

- [10] Ausführliche experimentelle Daten werden an anderer Stelle veröffentlicht werden.
- [11] E. J. Corey, K. C. Nicolaou, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, 5614. Eine 0.03 M-Lösung der ω -Hydroxycarbonsäure in Xylol wurde wie üblich mit 1.5 Äquivalenten Dithiopyridin und Triphenylphosphan versetzt und 40 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach chromatographischer Reinigung wurde der Oxo-Kronenether **4** in 50% Aseute isoliert.
- [12] Diese Technik wurde auch zur Cyclisierung von Monosuccinaten genutzt: A. Bachrach, A. Zilkha, *Eur. Polym. J.*, **1982**, *18*, 421.
- [13] A. J. Nijenhuis, D. W. Grijpma, A. J. Pennings, *Macromolecules* **1992**, *25*, 6419; H. R. Kricheldorf, I. Kreisner-Saunders, C. Boettcher, *Polymer* **1995**, *36*, 1252; J. Dahlmann, G. Rafler, *Acta Polym.* **1993**, *44*, 103; T. Mathisen, K. Masus, A.-C. Albertsson, *Macromolecules* **1989**, *22*, 3842; E. Peeters, H. M. Janssen, M. H. P. van Genderen, E. W. Meijer, *Acta Polym.*, im Druck.
- [14] K. Kalyanasundaram, J. K. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2039; M. Wilhelm, C.-L. Zhao, Y. Wang, R. Xu, M. A. Winnik, J.-L. Mura, G. Riess, M. D. Croucher, *Macromolecules* **1991**, *24*, 1033; I. Astafieva, X. F. Zhong, A. Eisenberg, *ibid.* **1993**, *26*, 7339.
- [15] I. Z. Steinberg, W. F. Harrington, A. Berger, M. Sela, E. Katchalski, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5263; E. R. Blout, J. P. Carver, J. Gross, *ibid.* **1963**, *85*, 644; W. B. Gratzner, W. Rhodes, D. G. Fasman, *Biopolymers* **1963**, *1*, 319; F. M. Pohl, T. M. Jovan, *J. Mol. Biol.* **1972**, *67*, 375; R. L. Letsinger, *Proc. Robert A. Welch Found. Conf. Chem. Res.* **1985**, *29*, 459; R. Cosstick, F. Eckstein, *Biochemistry* **1985**, *24*, 3630; L. P. McIntosh, W. S. Zielinski, B. W. Kalish, G. P. Pfeifer, M. Sprinzl, J. H. van der Sande, T. M. Jovin, *ibid.* **1985**, *24*, 4806; Y.-M. Pu, A. F. McDonagh, D. A. Lightner, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 377.
- [16] B. Tümmler, G. Maass, E. Weber, W. Wehner, F. Vögtle, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 14, 4683; B. Tümmler, G. Maass, F. Vögtle, H. Sieger, U. Heimann, E. Weber, *ibid.* **1979**, *101*, 10, 2588; F. Vögtle, H. Sieger, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 410; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 396; F. Vögtle, H. Sieger, *ibid.* **1978**, *90*, 212; W. Saenger, H. Brand, F. Vögtle, E. Weber in *Metal-ligand interactions in organic chemistry and biochemistry* (Hrsg.: B. Pullman, N. Goldblum), Reidel, Dordrecht, **1977**, S. 363.
- [17] ^{13}C -NMR-spektroskopische Verfolgung der KSCN-Titration von **7** in $[\text{D}_4]\text{Methanol}$ lieferte einen K -Wert von ca. 35 m^{-1} .
- [18] Diese Hypothese ist mit dem Befund in Einklang, daß die vom Lösungsmittel abhängige Relation von stereoelektronischen *gauche*-Effekten und elektrostatischer Abstoßung dafür verantwortlich ist, daß PEO-Systeme in wäßriger Lösung in helicalen Strukturen vorliegen: A. Abe, J. E. Mark, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6468; G. D. Smith, D. Y. Yoon, R. L. Jaffe, *Macromolecules* **1993**, *26*, 5213, zit. Lit.
- [19] Für die Stufen a) und b) siehe: K. Mori, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 1101.

