

## Stereospezifische Darstellung C-methylverzweigter Kohlenhydrate mit Tetramethylzirconium(IV)

Thomas Kauffmann\*<sup>†</sup>, Werner Klaffke<sup>‡</sup>, Christian Philipp\* und Joachim Thiem\*<sup>†\*\*</sup>

\* *Organisch-Chemisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität, Corrensstr. 40, D-4400 Münster (Bundesrepublik Deutschland),*

<sup>‡</sup> *Massachusetts General Hospital, Laboratory for Carbohydrate Research, Charlestown, Massachusetts 02129 (U.S.A.)*

(Eingegangen am 31. Oktober, 1989; angenommen am 15. Januar, 1990)

### ABSTRACT

Branched glycals and glycosides containing an HO–C–CH<sub>3</sub> group were obtained stereospecifically by the action of tetramethylzirconium(IV), upon either  $\alpha,\beta$ -unsaturated enuloses or pyranosiduloses. L-Olivomycal and the C-4 epimer of L-mycaral were obtained from 1,5-anhydro-2,6-dideoxy-L-erythro- and 1,5-anhydro-2,6-dideoxy-L-threo-hex-1-enitol-3-ulose in 64 and 52% yield, respectively.

### ZUSAMMENFASSUNG

Die Umsetzung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Enulosen und Pyranosidulosen mit Tetramethylzirconium(IV) liefert stereospezifisch verzweigte Glycale und Glycoside mit einer HO–C–CH<sub>3</sub> Gruppe. Aus den Enulosen 1,5-Anhydro-2,6-dideoxy-L-erythro- und 1,5-Anhydro-2,6-dideoxy-L-threo-hex-1-enitol-3-ulose entsteht in 64% das L-Olivomycal bzw. in 48% das C-4 Epimere des L-Mycarals.

### EINLEITUNG

Glycosidisch gebundene, C-Methyl-verzweigte Kohlenhydrate sind Bestandteil zahlreicher Antibiotica, von denen exemplarisch die bakteriostatischen Makrolide Erythromycin und Josamycin genannt seien<sup>1</sup>. Abhängig von ihrer Konfiguration steuern sie die Pharmakokinetik des Wirkstoffes, nicht jedoch dessen Wirkspektrum<sup>2</sup>. Um Eigenschaften wie Resorption und Bioverfügbarkeit gezielt steuern zu können, besteht Interesse an günstigen synthetischen Zugriffen auf natürliche und modifizierte Kohlenhydrate dieser Klasse. Wir berichten hier über einen stereospezifischen Weg, ausgehend von Ulosiden und  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Enulosen, Saccharide mit Hydroxymethyl-Verzweigungen darzustellen.

<sup>†</sup> Korrespondenzautoren.

\*\* Neue Adresse: Institut für Organische Chemie, Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13 (Bundesrepublik Deutschland).

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

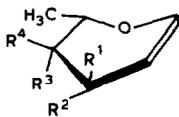
Während die bislang gängigen Methoden, bei Enulosen Methylverzweigungen zu erreichen, über die Addition von Grignard- oder Lithium-organischen Verbindungen an den Carbonylkohlenstoff verlaufen<sup>3</sup>, setzten wir *in situ* hergestelltes Tetramethylzirconium ein<sup>4</sup>. Das Reagenz ist bereits erfolgreich zur selektiven nucleophilen Methylierung von Carbonylverbindungen verwandt worden<sup>5,6</sup>; bei Umsetzungen in Gegenwart chiraler Liganden wurden Enantiomerenüberschüsse beobachtet<sup>7</sup>.

Aus diesem Grunde erschien es interessant, Tetramethylzirconium mit Diastereomeren aus dem "chiral pool" umzusetzen und eine vom Edukt ausgehende Diastereoselektion zu studieren. Der Vergleich zwischen konformativ flachen Systemen und solchen mit ausgeprägter Sesselkonformation in ihrer blockierten und auch freien Form sollte daher zeigen, ob Nachbargruppeneffekte während des Alkylierungsschrittes eine Rolle spielen.

