

Experimentelles

4: TACN (88.4 mg, 0.73 mmol), K_2CO_3 (423 mg, 3.1 mmol) und $R_iCH_2CH_2CH_2I$ (1.41 g, 2.41 mmol) wurden in DMSO (10 mL, von CaH_2 destilliert) gelöst und 24 h auf 90 °C erhitzt. Perfluorheptan (20 mL) wurde zur Reaktionsmischung gegeben, die braune untere Phase wurde abgetrennt und dann filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels blieb ein braunes Öl zurück. Umkristallisieren aus heißem Hexan lieferte 4 als gelbliches Pulver in 60% Ausbeute. FAB-MS: m/z : 1510 [$M + H^+$]; Elementaranalyse (%): ber. für $C_{39}H_{30}F_5N_3$: C 31.03, H 1.98, F 64.20, N 2.78; gef.: C 30.74, H 2.02, F 64.31, N 2.70; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ = 2.71 (s, 12H, NCH_2CH_2N), 2.55 (t, 6H, NCH_2CH_2), 2.17 (m, 6H, $CH_2CH_2CH_2$), 1.58 (m, 6H, $CH_2CH_2R_i$).

[$Mn(C_8F_{17}(CH_2)_2CO_2)_2$] 5: Eine Lösung von $CF_3(CF_2)_2CH_2CH_2CO_2H$ (1.35 g, 2.80 mmol) in Aceton (15 mL) wurde mit Triethylamin (380 mL, 2.80 mmol) versetzt und dann zu $Mn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (500 mg, 1.37 mmol) in Aceton (30 mL) getropft. Es bildete sich ein klebriger Niederschlag, der 2 h kräftig gerührt wurde. Nach dem Filtrieren fiel 5 als weißes Pulver in 75% Ausbeute an. Elementaranalyse (%): ber. für $C_{22}H_{12}F_{34}MnO_6$: C 24.61, H 1.12, F 60.19, Mn 5.12; gef.: C 25.37, H 0.94, F 59.77, Mn 5.50.

[$Co(C_8F_{17}(CH_2)_2CO_2)_2$] 6: Vorgehen wie bei der Synthese von 5, außer daß hier $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ eingesetzt wurde. Es entstand sofort ein pinkfarbener Niederschlag. Nach dem Filtrieren wurde ein pinkfarbenes Pulver in 100% Ausbeute erhalten. Elementaranalyse (%): ber. für $C_{22}H_{12}CoF_{34}O_6$: C 24.53, H 1.11, Co 5.46, F 59.98; gef.: C 25.05, H 1.27, Co 5.35, F 60.15.

Eingegangen am 3. Februar,
veränderte Fassung am 12. Mai 1997 [Z10070]

Stichwörter: Cobalt · Fluorkohlenwasserstoffe · Mangan · Oxidationen · Zweiphasenkatalyse

