

- [7] S. Pfeiffer, B. Mayer, B. Hemmens, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1824; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1714.
- [8] J. E. Saavedra, T. M. Dunams, J. L. Flippen-Anderson, L. K. Keefer, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6134.
- [9] L. K. Keefer, J. L. Flippen-Anderson, C. George, A. P. Shanklin, T. M. Dunams, D. Christodoulou, J. E. Saavedra, E. S. Sagan, D. S. Bohle, *Nitric Oxide: Biol. Chem.* **2001**, *5*, 377.
- [10] L. Grossi, S. Strazzari, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8076.
- [11] D. S. Bohle, J. A. Imonigie, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 5685.
- [12] N. Arulamby, D. S. Bohle, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10860.
- [13] Die (*E*)-ONNO-Konfiguration konnte kürzlich in einem anderen System nachgewiesen werden: L. K. Keefer, persönliche Mitteilung.
- [14] C. Peng, H. B. Schlegel, *Isr. J. Chem.* **1994**, *33*, 449.
- [15] C. Peng, P. Y. Ayala, H. B. Schlegel, M. J. Frisch, *J. Comp. Chem.* **1996**, *17*, 49.
- [16] A. B. Nelson, *Diss. Abstr. Int. B* **1977**, *38*, 1721.
- [17] F. R. Fronczek, V. K. Gupta, G. R. Newkome, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1983**, *39*, 1113.
- [18] R. B. Woodward, C. Wintner, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2689.

Totalsynthese von Woodrosin I**

Alois Fürstner,* Fabien Jeanjean und Patrick Razon

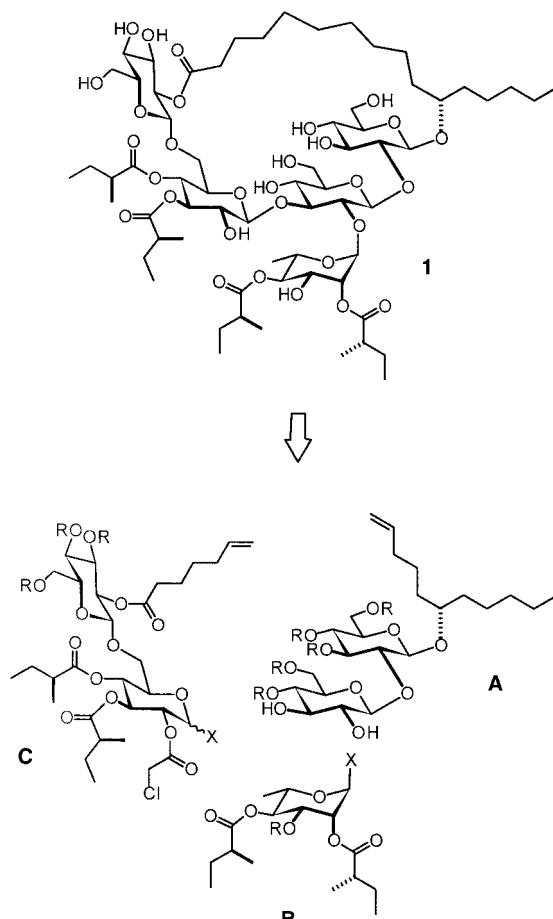
Pflanzen aus der Familie der Windengewächse (*Convolvulaceae*) sind reiche Quellen für Alkaloide und Harzglycoside. Letztere enthalten, bei aller strukturellen Vielfalt, stets (1*S*)-Hydroxyhexadecansäure (Jalapinsäure) als Aglycon, die sich meist als charakteristischer Macrolidring über zwei oder mehr Zuckereinheiten des Oligosaccharidrückgrats dieser Verbindungen spannt.^[1] Die biologische Funktion und die physiologischen Eigenschaften von Harzglycosiden sind weitgehend unbekannt, doch wurden für einzelne dieser Verbindungen recht diverse und vielversprechende Wirkungen beschrieben, z.B. Cytotoxizität gegenüber menschlichen Krebszelllinien, antibakterielle, abführende und hämolytische Eigenschaften sowie Einfluss auf das Längenwachstum von Pflanzen.^[1, 2] Allerdings wurden erst in den letzten Jahren präparative Arbeiten zu dieser Substanzklasse durchgeführt, die einen Beitrag zum besseren Verständnis der Struktur-Aktivitäts-Beziehungen leisten mögen.^[2–4]

