

Acceptor-Exciplexen, die wiederholt im Zusammenhang mit der Photocycloaddition von Enonen an Alkene angeführt werden^[1, 4, 5], durch photophysikalische Daten nicht gestützt. Obgleich wir den heuristischen Wert der Exciplex-Hypothese von Corey und de Mayo zur Erklärung der Produktverhältnisse solcher Reaktionen nicht bezweifeln, sollte nicht unerwähnt bleiben, daß bisher alle Bemühungen fehlschlügen, Enon-Alken-Triplett-Exciplexe direkt zu beobachten. Die Exciplex-Hypothese sollte daher mit Skepsis betrachtet werden, zumindest bis ihre Richtigkeit experimentell eindeutig bestätigt werden kann.

Arbeitsvorschrift

1 4: Eine entgaste Lösung von 3-MCH (1.103 g, 10.0 mmol) und FN (782 mg, 10.0 mmol) in Acetonitril (50 mL) wurde bis zu einem Umsatz von mehr als 98 % bestrahlt (300 nm, Pyrex). Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurden Spuren von 3-MCH, FN und MN im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstandes (Silicagel, EtOAc-Cyclohexan 1:3) lieferte das Isomer **1** (250 mg, GC-Reinheit 99.3%) sowie zwei weitere Fraktionen, bestehend aus **2** und **3** (Verhältnis 1:2) sowie **3** und **4** (1:2). Langsames Abdampfen des Lösungsmittels von der letztgenannten Fraktion ergab Kristalle (300 mg), aus denen durch wiederholtes fraktioniertes Kristallisieren aus EtOAc-Cyclohexan (4:1) Einkristalle von **4** mit weniger als 6 % **3** erhalten wurden.

Eingegangen am 18. Februar,
veränderte Fassung am 3. Mai 1991 [Z 4449]

CAS-Registry-Nummern:

4, 135911-49-8; 3-MCH, 1193-18-6; MN, 928-53-0; FN, 764-42-1; 6-Methyl-2-oxobicyclo[4.2.0]octan-7,8-dinitril, 135823-13-1.

