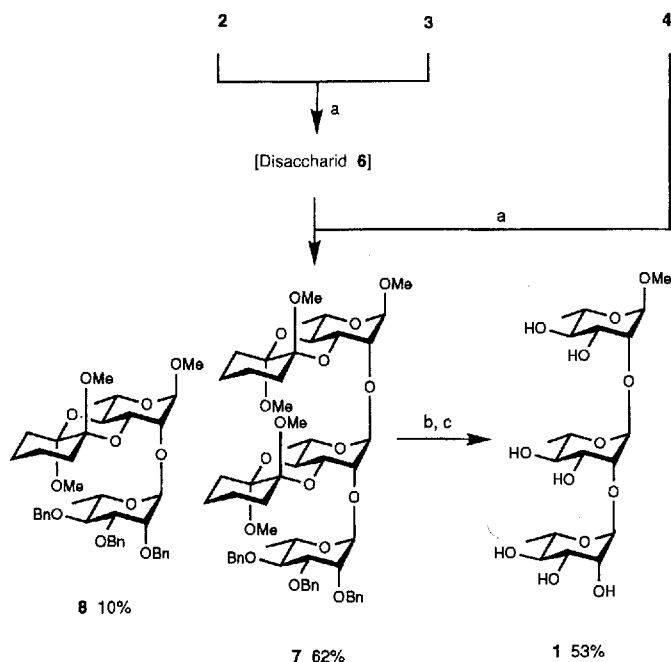


Wir probierten deshalb eine Eintopfreaktion zum Trisaccharid **7** unter Verwendung von TfOH/NIS für beide Glycosylierungsschritte (Schema 3). Nach Aktivierung eines Gemischs von armiertem **2** und desarmiertem **3** mit TfOH/NIS wurde



Schema 3. Eintopfsynthese von **7** und Entschützen zu **1**. a) NIS, kat. TfOH, DCE:Et₂O 1:1, 4 Å-Molekularsieb, 0°C; b) AcOH:H₂O 2:1, 100°C, 2 h; c) H₂, Pd/C, EtOH:AcOH 20:1.

dünnschichtchromatographisch das Disaccharid **6** als einziges Reaktionsprodukt nachgewiesen. Es verblieben nur Spuren nicht umgesetzten Glycosyldonors **2**. Nach Zugabe des zweiten Acceptors **4** konnte das Disaccharid **6** durch Zusatz von NIS und kleinen Mengen TfOH aktiviert werden, wobei das Trisaccharid **7** in sehr guter Gesamtausbeute von 62% erhalten wurde. Unseres Wissens ist dies das erste Beispiel für die Anwendung des armiert/desarmiert-Konzepts auf die Eintopfsynthese eines Trisaccharids. Bemerkenswert ist außerdem, daß nahezu stöchiometrische Mengen der drei Monosaccharide eingesetzt werden konnten. Das Disaccharid **8** wurde als ein Nebenprodukt isoliert, entstanden durch Addition von unumgesetztem **2** an den im Überschuß zugesetzten zweiten Acceptor **4**. Zum Entfernen der Acetale wurde **7** mit AcOH/H₂O (2:1) auf 100°C erhitzt, und nach anschließender Debenzylierung sowie Chromatographie an Sephadex-G-15 wurde das Trisaccharid **1** in 53% Ausbeute erhalten^[13].

Die CDA-Schutzgruppe hat sich damit insofern als sehr nützlich erwiesen, als sie die an sie gebundenen Zucker in desarmierte bifunktionelle Glycosyldonor/acceptor-„Hermaphrodite“ überführt. Das Entschützen der CDA-Einheit gelingt unter milden Bedingungen, und die Zahl der Stufen für die Synthese von **1** konnte beträchtlich reduziert werden.

Eingegangen am 7. Juni 1994 [Z 7007]

[1] S. V. Ley, H. W. M. Priepe, S. L. Warriner, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2410–2412; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, Nr. 22.