Wir berichten hier über die erste Totalsynthese von Woodrosin I **1**, einem aus dem Stamm von *Ipomoea tuberosa* L. (*Merremia tuberosa* (L.) Rendle) isolierten Glycolipid; diese Pflanze wird nach der Form ihrer trockenen Blütenkelche herkömmlich als „woodrose“ (Holzrose) bezeichnet.^[5] Verbindung **1** (Schema 1) ist zweifelsohne eines

der komplexesten bisher bekannten Harzglycoside. Dabei sind der vier Glucose-Einheiten überbrückende 27-gliedrige Macrocyclus, das die Wahl möglicher Schutzgruppen stark einschränkende Acylierungsmuster in der Peripherie und die sterisch anspruchsvolle Verzweigung des Pentasaccharid-Rückgrats an vicinalen Positionen besondere Herausforderungen für die Synthese.

Unsere bisherigen Erfahrungen mit der Ringschlussmetathese (RCM)^[2a,b, 6, 7] ermutigten uns, den Macrolidring in **1** ebenfalls mithilfe dieser Methode zu erzeugen. Um dabei eine hohe Effizienz zu gewährleisten, muss die Bildung stabiler Chelate zwischen den Lewis-sauren Metallcarbenzentren und den polaren Gruppen des Substrats vermieden werden, weil dies die katalytische Aktivität stark beeinträchtigt;^[8, 9] bei Knüpfung der C-6/C-7-Bindung in der aliphatischen Kette sollte diese Randbedingung erfüllt sein. Da das durch RCM gebildete Cycloalken im Anschluss ohnehin hydriert werden muss, liegt die Wahl von Benzylethern oder Benzylidenacetalen als Hydroxy-Schutzgruppen R nahe. Ausnahmen bilden lediglich jene Positionen, bei denen Nachbarschaftsgruppen-Beteiligung nötig ist, um den Verlauf der Glycosidierungsreaktionen zu steuern.

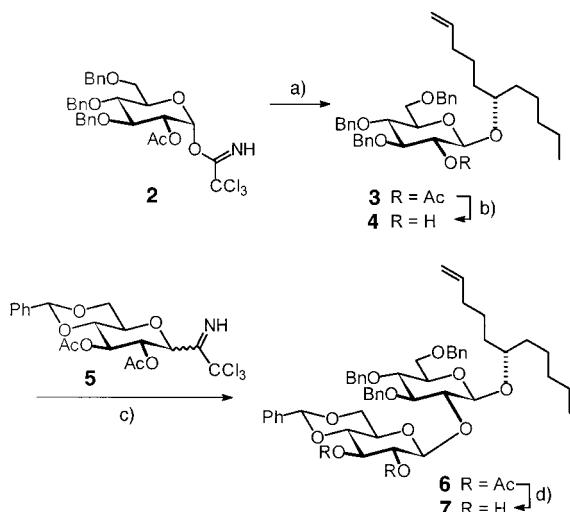
Der Cyclisierungsvorläufer selbst sollte sich konvergent aus den Disaccharid-Bausteinen **A** und **C** sowie dem Rhamnosyldonor **B** (Schema 1) erhalten lassen, deren Synthese in den Schemata 2–4 gezeigt ist. Zunächst wurde das bekannte Trichloracetimidat **2**^[10, 11] mit dem durch enantioselektive



Schema 1. Retrosynthetische Analyse von Woodrosin I **1**.

[*] Prof. A. Fürstner, Dr. F. Jeanjean, Dr. P. Razon
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
45470 Mülheim/Ruhr (Deutschland)
Fax: (+49) 208-306-2994
E-mail: fuerstner@mpik-muelheim.mpg.de

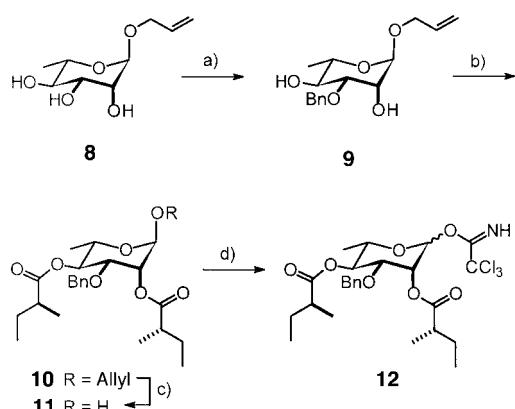
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm) und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Professor K. Miyahara, Osaka, Japan, für eine Probe des nahe verwandten Naturstoffs Woodrosin II zu Vergleichszwecken sowie Frau K. Radkowski für ihre wertvolle Mitarbeit in verschiedenen Stadien dieses Projekts.