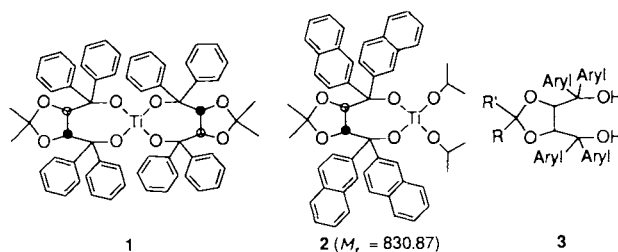
- [1] Übersichtsartikel: a) S. W. Baldwin, *Org. Photochem.* **5** (1981) 123; b) A. C. Weedon in W. M. Horspool (Hrsg.): *Synthetic Organic Chemistry*, Plenum, New York 1984, S. 61; c) H. A. J. Carless in J. D. Coyle (Hrsg.): *Photochemistry in Organic Synthesis*, Royal Soc. Chem., London 1986, S. 95; d) P. A. Wender, *ibid.*, S. 163.
- [2] D. I. Schuster in S. Patai, Z. Rapoport (Hrsg.): *The Chemistry of Enones*, Wiley, Chichester 1989, S. 623.
- [3] P. G. Bauslaugh, *Synthesis* 1970, 287.
- [4] E. J. Corey, J. D. Bass, R. LeMahieu, R. B. Mitra, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 5570.
- [5] P. de Mayo, *Acc. Chem. Res.* **4** (1971) 41.
- [6] D. I. Schuster, G. E. Heibel, P. B. Brown, N. J. Turro, C. V. Kumar, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 8261.
- [7] G. Gruciani, H.-J. Rathen, P. Margaretha, *Helv. Chim. Acta* **73** (1990) 856.
- [8] J. C. Scaiano (Hrsg.): *CRC Handbook of Organic Photochemistry*, Vol. 1, CRC Press, Boca Raton, FL, USA 1989, S. 376-378.
- [9] D. I. Schuster, G. E. Heibel, R. A. Caldwell, W. Tang, *Photochem. Photobiol.* **52** (1990) 645.
- [10] J. A. Lavilla, J. L. Goodman, *Chem. Phys. Lett.* **141** (1987) 149.
- [11] J. Wöning, D. I. Schuster, M. Barra, J. C. Scaiano, unveröffentlicht.
- [12] G. E. Heibel, *Dissertation*, New York University 1990.
- [13] R. O. Loutfy, P. de Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 3559.
- [14] **4** (Bezeichnung der Atome siehe Abb. 2): $F_p = 133-137^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.81$ (t, J(H-7,H-8) = J(H-8,H-9) = 9.9 ± 0.4 Hz, 1H; H-8), 3.32 (d, 1H; H-7), 2.99 (d, 1H; H-9), 2.72-2.19 (m, 4H; H-1, H-2, H-5, H-6), 1.95-1.81 (m, 2H; H-3, H-4), 1.39 (s, 3H, CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 205.73$ (C-1), 116.15, 114.85 (CN), 50.12 (C-8), 43.88 (C-5), 39.41 (C-2), 34.94 (C-6), 31.33 (C-4), 27.71 (CH_3), 26.45 (C-7), 19.46 (C-3) MS (70 eV): m/z 188 (M^+ , 4%), 173 ($M^+ - \text{CH}_3$, 2), 118 ($M^+ - (\text{CH}_2)_3\text{CO}$, 4), 110 ($M^+ - \text{NCCH}=\text{CHCN}$, 21), 82 ($M^+ - \text{CO} - \text{NCCH}=\text{CHCN}$, 100). Korrekte C, H, N-Analyse. Die ^1H -, ^{13}C - und 2D-(COSY, NOESY) NMR-Daten von **1-3** zeigen, daß der sechsgliedrige Ring in zwei Isomeren *trans*-Geometrie aufweist, ermöglichen aber keine eindeutige stereochemische Zuordnung der CN-Gruppen.
- [15] **4**: Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 9.710(7)$, $b = 15.452(5)$, $c = 6.488(4)$ Å, $V = 973(1)$ Å³, $Z = 4$; 846 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$). Rigaku-AFC-6S-Diffraktometer, MoK_α -Strahlung, ω -Abtastung. Die Verfeinerung (C, N, O anisotrop, H isotrop) ergab $R = 0.036$, $R_w = 0.040$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- [16] Diese Messungen wurden am National Research Council of Canada durchgeführt. Für experimentelle Einzelheiten vgl. J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 3559.
- [17] J. C. Scaiano, W. J. Leigh, M. A. Meador, P. J. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 5806.
- [18] D. I. Schuster, D. A. Dunn, G. E. Heibel, P. B. Brown, J. M. Rao, J. Wöning, R. Bonneau, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 6245.

2,2-Dimethyl- $\alpha,\alpha',\alpha',\alpha'$ -tetra(naphth-2-yl)-1,3-dioxolan-4,5-dimethanol (DINOL) für die Titanat-vermittelte, enantioselective Addition von Diethylzink an Aldehyde**

Von Beat Schmidt und Dieter Seebach*

Vor kurzem berichteten wir, daß man durch Zugabe von einem Äquivalent $\text{Ti}(\text{OCHMe}_2)_4$ und 0.1 Äquivalenten des Spirotitanats **1** Diethylzink in hoher Enantioselectivität^[1] an Aldehyde addieren kann^[2a]. Die Verträglichkeit dieses durch ein chirales Lewis-Säure-Gemisch vermittelten Prozesses mit dem Donor-Lösungsmittel Diethylether^[3] ermöglicht es, aus primären Grignard-Reagentien in-situ erzeugte Alkylzink-Verbindungen einzusetzen^[2b]. Mit aliphatischen Aldehyden lag die Selektivität allerdings eher unter 90 % *ee*, während sie mit aromatischen 99% erreichte. Wir fanden nun mit dem Titanat **2** einen noch wesentlich wirksameren Katalysator^[4, 5].

