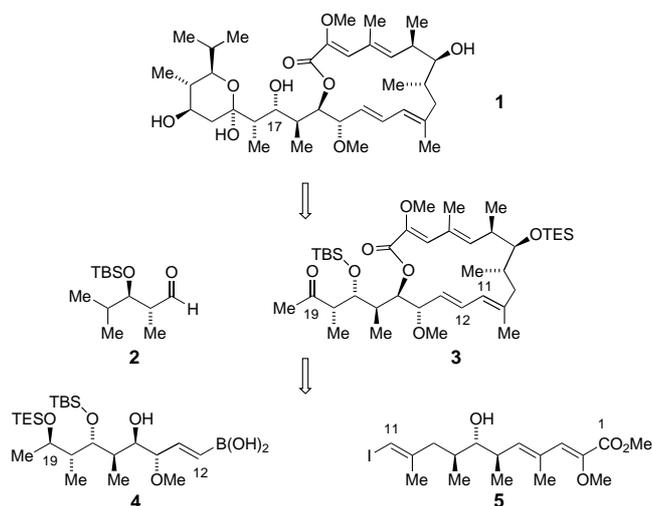


Totalsynthese von (–)-Bafilomycin A₁: Anwendung von diastereoselektiver Crotylborierung und Methylketon- Aldolreaktionen**

Karl A. Scheidt, Akihiro Tasaka, Thomas D. Bannister,
Michael D. Wendt und William R. Roush*

Bafilomycin A₁ **1**, ein Mitglied der Hygrolidfamilie der Makrolidantibiotika, zu der auch die Concanamycine^[1] und die Hygrolidine^[2] gehören, ist ein potenter Vacuolen-ATPase-Inhibitor mit breiter antibiotischer Wirkung.^[3] 1983 erstmals von Werner et al. aus einer Kultur von *Streptomyces griseus* sp. *sulphureus* isoliert,^[4] wurde die Konfiguration der Bafilomycine auf der Grundlage von NMR-Daten^[5] vorgeschlagen und später für **1** durch eine Röntgenstrukturanalyse^[6] bestätigt. Bafilomycin A₁ weist zwei für Hygrolidmakrolide charakteristische Strukturmerkmale auf: einen empfindlichen Hemiketal-Sechsring, der an einem Netz aus Wasserstoffbrückenbindungen (zwischen der C17-Hydroxygruppe und der Carbonylgruppe des 16gliedrigen Lactonrings) beteiligt ist, sowie das C2–C5-Diensystem mit einer C2-Methylenol-etherfunktion. Die wichtigen biologischen Eigenschaften und die besonderen Strukturen dieser Verbindungen sind von großem Interesse. Totalsynthesen von Bafilomycin A₁ wurden von Evans und Calter^[7] sowie von Toshima et al.^[8] beschrieben, während Concanamycin F und Hygrolidin von Toshima et al.^[8] bzw. von Yonemitsu et al.^[9] synthetisiert werden konnten. Im folgenden berichten wir über eine hochkonvergente Synthese von Bafilomycin A₁ **1** nach der in Schema 1 zusammengefaßten Strategie.

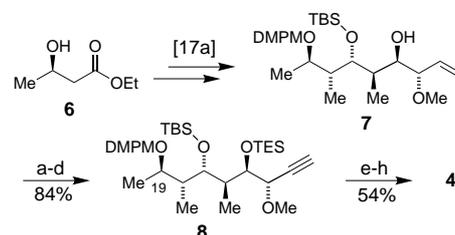
Wir erkannten, daß Bafilomycin aus drei Schlüsselfragmenten aufgebaut werden kann: dem bekannten Aldehyd **2**,^[11] der Vinylboronsäure **4** und dem Vinyljodid **5**, das seinerseits durch eine hochdiastereoselektive Aldehyd-Crotylborierung, die in unserem Labor entwickelt wurde,^[12] hergestellt werden kann. Dieser konvergente Zugang ermöglicht die Anwendung einer Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion^[13] zur Bildung einer geeignet geschützten Vorstufe für die Makrocyclisierung. Während die Stille-Reaktion^[14] breite Verwendung beim Aufbau von Naturstoffen, darunter auch bei früheren Synthesen von Bafilomycin,^[7, 8] gefunden hat, gibt es nur in begrenztem Umfang Anwendungen der Suzuki-Reaktion für die Verknüpfung komplexer Intermediate in einer fortgeschrittenen Synthesestufe. Hierfür gibt es nur wenige Beispiele, beachtenswert sind dabei Kishis Palytoxin-



Schema 1. Retrosynthese von Bafilomycin A₁ **1** (Abkürzungen siehe Lit. [10]).

