03–5.82 (m, 2 H, 2 H<sub>2</sub>C=CH), 5.29–5.08 (m, 4 H, 2 H<sub>2</sub>C=CH), 4.75 (d, 1 H,  $J_{1,2} \approx 3.4$  Hz, 1-H), 4.63, 4.52 (2 d, 2 H,  $J \approx 12.1$  Hz, PhCH<sub>2</sub>), 4.38–4.07 (m, 4 H, 2 H<sub>2</sub>C=CHCH<sub>2</sub>), 3.92 (ddd, 1 H,  $J_{4,5} \approx 10.4$  Hz,  $J_{5,6} \approx 3.4$  Hz,  $J_{5,6} \approx 5.3$  Hz, 5–H), 3.78–3.49 (m, 11 H, 2-H, 3-H, 4-H, 6-H, H<sub>0</sub>-H, 3 CH<sub>2</sub>), 3.41–3.33 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 3.37 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 135.3 (H<sub>2</sub>C=CH), 134.8 (H<sub>2</sub>C=CH), 138.0, 128.2–127.5 (Ph), 117.6 (H<sub>2</sub>C=CH), 116.5 (H<sub>2</sub>C=CH), 98.2 (C-1), 81.2 (C-2), 79.3 (C-3), 78.1 (C-4), 74.1 (CH<sub>2</sub>), 73.3 (CH<sub>2</sub>), 72.5 (CH<sub>2</sub>), 72.0 (CH<sub>2</sub>), 71.1 (CH<sub>2</sub>), 70.7 (CH<sub>2</sub>), 69.9 (C-5), 68.3 (C-6), 55.0 (OCH<sub>3</sub>), 42.6 (CH<sub>2</sub>Cl). C<sub>24</sub>H<sub>25</sub>ClO<sub>7</sub> ber, C 61.20 H 7.49

$_{24}H_{35}CIO_7$	ber.	C	01.20	н	7.49
471.0)	gef.		61.18		7.45

#### Methyl-2,3,6-tri-*O*-benzyl-4-*O*-{2-[ω-hydroxy-penta-(oxyethylen)ethyl]}-α-D-glucopyranosid (5):

Die Verbindung **3** (1.50 g, 2.63 mmol) wurde unter Rühren zu einer Lösung von KOH (5.0 g) in Tetraethylenglycol (15 mL) hinzugefügt und die Mischung auf 70 °C erwärmt. Nach vollständigem Umsatz (DC-Kontrolle; 45 Min.) ließ man auf RT abkühlen, fügte H<sub>2</sub>O (25 mL) sowie CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (25 mL) hinzu und neutralisiert mit verd. Salzsäure. Nach dem Abtrennen der organischen Phase wurde die wäßrige Phase noch mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 10 mL) extrahiert. Die vereinigten CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Fraktionen trocknete man über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, engte im Rotationsverdampfer ein und reinigte den Rückstand säulenchromatographisch (Eluent: EtOAc/Propanol, 19:1, v/v); R<sub>f</sub> ≈ 0.2. Verbindung **5** fiel als farbloses Öl in einer Ausbeute von 1.30 g (68 %) an;  $[\alpha]_D^{22} + 24.14$  (*c* = 1.11, CHCl<sub>3</sub>).

<sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.33–7.15 (m, 15 H, 3 Ph), 4.85, 4.76 (2 d, 2 H, *J* ≈ 10.7 Hz, PhC*H*<sub>2</sub>), 4.70, 4.57 (2 d, 2 H, *J* ≈ 12.2 Hz, PhC*H*<sub>2</sub>), 4.55 (d, 1 H, *J*<sub>1,2</sub> ≈ 3.4 Hz, 1-H), 4.55, 4.46 (2 d, 2 H, *J* ≈ 12.2 Hz, PhC*H*<sub>2</sub>), 3.86 (ddd, 1 H, *J*<sub>4,5</sub> ≈ 10.6 Hz, *J*<sub>5,6</sub> ≈ 4.0 Hz, *J*<sub>5,6</sub> ≈ 5.4 Hz, 5–H), 3.84 (dd, 3-H), 3.70–3.36 (m, 28 H, 2-H, 4-H, 6-H, 6'-H, 12 CH<sub>2</sub>), 3.30 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 128.3–127.4 (3 Ph), 98.1 (C-1), 81.8 (C-2), 79.8 (C-3), 78.3 (C-4), 75.5 (CH<sub>2</sub>), 73.4 (CH<sub>2</sub>), 73.3 (CH<sub>2</sub>), 72.5 (CH<sub>2</sub>), 72.1 (CH<sub>2</sub>), 70.6 (3 CH<sub>2</sub>), 70.5 (5 CH<sub>2</sub>), 70.4 (CH<sub>2</sub>), 70.3 (CH<sub>2</sub>), 70.1 (C-5), 68.6 (CH<sub>2</sub>), 61.7 (C-6), 55.0 (CH<sub>3</sub>). C table C = C = 65.91 H = 7.74

