

Im Hinblick auf die Synthese von ausschließlich Nitril als funktionelle Gruppe enthaltenden Polymeren legen es die Ergebnisse nahe, die Reaktion im Gegenstrom von reinem fluiden NH_3 durchzuführen oder das entstehende Wasser kontinuierlich aus dem System zu entfernen. Erwartungsgemäß zeigte es sich, daß bei erneuter Reaktion des in einer ersten Umsetzung erhaltenen Produkts mit fluidem NH_3 der Gehalt an Nitrilgruppen ansteigt. Für technische Zwecke sind die Reaktionszeiten (Abb. 1 und 2) zu lang. Es bietet sich an, die Umsetzung durch noch höhere Temperatur oder durch den Einsatz von Katalysatoren zu beschleunigen. Die Reaktionsgeschwindigkeit sollte auch bei Verwendung von Ethen/Acrylester-Copolymeren mit noch kleinerer Estergruppe ansteigen. In weiteren polymeranalogen Umsetzungen sollen auch Ausgangsverbindungen mit höherem Estergehalt eingesetzt werden, und es sollen größere Produktmengen hergestellt werden, um eine umfassendere Beurteilung der jeweiligen Produkteigenschaften zu ermöglichen.

- [1] W. Obrecht, H. Buding, U. Eisele, Z. Szentivanyi, J. Thörmér, *Angew. Makromol. Chem.* **145** 146 (1986) 161.
- [2] R. E. Uschold, J. B. Finlay, *Appl. Polym. Symp.* **25** (1974) 205.
- [3] M. Buback, B. Huckestein, U. Leinhos, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **8** (1987) 473; M. Buback, *Chem. Ind. (Düsseldorf)* **8** (1988) 44.
- [4] H. Brackemann, M. Buback, *Makromol. Chem.* **190** (1989) 3073; *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **10** (1989) 283.
- [5] H. Brackemann, *Dissertation*, Göttingen 1989.
- [6] M. Buback, J. Schwehr, *Z. Phys. Chem. (Munich)* **161** (1989) 153; M. Buback, B. Degener, B. Huckestein, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **10** (1989) 311; M. Buback, *Makromol. Chem.* **191** (1990) 1575.
- [7] H. D. Ansporn, US 3337517 (1967), Gulf Research & Development Company.
- [8] G. Beau de Lomené, A. Armenaud, G. Houssard, J.-F. Boissel, M. de Haas, FR 1501193 (1967), Gulf Oil Corporation.

Peptidisostere¹¹, in denen die Amidbindung durch eine hydrolysestabile Einheit ersetzt ist, sind von wachsender Bedeutung für die medizinische Chemie und im Besonderen für die Entwicklung von Proteaseinhibitoren¹². Hydroxyalkylisostere¹³ haben hierbei unser spezielles Interesse gefunden, da bekannt ist, daß diese Peptidisostere sehr wirksame Inhibitoren verschiedener Aspartylproteasen wie Renin¹⁴ oder

Chemical structures of compounds 1a, 1b, 2, and 3, and their fragmentation reaction:

1a: A bicyclic compound with a phenyl group (Ph) and a P¹HN group on one ring, and a hydroxyl group (OH) and a CONHP² group on the other ring.

1b: A bicyclic compound with a phenyl group (Ph) and a P¹HN group on one ring, and a hydroxyl group (OH) and a CONHP² group on the other ring.

2: A bicyclic compound with a phenyl group (Ph) and an H₂N group on one ring, and a hydroxyl group (OH) and a CO₂H group on the other ring.

3: A bicyclic compound with a phenyl group (Ph) and an H₂N group on one ring, and a hydroxyl group (OH) and a CO₂H group on the other ring.