Synthese^[15] und Evans Synthese von Rutamycin B.^[16] Die Aldolreaktion zwischen **2** und **3**, welche als abschließende C-C-Verknüpfung in der Synthese dient, bietet eine Möglichkeit, die Faktoren zu untersuchen, welche den stereochemischen Verlauf von Methylketon-Aldolreaktionen kontrollieren.^[17]

Die Vinylboronsäure **4** wurde aus dem Olefin **7** hergestellt, das aus dem kommerziell erhältlichen Ester **6** durch die bereits beschriebene diastereoselektive Allylmethylierungssequenz^[17a] synthetisiert wurde (Schema 2). Die freie Hydroxygruppe in **7** verhinderte die direkte Einführung der Vinyl-



Schema 2. Synthese des C12-C20-Fragments **4**. a) TES-OTf, 2,6-Lutidin, CH₂Cl₂, –50 °C, 1 h, 99%; b) OsO₄, NMO, THF, pH-7-Puffer, 16 h; c) Pb(OAc)₄, EtOAc, 0 °C, 10 min; d) (MeO)₂P(O)CHN₂, *t*BuOK, THF, –78 °C → Raumtemp., 15 min, 85% (drei Stufen); e) DDQ, CH₂Cl₂, pH-7-Puffer, 0 °C, 25 min, 94%; f) TFA, THF, H₂O, 0 °C, 2.5 h, 88%; g) TES-Cl, CH₂Cl₂, Pyridin, –40 °C → Raumtemp., 10 h, 92%; h) Catecholboran, 8 Mol-% 9-BBN, THF, 60 °C, 4 h, dann pH-7-Puffer, Raumtemp., 1 h, 71% (Abkürzungen siehe Lit. [10]).

boronsäureeinheit von **4**. Außerdem erwies sich die Spaltung der DMPM-Ethergruppe in Gegenwart des C10-C13-Diens auf einer späteren Stufe der Synthese als problematisch. Daher wurde die Hydroxygruppe von **7** als TES-Ether geschützt, danach wurde das terminale Olefin oxidativ gespalten und der erhaltene Aldehyd mit dem Acetylen **8** mit Hilfe des Seyferth-Gilbert-Reagens verknüpft (Gesamtausbeute 84%).^[18] Die DMPM- und TES-Gruppen wurden durch aufeinanderfolgende Reaktionen mit DDQ (94%) und TFA (88%) entfernt, anschließend wurde die sterisch weniger abgeschirmte C19-Hydroxygruppe als TES-Ether geschützt

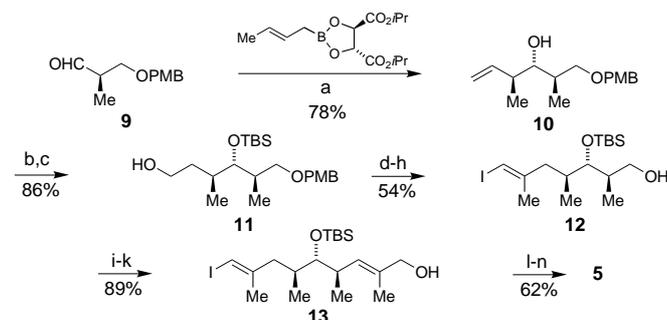
[*] Prof. W. R. Roush, K. A. Scheidt, A. Tasaka, T. D. Bannister,
M. D. Wendt
Department of Chemistry, University of Michigan
Ann Arbor, MI, 48109 (USA)
Fax: (+1) 734-647-9279
E-mail: roush@umich.edu

**] Diese Arbeit wurde vom National Institute of General Medical Sciences (GM 38436) gefördert. Wir danken Dr. Timothy Barden, American Cyanamid – Agriculture Research Division, für eine Vergleichsprobe natürlichen Bafilomycins A₁ sowie Prof. S. Hanesian für die NMR-Daten von Bafilomycin A₁.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

(92%). Schließlich lieferte die Umsetzung des erhaltenen Alkinols mit Catechylboran und einer katalytischen Menge an 9-BBN^[19] nach wäßriger Aufarbeitung die Vinylboronsäure **4** (71% Ausbeute).