$C_{40}H_{56}O_{12}$	ber.	C	65.91	Н	7.74
728.9)	gef.		65.71		7.56

# Methyl-2,3-di-O-allyl-6-O-benzyl-4-O-{2-[ $\omega$ -hydroxy-penta-(oxyethylen)ethyl]}- $\alpha$ -D-glucopyranosid (6):

Das Methylglucosid **4** (1.50 g, 3.18 mmol) wurde, wie für die Synthese von **5** beschrieben, mit Tetraethylenglycol (15 mL) und KOH (5.0 g) umgesetzt und die Reaktionsmischung analog aufgearbeitet. Die Reinigung von **6** erfolgte säulenchromatographisch (Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH, 20:1, v/v); R<sub>f</sub>  $\approx$  0.39; Ausbeute: 1.08 g (54 %); farbloses Öl;  $[\alpha]_D^{22}$  + 59.07 (*c* = 1.08, CHCl<sub>3</sub>).

<sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.33–7.21 (m, 5 H, Ph), 6.02–5.81 (m, 2 H, 2 H<sub>2</sub>C=CH), 5.28–5.07 (m, 4 H, 2 H<sub>2</sub>C=CH), 4.73 (d, 1 H,  $J_{1,2} \approx 3.7$  Hz, 1-H), 4.60, 4.51 (2 d, 2H,  $J \approx 11.9$  Hz, Ph), 4.36–4.05 (m, 4 H, 2 H<sub>2</sub>C=CHCH<sub>2</sub>), 3.90 (ddd, 1 H,  $J_{4,5} \approx 10.4$  Hz,  $J_{5,6} \approx 4.0$  Hz,  $J_{5,6'} \approx 5.5$  Hz, 5-H), 3.75–3.24 (m, 29 H, 2-H, 3-H, 4-H, 6-H, 6'-H, 12 CH<sub>2</sub>), 3.32 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 135.3 (H<sub>2</sub>C=*C*H), 134.8 (H<sub>2</sub>C=*C*H), 138.1, 128.2–127.5 (Ph), 117.6 (H<sub>2</sub>C=*C*H), 116.5 (H<sub>2</sub>C=*C*H), 98.2 (C-1), 81.2 (C-2), 79.3, 78.1 (C-3, C-4), 74.1–70.2 (14 CH<sub>2</sub>), 69.9 (C-5), 68.4, 61.6 (C-6, CH<sub>2</sub>), 54.9 (OCH<sub>3</sub>).