[2] a) B. Fraser-Reid, U. E. Udodong, Z. Wu, H. Ottosson, J. R. Merritt, C. S. Rao, C. Roberts, R. Madsen, *Synlett* **1992**, 927–942; b) D. R. Mootoo, P. Konradsson, U. Udodong, B. Fraser-Reid, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5583–5584.

- [3] B. Fraser-Reid, Z. Wu, C. W. Andrews, E. Skowronski, J. P. Bowen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1434–1435.
- [4] G.-J. Boons, P. Grice, R. Leslie, S. V. Ley, L. L. Yeung, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 8523–8526.
- [5] a) F. Michon, J.-R. Brisson, A. Dell, D. L. Kasper, H. J. Jennings, *Biochemistry* **1988**, *27*, 5341–5351; b) F. Michon, R. Charlifour, R. Feldman, M. R. Wessels, D. L. Kasper, A. Gamian, V. Pozsgay, H. J. Jennings, *Infect. Immun.* **1991**, *59*, 1690–1696.
- [6] a) V. Pozsgay, J.-R. Brisson, H. J. Jennings, *Can. J. Chem.* **1987**, *65*, 2764–2769; b) J. C. Castro-Palmino, M. Hernandez Rensoli, J. Sarracent Perez, M. Herrera Montes de Oca, V. Verez Bencomo, *VII. Eur. Carbohydr. Symp.*, Abstract A 166, Krakau, **1993**.
- [7] a) **2** und **5** wurden nach dem für das entsprechende Methyl-1-thio- α -L-rhamnosid bekannten Verfahren hergestellt: V. Pozsgay, H. J. Jennings, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 4042–4052; zur Herstellung von **5** siehe auch: b) G. H. Veeneman, L. J. F. Gomes, J. H. van Boom, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 7433–7448; zur Herstellung von **2** siehe auch: c) A. K. Ray, U. B. Maddali, A. Roy, N. Roy, *Carbohydr. Res.* **1990**, *197*, 93–100.
- [8] Wir isolierten auch andere Isomere in geringen Mengen. Die spektroskopischen und analytischen Daten aller neuen Verbindungen sind in Einklang mit den angegebenen Strukturen.
- [9] G. H. Veeneman, J. H. van Boom, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 275–278.
- [10] G. H. Veeneman, S. H. van Leeuwen, J. H. van Boom, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 1331–1334.
- [11] **7**: amorpher Feststoff, $[\alpha]_D^{25} = -106$ ($c = 0.967$, CHCl₃); FAB-MS: m/z : 1020.50 (M^+); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.22$ (d, $J = 5.8$, 3H), 1.23 (d, $J = 6.0$, 3H), 1.28–1.80 (m, 16H), 1.34 (d, $J = 6.1$, 3H), 3.09, 3.17, 3.18, 3.24, 3.32 (5 × s, 5 × 3H), 3.60 (dd, $2 \times J = 9.4$, 1H), 3.75 (dq, $J = 9.7$, $J = 5.8$, 1H), 3.75–3.85 (m, 1H), 3.80 (2 × t, $2 \times J = 10.2$, 2H), 3.86 (dq, $J = 9.7$, $J = 6.0$, 1H), 3.91 (dd, $J = 2.4$, $J = 1.7$, 1H), 3.97 (dd, $J = 9.5$, $J = 3.2$, 1H), 4.02 (dd, $J = 3.0$, $J = 1.9$, 1H), 4.07 (dd, $J = 10.0$, $J = 2.7$, 1H), 4.18–4.21 (m, 2H), 4.557 (d, $J = 11.6$, 1H), 4.560 (d, $J = 1.3$, 1H), 4.60 (d, $J = 11.3$, 1H), 4.63 (d, $J = 11.0$, 1H), 4.66 (d, $J = 12.6$, 1H), 4.80 (d, $J = 12.6$, 1H), 4.95 (d, $J = 11.1$, 1H), 5.12 (s, 1H), 5.45 (d, $J = 1.6$, 1H), 7.23–7.36 (m, 13H), 7.46 (brd, $J = 6.9$, 2H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 16.73$, 16.80, 18.21, 21.25 (2 ×), 21.42 (2 ×), 26.93, 27.02 (2 ×), 27.26, 46.38, 46.53, 46.71, 46.89, 54.48, 67.01, 67.41, 68.14, 69.33, 69.47, 69.53, 69.67, 71.83, 72.00, 74.17, 74.55, 75.11, 75.37, 79.54, 80.85, 97.79, 98.44 (2 ×), 98.52 (2 ×), 100.26, 100.57, aromatische Kohlenwasserstoffatome bei 127.31, 127.38, 127.68, 127.83, 128.18, 128.24, 138.86, 139.02.
- [12] Kürzlich wurden zwei weitere Eintopfsynthesen von Trisacchariden veröffentlicht: a) S. Raghavan, D. Kahne, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1580–1581; b) H. Yamada, T. Harada, H. Miyazaki, T. Takahashi, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 3979–3982.
- [13] Die physikalischen Daten von **1** sind in Einklang mit den veröffentlichten Daten [6a].