Das Vinylidiod **5** wurde ausgehend vom bekannten Aldehyd **9** synthetisiert (Schema 3).^[20] Die schwierige *anti-anti*-Stereotriade^[21] wurde nach unserer diastereoselektiven Aldehyd-Crotylborierungsmethode^[12] in einer Mismatched-Reaktion^[22] aufgebaut. So lieferte die Reaktion von **9** mit (*R,R*)-Diisopropyltartrat-(*E*)-crotylboronat ein 85:15-Gemisch aus

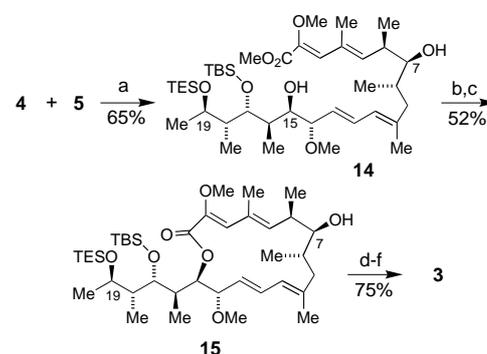


Schema 3. Synthese des C1-C11-Fragments **5**. a) Toluol, -78°C , 8 h, 78%; b) TBS-OTf, 2,6-Lutidin, CH_2Cl_2 , -50°C , 30 min, 99%; c) Catecholboran, $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}]$, THF, -5°C , 30 min, dann MeOH, 1N NaOH, H_2O_2 , Raumtemp., 2 h, 87%; d) $(\text{COCl})_2$, DMSO, Et_3N , CH_2Cl_2 , $-78 \rightarrow 0^{\circ}\text{C}$, 30 min, 99%; e) CBr_4 , PPh_3 , CH_2Cl_2 , 30 min, 89%; f) *n*BuLi, THF, $-78 \rightarrow 0^{\circ}\text{C}$, 15 min, 99%; g) DDQ, CH_2Cl_2 , pH-7-Puffer, 0°C , 20 min, 96%; h) $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$, AlMe_3 , $\text{Cl}(\text{CH}_2)_2\text{Cl}$, 60°C , 14 h, dann I_2 , -30°C , 1 h, 65%; i) $(\text{COCl})_2$, DMSO, Et_3N , CH_2Cl_2 , $-78 \rightarrow 0^{\circ}\text{C}$, 30 min; j) $\text{Ph}_3\text{PCH}(\text{Me})\text{CO}_2\text{Et}$, Toluol, 60°C , 15 h, 90% (zwei Stufen); k) DIBAL-H, THF, -78°C , 3.5 h, 99%; l) MnO_2 , CH_2Cl_2 , Raumtemp., 18 h, 99%; m) KHDMS, THF, $(i\text{PrO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}(\text{OMe})\text{CO}_2\text{Me}$, [18]Krone-6, $0^{\circ}\text{C} \rightarrow$ Raumtemp., 8 h, 85%; n) TBAF, THF, Raumtemp., 2 h, 82% (Abkürzungen siehe Lit. [10]).

10 und dem unerwünschten 3,4-*anti*-4,5-*syn*-Diastereomer (78% Ausbeute an **10**). Der Alkohol **10** wurde als TBS-Ether geschützt (99%) und danach durch eine Rh^{I} -katalysierte Hydroborierung mit Catecholboran zum primären Alkohol **11** umgesetzt.^[23] Die Oxidation von **11** nach dem Standard-Moffatt-Swern-Verfahren^[24] lieferte den entsprechenden Aldehyd, der nach der Corey-Fuchs-Methode^[25] in das Alkin umgewandelt wurde (89%). Die PMB-Gruppe wurde mit DDQ entfernt (96%) und dann das Alkinolzwischenprodukt mit Negishis Carbozirconierungsmethode^[26] in das Vinylidiod **12** überführt (65%). Die Gesamtausbeute an **12** über diese fünf Stufen betrug 54% (Versuche, die Negishi-Carbometallierung vor der Abspaltung der PMB-Gruppe durchzuführen, waren erfolglos). Das Vinylidiod **12** wurde über eine Moffatt-Swern-Oxidation,^[24] eine Wittig-Olefinierung sowie eine DIBAL-H-Reduktion in den Allylalkohol **13** überführt (89%). Diese Zwischenstufe wurde mit MnO_2 zum Enal oxidiert (99%), worauf die Dienoateinheit von **5** mit einer *Z,E:E,E*-Selektivität von mehr als 95:5 durch eine Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion mit $(i\text{PrO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}(\text{OMe})\text{CO}_2\text{Me}$ ^[27] eingeführt wurde (85%). Die Entfernung der TBS-Gruppe mit TBAF lieferte schließlich **5** (82%).