Synthese und relative Konfiguration eines C-4-verzweigten Zuckers – Baustein des Lipooligosaccharids LOS-III aus *Mycobacterium gastri*

Jacques Longépé, Jacques Prandi* und Jean-Marie Beau

C-4-verzweigte Zucker sind wichtige Bestandteile von Zellwandlipopolysacchariden verschiedener Bakterien und Mycobakterien.^[1,2] Kürzlich wurde ein neues 3,6-Didesoxy-4-C-(1,3-dimethoxy-4,5,6,7-tetrahydroxyheptyl)- α -xylo-hexopyranosid als der distale Zucker des aus *Mycobacterium gastri* isolierten, stark antigen wirksamen Lipopolysaccharids LOS-III (Abb. 1) beschrieben.^[3,4] Da LOS-III ein Permanentmarker für *M. gastri* ist, könnte es dazu verwendet werden, diese Mycobakterienart von dem nahe verwandten opportunistischen Pathogen *M. kansasii*^[3] zu unterscheiden, das eine mycobakterielle

[*] Dr. J. Prandi, J. Longépé
Université d'Orléans
Institut de Chimie Organique et Analytique, associé au CNRS
BP 6759, F-45067 Orléans Cedex 2 (Frankreich)
Telefax: Int. + 2 38 41 72 81
E-mail: Jacques.PRANDI@univ-orleans.fr
Prof. J.-M. Beau
Université Paris-Sud, Orsay Cedex (Frankreich)

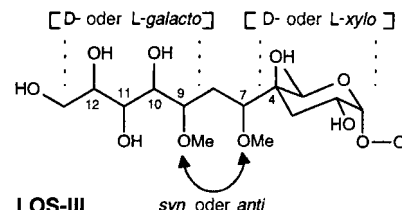


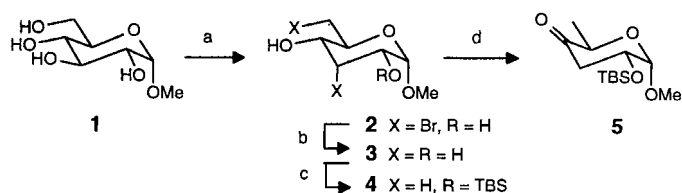
Abb. 1. Grundstruktur von LOS-III aus *Mycobacterium gastri*. R = Oligosaccharid-Fettsäuren.

Infektion immungeschwächter Wirte hervorruft.^[5] Der Naturstoff wurde jedoch nur in sehr geringen Mengen isoliert, und obwohl die Grundstruktur mit einer Kombination aus NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Untersuchungen bestimmt werden konnte,^[3] blieb die vollständige Stereochemie dieses neuen verzweigten Zuckers bisher unbekannt. Angesichts der biologischen Bedeutung dieser Verbindung als Teil des Epitops von LOS-III und ihrer möglichen Verwendung zur serologischen Charakterisierung einer Infektion durch Mycobakterien entschlossen wir uns, ihre vollständige Struktur zu bestimmen und eine allgemeine Synthese für C-4-verzweigte Zucker zu entwickeln.^[6]

Die Analyse der ^1H -NMR-Daten von peracetyliertem LOS-III in Lösung^[4] und ein Vergleich mit den Alditperacetaten^[7] ergab das typische Aufspaltungsmuster einer 9,10-*syn*-, 10,11-*anti*- und 11,12-*syn*-Anordnung, d. h. die relative *galacto*-Konfiguration für die C-9- bis C-12-Asymmetriezentren^[8] der Seitenkette (Abb. 1). Die Anordnung der 7,9-Dimethoxygruppe blieb unbestimmt, weil eine Analyse der Protonen-Kopplungskonstanten an den betreffenden Stereozentren der 7,9-*syn*- und -*anti*-Diastereomere keinen Aufschluß gab. Ferner konnte die Zuordnung der cyclischen 3,6-Didesoxyeinheit zur D- oder L-Reihe nicht mit den absoluten Konfigurationen der Seitenkette korreliert werden, so daß vier diastereomere Verbindungen herzustellen waren.

