

Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe-C1 2.124(2), Fe-C2 2.050(2), Fe-C3 2.152(2); Fe-O1-C5 121.3(1), O1-C5-C4 115.5(2), C5-C4-C3 114.0(2), C4-C3-C2 123.3(2), C3-C2-C1 124.4(2).

Die Koordination am Fe-Atom läßt sich als trigonal-bipyramidal beschreiben: Die Atome P1 und P3 sowie der Schwerpunkt der Allylgruppe C1-C2-C3 besetzen äquatoriale, die Atome O1 und P2 axiale Positionen. Die Fe-C-Abstände der η^3 -gebundenen Allyleinheit weisen den üblichen Gang auf. Die Carboxylatgruppe ist einzähnig an das Fe-Atom koordiniert, weshalb die C-O-Bindungen deutlich unterschiedlich lang sind: 1.274(3) (C5-O1) gegenüber 1.235(3) Å (C5-O2). Die Koordination der Kohlenstoffkette an beiden Enden führt zu einem geometrischen Zwang, der in der Größe der Bindungswinkel erkennbar wird. Daß die axiale Bindung Fe-P2 mit 2.213(1) Å deutlich kürzer ist als die beiden äquatorialen Fe-P-Bindungen (2.249(1) und 2.236(1) Å), kann mit einem *trans*-Effekt des O-Atoms der Carboxylatgruppe erklärt werden.

Das Reaktionsverhalten von **2** in Lösung läßt sich nur aus den beiden η^1 -Allyl-Strukturen **2a** und **2b** ableiten: Die saure Hydrolyse in Methanol (-30°C) liefert die Methylester der beiden Carbonsäuren **3** und **4** im Molverhältnis 10:1^[7], woraus gefolgert werden kann, daß die Reaktivität von **2a** größer ist als die von **2b**. In Übereinstimmung hiermit reagiert **2** mit CO_2 (90°C , 5 bar) ebenfalls bevorzugt unter Insertion in die Fe-C- σ -Bindung von **2a**: Nach der Hydrolyse werden nur 1,4- und keine 1,2-Dicarbonsäuren isoliert^[8]. Als Hauptprodukt wird das aus **2a** zu erwartende *Z*-Isomer **Z-5** erhalten. *E-5* entsteht vermutlich durch Isomerisierung von **Z-5** (Molverhältnis **Z-5**/**E-5** = 27/1).

Unerwartet ist das Produkt der Reaktion von **2** mit FeCl_3 (Molverhältnis **2**/ FeCl_3 = 1/2) in THF: Nach saurer Hydrolyse der Reaktionsmischung erhält man die symmetrische, lineare α,ω -Dicarbonsäure **6** mit zwei isolierten Doppelbindungen in 93% Ausbeute^[9]. Die Bildung von **6** läßt sich durch eine intermolekulare CC-Verknüpfung der Allyl-Liganden zweier Moleküle **2** deuten. Wieder reagiert nur die Fe-C- σ -Bindung von **2a**, denn aus **2b** müßten verzweigte α,ω -Dicarbonsäuren entstehen.

Eingegangen am 25. April 1986 [Z 1746]

CAS-Registry-Nummern:

1: 56315-41-4 / **2**: 103671-24-5 / **2a**: 103693-14-7 / **2b**: 103693-15-8 / **3**, Methylester: 36781-66-5 / **4**, Methylester: 818-57-5 / (*E*)-**5**, Bis(methylester): 25126-93-6 / (*Z*)-**5**, Bis(methylester): 70354-00-6 / **6**: 80557-04-6 / CO_2 : 124-38-9.