Bei Versuchen zur Klärung des Mechanismus der Reaktionen mit $\text{Ti}(\text{OCHMe}_2)_4$ /**1** hatten wir festgestellt, daß auch die Zugabe von Diolen **3** zu Tetraisopropyltitanat schon zu beträchtlicher Enantioselectivität führt und daß sich laut NMR-Spektren aus den Komponenten ein einfaches Siebenringtitanat bildet. Dieses und analoge $\alpha,\alpha',\alpha',\alpha'$ -Tetraaryldioxolandimethanol(TADDOL)-Derivate des Titans wie **2** lassen sich als farblose Feststoffe isolieren^[4].



Die Reaktionen mit **2** und die Produktanalyse werden ähnlich durchgeführt wie für das Spirotitanat **1** beschrieben^[2] (siehe Gl. (a) und Tabelle 1). Mit Benzaldehyd und 0.2 Äquivalenten **2** liegt die *Si*-Selektivität der Et_2Zn -Addition über 99:1; vor allem, wenn man den Überschuß an Alkylzink-Verbindung etwas erhöht^[8], kommt man auch mit 5 Mol-% **2** noch über 95:5 (Produkt **4**). Mit Terephthalaldehyd entsteht als einziges von vier möglichen Stereoisomeren das Diol **5** (> 99% *ds*, > 99:1 *S,S*); etwas weniger selektiv verläuft die Reaktion mit Isophthalaldehyd (93% *ds*, > 99% *S,S*-Diol **6**, Abb. 1). Vor allem mit gesättigten (\rightarrow 7-9) und α,β -ungesättigten Aldehyden (\rightarrow 10-12) sind die Unterschiede gegenüber dem Reagens mit tetraphenylsubstituiertem Liganden beträchtlich. Die höchste Selektivität erzielten wir bisher beim Phenylpropinal: Das (*R*)-Enantiomer von **13** war gaschromatographisch nicht nachweisbar (siehe Abb. 1), ein vielversprechendes Ergebnis, wenn man an die zahlreichen interessanten Umwandlungen von Propargylalkoholen denkt.

* Prof. Dr. D. Seebach, Dipl.-Chem. B. Schmidt
Laboratorium für Organische Chemie
der Eidgenössischen Technischen Hochschule
ETH-Zentrum, Universitätsstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

** Teil der geplanten Dissertation von B. Schmidt. Wir danken Y. Wang für die Durchführung einiger Versuche und D. Felix für Hilfe bei der gaschromatographischen *ee*-Bestimmung. Diese Arbeit wurde von den Firmen Sandoz (CH-Basel), Dynamit-Nobel, Hüls Troisdorf (Troisdorf) und Schering (Bergkamen) gefördert.

