

HELLMUT BREDERECK, ADOLF WAGNER, WOLFHARD LUCK,
ULRICH KLEEGERG und JOHANN RENNER

Über Mono-, Di- und Tri-trityl-Verbindungen der Glucose und Galaktose

Aus dem Institut für Organische Chemie und
Organisch-Chemische Technologie der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 4. März 1959)

Die Darstellung einiger Mono-, Di- und Tri-trityl-Verbindungen der Glucose und Galaktose wird beschrieben, in denen eine Tritylgruppe in glykosidischer Bindung vorliegt.

Nachdem wir früher über die Tritylierung der Ribose berichtet hatten^{1,2)}, beschreiben wir jetzt die Darstellung verschiedener Tritylverbindungen der Glucose und Galaktose. Hinsichtlich der Konstitution einiger Verbindungen soll die Arbeit zu einem späteren Zeitpunkt ergänzt werden.

TRITYL-GLUCOSEN

Ausgehend von der leicht zugänglichen 2.3.4.6-Tetraacetyl-glucose gelang uns mit molaren Mengen Tritylchlorid in Pyridin die Darstellung des Trityl- β -D-glucopyranosid-tetraacetats. Dabei ist es nicht erforderlich, daß die 2.3.4.6-Tetraacetyl-glucose sterisch einheitlich vorliegt. Bereits der nach B. HELFERICH und W. PORTZ³⁾ dargestellte Rohsirup gibt mit 20% Ausbeute die 1-Tritylverbindung. Der Tritylrest ließ sich mit Bromwasserstoff/Eisessig als Tritylbromid abspalten. Dagegen gelang es erwartungsgemäß nicht, die Tritylgruppe mit molaren Mengen Acetylbromid in Acetanhydrid nach der früher von uns beschriebenen Methode¹⁾ abzuspalten. Da nach unseren früheren Befunden²⁾ auf diese Weise nur die an primären Hydroxylgruppen sitzenden Tritylreste abgespalten bzw. ausgetauscht werden, wird hierdurch die 1-Stellung des Trityls, die nach dem Gang der Synthese zu erwarten war, bestätigt. Die β -Konfiguration der Verbindung hatten wir bereits früher durch die enttritylierende Acetylierung bewiesen⁴⁾. Wir hatten damals mitgeteilt, daß Trityl- β -D-glucopyranosid-tetraacetat in Acetanhydrid mit molaren Mengen Perchlorsäure Pentaacetyl- β -D-glucopyranose liefert. Bei dieser Austauschreaktion tritt keine Konfigurationsänderung ein. Auch der Drehwert von $[\alpha]_D^{20}$: -22.2° (in Chloroform) spricht für eine β -Konfiguration.

1) H. BREDERECK, M. KÖTHNIG und E. BERGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 956 [1940].

2) H. BREDERECK und W. GREINER, Chem. Ber. **86**, 717 [1953].

3) Chem. Ber. **86**, 604 [1953].

4) H. BREDERECK, A. WAGNER, G. HAGELLOCH und G. FABER, Chem. Ber. **91**, 515 [1958].

Die Darstellung einer Ditrityl-triacetyl-gluco-pyranose (Schmp. 222°) (25% Ausb.) gelang uns, ausgehend von Glucose, durch Umsetzung mit der 2.5fachen Menge Tritylchlorid in Pyridin (40°) und anschließende Acetylierung mit Acetanhydrid (40°). Mit Perchlorsäure in Acetanhydrid ergab die Verbindung Pentaacetyl- β -D-gluco-pyranose; mithin handelt es sich um eine Verbindung der β -Reihe. Die Stellung der Tritylgruppen haben wir noch nicht bewiesen. In Analogie zu anderen Ditritylzuckern nehmen wir jedoch an, daß es sich um 6-Trityl-trityl- β -D-gluco-pyranosid-triacetat handelt.

Eine weitere Ditrityl-triacetyl-glucose (Schmp. 243–244°) (1.7% Ausb.) erhielten wir aus Glucose durch Umsetzung mit der ca. 2.5fachen Menge Tritylchlorid in Pyridin (siedendes Wasserbad, danach Kochen unter Rückfluß) und anschließende Acetylierung. Durch enttritylierende Acetylierung zur Pentaacetyl- α -D-gluco-pyranose konnten wir sie der α -Reihe zuordnen.

