

- [4] a) W. Breuer, H. J. Frohn, M. Giesen, S. Jakobs, *12th Int. Symp. Fluorine Chem.*, Santa Cruz, Ca, USA 1988 ("Aryl-Fluorine-Metathesis Reactions on Halogen Fluorides and Xenon Difluoride: a Comparison of Preparative Results."). Beim gleichen Symposium berichteten D. Naumann und W. Tyrra über die Beobachtung von $[C_6F_5X]^{19}([C_6F_5)_2BF]^0$ in Lösung.
 b) H. J. Frohn, S. Jakobs, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1989, 625–627;
 c) D. Naumann, W. Tyrra, *ibid.* 1989, 47–50.

[5] H. J. Frohn, M. Giesen, *J. Fluorine Chem.* 24 (1984) 9–15.

[6] W. Breuer, H. J. Frohn, *J. Fluorine Chem.* 34 (1987) 443–451.

[7] H. J. Frohn, *Chem.-Ztg.* 108 (1984) 146–147.

[8] Kristallstrukturanalyse: Syntex-P2₁-Vierkreisdiffraktometer, Mo_{K-Strahlung, Graphitmonochromator, Szentillationszähler, $T = 150\text{ K}$, empirische Absorptionskorrekturen, EXTL- und SHELXTL-Programme, Direkte Methoden, Kleinste-Quadrate-Anpassung; monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 11.690(3)$ Å, $b = 12.956(3)$ Å, $c = 16.591(4)$ Å, $\beta = 90.47(2)^{\circ}$, $V = 2512.7$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.018\text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_K) = 15.1\text{ cm}^{-1}$; Kristalldimensionen ca. $0.30 \times 0.24 \times 0.21$ mm³, θ-2\theta$ -Scan, $2\theta_{\text{max.}} = 50^{\circ}$, 4601 unabhängige Reflexe, $R(R_w) = 0.063\ (0.075)$ für 3858 Reflexe mit $F_o > 3.92\sigma(F_o)$ (410 Variable, H-Atome des koordinierten MeCN-Moleküls als ideale starre Gruppe mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor, alle anderen Atome individuell mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert, H-Atome des fehlgeordneten MeCN-Moleküls nicht berücksichtigt, ein Skalierungsfaktor). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54019, der Autoren und des Zeitschriftenzitals angefordert werden.}

[9] R. Faggiani, D. K. Kennepohl, C. J. L. Lock, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 563–571.

[10] H. J. Frohn, J. Helber, A. Richter, *Chem.-Ztg.* 107 (1983) 169–172.

[11] J. F. Sawyer, G. J. Schrobilgen, S. J. Sutherland, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 4064–4072.

[12] A. A. A. Emara, G. J. Schrobilgen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1644–1646.

Erstes Beispiel eines *ethylen*selektiven löslichen Ziegler-Katalysators der Zirconocen-Klasse

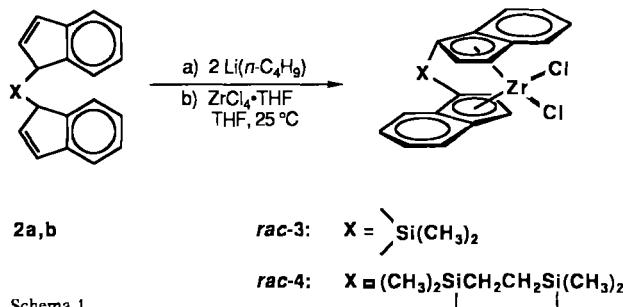
Professor Wolfgang Hilger zum 60. Geburtstag gewidmet

Von Wolfgang A. Herrmann*, Jürgen Rohrmann*,
Eberhardt Herdtweck, Walter Spaleck und Andreas Winter

Chirale, starre Metallocen-Derivate mit Metallen der vier-ten Nebengruppe sind im Zusammenwirken mit Methylalu-minoxan (Cokatalysator) hochaktive, stereospezifische Ka-talysatoren für die Polymerisation von α -Olefinen^[1-4]. Die chiralen Komplexe können hierbei als Racemate eingesetzt werden. So lässt sich mit dem Katalysator *rac*-[Ethylen-1,2-bis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirconiumdichlorid **1** hoch-isotaktisches Polypropylen mit enger Molmassenverteilung herstellen^[11]; die mittleren Molmassen der Polymere sind in-dessen für technische Anwendungen zu niedrig. Unser Ziel bestand deshalb in der Verbesserung der Katalysatoreigen-schaften durch schrittweise Modifizierung des Liganden-sy-stems. Hierzu wurde zunächst die Verklammerung der bei-den Indenyl-Liganden durch Einführung von Silylgruppen variiert.