Schema 2. Synthese des Bausteins **A**. a) (6*S*)-Undec-1-en-6-ol, $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$, -20°C , 68%; b) NaOMe cat., MeOH, quant.; c) Verbindung **5**, $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$, -20°C , 82%; d) NaOMe cat., MeOH, 88%.

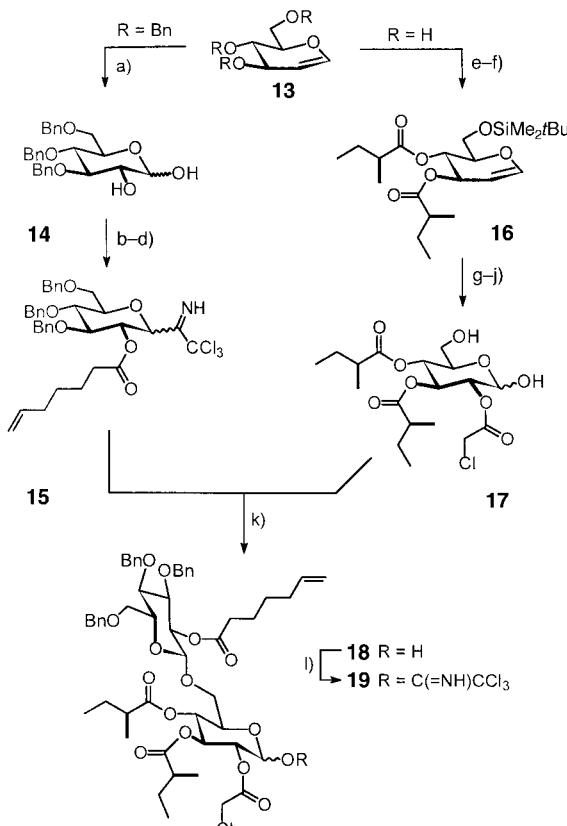
Addition von Dipentylzink an 5-Hexenal in hervorragender optischer Reinheit zugänglichen (6*S*)-Undec-1-en-6-ol (*ee* \geq 99 %)^[2] glycosidierte. Abspaltung der 2-*O*-Acetylgruppe aus **3** lieferte den Alkohol **4**, der in Gegenwart katalytischer Mengen an $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ mit dem gut verfügbaren Trichloracetimidat **5**^[2] in 82 % Ausbeute zum Disaccharid **6** umgesetzt wurde. Anschließende Entacetylierung führte zum Diol **7**, das dem benötigten Baustein **A** entspricht.

Eine regioselektive Benzylierung von Allyl-L-rhamnosid **8**^[12] unter Nutzung der gut etablierten Stannylierungstechnik,^[13] gefolgt von einer Dicyclohexylcarbodiimid(DCC)-vermittelten Veresterung des Produkts **9** mit kommerziell verfügbarer (2*S*)-Methylbuttersäure lieferte Verbindung **10**, die sich mithilfe von Pd/C in MeOH unter schwach sauren Bedingungen am anomeren Zentrum entschützen ließ (Schema 3). Das erhaltene Halbacetal **11** überführten wir unter Standardbedingungen^[11] in das Imidat **12**, das als Rhamnosyldonor **B** für die avisierte Totalsynthese dienen sollte.



Schema 3. Synthese des Bausteins **B**. a) 1) Bu_2SnO , Toluol, Rückfluss; 2) CsF , BnBr , DMF, 72%; b) (2*S*)-Methylbuttersäure, DCC, (Dimethylamino)pyridin (DMAP), CH_2Cl_2 , 89%; c) Pd/C, Pyridiniumtoluolsulfonat cat., MeOH, 80%; d) Cl_3CCN , Cs_2CO_3 , CH_2Cl_2 , 92%.