Hf₃Te₂: Ein neues Tellurid mit bemerkenswerter Schichtstruktur**

Robert L. Abdon und Timothy Hughbanks*

Neue binäre Chalkogenide früher Übergangsmetalle können immer noch gefunden werden; kürzlich wurden Ta₃S₂^[1,2], Ta₆Te₅^[3], Ta₂Te₃^[4] und Ta₂Se₅^[5] hergestellt. Zu tantal- und niobreichen Chalkogeniden gehören neuartige Schichtverbindungen, deren Strukturen mit der kubisch-innenzentrierten (bcc) Struktur von Metallen verwandt sind. Ta₂Se kann man als „Insertionsphase“ ansehen, die vier bcc-artige Tantal-schichten enthält, die sandwichartig zwischen Selenschichten angeordnet sind. Ein isostrukturelles Sulfid liegt in der ternären Verbindung Ta_{1.60}Nb_{0.40}S vor^[6,7]. Bei der Zusammensetzung Ta_{1.64}Nb_{0.68}S (M₅S₂) findet man fünf bcc-Metallschichten zwischen den Sulfidschichten^[8]. Auch gemischte Tantal/Niob-

[*] Prof. T. Hughbanks, R. L. Abdon
Department of Chemistry
Texas A & M University, College Station, TX 77843 (USA)
Telefax: Int. + 409/847-8860

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant DMR-9215890) und von der Robert A. Welch Foundation (Grant A-1132) gefördert.

Sulfide mit höherem Niobgehalt wurden hergestellt^[9, 10]; ihre Strukturen ähneln jedoch denen der niobreichen Sulfide Nb_{21}S_8 und Nb_{14}S_5 , die weniger eng mit der bcc-Metallstruktur verwandt sind.

Bei Versuchen zur Herstellung hafniumreicher Telluride, die auch späte 3d-Übergangsmetalle enthalten, erhielt man Hf_8MnTe_6 und Hf_8FeTe_6 ^[11]. Diese Festkörper sind strukturell mit den Ta-Verbindungen $\text{Ta}_{11}\text{M}_2\text{Se}_8$, Ta_8MSe_8 und $\text{Ta}_9\text{M}_2\text{S}_6$, die kondensierte Cluster enthalten, verwandt^[12–14]. Wir wollten entsprechende ternäre Chalkogenide von Hafnium und Tellur herstellen und fanden dabei einen Zugang zur binären Phase Hf_3Te_2 . Diese Verbindung ist das einzige bekannte reduzierte binäre Hafniumtellurid, und sie hat wie Ta_2Se eine einfache Struktur und Zusammensetzung.

