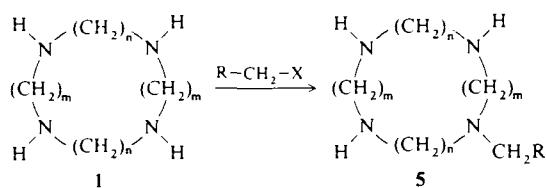


Schema 1.

siert. Nach diesem Prinzip wurde eine Reihe von Makrocyclen alkyliert (Tabelle 1). Die Anwendung dieser Methode auf weniger symmetrische Aza-Makrocyclen (z. B. Isocyclam (3322)) führte zu einer Mischung von Regioisomeren, die mit den üblichen Techniken nur schwer getrennt werden können; die Methode ist daher besser für symmetrische Makrocyclen geeignet.

Tabelle 1. Mono-N-Funktionalisierung von Tetraaza-Makrocyclen 1.



| I             | n | m | R   | X  | Ausb. [%] | $\delta(^1\text{H})$ [ppm] | m/z (M <sup>+</sup> ) |
|---------------|---|---|---|----|-----------|----------------------------|-----------------------|
| Cyclo (2222)  | 2 | 2 | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                 | Br | 90        | 3.7                        | 262                   |
|               |   |   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                 | OH | 80        |                            |                       |
| Cyclam (2323) | 2 | 3 | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                 | Br | 96        | 3.6                        | 290                   |
|               |   |   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                 | OH | 92        |                            |                       |
|               |   |   | H <sub>2</sub> C=CH   | Br | 80        |                            |                       |
|               |   |   | H <sub>2</sub> C=CH   | OH | 75        | 3.1                        | 240                   |
|               |   |   | HC≡C  | Br | 92        |                            |                       |
|               |   |   | HC≡C  | OH | 83        | 3.5                        | 238                   |
|               |   |   | Fc [b]  | Cl | 80        |                            |                       |
|               |   |   | Fc [b]  | OH | 85        | 3.6                        | 384                   |
|               |   |   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>                 | Br | 86        | [c]                        | 304                   |
|               |   |   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> | Br | 75        | [c]                        | 318                   |
| „3333“        | 3 | 3 | n-C <sub>11</sub> H <sub>23</sub>                             | Br | 75        | [c]                        | 368                   |
|               |   |   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                 | Br | 90        | 3.5                        | 318                   |
| „3434“        | 3 | 4 | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                 | OH | 80        |                            |                       |
|               |   |   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                 | Br | 93        | 3.5                        | 346                   |

[a] Signal der exocyclischen N-CH<sub>2</sub>-Gruppe. [b] Fc = Ferrocenyl. [c] Vom Signal der endocyclischen N-CH<sub>2</sub>-Gruppe überlagert.

Dieses einfach durchzuführende Verfahren ist somit eine leistungsfähige Strategie zur Synthese mono-N-funktionalisierter Tetraaza-Makrocyclen.

### Experimentelles

Allgemeines Verfahren: Der in trockenem Toluol (30 mL) gelöste Tetraaza-Makrocyclus 1 (1.0 mmol) wurde unter Stickstoff solange unter Rückfluß mit Hexamethylphosphorisäuretriamid (1.0 mmol) erhitzt, bis die Dimethylamin-Entwicklung beendet war. Nachdem die auf 0–5 °C abgekühlte Lösung mit einem Überschuß von CCl<sub>4</sub> versetzt wurde, schied sich ein weißer Feststoff ab. Das Lösungsmittel wurde unter verminderter Druck entfernt und das verbliebene rohe Phosphoniumsalz 2 in 2 N NaOH (5 mL) aufgenommen. Die wäßrige Phase wurde mit CHCl<sub>3</sub> (2 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet und anschließend im Vakuum bis zur Trockne eingeengt. Der rohe phosphorylierte Tetraaza-Makrocyclus 3 war für die nachfolgenden Reaktionen genügend rein [4].