Die Synthese des dritten Bausteins ging von 3,4,6-Tri-*O*-benzyl-*D*-Glucal **14** aus, die aus dem Glucal **13** (*R* = Bn) erhalten wurde (Schema 4). Verbindung **14** wurde zunächst mit 6-Heptensäure in Gegenwart von DCC und katalytischen Mengen an DMAP verestert. Entschützen des anomeren



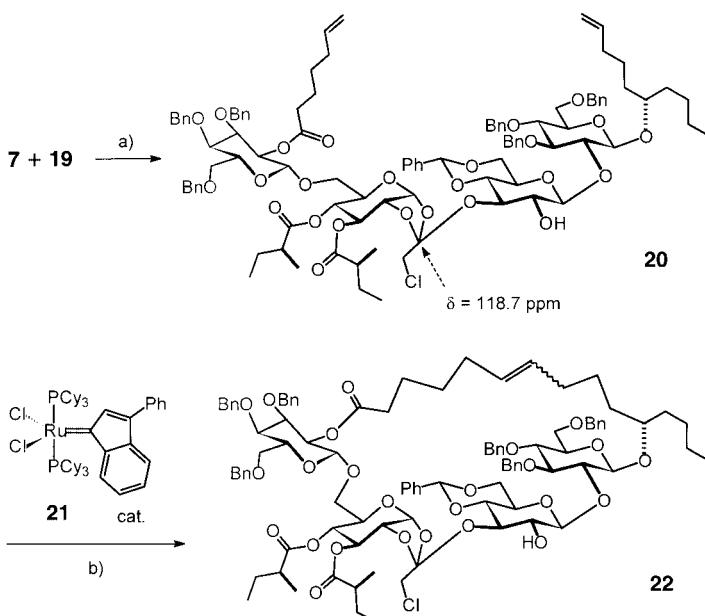
Schema 4. Synthese des Bausteins **C**. a) OsO_4 cat., *N*-Morpholin-N-oxid (NMO), Aceton/ H_2O , 94%; b) 6-Heptensäure, DCC, DMAP cat., CH_2Cl_2 , 99%; c) $\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot \text{HOAc}$, DMF, 83%; d) Cl_3CCN , Cs_2CO_3 , CH_2Cl_2 , 87%; e) $t\text{BuMe}_2\text{SiCl}$, Imidazol, 70%; f) (2*S*)-Methylbuttersäure, DCC, DMAP, CH_2Cl_2 , 93%; g) OsO_4 cat., NMO, Aceton/ H_2O (9/1), quant.; h) Chloressigsäureanhydrid, Et_3N , DMAP cat., CH_2Cl_2 , $-20 \rightarrow -10^\circ\text{C}$, 83%; i) $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, CHCl_3 , 81%; j) $\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot \text{HOAc}$, DMF, 79%; k) $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, CH_2Cl_2 , -20°C , 86%; l) Cl_3CCN , Cs_2CO_3 , CH_2Cl_2 , 54%.

Zentrum mit Hydrazinacetat und Umsetzen des erhaltenen Halbacetals mit Cl_3CCN und Cs_2CO_3 führte zum Glycosyldonor **15**. Durch eine Sequenz einfacher Schritte konnte das *D*-Glucal **13** (*R* = H) auch zur Synthese des benötigten Glycosylacceptors **17** genutzt werden. Die $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ -katalysierte Glycosylierung des Imidats **15** mit **17** verlief mit ausgezeichneter Selektivität und lieferte das Disaccharid **18** in 86 % Ausbeute. Da dessen anomere Position bereits ungeschützt war, ließ es sich direkt zum nächsten Glycosyldonor weiter umsetzen. Die so erhaltene Verbindung **19** entspricht dem für die Synthese benötigten Synthon **C**. Die an diesem Beispiel erkennbare Iterationsmöglichkeit stellt einen noch weitgehend unbekannten Aspekt der Trichloracetimidatmethode dar, der näherer Untersuchung wert scheint.

Die nächste Phase der Totalsynthese galt der Verknüpfung der einzelnen Bausteine zum intakten Pentasaccharidgerüst von Woodrosin. Aus sterischen Gründen erwies sich dies als

nicht trivial. Zwar war es möglich, die Rhamnose-Einheit zunächst an die 2'-OH-Gruppe des Diols **7** zu knüpfen, doch verliefen alle weiteren Versuche zur Umsetzung des so erhaltenen Trisaccharids mit dem Donor **19** erfolglos.^[14]