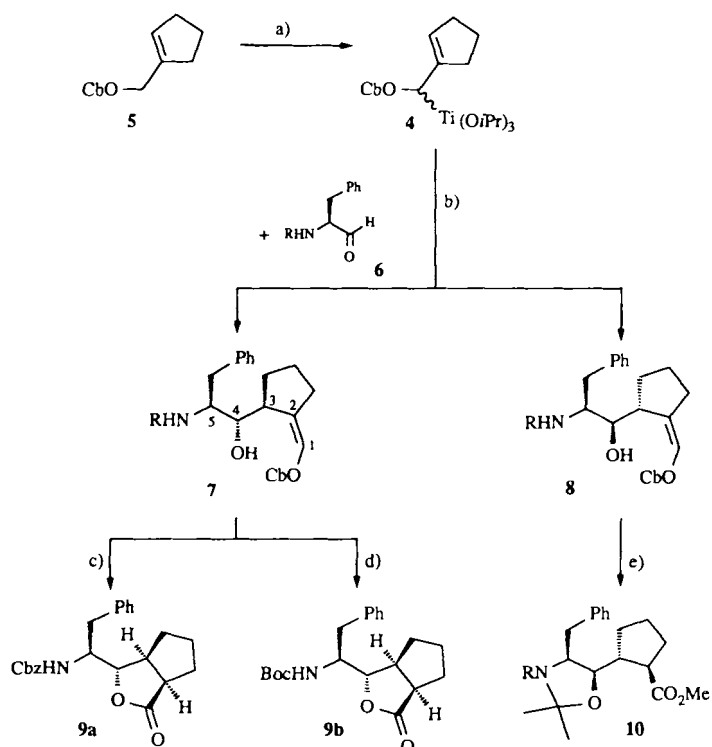
Reaction scheme showing the fragmentation of 1a, 1b, 2, and 3 into fragments A and B:

1a, 1b, 2, 3 \Rightarrow A + B

Fragment A: A bicyclic compound with a phenyl group (Ph) and a P¹HN group on one ring, and a hydroxyl group (OH) and a CO₂H group on the other ring.

Fragment B: A bicyclic compound with a phenyl group (Ph) and a P¹HN group on one ring, and a hydroxyl group (OH) and a CO₂H group on the other ring.

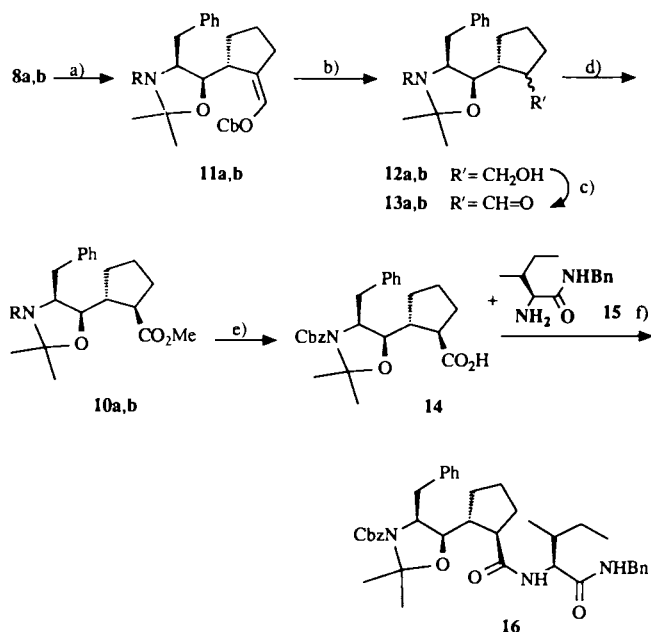
Wir vermuteten, daß die retrosynthetische Zerlegung von **2** und **3** zum Aminoaldehyd **A** und dem Homoenolat **B** eine hochkonvergente Synthese ermöglichen sollte. Da metallierte *N,N*-Dialkylcarbamidsäure-2-alkenylester leicht zugängliche und hoch *anti*-diastereoselektiv reagierende Synthese-



Schema 2. **6**, **8**, **10**: R = CO₂Bn (Cbz) (**a**); CO₂tBu (Boc) (**b**). Cb = C(=O)N(iPr)₂; P¹, P² = Schutzgruppen; Bn = Benzyl. a) 2.0 Äquiv. **5**; 2.2 Äquiv. *n*BuLi, *N,N,N',N'*-Tetramethylethylenediamin (TMEDA), Ether, 0.5 h bei -78 °C; 4.0 Äquiv. Ti(OiPr)₄; **6**, 0.5 h bei -78 °C → 0 °C; 2 s HCl; c) 0.1 Äquiv. Hg(OAc)₂, 2.0 Äquiv. MeSO₃H in MeOH, 15 h bei 0 °C → 20 °C; *meta*-Chlorperbenzoesäure (MCPBA), BF₃·OEt₂, CH₂Cl₂ [15a]; d) 2.0 Äquiv. BH₃·Me₂S, THF, 15 h bei 0 °C → 20 °C; 30 proz. H₂O₂/NaOH; Pyridiniumdichromat (PDC); (e) siehe a) d) in Schema 3, es wurde nur **8a** in **10a** überführt.