$C_{32}H_{52}O_{12}$	ber.	С	61.13	Н	8.34
(628.8)	gef.		60.75		8.10

#### 2,3,6-Tri-*O*-benzyl-1,4-*O*-(3,6,9,12,15-pentaoxaheptadecan-1,17diyl)-α-D-glucopyranose (7):

Zu einer gerührten Lösung von **5** (1.01 g, 1.39 mmol) und KBF<sub>4</sub> (0.35 g, 2.8 mmol) in wasserfreiem MeCN (50 mL) fügte man unter Argon bei RT TMSOTf (0.46 g, 2.08 mmol) hinzu und ließ die Reaktionsmischung bis zur vollständigen Umsetzung (ca. 2 h; DC-Kontrolle) weiter rühren. Anschließend wurde mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (15 mL) versetzt und mehrmals mit Et<sub>2</sub>O (insgesamt 50 mL) extrahiert. Man trocknete die organische Phase über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und engte anschließend im Rotationsverdampfer ein. Die Reinigung von **7** erfolgte säulenchromatographisch (Eluent: EtOAc/Propanol, 19:1, v/v);  $R_f \approx 0.35$ ; Ausbeute: 0.55 g (57 %); farbloses Öl;  $[\alpha]_D^{22} + 27.38$  (c = 0.65, CHCl<sub>3</sub>).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.33–7.15 (m, 15 H, 3 Ph), 4.85, 4.78 (2 d, 2 H,  $J \approx 10.7$  Hz, PhCH<sub>2</sub>), 4.72 (d, 1 H,  $J \approx 12.2$  Hz, PhCH), 4.60 (d, 1 H,  $J_{1,2} \approx 3.5$  Hz, 1-H), 4.55 (2 H, 2 PhCH), 4.45 (d, 1 H,  $J \approx 12.0$  Hz, PhCH), 3.88 (ddd, 1 H,  $J_{4,5} \approx 10.6$  Hz,  $J_{5,6} \approx 2.2$  Hz,  $J_{5,6} \approx 5.7$  Hz, 5-H), 3.86–3.36 (m, 29 H, 2-H, 3-H, 4-H, 6-H, 6'-H, 12 CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 139.0, 138.3, 138.2, 128.3–127.4 (3 Ph), 97.4 (C-I), 81.9 (C-2), 79.8, 77.8 (C-3, C-4), 75.5–70.5 (14 CH<sub>2</sub>), 70.2 (C-5), 68.3, 68.0 (C-6, CH<sub>2</sub>). MS-CI (Isobutan): m/z = 697 [M+H]<sup>+</sup>.

		-			
C <sub>39</sub> H <sub>52</sub> O <sub>11</sub>	ber.	С	67.22	Н	7.52
(696.9)	gef.		67.32		7.49

#### 2,3-Di-O-allyl-6-O-benzyl-1,4-O-(3,6,9,12,15-pentaoxaheptadecan-1,17-diyl)-α-D-glucopyranose (8):

Zu einer Lösung des Methylglucosids **6** (1.00 g, 1.59 mmol) und KBF<sub>4</sub> (0.4 g, 3.2 mmol) in wasserfreiem MeCN (50 mL) fügte man unter Rühren und unter Argon bei 50 °C TMSOTF (0.53 g, 2.4 mmol) hinzu. Nach vollständiger Umsetzung (ca. 2 h; DC-Kontrolle) wurde, wie beim Kronenether **7** beschrieben, aufgearbeitet. Die Reinigung von **8** erfolgte säulenchromatographisch (Eluent: Toluol/EtOAc, 1:1, v/v), R<sub>f</sub>  $\approx$  0.27; Ausbeute: 0.452 g (45 %); farbloses Öl;  $[\alpha]_D^{22}$  +59.13 (c = 1.27, CHCl<sub>3</sub>).

<sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.36–7.22 (m, 5 H, Ph), 6.04–5.81 (m, 2 H, 2 H<sub>2</sub>C=CH), 5.30–5.08 (m, 4 H, 2 H<sub>2</sub>C=CH), 4.83 (d, 1 H,  $J_{1,2} \approx 3.4$  Hz, 1-H), 4.63, 4.53 (2 d, 2 H,  $J \approx 12$ . Hz, PhCH<sub>2</sub>), 4.43–3.41 (m, 33 H, 3-H, 4-H, 5-H, 6-H, 6'-H, 14 CH<sub>2</sub>), 3.37 (dd, 1 H,  $J_{2,3} \approx 9.6$  Hz, 2–H).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 135.5 (H<sub>2</sub>C=*C*H), 134.9 (H<sub>2</sub>C=*C*H), 138.3, 128.7–127.4 (Ph), 117.5 (H<sub>2</sub>C=*C*H), 116.3 (H<sub>2</sub>C=*C*H), 97.5 (C-1), 81.5 (C-2), 79.4, 77.9 (C-3, C-4), 74.2–70.2 (14 CH<sub>2</sub>), 69.9 (C-5), 68.3, 67.9 (C-6, CH<sub>2</sub>).