Für eine allgemeine Synthesestrategie zu C-4-verzweigten Zuckern lag ein Bindungsbruch zwischen C-4 und C-7 auf der Hand; die Knüpfung dieser Bindung aus einem cyclischen Keton wie **5** (siehe Schema 1) und einer geeigneten siebengliedrigen Vorstufe der Seitenkette blieb daher als strategisch wichtiger Schritt übrig. Hierfür nutzten wir die kürzlich beschriebene Samariumdiodid-gestützte Verknüpfung von Ketonen mit Säurechloriden,^[9] mit der die Seitenkette und eine Sauerstofffunktion an C-7 eingeführt würden.^[10] Der cyclische Didesoxyzucker würde dann als Kontrollelement für die Reduktion der C-7-Ketogruppe zu jedem gewünschten Epimer dienen.^[11] Als Ausgangsmaterialien, die sich für einen leichten Zugang zu jeder enantiomerenreinen Form der siebengliedrigen Seitenkette am besten eignen, wählten wir D- und L-Lyxose.

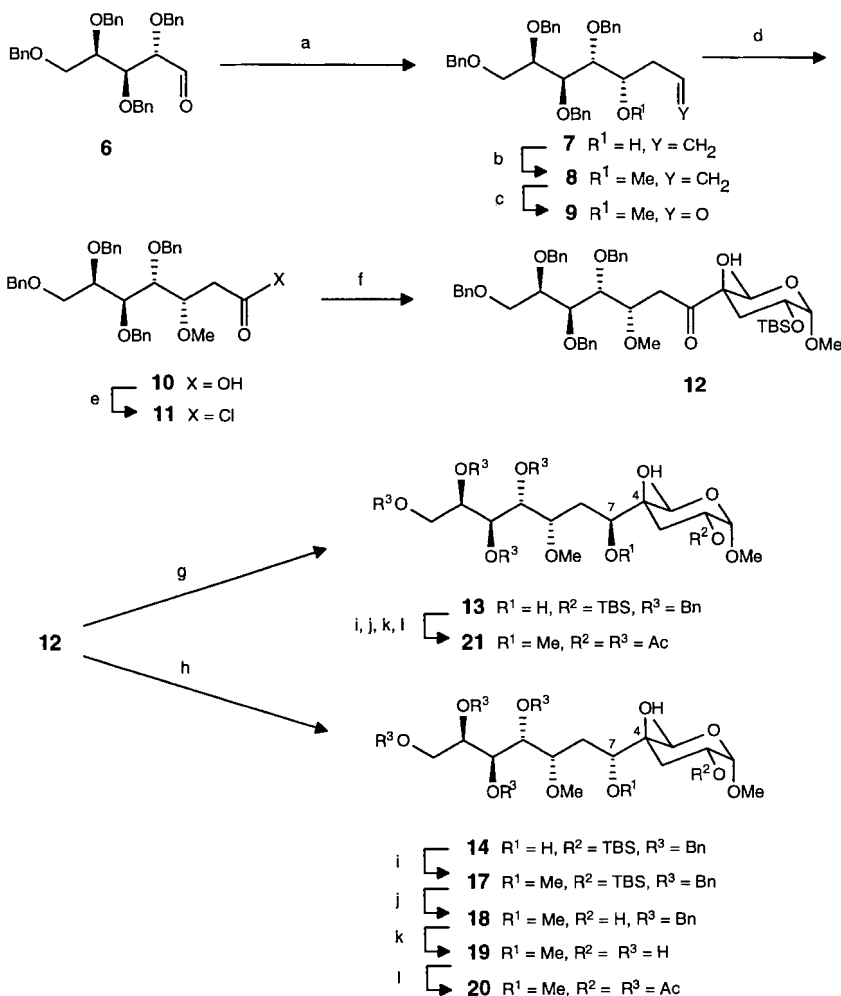
Die Synthese des cyclischen Ketons **5** (Schema 1) ging von Methyl- α -D-glucopyranosid **1** aus. Durch Dibromierung unter Garegg-Bedingungen^[12] und nachfolgende Bromidreduktion



Schema 1. Umsetzung von Methyl- α -D-glucopyranosid **1** zum Kupplungspartner **5**. a) PPh_3 , Tribromimidazol, Toluol, Rückfluß; b) H_2 , Pd/C oder Bu_3SnH , AIBN, 58–61% über zwei Stufen; c) TBSCl, Imidazol, DMF, -17°C , 73%; d) PCC, AcONa, CH_2Cl_2 , 92%.