- [1] T. Ito, A. Yamamoto in S. Inoue, N. Yamazaki (Hrsg.): *Organic and Bio-organic Chemistry of Carbon Dioxide*, Kodansha Ltd., Tokyo 1982.
- [2] a) H. Hoberg, B. Apoteker, *J. Organomet. Chem.* **270** (1984) C 15; H. Hoberg, D. Schaefer, B. W. Oster, *ibid.* **266** (1984) 313; H. Hoberg, B. W. Oster, *ibid.* **266** (1984) 321, zit. Lit.; D. Walther, E. Dinjus, H. Görls, J. Sieler, O. Lindqvist, L. Andersen, *ibid.* **286** (1985) 103, zit. Lit.; b) R. Alvarez, E. Carmona, D. J. Cole-Hamilton, A. Galindo, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, M. L. Poveda, C. Ruiz, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 5529.
- [3] a) T. V. Harris, J. W. Rathke, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 6966; b) S. S. Wreford, J. F. Whitney, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 3918.
- [4] *Arbeitsvorschrift für 2*: Ein 200mL-Stahlautoklav wird mit 6.75 g (20 mmol) **1** in 100 mL THF beschickt. Dann werden bei -78°C 1350 mL (60 mmol) CO_2 eingeleitet; die Lösung wird unter Rühren auf 35°C erwärmt und 72 h bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen wird vom Niederschlag (0.45 g, verworfen) abfiltriert und vom Filtrat 2/3 des Lösungsmittels abdestilliert. Der dabei anfallende orangefarbene, mikrokristalline Feststoff wird isoliert und getrocknet. Ausbeute: 5.73 g (15 mmol, 75%); $\text{Fp} = 110^\circ\text{C}$ (Zers.); IR (KBr): $\nu = 1610\text{ cm}^{-1}$ (C=O); Korrekte Elementaranalyse: $^1\text{H-NMR}$ [$(\text{D}_2\text{C})_2\text{CO}$ ($\delta = 2.04$), -80°C , 400 MHz]: $\delta = 4.37$ (q, 1 H; H-4), 3.72 (q, 1 H; H-3), 3.05 (t, 1 H; H-5), 2.41 (dd, 1 H; H-1), 1.65 (d, 1 H; H-2), 0.66 (d, 1 H; H-6), 1.48 (d, 9 H; $(\text{CH}_3)_3$ -7), 1.43 (d, 9 H; $(\text{CH}_3)_3$ -8), 0.88, 0.75, 0.74 (jeweils d, jeweils 3 H; 3 CH_3 -9).
- [5] A. N. Nesmeyanov, Yu. A. Ustyuyuk, I. I. Kritskaya, G. A. Shchembelov, *J. Organomet. Chem.* **14** (1968) 395.
- [6] Kristallstrukturanalyse von **2**: Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.28\text{ g cm}^{-3}$; $\mu(\text{MoK}\alpha) = 9.94\text{ cm}^{-1}$; $a = 8.661(2)$, $b = 15.248(3)$, $c = 15.223(1)\text{ Å}$; $\beta = 98.069(7)^\circ$. Strukturlösung nach der Patterson-Methode. 4349 unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $R = 0.033$, $R_w = 0.043$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD - 51930, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] *Arbeitsvorschrift für 3 und 4*: 1.48 g (3.88 mmol) **2** werden bei -30°C mit 5 mL 6*N* methanolischer HCl versetzt. Nach 24 h Rühren wird die Lösung mit NaHCO_3 neutralisiert. Die flüchtigen Komponenten werden im Vakuum ($2 \cdot 10^{-4}$ bar) abdestilliert. Das Destillat enthält laut GC 314.0 mg (2.75 mmol, 70.8%) Methylester der Säure **3** und 31.5 mg (0.28 mmol, 7.2%) Methylester der Säure **4**. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich der MS-Spektren aus der GC-MS-Kopplung mit Literaturdaten.
- [8] *Arbeitsvorschrift für 5*: In eine Lösung von 1.93 g (5.05 mmol) **2** in 80 mL THF werden bei -78°C 370 mL (15.2 mmol) CO_2 eingeleitet. Die Lösung wird im Stahlautoklaven unter Rühren 4 d auf 90°C (5 bar) erhitzt. Der dabei gebildete unlösliche Feststoff wird isoliert, getrocknet und wie in [7] für **3,4** beschrieben aufgearbeitet. Die quantitative GC-Analyse liefert die Bis(methylester) der Säuren **Z-5** (156.2 mg = 1.37 mmol, 27%) und **E-5** (1.37 mg = 0.05 mmol; 1%), die wie in [7] für **3, 4** beschrieben identifiziert wurden.
- [9] *Arbeitsvorschrift für 6*: Zu 1.91 g (5 mmol) **2** in 150 mL THF werden bei -78°C 1.63 g (10 mmol) FeCl_3 gegeben. Die Lösung wird unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 24 h wird das Lösungsmittel abdestilliert und der braune Rückstand (3.36 g) mit ca. 5 mL 2*N* H_2SO_4 unter Zusatz von Diethylether hydrolysiert. Die organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet und anschließend chromatographisch gereinigt (Silicagel 60, Elutionsmittel Toluol/Diethylether 1:1). Man erhält 461.3 mg (2.33 mmol, 93%) **6**. $\text{Fp} = 52^\circ\text{C}$, korrekte Elementaranalyse; IR (KBr): $\nu = 1710$ (C=O), 965 cm^{-1} ($\text{E-HC}=\text{CH}$); MS (CI, Reaktantgas NH_3): m/z 216 [$(\text{M} + \text{NH}_4^+)$, 100%]; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ($\delta = 7.24$), 25°C , 200 MHz): $\delta = 8.62$ (breit, 2 H; H-1), 5.55 (m, 4 H; H-3,4), 3.09 (dd, 4 H; H-2), 2.12 (s, 4 H; H-5).