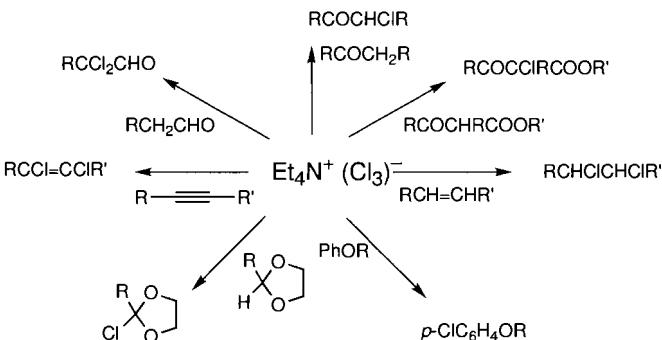
- [1] I. T. Horváth, J. Rábai, *Science* **1994**, *266*, 72, zit. Lit.
- [2] M. Hudlicky, A. E. Pavlath, *Chemistry of Organic Compounds II*, Ellis Horwood, Chichester (Großbritannien), **1992**.
- [3] M. Vogt, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, **1991**.
- [4] I. T. Horváth in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH, Weinheim, **1996**, S. 601.
- [5] a) S. Ménage, M.-N. Collomb-Dunand-Sauthier, C. Lambeaux, M. Fontecave, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1885; b) D. De Vos, T. Vein, *ibid.* **1996**, 917.
- [6] I. T. Horváth, J. Rábai, US-A 5.463.082. In diesem Patent wird die unvollständige Oxidation von Cyclohexen mit O_2 (100 psi) und einem in situ gebildeten, nicht vollständig identifizierten (Perfluordecyl)phthalocyaninato- Co^{3+} -Komplex beschrieben, der in einem Fluorkohlenwasserstoff löslich ist. Einzelheiten zum Mechanismus dieser Oxidation fehlen.
- [7] Inzwischen wurde die Epoxidierung von Alkenen unter FBC-Bedingungen mit einem in Perfluorkohlenwasserstoff löslichen Porphyrinato-Co-Katalysator beschrieben: G. Pozzi, F. Montanari, S. Quici, *Chem. Commun.* **1997**, 69.
- [8] Dieses Verfahren unterscheidet sich etwas von dem, das Kotora et al. für die Synthese von 3-Perfluorhexyl-1-propanol $C_6F_{13}(CH_2)_3OH$ beschrieben haben (in reiner Lösung, mit Kupferpulver als Radikalstarter und unter anschließender Reduktion mit Zinnhydrid); M. Kotora, M. Hajek, B. Ameduri, B. Boutevin, *J. Fluorine Chem.* **1994**, *68*, 85. Elementaranalyse von 1 (%): ber. für $C_{11}H_6F_6$: O: C 21.87, H 1.00; gef.: C 22.06, H 0.97; EI-MS: m/z : 604 [M^+]; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ = 4.45 (m, 1H, CHJ), 3.79 (m, 2H, CH_2OH), 2.9 (2m, 2H, R_iCH_2), 2.04 (t, OH); Schmp: 93–94 °C.
- [9] Verbindung 2 wurde aus Hexan umkristallisiert. EI-MS: m/z : 477 [M^+]; Elementaranalyse (%): ber. für $C_{11}H_7F_1O$: C 27.63, H 1.46; gef.: C 27.72, H 1.63; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ = 3.75 (m, 2H, CH_2OH), 2.20 (m, 2H, R_iCH_2), 1.88 (m, 2H, $CH_2CH_2CH_2$), 1.57 (s, OH).
- [10] Verbindung 3 kann aus Methanol umkristallisiert werden. EI-MS: m/z : 588 [M^+]; Elementaranalyse (%): ber. für $C_{11}H_6F_1I$: C 22.47, H 1.02; gef.: C 22.80, H 1.26; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ = 3.26 (t, 2H, ICH₂), 2.16 (2m, 4H, $CH_2CH_2R_i$).
- [11] P. Mathur, G. Dismukes, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7093.
- [12] R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *Metal-catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, New York, **1981**.
- [13] R. H. Fish, M. S. Konings, K. J. Oberhausen, R. H. Fong, W. M. Yu, G. Christou, J. B. Vincent, D. K. Coggins, R. M. Buchanan, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3002.
- [14] Y.-M. Frappart, A. Boussac, R. Albach, E. Anxolabéhère-Malhart, M. Delcroix, J.-B. Verlhac, G. Blondin, J.-J. Girerd, J. Guilhem, M. Cesario, A. W. Rutherford, D. Lexa, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2669.
- [15] M. T. Caudle, P. Riggs-Gelasco, A. K. Gelasco, J. E. Penner-Hahn, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3577.
- [16] R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *Adv. Catal.* **1976**, *25*, 272.
- [17] G. Pozzi, S. Banfi, A. Manfredi, F. Montanari, S. Quici, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 36, 11879.