äquivalente für Homoenolate vom Typ **B** sind^[8], wurde die Umsetzung des (1-Cyclopentenyl)methyl-carbamats **4** mit geschützten Aminoaldehyden **6** geprüft (Schema 2). Das Carbamat **5** (2.0 Äquiv.) wurde hierzu in Ether lithiiert, einem Metallaustausch mit Tetra(isopropoxy)titan unterworfen und mit Benzyloxycarbonyl(Cbz)- oder *tert*-Butoxycarbonyl(Boc)-(S)-phenylalaninal (**6a** bzw. **6b**)^[9] umgesetzt. Wie erwartet^[10] lieferte die Umsetzung in beiden Fällen ausschließlich die leicht trennbaren (1*Z*)-3,4-*anti*-Diastereomere^[11–13] **7a** und **8a** (23 % + 50 %) beziehungsweise **7b** und **8b** (42 % + 50 %). Diese entstehen aus der stereospezifischen reagenskontrollierten Addition beider Enantiomere des racemischen Allyltitanats^[8c].

Um die „*Ψ*-(*S*)“-Konfiguration am C-2-Atom der von den Vorläufern **7** abstammenden Dipeptidisostere zu erzeugen, ist die *cis*-Stellung der Substituenten am Cyclopentanring erforderlich, die durch Lactonisierung gewährleistet wird. Die Quecksilber(II)-acetat-katalysierte Methanolyse^[15] der Verbindung **7a** sowie eine nachfolgende Grieco-Oxidation^[15b] liefert über die entsprechenden Lactolether das Cbz-geschützte γ -Lacton **9a**^[11, 12] (53 %). Die Reaktionssequenz war beim säurelabilen Boc-Derivat **7b** nicht erfolgreich, so daß dieses einer Hydroborierungs/Oxidations-Sequenz unterworfen wurde. Man erhält so das Lacton **9b**^[11, 12] (48 %) über die entsprechenden Lactole. Zur Sicherstellung der (2*R*)-Konfiguration in den (3*R*, 4*R*, 5*S*)-Diastereomeren von **8a** planten wir eine thermodynamisch gesteuerte Epimerisierung zu einem geeigneten *trans*-disubstituierten Cyclopentanderivat. Die Hydroborierung der *N,O*-Acetonide **11a, b**^[11, 12] verlief unter reduktiver Eliminierung der Carbamoyloxy-Gruppe und ergab jeweils ein Epimerengemisch der Alkohole **12a, b**^[11, 12] (Schema 3). Be-



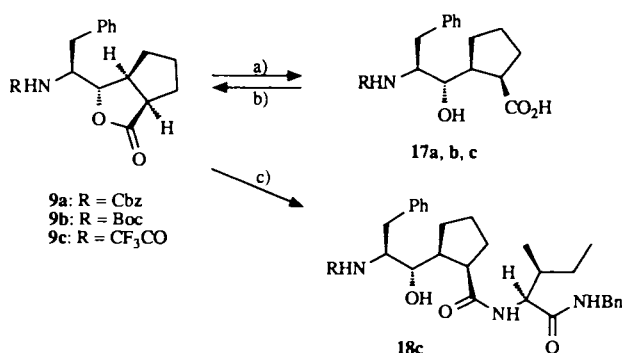
Schema 3. **8**, **10**, **11**, **12**, **13**: R = Cbz (a); Boc (b). a) 2.5 Äquiv. 2-Methoxypropen, kat. POCl₃, DMF, 15 h bei 0 °C → 20 °C; b) 2.0 Äquiv. BH₃·Me₂S, THF, 15 h bei 0 °C → 20 °C; 30 proz. wässrige H₂O₂/NaOH; c) PDC, CH₂Cl₂; d) 2.0 Äquiv. NaOMe, MeOH, 15 h bei 20 °C; 4.0 Äquiv. Br₂, 20.0 Äquiv. NaHCO₃, MeOH/H₂O, 5 h bei 0 °C → 20 °C [16]; e) LiOH, THF/MeOH f) DMF, PPA, Et₃N [17].