Außerdem gelang uns die Darstellung einer Ditrityl-gluco-pyranose (1.5% Ausb.) (Schmp. 228°) bei der Umsetzung von Glucose mit 2.2 Mol Tritylchlorid in Pyridin (siedendes Wasserbad, danach Kochen unter Rückfluß).

Bei der Umsetzung von Glucose mit 3 Mol Tritylchlorid in Pyridin (40°) erhielten wir eine Triritylverbindung (18% Ausb.), die mit jeweils 2 Mol Lösungsmittel (Äthanol, Propanol, Pyridin) kristallisiert. Die Acetylierung führte zu einem amorphen Produkt, dessen Analysenwerte auf eine Trirityl-diacetyl-gluco-pyranose schließen lassen.

TRITYL-GALAKTOSEN

Analog wie bei Glucose erhielten wir aus 2.3.4.6-Tetraacetyl- β -D-galaktose das Trityl- β -D-galaktopyranosid-tetraacetat (26% Ausb.). Auf Grund der Drehung ($[\alpha]_D^{20}$: -2.1° in Chloroform) ordnen wir die Verbindung der β -Reihe zu. Bei der Entacetylierung mit Natriummethylat in Chloroform nach Zemplén resultierte das Trityl- β -D-galaktopyranosid. Bei Raumtemperatur ließ sich die Verbindung mit 1.15 Mol Tritylchlorid in Pyridin und nachfolgender Acetylierung zu dem 6-Trityl-trityl-galaktopyranosid-triacetat umsetzen (Schmp. 116–118°). Daraus wiederum resultierte mit Acetylbromid in Acetanhydrid Trityl- β -D-galaktopyranosid-tetraacetat.

Da, wie bereits erwähnt, mit Acetylbromid in Acetanhydrid nur die an primären Hydroxylgruppen sitzenden Tritylreste ausgetauscht werden, ist die Konstitution der erhaltenen Ditrityl-triacetyl-Verbindung als 6-Trityl-trityl-galaktopyranosid-triacetat bewiesen. Die negativen Drehwerte der Verbindungen deuten wiederum auf die β -Konfiguration hin.

Während es nicht möglich war, aus Galaktose in Pyridin mit Tritylchlorid direkt zu einer Di- oder Triritylverbindung zu gelangen, konnte aus dem Trityl-galaktopyranosid mit 2 Mol Tritylchlorid und anschließender Acetylierung ein Ditrityl-trityl-galaktopyranosid-diacetat (Schmp. 241–242°) gewonnen werden.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Trityl-β-D-glucopyranosid-tetraacetat*⁵⁾: 54 g sirupöse 2.3.4.6-Tetraacetyl-glucopyranose³⁾, 43 g *Tritylchlorid* und 100 ccm Pyridin (über Bariumoxyd unter Rückfluß getrocknet und abdestilliert) werden 2 Tage auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Erkalten wird das Pyridinhydrochlorid abgesaugt, die Lösung tropfenweise in ca. 8 l mit Natriumacetat versetztes Eiswasser gegeben, dekantiert, der zähflüssige Rückstand in Chloroform aufgenommen, mehrmals mit Wasser und Natriumhydrogencarbonatlösung geschüttelt und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Chloroform wird i. Vak. abdestilliert, der Rückstand mit wenig absol. Alkohol versetzt und i. Vak. wieder eingeeengt. Nach Lösen in heißem absol. Äthanol wird das Triphenylcarbinol durch fraktionierte Kristallisation vom *Trityl-β-D-glucopyranosid-tetraacetat* getrennt. Ausb. 18 g (19.7% d. Th., bezogen auf 2.3.4.6-Tetraacetylglucose als Rohsirup), Schmp. 144–146°, nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol Schmp. 148–149°, $[\alpha]_D^{20}$: -22.2° (Chloroform).