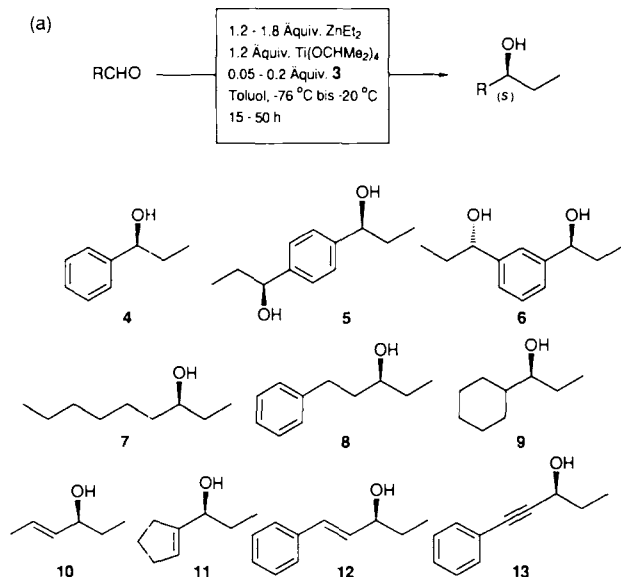
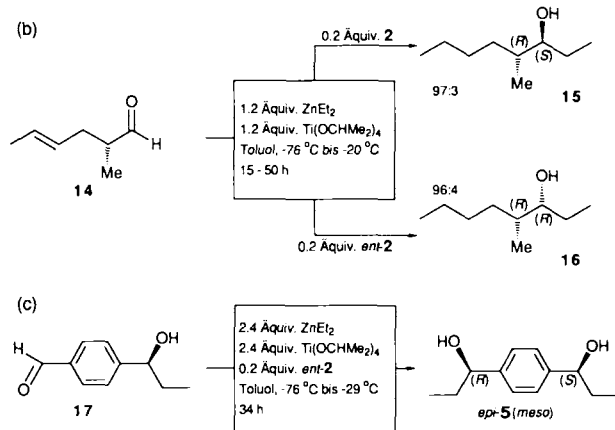


Tabelle 1. Umsetzung von Benzaldehyd, Phthalaldehyden, Heptanal, 3-Phenylpropanal, Cyclohexancarbaldehyd, Croton-, Zimt- und Phenylpropionaldehyd (5 - 10 mmol-Ansätze). Alle Alkohole, außer **5**, **6** und **11**, sind beschrieben und ihre Konfiguration zugeordnet. Der hier für das jeweilige Hauptprodukt angegebene Chiralitätssinn ergibt sich durch Drehsinnvergleich mit Literaturangaben [6]; danach ist allen im Überschuß gebildeten Alkoholen die (S)- und den Diolen die (S,S)-Konfiguration zuzuordnen. Die Enantiomerenverhältnisse sind gaschromatographisch bestimmt (vgl. die Angaben in [2b]), wozu für **6**, **7** und **8** jeweils die CF_3CO -Derivate hergestellt werden mußten [7].

Produkt	Äquivalente		Temp. [°C]	Reakt.-Dauer [h]	Ausb. [%]	S/R
	Et_2Zn	2				
4	1.2	0.2	-25	30	76	99.3:0.7
4	1.2	0.1	-20	19	88	93:7
4	1.3	0.05	-24	22	95	96:4
5	2.4[a]	0.4	-76 → -23	42	79	99.5:0.5[b,c]
6	2.4[a]	0.4	-76 → -25	50	95	99.5:0.5[c]
7	1.2	0.2	-28	50	70	98.5:1.5
8	1.2	0.2	-22	15	87	>99:1[b,d]
9	1.2	0.2	-27	30	77	99.5:0.5
10	1.2	0.2	-76 → -27	20	56	>99:1
11	1.2	0.2	-29	20	79	99.5:0.5[c]
12	1.2	0.2	-27	24	87	95.5:4.5
13	1.2	0.2	-27	22	83	>99.5:0.5[e]

[a] Auch 2.4 Äquiv. $\text{Ti}(\text{OCHMe}_2)_4$. [b] Nur ein einziges Diastereoisomer nachweisbar. [c] Siehe Abb. 1. [d] Racemat im GC nicht ganz Basislinien-getrennt. [e] Unterhalb der GC-Nachweisgrenze, siehe Abb. 1.