Wir haben Hf_3Te_2 durch direkte Reaktion stöchiometrischer Mengen der Elemente (Hf 99.6%, mit 2.9% Zr; Te 99.99%, Johnson Matthey) in zugeschmolzenen Nb-Ampullen, die ihrerseits in evakuierten und ausgeheizten Quarzglasrohren eingeschmolzen wurden, hergestellt. Die Temperatur des Reaktionsgefäßes wurde über 5 Tage hinweg gleichmäßig auf 1000 °C erhöht; nach weiteren 10 Tagen bei dieser Temperatur kann das Produkt in quantitativer Ausbeute isoliert werden. Bei Versuchen, Einkristalle der Verbindung durch eine Transportreaktion mit TeCl_4 zu züchten, entstanden nur mikrokristalline Pulver. Mit KCl als Flußmittel (Molverhältnis $2\text{KCl}:1\text{Hf}_3\text{Te}_2$) und durch spezielle Temperaturführung (zweiwöchiges wiederholtes Durchfahren eines Temperaturgradienten zwischen 950 °C und 1000 °C) erhielten wir jedoch schwarze, quadratische Kristalle, die sich für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eigneten (Tabelle 1)^[15]. Das Produkt war, wie die Elementaranalyse ergab, frei von Verunreinigungen durch Niob.

Tabelle 1. Strukturparameter von Hf_3Te_2 : Raumgruppe $I4/mmm$ (Nr. 139), $Z = 2$; $a = 3.6837(3)$ Å, $c = 17.901(2)$ Å.

Atom	x	y	z	U (Å ²) [Å ² × 10 ³]
Hf1	0	0	0	7 (1)
Hf2	1/2	1/2	0.0962	7 (1)
Te1	0	0	0.1690	7 (1)

Wie bei Ta_2Se und den gemischten Ta/Nb-Sulfiden entspricht die Struktur von Hf_3Te_2 formal der einer Insertionsphase, die mit der bcc-Struktur von Metallen verwandt ist. Nach jeweils drei Hafniumschichten sind zwei Tellurschichten eingeschoben (Abb. 1). Dies ergibt eine Schichtstruktur mit Schichtpaketen aus drei quadratischen Hafnium-Netzwerken, die sandwichartig zwischen zwei Tellurschichten eingelagert sind. Diese sandwichartigen Te- Hf_3 -Te-Struktureinheiten sind über nur schwache Wechselwirkungen zur vollständigen dreidimensionalen Struktur gestapelt. Innerhalb der Schichtpakete sind die Metallzentren (Hf2), die an der Außenfläche der Schicht an vier Telluratome gebunden sind, am stärksten oxidiert. Jedes dieser Metallatome hat vier Bindungen zu den Hafniumatomen (Hf1) im zentralen Netzwerk (3.1229(4) Å) und eine längere Bindung durch das Schichtpaket hindurch (3.4454(12) Å) zu einem symmetrieäquivalenten Atom. Jedes Telluratom ist, zieht man die Hafniumatome eines Schichtpakets in Betracht, fünffach koordiniert (Te1-Hf2, $4 \times 2.9120(5)$; Te1-Hf1, $1 \times 3.0244(9)$ Å). Guinier-Pulveraufnahmen zeigen zwei sehr schwache Linien, die auf die Möglichkeit einer $(\sqrt{2}a \times \sqrt{2}b)$ -Überstruktur hindeuten. Die Existenz dieser Überstruktur konnte bei der Einkristalluntersuchung nicht nachgewiesen werden; dies wird zur Zeit noch untersucht.