Tetraethylammoniumtrichlorid, ein vielseitiges Reagens für Chlorierungen und Oxidationen**

Thierry Schlama, Kiroubagaranne Gabriel, Véronique Gouverneur und Charles Mioskowski*

Die Umwandlung funktioneller Gruppen ist grundlegend für die Organische Chemie, und daher ist die Entwicklung neuer Reagenzien von großem Interesse. Organische Polyhalogenidsalze sind als nützliche Reagenzien für Halogenierungen etabliert.^[1] So dienen organische Tribromide als Quelle von elektrophilem Brom. Die Entwicklung neuer Chlorierungsreagenzien beschränkt sich aber auf die Untersuchung weniger organischer Salze.^[2] Hier stellen wir Tetraethylammoniumtrichlorid, ein neues organisches Salz, als gut handhabbare Quelle von Chlor vor. Das Reagens ist einfach herzustellen, indem Chlor durch eine Lösung von Tetraethylammoniumchlorid in Dichlormethan geleitet wird. Der Anteil des aktiven Chlors wurde zu 3.2 mmol g⁻¹ bestimmt, und auch nach mehrmonatigem Aufbewahren bei Raumtemperatur wurde keine Abnahme der Aktivität festgestellt.

Mehrere Substrate, darunter Alkine, Alkene, Aldehyde, Ketone, Ester, Acetale und Arene, können unter milden Bedingungen chloriert werden (Schema 1, Tabelle 1).



Schema 1. Reaktionen mit Tetraethylammoniumtrichlorid.

Alkene und Alkine wurden in guten Ausbeuten in *vic*-Dichlorkane bzw. 1,2-Dichlorkalene umgewandelt (Tabelle 1, Nr. 1–13). Alle Reaktionen der Alkine lieferten ausschließlich das (*E*)-Stereoisomer, und aus Cycloocten wurde nur *trans*-1,2-Dichlorcyclooctan erhalten (Nr. 12). Dies wurde aus 1H -NMR-Spektren der Rohprodukte abgeleitet und durch Vergleich mit authentischen Proben bestätigt. Das Reagens kann auch für Alkinole (Nr. 4) und silylierte Alkohole (Nr. 5) verwendet werden. THP-geschützte Alkinole ergaben eine geringe Ausbeute des erwünschten Produkts (Nr. 6, THP = Tetrahydro-2H-pyran-2yl). In diesem besonderen Fall sind wahrscheinlich durch Chlorierung der Acetalgruppe Nebenprodukte entstanden (Nr. 21, 22).

Direkte Dichloration gesättigter Aldehyde in der α -Position wurde unter milden Bedingungen mit zwei Äquivalenten von Tetraethylammoniumtrichlorid erreicht (Nr. 14). Diese Reak-

[*] Dr. C. Mioskowski, T. Schlama, K. Gabriel, Dr. V. Gouverneur
Laboratoire de Synthèse Bioorganique associé au CNRS
Faculté de Pharmacie, Université Louis Pasteur
74, route du Rhin, BP-24, F-67401 Illkirch (Frankreich)
Telefax: Int. + 33 88 67 88 91
E-mail: mioskow@aspirine.u-strasbg.fr

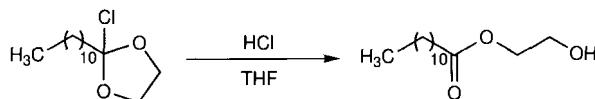
[**] Diese Arbeit wurde von Rhône-Poulenc und vom Centre National de la Recherche Scientifique unterstützt.

Tabelle 1. Chlorierungen mit Tetraethylammoniumtrichlorid.