Um den Einfluß eines stereogenen Zentrums im Aldehyd auf die Reaktion zu überprüfen, setzten wir Diethylzink nach Gleichung (b) mit (R)-2-Methyl-4-hexenal **14**^[10] um. Unter dem Einfluß von **2** erfolgte zu 97:3 bevorzugt Addition von der Si-Seite, mit *ent*-**2** zu > 96:4 von der Re-Seite (Bildung der Epimere **15** bzw. **16**)^[11], wobei die Konfiguration am neu entstehenden stereogenen Zentrum anhand des Drehsinnes und in Analogie zu den anderen bisher durchgeführten Reaktionen zugeordnet wurde^[12]. Die hohe Selektivität der Addition erlaubte es auch, die zwei Zentren umgekehrten Chiralitätssinnes im *meso*-Diol *epi*-**5** gezielt aufzubauen: der aus Terephthalaldehyd und $\text{Et}_2\text{Zn}/\mathbf{2}$ im Unter-



schuß erhältliche (S)-Hydroxyaldehyd **17** ergab nach Gleichung (c) mit Diethylzink/*ent*-**2** das *meso*-Diol (99% *ds*, siehe Abb. 1).

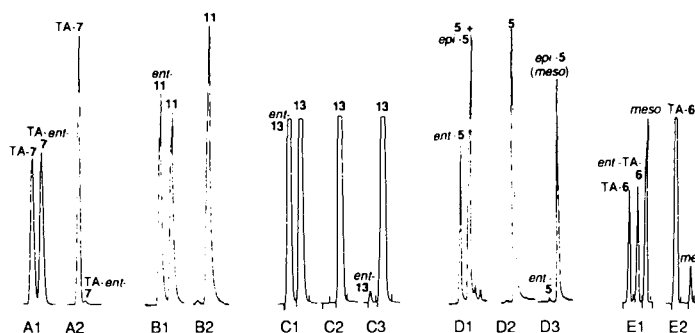


Abb. 1. Gaschromatogramme zur *ee*-Bestimmung [2b]. A (7, Trifluoracetat): A1: Racemat; A2: Produkt aus der Reaktion nach Gl. (a). B (11): B1: Racemat; B2: Produkt aus der Reaktion. C (13): C1: Racemat; C2: Produkt; C3: Produkt „verdünnt“ mit ca. 3% *rac*-**13** (Integration 1.5:98.5). D (5) [9]: D1: *meso/rac*-Mischung aus Terephthalaldehyd und EtMgBr (Integrationsverhältnis 22.9/58.0; an einer achiralen GC-Säule wurde 29.1:38 *meso/dl*-Verhältnis bestimmt); D2: Produkt aus der Reaktion. D3: *meso*-Produkt aus **17**, Gl. (c). E (6, Bistrifluoracetate) [9]: E1: *meso/rac*-Mischung aus Isophthalaldehyd und EtMgBr (Integrationsverhältnis 22.2/21.1/45.0); E2: Produkt aus der Reaktion.

Wie aus Abbildung 2 hervorgeht, liegt beim System $(\text{Me}_2\text{CHO})_4\text{Ti}/\mathbf{2}$ der erste Fall von Aktivierung einer Alkylzink-Verbindung mit linearer Abhängigkeit der Enantiomerenreinheiten von Katalysator und Produkt vor, was die Be-

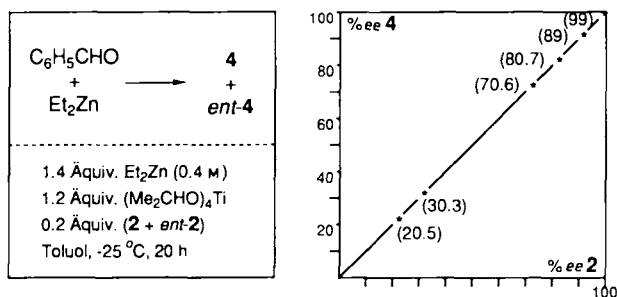


Abb. 2. Umsetzungen von Benzaldehyd mit DINOL-Derivat **2** verschiedener Enantiomerenreinheit. Die angegebene Molarität von Et_2Zn bezieht sich auf die Reaktionslösung. Eingewogene Mengen von (R,R)- und (S,S)-**3**, $\text{Ar} = \text{C}_{10}\text{H}_7$, $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$, wurden zur Herstellung des Komplexes **2** gemischt; die im Diagramm (rechts) in Klammern angegebenen Zahlen ergeben sich aus den GC-Integrationen der erhaltenen Proben von **4**.

teilung von nur einem Ligandmolekül im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt nahelegt^[13].