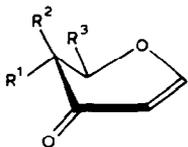
Zunächst untersuchten wir die für weiterführende Synthesen besonders interessanten Enulosen **1**, **2**, **5** und **6**. Während die *L*-*erythro*- und *L*-*threo*-konfigurierten Glycale **1** und **2** in einer <sup>5</sup>H<sub>4</sub>(L)-Halbsesselkonformation vorliegen, bilden **5** und **6** das dazu stereochemisch komplementäre Paar mit *D*-*threo*- und *D*-*erythro*-Konfiguration in <sup>4</sup>H<sub>3</sub>(D)-Konformation. Eine bei der Umsetzung von **1** und **2** zu beobachtende Methanentwicklung legt die Vermutung nahe, daß nach seiner Deprotonierung eine Fixierung des Zirconium-organischen Reagenzes an OH-4 stattfindet. In den Produkten **3** und **4** spiegelt sich dann auch die Orientierung der Nachbargruppe wieder: die Methylierung erfolgt stereospezifisch bei der Enulose **1** aus dem *re*-seitigen, bei der Verbindung **2** aus dem *si*-seitigen Halbraum. Im Gegensatz zur direkten Umsetzung von **1** mit C-Nucleophilen, wie Methylolithium<sup>8</sup>, bei der nur Gemische der C-3 Epimeren von 7:3 zugunsten des *L*-Olivomycal erreicht werden oder der elektrophilen Öffnung von Methyl-2,3-*O*-benzyliden- $\alpha$ -*L*-rhamnopyranosiden<sup>9,10</sup>, erfolgt die Alkylierung hier stereospezifisch.

Umsetzungen mit den *D*-konfigurierten Enulosen **5** und **6** weisen die Grenzen des hier vorgestellten Verfahrens aus und deuten auf eine Inkompatibilität mit einigen funktionellen Gruppen hin. Im Falle des *threo*-Derivatives **5** läßt sich das metallorganische Reagenz durch basische Hydrolyse nicht mehr vom Produkt abtrennen, und das *erythro*-konfigurierte Tetrahydropyranylacetal<sup>11</sup> **6** zersetzt sich bereits bei tiefen Temperaturen zu unpolaren Produkten.

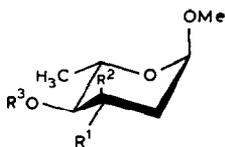
Zur Abrundung des Bildes wurden Versuche an den in <sup>1</sup>C<sub>4</sub>- und <sup>4</sup>C<sub>1</sub>-(L)-Sesselkonformation vorliegenden 3-Ulosiden<sup>12</sup> **7** und **8**, sowie **11** (Zit.<sup>13</sup>) unternommen. In allen Fällen werden die äquatorialen 1,2-Additionsprodukte erhalten und das Reagenz verhält sich analog zu C-Nucleophilen wie Grignardreagenzien<sup>14</sup>. Offensichtlich verliert die vicinale Gruppe ihren steuernden Effekt auf das Reagenz im Übergangszustand, da sowohl die Verbindungen mit blockierter (**8**), als auch freier (**7**) Hydroxygruppe Produkte mit äquatorial orientierter Methylverzweigung aufweisen. Noch augenscheinlicher wird dies bei der geschützten 2-Amino-2-desoxyulose **11**, deren Donorgruppe an C-2 eigentlich einen Angriff unterhalb der Ringebene, von der *re*-Seite her, begünstigen



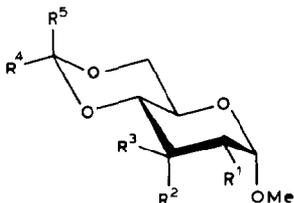
- 1  $R^1, R^2 = O; R^3 = H; R^4 = OH$
- 2  $R^1, R^2 = O; R^3 = OH; R^4 = H$
- 3  $R^1 = Me; R^2 = R^4 = OH; R^3 = H$
- 4  $R^1 = R^3 = OH; R^2 = Me; R^4 = H$