Nr.	Ausgangsverbindung	Produkt	Ausb. [%]
1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3 \text{---} (\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	(E)- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CCl=CCl}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	88
2	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8 \text{---}$	(E)- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CCl=CHCl}$	100
3	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5 \text{---} \text{CH}(\text{OEt})_2$	(E)- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CCl=CClCH}(\text{OEt})_2$	82
4	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6 \text{---} \text{CH}_2\text{OH}$	(E)- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CCl=CClCH}_2\text{OH}$	100
5	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6 \text{---} \text{CH}_2\text{OSi}(\text{BuMe}_2)$	(E)- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CCl=CClCH}_2\text{OSi}(\text{BuMe}_2)$	56
6	$\text{THPOCH}_2 \text{---} (\text{CH}_2)_2\text{OTHP}$	(E)- $\text{THPOCH}_2\text{CCl=CCl}(\text{CH}_2)_2\text{OTHP}$	29
7	3-Hexin	(E)-3,4-Dichlorhexen	100
8	---COOEt	(E)- CHCl=CClCOOEt	76
9	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH=CH}_2$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CHCICH}_2\text{Cl}$	100
10	(E)- $\text{EtOOCC}_2\text{CH=CHCH}_2\text{COOEt}$	$\text{EtOOCC}_2\text{CHCICH}_2\text{CH}_2\text{COOEt}$	100
11	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH=CHCH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHCICH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	100
12	Cycloocten	<i>trans</i> -1,2-Dichlorcyclooctan	100
13	$\text{PhCH}_2\text{CH=CH}_2$	$\text{PhCH}_2\text{CHCICH}_2\text{Cl}$	100
14	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{CHO}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CCl}_2\text{CHO}$	83
15	PhCOCH_3	PhCOCH_2Cl	100
16	(E)- PhCOCH=CHPh	(Z)- PhCOCl=CHPh	100
17	Cyclohexenon	2-Chlorcyclohexenon	100
18	$\text{CH}_3\text{COC}(\text{Et})\text{COOEt}$	$\text{CH}_3\text{COCl}(\text{Et})\text{COOEt}$	100
19	PhOCH_3	$p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$	80
20	$\text{PhOCH}_2 \text{---}$	$p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2 \text{---}$	100
21			100
22			100

tion lief sogar mit nur einem Äquivalent des Reagens über das monochlorierte Produkt hinaus. Ketone wurden selektiv in der α -Position monochloriert (Nr. 15), aber anders als bei Aldehyden ergaben diese Reaktionen keine Di- oder Trichlorerivate. α,β -ungesättigte Ketone (Nr. 16, 17) wurden in die entsprechenden α,β -ungesättigten α -Chlorketone umgewandelt, wahrscheinlich über gesättigte α,β -Dichlorketone, die einer spontanen Dehydrohalogenierung erlagen. Ester, mit Ausnahme aktivierter β -Ketoester, reagierten nicht (Nr. 18). Aromatische, durch eine elektronenschiebende Gruppe aktivierte Verbindungen wurden leicht in der *para*-Position chloriert (Nr. 19); eine bifunktionelle Verbindung, die sowohl einen aktivierte aromatischen Ring als auch eine Alkinylgruppe aufweist, wurde bevorzugt in der *para*-Position am Ring chloriert (Nr. 20).

Interessanterweise wurde das Ethylenacetal des *n*-Dodecanals erfolgreich chloriert, wobei der Chlorsubstituent am Dioxykohlenstoffatom eingeführt wurde (Nr. 21, 22). Behandlung dieser Verbindung mit zehnproz. HCl lieferte den Hydroxyethylester in quantitativer Ausbeute (Schema 2). Dies ist eine bemerkenswerte Reaktion, da man normalerweise durch Behandeln eines



Schema 2. Hydrolyse des chlorierten Acetals.

Acetals mit Halogenen das α -halogenierte Acetal erhält.^[3] Es ist zwar schon länger bekannt, daß Acetale nicht enolisierbarer Aldehyde mit *N*-Bromsuccinimid unter Bestrahlung^[4] oder in Anwesenheit eines Radikalstarters wie Azobisisobutyronitril (AIBN) oder Di-*tert*-butylperoxid zum entsprechenden Ester oxidiert werden können,^[5] jedoch konnte das intermediiär bromierte Acetal im Gegensatz zu unseren chlorierten Acetalen nicht isoliert werden.

In Anwesenheit von Pyridin/1,4-Diazabicyclo[2.2.2]-octan (DABCO) in Acetonitril oxidiert Tetraethylammoniumtrichlorid sekundäre Alkohole und Benzylalkohole zu den entsprechenden Ketonen bzw. Aldehyden (Tabelle 2). Die Oxidation funktionierte nicht, wenn Dichlormethan statt Acetonitril verwendet wurde oder Triethylamin statt Pyridin. Sekundäre Alkohole wurden selektiv vor primären oxidiert (Nr. 7), und Allylalkohole wurden nicht oxidiert, sondern an der Doppelbindung chloriert (Nr. 4).