5: Eine Lösung von 3 in 20 mL trockenem Dimethylformamid (DMF) wurde mit einem Überschuß von trockenem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> versetzt und auf 100 °C erhitzt. Das Alkylierungsreagens wurde mit einer Spritze zugegeben und das Reaktionsgemisch weitere 2 h bei 100 °C gehalten. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 3 N HCl (10 mL) aufgenommen und 10 h unter Rückfluß erhitzt. Der pH-Wert wurde mit NaOH-Plätzchen auf 12 eingestellt. Nach Extraktion mit CHCl<sub>3</sub>, wurden die vereinigten organischen Phasen getrocknet und eingedampft. Der reine mono-N-alkylierte Tetraaza-Makrocyclus 5 wurde im allgemeinen als öliger Rückstand erhalten.

Modifiziertes Verfahren: Direkte Alkylierung des Phosphoniumsalzes 2: 2 wurde mit einer Lösung des entsprechenden Alkohols (1 mmol) in DMF umgesetzt (Schema 1). Das Lösungsmittel wurde entfernt und durch trockenes DMF (20 mL) ersetzt. Nach Zugabe von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> im Überschuß wird die Lösung 2 h auf 100 °C erhitzt und anschließend wie oben aufgearbeitet. Alle mono-N-alkylierten Tetramine liefern zufriedenstellende IR-, MS- und <sup>1</sup>H-NMR-Daten.

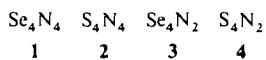
Eingegangen am 12. November 1990 [Z 4277]

- [1] a) K. E. Krakowiak, J. S. Bradshaw, R. M. Izatt, *J. Org. Chem.* 55 (1990) 3364; b) T. A. Kaden in F. Vögtle, F. Weber (Hrsg.): *Host Guest Complex Chemistry, Vol. III*, Springer, Berlin 1984, S. 157; c) I. M. Helps, D. Parker, T. R. Murphy, J. Chapman, *Tetrahedron* 45 (1989) 219.
- [2] a) T. J. Atkins, J. E. Richman, *Tetrahedron Lett.* 52 (1978) 5149; b) J. E. Richman, J. K. Kubala, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 749; c) J. E. Richman, R. B. Flay, O. D. Gupta, *ACS Symp. Ser.* 171 (1981) 271; d) J. M. Dupart, A. Grand, J. G. Riess, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1167; e) F. Bouvier, J. M. Dupart, A. Grand, J. G. Riess, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 2090.
- [3] H. Handel, H. Chaumeil, Europäisches Pat. 88400839.2. (1988), CNRS.
- [4] Das P=O-Derivat von „3434“ zeigt ein <sup>31</sup>P-NMR-Signal bei δ = -18.4, andere phosphorylierte Makrocyclen sind in [2c] aufgeführt.

### Se<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, ein neues Selennitrid

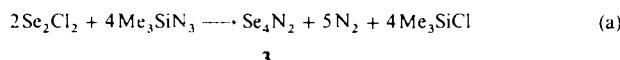
Von Kurt Dehnicke\*, Fritjof Schmock, Klaus F. Köhler und Gernot Frenking

Unter den binären Nitriden des Selens ist bis heute nur das hochexplosive Teraselentetrinitrid 1 bekannt<sup>[1]</sup>, dessen Kristallstrukturanalyse<sup>[2]</sup> starke intermolekulare Se···N-Kontakte zwischen den Käfigmolekülen erkennen lässt, die seine Unlöslichkeit in allen Lösungsmitteln verständlich machen. Diese Eigenschaften schränken seine Anwendung als präparativ nützliches Reagens im Gegensatz zu der des gut untersuchten Tetraschwefeltetrinitrads 2<sup>[3]</sup> sehr stark ein. Es sind daher nur wenige Reaktionen mit 1 bekannt<sup>[4–7]</sup>.