(H₂, Pd/C oder Bu₃SnH, Azoisobuttersäurenitril (AIBN)) entstand das Diol **3** in 58–61 % Ausbeute^[13] (Schema 1), dessen 2-Hydroxyfunktion selektiv als *tert*-Butyldimethylsilyl(TBS)-ether (TBSCl, Imidazol, *N,N'*-Dimethylformamid(DMF), –17 °C, 73 %) blockiert wurde. Die anschließende Oxidation der Hydroxygruppe in **4** mit Pyridiniumchlorochromat (PCC) in gepuffertem Dichlormethan^[14] ergab das gewünschte Keton **5** in 92 % Ausbeute. Die Gesamtausbeute für die Reaktionssequenz betrug 40 %.

Die perbenzylierte offenkettige Form von D-Lyxose, **6**, war aus dem freien Zucker in 77 % Gesamtausbeute in drei Stufen zugänglich: Bildung des Diethyldithioacetals,^[15] Benzylierung (NaH, BnBr, DMF) und Quecksilberchlorid-katalysierte Hydrolyse des Thioacetals.^[16] Durch Titantetrachlorid-katalysierte,^[17] chelatkontrollierte Addition von Allyltrimethylsilan an den Aldehyd **6** bei –100 °C in Dichlormethan wurde der *galacto*-Alkohol **7** in 58 % Ausbeute und mit einer Diastereoselektivität von 13:1 erhalten (Schema 2). Anschließend Methylierung (NaH, CH₃I, 80 %) und Ozonolyse führten in 78 % Ausbeute zum Aldehyd **9**. Die abschließende Jones-Oxidation^[18] dieses Aldehyds ergab die gewünschte Heptansäure **10** in 85 % Ausbeute. Die gleiche Reaktionssequenz führte ausgehend von *ent*-**6**,^[19] dem Enantiomer von **6**, in ähnlicher Gesamtausbeute zur enantiomeren Carbonsäure *ent*-**10**.



Schema 2. Synthese von **20** und **21**. a) AllylTMS, TiCl₄, –100 °C, CH₂Cl₂, 59 %, 13:1; b) NaH, MeI, THF, 0 °C, 80 %; c) O₃, CH₂Cl₂, –78 °C, dann PPh₃, 78 %; d) CrO₃, H₂SO₄, Aceton, 85 %; e) (COCl)₂, Pyridin, CH₂Cl₂, 0 °C; f) 1.3 Äquiv. **11**, 1.0 Äquiv. **5**, SmI₂, THP, 25 °C, 58 %; g) NaBH₄, MeOH, 0 °C, 72 %, 18:1; h) TMSOTf, Pyridin, CH₂Cl₂, 0 °C, 91 %; Red-Al, Toluol, 0 °C, 70 %, 100:1; i) Me₂SO₄, NaOH, Hexan, *n*Bu₄Nl, 0 °C, 81 %; j) HCl, MeOH, 25 °C, 91 %; k) H₂, 10 % Pd/C, AcOEt/MeOH, 25 °C, 82 %; l) Ac₂O, Pyridin, 80 °C, 87 %.

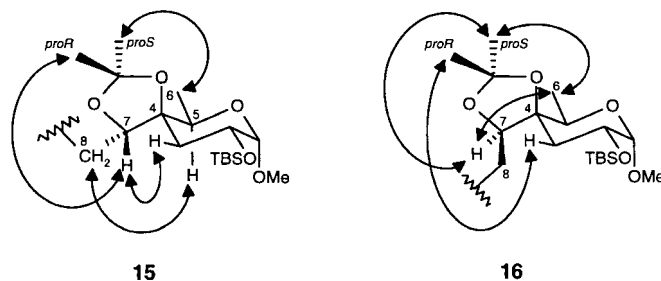
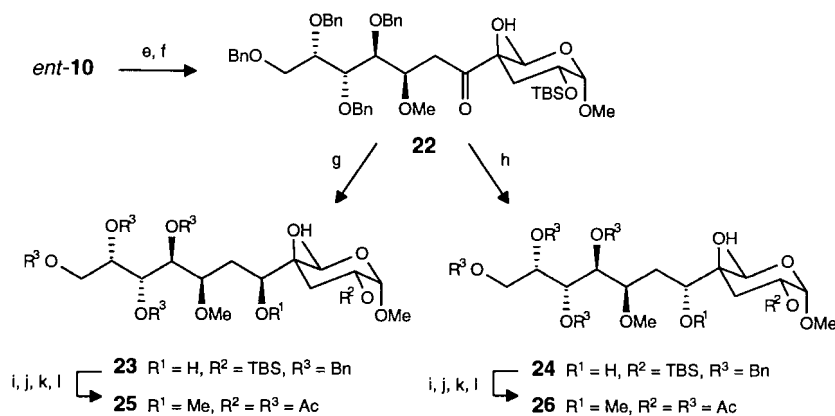


Abb. 2. Ausgewählte NOE-Effekte von **15** und **16** (NOESY, 250 MHz, 25 °C, CDCl₃).