handelt man die durch PDC-Oxidation gewonnenen und ebenfalls als Epimerengemisch vorliegenden Aldehyde **13a** und **13b** mit Natriummethanolat in Methanol, entstehen die reinen *trans*-Diastereomere **13a** und **13b**. Diese wurden mit

dem von *Lichtenthaler*^[16] ausgearbeiteten Verfahren in einer oxidativen Veresterung in die Methylester^[11, 12] **10a** (39 %) und **10b** (50 %) überführt (Ausbeuten bezogen auf **11**). Ausgehend von den Aminoaldehyden **6a, b** sind auf diese Weise die geeignet geschützten (2*R*, 3*S*, 4*S*, 5*S*)- und (2*R*, 3*R*, 4*R*, 5*S*)-Diastereomere **9a, b** und **10a, b** der Dipeptidisostere Ψ -Phe[CHOHCH]Pro in einer Gesamtausbeute von 12/20 % bzw. 16/23 % zugänglich; das Verfahren beinhaltet nur eine leicht ausführbare Diastereomerentrennung.

Das *trans*-Diastereomer **10a** wurde in die Säure **14a** überführt und durch Propanphosphonsäureanhydrid(PPA)-Kupplung mit (*S*)-Isoleucinbenzylamid **15**^[17] zum Tripeptidisoster **16** (59 %)^[12] umgesetzt.

Cyclische Hydroxysäuren wie **17** haben – selbst bei Silylgeschützter Hydroxyfunktion – eine ausgeprägte Neigung zur Relactonisierung^[18], wodurch die Einbindung der Lactone **9** in Peptidsequenzen erschwert ist (Schema 4). Ein

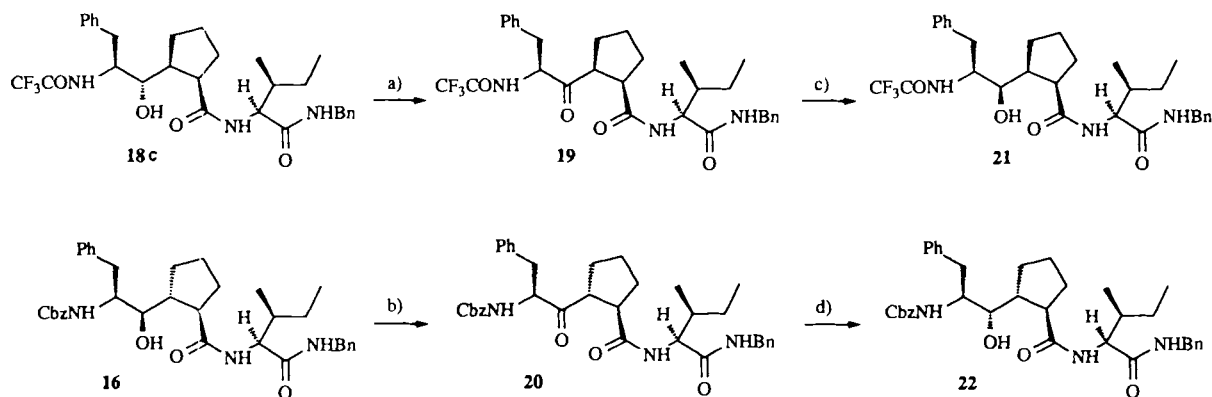


Schema 4. a) LiOH, MeOH, H₂O; b) *tert*-Butyldimethylsilylchlorid (TBDMSCl), NEt₃; c) AlMe₃, **15**, Cl₃CCH₃.

möglicher Ausweg bestand in der Anwendung der Weinreb-Methode^[19], bei der Dialkylaluminiumamide als ringöffnende Reagentien eingesetzt werden. Soweit uns bekannt ist, wurde dieses Verfahren noch nicht auf Aminosäurederivate wie **15** als Aminkomponente übertragen. Unsere ersten Versuche, das Lacton **9c**^[20] mit (*S*)-Isoleucinbenzylamid in Gegenwart von 1.0 Äquiv. Trimethylaluminium in 1,1,1-Trichlorethan bei 40 °C/24 h umzusetzen, führten nicht zum erwünschten Produkt **18**; das Ausgangsmaterial wurde zu mehr als 90 % zurückgewonnen. Wird Trimethylaluminium im Überschuß eingesetzt, bildet sich **18c**^[12] mit 72 % Ausbeute (1 Äquiv. für jedes acide NH-Proton im Aminosäure- oder Lactonteil).