Nach Überführung der aus Indenyllithium und den entsprechenden Dichlorsilanen zugänglichen Bis(indenyl)-Systeme **2a, b** in die Dilithio-Verbindungen und deren anschließender Umsetzung mit Zirconiumtetrachlorid (Schema 1) werden die neuen silylverbrückten Komplexe **3** und **4** jeweils als reine Racemate erhalten; die gleichermaßen entstehenden *meso*-Formen können aufgrund ihres andersartigen Löslichkeitsverhaltens *quantitativ* abgetrennt werden. Die vollständige

dige Abtrennung der *meso*-Formen ist deshalb notwendig, weil bei der Propylen-Polymerisation sonst auch unerwünschtes ataktisches Polymer entsteht.



Schema 1.

Bei der Polymerisation von Propylen in flüssigem Monomer (Massepolymerisation) mit Methylaluminoxan als Co-katalysator zeichnet sich der Dimethylsilyl-verbrückte Komplex 3 durch besonders hohe Aktivität aus (Tabelle 1) und liefert im Vergleich zu 1 Polypropylen mit nahezu doppelter mittlerer Molmasse bei gleichermaßen enger Molmassenverteilung und ohne Isotaktizitätseinbuße. Überraschenderweise ist das Metallocen 4 (mit verlängerter Brücke) *völlig inaktiv gegenüber Propylen*. Um herauszufinden, ob dieser drastische Effekt auf die Größe des Olefins zurückzuführen ist, wurden zum Vergleich Polymerisationsversuche mit Ethylen unternommen. Erneut unerwartet, ist **4 gegenüber Ethylen sehr aktiv**; die Aktivität ist nur um den Faktor 3 niedriger als die von 3 (Tabelle 1). Die gegenüber den Propy-

Tabelle 1. Polymerisation von Propylen (Massepolymerisation) und Ethylen (Suspensionspolymerisation) bei 65 °C.

Metallocen	Aktivität [(kg Polymer) (mmol Zr) ⁻¹ h ⁻¹]	
	Propylen	Ethylen
3	110	19.3
4	0	6.5

len-Aktivitäten niedrigere Ethylen-Aktivität ist auf die unterschiedlichen Polymerisationsverfahren zurückzuführen. Der Bis(indenyl)-Komplex **4** ist damit ein *ethylenselektiver Katalysator*. Da die Ursache dieses Phänomens in der Molekülstruktur von **4** zu vermuten war, haben wir beide Metallocene röntgenstrukturanalytisch charakterisiert (Abb. 1)^[6].

Wie Abbildung 1 oben zeigt, hat der Dimethylsilyl-verbrückte Komplex **3** (Racemat) eine ähnliche Struktur wie das ethylenverbrückte Derivat **1** mit einem C_2 -symmetrischen Ligandensystem^[5], woraus ähnliche Katalysatoreigenschaften resultieren. Lediglich die enge Verklammerung der Indenytringe durch die einatomige Brücke verursacht einen gegenüber **1** vergrößerten Öffnungswinkel des Liganden- systems (62° statt 55° bei **1**). Die dadurch bedingte größere Zugänglichkeit der $ZrCl_2$ -Gruppe, des eigentliches Reaktionszentrums, spiegelt sich in der hohen katalytischen Aktivität wider. Demgegenüber liegt in **4** eine unsymmetrische Anordnung des Ligandensystems vor. Wie Abbildung 1 unten bei gleicher Blickrichtung auf die $ZrCl_2$ -Einheit offenbart, befindet sich die mit ihrer Atomsequenz SiCCSi viel längere Brücke nicht mehr auf der Rückseite des Moleküls, sondern weicht seitwärts aus, was zu einer gegenseitigen Verdrehung der Indenytringe führt. Der „Öffnungswinkel“ liegt hier bei 54° . Mithin ist die katalytische Inaktivität des Metal-