Die Umsetzung des Ketons **5** mit einer Lösung des frisch hergestellten Säurechlorids **11** (1.3 Äquiv.) in Tetrahydropyran (THP) mit Samariumdiodid im Überschuß bei 25 °C für zehn Minuten^[9] lieferte das Verknüpfungsprodukt **12** in 58 % Ausbeute und einem Diastereomerenverhältnis von 5:1. Zwar konnten wir an dieser Stelle die äquatoriale Orientierung der Seitenkette im Hauptprodukt nicht beweisen, doch wurde der bevorzugte äquatoriale Angriff einer Organosamariumverbindung auf ein konformativ starres Cyclohexanon^[10] bereits beschrieben, und nach der Reduktion des Ketons **12** gab es über diesen Punkt keine Zweifel mehr.

Das 7,9-*anti*-System wurde selektiv durch Reduktion von **12** mit Natriumborhydrid in Methanol bei 0 °C erhalten, wobei die Dirole **13** und **14** (72 % Ausbeute) im Isomerenverhältnis von 18:1 entstanden. Die Konfigurationen an C-4 und C-7 des Hauptprodukts **13**, wurden aus den im NOESY-Spektrum von **15**, dem 4,7-Isopropylidenderivat von **13**, beobachteten NOE-Effekten abgeleitet (Abb. 2). Zum einen ist der NOE-Effekt zwischen H-5 und H-8 nur mit einer äquatorialen Orientierung der Seitenkette in **15** (und **13**) vereinbar, was zur *S*-Konfiguration an C-4 in **13** führt. Zum anderen folgt aus den starken NOE-Effekten zwischen H-6 und der *proS*-Methylgruppe des Isopropylidenrestes einerseits und zwischen H-7 und der *proR*-Methylgruppe sowie H-3 (äquatorial) andererseits, daß H-7 und H-6 eindeutig auf gegenüberliegenden Seiten des 1,3-Dioxolanrings liegen. Daraus ergibt sich für das C-7-Zentrum von **15** (und **13**) die *S*-Konfiguration. Das als Nebenprodukt der NaBH₄-Reduktion isolierte 7*R*-Isomer **14** wurde selektiv aus dem Keton **12** nach Blockierung des tertiären Alkohols als Trimethylsilylether (Trimethylsilyltriflat, Pyridin, 91 %) und Reduktion der Carbonyldoppelbindung mit Red-Al (Toluol, 0 °C, 70 %) erhalten.^[11] Die Selektivität war sehr hoch (100:1), die Ableitung der Konfiguration des Hauptdiols **14** erfolgte auch hier nach der Ketalisierung zum 4,7-Isopropylidenderivat **16**. NOE-Kontakte der *proS*-Methylgruppe des Isopropylidenrestes mit H-6 und H-7 (Abb. 2) bewiesen die *cis*-Beziehung dieser Gruppen im Dioxolanring von **16** und damit die *R*-Konfiguration für das C-7-Zentrum von **16** und **14**.

Der Abschluß der Synthese war unkompliziert. Die Umsetzung des Diols **14** mit NaOH und Dimethylsulfat in großem Überschuß



Schema 3. Synthese der Verbindungen **25** und **26**. Reagentien siehe Schema 2, ähnliche Ausbeuten.

unter Phasentransferbedingungen bei 0 °C^[20] führte unter glatter Methylierung der sekundären 7-Hydroxygruppe in 81 % Ausbeute zum tertiären Alkohol **17**. Silyltherspaltung und Hydrogenolyse der Benzylether ergab das Methylglycosid **19**, das zu **20** acetyliert wurde. Die gleiche, von **13** ausgehende Reaktionssequenz lieferte das Diastereomer **21** in ähnlicher Gesamtausbeute.