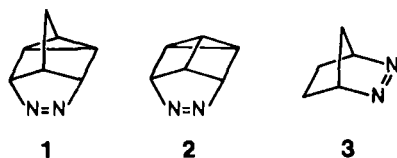
UV/VIS-Laserphotochemie: Intermediäre Bildung von Diazoalkanen statt direkter S_0, T_1 -Übergänge bei der Photolyse von Azoalkanen**

Von Waldemar Adam*, Markus Dörr und Peter Hössel

Vor einiger Zeit wurde über einen direkten S_0, T_1 -Übergang^[1] der Azoalkane **1-3** bei Bestrahlung berichtet^[2]. So wurden bei der Photolyse von **1** als Hauptprodukte Nor-

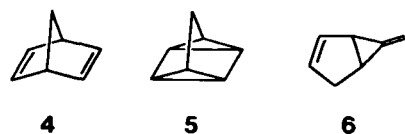
* Prof. Dr. W. Adam, Dipl.-Chem. M. Dörr, Dipl.-Chem. P. Hössel
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie (Stipendien für M. D. und P. H.) gefördert.



bornadien 4 und Quadricyclan 5 neben Spuren Toluol und Cycloheptatrien nachgewiesen. Die Produktverteilung hängt stark von den Photolysebedingungen ab (Tabelle 1).

Tabelle 1. Produktverteilung bei der Photolyse des Azoalkans 1 zu Norbornadien 4, Quadricyclan 5, 6-Methylenbicyclo[3.1.0]hex-2-en 6 und Toluol [a, b].



| Nr. | λ [nm] | Solvens | 4 | 5 | 6 | Toluol |
|-----|----------------|-------------------------|-----------|-----------|-----|--------------|
| 1 | 350 [c] | Pentan | 53.4 (65) | 37.7 (35) | 7.8 | 1.1 (Spuren) |
| 2 | 300 [c] | Aceton | 0.3 (5) | 99.7 (95) | 0.0 | 0.0 |
| 3 | 354 [d] | Pentan | 20.2 | 78.9 | 0.0 | 0.0 |
| 4 | 453 [e] | Pentan | 53.6 (10) | 36.6 (90) | 8.5 | 1.3 |
| 5 | 350 [c] | Trifluor- essigsäure | 58.1 | 41.9 | 0.0 | 0.0 |