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, Dr. E. Herdtweck
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching
Dr. J. Rohrmann, Dr. W. Spaleck, Dr. A. Winter
Hoechst Aktiengesellschaft
Brüningstraße 50, D-6230 Frankfurt am Main 80

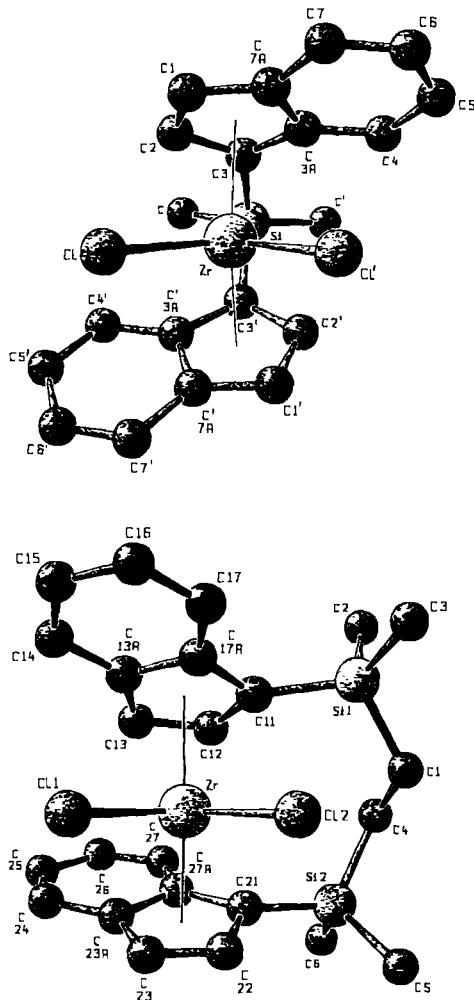


Abb. 1. Oben: Molekülstruktur (SCHAKAL-Darstellung) von **rac-3** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^{\circ}$]: Zr-Cl 243.1(<1), Zr-Cp*(1) 229.3, Si-C3 187.1(1); Cl₂Zr, Cl₁, 98.76(1), Cp*(1), Zr, Cp*(2) 119.04, C3, Si, C3 94.57(6), C, Si, C' 111.2(1) (Cp*: Zentrum des C₅-Teils in den C₅-Liganden). – Unten: Molekülstruktur (SCHAKAL-Darstellung) von **rac-4**. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^{\circ}$]: Zr-Cl1 244.6(1), Zr-Cl2 242.5(1), Zr-Cp*1 223.3, Si1-C11 188.2(3), Si2-C21 187.5(4); Cl1, Zr, Cl2 94.82(4), Cp*(1), Zr, Cp*(2) 128.81, C1, Si1, C11 111.9(1), C2, Si1, C3 108.8(2), C4, Si2, C21 117.2(2), C5, Si2, C6 109.2(2) (Cp*: Zentrum des C₅-Teils in den C₅-Liganden).

locens **4** gegenüber Propylen durch die Abschirmung des Katalysator-Reaktionszentrums durch die voluminöse Brücke und durch den einen zur ZrCl₂-Funktion hin gerichteten Indenyl-Liganden verursacht (Abb. 1 unten, „oberer“ Ligand). Bei dem sterisch anspruchloseren Ethylen-Molekül kommen diese Strukturänderungen nur noch in geringem Maße zum Tragen, und ein drastischer Anstieg der Polymerisationsaktivität ist die Folge. Die Strukturunterschiede schlagen sich im übrigen auch in den Farben nieder: **3** ist orangefarben, **4** ist gelb.

Die hier vorgelegten Befunde zeigen, daß durch Struktur- und Konformationsänderungen der Liganden die Selektivität von Olefin-Polymerisationskatalysatoren der Zirconium-Klasse drastisch verändert werden kann.