Wir sind zuversichtlich, daß andere Zinkverbindungen^[2b] als Et_2Zn mit dem DINOL-Titanat **2** ähnlich hohe Enantioselektivitäten zeigen werden; entsprechende Untersuchungen, vor allem mit Zinkverbindungen und Aldehyden, die zusätzlich funktionelle Gruppen enthalten, sind im Gange.

Exemplarische Arbeitsvorschrift

8: In einem ausgeheizten 100 mL-Rundkolben mit seitlichem Ansatz legt man 0.933 g (1.4 mmol) Diol **3**, $\text{Aryl} = 2\text{-C}_{10}\text{H}_7$, $\text{R} = \text{R}' = \text{Me}$ [4], vor, spült mit Argon, fügt 0.5 mL (0.48 g, 1.7 mmol) $\text{Ti}(\text{OCHMe}_2)_4$ und 10 mL Toluol mit Spritze über Septumstopfen zu und läßt bei Raumtemperatur 5 h rühren. Toluol und Isopropylalkohol werden bei 40 °C im Hochvakuum abgezogen. Zum leicht gelben, festen Rückstand gibt man bei Raumtemperatur 20 mL Toluol und 2.5 mL (2.4 g, 8.4 mmol) $\text{Ti}(\text{OCHMe}_2)_4$, kühlt auf –25 °C, und fügt 4.2 mL (8.4 mmol) Et_2Zn (2 M in Toluol) zu. Nach 15 min gibt man zur Lösung tropfenweise 0.92 mL (0.94 g, 7.0 mmol) 3-Phenylpropanal und läßt während 15 h bei –22 °C rühren (DC-Kontrolle). Es wird mit 10 mL gesättigter NH_4Cl -Lösung und 40 mL Et_2O versetzt, 30 min gerührt, über Celite filtriert, zweimal mit 50 mL gesättigter NaCl -Lösung ausgeschüttelt, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird über eine kurze Silicagelsäule chromatographiert (Hexan/ Et_2O , 3:1), was zu einem Gemisch aus Diol **3** und Produkt **8** führt. **8** wird durch Erhitzen im Vakuum (Kugelrohrföfen; 100 °C Lufttemperatur 0.3 mbar) ausgetrieben. Ausbeute: 1 g farblose Kristalle, $\text{Fp} = 40$ °C, (^1H -NMR-Kontrolle, um sicherzustellen, daß kein **8** in **3** eingeschlossen bleibt) [14].