$C_{31}H_{48}O_{11}$	ber.	С	62.40	Н	8.11
(596.7)	gef.		62.48		8.15

#### 6-*O*-Benzyl-1,4-*O*-(3,6,9,12,15-pentaoxaheptadecan-1,17-diyl)-α-D-glucopyranose (9):

Eine Lösung des Kronenetherderivates **8** (0.10 g, 0.159 mmol) in MeOH (9 mL) und H<sub>2</sub>O (2.2 mL) wurde mit TsOH (0.02 g) und Pd/ C (0.04 g) versetzt und unter Rückfluß erhitzt. Nach vollständigem Umsatz (ca. 90 Min.) wurde auf RT abgekühlt, filtriert und das Filtrat bis zur Trockene eingeengt. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch (Eluent: CHCl<sub>3</sub>/MeOH, 10:1, v/v), R<sub>f</sub>  $\approx$  0.25; Ausbeute: 0.056 g (68%); farbloses Öl;  $[\alpha]_D^{23}$  + 65.24 (c = 1.13, MeOH).

<sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.32–7.20 (m, 5 H, Ph), 4.83 (d, 1 H,  $J_{1,2} \approx 3.7$  Hz, 1–H), 4.62, 4.48 (2 d, 2 H,  $J \approx 12.2$  Hz, PhCH<sub>2</sub>), 3.89–3.23 (m, 30 H, 2-H, 3-H, 4-H, 5-H, 6-H, 6'-H, 12 CH<sub>2</sub>).

 $^{13}C\{^{1}H\}$  NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 138.2, 128.6–127.5 (Ph), 99.5 (C-1), 79.8 (C-2), 74.3, 72.1 (C-3, C-4, C-5), 73.4, 71.6–67.9 (C-6, 13 CH<sub>2</sub>).

MS(CI Isobutan):  $m/z = 517 (M+H)^+$ .

$C_{25}H_{40}O_{11}$	ber.	С	58.10	Н	7.80
(516.6)	gef.		57.80		7.75

### Methyl-4-O-{2-[ω-acetoxy-penta-(oxyethylen)ethyl]}-2,3,6-tri-Obenzyl-α-D-glucopyranosid (10):

Zu einer Lösung des Methylglucosids 5 (1.50 g, 2.06 mmol) in wasserfreiem Pyridin (5 mL) fügte man bei RT Ac<sup>2</sup>O (5 mL) hinzu. Nach vollständiger Umsetzung (ca. 1 h; DC-Kontrolle) wurde unter vermindertem Druck eingeengt, das Rohprodukt in CHCl<sub>3</sub> (15 mL) gelöst und die Lösung mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser gewaschen. Anschließend trocknete man die organische Phase über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und engte sie im Rotationsverdampfer ein. Die Reinigung des Rückstands erfolgte säulenchromatographisch (Eluent: Toluol/EtOAc, 29:1, v/v); R<sub>f</sub> ≈ 0.47; Ausbeute: 1.5 g (94.5%); farbloses Öl;  $[\alpha]_D^{22}$  +23.3 (c = 1.09, CHCl<sub>3</sub>).

<sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.38–7.22 (m, 15 H, 3 Ph), 4.90, 4.81 (2 d, 2 H, *J*≈ 10.8 Hz, PhC*H*<sub>2</sub>), 4.75, 4.62 (2 d, 2 H, *J*≈ 12.4 Hz, PhC*H*<sub>2</sub>), 4.60 (d, 1 H, *J*<sub>1,2</sub>≈ 3.7 Hz, 1–H), 4.60, 4.50 (2 d, 2 H, *J*≈ 12.1 Hz, PhC*H*<sub>2</sub>), 4.21–3.44 (m, 30 H, 2-H, 3-H, 4-H, 5-H, 6-H, 6'-H, 12 CH<sub>2</sub>), 3.35 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 2.05 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 170.8 (C=O), 138.9, 138.2, 138.1, 128.3–127.4 (3 Ph), 98.1 (C-1), 81.8 (C-2), 79.8, 78.3 (C-3, C-4), 75.5–70.4 (13 CH<sub>2</sub>), 70.1 (C-5), 69.0, 68.6 (C-6, CH<sub>2</sub>), 63.5 (CH<sub>2</sub>), 55.0 (OCH<sub>3</sub>), 20.8 (CH<sub>3</sub>).

