

- Put. A. A. Schilperoord, *ibid.* 13 (1974) 2476; g) J. J. Bour, P. T. Beurskens, J. J. Steggerda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 221; h) P. J. M. W. L. Birker, J. J. Bour, J. J. Steggerda, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 1254; i) P. J. M. W. L. Birker, P. T. Beurskens, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 93 (1974) 218; j) J. C. Brewer, T. J. Collins, M. R. Smith, B. D. Santarsiero, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 423; k) T. J. Collins, T. G. Richmond, B. D. Santarsiero, B. G. R. T. Treco, *ibid.* 108 (1986) 2088. – Zur Diskussion der geringen Affinität dieser Verbindungen zu „typischen“ axialen  $\sigma$ -Donor-Liganden siehe [1 j]. – Quadratisch-planare Cobalt(III)-Komplexe wurden mit „harmlosen“ („innocent“) und potentiell nicht harmlosen Liganden dargestellt. Der hier verwendete Ligand gehört zu den harmlosen Liganden. Zur Diskussion der Begriffe siehe F. C. Anson, T. J. Collins, T. G. Richmond, B. D. Santarsiero, J. E. Toth, B. G. R. T. Treco, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2974. – [1 a–f]: aliphatische und aromatische Thiolat-Liganden; [1 g–i]: harmlose Biuret-Liganden; [1 j, k]: aromatische und harmlose aliphatische vierzählige Diamid-Dialkoxid-Liganden.
- [2] Kristalldaten: Einkristalle von  $[(CH_3)_4N][Co(\eta^4-1)] \cdot H_2O$ ,  $20 \pm 1^\circ C$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/C-C_2$  (No. 14) mit  $a = 17.221(3)$ ,  $b = 19.075(6)$ ,  $c = 21.797(6)$  Å,  $\beta = 109.74(2)^\circ$ ,  $V = 6739(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ver.}} = 1.137$  g cm<sup>-3</sup>;  $\mu_a(Cu_K\alpha) = 5.2$  mm<sup>-1</sup>, 9248 unabhängige, absorptionskorrigierte Reflexe mit  $2\theta(Cu_K\alpha) < 115.0^\circ$ ; Nicolet-Diffraktometer, Ni-gefilterte  $Cu_K\alpha$ -Strahlung, Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELX TL, modifiziert von Crystallogics Company). Die Strukturparameter wurden für 4033 unabhängige Reflexe mit  $2\theta_{Cu_K\alpha} < 115^\circ$  und  $I > 3\sigma(I)$  bis  $R_1$  (ungeachtet) = 0.054 unter Verwendung der Least-Square-Techniken verfeinert (anisotrop für 88 Nicht-Wasserstoffatome, isotrop für alle Wasserstoffatome). Die 28 Methylgruppen wurden als starre idealisierte  $sp^3$ -Rotoren behandelt. Die verbleibenden H-Atome wurden in ideal  $sp^3$ -hybridisierten Positionen mit einem Abstand C-H = 0.96 Å fixiert. Die Dichte ist ohne fehlgeordnete Halogenkohlenwasserstoff-Moleküle im Gitter berechnet. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (UK), unter Angabe des vollständigen Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [3] a) J. D. Dunitz, F. K. Winkler, *J. Mol. Biol.* 59 (1971) 169; b) *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. B* 31 (1975) 251; c) A. Walsh, M. Levitt, S. Lifson, *J. Mol. Spectrosc.* 33 (1970) 84.
- [4] Der Verdrillungswinkel  $\tau$  und die Pyramidalisierungsterme  $\chi_C$  und  $\chi_N$  wurden wie folgt aus den primären Torsionswinkeln  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  und  $\omega_3$  erhalten:  $\tau = (\omega_1 + \omega_3)/2$ ;  $\chi_N = (\omega_2 - \omega_3 + \pi) \bmod 2\pi$ ;  $\chi_C = (\omega_1 - \omega_3 + \pi) \bmod 2\pi$ . Hier verwendeten wir den modifizierten Verdrillungswinkel:  $\bar{\tau} = (\tau) \bmod \pi$  [5a].  $\bar{\tau}$  hat bei  $\pm 90^\circ$  den größten Wert und kann als Winkel zwischen den idealisierten Positionen der  $p_z$ -Orbitale an C und N interpretiert werden. Die Pyramidalisierungsterme haben bei  $\pm 60^\circ$  ihren größten Wert.
- [5] Die anderen beiden Klassen sind 1) über Isomerisierung am Metallzentrum zugängliche Komplexe, bei denen nichtplanare Amido-*N*-Liganden thermodynamisch günstiger als die planaren Analoga sind; 2) Komplexe, bei denen die Abweichung von der Planarität hauptsächlich durch sterische Effekte zustandekommt. a) T. J. Collins, R. J. Coots, T. T. Furutani, J. T. Keech, G. T. Peake, B. D. Santarsiero, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 5333, zit. Lit.; b) F. C. Anson, T. J. Collins, S. L. Gipson, J. T. Keech, T. E. Krafft, G. T. Peake, *ibid.* 108 (1986) 6593; c) T. J. Collins, T. Lai, G. T. Peake, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 1674; d) T. J. Collins, J. M. Workman, *Angew. Chem.* 101 (1989) 924; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 912; e) F. C. Anson, J. A. Christie, T. J. Collins, R. J. Coots, T. T. Furutani, S. L. Gipson, J. T. Keech, T. E. Krafft, B. D. Santarsiero, G. H. Spies, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4460; f) C. J. Barner, T. J. Collins, B. E. Mapes, B. D. Santarsiero, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 4322.
- [6] a) D. W. Margerum, J. S. Rybka, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 2784; b) J. S. Rybka, D. W. Margerum, *ibid.* 20 (1981) 1453; c) L. L. Diaddario, W. R. Robinson, D. W. Margerum, *ibid.* 22 (1983) 1021.
- [7] Zusammenfassung von Arbeiten über makrocyclische Liganden mit einer, zwei oder drei Amidgruppen: E. Kimura, *J. Coord. Chem.* 15 (1986) 1.
- [8] T. J. Collins, S. W. Gordon-Wylie, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 4511.
- [9] T. J. Collins, R. D. Powell, C. Slebodnick, E. S. Uffelman, unveröffentlicht.