Ausgehend von **4** und **5** wurde die C11-C12-Bindung von **14** durch die Kishi-Variante der Suzuki-Kreuzkupplung^[28] ge-

knüpft (65%; Schema 4). Die Hydrolyse des Methylesters und die Umsetzung der ungereinigten Secosäure mit 2,4,6-Trichlorbenzoylchlorid und *i*Pr₂NET in THF führten zum gemischten Anhydrid; anschließend wurde das THF durch Toluol ersetzt, DMAP wurde zugefügt und das Reaktions-



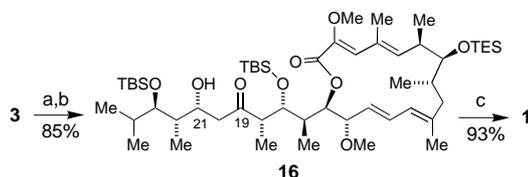
Schema 4. Fragmentverknüpfung und Synthese des Methylketons **3**. a) 1.0 Äquiv. **4** und **5**, 20 Mol-% $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, wäbr. TIOH, THF, Raumtemp., 30 min, 65%; b) 1N KOH, Dioxan, 80°C , 1.5 h; c) 2,4,6-Trichlorbenzoylchlorid, *i*Pr₂EtN, THF, dann DMAP, Toluol, Rückfluß, 24 h, 52% (zwei Stufen); d) TES-OTf, 2,6-Lutidin, CH_2Cl_2 , -50°C , 20 min, 85%; e) TFA, THF, H_2O , 5°C , 6 h, 90%; f) Dess-Martin-Reagens, Pyridin, CH_2Cl_2 , 0°C , 4 h, 98% (Abkürzungen siehe Lit. [10]).

gemisch 24 h unter Rückfluß erhitzt, wodurch das Makrolacton **15** in 52% Ausbeute erhalten wurde.^[29] Die gehinderte C7-Hydroxygruppe von **15** wurde als TES-Ether geschützt (85%), die Schutzgruppe der C19-Hydroxyfunktion selektiv entfernt (90%) und mit dem Dess-Martin-Reagens unter Bildung des Methylketons **3** in 98% Ausbeute oxidiert.^[30]

Nur sehr geringe Ausbeuten wurden erhalten, wenn man versuchte, die Makrolactonisierung mit den an C7 als TBS- oder TES-Ether geschützten Secosäuren durchzuführen. Wir nahmen an, daß eine Silylgruppe an der axialen C7-OH-Gruppe in der vor der Cyclisierung eingenommenen Konformation beträchtliche nichtbindende Wechselwirkungen mit den äquatorialen C6- und C8-Methylgruppen erfahren könnte,^[31] doch traten solche Probleme in den früheren Synthesen von Bafilomycin^[8] und Hygrolidin^[9] nicht auf. Unglücklicherweise lieferte der Versuch, ein Triol mit ungeschützten Hydroxygruppen an C7, C15 und C19 zu cyclisieren, vorzugsweise ein 20gliedriges Lacton. Der Versuch, die C19-Hydroxygruppe solcher makrocyclischer Zwischenstufen mit ungeschützter C7-OH-Gruppe zu oxidieren, führte im wesentlichen zur Oxidation dieser letzten Hydroxygruppe.^[32] Diese Faktoren schrieben eine sorgfältige „Orchestrierung“ der Schutzgruppen für die Hydroxygruppen an C7, C15 und C19 in den Intermediaten **14**, **15** und **3** vor.^[33]

Zur Vervollständigung der Synthese war eine stereoselektive Aldolreaktion zwischen dem Aldehyd **2** und der Methylketoneinheit von **3** erforderlich. Frühere Untersuchungen zu Methylketon-Aldolreaktionen hatten ergeben, daß die Stereoselektivität in hohem Maße vom Metall-enolat und von der Schutzgruppe an der zur Aldehydgruppe β -ständigen Hydroxygruppe abhängt.^[17a-c] So führt eine β -Silyletherfunktion in der Aldehydkomponente zu einer verminderten Felkin-Selektivität bei der Reaktion mit Metall-enolaten.