Daher musste die umgekehrte Abfolge der Glycosidierungsschritte untersucht werden. Dies wurde durch die deutlich unterschiedliche Reaktivität der vicinalen Hydroxygruppen in **7** erleichtert, die eine konsekutive Glycosidierungsstrategie ohne Rückgriff auf Schutzgruppen-Manipulationen möglich machte. So lieferte die Umsetzung von **7** mit **19** in CH_2Cl_2 bei -20°C in Gegenwart katalytischer Mengen an Me_3SiOTf ein einziges Reaktionsprodukt in 84% Ausbeute. Allerdings waren dessen NMR-Spektren (Bruker DMX 600) nicht mit dem erwarteten Tetrasaccharid in Einklang zu bringen, sondern entsprachen Verbindung **20**, d.h., die Verknüpfung hatte unter Beteiligung der Chloracetyleinheit zu einem Orthoester geführt (Schema 5). Besonders charakteristisch ist die chemische Verschiebung des Orthoester-Kohlenstoffatoms bei $\delta = 118.7 \text{ ppm}$ (s).



Schema 5. Verknüpfung der Bausteine **7** und **19** sowie RCM. a) Me_3SiOTf cat., CH_2Cl_2 , -20°C , 84%; b) Komplex **21** cat., CH_2Cl_2 , Rückfluss, 94%.

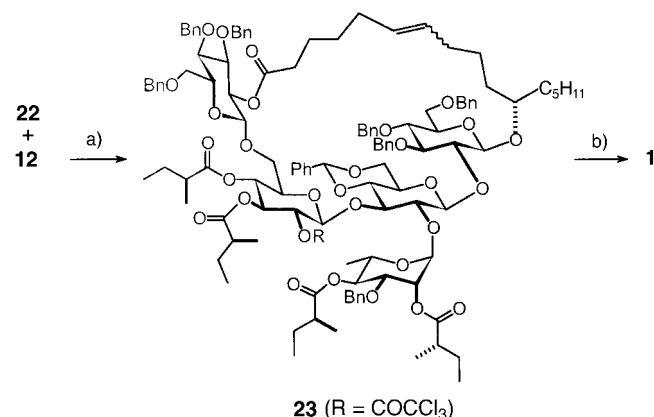
Die Chloracetyleinheit war ursprünglich gewählt worden, weil sie durch ihren Nachbargruppeneffekt eine Steuerung des stereochemischen Verlaufs der Glycosidbildung versprach, zugleich aber orthogonal zu den in **1** vorliegenden Estereinheiten sein sollte. Obwohl es vereinzelte Hinweise auf die Bildung von Orthoestern aus Chloracetaten gibt, werden in der Regel die gewünschten β -Glycoside erhalten, sofern man die Reaktionen mit starken Lewis-Säuren in ungepufferten Medien durchführt.^[15, 16] Vor diesem Hintergrund überrascht die ausschließliche Bildung von Verbindung **20** bei der Me_3SiOTf -vermittelten Umsetzung von **7** mit **19**.

Da es jedoch möglich schien, dieses Verknüpfungsmuster zu einem späteren Zeitpunkt zu korrigieren, wurde die Totalsynthese von Woodrosin fortgesetzt. Dazu musste zunächst die erhebliche sterische Hinderung in der Umgebung

der Orthoestereinheit überwunden werden. Weil die verbleibende 2'-OH-Gruppe von Verbindung **20** offenbar stark abgeschirmt ist, scheiterten alle Versuche zur Einführung der noch fehlenden Rhamnose-Einheit.^[14] Allerdings zeigten Molekülmodelle, dass der Zugang zu dieser „verborgenen“ Hydroxygruppe nach Bildung des Makrocyclus etwas freier sein sollte. Daher wurde die Fertigstellung des Zuckerrückgrats auf einen Zeitpunkt nach erfolgter Metathese verschoben.

Das Dien **20** cyclisierte in Gegenwart katalytischer Mengen des Indenylidenruthenium-Komplexes **21**^[17, 18] in bemerkenswert hoher Ausbeute zum Cycloalken **22**. Dieser Katalysator ist ein besonders gut zugänglicher und äußerst leistungsfähiger Ersatz für das populäre Grubbs-Carben [$(\text{PCy}_3)_2(\text{Cl})_2\text{Ru} = \text{CHPh}$]. Insgesamt unterstreicht dieses Beispiel erneut das höchst bemerkenswerte Anwendungsprofil der RCM selbst in komplexen Fällen.