## Totalsynthese von Allonojirimycin (5-Amino-5-desoxy-D-allopyranose)\*\*

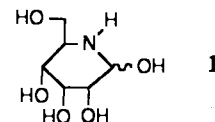
Von Yves Auberson und Pierre Vogel\*

Ersetzt man das Ringsauerstoffatom in Furanosen und Pyranosen durch Stickstoff<sup>[1, 2]</sup>, so entstehen sehr potente

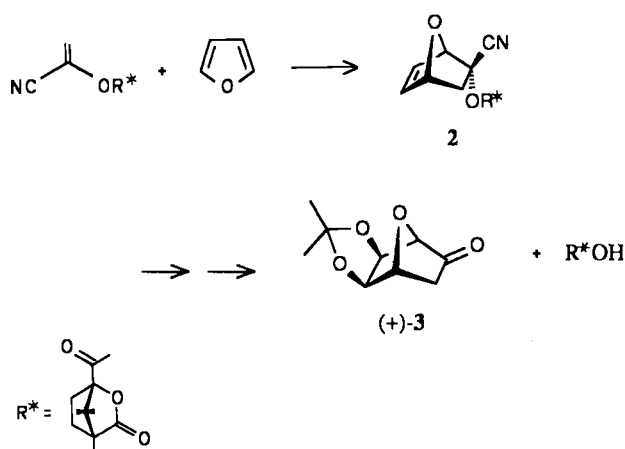
[\*] Prof. P. Vogel, Y. Auberson  
Institut de chimie organique de l'Université  
rue de la Barre 2, CH-1005 Lausanne (Schweiz)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Swiss National Science Foundation, vom Fonds Herbette (Lausanne) und von der Hoffmann-La Roche & Cie AG (Basel) gefördert.

