

단 신

Silyl 이동과 *t*-butyldimethylsilyl 3-*O*-*p*-methoxybenzyl-
 β -D-galactopyranoside의 benzylation에 의한 benzyl
 α -galactopyranoside 유도체의 생성

尹 信 淑
강남대학교 교양학부
(2002. 8. 29 접수)

Silyl Migration and Formation of a Benzyl α -Galactopyranoside
Derivative on Attempted Benzylation of *t*-Butyldimethylsilyl
3-*O*-*p*-Methoxybenzyl- β -D-Galactopyranoside

Shinsook Yoon

The college of general education, Kangnam University, yongin 449-702, Korea
(Received August 29, 2002)

주제어: 실릴이동, 벤질화반응, 입체선택적인 benzyl α -galactoside

Keywords: Silyl Migration, Benzylation, Stereoselective benzyl α -galactoside

Glycoconjugate의 면역실험에 의하면 올리고당 사슬의 길이와 항체 생성은 밀접한 관계가 있다. 특히 *O*-항원과 항체 반응의 연구에 따르면 사람의 항체는 항원 결정 인자 반복단위체의 개수가 많은 긴 다당 일수록 잘 인식한다고 보고하고 있다.¹

갈락토오스는 galactosylgloboside, blood group antigen 뿐만 아니라 각종 항원의 구성체로 자연계에 널리 존재한다.^{2,3} 따라서 다양한 결합의 화학적 합성을 위하여 갈락토오스 OH기의 선택적인 보호 방법의 개발은 매우 중요하다. 본 논문에서는 3-linked 갈락토오스를 포함하는 *C. jejuni* 반복단위체,⁴ $\rightarrow 3$ - β -GlcNAc-(1 \rightarrow 3)- α -Gal-(1 \rightarrow 2)- α -AltHcp-(1 \rightarrow)를 합성하기 위해 갈락토오스의 3-OH기의 보호 및 그 제거 과정과 관련된 silyl galactopyranoside의 반응 결과를 보고하고자 한다.

이미 보고된 논문⁵에서 methyl β -D-galactopyranoside를 dibutyltinoxide, 브롬화 알릴과 함께 반응시킬 때 3-OH기를 위치선택적으로 보호시킬 화합물이 생성된다고 알려져 있다. 또한 *tert*-butyldimethylsilyl(TBDMS)기는 입체선택적으로 β -glycoside반을 만들며, TBDMS

기의 제거가 용이할 뿐 아니라, 아노머 탄소의 일시적인 보호기로 쓰일 수 있다.⁶ 따라서 TBDMS β -galactopyranoside를 3-linked α -galactopyranoside building block의 합성을 위한 중간체로 사용하는 방법을 찾고자 하였다. 일반적으로 입체선택적인 α -glycosylation을 위해 과벤질화된 thioglycoside가 armed glycosyl 주체로 널리 사용되므로⁷ TBDMS β -D-galactopyranoside를 glycosyl 주체로 사용하기 위하여 OH기의 벤질화반응을 수행해야만 한다. 그러나 TBDMS기가 다양한 염기조건에서 실릴 이동이 일어난다는 보고⁸와 함께 3,6-di-*O*-*tert*-butyldimethylsilyl galactal의 벤질화 반응(NaH, DMF, 브롬화 벤질)에서는 TBDMS기의 이동없이 4-*O*-벤질 유도체만이 얻어졌다고 보고됨에⁹ 따라 TBDMS β -D-galactopyranoside의 OH기의 보호반응도 조사해야만 한다.

그러므로 3-linked α -galactopyranoside building block을 합성하기 위하여 TBDMS β -D-galactopyranoside를 얻은 후 위치선택적인 *p*-메톡시벤질화 반응과 벤질화반응을 통하여 TBDMS 2,4,6-tri-*O*-benzyl-3-*O*-*p*-methoxybenzyl- β -D-galactopyranoside(5)를 합성하고자 하였다

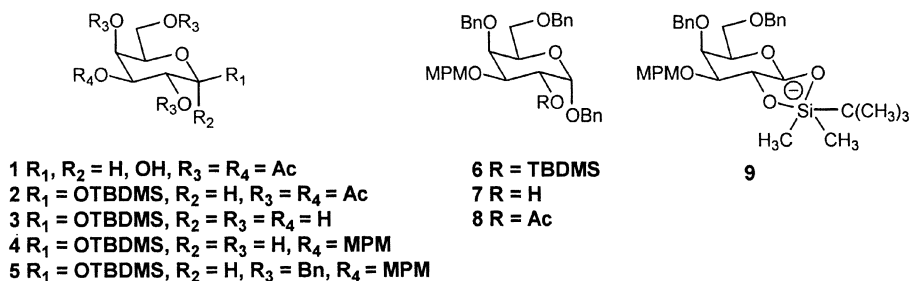


Fig. 1.