[a] Die Produktverteilung wurde im Kapillargaschromatographen bestimmt. GC-Bedingungen: OV 101, 50 m, Säule-, Injektor- und Detektortemperaturen 150, 180 bzw. 180°C, $p(N_2) = 0.5$ bar; Produkte wurden gegeneinander kalibriert und sind auf 100% normalisiert. [b] Die Werte in Klammern sind Lit. [2] entnommen. [c] Bestrahlung im Rayonet-Reaktor: ca. 0.1 M Lösungen wurden durch Einleiten von Stickstoff (15 min) von Sauerstoff befreit; Umsatz ca. 100% bei ca. 30 min Bestrahlung. [d] Laserphotolyse bei ca. 10 bar Sauerstoffdruck; Werte in Klammern bei ca. 100 bar. [e] Laserphotolyse: Angegeben ist der Mittelwert aus drei Versuchen (Abweichung ca. $\pm 1.6\%$); Umsatz ca. 5% bei ca. 5 h Bestrahlung.

Bei direkter Bestrahlung (Singulettanregung) wurde hauptsächlich 4 gefunden (Nr. 1, Werte in Klammern), bei Sensibilisierung mit Aceton (Triplettanregung) fast ausschließlich 5 (Nr. 2, Werte in Klammern). Aufgrund der Beobachtung, daß bei der direkten Laserphotolyse mit der 453-nm-Linie eines Argonionenlasers die Produktverteilung derjenigen der Triplettensensibilisierung entspricht (Nr. 4, Werte in Klammern), wurde die bei 450 nm auftretende Schulter im Absorptionsspektrum von 1 (Abb. 1b) einem direkten S_0, T_1 -Übergang zugeordnet^[2]. Unsere Ergebnisse (Tabelle 1, Abb. 1) beweisen nun, daß das Azoalkan 1 keinen S_0, T_1 -

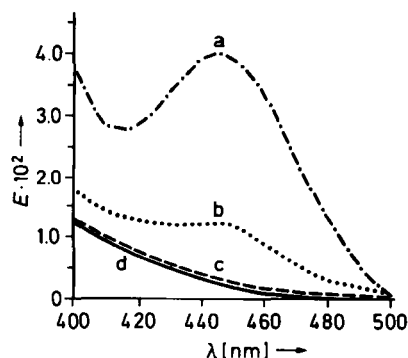
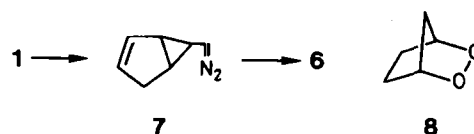


Abb. 1. Absorptionsspektren des Azoalkans 1 (alle Lösungen ca. 0.1 M). a) 1 in Pentan nach 8 min Laserbestrahlung bei $\lambda = 354$ nm; b) 1 in Pentan, 5 d im Tageslicht gealtert; c) 1 in Trifluoressigsäure, 5 d im Tageslicht gealtert; d) 1 in Pentan, nach Sublimation unter Lichtausschluß.

Übergang aufweist. Die Absorption bei 450 nm muß der Diazoverbindung 7 (S_0, S_1 -Übergang) zugeordnet werden, welche photochemisch aus dem Azoalkan 1 entsteht.

Eine gealterte Pentanlösung (ca. 5 d bei Tageslicht) von 1 zeigt tatsächlich die schwache Absorption bei ca. 450 nm (Abb. 1b). Sie fehlt allerdings vollständig, wenn frisch sublimiertes 1 (unter striktem Lichtausschluß) verwendet wird (Abb. 1d). Die schwache Absorption kann jedoch verstärkt werden, wenn die Pentanlösung von 1 kurzzeitig (ca. 8 min) mit dem Laser ($\lambda = 354$ nm) bestrahlt wird (Abb. 1a). Das IR-Spektrum dieser Lösung zeigt eine ausgeprägte Absorption bei 2060 cm^{-1} , die charakteristisch für Diazoverbindungen ist. Nach Zugabe von Trifluoressigsäure verschwindet die Absorption bei ca. 450 nm (vgl. Abb. 1c). Diese Absorption muß der Diazoverbindung 7 zugeordnet werden, die durch direkte Photolyse des Azoalkans 1 entsteht^[3].