Arbeitsvorschriften

Alle Arbeitsschritte sind unter Argon vorzunehmen.

rac-3: Eine Lösung von 5.60 g (19.4 mmol) **2a** [7] in 40 mL THF wird bei Raumtemperatur mit 15.5 mL (38.8 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 M, *n*-Hexan) versetzt. Nach 2 h wird die tiefrote Lösung innerhalb von 4–6 h zu einer Suspension von 7.30 g (19.4 mmol) ZrCl₄ · 2 THF, gelöst in 60 mL THF, getropft. Nach 2 h Rühren wird der orangefarbene Niederschlag abfiltriert und aus

CH₂Cl₂ umkristallisiert. Man erhält 1.20 g (14%) **rac-3** als orangefarbene Kristalle, die sich ab 200 °C allmählich zersetzen. Korrekte Elementaranalysen und Massenspektren (*m/z* = 448). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 28 °C): δ = 7.04–7.60 (m, 8 H, arom. H), 6.90 (dd, 2 H, β -IndH), 6.08 (d, 2 H, α -IndH), 1.12 (s, 6 H, SiCH₃).

rac-4: Eine Lösung von 4.30 g (12.5 mmol) **2b**, hergestellt aus Indenyllithium und 1,2-Bis(chlordinethylsilyl)ethan, in 40 mL THF wird mit 9.3 mL (23.2 mmol) *n*-Butyllithium und 4.40 g (11.6 mmol) ZrCl₄ · 2 THF analog obigem Beispiel umgesetzt. Aus der Reaktionslösung kristallisieren beim Abkühlen auf –35 °C 1.50 g (25%) **rac-4** als gelbe Kristalle, die bei 246–249 °C schmelzen. Korrekte Elementaranalysen und Massenspektren (*m/z* = 532). – ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃, 28 °C): δ = 7.2–7.9 (m, 8 H, arom. H), 6.80 (dd, 2 H, β -IndH), 5.58 (d, 2 H, α -IndH), 0.99–1.29 (m, 4 H, C₂H₄), 0.53 (s, 6 H, SiCH₃), 0.23 (s, 6 H, SiCH₃).

Propen-Polymerisation a) Ein trockener 16 L-Stahlreaktor mit Thermostatierung wird mit Stickstoff gespült und bei 30 °C mit 10 L flüssigem Propen beschickt. Dann werden 30 mL einer Lösung von Methylaluminoxan in Toluol (40 mmol Al; mittlere Molmasse, kryoskopisch, 900 g mol^{–1}) zugegeben. Parallel dazu werden 4.5 mg (0.01 mmol) **rac-3** in 20 mL der gleichen toluolischen Methylaluminoxan-Lösung aufgelöst (27 mmol Al) und durch 15 min Stehenlassen „voraktiviert“. Die organgerote Lösung wird anschließend in den Reaktor gegeben, der dann auf 65 °C erhitzt und 1 h bei dieser Temperatur belassen wird. Nach dem Abkühlen des Reaktors auf 20 °C und Entspannen wird das Produkt vakuumgetrocknet. Ausb. 1.10 kg Polypropylen (M_w = 44 300 g mol^{–1}; M_w/M_n = 2.2; II = 96.2%, ¹³C-NMR). – b) Bei einem gleichartigen Versuch, bei dem 62.1 mg (0.12 mmol) **rac-4** eingesetzt werden, ist kein Polymer zu isolieren; der Reaktor enthält lediglich das eingesetzte Toluol und Zersetzungsprodukte, die von Methylaluminoxan herrühren.

Ethylen-Polymerisation a) Es wird genau wie bei der Propen-Polymerisation verfahren. Statt flüssigem Propen werden 10 L eines gereinigten Kohlenwasserstoffschirms (100–120 °C) eingesetzt, nach Zugabe der Methylaluminoxan-Lösung werden 5 bar Ethylen aufgedrückt. Nach Abbruch der Polymerisation wird das Produkt abgesaugt und vakuumgetrocknet. Setzt man 6.4 mg (0.014 mmol) **rac-3** ein, so erhält man 0.27 kg Polyethylen (M_w = 201 000 g mol^{–1}; M_w/M_n = 2.8). – b) Bei einem gleichartigen Versuch, bei dem 48.8 mg (0.091 mmol) **rac-4** eingesetzt werden, erhält man 0.59 kg Polyethylen (M_w = 480 000 g mol^{–1}, M_w/M_n = 3.7).