und spezifische Glycosidase-Inhibitoren, deren therapeutische Bedeutsamkeit kürzlich beschrieben wurde<sup>[3]</sup>. Die 5-Amino-5-desoxyhexopyranose-Derivate von D-Glucose (Gluconojirimycin<sup>[1, 4]</sup>, D-Mannose (Mannojirimycin<sup>[5]</sup>), D-Galactose (Galactonojirimycin<sup>[6, 7]</sup>) und L-Altrose<sup>[3, 8]</sup> sind bekannt, ebenso ihre 1-Desoxyderivate<sup>[3, 8]</sup> sowie 5-Amino-1,5-didesoxy-L-fucose<sup>[3, 9]</sup>. Wir stellen hier eine Totalsynthese vor, die in wenigen Schritten zum bisher unbekannten Allonojirimycin 1 (5-Amino-5-desoxy-D-allopyranose) führt.

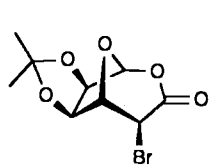


Als Edukt diente die Diels-Alder-Verbindung 2 aus Furan und (–)-(1-Cyanvinyl)-1(*S*)-camphansäure-Ester<sup>[10]</sup>. Doppelte Hydroxylierung, Schutz des entstandenen Glycols durch Ketalisierung mit Aceton und anschließende Verseifung lieferten das optisch reine Keton (+)-3 (60%) und (1*S*)-Camphansäure (Rückgewinnung des chiralen Hilfsreagens)<sup>[11]</sup>. In drei Schritten<sup>[12]</sup> entstand aus (+)-3 das

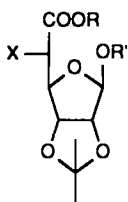


Bromlacton (–)-4 (72% Gesamtausbeute), das bei  $20^\circ C$  mit Allylalkohol in Anwesenheit von  $CH_3SO_3H$  zu (–)-5 (66%) umgesetzt wurde. Eine Verseifung des Uronsäureesters (–)-5 (und anderer Esterderivate) mit  $K_2CO_3$ , KOH oder  $NH_3$  führte zur Epimerisierung an C5. Die selektive Hydrolyse von (–)-5 zur Säure (–)-6 gelang hingegen bei Erhitzen in EtOH/ $H_2O$  9/1 in Gegenwart von 0.1 Äquiv.  $Rh(Ph_3P)_3Cl$  und 0.2 Äquiv. 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO). Eine Isomerisierung vom Allylether zum Prop-1-enylether<sup>[13]</sup> fand unter diesen Bedingungen nicht statt. Aus dem Kaliumsalz von (–)-6 entstand mit  $NaN_3$  (DMF,  $60^\circ C$ , 8 h) unter Erhalt der Konfiguration das Azid (–)-7 (90%)<sup>[14]</sup>.

Die katalytische Hydrierung von (–)-7 ( $H_2$ , Pt/C, EtOH) und die anschließende Reduktion der Säuregruppe mit  $BH_3 \cdot Me_2S$  (THF) lieferten 8, das in 1 N wäßriger HCl zu (–)-1·HCl (ca. 15%) reagierte. Eine bessere Synthesemethode von (–)-1 bestand jedoch darin, das Cäsiumsalz von (–)-6 mit  $CsN_3$  ins Azid (–)-7 und dieses mit  $PhCH_2Br$  in DMF in den Benzylester (–)-9 (83% bezogen auf (–)-5) zu überführen. Anschließend wurde (–)-9 mit  $LiAlH_4$  in THF zu (–)-10 reduziert (61%), aus dem in 1 N HCl (–)-1·HCl entstand. Dieses Produkt zeigt das für Allopyranose-, nicht aber für Talopyranose-Derivate typische  $^1H$ -NMR-Spektrum [360 MHz,  $^3J(H-C1, H-C2) = 9$  Hz,  $^3J(H-C4, H-C5) = 10.5$  Hz]<sup>[12]</sup>. Die Reaktion von (–)-6 nach (–)-7 verläuft