Auch die Photochemie von 1 ist in Einklang mit dieser Deutung. Neben den früher gefundenen Photoprodukten Norbornadien 4, Quadricyclan 5 und Toluol treten bei der direkten Photolyse von 1 zusätzlich beachtliche Anteile (ca. 8%) 6-Methylenbicyclo[3.1.0]hex-2-en 6 auf (Tabelle 1; Nr. 1)^[4]. Analog zu anderen Diazoverbindungen^[3] spaltet 7 unter den Photolysebedingungen Stickstoff ab und bildet den Bicyclus 6 – wahrscheinlich über das Carben durch 1,2-Wasserstoffverschiebung^[5]. Wenn auch die unabhängige Synthese von 7 nicht gelang, konnte doch gezeigt werden, daß das angesammelte 7 bei einer anschließenden Photolyse zur Zunahme des Anteils an 6 führt (Kapillargc-Kontrolle). Weitere Kontrollversuche mit Trifluoressigsäure ergaben, daß der Bicyclus 6 unter Säurekatalyse in Toluol übergeht. Bei der direkten Photolyse von 1 in Gegenwart von Trifluoressigsäure (Nr. 5) entstehen nur Norbornadien 4 und Quadricyclan 5. Offensichtlich wird die Diazoverbindung 7 abgefangen, so daß die Bildung von 6 und Toluol unterbleibt. Daß 7 tatsächlich durch Singulettanregung von 1 entsteht, bestätigt die Triplettensensibilisierung (Nr. 2). Außer Spuren an 4 wird nur 5 erzeugt.

Die Produktverteilung bei der Laserphotolyse bei 453 nm (Nr. 4) beweist, daß die 450-nm-Absorption der Diazoverbindung 7 zuzuordnen ist. Die Produktverteilung stimmt innerhalb der Fehlergrenze mit der der direkten Photolyse bei 350 nm überein (Nr. 1). Schließlich ist noch die Laserphotolyse bei 354 nm unter Sauerstoffdruck zu erwähnen (Nr. 3). Die Produktverteilung wird eindeutig in Richtung derjenigen der triplettensensibilisierten Photolyse (Nr. 2) verschoben. Triplett-Sauerstoff katalysiert die Spinumkehr $S_1 \rightarrow T_1$ in der Azoverbindung 1^[1].

Auch die experimentellen Hinweise^[2] auf direkte S_0, T_1 -Übergänge im sichtbaren Bereich (400–500 nm) bei den Azoalkanen 2 und 3 konnten nicht bestätigt werden. Wir fanden bei der Laserphotolyse von 2 bei 453 nm eine Produktverteilung, die der einer Singulettanregung entspricht: Es entstehen hauptsächlich $(CH)_6$ -Fraktionen und nicht wie bei Triplettanregung 1,2-Diazacyclooctatetraen. Aus dem Azoalkan 3 bildet sich durch Benzophenon-sensibilisierte Laserphotolyse bei 364 nm unter Sauerstoffdruck fast ausschließlich das Endoperoxid 8^[6]. Jedoch konnten nach Laserphotolyse von 3 bei 453 nm unter Sauerstoffdruck (12 bar) nicht einmal Spuren von 8 nachgewiesen

werden, sondern nur Bicyclo[2.1.0]pentan. Das Absorptionsspektrum einer gealterten Lösung von **3** in Pentan (0.75 M) wies eine schwache Bande bei 410 nm auf. In Trifluoressigsäure als Solvens oder bei Verwendung von frisch sublimiertem **3** in Pentan zeigte das UV-Spektrum im langwelligen Bereich ($\lambda > 400$ nm) nur den Ausläufer des Hauptmaximums bei 349 nm.

Aufgrund dieser Ergebnisse folgern wir, daß die schwache Absorption von aliphatischen Azoverbindungen im sichtbaren Bereich ($\lambda > 400$ nm) Verunreinigungen zugeschrieben werden muß. Beim Azoalkan **1** handelt es sich bei der Verunreinigung zweifellos um die Diazoverbindung **7**, die durch photochemische Cycloversion bei der n, π^* -Singulettanregung entsteht^[3]. Experimentelle Beweise für direkte S_0, T_1 -Übergänge in Azoalkanen stehen somit noch aus^[1].