Diese Methode ist der erste Weg zu *cis*-substituierten cyclischen Hydroxyalkylisosteren^[7] des Typs **18** über die Ringöffnung der Lactone **9**. Zusammen mit der Homoaldol-Reaktion sind die *anti*-konfigurierten Spacer **18** und **16** auf diese Weise einfach zugänglich. Die entsprechenden *syn*-Addukte **21** und **22** wurden durch eine wirksame und stereoselektive Oxidations/Reduktions-Sequenz erhalten (Schema 5). Die Oxidation von **18c** unter Phasentransfer-Bedingungen^[25] lieferte mit 71 % Ausbeute das Keton **19**, das mit LiBH₄ in THF zum Hydroxyl-invertierten Isomeren **21** (69 %)^[12] reduziert wurde. Im 300 MHz-¹H-NMR-Spektrum sowie dünnschichtchromatographisch war das Diastereomer **18c** nicht nachweisbar. In ähnlicher Weise wurde **16** zum Keton **20** oxidiert (95 %). Die stereoselektive Reduktion von **20** zum Epimer **22**^[12] gelingt in diesem Fall nach drei Stunden Reaktionszeit mit 3.0 Äquiv. N-Selectrid in THF bei – 40 °C mit 81 % Ausbeute (ohne eine nachweisbare Spur von **16**).

Das hier beschriebene Verfahren ermöglicht die stereoselektive Synthese der vier Stereoisomeren **16**, **18c**, **21** und **22**,



Schema 5. a) 2.0 Äquiv. $K_2Cr_2O_7$, 0.1 Äquiv. Bu_4NHSO_4 in 30 proz. H_2SO_4 [21] in CH_2Cl_2 , 20 min bei 25 °C; b) 0.5 Äquiv. $K_2Cr_2O_7$, 0.1 Äquiv. Bu_4NHSO_4 in 30 proz. H_2SO_4 [22] in CH_2Cl_2 , 30 min bei 25 °C; c) 3.0 Äquiv. $LiBH_4$, THF [23], 2 h bei -78 °C; d) 3.0 Äquiv. N-Selectrid, THF [24], 3 h bei -40 °C.

die zur Ψ -Phe[CHOHCH]Pro-Gruppe gehören^[12, 26]. Gegenwärtig untersuchen wir die Anwendbarkeit dieser Synthesesequenz auf Spacer von unterschiedlicher Ringgröße und unterschiedlichem Substitutionsmuster.

Arbeitsvorschrift

18c: Zu einer Suspension von 102 mg (300 μ mol) **9e** in 200 μ L 1,1,1-Trichloräthan (TCE) wurden bei 20 °C 150 μ L einer 2 molaren $AlMe_3$ -Lösung in TCE gegeben. In einen trockenen Kolben, der eine Suspension von 132 mg (600 μ mol) **15** in 150 μ L TCE enthielt, gab man unter Argonatmosphäre 600 μ L 2 M $AlMe_3$ in TCE. Das Reaktionsgefäß wurde 1 h auf 60 °C erwärmt und danach auf 20 °C gekühlt. Der Lacton/ $AlMe_3$ -Komplex wurde unter Rühren mit einer Spritze zugegeben und auf 60 °C erwärmt, bis der Lacton-Komplex verbraucht war (ca 4 h). Das Reaktionsgemisch wurde danach auf 0 °C abgekühlt und vorsichtig mit 235 mg (3.9 mmol) Essigsäure versetzt. Das erhaltene Gel wurde in 20 mL CH_2Cl_2 gelöst und mit 10 mL HCl (pH 4) gewaschen. Nach zweimaliger Extraktion der wäßrigen Phase mit je 5 mL CH_2Cl_2 wurden die vereinigten organischen Phasen mit 10 mL gesättigter $NaHCO_3$ -Lösung gewaschen. Nach Entfernen des Solvens wurde das Rohprodukt an 20 cm³ Kiesegel (20 μ m) mit CH_2Cl_2 /MeOH chromatographiert. Man erhielt 121 mg (72 %) **18c**.