Tabelle 2. Oxidationen mit Tetraethylammoniumtrichlorid.

Nr.	Ausgangsverbindung	Produkt	Ausb. [%]
1	PhCH_2OH	PhCHO	100
2	$\text{PhCHOCH}_2\text{CH}_3$	$\text{PhCOCH}_2\text{CH}_3$	71
3	Menthon	Menthon	100
4	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH=CHCH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHCICH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	100
5	Cyclohexanol	Cyclohexanon	56
6	Cyclooctanol	Cyclooctanon	70
7	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CHOHCH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COCH}_2\text{OH}$	100

Im Vergleich zu anderen Reagentien hat Tetraethylammoniumtrichlorid mehrere Vorteile als Chlorierungs- oder Oxidationsmittel:^[2] Der stabile und kristalline Feststoff ist besser handhabbar; gegenüber Reaktionen mit Iodperchloriden ist die Reaktionszeit wesentlich verringert, und es entsteht kein Iod, das zu Nebenprodukten führen kann. Die Chlorierung von Alkenen und Alkinen verlief hoch stereoselektiv und in ausgezeichneten Ausbeuten. Interessante Resultate wurden mit Acetalen erhalten, die stabile Chloracetale liefern, bei denen der Chlorsubstituent ans Dioxykohlenstoffatom gebunden ist.

Experimentelles

Synthese des Reagens: Eine Lösung von Tetraethylammoniumchlorid in Dichlormethan wurde mit Chlor gesättigt. Nach Einengen der Lösung im Vakuum wurde ein gelber Feststoff erhalten, der mehrere Monate unter Argon haltbar ist.

Chlorierung: Das Reagens (1.5–3 Äquiv.) wurde unter Argon bei -78°C oder bei 0°C zu einer 0.3 M Lösung des Substrats (1 Äquiv.) in CH_2Cl_2 gegeben. Nach Zugabe von H_2O wurden die organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet, über Celite filtriert, und das Filtrat wurde im Vakuum zur Trockene eingeengt; der Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt.

Oxidation: Das Reagens (1–3 Äquiv.) wurde bei Raumtemperatur zu einer 0.3 M Lösung des Alkohols in Acetonitril und Pyridin (4 Äquiv.) gegeben. Nach dem Verschwinden der Gelbfärbung wurde DABCO (1 Äquiv.) zur Reaktionsmischung gegeben. Nach vollständiger Reaktion wurde das Reaktionsgemisch im Vakuum zur Trockene eingeengt; der Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt.

Eingegangen am 18. April 1997 [Z 10365]

Stichwörter: Chlorierungen · Oxidationen · Reagenzien · Synthesemethoden

- [1] S. Kajigashi, M. Mariwashi, T. Tanabe, S. Fujisaki, T. Kakuami, T. J. Okamoto, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1990**, 897, zit. Lit.
- [2] a) S. E. Fuller, J. R. L. Smith, R. O. C. Norman, R. Higgins, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1981**, 545; b) J. R. L. Smith, L. C. McKeer, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 3117; c) A. Debon, S. Masson, A. Thuillier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1975**, 11, 2493; d) S. Kajigashi, T. Kakinami, H. Yamasaki, S. Fujisaki, M. Kondo, T. J. Okamoto, *Chem. Lett.* **1987**, 2109; e) A. I. Popov, R. E. Buckles, *Inorg. Synth.* **1957**, 5, 176; f) R. E. Buckles, D. F. Knaack, *J. Org. Chem.* **1960**, 25, 20; g) F. Manescalchi, A. Bongini, G. Cainelli, M. Contento, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 1278.
- [3] A. Bongini, G. Cainelli, M. Contento, F. Manescalchi, *Synthesis* **1980**, 143.
- [4] E. N. Marvell, M. J. Joncich, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 973.
- [5] J. D. Prugh, W. C. McCarthy, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 1351.