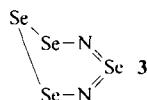
[\*] Prof. Dr. K. Dehnicke, F. Schmock, Dipl.-Chem. K. F. Köhler, Prof. Dr. G. Frenking  
Fachbereich Chemie der Universität  
Hans Meerwein-Straße, W-3550 Marburg.

Auf der Suche nach weniger empfindlichen Selennitriden fanden wir in der Umsetzung von Diselendichlorid mit Trimethylsilylazid in Dichlormethan einen Zugang zu dem bisher unbekannten Tetraselendinitrid **3** [Gl. (a)]. **3** entsteht



nahezu quantitativ als schwarzes, feinkristallines Pulver, dessen thermische und mechanische Stabilität bei weitem größer als die von **1** ist. Bei Raumtemperatur läßt es sich bequem handhaben, erst beim Erwärmen auf 80 °C zersetzt es sich unter Explosion, ebenso beim Schlag mit dem Hammer. Diese Eigenschaften sind etwa vergleichbar mit denen von **2**<sup>[3]</sup>. Im Gegensatz zu dem hydrolyseunempfindlichen **1**<sup>[1]</sup> zersetzt sich **3** an feuchter Luft langsam unter Disproportionierung, wobei neben rotem  $\text{Se}_8$  Ammoniumhydrogenselenit gebildet wird.

Das IR-Spektrum von **3** zeigt eine Bandenfolge, die der des auch kristallographisch charakterisierten Tetrachwelldinitrids **4** entspricht<sup>[8, 9]</sup>, so daß wir eine analoge Molekülstruktur mit  $C_s$ -Symmetrie annehmen.



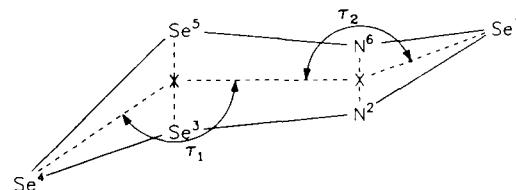
Nach den irreduziblen Darstellungen erfordert dieses Modell zwölf IR-aktive Grundschwingungen, von denen sieben der Rasse A' und fünf der Rasse A'' angehören. Von diesen sind sechs Valenzschwingungen (3 A', 3 A'') und fünf Deformationsschwingungen<sup>[10]</sup>. Unter der Annahme zufälliger Entartung der Deformationsschwingung bei 281 cm<sup>-1</sup>, die durch die ab-initio-Rechnung gestützt wird, ist diese Erwartung erfüllt (Tabelle 1). Im Einklang mit den unterschiedlichen Bindungsordnungen Se = N und Se-N treten zwei Paare von Valenzschwingungen bei 828 und 792 cm<sup>-1</sup> sowie bei 584 und 571/554 cm<sup>-1</sup> auf, von denen die A''-Bande durch Fermi-Resonanz mit der Deformationsschwingung bei 281 cm<sup>-1</sup> in ein Dublett aufspaltet. Dieser Befund korreliert auch gut mit dem IR-Spektrum von **1**, in dem die Se-N-Bindungsordnung 1.5 beträgt und die beiden frequenzhöchsten Valenzschwingungen bei 800 und 788 cm<sup>-1</sup> liegen<sup>[11]</sup>. Die beiden im IR-Spektrum von **3** folgenden Banden bei 352 und 325 cm<sup>-1</sup> lassen sich dann zwangsläufig den beiden Se-Se-Valenzschwingungen zuordnen.