Eingegangen am 31. Mai 1989 [Z 3364]

- [1] W. Kaminsky, K. Küpper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem.* 97 (1985) 507; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 507.
- [2] J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6355.
- [3] J. A. Ewen, L. Haspelagh, J. L. Atwood, H. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 6544.
- [4] P. Pino, P. Chioni, J. Wei, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 6189.
- [5] a) F. R. W. P. Wild, M. Wasiczonek, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* 288 (1985) 63; b) S. Collins, B. A. Kuntz, N. J. Taylor, D. G. Ward, *ibid.* 342 (1988) 21.
- [6] R. E. Schmidt, M. Birkhahn, W. Massa, P. Kiprof, E. Herdtweck: STRUX-II, Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendiffraktionsdaten, Universität Marburg 1980/Technische Universität München 1985–1987. – Verbindung **rac-3**: Aus Chloroform orangerote Prismen. Die Auslösungen (*hkl*: $h + k = 2n + 1$, $h0l$: $l = 2n + 1$) sind konsistent mit den monoklinen Raumgruppen *C2/c* und *Cc*. Die Gitterkonstanten sind verfeinert zu $a = 1651.9(2)$, $b = 1214.4(1)$, $c = 1109.6(1)$ pm, $\beta = 122.45(1)^{\circ}$, $V = 1878 \times 10^6$ pm³; Formel $C_{20}H_{18}Cl_2Si_2Zr$; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.586$ g cm^{–3}. In den Rechnungen bestätigte sich die zentrosymmetrische Raumgruppe *C2/c*. Die Messung erfolgte auf einem Vierkreisdiffraktometer CAD 4 (ENRAF-NONIUS; mit Mo_{Kα}-Strahlung, $\lambda = 71.073$ pm; Graphitmonochromator) bei $T = 23 \pm 1$ °C im Meßbereich $2.0^{\circ} \leq \Theta \leq 25.0^{\circ}$ im ω -Scan bei variabler Scan-Breite und Meßzeit $t_{\text{max}} = 90$ s. Von 3636 gemessenen Reflexen sind nach Korrektur einer geringfügigen Zersetzung und Mitteilung 1572 (NO) unabhängige Reflexe mit $I > 1.0\sigma(I)$ und 144 (NV) Parameter „full matrix least squares“ verfeinert worden. – $R = \sum \|F_o\| - |F_c\| / \sum |F_o| = 0.017$; $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2} = 0.022$; GOF = $[\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / (NO - NV)]^{1/2} = 3.960$, $w = 1/\sigma^2(F_o)$. Die Strukturlösung erfolgte mit der Patterson-Methode und Differenz-Fourier-Technik; empirische Absorptionskorrektur ($\mu = 9.2$ cm^{–1}). Die Wasserstoffatome sind Differenz-Fourier-Synthesen entnommen und mit kollektiven (Methylgruppe) bzw. individuellen (Indenylgruppe) isotopen Temperaturfaktoren verfeinert. Anomale Dispersion ist berücksichtigt; Restelektronendichte nach letztem Verfeinerungszyklus + 0.22 e⁰ Å^{–3}, shift/err < 0.00. – Verbindung **rac-4**: Aus Chloroform/n-Hexan zitronengelbe Prismen. Die beobachteten Auslösungen (*h0l*: $l = 2n + 1$, $0k0$: $k = 2n + 1$) sind konsistent mit der monoklinen Raumgruppe *P2₁/n*. Die Gitterkonstanten sind verfeinert zu $a = 1851.6(3)$, $b = 804.3(4)$, $c = 1768.8(4)$ pm, $\beta = 112.58(2)^{\circ}$, $V = 2432 \times 10^6$ pm³; Formel: $C_{24}H_{18}Cl_2Si_2Zr$; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.460$ g cm^{–3}. Die Messung erfolgte auf einem Vierkreisdiffraktometer CAD 4 (ENRAF-NONIUS; Mo_{Kα}-Strahlung, $\lambda = 71.073$ pm; Graphitmonochromator) bei