$C_{33}H_{34}O_{10}$ (590.6) Ber. C 67.11 H 5.80 Gef. C 66.85 H 6.15

Zur Überführung in die *Pentaacetyl-β-D-glucopyranose* wird 1 g in 20 ccm Acetanhydrid gelöst und 1 Tropfen 60-proz. Perchlorsäure zugegeben. Nach 32stdg. Aufbewahren im geschlossenen Gefäß wird die Mischung in Eiswasser, das 15 g Natriumacetat enthält, eingerührt und zur Zersetzung des Acetanhydrids unter Kühlung weitergerührt. Das Gemisch wird zweimal mit Chloroform extrahiert, die vereinigten Chloroformlösungen mit Natriumhydrogencarbonatlösung bis zur Neutralisation geschüttelt, über Calciumchlorid getrocknet und i. Vak. eingeeengt. Der Sirup wird in Alkohol/Äther aufgenommen; durch fraktionierte Kristallisation wird das Tritylcarbinol von der *Pentaacetyl-β-D-glucopyranose* getrennt. Ausb. 400 mg (60.5% d. Th.), Schmp. 131–132°, Lit.⁶⁾: 135.5°, $[\alpha]_D^{20}$: $+3.7^\circ$ (Chloroform), Lit.⁶⁾ $[\alpha]_D^{20}$: $+3.8^\circ$ (Chloroform).

Ditriyl-triacetyl-β-D-glucopyranose: 9 g Glucose werden in 100 ccm Pyridin gelöst, zu der abgekühlten Lösung 35 g *Tritylchlorid* gegeben und eine Woche auf 40° erwärmt. Nach Zugabe von 20 ccm *Acetanhydrid* wird eine weitere Woche auf 40° erwärmt. Die vom Pyridinhydrochlorid abfiltrierte Lösung wird in 3 l Eiswasser, das 50 ccm Eisessig enthält, eingerührt. Nach 1 Stde. wird der Niederschlag abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen, an der Luft getrocknet und in 100 ccm Alkohol gelöst. Nach 2-tägigem Stehenlassen bei 50–55° wird warm abgesaugt, der krist. Rückstand mit kaltem Alkohol gewaschen und aus Propanol umkristallisiert. Aus dem Filtrat erfolgt bei vorsichtigem Abkühlen weitere Kristallisation. Ausb. 10 g (25.3% d. Th.), Schmp. 222°, $[\alpha]_D^{20}$: -21° (Pyridin), -24° (Chloroform).

$C_{50}H_{46}O_9$ (790.9) Ber. C 75.93 H 5.87 $(C_6H_5)_3C$ 61.52 Gef. C 76.11 H 5.74 $(C_6H_5)_3C$ 61.32

Zur Tritylbestimmung s. u.

Zur Überführung in *Pentaacetyl-β-D-glucopyranose* werden 2 g in 20 ccm Acetanhydrid gelöst, unter Eiskühlung tropfenweise mit 0.54 ccm 60-proz. Perchlorsäure versetzt und, wie unter *Trityl-β-D-glucopyranosid-tetraacetat* beschrieben, aufgearbeitet. Ausb. 780 mg (79.0% d. Th.), Schmp. 132° (zweimal aus Alkohol umkristallisiert), $[\alpha]_D^{20}$: 4.0° (Chloroform).

Ditriyl-triacetyl-α-D-glucopyranose: 40 g wasserfreie Glucose, 148.8 g *Tritylchlorid* und 520 ccm wasserfreies Pyridin werden 6 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt und anschließend 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Zu der heißen Lösung werden 90 ccm destilliertes *Acetanhydrid* gegeben. Nach 12stdg. Aufbewahren im geschlossenen Gefäß bei Raumtemperatur wird das Pyridinhydrochlorid abgesaugt, die Lösung tropfenweise unter Rühren zu 8 l Eiswasser gegeben, das 250 ccm Eisessig enthält, weitere 2 Stdn. unter Kühlung (Temperatur

⁵⁾ Mitbearbeitet von H. D. LENZ, Dissertat. Techn. Hochschule Stuttgart 1959.

⁶⁾ P. BRIGL und W. SCHEYER, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 160, 214 [1926].

unter 10° gerührt, der Niederschlag abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen, an der Luft getrocknet und in 500 ccm 96-proz. Alkohol unter Erwärmen gelöst. Beim Abkühlen scheidet sich aus der dunkelroten Lösung ein rotes Öl ab, das abgetrennt und in Äther gelöst wird. In der Kälte scheidet sich zuerst reine 6-Trityl-tetraacetyl- β -D-glucose ab, die folgenden Fraktionen enthalten steigende Mengen einer *Ditrityl-triacetyl- α -D-glucose*, die durch mehrfaches Umkristallisieren aus Alkohol von der 6-Trityl-tetraacetyl-glucose getrennt werden. Ausb. 3 g (1.7% d. Th.), Schmp. 243–244°, $[\alpha]_D^{20}$: +93.8° (Pyridin).