Tabelle 1. Berechnete (3-21G\*) und beobachtete Schwingungsfrequenzen [cm<sup>-1</sup>], berechnete Intensitäten [km mol<sup>-1</sup>] sowie Zuordnungen für  $\text{Se}_4\text{N}_2$  ( $C_s$ -Symmetrie)

| $v$  | 3-21G* |      | Experimentell |       | Schwingung                |
|------|--------|------|---------------|-------|---------------------------|
|      | Rasse  | Int. | $v$           | Int.  |                           |
| 96   | A'     | 1    | 105           | vw    |                           |
| 120  | A''    | 11   | 126           | st    | $\delta(\text{SeSeSe})$   |
| 155  | A'     | 1    | 169           | st    |                           |
| 238  | A''    | 1    | 244           | st    |                           |
| 290  | A'     | 1    | 281           | vst   | $\delta(\text{SeNSE})$    |
| 290  | A'     | 9    |               |       |                           |
| 311  | A''    | 23   | 325           | m     | $\nu_{as}(\text{SeSe}_2)$ |
| 366  | A'     | 7    | 352           | sh. w | $\nu_s(\text{SeSe}_2)$    |
| 515  | A''    | 73   | 554           | st    | $\nu_{as}(\text{Se-N})$   |
|      |        |      | 571           |       |                           |
| 572  | A'     | 45   | 584           | m     | $\nu_s(\text{Se-N})$      |
| 1055 | A'     | 24   | 792           | w     | $\nu_s(\text{SeN}_2)$     |
| 1068 | A''    | 122  | 828           | st    | $\nu_{as}(\text{SeN}_2)$  |

Diese Deutung wird durch die mit dem 3-21G\*-Allelektronen-Basisatz<sup>[12]</sup> durchgeführte ab-initio-Rechnung<sup>[13]</sup> bestätigt (Tabelle 1). Mit Ausnahme der beiden frequenzhöchsten Schwingungen ist die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zufriedenstellend. Die Abweichungen beruhen sowohl auf der harmonischen Näherung, mit der die Rechnung zusätzlich zu den Näherungen an die Schrödinger-Gleichung behaftet ist, als auch auf der Nichtberücksichtigung starker intermolekularen Wechselwirkungen, wie sie auch durch die geringe Löslichkeit von **3** zum Ausdruck kommt.

Die Geometrieeoptimierung an **3**, die sowohl mit dem 3-21G\*-Programm als auch mit einem effektiven Core-Potential<sup>[12]</sup> ausgeführt wurde, ergibt eine sesselförmige Struktur mit  $C_s$ -Symmetrie (Abb. 1), die der des valenzisomeren



|  | 3-21G*     | LANL1DZ+P |
|--|------------|-----------|
| Se <sup>1</sup> -N <sup>2</sup>                  | 168.1      | 167.2     |
| N <sup>2</sup> -Se <sup>3</sup>                  | 182.6      | 181.8     |
| Se <sup>3</sup> -Se <sup>4</sup>                 | 235.1      | 236.3     |
| <N <sup>2</sup> Se <sup>6</sup>                  | 119.1      | 118.4     |
| <Se <sup>3</sup> Se <sup>4</sup> Se <sup>5</sup> | 99.0       | 99.5      |
| $\tau_1$   | 121.9      | 123.1     |
| $\tau_2$   | 175.8      | 176.1     |
| $E_{tot}$  | -9699.4622 | -144.8618 |

Abb. 1. Optimierte Geometrie von **3**: Bindungslängen in pm, -winkel in Grad, Gesamtenergie  $E_{tot}$  in Hartree.

**4**<sup>[9, 14]</sup> sehr ähnelt. Die Abknickung der  $\text{SeN}_2$ -Einheit ist mit  $\tau_2 = 176^\circ$  sehr gering (**4**: 177°<sup>[14]</sup>). Der Knickwinkel  $\tau_1$  wird für **3** mit 121.9° bzw. 123.1° etwas kleiner berechnet als für **4** (124.2° bzw. 125.0°<sup>[14]</sup>). Die Rechnungen ergeben auch zwei kurze Se-N- ( $\approx 168$  pm) und zwei lange Se-N-Abstände ( $\approx 182$  pm), was Doppel- und Einfachbindungen entspricht<sup>[11]</sup>.