$T = 24 \pm 1^\circ\text{C}$ im Meßbereich $2.0^\circ < \theta < 22.5^\circ$, ω -Scan, variable Scan-Breite, Meßzeit $t_{\max} = 60$ s. Von 6867 gemessenen Reflexen sind nach Mitteilung und Korrektur einer leichten Zersetzung 2548 (NO) unabhängige Reflexe mit $I > 1.0\sigma(I)$ und 262 (NV) Parameter „full matrix least squares“ verfeinert worden. $R = 0.036$; $R_w = 0.030$; GOF = 2.259. – Die Strukturlösung erfolgte mit Patterson-Methode und Differenz-Fourier-Technik; empirische Absorptionskorrektur ($\mu = 7.7 \text{ cm}^{-1}$). Die Wasserstofflagen sind Differenz-Fourier-Synthesen entnommen und mit kollektivem isotropen Temperaturfaktor verfeinert. Anomale Dispersion ist berücksichtigt. Nach dem letzten Verfeinerungscyclus beträgt die Restelektronendichte $+0.41 \text{ e}^{-3} \text{ \AA}^{-3}$ bei einem shift/err < 0.00 . – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53960, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[7] E. Maréchal, J. P. Tortai, *C.R. Acad. Sci. Paris* 267 (1968) 467.

Anwendung der Dimethyl(phenyl)silyl-Gruppe als Äquivalent einer Hydroxyfunktion bei der Synthese eines L-glycero- α -D-manno-Heptopyranosid-haltigen Trisaccharids aus der dephosphorylierten „inner core“-Region von *Neisseria meningitidis* **

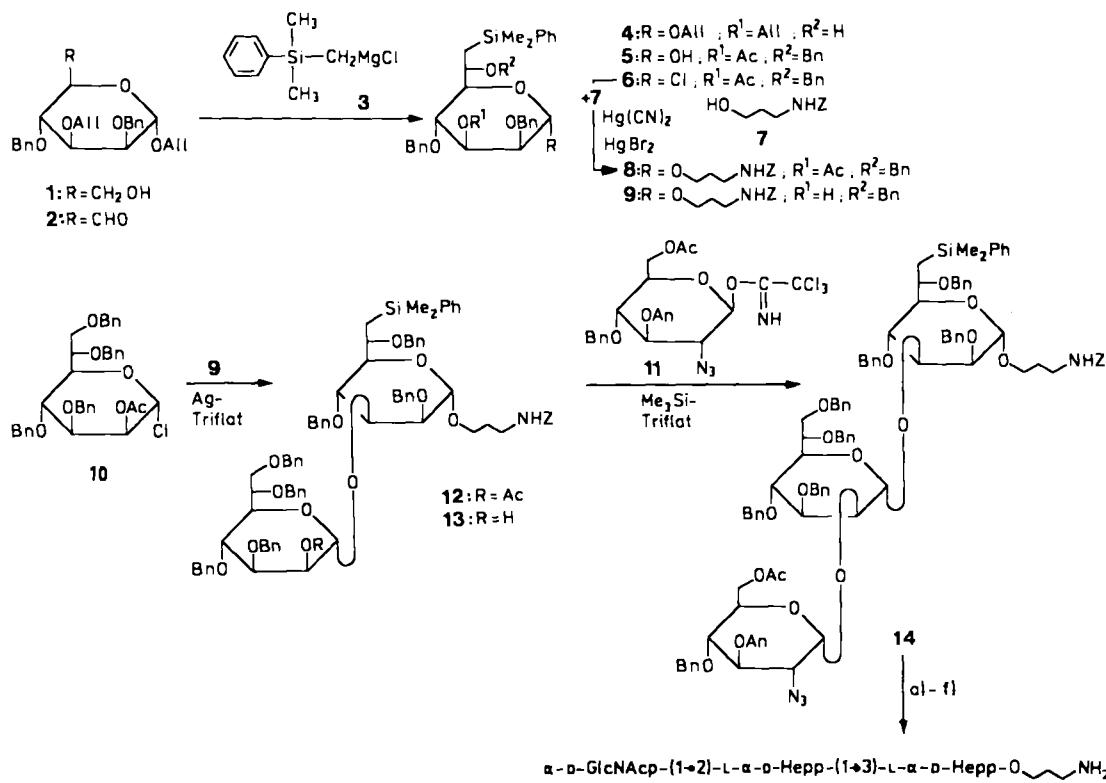
Von Geert J. P. H. Boons, Mark Overhand,
Gijs A. van der Marel und Jacques H. van Boom *