Eingegangen am 14. Juni 1991 [Z. 4708/4709]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] a) M. Szelke, D. M. Jones, A. Hallet, B. J. Leckie in V. J. Hruby, D. H. Rich (Hrsg.): *Peptides, Structures and Function* (Proc. Am. Pept. Symp. 8th) Pierce Chemical Co., Rockford, IL 1983, S. 579; b) D. H. Rich in *Comprehensive Medicinal Chemistry*, Bd. 2 Pergamon 1990, S. 391.
- [2] Übersicht: R. Henning, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 38 (1990) 460.
- [3] M. Shiozaki, T. Hata, Y. Furukawa, *Tetrahedron Lett.* 30 (1989) 3669.
- [4] P. Bühlmann, A. Caselli, W. Fuhrer, R. Göschke, V. Rasetti, H. Rüeger, J. L. Stanton, L. Criscione, J. M. Wood, *J. Med. Chem.* 31 (1988) 1839.
- [5] I. S. Sigal, J. R. Huff, P. L. Darke, J. P. Vacca, S. D. Young, S. J. Desolms, W. J. Thompson, T. A. Lyle, S. L. Graham, A. K. Ghosh, EP-A 0337714 (1989).
- [6] a) T. Nishi, M. Kataoka, Y. Morisawa, *Chem. Lett.* 1989, 1993; b) P. Herold, R. Duthaler, G. Rihs, C. Angst, *J. Org. Chem.* 54 (1989) 1178; c) P. K. Chakravarty, S. E. de Laszlo, C. S. Sarnella, J. P. Springer, P. F. Schuda, *Tetrahedron Lett.* 30 (1989) 415; d) S. Thaisrivongs, D. T. Pals, L. T. Kroll, S. R. Turner, F.-S. Han, *J. Med. Chem.* 30 (1987) 976; e) M. W. Holladay, F. G. Salituro, D. H. Rich, *ibid.* 30 (1987) 374; f) D. J. Kempf, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 3921; g) A. H. Fray, R. L. Kaye, E. F. Kleinman, *ibid.* 51 (1986) 4828; h) B. E. Evans, K. E. Rittler, C. F. Homnick, J. P. Springer, J. Hirshfield, D. F. Veber, *ibid.* 50 (1985) 4615; i) S. Kano, T. Yokomatsu, S. Shibuya, *Tetrahedron Lett.* 32 (1991) 233; zit. Lit.
- [7] a) G. B. Dreyer, B. W. Metcalf, T. A. Tomaszek, T. J. Carr, A. C. Chandler, L. Hyland, S. A. Fakhoury, V. W. Magaard, M. L. Moore, J. E. Strickler, C. Debusch, T. D. Meek, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 86 (1989) 9752; b) J. V. N. V. Prasad, D. H. Rich, *Tetrahedron Lett.* 31 (1990) 1803; c) I. S. Sigal, EP-A 89303539.4 (1989); d) H.-E. Radunz, V. Eiermann, G. Schneider, A. Riethmüller, *Tetrahedron* 47 (1991) 1887.
- [8] a) D. Hoppe, R. Hanko, A. Brönneke, F. Lichtenberg, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1106; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1024; b) R. Hanko, D. Hoppe, *ibid.* 94 (1982) 378 bzw. 21 (1982) 372; c) T. Krämer, D. Hoppe, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 5149; Übersichten: d) D. Hoppe, *Angew. Chem.* 96 (1984) 930; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 932; e) D. Hoppe, T. Krämer, J.-R. Schwark, O. Zschage, *Pure Appl. Chem.* 62 (1990) 1999.
- [9] a) J. A. Fehrentz, B. Castro, *Synthesis* 1983, 676; b) S. Nahm, S. M. Weinreb, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 3815.
- [10] Unter diesen Bedingungen ergeben (E)-2-Alkenylcarbamate ausnahmslos (Z)-anti-Diastereomere, siehe [8].
- [11] Obwohl ihre Aussagefähigkeit aufgrund von Linienverbreiterungen eingeschränkt ist, stehen die ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren in Übereinstimmung mit den vorgeschlagenen Strukturen. Die neuen Verbindungen ergaben zufriedenstellende C,H-Analysen (C,H \pm 0.3 %).