- 5  $R^1 = H; R^2 = OH; R^3 = CH_2OH$
- 6  $R^1 = C_5H_9O; R^2 = H; R^3 = Me$



- 7  $R^1, R^2 = O; R^3 = H$
- 8  $R^1, R^2 = O; R^3 = Ac$
- 9  $R^1 = Me; R^2 = OH; R^3 = H$
- 10  $R^1 = Me; R^2 = OH; R^3 = Ac$



- 11  $R^1 = NHCbz; R^2, R^3 = O; R^4 = R^5 = Me$
- 12  $R^1 = H; R^2, R^3 = O; R^4 = Ph, R^5 = H$
- 13  $R^1 = NHCbz; R^2 = OH; R^3 = R^4 = Ph, R^5 = H$
- 14  $R^1 = H; R^2 = OH; R^3 = Me; R^4, R^5 = Ph, H$

$C_5H_9O = \text{tetrahydropyran-2-yl}$

sollte. Dagegen fehlt ein dirigierender Einfluß einer C-2 Nachbargruppe bei der Desoxyulose **12** gänzlich. Beim Übergang von Edukten in Halbsessel- zu solchen in Sesselkonformation muß also weiteren Effekten Rechnung getragen werden, unter denen als nachhaltigster die 1,3-diaxiale Wechselwirkung im Übergangszustand mit dem anomeren Substituenten zu zählen ist.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

*Allgemeine Methoden.* — Schmelzpunkte (unkorrigiert) wurden an einem Reichert Heiztischmikroskop, optische Drehwerte an einem Perkin-Elmer Polarimeter 241 (Natrium-D-Linie) in 1-dm Küvetten gemessen.  $^1H$ - und  $^{13}C$ -N.m.r.-Spektren wurden an einem Bruker-WM-300 Spektrometer, bei den angegebenen Frequenzen, sowie Standard-Pulswinkeln aufgenommen und mit Aspect-3000 Computern (DISNMR 87) ausgewertet. Alle Reaktionen wurden dünnschichtchromatographisch auf Kieselgel-Fertigfolien (GF<sub>254</sub>, Merck) verfolgt, die Detektion erfolgte entweder durch U.v.-Absorption oder durch Ansprühen mit 10-proz. ethanolischer  $H_2SO_4$  und anschließen-

der Wärmebehandlung. Säulenchromatographische Trennungen erfolgten durch Blitz-Chromatographie an Kieselgel 60 (230–400 mesh).

*Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung von Ulosiden mit Tetramethylzirconium(IV) (AAV).* — In einem Lösungsmittelgemisch aus wasserfreiem Toluol (60 mL) und wasserfreiem Ether (40 mL) wird zuvor sorgfältig über  $P_2O_5$  getrocknetes  $ZrCl_4$  (2.33 g, 10 mmol) suspendiert und 0.5 h bei Feuchtigkeitsausschluß unter Rückfluß erhitzt. Zur fast klaren, farblosen Lösung wird bei  $-50^\circ$  eine 1.6M Lösung von Methylolithium (6.25 mL, 10 mmol) in Ether zugegeben, wobei nach kurzer Erwärmung auf  $0^\circ$  Gelbfärbung der Lösung eintritt und LiCl ausfällt. Bei  $-78^\circ$  wird der Zucker (10 mmol), gelöst in 30 mL des obengenannten Lösungsmittelgemisches, zugetropft und bei dieser Temperatur gerührt, wobei der Fortgang der Reaktion dünnschichtchromatographisch verfolgt wird. Nach etwa 3 h ist die Reaktion zumeist abgeschlossen, bei unzureichender Umsetzung wurde auf  $-40$  bis  $0^\circ$  aufgewärmt. Nach der jeweils angegebenen Reaktionszeit wird mit 2-proz. wässriger  $NaHCO_3$ -Lösung versetzt, die organische Phase separiert und die wässrige mehrmals mit Ether und zweimal mit Dichlormethan ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $Na_2SO_4$  getrocknet, eingengt und an Kieselgel flash-chromatographisch getrennt.