$C_{50}H_{46}O_9$ (790.9) Ber. C 75.93 H 5.87 Gef. C 75.68 H 5.95

Zur Überführung in die *Pentaacetyl- α -D-glucopyranose* wird 1 g in 20 ccm Acetanhydrid gelöst und unter Eiskühlung tropfenweise mit 0.27 ccm 60-proz. Perchlorsäure versetzt. Die Lösung wird zur Kristallisation des Tritylperchlorats in den Kühlschrank gestellt, der Niederschlag abgesaugt und das Filtrat auf ca. 100 g Eis und 20 g Natriumhydrogencarbonat gegossen. Nach Zersetzung des Acetanhydrids wird dreimal mit Chloroform extrahiert, die Chloroformlösungen über Natriumsulfat getrocknet, das Chloroform abdestilliert und der Rückstand zweimal aus wenig Alkohol umkristallisiert. Ausb. 250 mg (50.7% d. Th.), Schmp. 111°, Lit. 7): 114–114.5°, $[\alpha]_D^{19}$: +102° (Chloroform), Lit. 7): $[\alpha]_D^{19}$: +101.2° (Chloroform).

Ditrityl-glucose: 9 g *Glucose* und 32 g *Tritylchlorid* werden in 100 ccm Pyridin 2 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt und 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach 18 Stdn. wird das Pyridinhydrochlorid abgesaugt, das Filtrat in 2 l Eiswasser eingerührt und bei 0° 2 Stdn. gerührt. Der Niederschlag wird abgesaugt, erneut 1 Stde. in Eiswasser gerührt, abgesaugt, an der Luft getrocknet, in 200 ccm Alkohol gelöst und die Lösung in den Kühlschrank gestellt. Nach 3–4 Wochen bildet sich ein krist. Bodenkörper, der abgesaugt, viermal mit je 100 ccm siedendem Alkohol digeriert und in 20 ccm Chloroform gelöst wird. Nach Zugabe von 30 ccm siedendem Alkohol läßt man die Lösung ohne Umschütteln langsam abkühlen. Nach 2 Tagen werden die Kristalle abgesaugt, in wenig Chloroform gelöst und mit heißem Alkohol wieder ausgefällt. Ausb. 0.5 g (1.5% d. Th.), Rohprodukt, Schmp. 228°, $[\alpha]_D^{19}$: +61° (Pyridin).

$C_{44}H_{40}O_6$ (664.8) Ber. $(C_6H_5)_3C$ 73.20 Gef. $(C_6H_5)_3C$ 71.97

Tritrityl-glucose: 20 g *Glucose* werden in 200 ccm warmem Pyridin gelöst, nach Abkühlen auf Raumtemperatur 95 g *Tritylchlorid* zugegeben und bis zur Lösung geschüttelt. Nach 3 tåg. Aufbewahren bei 40° beginnt die Abscheidung des Pyridinhydrochlorids. Innerhalb von 3 Tagen werden dreimal je 100 ccm absol. Benzol zugegeben, sodann das Pyridinhydrochlorid abgesaugt und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Der zurückbleibende Sirup ist nach 1 tåg. Aufbewahren z. T. kristallin; es werden 500 ccm absol. Äther zugegeben, abgesaugt, der Rückstand mit 100 ccm Alkohol gewaschen und aus 1.5 l Alkohol umkristallisiert. Ausb. 20 g (18% d. Th.) *Tritrityl-glucose*·2 C_2H_5OH , Schmp. 118° unter Aufschäumen (Entweichen des Alkohols), $[\alpha]_D^{20}$: –49.9° (Pyridin).

$C_{63}H_{54}O_6 \cdot 2C_2H_5OH$ (999.2) Ber. C 80.53 H 6.66 $(C_6H_5)_3C$ 73.05 C_2H_5OH 9.22
Gef. C 78.86 H 6.66 $(C_6H_5)_3C$ 73.65 C_2H_5OH 9.68

Tritylbestimmung: 40 mg Tritrityl-glucose werden in einem Mikrofilterbecher tropfenweise mit 0.5 ccm Schwefelsäure versetzt und bis zur Lösung leicht geschwenkt, wobei die Fritte nicht benetzt werden darf. Es werden sodann 5 ccm Wasser langsam zugegeben. Nach 10 Min. wird abgesaugt, der Niederschlag sechsmal mit je 2 ccm Wasser gewaschen, 1/2 Stde. bei 110° getrocknet und gewogen.