Eingegangen am 6. Mai,
veränderte Fassung am 27. Juni 1986 [Z 1763]

CAS-Registry-Nummern:

1: 16104-45-3 / 2: 34122-54-8 / 3: 2721-32-6.

[1] P. S. Engel, *Chem. Rev.* **80** (1980) 99.

[2] a) N. J. Turro, W. R. Cherry, M. J. Mirbach, M. F. Mirbach, V. Ramamurthy, *Mol. Photochem.* **9** (1978) 111; b) N. J. Turro, W. R. Cherry, M. F. Mirbach, M. J. Mirbach, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 7388.

[3] a) W. Adam, W. D. Gillaspay, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 1699; b) W. Adam, M. Dörr, K. Hill, E. M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 587; c) W. Adam, W. D. Gillaspay, E. M. Peters, K. Peters, R. J. Rosenthal, H. G. von Schnering, *ibid.* **50** (1985) 580.

[4] Synthese und Charakterisierung der neuen Verbindungen: W. Adam, M. Dörr, W. D. Gillaspay, A. Höhn, P. Hössel, T. Oppenländer, R. J. Rosenthal, H. Werner, noch unveröffentlicht.

[5] Eine Umlagerung zur entsprechenden Cyclobutenverbindung und eine Fragmentierung, die im analogen Dihydrosystem (W. Kirmse, K. H. Pook, *Chem. Ber.* **98** (1965) 4022) und bei Cyclopropylenmethyliden (P. B. Shevlin, A. P. Wolf, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 4735) auftraten, konnten hier nicht beobachtet werden. Wir führen dies darauf zurück, daß die Zersetzung der Diazoverbindung **7** hier photochemisch und nicht wie in den anderen Fällen thermisch erfolgt.

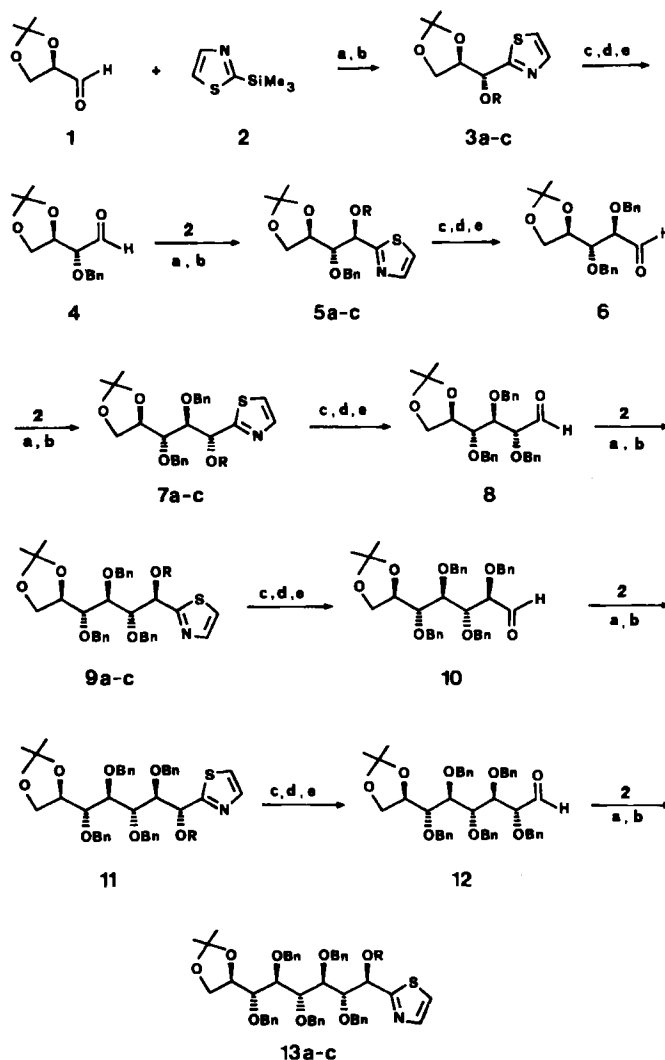
[6] W. Adam, K. Hannemann, R. M. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 929.