Das Keton **22** wurde analog durch SmI₂-gestützte Kondensation des aus ent-10 erhaltenen Säurechlorids mit dem Keton **5** erhalten (Schema 3). Die Reduktion der Ketogruppe in **22** mit Natriumborhydrid ergab selektiv das 7S-Produkt **23** (61 % Ausbeute, Isomerenverhältnis **23:24** = 8:1), während das 7R-Isomer **24** durch Trimethylsilylblockierung und anschließende Red-Al-Reduktion erhalten wurde (67 % Ausbeute, nur ein Isomer isoliert). Die wie zuvor aus NOESY-Experimenten an den 4,7-Isopropylidenderivaten von **23** und **24** erhaltenen stereochemischen Ergebnisse zeigen eindeutig, daß die Ketonreduktion in **12** und **22** im wesentlichen durch die Asymmetriezentren des benachbarten Rings und nicht durch den C-9-Substituenten kontrolliert wird. Die Diole **23** und **24** wurden dann entsprechend den vorher beschriebenen Umsetzungen in die Endprodukte **25** bzw. **26** überführt.

Die ¹H-NMR-Spektren der vier Diastereomere **20**, **21**, **25** und **26** wurden bei 25 °C in CDCl₃ aufgenommen und mit den beschriebenen Daten dieses Zuckers in peracetyliertem LOS-III^[4] verglichen. Wie die Untersuchung der ¹H-NMR-Daten der ent-

scheidenden C-7- bis C-10-Fragmente zeigte, bestand mit der Verbindung **20**^[21] die beste Übereinstimmung (Tabelle 1).

Die relativen Konfigurationen der Verbindung **19** und des distalen, C-4-verzweigten Zuckers in LOS-III von *M. gastris* wurden dann als 2R*, 4R*, 5R*, 7R*, 9S*, 10S*, 11S*, 12R* bestimmt. Dieser Zucker ist entsprechend der systematischen Nomenklatur 3,6-Didesoxy-5,7-di-O-methyl-4-C-[(R)-1-hydroxyethyl]-D-lyxo-D-allo-undecose oder ihr Enantiomer und liegt im Naturstoff in der Pyranoseform vor. Zur Bestimmung der absoluten Konfiguration dieses neuen Zuckers, der aus dem nur in winzigen Mengen aus natürlicher Quelle erhältlichen kompletten Lipopolysaccharid LOS-III bisher noch nicht

isoliert wurde, werden weitere biochemische Untersuchungen durchgeführt.

Die hier beschriebene selektive und mit hohen Ausbeuten verlaufende Synthesemethode macht andere bekannte C-4-verzweigte Zucker^[1, 2] leicht zugänglich und könnte für die Entwicklung weiterer C-verzweigter Kohlenhydrate^[6] von Interesse sein.

Eingegangen am 21. Juni 1996 [Z 9250]

Stichworte: Glycolipide • Glycoside • Kohlenhydrate • NMR-Spektroskopie

Tabelle 1. Ausgewählte ¹H-NMR-Daten von LOS-III und den Verbindungen **20**, **21**, **25** und **26**.

	LOS-III [a]	20	21	25	26
Chemische Verschiebungen (δ-Werte, Standard TMS)					
H-7	3.22	3.22	3.20	3.16	3.26
H-8	1.35	1.33	1.89	1.70	1.43
H-8'	1.73	1.73	1.55	1.70	1.57
H-9	3.40	3.38	3.55	3.43	3.43
H-10	5.18	5.18	5.22	5.20	5.22
H-11	5.66	5.64	5.53	5.63	5.44
H-12	5.35	5.33	5.37	5.36	5.37
Kopplungskonstanten [Hz]					
³ J(H-7,H-8)	4.3	3.5	5.5	5.0	2.0
³ J(H-7,H-8')	10.7	10.7	7.5	7.0	10.0
² J(H-8,H-8')	14.3	14.3	14.5	–	14.0
³ J(H-8,H-9)	9	9.5	8.5	7.5	8.0
³ J(H-8',H-9)	5.4	4.5	5.2	7.5	2.0
³ J(H-9,H-10)	2.5	1.5	3.0	2.0	4.0
³ J(H-10,H-11)	9.8	9.5	9.2	9.5	9.5
³ J(H-11,H-12)	1.8	2.0	2.2	2.0	2.2

[a] Werte von LOS-III aus Lit. [4].