Tritrityl-glucose $C_{63}H_{54}O_6$ (907.1) Ber. $(C_6H_5)_3C$ 80.46 Gef. $(C_6H_5)_3C$ 79.91

7) C. S. HUDSON und J. K. DALE, J. Amer. chem. Soc. 37, 1264 [1915].

Alkoholbestimmung: ca. 1 g Trirityl-glucose·2C₂H₅OH werden bei 10⁻³ Torr 2 Tage bei 60° und weitere 6 Tage bei 80° über P₂O₅ bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Kristalle verwittern oberflächlich etwas, zeigen jedoch noch Doppelbrechung.

Trirityl-glucose·2Pyridin: 470.1 mg getrocknete Trirityl-glucose (alkoholfrei) werden in 5 ccm Pyridin gelöst und das Pyridin i. Vak. über Schwefelsäure bei Raumtemperatur bis zur Gewichtskonstanz abgedampft. Ausb. 552.0 mg (99.8% d. Th.), $[\alpha]_D^{25}$: -46° (Pyridin).

C₆₃H₅₄O₆·2C₅H₅N (1065.3) Ber. (C₆H₅)₃C 68.53 Gef. (C₆H₅)₃C 67.57

Acetylierung: 4 g Trirityl-glucose werden in 80 ccm Pyridin und 40 ccm Acetanhydrid 5 Tage auf 40°, danach 3 Stdn. auf 100° erhitzt, in 1 l Eiswasser eingerührt, das ausgefallene Pulver abgesaugt, in wenig Aceton gelöst und in 100 ccm heißen Alkohol gegossen. Ausb. 4 g amorphe Substanz, Erweichungspunkt 115–125°, $[\alpha]_D^{25}$: -86.5° (Pyridin). Die Substanz wird aus Alkohol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Bei langsamem Abkühlen werden 3 Kristallfraktionen abgefangen, deren Schmelzpunkte und Tritylwerte abfallen. Trirityl-diacetyl-glucose C₆₇H₅₈O₈ (991.1)

	Ber.	C 81.20	H 5.90	CH ₃ CO 8.68	(C ₆ H ₅) ₃ C 73.64
1. Frakt.	Gef.	C 79.79	H 5.79	CH ₃ CO 8.16	(C ₆ H ₅) ₃ C 72.43
	Schmp.	125–135°			
2. Frakt.	Gef.	(C ₆ H ₅) ₃ C 70.37			
	Schmp.	120–125°			
3. Frakt.	Gef.	(C ₆ H ₅) ₃ C 66.82			
	Schmp.	115–120°			

2.3.4.6-Tetraacetyl-β-D-galaktose: Aus 100 g Galaktose wird nach M. BARCZAI-MARTOS und F. KÖRÖSY⁸⁾ Acetobromgalaktose als Sirup dargestellt, der in 500 ccm wasserfreiem Aceton gelöst, auf 0° abgekühlt und mit 5 ccm Wasser versetzt wird. Zu der Lösung werden portionsweise 120 g trockenes, frisch gefälltes Silbercarbonat innerhalb von 20 Min. zugegeben und bei Raumtemperatur weitergerührt, bis eine Probe mit Silbernitratlösung keine Fällung mehr ergibt. Das Gemisch wird auf 50–60° erwärmt, von den Silbersalzen abgesaugt und diese zweimal mit 70 ccm Aceton aufgeschlämmt und abgesaugt. Die vereinigten Acetonlösungen werden bei 40° i. Vak. eingeeengt, der Rückstand durch Erwärmen wieder gelöst, mit demselben Volumen absol. Äther versetzt, wenig Petroläther zugegeben, abgekühlt und der Niederschlag abgesaugt. Ausb. 110.2 g (57% d. Th.), Schmp. 106–107°, Lit.⁹⁾: Schmp. 112°, $[\alpha]_D^{20}$: +39.5 → +75.6° (Wasser), Lit.⁹⁾ $[\alpha]_D^{20}$: +31.1 → +77.9° (Wasser).