Erste Totalsynthese von Tricolorin A

Shou-Fu Lu, QinQin O'yang, Zhong-Wu Guo,
Biao Yu* und Yong-Zheng Hui*

Tricolorin A, ein aus Harzen gewonnenes Glycosid, wurde erstmals 1993 von Pereda-Miranda et al. aus *Ipomoea tricolor cav.* (convolvulaceae) isoliert, einer Pflanze, die im traditionellen mexikanischen Ackerbau zur Unkrautbekämpfung eingesetzt wird.^[1] Bioassays ergaben, daß Tricolorin A entscheidend für die Unterdrückung des Unkrautwachstums ist und bedeutende cytotoxische Aktivität gegen kultivierte P-388- und menschliche Brustkrebszellen ($ED_{50} = 2.2 \mu\text{g mL}^{-1}$) aufweist.^[1a] Bei dem auch strukturell faszinierenden Tricolorin A handelt es sich um ein 19gliedriges Makrolacton mit einem Disaccharidrest, bei dem ein perfektes Gleichgewicht zwischen Hydrophobie und Hydrophilie besteht. Im Verlauf unserer Bemühungen um eine Totalsynthese dieser interessanten Verbindung vollendete Schmidt erstmals eine Totalsynthese eines anderen Harz-Glycosids (Calonyctin A).^[2] Heathcock berichtete über die Synthese der Makrolacton-Disaccharid-Untereinheit **2** von Tricolorin A,^[3] wobei uns auffiel, daß wir in unserer Totalsynthese die gleiche Strategie für diese Untereinheit benutzten. Wir stellen hier nun die Totalsynthese von Tricolorin A vor. Besonders interessant an dieser Synthese ist die regioselektive Makrolactonisierung eines 1-Hydroxycarbonylpentadec-10(s)-yl-Disaccharids zur Bildung von **2** durch Eintopf-Addition der beiden Monosaccharid-Donoren **3** und **4** an **2**^[4] (Schema 1).

Zunächst wurden die vier Monosaccharid-Bausteine **6**,^[5] **8**,^[6] **3**^[7] und **4**^[4c] hergestellt (Schema 2–4). Alle sind Glycosyl-Donoren entweder mit einer beteiligten Nachbargruppe (**6**, **8**, **3**) oder mit starkem anomeren Effekt (**3**, **4**), um die hoch selektive δ - (für **6**, **8**) oder α -Glycosylierung (für **3** und **4**) zu ermöglichen. Methyl-11(s)-Jalapinolat (Methyl-11(s)-hydroxyhexadecanoyl-ester) **14**^[8] wurde aus D-(+)-Mannit hergestellt (Schema 5).^[9]

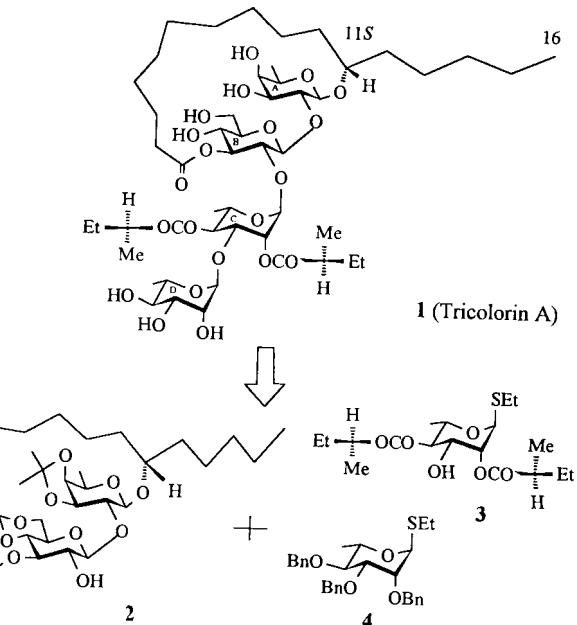
[*] Dr. B. Yu, Prof. Y.-Z. Hui, S.-F. Lu, Z.-W. Guo

State Key Laboratory of Bio-organic and Natural Products Chemistry
Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences
354 Fenglin Road, Shanghai 200032 (China)