#### Arbeitsvorschrift

Zu einer auf – 30 °C gekühlten Lösung von 1.64 g Diselendichlorid in 20 mL trockenem Dichlormethan tropft man unter gelegentlichem Umschwenken eine Lösung von 1.70 g Trimethylsilylazid in 10 mL Dichlormethan. Man läßt langsam auf Raumtemperatur erwärmen, filtriert den schwarzen, feinen Niederschlag unter trockenem Stickstoff, wäscht mit Dichlormethan und trocknet im Vakuum. Ausbeute 1.14 g (92%). **Vorsicht!** Explodiert beim Erhitzen auf 80 °C und bei starker mechanischer Beanspruchung.

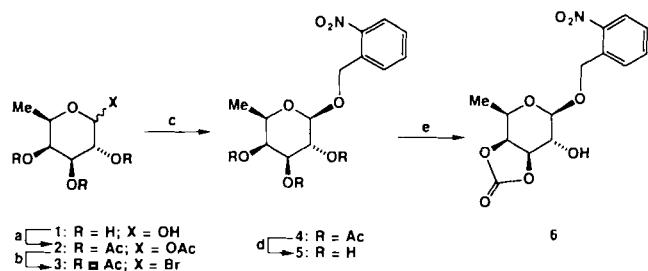
Eingegangen am 30. November 1990 [Z 4304]

- [1] Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, Selenium, Suppl. Vol. B1, 8. Aufl., Springer, Berlin 1981.
- [2] H. Bärnighausen, T. von Volkmann, J. Jander, *Acta Crystallogr.* **21** (1966) 571.
- [3] Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, Sulfur-Nitrogen Compounds, Part 2, 8. Aufl., Springer, Berlin 1985.
- [4] J. Adel, A. El-Kholi, W. Willing, U. Müller, K. Dehncke, *Chimia* **42** (1988) 70.
- [5] J. Adel, K. Dehncke, *Chimia* **42** (1988) 413.

- [6] P. F. Kelly, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 408.  
[7] I. P. Parkin, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1990, 925.  
[8] R. W. H. Small, A. J. Banister, Z. V. Hauptman, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1981, 2188.  
[9] T. Chivers, P. W. Coddington, W. G. Laidlaw, S. W. Liblong, R. T. Oakley, M. Trsic, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1186.  
[10] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicek: *Schwingungsspektroskopie*, 2. Aufl., Thieme, Stuttgart 1988.  
[11] J. Adel, C. Ergezinger, R. Figge, K. Dehnicek, *Z. Naturforsch. B* 43 (1988) 639.  
[12] Für N wurde in allen Rechnungen der Standard-Dunning-Huzinaga-Split-Valence-3s2p-Basisatz benutzt: T. H. Dunning, P. J. Hay in H. F. Schaefer III (Hrsg.): *Modern Theoretical Chemistry*, Plenum, New York 1976, S. 1–28. Bei den Allelektronenrechnungen wurde für Se der Huzinaga-Basisatz (4333-433;4) aufgespalten zu (43321/4321/41\*), mit einem Exponenten von 0.338 für den Satz von sechs d-Polarisationsfunktionen. Die mit LANL1DZ + P bezeichneten Rechnungen umfassen das in Gaussian 88 implementierte LANL1DZ effektive Core-Potential mit einem Double-Zeta-Basisatz für die Valenzelektronen: W. R. Wadt, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 284, sowie einem zusätzlichen Satz von d-Polarisationsfunktion am Se mit einem Exponenten von 0.338.  
[13] Die Rechnungen wurden mit dem Programm Gaussian 88 durchgeführt: M. J. Frisch, M. Head-Gordon, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, D. J. DeFrees, D. J. Fox, R. A. Whiteside, R. Seeger, C. F. Melius, J. Baker, R. Martin, L. R. Kahn, J. J. P. Stewart, E. M. Fluder, S. Topiol, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA (USA) 1988.  
[14] K. F. Köhler, G. Frenking, unveröffentlicht.