$C_{42}H_{58}O_{13}$	ber.	С	65.44	Н	7.58
(770.9)	gef.		64.75		7.48

# Methyl-4-O-{2-[ $\omega$ -acetoxy-penta-(oxyethylen)ethyl]}-2,3,6-tri-O-benzoyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid (11):

Eine Mischung des Methylglucosids **10** (1.00 g, 1.3 mmol) und Pd/C in EtOAc (10 mL) und EtOH (10 mL) wurde unter einer H<sub>2</sub>-atmosphäre bei RT gerührt. Nach vollständiger Umsetzung (ca. 12 Std., DC-Kontrolle) wurde filtriert und das Filtrat eingeengt. Das Rohprodukt wurde in Pyridin (5 mL) gelöst und die Lösung auf 0 °C abgekühlt. Unter Rühren tropfte man Benzoylchlorid (0.82 g, 5.83 mmol) hinzu und ließ langsam auf RT erwärmen. Nach vollständigem Umsatz (DC-Kontrolle) wurde H<sub>2</sub>O (1 mL) hinzugefügt und noch 1 h weiter gerührt. Nach der Zugabe von CHCl<sub>3</sub> (20 mL) wusch man die organische Phase nacheinander mit wäßriger NaHSO<sub>4</sub>- und gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung, trocknete sie über NaSO<sub>4</sub> und engte im Rotationsverdampfer ein. Die Reinigung des Rückstandes erfolgte säulenchromatographisch (Eluent: EtOAc/MeOH, 20:1, v/v); R<sub>f</sub> ≈ 0.74; Ausbeute: 0.8 g (76 %); farbloses Öl;  $[\alpha]_D^{14} + 131.36$  (c = 1.1, CHCl<sub>3</sub>).

<sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.09–7.13 (m, 15 H, 3 Ph), 5.99 (dd, 1 H,  $J_{2,3}$ ≈9.5 Hz,  $J_{3,4}$ ≈9.5 Hz, 3-H), 5.14 (dd, 1 H,  $J_{1,2}$ ≈3.8 Hz, 2-H), 5.11 (d, 1 H, 1-H), 4.73 (dd, 1 H,  $J_{5,6}$ ≈2.1 Hz,  $J_{6,6'}$ ≈11.9 Hz, 6-H), 4.60 (dd, 1 H,  $J_{5,6'}$ ≈5.2 Hz, 6'-H), 4.21–4.17 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 4.15 (ddd, 1 H,  $J_{4,5}$ ≈10.1 Hz, 5–H), 3.82–3.44 (m, 23 H, 4-H, 11 CH<sub>2</sub>), 3.42 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 2.04 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 170.4 (CH<sub>3</sub>*C*=O), 165.7 (Ph*C*=O), 165.5 (Ph*C*=O), 165.0 (Ph*C*=O), 132.7–127.7 (3 Ph), 96.5 (C-1), 77.1 (C-2), 72.2, 71.7 (C-3, C-4), 71.6–68.6 (11 CH<sub>2</sub>), 68.3 (C-5), 63.1, 62.9 (C-6, CH<sub>2</sub>), 54.8 (OCH<sub>3</sub>), 20.4 (CH<sub>3</sub>).

C <sub>42</sub> H <sub>52</sub> O <sub>16</sub>	ber.	С	62.06	Н	6.45
(812.9)	gef.		62.02		6.42

# Methyl-2,3,6-tri-*O*-benzoyl-4-*O*-{2-[ $\omega$ -hydroxy-penta-(oxyethy-len)ethyl]}- $\alpha$ -D-glucopyranosid (12):

Zu einer Lösung von **11** (0.25 g, 0.31 mmol) in MeOH (10 mL) wurde bei RT unter Rühren tropfenweise AcCl (0.3 mL) hinzugefügt. Nach ca. 90 Min. war die Reaktion vollständig (DC-Kontrolle). Man neutralisierte die Mischung mit gesättigter wäßriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung, verdünnte mit H<sub>2</sub>O (10 mL) und extrahierte mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 × 15 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und im Rotationsverdampfer eingeengt. Die Reinigung des Rückstands erfolgte säulenchromatographisch (Eluent: EtOAc/EtOH, 9:1, v/v); R<sub>f</sub> ≈ 0.3; Ausbeute: 0.21 g (88 %); farbloses Öl;  $[\alpha]_D^{22} + 90.56$ (*c* = 1.16, CHCl<sub>3</sub>).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 8.11-7.34$  (m, 15 H, 3 Ph), 6.0 (dd, 1 H,  $J_{2,3} \approx 9.7$  Hz,  $J_{3,4} \approx 9.7$  Hz, 3–H), 5.15 (dd, 1 H,  $J_{1,2} \approx 3.5$  Hz.  $J_{2,3} \approx 9.7$  Hz, 2-H), 5.12 (d, 1 H, 1–H), 4.73 (dd, 1 H,  $J_{5,6} \approx 2.3$  Hz,  $J_{6,6'} \approx 12.1$  Hz, 6-H), 4.62 (dd, 1 H,  $J_{5,6'} \approx 5.5$  Hz, 6'-H), 4.16 (ddd, 1 H,  $J_{4,5} \approx 9.8$  Hz, 5-H), 3.82–3.45 (m, 25 H, 4-H, 12 CH<sub>2</sub>), 3.42 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 166.2 (PhC=O), 159.9 (PhC=O), 159.5 (PhC=O), 133.2–128.8 (3 Ph), 96.8 (C-1), 77.5 (C-2), 72.5 (C-3), 72.1 (C-4), 72.5, 72.1, 70.5–70.2 (11 CH<sub>2</sub>), 68.7 (C-5), 63.4, 61.5 (C-6, CH<sub>2</sub>), 55.3 (OCH<sub>3</sub>).