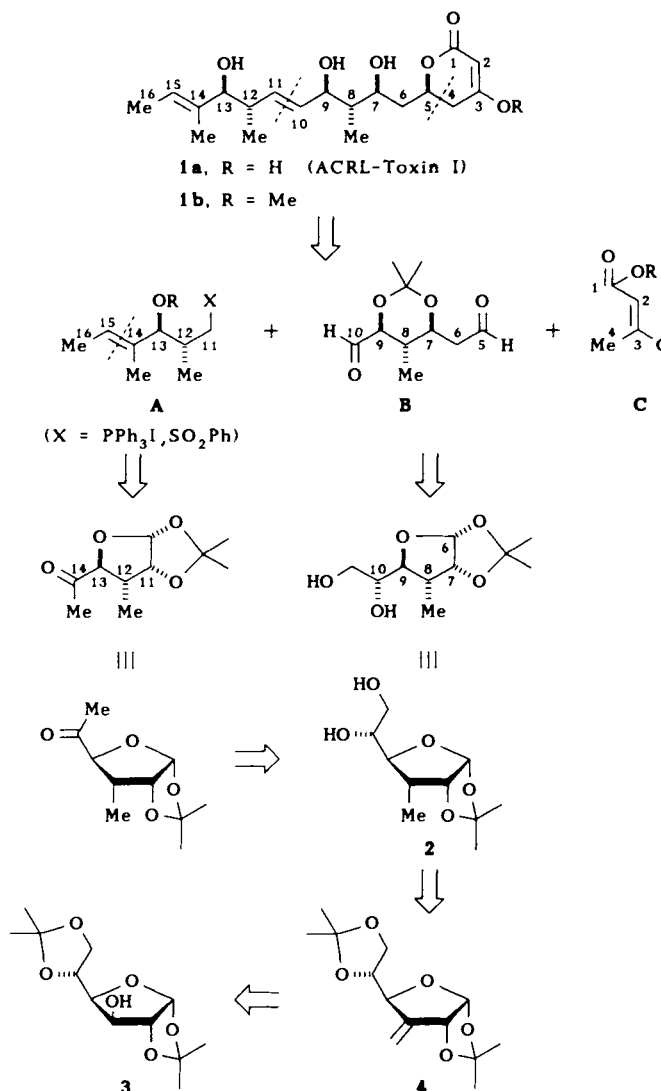
Eingegangen am 15. April 1991 [Z 4578]

- [1] Übersichtsartikel über den neuesten Stand der enantioselektiv katalysierten Et_2Zn -Addition an Aldehyde: R. Noyori, M. Kitamura, *Angew. Chem.* 103 (1991) 34–55; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 49–69. Siehe auch die Diskussion in: D. A. Evans, *Science* 240 (1988) 420–426.
- [2] a) B. Schmidt, D. Seebach, *Angew. Chem.* 103 (1991) 100; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 99; b) D. Seebach, L. Behrendt, D. Felix, *Angew. Chem.* 103 (1991) 991; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 1008.
- [3] Vgl. auch: J. Hübscher, R. Barner, *Helv. Chim. Acta* 73 (1990) 1068.
- [4] Herstellung von Tetraaryldioxolandidmethanolen (TADDOLen) im 100g-Maßstab: A. K. Beck, B. Bastani, D. A. Plattner, D. Seebach, H. Braunschweiger, P. Gysi, L. LaVecchia, *Chimia* 45 (1991) 238. Siehe auch: D. Seebach, A. K. Beck, R. Imwinkelried, S. Roggo, A. Wonnacott, *Helv. Chim. Acta* 70 (1987) 954.
- [5] Für ein anderes Beispiel eines Bis(β -naphthyl)methanolhaltigen chiralen Hilfsstoffs siehe: E. J. Corey, J. O. Link, *Tetrahedron Lett.* 30 (1989) 6275.
- [6] *Beilstein Handbook of Organic Chemistry*, Bände 1, 6, 1.–4. Ergänzungswerk, Springer, Heidelberg; R. C. Weast, M. J. Astle, W. H. Beyer: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, FL, USA 1985. Für **13** siehe: K. Jshihara, A. Mori, I. Arai, H. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 983.
- [7] W. A. König, S. Lutz, G. Wenz, E. von der Bey, *IIRC & CC J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* 11 (1988) 506.
- [8] Vgl. P. A. Chaloner, E. Langadianou, *Tetrahedron Lett.* 31 (1990) 5185.
- [9] Bisher sind nur Mischungen von *rac*-**5** und *epi*-**5** sowie *rac*-**6** und *epi*-**6** beschrieben [6]. Wir fanden folgende Daten ($[\alpha]_D^{25}$ -Werte in CHCl_3): $\text{Fp} = 51$ °C, $[\alpha]_D^{25} = -59.5$; *epi*-**5** (*meso*-Konfiguration): $\text{Fp} = 114$ °C, $[\alpha]_D^{25} = +0.3$; **6**: $\text{Fp} = 59$ °C, $[\alpha]_D^{25} = -59.7$.
- [10] R. M. Wenger, *Helv. Chim. Acta* 66 (1983) 2308.
- [11] Nach der Cram'schen Regel ist die *Re*-Seite von **14** reaktiver (mit EtMgBr entsteht denn auch **16** 8:5 bevorzugt): D. J. Cram, F. A. Abd Elhafez, *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 5828. Siehe auch: J. Mulzer, H.-J. Altenbach, M. Braun, K. Krohn, H.-U. Reissig: *Organic Synthesis Highlights*, VCH, Weinheim 1991, S. 3–8, zit. Lit.
- [12] Der Aldehyd wurde durch eine Swern-Oxidation aus dem Alkohol frisch hergestellt und die Enantiomerenreinheit ($\geq 85\%$) gaschromatographisch bestimmt. Da alle vier stereoisomeren Produkte auf der chiralen Kapillar-GC-Säule [2b, 7] getrennt wurden, konnte das Verhältnis **15**:**16** exakt bestimmt und auf enantiomerenreinen Aldehyd extrapoliert werden. Die isolierte Probe von **15** ist links-, die von **16** rechtsdrehend.
- [13] Nichtlineare Abhängigkeiten zwischen dem Enantiomerenüberschuß und chiroptischen Eigenschaften sowie Enantioselektivitäten: A. Horeau, *Tetrahedron Lett.* 1969, 3121; C. Puchot, O. Samuel, E. Dunach, S. Zhao, C. Agami, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2353. Sogenannte „Chiralitätsverstärkung“ bei Additionen von Diethylzink siehe Lit. [1], und dort zitierte weitere Literatur.
- [14] **3**, $\text{Aryl} = 2\text{-Naph}$, $\text{R} = \text{R}' = \text{Me}$, schließt vor allem **4** und **9** hartnäckig ein: diese Chlathratbildung könnte zu einer Verschiebung des Enantiomerenverhältnisses führen, vgl. F. Toda, *Top. Curr. Chem.* 149 (1988) 211 und frühere dort zitierte Arbeiten der gleichen Gruppe.