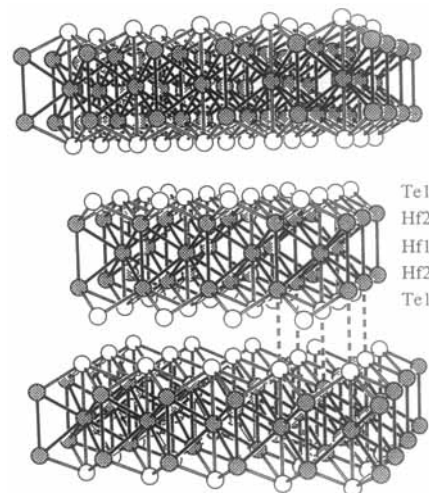


Abb. 1. Projektion der Struktur von Hf_3Te_2 , ungefähr entlang [110]. Hf-Atome sind als gepunktete Kreise, Te als große leere Kreise wiedergegeben. Nur interatomare Abstände von weniger als 3.6 Å sind als Bindungen gezeigt.

Die Bandstruktur von Hf_3Te_2 wurde nach der Extended-Hückel-Methode^[16] berechnet. Das Fermi-Niveau liegt gerade unterhalb eines ausgeprägten Minimums der gesamten Zustandsdichte (Abb. 2a). Projektionen der Zustandsdichte zei-

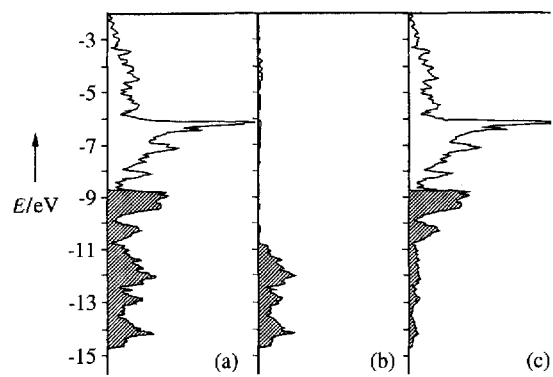


Abb. 2. a) Zustandsdichte (DOS, density of states) von Hf_3Te_2 . Der Energiebereich beinhaltet die Te-5p-Banden von Te und die Hf-d- und -s-Banden. b) Te-Teildichte. c) Hf-Teildichte. Besetzte Niveaus sind schraffiert.

gen, daß die Energieniveaus zwischen -15.0 und -10.5 eV in erster Linie am Tellur lokalisiert sind (Abb. 2b), während die höheren Niveaus hauptsächlich Hafnium-d- und -s-Charakter haben (Abb. 2c). Ein Beleg für ausgeprägte kovalente Wechselwirkungen zwischen Hafnium und Tellur ist das Mischen von Orbitalen, die vom Hafnium stammen, in den Bereich der Energieniveaus des Tellurs. Berechnungen der Überlappungsdichte^[17] ergaben eine Valenzelektronenkonzentration, die so groß ist, daß alle Niveaus mit stark Hf-Hf-bindendem Charakter besetzt sind (Abb. 3). Diese Niveaus haben gleichzeitig nur mäßig Hf-Te-antibindenden Charakter. Das isoelektronische Zr_3Te_2 nimmt wie die anderen bekannten Chalkogenide der Elemente der Gruppe 4 mit derselben Zusammensetzung eine defekte WC-Struktur an^[17–19]. Während man mit diesen Berechnungen die Struktur von Hf_3Te_2 gut beschreiben kann, bleiben die Faktoren, die für die Wahl des Strukturtyps bei den isoelektronischen Verbindungen verantwortlich sind, unklar.

Die Titelverbindung gehört zu einer größeren Klasse von Chalkogeniden, deren Struktur auf der Stapelung von 4⁺-Netz-

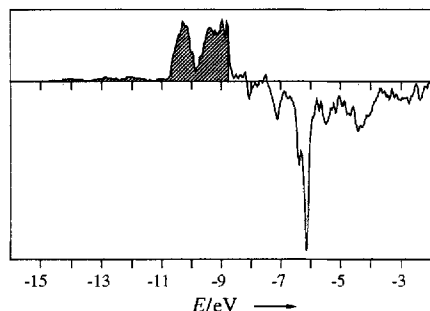


Abb. 3. COOP-Kurven (COOP = crystal orbital overlap population) von Hf_3Te_2 , die gemittelte Hf-Hf-Wechselwirkungen zeigen. Niveaus oberhalb der Energieachse sind bindend, Niveaus unterhalb der Energieachse sind antibindend. Besetzte Niveaus sind schraffiert.