$C_{40}H_{50}O_{15}$	ber.	С	62.33	Н	6.54
(770.8)	gef.		61.80		6.20

#### 2,3,6-Tri-*O*-benzoyl-1,4-*O*-(3,6,9,12,15-pentaoxaheptadecan-1,17-diyl)-*α*-D-glucopyranose (13):

Methode A: Zu einer Lösung des Methylglucosids **12** (0.105 g, 0.136 mmol) und KBF<sub>4</sub> (0.043 g, 0.34 mmol) in wasserfreiem MeCN (8 mL) wurde unter Rühren und unter Argon BF<sub>3</sub>-Etherat (0.048 g, 0.34 mmol) hinzugefügt und Lösung ca. 3 Std. (DC-Kontrolle) bei RT gerührt. Anschließend erfolgte die Zugabe von gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (10 mL) und mehrfache Extraktion mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (insgesamt 25 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingeengt. Die Reinigung des Rückstands erfolgte säulenchromatographisch (Eluent: EtOAc/Propanol, 49:1, v/v); R<sub>f</sub> ≈ 0.49; Ausbeute: 0.028 g (25%).

Methode B: Eine Mischung des Kronenetherderivats 7 (0.133 g, 0.19 mmol) und Pd/C in EtOAc (5 mL) und EtOH (5 mL) wurde unter einer H<sub>2</sub>-Atmosphäre bei RT 12 h gerührt. Anschließend wurde filtriert, das Filtrat eingeengt und das resultierende Rohprodukt in Pyridin (5 mL) gelöst. Bei 0°C tropfte man unter Rühren Benzoylchlorid (0.12 g, 0.86 mmol) hinzu und läßt langsam auf RT erwärmen. Nach vollständiger Umsetzung (DC-Kontrolle, ca. 90 Min.) erfolgte die Zugabe von H<sub>2</sub>O (0.5 mL) und es wurde eine weitere Stunde gerührt. Nach Zugabe von CHCl<sub>3</sub> (20 mL) wurde die organische Phase mit gesättigter NaHSO<sub>4</sub>-Lösung und anschließend mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen. Anschließend trocknete man über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und engte im Rotationsverdampfer ein. Die Reinigung des Rückstands erfolgte säulenchromatographisch (Eluent: EtOAc/Propanol, 49:1, v/v); R<sub>f</sub> ≈ 0.49; Ausbeute: 0.074 g (52.5 %); farbloses Öl;  $[\alpha]_{D2}^{22} + 111.35$  (c = 1.11, CHCl<sub>3</sub>).

<sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.13–7.32 (m, 15 H, 3 Ph), 6.02 (dd, 1 H,  $J_{2,3}\approx$  9.6 Hz,  $J_{3,4}\approx$  9.6 Hz, 3-H), 5.20 (d, 1 H,  $J_{1,2}\approx$  3.7 Hz, 1-H),

5.14 (dd, 1 H, 2-H), 4.72-4.71 (br, 2 H, 6-H, 6'-H), 4.43 (ddd, 1 H,  $J_{4,5}$  ≈ 10.3 Hz,  $J_{5,6}$  ≈ 3.1 Hz,  $J_{5,6'}$  ≈ 6.4 Hz, 5-H), 3.97–3.40 (m, 25 H, 4-H, 12 CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 166.1 (PhC=O), 165.9 (PhC=O), 165.4 (PhC=O), 133.1, 132.9, 132.9, 130.1–128.2 (3 Ph), 95.8 (C-1), 77.0 (C-2), 72.5, 72.3 (C-3, C-4), 72.2–70.0 (11 CH<sub>2</sub>), 68.4 (C-5), 68.1 (CH<sub>2</sub>), 63.1 (C-6). MS (70 eV): *m/z* = 738.