(Fig. 1).

2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl-D-galactopyranose(**1**)¹⁴를 이미 다량 존재 하에 TBDMS chloride와 함께 실릴화시켰더니 과아세틸화된 TBDMS β-galactoside **2**를 입체 선택적으로 93%의 높은 수율로 얻을 수 있었다. 화합물 **2**의 ¹H NMR 스펙트럼은 H-1의 큰 coupling constant값($J_{1,2}$ =7.6 Hz)을 보여주므로 TBDMS기가 β-배치임을 알 수 있었다. 그러나 화합물 **2**를 -10 °C에서 NaOMe-MeOH로 처리하여 아세틸기를 제거하였을 때 아노머화가 수반되어 TBDMS β-galactoside **3** 외에도 α-이성질체가 약 7/1의 비율로 생성됨을 ¹H, ¹³C NMR, COSY, 및 HMQC의 분석결과 알 수 있었다. 주생성물 **3**의 C-1, H-1 시그널은 98.2, 4.42($J_{1,2}$ =7.60 Hz) ppm이고, α-이성질체인 부생성물의 C-1, H-1 시그널은 93.7, 5.07($J_{1,2}$ =3.52 Hz) ppm인 것으로 저온, 약 염기 조건에서 실릴 이동보다는 TBDMS β-galactopyranoside의 아노머화가 일어난 것이 관찰되었다. 또한 반응 용매의 양이 적은 경우 β→α 아노머화 정도가 증가하였다. 계속해서 화합물 **3**과 dibutyltin oxide, 연화 *p*-메톡시벤질의 반응은 3-OH만 선택적으로 보호된 화합물 **4**를 74%의 수율로 주었다. ¹³C NMR 스펙트럼의 C-3 시그널은 72.9 ppm에서 79.6 ppm의 낮은장으로 이동된 화학적 이동값을 보여주었다.

화합물 **4**를 DMF에서 NaH와 브롬화 벤질로 벤질화 반응을 시켰더니 화합물 **6**이 32%의 수율로 얻어졌으나 환용용매(DMF-THF, 3/1, v/v)에서는 수율이 60%로 개선되었다. 화합물 **6**의 H-1의 coupling constant값과 C-1값($J_{1,2}$ =4.7 Hz, 100.0 ppm)이 TBDMS β-galactoside **4**($J_{1,2}$: 7.5 Hz, 98.0 ppm)의 것과 크게 다르므로 화합물 **6**을 COSY, HMQC, NMR 스펙트럼을 통해 분석하였다. 그 결과 생성물은 TBDMS β-D-galactopyranoside의 과벤질화 생성물이 아닌 TBDMS가 1,2-이동이 일

어난 화합물 **6**임이 밝혀졌다. 화합물 **6**에 대한 확인을 위하여 **6**을 플루오르화 테트라*n*-뷰틸암모늄으로 처리하여 TBDMS기가 제거된 화합물 **7**을 얻은 후 계속해서 아세틸화시켜 **8**을 얻었다. 생성물 **7**의 C-1 시그널은 화합물 **6**에 비해 변화가 없었으나, C-2의 화학적 이동값이 78.7 ppm에서 77.9 ppm으로 변화하였다. 또한 화합물 **8**을 ¹H, ¹³C NMR, COSY, 및 HMQC로 분석한 결과에서도 benzyl α-D-galactopyranoside 유도체의 생성을 확인할 수 있었다. 즉 H-1과 C-1의 화학적 이동값이 α-D-galactopyranoside에 해당하듯: 5.28($J_{1,2}$ =4.4 Hz), 99.0 ppm이고, 또 H-2의 화학적 이동값이 4.24 ppm에서 4.97 ppm으로 아세틸화에 의한 낮은장 이동을 보여주므로 실릴기가 C-2로 이동되었음이 확실하다. 이것은 화합물 **4**의 벤질화 과정 중에 NaH에 의한 화합물 **4**의 2-*O*-alkoxide 생성 후에 이웃한 실릴 원자에 대한 공격을 통해 중간체 **9**를 만들고, 1→2 분자 내 실릴 이동을 일으켜 benzyl α-D-galactopyranoside 유도체가 생성된 것으로 사료된다. 실릴기를 가지고 있는 글라이콜 화합물의 실릴 이동현상이 알려져 있지만,⁸ 위와 같이 아노머 탄소의 실릴 이동 현상에 의해 입체선택적으로 α-galactopyranoside가 생성된 예는 아직 보고된 바 없다.