Trityl-β-D-galaktopyranosid-tetraacetat

a) 30 g 2.3.4.6-Tetraacetyl-β-D-galaktose und 35 g Tritylchlorid werden in 60 ccm Pyridin 8 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt; nach dem Erkalten wird der Kristallbrei in 750 ccm kaltes Methanol eingerührt und nach einigen Stdn. abgesaugt. Es wird aus heißem Methanol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Ausb. 13.5 g (26.5% d. Th.), Schmp. 191 bis 192°, $[\alpha]_D^{20}$: -2.1° (Chloroform).

C₃₃H₃₄O₁₀ (590.6) Ber. C 67.11 H 5.80 CH₃CO 29.10 (C₆H₅)₃C 41.19
Gef. C 66.35 H 5.74 CH₃CO 29.20 (C₆H₅)₃C 41.58

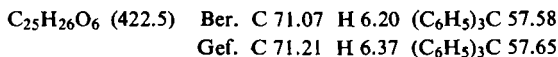
b) 1.5 g 6-Trityl-trityl-galaktosid-tetraacetat (s. u.) werden in 4 ccm Acetanhydrid gelöst und bei Raumtemperatur 5 g einer 0.91-proz. Lösung von Acetyl bromid in Acetanhydrid zugegeben. Nach 12stdg. Stehenlassen wird vom abgeschiedenen Tritylbromid abgesaugt, das Filtrat in Natriumacetat enthaltendes Eiswasser eingerührt, die wäbr. Schicht abgegossen,

⁸⁾ Nature [London] 165, 369 [1950].

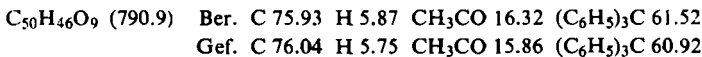
⁹⁾ F. MICHEEL und F. SUCKFÜLL, Liebigs Ann. Chem. 507, 140 [1933].

der Rückstand mit Wasser gewaschen, in Chloroform aufgenommen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Chloroformlösung wird i. Vak. eingeengt, der Rückstand mit ca. 30 ccm Chloroform aufgenommen, die Kristalle abgesaugt und mehrmals aus Chloroform umkristallisiert. Ausb. 220 mg (19.6% d. Th.), Schmp. und Misch-Schmp. 191°, $[\alpha]_D^{20}$: -2.1° (Chloroform).

Trityl- β -D-galaktopyranosid: 12 g *Trityl- β -D-galaktosid-tetraacetat* werden in 30 ccm Chloroform gelöst, mit einer Lösung von 70 mg Natrium in 30 ccm absol. Methanol versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen. Zu der gallertartigen Masse werden ca. 20 ccm Wasser gegeben, kräftig durchgeschüttelt, die wäßr. Schicht abgetrennt, die Chloroformlösung mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, i. Vak. eingeengt und der kristalline Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Die Verbindung wird bei 100° i. Vak. über Calciumchlorid ca. 5 Stdn. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ausb. 6.6 g (76.8% d. Th.), Schmp. 176°, $[\alpha]_D^{20}$: -30.9° (Pyridin).



6-Trityl-trityl- β -D-galaktopyranosid-triacetat: Die Lösung von 5 g *Trityl- β -D-galaktosid* in 25 ccm wasserfreiem Pyridin wird mit 3.9 g *Tritylchlorid* 45 Stdn. im verschlossenen Gefäß bei Raumtemperatur aufbewahrt, danach wird mit 10 ccm *Acetanhydrid* versetzt, nach weiterem 15stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur in 800 ccm Natriumacetat enthaltendes Eiswasser eingerührt, der flockige Niederschlag abgesaugt, mehrfach mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 5.5 g (58.8% d. Th.), Schmp. 116 bis 118°, $[\alpha]_D^{20}$: -13.0° (Chloroform).



Ditrityl-trityl-galaktopyranosid-diacetat: 5 g *Trityl- β -D-galaktosid* und 7 g *Tritylchlorid* werden in 10 ccm Pyridin 4 Stdn. und nach Zugabe von 10 ccm *Acetanhydrid* 3 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wird die Lösung in ca. 500 ccm Methanol eingerührt; nach einigen Stdn. werden die Kristalle abgesaugt, mehrfach mit kaltem Äther gewaschen, in wenig Chloroform gelöst und viel Methanol zugegeben. Ausb. 1 g (8.5% d. Th.), Schmp. 241–242°, $[\alpha]_D^{20}$: -31.3° (Chloroform).