*1,5-Anhydro-2,6-didesoxy-L-threo-hex-1-enitol-3-ulose (2).* — Analog zu dem von Czernecki *et al.*<sup>15</sup> beschriebenen Verfahren wird L-Fucal<sup>16</sup> (1,5-Anhydro-2,6-didesoxy-L-lyxo-hex-1-enitol) (4.0 g, 31 mmol) in Ethylacetat (150 mL) und Dichlormethan (50 mL) gelöst, mit Eisessig (6 mL) und Pyridiniumdichromat (37 g, 30 mmol) versetzt und 12 h bei Raumtemp. kräftig gerührt. Anschließend filtriert man über eine kurze Kieselgelsäule, wäscht mit Ethylacetat nach und engt ein. Der verbleibende, bräunliche Sirup wird in wenig Dichlormethan aufgenommen und an Kieselgel flash-chromatographiert (Ethylacetat–Dichlormethan, 4:1), wobei die U.v.-aktive Fraktion gesammelt und eingengt wird. Ausbeute 3.4 g (85%), farbloser Sirup, der nach Lagerung zu einem amorphen Material erstarrt,  $[\alpha]_D^{20} -210^\circ$  (*c* 1.26, Chloroform);  $^1H$ -N.m.r. (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.25 (d, H-1), 5.43 (d, H-2), 4.86 (sext.  $\approx$  dq, H-5), 4.46 (d, H-4), 1.34 (d, 3 H, H-6);  $J_{1,2}$  5.7,  $J_{4,5}$  6.3,  $J_{5,6}$  6.5 Hz;  $^{13}C$ -N.m.r. (75.47 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  193.03 (C-3), 162.47 (C-1), 103.13 (C-4), 78.14 (C-2), 70.75 (C-5), 11.15 ( $CH_3$ ).

*Anal. Ber.* für  $C_6H_8O_3$  (128.1): C, 56.25; H, 6.29. *Gef.:* C, 56.10; H, 6.32.

*1,5-Anhydro-2,6-didesoxy-3-C-methyl-L-arabino-hex-1-enitol (L-Olivomycal) (3).* — 1,5-Anhydro-2,6-didesoxy-L-erythro-hex-1-enitol-3-ulose<sup>17</sup> (1; 1.0 g, 7.8 mmol) wird gemäß der AAV umgesetzt und das Produkt an Kieselgel flash-chromatographiert. Ausbeute 720 mg (64%), Schmp.  $102^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} -51^\circ$  (*c* 1.2, Oxolan),  $^1H$ -N.m.r. (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  6.13 (d, H-1), 4.64 (d, H-2), 3.80 (dq, H-5), 3.55 (d, br., H-4), 2.95 und 2.25 (je s, br., je 1H, OH-3 und OH-4), 1.31 (d, H-6), 1.27 (s, 3 H, C- $CH_3$ );  $J_{1,2}$  6.0,  $J_{4,5}$  10.0  $J_{5,6}$  6.2 Hz; *Lit.*<sup>18</sup> Schmp.  $103^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} -50.6^\circ$  (*c* 0.5, Oxolan).

*1,5-Anhydro-2,6-didesoxy-3-C-methyl-L-xylo-hex-1-enitol (4).* — Verbindung 2 (1.0 g, 7.8 mmol) wird gemäß AAV umgesetzt, jedoch nach 3 h Reaktionszeit bei  $-78^\circ$  über Kieselgel filtriert, mit Dichlormethan eluiert und an Kieselgel flash-chromatographiert (Ethylacetat–Dichlormethan, 4:1). Ausbeute 590 mg (48%);  $^1H$ -N.m.r. (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  6.30 (d, H-1), 4.70 (dd, H-2), 4.10 (q  $\approx$  dq, H-5), 3.38 (d, br., H-4), 3.12

(s, br., OH-3), 2.80 (d, br., OH-4), 1.38 (d, 3H, H-6), 1.36 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>);  $J_{1,2}$  6.2,  $J_{2,4}$  2.2,  $J_{4,\text{OH-4}}$  4.4,  $J_{4,5} < 1.0$ ,  $J_{5,6}$  6.5 Hz;  $^{13}\text{C-N.m.r.}$  (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  143.07 (C-1), 107.32 (C-5), 73.31 (C-4), 72.18 (C-2), 67.88 (C-3), 29.34 (C-CH<sub>3</sub>e), 17.12 (C-6).