$C_{39}H_{46}O_{14}$	ber.	С	63.40	Н	6.28
(738.8)	gef.		63.07		6.27

- (1) Stoddart, J. F.; Szarek, W. A.; Jones, J. K. N. Can. J. Chem. 1969, 47, 3213.
- (2) Curtis, W. D.; Laidler, D. A.; Stoddart, J. F. J. Chem. Soc., Perkin Trans 1 1977, 1756.
- (3) Andrews, D. G.; Ashton, P. R.; Laidler, D. A.; Stoddart, J. F.; Wolstenholme, J. B. *Tetrahedron Lett.* **1979**, *28*, 2629.
- (4) Bako, P.; Fenichel, L.; Töke, L.; Czugler, M. Liebigs Ann. Chem. 1981, 1163.
- (5) Alonso-Lopez, M.; Martin-Lomas, M.; Penades, S. Tetrahedron Lett. 1986, 27, 3551.
- (6) Alonso-Lopez, M.; Jimenez-Barbero, J.; Martin-Lomas, M.; Penades, S. *Tetrahedron* 1988, 44, 1535.
- (7) Vicent, C.; Martin-Lomas, M.; Penades, S. *Tetrahedron* 1989, 45, 3605.
- (8) Miethchen, R.; Gabriel, T. *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2309.
  (9) Mani, N. S.; Kanakamma, P. P. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 3629.
- (10) Kanakamma, P. P.; Mani, N. S.; Nair, V. Synth. Commun. 1995, 25, 3777,
- (11) Kanakamma, P. P.; Mani, N. S.; Maitra, U.; Nair, V. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1995, 2339.
- (12) Miethchen, R.; Fehring, V. *Liebigs Ann. Chem.* **1997**, im Druck.
- (13) Stoddart, J. F. Chem. Soc. Rev. **1979**, 8, 85.
- (14) Stoddart, J. F. *Topics Stereochem*. **1987**, *17*, 207.
  (15) Garegg, P. J.; Hultberg, H.; Wallin, S. *Carbohydr. Res.* **1982**,
- 108, 97.
  (16) Veränderte Reaktionsbedingungen (Basen: NaH, NaOH, KOH, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OK; Lösungsmittel: DMF, THF, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O; Katalysatoren: TBAHS, 18-Krone-6) führten nicht zum gewünschten Hexaethylenglycolderivat sondern begünstigten eine HCl-Eliminierung<sup>17</sup>. Die resultierende Vinylethergruppierung ist im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR-Spektrum an den charakteristischen chemischen Verschiebungen der sp<sup>2</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatome bei δ = 152.0 bzw. δ = 86.6 erkennbar.
- (17) Fehring, V. Ph. D.Dissertation, Universität Rostock, 1996.
- (18) Erfolgt die Aktivierung von 5 mit FeCl<sub>3</sub>, so wird der Kronenether 7 in einer Ausbeute von 42% gebildet<sup>17</sup>. In Abhängigkeit von der Zeit werden Nebenreaktionen beobachtet, die mit TMSOTf als Katalysator weitestgehend eingeschränkt werden konnten.
- (19) Brimacombe, J. S.; Jones, B. D.; Stacey, M.; Willard, J. J. Carbohydr. Res. 1966, 2, 167.
- (20) Jain, R. K.; Matta, K. L. Carbohydr. Res. 1990, 208, 280.
- (21) Paulsen, H.; Reck, F.; Brockhausen, I. *Carbohydr. Res.* **1992**, 236, 39.
- (22) Byramova, N. E.; Ovchinnikov, M. V.; Backinowsky, L. V.; Kochetkov, N. K. Carbohydr. Res. 1983, 124, C8.
- (23) Mootoo, D. R.; Konradsson, P.; Udodong, U.; Fraser-Reid, B. J. Am. Chem. Soc. 1988, 110, 5583.