Vor kurzem sind die Strukturen der größten dephosphorylierten Oligosaccharide der L2-, L3- und L5-Serotyp-Lipo-

polysaccharide aus *Neisseria meningitidis* aufgeklärt worden^[1]. Die „core“-Region setzt sich aus einer strukturell invarianten „outer core“-Lacto-N-neotetrose-Einheit und aus einer „inner core“-Region mit Mikroheterogenität zusammen. Aus immunologischen Studien^[2] geht hervor, daß sich die Determinanten für die Serotyp-Spezifität und die Kreuzreaktivität der Lipopolysaccharide größtenteils in der „inner core“-Region der Oligosaccharide befinden. Weiterhin ergab sich, daß Ethanolaminophosphat-Substituenten in nativen Lipopolysacchariden serologisch ohne größere Bedeutung sind.

Um das Verhalten der „inner core“-Region als Antigen und die Spezifität von Antikörpern gegen diese Region untersuchen zu können, haben wir das dephosphorylierte „inner core“-L5-Trisaccharid **15** synthetisiert, das eine Aminopropylgruppe zur Verknüpfung mit einem makromolekularen Träger enthält (Schema 1).

Wesentlich für die Synthese von **15** ist die Zugänglichkeit geeignet geschützter L-glycero-D-manno-Heptopyranosid-Bausteine (L-D-Hepp). Frühere Untersuchungen^[3] ließen vermuten, daß das Allyl- α -D-manno-hexodialdo-1,5-pyranosid **2** durch Umsetzung mit dem Grignard-Reagens **3** um eine Hydroxymethylengruppe zum Schlüsselbaustein L-D-Hepp **4** verlängert werden kann. **4** enthält an C-7 eine Dimethyl(phenyl)silyl-Gruppe als Äquivalent einer Hydroxygruppe. Das Substrat **2** wurde durch Swern-Oxidation aus Verbindung **1** erhalten, die in 30 % Ausbeute aus Allyl- α -D-manno-pyranosid^[4] hergestellt wurde. **2** und **3** reagieren tatsächlich mit



Schema 1. a) Dioxan, CH_3OH , 4N NaOH (29:9:2, v/v), 3 h, 50°C . b) Pyridin, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$, H_2O (30:10:1, v/v), H_2S , 18 h, 20°C . c) Ac_2O , Pyridin (1:1, v/v), 3 h, 20°C . d) AcOH , AcOOH , NaOAc , KBr , 2 h, $10-20^\circ\text{C}$. e) CH_3OH , NaOCH_3 . f) Pd-C , 18 h, 1 bar. – Ag- und $\text{Me}_3\text{Si}-\text{Triflat}$ = Silber- bzw. Trimethylsilyltrifluormethansulfonat. All = Allyl, Bn = Benzyl, An = Anisoyl, Z = Benzyloxycarbonyl.

[*] Prof. Dr. J. H. van Boom, Drs. G. J. P. H. Boons, M. Overhand, Dr. G. A. van der Marel
Gorlaeus Laboratories
P.O. Box 9502, NL-2300 RA Leiden (Niederlande)

[**] Diese Arbeit wurde durch das WHO-Programm für die Entwicklung von Impfstoffen gefördert.

guter Diastereomeren-Reinheit^[3] ($\geq 95\%$) in 70 % Ausbeute zum Schlüsselbaustein **4** [$[\alpha]^{20}_{\text{D}} + 26.9$ ($c = 0.99$, CHCl_3)]. Durch die folgenden gängigen Reaktionsschritte konnte **4** in einer Gesamtausbeute von 42 % in Verbindung **5** übergeführt werden: Benzylierung^[5], einstufige Desalylierung^[6], Acetylierung und regioselektive Desacetylierung^[7]. Durch