(-)-4

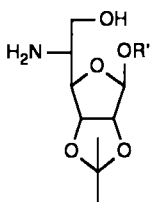


(-)-5: X=Br, R=R'=Allyl

(-)-6: X=Br, R=H, R'=Allyl

(-)-7: X=N<sub>3</sub>, R=H, R'=Allyl

(-)-9: X=N<sub>3</sub>, R=Bn, R'=Allyl

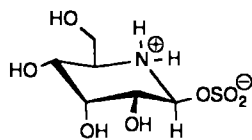


8: R'=n Pr

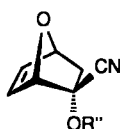
(-)-10: R'=Allyl

also unter Retention der Konfiguration; eine Epimerisierung an C5 bleibt aus. 1·HCl ist in Wasser nicht stabil und zerfällt bereits bei 20 °C in Pyridinderivate. Dagegen ist das Bisulfit (-)-11 aus der Reaktion von (-)-10 mit SO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O (50 °C, 3 d) und SO<sub>2</sub>/EtOH (0 °C, Ausbeute 54%) eine stabile, kristalline Verbindung, die vollständig charakterisiert werden konnte. Das 250 MHz-Spektrum von (-)-11 entspricht dem von (-)-1·HCl; eine Messung in D<sub>2</sub>O bestätigte die Pyranosestruktur.

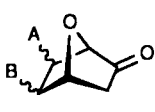
Da das Diels-Alder-Addukt 12 [R'=(1R)-Camphanoyl] ebenfalls leicht zugänglich ist, eignet sich unsere Methode auch zur Synthese von 5-Amino-5-desoxy-L-Allopyranose. Die 7-Oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl-Derivate 2, 12 und ihre Enone können an C5 und C6 durch viele Gruppen A und B mit hoher Regio- und Stereoselektivität substituiert werden<sup>[15]</sup> (vgl. 13). Diese Synthesestrategie ermöglicht es demnach im Prinzip, alle Arten von 5-Amino-5-desoxy-heoxyranose-Derivaten 14 leicht herzustellen.



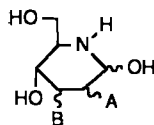
(-)-11



12



13



14

### Experimentelles

(-)-5: Eine Lösung aus (-)-4 [12] (0.5 g, 1.54 mmol), Allylalkohol (10 mL) und CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H (90 µL) wurde 18 h bei 20 °C belassen. Anschließend wurde eine gesättigte wässrige NaHCO<sub>3</sub>-Lösung hinzugefügt (20 mL), das Lösungsmittel verdampft, der Rückstand in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Filtration an Kieselgel [AcOEt/Petroläther 1/2, R<sub>f</sub> = 0.69] ergab 426 mg (66%) (-)-5 als farbloses Öl. [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -58 (c = 1.55, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2980, 1740 cm<sup>-1</sup> [16].

(-)-6: Ein Gemisch aus (-)-5 (265 mg, 0.7 mmol), EtOH (18 mL), H<sub>2</sub>O (2 mL), Rh(Ph<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>Cl (70 mg, 0.07 mmol) und DABCO (18 mg, 0.14 mmol) wurde 5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von wässriger 0.5 N KOH (20 mL) und Einengen auf etwa 20 mL wurde zweimal mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen (je 20 mL). Die wässrige Phase wurde mit 1 N HCl (20 mL) angesäuert und viermal mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert (je 25 mL). Nach Trocknen über MgSO<sub>4</sub> und Entfernen des Lösungsmittels blieben 214 mg (87%) (-)-6 als farbloses Öl. [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -74 (c = 0.63, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). IR(CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 2980, 2940, 1720 cm<sup>-1</sup> [16].

(-)-7: Die oben beschriebene Lösung des rohen Kaliumsalzes von (-)-6 (143 mg der Säure, 0.42 mmol) wurde zur Trockene eingedunstet, in DMF (2.5 mL) gelöst und mit NaN<sub>3</sub> (61 mg, 0.92 mmol) versetzt. Die Lösung wurde 8 h auf 60 °C erhitzt, anschließend mit 0.5 N NaOH (20 mL) verdünnt, mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) gewaschen, mit 1 N HCl (20 mL) angesäuert und dreimal mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (je 10 mL) extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden über MgSO<sub>4</sub>

getrocknet, und das Lösungsmittel wurde verdampft. Man erhielt 114 mg (90%) (-)-7 in Form eines gelben Öls. IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 2990, 2105, 1720 cm<sup>-1</sup> [16].