- [12] [α]_D²⁰, (c = 1.0, 2.0, CH_2Cl_2): **7a**: -63.2; **7b**: +16.8; **8a**: -96.5; **8b**: +94.2; **9a**: -16.0; **9b**: -4.8; **10a**: -51.5; **10b**: -65.0; **11a**: -81.3; **11b**: -97.6; **12a**: -53.6/-53.1; **16**: -60.7; [α]_D²⁰, (c = 0.7-1.4, CH_2Cl_2): **18c**: -9.1; [α]_D²⁰, (10 % MeOH/ CH_2Cl_2): **16**: -75.0; **21**: -32.7; **22**: -57.0.
- [13] Zur Ermittlung der relativen Konfiguration an C-4 und C-5 wurden die Aminoalkohole in 1,3-Oxazolidin-2-one überführt [14]. Die unpolaren 4,5-anti-Diastereomere **7a,b** ergaben trans-Heterocyclus [11] [¹H-NMR (300 MHz), ³J(4,5) = 5.1 Hz, [α]_D²⁰ = +69.8 (c = 2.0, CH_2Cl_2)], dagegen erhielt man aus **8a,b** die cis-Verbindung [11] [¹J(4,5) = 6.7 Hz, [α]_D²⁰ = -222.0 (c = 1.0-2.0, CH_2Cl_2), Fp = 149 °C (Hexan)].
- [14] a) S. Kobayashi, T. Isobe, M. Ohno, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 5079; b) M. N. Dufour, P. Jouin, J. Poncet, A. Pantaloni, B. Castro, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1986, 1895; c) H. Harada, A. Tsubaki, T. Kamijo, K. Iizuka, Y. Kiso, *Chem. Pharm. Bull.* 37 (1989) 2570; d) R. Metternich, W. Lüdi, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 3923; e) M. Sakaitani, Y. Ohfune, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 1150.
- [15] a) D. Hoppe, A. Brönneke, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 1687; b) P. A. Grieco, T. Oguri, Y. Yokoyama, *ibid.* 1978, 419.
- [16] D. R. Williams, F. D. Klingler, E. E. Allen, F. W. Lichtenthaler, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 5087.
- [17] H. Wissmann, H.-J. Kleiner, *Angew. Chem.* 92 (1980) 129, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 133.
- [18] Die Umsetzung von **9a** mit 1.05 Äquiv. LiOH in MeOH/THF/H₂O 10:1:1 (30 min, 20 °C) liefert **17a**. Die Versuche, **17a** zu silylieren (Imidazol, TBDMSCl) gefolgt von H₂O/HOAc 10:1 in THF) ergab **9a** in 90 % Ausbeute, jedoch nicht die silylierte Säure.
- [19] a) T. Hirabayashi, K. Itoh, S. Sakai, Y. Ishii, *J. Organomet. Chem.* 25 (1970) 33; b) A. Basha, M. Lipton, S. M. Weinreb, *Tetrahedron Lett.* 1977, 4171; c) R. S. Garigipati, D. M. Tschaen, S. M. Weinreb, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 3475; d) Y. Yamamoto, T. Furuta, *Chem. Lett.* 1989, 797.
- [20] **9c** wurde durch Hydrogenolyse von **9a** (10 % Pd/C, iPrOH/THF/H₂O 10:1:1, H₂, 16 h, 25 °C, Filtration über Celite und Entfernung des Solvens), Umsetzung des Rohprodukts mit 1.2 Äquiv. Trifluoressigsäure/1.5 Äquiv. Triethylamin in CH_2Cl_2 und anschließende chromatographische Reinigung mit 92 % Ausbeute gewonnen.
- [21] Um die Bildung von Nebenprodukten zu vermeiden, sollte die Konzentration von **12a** höchstens 0.03 M betragen, die Reaktionszeit sollte 20 min nicht überschreiten.
- [22] Konzentration des Dichromats ca. 0.025 M in H_2SO_4 , **14a** ca. 0.03 M in CH_2Cl_2 .
- [23] Das Reaktionsgemisch wurde vor der Aufarbeitung bei -78 °C mit Essigsäure hydrolysiert.
- [24] Das Reaktionsgemisch wurde vor der Aufarbeitung bei -40 °C mit Essigsäure hydrolysiert.
- [25] D. Landini, F. Montanari, F. Rolla, *Synthesis* 1979, 134.
- [26] Entfernen der Trifluoressigsäure-Gruppe nach: F. Weygand, E. Frauendorf, *Chem. Ber.* 103 (1970) 2437.
- [27] Anmerkung bei der Korrektur: Eine weitere Methode, die Allylsilane nutzt, wurde nach unserem Manuskript zur Veröffentlichung eingereicht: J. V. N. V. Prasad, D. H. Rich, *Tetrahedron Lett.* 32 (1991) 5857.