따라서 TBDMS β-galactoside의 합성과 *p*-메톡시벤질기에 의한 위치선택적인 보호는 이루어졌으나, 벤질화반응(NaH, DMF-THF, 브롬화 벤질) 조건에서 1→2 실릴 이동이 일어나므로 실릴기의 사용은 그 보호할 위치와 다음 반응의 조건 등을 고려하여야 할 것이다.

실 험

시약 및 기기. 반응에 사용한 시약과 모든 용매는 정제하거나 특급시약을 사용하였다. 얇은 막 크로마토그래피(thin layer chromatography, tlc)는 미리 도포 시

커 상용화된 알루미눔 판(H. Merck, Darmstadt, Germany, Kieselgel 60 F₂₅₄)을 사용하였고, 전개시킨 TLC는 5° 황산-에탄올(v/v) 용액을 분부시킨 후, 150 °C에서 가열하여 확인하였다. Flash chromatography는 silica gel 60 (E. Merck, Art 9385, 230-400 mesh)을 사용하였다. ¹H, ¹³C NMR spectra는 JEOL JNM-LA 400 spectrometer를 사용하여 얻었고, CCl₄와 D₂O를 용매로 이용하였다. FAB mass spectra는 JEOL JMS-AX505WA instrument를 사용하여 얻었으며, matrix로 glycerol을 이용하였다.

***t*-Butyldimethylsilyl 2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-galactopyranoside (2)의 합성.** 화합물 1[†](1.66 g, 4.79 mmol)을 DMF(25 ml)에 녹인 후 이미다졸(489 mg, 7.19 mmol)과 *t*-butyldimethylsilylchloride(939 mg, 6.23 mmol)와 함께 실온에서 20시간 교반시켰다. 반응혼합물은 감압 증발시켜 DMF를 제거시키고, methylene chloride로 불렀다. 유기층을 증류수로 씻어주고 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 여과한 후 감압증발시켰다. 얻어진 생성물을 flash chromatography로 분리 정제하여 화합물 2를 93% (2.05 g)의 수율로 얻었다. Rf 0.67 (toluene: EtOAc 5/3); ¹H NMR(400 MHz, CCl₄) δ 5.35(dd, 1 H, J_{3,4}-1.00 Hz, H-4), 5.14(dd, 1 H, J_{2,3}-10.48 Hz, H-2), 4.97(dd, 1 H, J_{3,4}-3.44 Hz, H-3), 4.67(d, 1 H, J_{1,2}-7.60 Hz, H-1), 4.17-4.05(m, 2 H, H-6, 6'), 3.89-3.86(m, 1 H, H-5), 2.13, 2.02, 1.96(3 s, 12 H, CH₃CO), 0.86 (s, 9 H, Si(CH₃)₃), 0.10, 0.08(2 s, each 3 H, Si(CH₃)₂); ¹³C NMR(400 MHz, CCl₄) δ 170.4, 170.3, 170.2, 169.3 (acetyl C=O), 96.3(C-1), 70.84, 70.82, 70.80(C-2, 3, 5), 67.3(C-4), 61.6(C-6), 25.5, 17.9(SiC(CH₃)₃), 20.8, 20.7, 20.6, 20.58(CH₃CO), -4.28, and -5.37(Si(CH₃)₂); FABMS calcd for C₃₀H₅₃O₁₀Si 462.19, found 461.

***t*-Butyldimethylsilyl β-D-galactopyranoside (3)와 α-이성질체의 합성.** 화합물 2(2.05 g, 4.43 mmol)를 메탄올(160 ml)에 녹인 후 0.1 N NaOMe 용액(8.34 ml)과 함께 -10 °C에서 1시간 교반시킨 후 반응물을 이온교환수지(Amberlite IRC-50, H⁺ form)로 중화시켰다. 유기용매 층은 여과시킨 후 30 °C 아래에서 감압증발시켰다. 얻어진 혼합물을 flash chromatography로 분리 정제하였더니 화합물 3과 α-이성질체의 혼합물을 79% (1.03 g, β:α=7:1)의 수율로 얻었다. Rf 0.19 (toluene: EtOAc: EtOH 5 5 2); 화합물 3의 ¹H NMR(400 MHz, D₂O) δ 4.42 (d, 1 H, J_{1,2}-7.60 Hz, H-1), 3.74(dd, 1 H, H-4), 3.57-3.47(m, 3 H), 3.44(dd, 1 H, J_{5,6}-3.50 Hz, H-6), 3.14(dd,