Studien von Evans et al.^[11] sowie Paterson et al.^[34] wie auch unveröffentlichte Arbeiten aus unserem Labor^[35] ergaben, daß Aldehyde wie **2** unter Mukaiyama-Bedingungen^[36] ausgesprochen Felkin-selektive Aldolreaktionen eingehen. Dementsprechend wurde das Methylketon **3** bei -78°C mit einer vorbereiteten Mischung aus TMS-Cl und Et_3N (1:1, v:v) versetzt und anschließend mit LiHMDS zum TMS-Enolether umgesetzt (Schema 5).^[37] Die Reaktion einer Mischung aus dem nicht aufgereinigten Enolsilan und dem Aldehyd **2** mit



Schema 5. Synthese von Bafilomycin A₁. a) TMS-Cl, Et_3N , LiHMDS, CH_2Cl_2 , -78°C , 30 min; b) **2**, $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, -78°C , 30 min, 85%; c) TAS-F, DMF, H_2O , Raumtemp., 4 h, 93% (Abkürzungen siehe Lit. [10]).

$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ in CH_2Cl_2 bei -78°C lieferte in 30 min eine >95:5-Mischung aus den Aldolprodukten mit **16** als Hauptprodukt (69%; 85% umsatzbezogen). Durch Abspaltung der Schutzgruppen des Aldols **16** mit TAS-F^[38] in feuchtem DMF lieferte synthetisches Bafilomycin A₁, das durch Vergleich mit einer Probe natürlichen Bafilomycins A₁ identifiziert wurde (^1H - und ^{13}C -NMR, IR, Drehwert und DC-Retentionszeiten mit mehreren Lösungsmittelsystemen). Die Verwendung von TAS-F für diese letzte Schutzgruppenentfernung^[38b] löst so ein Problem, das frühere Bemühungen auf diesem Gebiet vereitelte.^[7-9]

Eingegangen am 10. Dezember 1998 [Z12766]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1652–1655

Stichwörter: Aldolreaktionen • Asymmetrische Synthesen • Bafilomycin • Totalsynthesen

- [1] H. Kinashi, K. Someno, K. Sakaguchi, T. Higashijima, T. Miyazawa, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 3857–3860.
 [2] H. Seto, I. Tajima, H. Akao, K. Furihata, N. Otake, *J. Antibiot.* **1984**, *37*, 610–613.
 [3] a) E. J. Bowman, A. Siebers, K. Altendorf, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1988**, *85*, 7972–7976; b) J. Haug, G. Albers-Schönberg, R. L. Monaghan, K. Jakubas, S. S. Pong, O. D. Hensens, R. W. Burg, D. A. Ostlind, *J. Antibiot.* **1984**, *37*, 970–975.
 [4] G. Werner, H. Hagenmaier, H. Drautz, A. Baumgartner, H. Zähler, *J. Antibiot.* **1984**, *37*, 110–117.
 [5] E. J. Corey, J. W. Ponder, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 4325–4328.
 [6] G. H. Baker, P. J. Brown, R. J. J. Dorgan, J. R. Everett, S. V. Ley, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 5565–5568.
 [7] D. A. Evans, M. A. Calter, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 6871–6847.
 [8] K. Toshima, T. Jyojima, H. Yamaguchi, Y. Noguchi, T. Yoshida, H. Murase, M. Nakata, S. Matsumura, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 3271–3285.
 [9] K. Makino, N. Nakajima, S.-i. Hashimoto, O. Yonemitsu, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 9077–9080.
 [10] Abkürzungen: 9-BBN = 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan; DDQ = 2,3-Dichlor-5,6-dicyanquinon; DIBAL-H = Diisobutylaluminiumhydrid; DMAP = 4-Dimethylaminopyridin; DMPM = 3,4-Dimethoxybenzyl; DMS = Dimethylsulfid; DMSO = Dimethylsulfoxid; HMDS = Hexamethyldisilazanid; NMO = 4-Methylmorpholin-N-oxid; PMB = *para*-Methoxybenzyl; TAS-F = Tris(dimethylamino)sulfonium-difluortri-

methylsilicat; TBAF = Tetrabutylammoniumfluorid; TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl; TES = Triethylsilyl; TFA = Trifluoressigsäure; TfO = Trifluormethansulfonat; TMS = Trimethylsilyl.