*Anal. Ber.* für C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (144.2): C, 58.32; H, 8.39. *Gef.:* C, 58.45; H, 8.30.

*Methyl-2,6-didesoxy-3-C-methyl- $\alpha$ -L-ribo-hexopyranosid* (*Methyl- $\alpha$ -L-mycarosid*) (9). — Methyl-2,6-didesoxy- $\alpha$ -L-erythro-hexopyranosid-3-ulose<sup>14</sup> (7; 1.0 g, 6.25 mmol) wird gemäß der AAV umgesetzt und das Produkt anschließend flash-chromatographisch gereinigt (Hexan–Ethylacetat, 2:1). Ausbeute 650 mg, (59%), Schmp. 55°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 132^\circ$  (c 1.1, Chloroform).  $^1\text{H-N.m.r.}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): identisch mit früher beschriebenem Spektrum<sup>20</sup>,  $^{13}\text{C-N.m.r.}$  (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  96.33 (C-1), 76.35 (C-5), 69.65 (C-3), 65.36 (C-5), 54.92 (OCH<sub>3</sub>), 40.68 (C-2), 25.60 (HO-C-CH<sub>3</sub>e) 17.86 (CH<sub>3</sub>); *Lit.*<sup>19</sup> Schmp. 57–58.5°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 141^\circ$  (c 1.0, Chloroform).

*Methyl-4-O-acetyl-2,6-didesoxy-C-methyl- $\alpha$ -L-ribo-hexopyranosid* (10). — Methyl-4-O-acetyl-2,6-didesoxy- $\alpha$ -L-erythro-hexopyranosid-3-ulose<sup>14</sup> (8; 1.0 g, 4.95 mmol) wird gemäß der AAV methyliert und an Kieselgel flash-chromatographiert (Hexan–Ethylacetat, 2:1). Ausbeute 507 mg (47%);  $^1\text{H-N.m.r.}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  4.71 (d, br., H-1), 4.54 (d, H-4), 3.91 (dq, H-5), 3.30 (s, OCH<sub>3</sub>), 2.05 (s, OAc), 1.92 (dd, H-2e), 1.76 (dd, H-2a), 1.08 (d, H-6), 1.02 (s, C-CH<sub>3</sub>);  $J_{1,2a}$  3.8,  $J_{1,2e}$  1.1,  $J_{2a,2e}$  14.4,  $J_{4,5}$  10.0,  $J_{5,6}$  6.4 Hz;  $^{13}\text{C-N.m.r.}$  (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  170.52 (H<sub>3</sub>C–C=O), 98.30 (C-1), 77.01 (C-4), 69.52 (C-3), 62.52 (C-5), 54.91 (O-CH<sub>3</sub>), 41.15 (C-2), 25.49 (C-CH<sub>3</sub>e). 20.69 (H<sub>3</sub>C–C=O), 17.24 (CH<sub>3</sub>).