1 H, J_{5,6}-7.60 Hz, J_{6,6'}-9.96 Hz, H-6'), 0.75(s, 9 H, SiC(CH₃)₃), 0.00(s, 6 H, Si(CH₃)₂); ¹³C NMR(400 MHz, D₂O) δ 98.2(C-1), 75.4(C-5), 72.9, 72.85(C-2, 3), 68.9 (C-4), 61.0(C-6), 25.4, 17.9(SiC(CH₃)₃), -5.53, -5.02 (Si(CH₃)₂); FABMS calcd for C₁₇H₃₅O₆Si(MH⁺) 295.428, found 295.; α-이성질체의 ¹H NMR(400 MHz, D₂O) δ 5.07(d, 1 H, J_{1,2}-3.52 Hz, H-1); ¹³C NMR(D₂O) δ 93.7 (C-1), 70.8, 69.54, 69.47, 61.1 (C-6), 25.4, 17.7 (SiC(CH₃)₃), -5.23(Si(CH₃)₂).

***t*-Butyldimethylsilyl 3-O-*p*-methoxybenzyl-β-D-galactopyranoside(4)의 합성.** 건조시킨 화합물 3(116 mg, 0.394 mmol)을 벤젠(7 ml)에 녹인 후 Bu₂SnO(108 mg, 0.434 mmol)와 함께 dean-stark 장치를 사용하여 2시간 동안 환류시켰다. 반응물이 맑아지면 용매의 부피를 1/3로 감압 하에서 줄인 후 반응물에 nBu₂Ni(160 mg, 0.434 mmol)와 4-nipmCl(134 μl, 0.986 mmol)를 첨가하고 50 °C에서 6시간동안 반응시켰다. 반응 혼합물은 감압증발시켜 벤젠을 제거시키고, CH₂Cl₂로 뭍히고, 유기 용매층을 증류수로 씻어주었다. 유기 용매층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고 여과한 후 감압증발시켰다. 얻어진 혼합물을 flash chromatography로 분리 정제하여 화합물 4와 α-이성질체 화합물을 각각 103 mg(74% 수율)과 17 mg 얻었다. 4(β-이성질체)의 Rf 0.40 (toluene: EtOAc:EtOH 5 5 1); ¹H NMR(400 MHz, CCl₄) δ 7.16, 6.75(2 d, each 2 H, J=8.4 Hz, Aromatic H), 4.54 (s, 2 H, CH₂PhOCH₂), 4.35(d, 1 H, J_{2,3}-7.47 Hz, H-1), 3.82-3.77(m, 2 H), 3.67(s, 3 H, CH₃PhOCH₂), 3.67-3.62 (m, 1 H, H-6'), 3.55(t, 1 H, H-2), 3.37-3.41(m, 1H, H-5), 3.27(dd, 1 H, J_{2,3}-9.48 Hz, J_{3,4}-3.44 Hz, H-3), 0.78 (s, 9 H, SiC(CH₃)₃), 0.00(s, 6 H, Si(CH₃)₂); ¹³C NMR (400 MHz, CCl₄) δ 159.5, 129.5, 114.0 (Aromatic C), 98.0(C-1), 79.6(C-3), 74.5(C-5), 72.9(C-2), 71.8(C₁H₅PhOCH₂), 67.0(C-4), 62.3(C-6), 55.3(CH₃PhOCH₂), 25.7, 18.0 (SiC(CH₃)₃), -4.09, -4.99(Si(CH₃)₂); FABMS calcd for C₃₀H₅₃O-Si(M-Li⁺) 421.511, found 421.; α-이성질체의 Rf 0.30(toluene:EtOAc:EtOH 5 5 1); ¹H NMR (400 MHz, CCl₄) δ 7.18, 6.76(2 d, each 2 H, J=8.4 Hz, Aromatic H), 5.12(d, 1 H, J_{1,2}-3.47 Hz, H-1), 4.52(s, 2 H, CH₂PhOCH₂), 3.96-3.95(m, 1 H), 3.80-3.71(m, 3 H), 3.67-3.62(m, 4 H), 3.43(dd, 1 H, J_{2,3}-9.57 Hz, J_{3,4}-3.22 Hz, H-3), (s, 3 H, CH₃PhOCH₂), 2.57, 2.30(br s, each 1 H, OH), 0.76(s, 9 H, SiC(CH₃)₃); ¹³C NMR(400 MHz,