Synthese langkettiger Zucker durch iterative, diastereoselektive Homologisierung von 2,3-O-Isopropyliden-D-glycerinaldehyd mit 2-Trimethylsilylthiazol**

Von Alessandro Dondoni*, Giancarlo Fantin,
Marco Fogagnolo und Alessandro Medici

Kohlenhydrate fanden in den letzten Jahren bei präparativ arbeitenden Organikern als Edukte – chirale Vorstufen bei der Synthese komplizierter Naturstoffe^[1] – oder Produkte – Synthese aus einfachen Bausteinen^[2] – großes Interesse. Doch gibt es nur wenige effiziente, iterative Methoden, um aus kurzkettigen Vorläufern Kohlenhydrate aufzubauen^[2]. Wir berichten nun über ein neues Verfahren zur iterativen, diastereogenen Kettenverlängerung von 2,3-O-Isopropyliden-D-glycerinaldehyd **1**^[3] zu D-Aldosen mit bis zu neun C-Atomen in der Kette, die an C-2 und C-3 *anti*-konfiguriert sind (Schema 1). Für die beiden Schlüsselschritte jeder Etappe ist ein 2-substituiertes Thiazol essentiell^[4]: die diastereoselektive Addition von 2-Trimethyl-

silylthiazol **2** an einen chiralen α -Hydroxyaldehyd und die einfache Umwandlung des Thiazolrings in die Formylgruppe. Nachdem wir zeigen konnten, daß das Konzept für eine Etappe realisierbar ist^[4], beschreiben wir nun verbesserte Reaktionsbedingungen und eine Synthese mit sechs Etappen, um so die Eignung der Methode für die Totalsynthese langkettiger Zucker zu demonstrieren.



Schema 1. Iterative Kettenverlängerung von **1**. a, R = SiMe₃; b, R = H; c, R = CH₂Ph. a) CH₂Cl₂, Raumtemperatur, dann Tetrahydrofuran (THF)/F⁹. b) NaH, PhCH₂Br, *n*Bu₄NI, THF, Raumtemperatur. c) MeI, Acetonitril, Rückfluß. d) NaBH₄, MeOH, –10°C. e) HgCl₂, Acetonitril/H₂O, Raumtemperatur.

An der Verlängerung des geschützten D-Glycerinaldehyds **1** um ein C-Atom zum D-Erythrose-Derivat **4** seien Prinzip und Einzelheiten der Reaktionssequenz erläutert^[5]: Bei der Umsetzung von **1** mit **2** wird nach der Desilylierung des Primärprodukts **3a** das (*R,R*)-Thiazol **3b** als einziges Diastereomer erhalten (Tabelle 1)^[6], das durch Benzilylierung in **3c** überführt wird. Daraus läßt sich in guter Ausbeute (Tabelle 1) die Aldose **4** durch Thiazol-Formyl-Umwandlung erhalten. Hierfür wurde ein bekanntes Verfahren (siehe^[4]) – *N*-Methylierung zum Thiazoliumhalogenid, Reduktion zum Thiazolidin, Hydrolyse zum Aldehyd – etwas modifiziert. Die mit hoher chemischer Ausbeute und großer *anti*-diastereofacialer Selektivität ablaufende Reaktion von **2** mit **1** ist der Schlüsselschritt dieser Synthese, die in fünf weiteren Etappen mit gleicher Effizienz

[*] Prof. Dr. A. Dondoni, Dr. G. Fantin, Dr. M. Fogagnolo, Dr. A. Medici
Dipartimento di Chimica, Laboratorio di Chimica Organica,
Università di Ferrara
I-44100 Ferrara (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Ministero Pubblica Istruzione (Rom) gefördert. Wir danken Prof. Dr. S. Hanessian (Montreal) und Prof. Dr. V. Jäger (Würzburg) für nützliche Diskussionen sowie dem Hochfeld-NMR-Zentrum, CNR (Bologna), für die Aufnahme der 300MHz-NMR-Spektren.