ACRL-Toxin I: Konvergente Totalsynthese des 3-Methylenolethers aus D-Glucose**

Von Frieder W. Lichtenthaler*, Jürgen Dinges und Yoshimasa Fukuda

Ein pathogener Typ des Pilzes *Alternaria citri*, wirtsspezifisch auf rough-lemon- und Rangpur-lime-Zitrusarten, produziert eine Reihe von Toxinen, die an den Blättern und Früchten der infizierten Pflanzen eine sich rasch ausbreitende, ernstebedrohende Nekrose („brown spot disease“) auslösen^[1]. Hauptbestandteil des Toxinkomplexes und zugleich Wirkstoff mit höchster biologischer Aktivität ist das ACRL-Toxin I **1a**, das nach aufwendiger Isolierung als leicht oranges Öl charakterisiert werden konnte^[2, 3a]. Da es als Gemisch Keto/Enol-tautomerer Formen vorliegt (^1H -NMR), und darüber hinaus leicht decarboxyliert, wird **1a** zweck-



Schema 1. Retrosynthetische Rückführung des ACRL-Toxins **1a** auf D-Glucose.

* Prof. Dr. F. W. Lichtenthaler, Dipl.-Ing. J. Dinges, Dr. Y. Fukuda [*] Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Petersenstraße 22, W-6100 Darmstadt

[*] Gastwissenschaftler (1988/1989) der Firma Meiji Seika Kaisha, Kawasaki, Japan.

** Enantiomere [4] Bausteine aus Zuckern, 13. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. 12. Mitteilung: F. W. Lichtenthaler, *Zuckerindustrie (Berlin)* 115 (1990) 762.