CDCl_3) δ 159.5, 129.7, 114.0(Aromatic C), 93.7(C-1), 77.4, 71.7, 69.2, 68.9, 68.4(C-2, 3, 4, 5, C_{11} , PhOCH₃), 63.1(C-6), 55.3(CH_2 PhOCH₃), 25.6, 18.0($\text{Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$), -4.50, -4.98 ($\text{Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$).

Benzyl 4,6-di-O-benzyl-2-O-t-butylidimethylsilyl-3-O-p-methoxybenzyl- α -D-galactopyranoside (6)의 합성. 잘 건조시킨 화합물 4(200 mg, 0.485 mmol)를 DMF-THIF 혼합용매(12 ml, 3:1, v/v)에 녹인 후 0°C로 냉각시켰다. 반응용액에 NaH(81.4 mg, 3.39 mmol)를 3회에 걸쳐 나누어 첨가한 후 10분 동안 교반시켰다. 반응용액에 benzyl bromide(190 μ l, 1.60 mmol)를 적당하고 실온에서 30분 동안 교반시킨 후 메탄올을 가하여 남아있는 NaH를 제거시키고, 반응물을 감압증발시켰다. 반응물을 methylene chloride로 뭍히고, 증류수로 중성이 될 때까지 씻어 주었다. 유기층을 부수 황산나트륨으로 건조시킨 후 여과, 감압증발시켰다. 얻어진 시럽을 flash chromatography로 분리, 정제하여 화합물 6(200 mg, 60.4%)을 얻었다.: Rf 0.43(toluene: EtOAc 5/1); ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3) δ 7.29-6.73(m, 19 H, Aromatic H), 4.78(d, 1 H, $J_{1,2}$ -4.70 Hz, H-1), 4.67-4.35(m, 8 H), 4.20-4.13(m, 2 H, H-2, 3), 3.91(t, 1 H, $J_{3,4}$ - $J_{4,5}$ -6.34 Hz, H-4), 3.68(s, 3 H, CH_3 PhOCH₃), 3.67-3.63(m, 1 H, H-5), 3.59(dd, 1 H, $J_{5,6}$ -3.64 Hz, $J_{6,6}$ -10.24 Hz, H-6), 3.52(dd, 1 H, $J_{5,6}$ -6.60 Hz, H-6'), 0.85($\text{Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$), 0.12, -0.04($\text{Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$); ^{13}C NMR(400MHz, CDCl_3) δ 159.2-113.7(Aromatic C), 100.0(C-1), 81.9(C-3), 80.4(C-4), 79.5(C-5), 78.7(C-2), 73.3, 73.0, 72.1, 68.7(CH_2 Ph 3, CH_2 PhOCH₃), 70.6 (C-6), 55.2 (CH_3 PhOCH₃), 25.8, 18.1 ($\text{Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$), -4.50, -4.98 ($\text{Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$); FABMS calcd for $\text{C}_{41}\text{H}_{52}\text{O}_{10}\text{Si}$ 684.35, found 683.

Benzyl 4,6-di-O-benzyl-3-O-p-methoxybenzyl- α -D-galactopyranoside(7)와 Benzyl 2-O-acetyl-4,6-di-O-benzyl-3-O-p-methoxybenzyl- α -D-galactopyranoside (8)의 합성. 화합물 6(100 mg, 0.146 mmol)을 tetrahydrofuran(2 ml)에 녹인 후 0°C에서 10분간 교반시켰다. 반응용액에 1.0 M tetrabutylammonium fluoride-THF 용액(168 μ l, 0.168 mmol)을 서서히 첨가시킨 후 서서히 실온으로 온도를 올려주고 9시간 동안 교반시켜 주었다. 반응 후 화합물을 ethyl acetate로 뭍힌 후 탄산수소염기용액으로 씻어주었다. 불 층을 다시 ethyl acetate로 추출한 후 유기층을 모아 부수 황산나트륨으로 건조시키고 여과, 감압증발시켰다. 얻어진 시럽을 flash chroma-