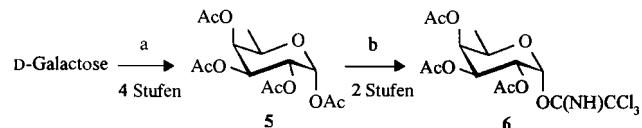
Telefax: Int. + 21/64166128
E-mail: BYUSIOC@fudan.ac.cn

Q. O'yang
Textile University (China)

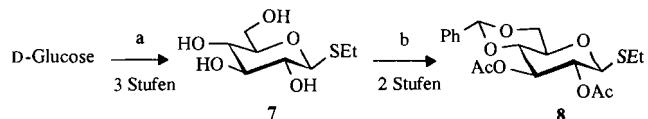
[**] Diese Arbeit wurde vom staatlichen Wissenschafts- und Technologie-Komitee Chinas gefördert. Wir danken Prof. Hou-Ming Wu für die Mithilfe bei den 600-MHz-NMR-Untersuchungen sowie Prof. R. Pereda-Miranda für die freundliche Überlassung der authentischen Probe und der NMR-Spektren von Tricolorin A.



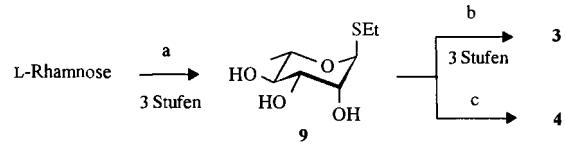
Schema 1. Retrosynthese von Tricolorin A.



Schema 2. Synthese des Monosaccharid-Synthons 6: a) 1. wasserfreies Cu_2SO_4 , Aceton, H_2SO_4 (konz., kat.), RT, 29 h, 62%; 2. $p\text{-TsCl}$ ($\text{Ts} = \text{H}_3\text{C}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$), Pyridin (Py), 55 °C, 4 h, 94%; 3. NaBH_4 , Me_2SO (DMSO), 120 °C, 5 h, 75%; 4. $\text{Ac}_2\text{O}/\text{HOAc}$ (2/1), H_2SO_4 (konz., kat.), -15 °C, 4 h, 20%; b) 1. NH_3 in MeOH/THF (3/7), 0 °C, 3 h, 50%; 2. CNCl_3 , 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU), CH_2Cl_2 , RT, 14 h, 79%.



Schema 3. Synthese des Monosaccharid-Synthons 8: a) 1. Ac_2O , NaOAc (kat.), Rückfluß, 4 h, 87%; 2. EtSH , $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$, CH_2Cl_2 , RT, 15 min, 71%; 3. NaOMe (kat.), MeOH , 0 °C, 2 h, 90%; b) 1. PhCH(OMe)_2 , $p\text{-TsOH}$, 50 °C, 4.5 h, 61%; 2. Ac_2O , Py, 14 h, 84%.



Schema 4. Synthese der Monosaccharid-Synthone 3 und 4: a) 1. Ac_2O , Py, 87%; 2. EtSH , $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$, CH_2Cl_2 , 74% ($\alpha:\beta = 4:1$); 3. NaOMe , HOMe , 99%; b) 1. Bu_3SnO , Toluol, Rückfluß, 1 h, dann $p\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$ (PMBCl), CsF , Bu_4NI , DMF, RT, 33 h, 79%; 2. 2(s)-Methylbuttersäureanhydrid (2.0 Äquiv.), 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP), Py, RT, 27 h, 70%; 3. Cerammoniumnitrat (CAN) (2.0 Äquiv.), $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (9/1), 25 min, 97%; b) BnBr , NaH , DMSO, 0 °C, 11 h, 52%.

Mit Methyl-11(s)-Jalapinolat **14** und den Monosaccharid-Donoren **6** und **8** in Händen versuchten wir nun, **2** herzustellen (Schema 6). Der Alkohol **14** konnte problemlos mit dem Imidat **6** nach der Vorschrift von Schmidt et al.^[10] zu **15** glycosyliert werden. Nach Desacytylierung und Einführung der Isopropylidenschutzgruppe wurde der Alkohol **16** mit freier 2'-OH-Gruppe erhalten. Dieser wurde mit dem Thioglycosid-Donor **8** in