Nun wurde versucht, am Macrolid **22** die Rhamnose-Einheit einzuführen. Wegen der Empfindlichkeit des Donors **12** gegenüber Lewis-Säuren wurde auf eine „inverse“ Glycosylierungsmethode zurückgegriffen.^[19] Dabei wurde eine Lösung des Alkohols **22** in sorgfältig getrocknetem Et_2O mit katalytischen Mengen an Me_3SiOTf versetzt und anschließend Verbindung **12** langsam zugegeben. Das in diesem Schlüsselexperiment erzielte Ergebnis übertraf unsere Erwartungen (Schema 6): Nicht nur die fehlende Rhamnose-Einheit



Schema 6. Abschluss der Totalsynthese. a) Me_3SiOTf cat., Et_2O , 0°C , langsame Zugabe von **12** (20 min), 30 min, 60%; b) 1) $\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot \text{HOAc}$, DMF , $-10 \rightarrow 0^\circ\text{C}$, 2) H_2 (1 atm), Pd/C , MeOH , 18 h, 84% (über beide Stufen).

wurde eingeführt, sondern zugleich lagerte sich der Orthoester in das gewünschte β -Glycosid um. Nach Optimierung der Misch- und Zugabezeiten konnte Verbindung **23** in 60% Ausbeute isoliert werden. Damit bezeugt diese äußerst delikate Umsetzung die Leistungsfähigkeit der Trichloracetimidatmethode^[11] und ist zugleich eine der anspruchsvollsten Anwendungen von Kochetkovs Orthoesterverfahren zur Glycosidbildung.^[20]

Durch kurze Behandlung von Verbindung **23** mit Hydrazinacetat ließ sich der Chloressigsäureester selektiv spalten, und das so erhaltene Produkt wurde über Pd/C zum voll geschützten Woodrosin I **1** hydriert. Die mit einem 600-MHz-

NMR-Spektrometer aufgenommenen Daten stimmen exzellent mit den für den Naturstoff publizierten Werten^[5] überein.

Somit wurde die erste Totalsynthese des komplexen Harzglycosids Woodrosin I **1** erfolgreich abgeschlossen. Sie belegt die enorme Bedeutung der Ringschlussmetathese für die Naturstoffsynthese und verdeutlicht überdies die Reife und Flexibilität des von Schmidt et al.^[11] etablierten Trichloracetimidat-Verfahrens. Vielversprechende, aber noch wenig untersuchte Facetten dieser Methode werden in den exzellenten Selektivitäten sichtbar, die bei der Umsetzung von Glycosylacceptoren mit mehr als einer freien Hydroxygruppe beobachtet wurden.^[21]

Eingegangen am 8. Februar 2002 [Z18681]