- [11] D. A. Evans, M. A. Dart, J. L. Duffy, M. G. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4322–4343.
 [12] a) W. R. Roush, K. Ando, D. B. Powers, A. D. Palkowitz, R. L. Halterman, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6339–6348; b) W. R. Roush, A. D. Palkowitz, K. Ando, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6348–6359.
 [13] N. Miyaoura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483.
 [14] V. Farina, V. Krishnamurthy, W. J. Scott, *Org. React.* **1997**, *50*, 1–652.
 [15] R. W. Armstrong, J.-M. Beau, S. H. Cheon, W. J. Christ, H. Fujioka, W.-H. Ham, L. D. Hawkins, H. Jin, S. H. Kang, Y. Kishi, M. J. Martinelli, W. W. McWhorter, Jr., M. Mizuno, M. Nakata, A. E. Stutz, F. X. Talamas, M. Taniguchi, J. A. Tino, K. Ueda, J. Uenishi, J. B. White, M. Yonaga, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7525–7530.
 [16] D. A. Evans, H. P. Ng, D. L. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11446–11459.
 [17] a) W. R. Roush, T. D. Bannister, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 3587–3590; b) W. R. Roush, T. D. Bannister, M. D. Wendt, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 8387–8390; c) D. J. Gustin, M. S. VanNieuwenhze, W. R. Roush, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3443–3446; d) D. A. Evans, M. J. Dart, J. L. Duffy, M. G. Yang, A. B. Livingston, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6619–6620; e) D. A. Evans, P. J. Coleman, B. Côté, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 788–789; f) I. Paterson, K. R. Gibson, R. M. Oballa, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 8585–8588.
 [18] a) J. C. Gilbert, U. Weerasooriya, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4997–4998; b) D. Seyferth, R. S. Marmor, P. Hilbert, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 1379–1386.
 [19] A. Arase, M. Hoshi, A. Mijin, K. Nishi, *Synth. Commun.* **1995**, *25*, 1957–1962.
 [20] A. B. Smith III, Y. Qiu, D. R. Jones, K. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12011–12012.
 [21] R. W. Hoffmann, G. Dahmann, M. W. Andersen, *Synthesis* **1994**, 629–638.
 [22] S. Masamune, W. Choy, J. S. Petersen, L. R. Sita, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 1–31; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 1–30.
 [23] D. A. Evans, G. C. Fu, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6671–6679.
 [24] A. J. Mancuso, D. Swern, *Synthesis* **1981**, 165–185.
 [25] E. J. Corey, P. L. Fuchs, *Tetrahedron Lett.* **1972**, *12*, 3769–3772.
 [26] E.-i. Negishi, D. E. Van Horn, T. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6639–6647.
 [27] a) B. E. Maryanoff, A. B. Reitz, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 863–927; b) I. Paterson, M. D. McLeod, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 4183–4186.
 [28] J.-i. Uenishi, J.-M. Beau, R. W. Armstrong, Y. Kishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4756–4758.
 [29] J. Inanaga, K. Hirata, H. Saeki, T. Katsuki, M. Yamaguchi, *Chem. Bull. Jpn.* **1979**, *52*, 1989–1993.
 [30] D. B. Dess, J. C. Martin, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4155–4156.
 [31] R. W. Hoffmann, M. Stahl, U. Schopfer, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 559–566, zit. Lit.
 [32] P. A. Gatti, S. Gagliardi, A. Cerri, M. Visconti, C. Farina, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7185–7188.
 [33] M. Schelhaas, H. Waldmann, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2192–2219, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2056–2083.
 [34] I. Paterson, J. G. Cumming, J. D. Smith, R. A. Ward, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 441–444.
 [35] K. Yasue, W. R. Roush, unveröffentlichte Ergebnisse (1994). Wir danken G. Dilley für hilfreiche Diskussionen zur Mukaiyama-Aldolreaktion.
 [36] a) C. Gennari in *Comprehensive Organic Synthesis, Vol. 2* (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, C. H. Heathcock), Pergamon, New York, **1991**, Kap. 2.4; b) T. Mukaiyama, K. Narasaka, K. Banno, *Chem. Lett.* **1973**, 1011–1014.
 [37] I. Paterson, C. Watson, K.-S. Yeung, P. A. Wallace, R. A. Ward, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 452–453.
 [38] a) R. Noyori, I. Nishida, J. Sakata, M. Nishizawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1223–1225; b) K. A. Scheidt, H. Chen, B. C. Follows, S. R. Chemler, D. S. Coffey, W. R. Roush, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6436–6437.