(-)-9: (-)-6 (378 mg, 1 mmol) wurde in wasserfreiem DMF (5 mL) mit Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (182 mg) neutralisiert und 15 min bei 20 °C gerührt. Anschließend wurde CsN<sub>3</sub> (403 mg, 2.2 mmol) hinzugefügt und das Reaktionsgemisch 8 h bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf 20 °C wurde PhCH<sub>2</sub>Br (500 µL) hinzugegeben und, nach 10 min Rühren, 1 N HCl (40 mL). Man extrahierte dreimal mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (je 20 mL), wusch die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter NaCl-Lösung (20 mL) und trocknete über MgSO<sub>4</sub>. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand an Kieselgel filtriert (AcOEt/Petroläther 1/4, R<sub>f</sub> = 0.5). Das verbliebene gelbliche Öl (419 mg, 96%) wurde säulenchromatographisch an Kieselgel weiter gereinigt. Man erhielt 253 mg (58%) analysenreines (-)-9. [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -41 (c = 0.96, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). IR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 2990, 2940, 2100, 1740 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.39 (m, 5H), 5.75 (dddd, <sup>3</sup>J = 17, 10.5, 6.5 Hz; 1H), 5.30, 5.22 (2 d, <sup>2</sup>J = 12 Hz; je 1H), 5.18 (dm; 1H), 5.15 (dm; 1H), 5.11 (s; H-C1), 4.88 (dd, <sup>3</sup>J = 6.0, 1.0 Hz, H-C3), 4.63 (d, <sup>2</sup>J = 6 Hz; H-C2), 4.48 (dd, <sup>2</sup>J = 9.0, 1.0 Hz; H-C4), 4.06, 3.78 (2 ddt; je 1H), 3.85 (d, <sup>3</sup>J = 9.0 Hz; H-C5), 1.48, 1.31 (2s; 2 Me) [16].

(-)-10: Ein Gemisch aus (-)-9 (50 mg, 0.13 mmol), LiAlH<sub>4</sub> (14 mg) und wasserfreiem THF (2 mL) wurde 1 h bei 20 °C gerührt, dann mit 1 N HCl (10 mL) hydrolysiert, zweimal mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen (je 10 mL), mit 2 N NaOH (10 mL) versetzt und erneut zweimal mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (je 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Verdampfen des Lösungsmittels verblieben 21 mg (61%) (-)-10 als farbloses Öl, das langsam an Viskosität zunahm. [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -46.5 (c = 0.72, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3380, 3300, 2990, 2940, 2860, 1378, 1080 cm<sup>-1</sup>. (-)-10, das aus (±)-3 wie oben beschrieben hergestellt wurde, ist ein farbloser Feststoff, Fp = 83.5–84.5 °C.

1·HCl: Eine Lösung aus (-)-10 (100 mg, 0.38 mmol) und 1 N HCl (2 mL) wurde 18 h bei 20 °C belassen. Nach Entfernen des Lösungsmittels blieb 1·HCl als instabiler, farbloser Feststoff zurück. <sup>1</sup>H-NMR (360 MHz, CD<sub>3</sub>OD): δ = 4.59 (d, J = 9 Hz; H-C1), 4.14 (t, J = 2.5 Hz; H-C3), 3.96 (d, J = 3.5 Hz; H<sub>2</sub>C6), 3.82 (dd, J = 10.5, 2.5 Hz; H-C4), 3.71 (dd, J = 9.0, 2.5 Hz; H-C2), 3.49 (dt, J = 10.5, 3.5 Hz; H-C5).