Calicheamicin  $\gamma_1^1$  ist entscheidend, daß die stereoselektive Kupplung von Oligosaccharid- und Aglycon-Fragment unter schonenden Bedingungen verläuft, damit die empfindlichen funktionellen Gruppen erhalten bleiben. Hier berichten wir a) über Synthesestrategien für die stereoselektive Kupplung des Calicheamicin- $\gamma_1^1$ -Oligosaccharids mit Aglycon-Fragmenten und b) über die Synthese einer neuartigen Calicheamicin- $\gamma_1^1$ -Dynemicin-A-Hybridverbindung.

Um eine mögliche Strategie für die stereoselektive Kupplung des Calicheamicin- $\gamma_1^1$ -Oligosaccharids mit Aglycon-Fragmenten zu testen, wurde die Modellverbindung **18** dargestellt (Schema 2). Die erforderliche intermediaire Schlüsselverbindung **6** wurde aus D-Fucose entsprechend Schema 1 synthetisiert. D-Fucose **1** wurde zum Tetraacetat **2** umge-

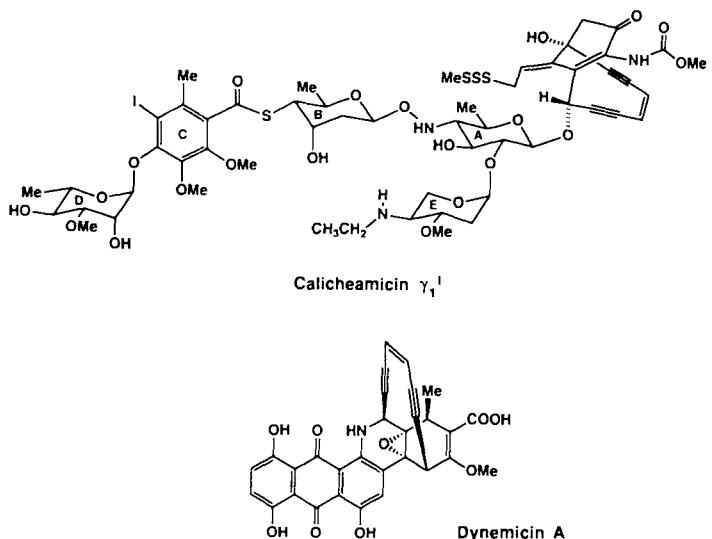


Schema 1. Synthese der Zwischenstufe **6**: Reagentien und Reaktionsbedingungen: a) 6.0 Äquiv.  $\text{Ac}_2\text{O}$ , 8.0 Äquiv.  $\text{NEt}_3$ , 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) kat.;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 0 °C, 2 h, 98%; b)  $\text{HBr}$  (30%) in  $\text{HOAc}$ , 0 °C, 0.5 h; c) 1.3 Äquiv.  $\text{HOBn-NO}_2$ , 1.3 Äquiv.  $\text{AgCO}_3$ , 3 Å-Molekularsieb,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C, 16 h, 65% aus 2; d)  $\text{NaOMe}$  kat.,  $\text{MeOH}$ , 25 °C, 3 h, 95%; e) 2.5 Äquiv. CDI,  $\text{MeCN}$ , Rückfluß, 2 h, 90%.