- [1] R. P. Gorshkova, V. A. Zubkov, V. V. Isakov, Y. S. Ovodov, *Carbohydr. Res.* **1984**, 126, 308–312; R. P. Gorshkova, V. A. Zubkov, V. V. Isakov, Y. S. Ovodov, *Bioorg. Khim.* **1987**, 13, 1146–1147; V. A. Zubkov, A. F. Sviridov, R. P. Gorshkova, A. S. Shashkov, Y. S. Ovodov, *ibid.* **1989**, 15, 192–198.
- [2] M. Adinolfi, M. M. Corsaro, C. De Castro, R. Lanzetta, M. Parrilli, A. Evidente, P. Lavermicocca, *Carbohydr. Res.* **1995**, 267, 307–311; M. Adinolfi, M. M. Corsaro, C. De Castro, A. Evidente, R. Lanzetta, L. Mangoni, M. Parrilli, *ibid.* **1995**, 274, 223–232.
- [3] M. Gilleron, J. Vercauteren, G. Puzo, *J. Biol. Chem.* **1993**, 268, 3168–3179.
- [4] M. Gilleron, J. Vercauteren, G. Puzo, *Biochemistry* **1994**, 33, 1930–1937; M. Gilleron, G. Puzo, *Glycoconjugate J.* **1995**, 12, 298–308.
- [5] D. E. Snider, P. C. Hopewell, J. Mills, L. B. Reichman, *Annu. Revu. Resp. Dis.* **1987**, 136, 492–496.
- [6] H. Paulsen, V. Sinnwell, *Chem. Ber.* **1978**, 111, 879–889; J. Yoshimura, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1984**, 42, 69–134.
- [7] S. J. Angyal, R. Le Fur, D. Gagnaire, *Carbohydr. Res.* **1972**, 23, 121–134; S. Masamune, P. Ma, R. E. Moore, T. Fujiyoshi, C. Jaime, E. Osawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 261–263.
- [8] Aus Gründen der Einheitlichkeit wurden in dieser Arbeit alle Produkte als C-4-substituierte Hexopyranosidderivate nummeriert; zur Numerierung vgl. Abbildung 1.
- [9] J.-L. Namy, M. Colomb, H. B. Kagan, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 1723–1726.
- [10] T. Tabuchi, J. Inanaga, M. Yamaguchi, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 3891–3894.
- [11] T. Nakata, T. Tanaka, T. Oishi, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 23, 2653–2656.
- [12] B. Classon, P. J. Garegg, B. Samuelsson, *Can. J. Chem.* **1981**, 59, 339–343.
- [13] G. Ekborg, S. Svensson, *Acta Chem. Scand.* **1973**, 27, 1437–1439.
- [14] E. J. Corey, J. W. Suggs, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 15, 2647–2650.
- [15] M. L. Wolfrom, F. B. Moody, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, 62, 3465–3466.
- [16] E. J. Corey, B. W. Erickson, *J. Org. Chem.* **1971**, 36, 3553–3560.
- [17] M. T. Reetz, K. Kessler, S. Schmidberger, B. Wenderoth, R. Steinbach, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 1007–1008; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 989–990; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1511–1526; M. T. Reetz, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 542–555; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 556–569.
- [18] K. Bowden, I. M. Heilbron, E. R. H. Jones, B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc.* **1946**, 39–45.
- [19] ent-6 wurde aus Methyl-2,3,4-tri-O-benzyl-6-desoxy-6-iod-α-D-galactopyranosid in vier Stufen mit 70 % Gesamtausbeute hergestellt: a) Zn/EtOH; b) NaBH₄; c) NaH, BnBr; d) O₃. Vgl. B. Bernet, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1979**, 62, 1990–2016.
- [20] A. Merz, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 868–869; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 846–847.
- [21] Weitere physikalische Daten von **20**: ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 170.44, 170.35, 170.33, 169.43, 96.39, 80.99, 75.25, 68.31, 68.12, 68.03, 67.99, 66.01, 61.89, 61.01, 57.70, 55.21, 29.59, 29.33, 21.07, 20.78, 20.67, 13.24. IR (Film) ν̄ = 3524 cm⁻¹ (OH).