*Methyl-2-(benzyloxycarbonyl)amino-2-desoxy-4,6-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-allo-pyranosid* (13). — Methyl-2-(benzyloxycarbonyl)amino-2-desoxy-4,6-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-ribo-hexopyranosid-3-ulose<sup>13</sup> (11; 3.65 g, 10 mmol) wird analog der AAV umgesetzt. Die Isolierung des Produkts erfolgt flash-chromatographisch. Ausbeute 2.7 g (70%), Sirup,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 55^\circ$  (c 1.0, Dichlormethan);  $^1\text{H-N.m.r.}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.29–7.07 (m, 5H, Aryl-H), 5.43 (d, br., NH), 4.60 (d, H-1), 3.84 (dd, H-2), 3.70 (mc, 3H, H-5,6a,6b), 3.38 (d, H-4), 3.30 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 1.84 (s, br.,  $\approx$  1H, OH-3), 1.39 und 1.37 [je s, je 3H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.14 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>);  $J_{1,2}$  3.8,  $J_{2,\text{NH}}$  10.0,  $J_{4,5}$  9.2 Hz;  $^{13}\text{C-N.m.r.}$  (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  156.3 (N–C=O), 136.19, 128.94, 128.46, 128.10, 127.93, 125.21 (Aryl-C), 99.67 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 74.42 (HCN), 71.90 (C-3), 66.95 (CH<sub>2</sub>-Ar), 62.44 [CH<sub>2</sub>-O-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 59.77 (C-5), 55.87 (OCH<sub>3</sub>), 55.20 (C-4), 29.01 (H<sub>3</sub>C–C–OCH); 21.08 (HO–C–CH<sub>3</sub>e), 18.99 (H<sub>3</sub>C–C–OCH<sub>3</sub>).

*Methyl-4,6-O-benzyliden-2-desoxy-3-C-methyl- $\alpha$ -D-ribo-hexopyranosid* (14). — Methyl-4,6-O-benzyliden-2-desoxy- $\alpha$ -D-erythro-hexopyranosid-3-ulose (12; 2.6 g, 10 mmol) wird analog der AAV umgesetzt. Nach 1 h kann dünnschichtchromatographisch kein Edukt mehr nachgewiesen werden. Nach Umkristallisieren aus Dichlormethan–Ether (1:1) erhält man 14 (2.54 g, 92%), Schmp. 123°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 130^\circ$  (c 1.0, Ethanol);  $^1\text{H-N.m.r.}$  identisch mit früher beschriebenem Spektrum<sup>21</sup>; *Lit.*<sup>21</sup> Schmp. 121–123°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 134^\circ$  (c 1.0, Ethanol).

## LITERATUR

- 1 W. A. Remers *The Chemistry of Antitumor Antibiotics*, Wiley, New York, 1979.
- 2 W. Forth, D. Henschler und W. Rummel, *Pharmakologie und Toxikologie*, BI Wissenschaftsverlag, Mannheim, 1987.
- 3 J. Yoshimura, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, 42 (1981) 69–134.
- 4 H. J. Berthold und G. Groh, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 495; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 5 (1966) 516.
- 5 M. T. Reetz, R. Steinbach, J. Westermann, R. Urz, B. Wenderoth und R. Peter, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 133–134, *Angew. Chem. Int., Ed. Engl.*, 21 (1982) 135.
- 6 C. Pahde, Dissertation, Universität Münster, 1986.
- 7 C. Philipp, Dissertation, Universität Münster, 1989.
- 8 J. Thiem und J. Elvers, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 818–822.
- 9 D. M. Clode, D. Horton und W. Weckerle, *Carbohydr. Res.*, 49 (1976) 305–314.
- 10 G. Jung und A. Klemer, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 740–745.
- 11 A. Klemer und D. Balkau, *J. Chem. Res. Synopsis*, (1978) 303; *Miniprint* (1978) 3820–3830.
- 12 H. Paulsen, W. Koebernick und H. Koebernick, *Tetrahedron Lett.*, (1979) 2297–2300.
- 13 A. Klemer und H. Wilbers, persönliche Mitteilung; H. Wilbers, Dissertation, Universität Münster, 1986.
- 14 J. Thiem und J. Elvers, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 3514–3515.
- 15 S. Czernecki, K. Vijayakumaran und G. Ville, *J. Org. Chem.*, 51 (1986) 5472–5475.
- 16 B. Iselin und T. Reichstein, *Helv. Chim. Acta*, 27 (1944) 1200–1203.
- 17 H. Paulsen und H. Bünsch, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 3484–3496.
- 18 J. Elvers, Dissertation, Universität Hamburg, 1979.
- 19 R. P. Regna, F. A. Hochstein, R. L. Wagner und R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 4625–4626.
- 20 D. Horton und W. Weckerle, *Carbohydr. Res.*, 44 (1975) 227–240.
- 21 J. Thiem und J. Elvers, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 1442–1454.