## Synthesestrategien zur Kupplung des Calicheamicin-Oligosaccharids mit Aglyconen; die Synthese von Dynemicin-A-Calicheamicin-Hybridverbindungen\*\*

Von K. C. Nicolaou\*, E. P. Schreiner und W. Stahl

Bei unseren Untersuchungen über Endiin-Antibiotika<sup>[1–3]</sup> gelang uns die Totalsynthese<sup>[4]</sup> des Oligosaccharid-Fragments von Calicheamicin  $\gamma_1^1$  und die Synthese<sup>[5]</sup> einer Reihe von Modellen für Dynemicin A. Für eine Totalsynthese von



[\*] Prof. Dr. K. C. Nicolaou, E. P. Schreiner, Dr. W. Stahl

Department of Chemistry

Research Institute of Scripps Clinic

10666 N. Torrey Pines Road, La Jolla, CA 92037 (USA)  
und

Department of Chemistry

University of California, San Diego  
La Jolla, CA 92093 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (USA) und der National Science Foundation (USA) gefördert. W. S. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Feodor-Lynen-Stipendium (1990-1991).

setzt, welches in das anomere Bromid **3** überführt wurde. Durch Glycosylierung mit *o*-Nitrobenzylalkohol wurde **4** erhalten (63% Gesamtausbeute). Desacetylierung von **4** ergab **5**, welches mit Carbonyldiimidazol (CDI) selektiv zu **6** reagierte (86% Gesamtausbeute).

Die Kupplung des Intermediats **6**<sup>[6]</sup> mit dem Glycosylfluorid **7**<sup>[7]</sup> (Schema 2) unter Verwendung eines  $\text{AgClO}_4/\text{SnCl}_2$ -Katalysators führte stereoselektiv zum Disaccharid **8** als Hauptanomer (80% Ausbeute; Anomerenverhältnis ca. 5:1). Nach der chromatographischen Reinigung von **8**, Entfernung der Carbonat-Schutzgruppe ( $\text{NaH}/\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , 90%) und Umsetzung mit  $n\text{Bu}_2\text{SnO-Br}_2$ <sup>[8]</sup> erhielt man über die Zwischenstufe **9** das Hydroxyketon **10** (65% Ausbeute, plus 17% **9**). Die Oximbildung mit *O*-Benzylhydroxylamin in saurem Medium ergab **11** (90%, einziges Konstitutionsisomer mit nicht geklärter Stereochemie), welches unter Standardbedingungen zu **12** silyliert wurde (90%). Photolytische Abspaltung<sup>[9]</sup> der *o*-Nitrobenzylgruppe von **12** ( $\text{THF}/\text{H}_2\text{O}$ , 15 min) führte in 95% Ausbeute zum Lactol **13**, das mit  $\text{NaH}/\text{Cl}_3\text{CC}\equiv\text{N}$ <sup>[10]</sup> in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 h, 25 °C) in 98% Ausbeute zum  $\alpha$ -Trichloracetimidat **14** reagierte. Die Umsetzung von **14** mit Benzylalkohol nach R. R. Schmidt<sup>[10]</sup> ( $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , -60 °C → -30 °C) lieferte stereoselektiv das  $\beta$ -Glycosid **15** (79% Ausbeute) und sein Anomer (16%, chromatographisch getrennt;  $^1\text{H-NMR}$ , 500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ; **15**:  $J_{1,2} = 6.5$  Hz; *epi*-**15**:  $J_{1,2} = 2.4$  Hz). Behandelte man das Lactol **13** dagegen mit Diethylaminschwefeltrifluorid (DAST), so wurde das Glycosylfluorid **13a** gebildet (90% Ausbeute, ca. 1:1-Anomerenverhältnis). Dieses reagierte mit Benzylalkohol in Gegenwart von Silbersilikat/ $\text{SnCl}_2$ <sup>[11]</sup> in 85% Ausbeute zum  $\beta$ -Glycosid **15** und seinem Anomer (ca. 1:1-Anomerenverhältnis). Die Abspaltung der Schutzgruppen gelang glatt unter Standardbedingungen, und man erhielt über **16** die Zwischenstufe **17**. Diese reagierte mit  $\text{Ph}_2\text{SiH}_2$  in Gegenwart von  $\text{Ti(OiPr)}_4$  zum Zielmolekül **18**<sup>[12]</sup> als einzig nachweisbarem Produkt (92% Ausbeute). Inter-