- [1] Kurze Übersicht: H. Wagner, *Nobel Symp.* **1974**, 25, 235–240.
- [2] Für frühere Arbeiten zu Harzglycosiden aus unserem Arbeitskreis sowie für eine umfangreiche Zusammenstellung relevanter Literaturstellen siehe: a) A. Fürstner, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7814–7821; b) A. Fürstner, T. Müller, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 424–425; c) C. W. Lehmann, A. Fürstner, T. Müller, *Z. Kristallogr.* **2000**, *215*, 114–117; d) siehe auch: A. Fürstner, K. Radkowski, J. Grabowski, C. Wirtz, R. Mynott, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 8758–8762.
- [3] Kurze Übersicht: J. Furukawa, N. Sakairi, *Trends Glycosci. Glyco-technol.* **2001**, *13*, 1–10.
- [4] a) Z.-H. Jiang, A. Geyer, R. R. Schmidt, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2730–2734; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2520–2524; b) D. P. Larson, C. H. Heathcock, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8406–8418; c) S.-F. Lu, Q. O'yang, Z.-W. Guo, B. Yu, Y.-Z. Hui, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8400–8405; d) J. Furukawa, S. Kobayashi, M. Nomizu, N. Nishi, N. Sakairi, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 3453–3457.
- [5] M. Ono, K. Nakagawa, T. Kawasaki, K. Miyahara, *Chem. Pharm. Bull.* **1993**, *41*, 1925–1932.
- [6] Aktuelle Übersichten: a) T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18–29; b) A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3140–3172; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3012–3043.
- [7] Neueste Arbeiten: a) A. Fürstner, O. R. Thiel, N. Kindler, B. Bartkowska, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7990–7995; b) A. Fürstner, T. Dierkes, O. R. Thiel, G. Blanda, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5286–5298; c) A. Fürstner, O. R. Thiel, L. Ackermann, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 449–451, zit. Lit.
- [8] A. Fürstner, O. R. Thiel, C. W. Lehmann, *Organometallics* **2002**, *21*, 331–335.
- [9] A. Fürstner, K. Langemann, *Synthesis* **1997**, 792–803.
- [10] a) A. Fürstner, I. Konetzki, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 5721–5724; b) A. Fürstner, I. Konetzki, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 3072–3080.
- [11] Übersichten: a) R. R. Schmidt, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 213–236; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 212–235; b) R. R. Schmidt, W. Kinzy, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1994**, *50*, 21–123; c) R. R. Schmidt, K.-H. Jung in *Preparative Carbohydrate Chemistry* (Hrsg.: S. Hanessian), Dekker, New York, **1997**, S. 283–312.
- [12] J. Zhang, J. Mao, H. Chen, M. Cai, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, *5*, 2283–2290.
- [13] S. David in *Preparative Carbohydrate Chemistry* (Hrsg.: S. Hanessian), Dekker, New York, **1997**, S. 69–86.
- [14] Einzelheiten werden getrennt veröffentlicht werden.
- [15] Für eine eingehendere Diskussion und die Zusammenstellung relevanter Literaturstellen siehe: T. Ziegler, *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 1125–1131.
- [16] Andere Ester als Chloracetate können ebenfalls zur Bildung von Orthoestern führen, besonders beim Umsetzen mit sterisch gehinderten sekundären Alkoholen. Diese Neigung ist deutlich verstärkt, wenn man die Reaktionen in gepufferten Medien in Gegenwart von Basen durchführt. Anschauliche Beispiele und die Zusammenstellung relevanter Literaturstellen finden sich in: a) P. H. Seeberger, M. Eckhardt, C. E. Gutteridge, S. J. Danishefsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10064–10072; b) J. Banoub, D. R. Bundle, *Can. J. Chem.* **1979**, *57*, 2091–2097; c) H. Kunz, A. Harreus, *Liebigs Ann. Chem.* **1982**, *41*–48; d) A. Harreus, H. Kunz, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, *717*–730.
- [17] A. Fürstner, O. Guth, A. Düffels, G. Seidel, M. Liebl, B. Gabor, R. Mynott, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4811–4820.
- [18] Für bisherige Anwendungen dieses Katalysators siehe: a) A. Fürstner, A. F. Hill, M. Liebl, J. D. E. T. Wilton-Ely, *Chem. Commun.* **1999**, 601–602; b) A. Fürstner, J. Grabowski, C. W. Lehmann, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8275–8280; c) A. Fürstner, O. R. Thiel, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1738–1742; d) A. Fürstner, J. Grabowski, C. W. Lehmann, T. Kataoka, K. Nagai, *ChemBioChem* **2001**, *2*, 60–68; e) A. Fürstner, K. Radkowski, *Chem. Commun.* **2001**, 671–672.
- [19] R. R. Schmidt, A. Toepfer, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 3353–3356.
- [20] a) N. K. Kochetkov, A. J. Khorlin, A. F. Bochkov, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 289–293; b) N. K. Kochetkov, A. J. Khorlin, A. F. Bochkov, *Tetrahedron* **1967**, *23*, 693–707; c) T. Ogawa, K. Beppu, S. Nakabayashi, *Carbohydr. Res.* **1981**, *93*, C6–C9; d) D. R. Mootoo, P. Konradsson, B. Fraser-Reid, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8540–8542; e) T. Ogawa, T. Nukada, *Carbohydr. Res.* **1985**, *136*, 135–152; f) P. J. Garegg, I. Kvarnström, *Acta Chem. Scand. Ser. B* **1977**, *31*, 509–513; g) R. U. Lemieux, A. R. Morgan, *Can. J. Chem.* **1965**, *43*, 2199–2201; h) eine allgemeine Diskussion bietet: K. Toshima, K. Tatsuta, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1503–1531.
- [21] Für ein weiteres Beispiel aus unserem Arbeitskreis zur Anwendung der Trichloracetimidat-Methode bei der Synthese komplexer Glycolipide siehe: A. Fürstner, M. Albert, J. Mlynarski, M. Matheu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1168–1169.