tography로 분리, 정제하여 화합물 7을 83.2 mg (87%) 얻었다. 화합물 7(29 mg, 0.051 mmol)을 피리딘(2 ml)에 녹인 후 아세트산 부수물(1 ml)과 함께 실온에서 2시간 동안 반응시켰다. 반응물을 감압증발시켜 화합물 8을 정량적으로 얻었다.: 화합물 7의 Rf 0.40 (toluene: EtOAc 5/1); ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3) δ 7.33-6.81(m, 19 H, Aromatic H), 5.02(d, 1 H, $J_{1,2}$ -4.8 Hz, H-1), 4.77-4.43(m, 8 H, CH_2 PhOCH₃), 4.25-4.23(m, 1 H, H-2), 4.04-4.03(m, 2 H), 3.73(s, 3 H, OCH₃), 3.67-3.66(m, 3 H), 2.70(d, 1 H, OH); ^{13}C NMR(400MHz, CDCl_3) δ 159.2-113.7(Aromatic C), 100.1(C-1), 82.3, 81.2(C-3, 4), 78.4(C-5), 77.9(C-2), 73.3, 73.1, 71.4, 70.5(C_{11} Ph 3, C_{11} PhOCH₃), 69.4(C-6), 55.1(CH_3 PhOCH₃); 화합물 8의 Rf 0.60(toluene: EtOAc 5/1); ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3) δ 7.36-6.82(m, 19 H, Aromatic H), 5.28(d, 1 H, $J_{1,2}$ -4.4 Hz, H-1), 4.97(dd, 1 H, $J_{1,2}$ -6.7 Hz, H-2), 4.74-4.36(m, 9 H), 4.04(dd, 1 H, H-4), 3.76(s, 3 H, OCH₃), 3.73-3.61(m, 3 H), 2.01(s, 3 H, CH_3 CO); ^{13}C NMR(400 MHz, CDCl_3) δ 170.3(C-O), 159.3-113.8(Aromatic C), 99.0(C-1), 80.2(C-4), 79.2, 79.0(C-2, 3), 78.5(C-5), 73.4, 73.0, 71.9, 69.5(CH_2 Ph 3, CH_2 PhOCH₃), 70.4(C-6), 55.2(CH_3 PhOCH₃), 20.8(CH_3 CO).

이 논문은 2000년도 강남대학교 교비 연구비에 의하여 수행되었습니다.

인 용 문 헌

- Lefebvre, D. J.; Arevalo, E. A.; Kamerling, J. P.; Vliegthart, J. F. G. *Can. J. Chem.* **2002**, *80*, 76.
- Iassaletta, J. M.; Schmidt, R. R. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 4209.
- Paulsen, H.; Kolar, C. *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 306.
- (a) Aspinall, G. O.; Medonald, A. G.; Pang, H. *Carbohydr. Res.* **1992**, *231*, 13. (b) Aspinall, G. O.; Medonald, A. G.; Raja, T. S.; Pang, H.; Moran, A. P.; Penner, J. L. *J. Clin. Microbiol.* **1993**, *213*, 1017.
- (a) Halcomb, R. L.; Huang, H.; Wong, C.-H. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11315. (b) Pozsgay, V. *Carbohydrates*; Ogura, H.; Hasegawa, A.; Suami, T., Ed.; Kodansha Ltd.: Tokyo, Japan, 1992; p188. (c) Greilich, U.; Zimmermann, P.; Jung, K.-H.; Schmidt, R. R. *Liebigs Ann. Chem.* **1993**, 859.
- Schaubach, R.; Hemberger, J.; Kinzy, W. *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 607.

7. (a) Veeneman, G. H.; van Boom, J. H. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 275. (b) Veeneman, G. H.; van Leeuwen, S. H.; van Boom, J. H. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 1331.
8. (a) Greene, T. W.; Wuts, P. G. M. *PROTECTIVE GROUPS in ORGANIC SYNTHESIS*; John Wiley & Sons: New York, 1999; 113. (b) Crich, D.; Ritchie, T. *Carbohydr. Res.* **1990**, *197*, 324. (c) Mulzer, J.; Schollhorn, B. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 431. (d) Ogilvie, K. K.; Entwistle, D. W. *Carbohydr. Res.* **1981**, *89*, 203.
9. (a) Kinzy, W.; Schmidt, R. R. *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 1981. (b) Paquette, L. A.; Oplinger, J. A. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2953.
10. Escottier, G.; Gagnaire, D.; Uille, J. P. *Carbohydr. Res.* **1975**, *39*, 368.
-