(-)-11: Eine Lösung von (-)-10 (100 mg, 0.38 mmol) in H<sub>2</sub>O (2 mL) wurde 3 d bei 55 °C begast. Nach Zugabe von EtOH (2 mL) wurde die Lösung bei 0 °C nochmals mit SO<sub>2</sub> gesättigt und der Niederschlag isoliert. Man erhielt 54 mg (54%) (-)-11 in Form farbloser Kristalle, Fp = 104–106 °C (Zers.). [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -3.8 (c = 1.55, H<sub>2</sub>O). IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3420, 3060–3020, 1570, 1425, 1210, 1065, 1045 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, D<sub>2</sub>O): δ = 4.19 (d, J = 11 Hz; H-C1), 4.13 (dd, J = 2.5, 1.5 Hz; H-C3), 4.05 (dd, J = 11.0, 2.5 Hz; H-C2), 3.94, 3.84 (2 dd, <sup>2</sup>J = 13, <sup>3</sup>J = 2.5 Hz; H<sub>2</sub>C6), 3.84 (dd, J = 11.0, 1.5 Hz; H-C4), 3.40 (dt, J = 11.0, 2.5 Hz; H-C5). <sup>13</sup>C-NMR (90.55 MHz, CD<sub>3</sub>OD/D<sub>2</sub>O 1/1): δ = 71.8 (d, <sup>1</sup>J(C,H) = 151 Hz), 68.4 (d, <sup>1</sup>J(C,H) = 150 Hz), 68.3 (d, <sup>1</sup>J(C,H) = 150 Hz), 66.1 (d, <sup>1</sup>J(C,H) = 142 Hz; C1, C2, C3, C5), 58.5 (t, <sup>1</sup>J(C,H) = 146 Hz; C6), 57.5 (d, <sup>1</sup>J(C,H) = 164 Hz; C4). Korrekte Elementaranalyse. (±)-11, Fp = 143–145 °C (Zers.).

Eingegangen am 19. Juni 1989 [Z 3402]

- [1] H. Paulsen, A. Todt, *Angew. Chem.* 78 (1966) 501; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 495; *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* 23 (1968) 115.
- [2] L. E. Fellows, *Chem. Br.* 1987, 842, zit. Lit.
- [3] G. W. J. Fleet, *Chem. Br.* 1989, 287, zit. Lit.
- [4] S. Inouye, T. Tsuruoka, T. Niida, *Tetrahedron* 24 (1968) 2125; E. Truscheit, W. Frommer, B. Junge, L. Müller, D. Schmidt, W. Wingender, *Angew. Chem.* 93 (1981) 738; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 744; B. Rajanikanth, R. Seshadri, *Tetrahedron Lett.* 30 (1989) 755.
- [5] G. Legler, E. Jülich, *Carbohydr. Res.* 128 (1984) 61; T. Niwa, T. Tsuruoka, H. Goi, Y. Kodama, I. Itoh, S. Inouye, Y. Yamada, T. Niida, M. Nobe, Y. Ogawa, *J. Antibiotics* 37 (1984) 1579.
- [6] G. Legler, S. Pohl, *Carbohydr. Res.* 155 (1986) 119.
- [7] Y. Miyako, M. Ebata, *J. Antibiotics* 40 (1987) 122.
- [8] A. Richardson, L. Hough, D. Hendry, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 4601; G. Fleet, N. Ramsden, D. Witty, *Tetrahedron* 45 (1989) 319, 327.
- [9] G. Fleet, A. Shaw, S. Evans, L. Fellows, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 841; H. Paulsen, M. Matske, *Liebigs Ann. Chem.* 1988, 483.
- [10] E. Vieira, P. Vogel, *Helv. Chim. Acta* 66 (1983) 1865; A. Warm, P. Vogel, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 5348.
- [11] J. Wagner, E. Vieira, P. Vogel, *Helv. Chim. Acta* 71 (1988) 624; siehe auch R. R. Schmidt, C. Beitzke, A. K. Forrest, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 909; E. Vieira, P. Vogel, *Helv. Chim. Acta* 65 (1982) 1700.
- [12] Y. Auberson, P. Vogel, *Helv. Chim. Acta* 72 (1989) 278.
- [13] E. Corey, J. Suggs, *J. Org. Chem.* 38 (1973) 3224.
- [14] E. Grunwald, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* 70 (1948) 841.
- [15] K. A. Black, P. Vogel, *J. Org. Chem.* 51 (1987) 5341; C. LeDrian, P. Vogel, *Helv. Chim. Acta* 70 (1986) 1703; J.-L. Reymond, P. Vogel, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 3695.
- [16] Die weiteren spektralen Daten und die Elementaranalysen bestätigen die Strukturen der hier beschriebenen neuen Verbindungen (Y. Auberson, unveröffentlicht).