werken von Atomen beruht. Der Übergang von dreidimensionalen zu zweidimensionalen Strukturen wird bei diesen Festkörpern durch die Größe der Gitterkonstanten a und die Größe des Chalkogenid-Ions bestimmt. In ZrGeTe (PbFCl-Typ) ist die Stapelfolge der Netzwerke $\text{Te-Zr-Ge}_2\text{-Zr-Te}$. Aufgrund der längeren a -Achse von 3.866 \AA ist die sterische Belastung in den Te-Netzwerken geringer, was viel kürzere Zr-Te-Kontakte zwischen benachbarten Schichten ermöglicht. Das isostrukturelle ZrSiTe dagegen hat eine signifikant kürzere a -Achse (3.692 \AA), die eine entsprechende Zr-Te-Bindung zwischen den Schichten ausschließt^[21, 22]. Bei Hf_3Te_2 ist die a -Achse nur $3.6837(3) \text{ \AA}$ lang, sie ist also etwas kürzer als die von ZrSiTe . Die Hf-Te-Kontakte zwischen benachbarten Schichten in Hf_3Te_2 betragen 4.195 \AA , sind also zu lang für eine signifikante Hf-Te-Bindung. Die Te-Te-Abstände zwischen benachbarten Schichten betragen 3.785 \AA , was darauf hinweist, daß die Struktur weitgehend zweidimensional ist, wobei die Schichtpakete durch van-der-Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten werden.

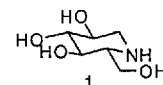
Eingegangen am 19. Mai 1994 [Z 6950]

- [1] S.-J. Kim, K. S. Nanjundaswamy, T. Hughbanks, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 159–164.
- [2] H. Wada, M. Onoda, *Mater. Res. Bull.* **1989**, 24, 191–196.
- [3] M. Conrad, B. Harbrecht in *IVth Eur. Conf. Solid State Chem.*, Gesellschaft Deutscher Chemiker, Dresden, **1992**, S. 324.
- [4] M. Conrad, B. Harbrecht, *J. Alloys Compounds* **1992**, 187, 181–192.
- [5] B. Harbrecht, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1696–1698; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1660–1662.
- [6] K. S. Nanjundaswamy, T. Hughbanks, *J. Solid State Chem.* **1992**, 98, 278–290.
- [7] X. Yao, G. J. Miller, H. F. Franzen, *J. Alloys Compounds* **1992**, 183, 7–17.
- [8] X. Yao, H. F. Franzen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1426–1427.
- [9] X. Yao, H. F. Franzen, *J. Solid State Chem.* **1990**, 86, 88–93.
- [10] X. Q. Yao, H. F. Franzen, *J. Alloys Compounds* **1992**, 182, 299–312.
- [11] R. L. Abdon, T. Hughbanks, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 424–428.
- [12] B. Harbrecht, *J. Less Common Met.* **1988**, 141, 59–71.
- [13] M. Conrad, B. Harbrecht, *J. Alloys Compounds* **1993**, 197, 57–64.
- [14] B. Harbrecht, H. F. Franzen, *J. Less Common Met.* **1985**, 113, 349–360.
- [15] Datensammlung mit einem Siemens-R3-Diffraktometer mit MoK_α -Strahlung ($\mu = 75.518 \text{ mm}^{-1}$); Kristallgröße $0.2 \times 0.2 \times 0.001 \text{ mm}$; $0-2\theta$ -Scan, $2\theta_{\text{max}} = 70^\circ$; 1014 Reflexe ($\pm h, \pm k, l$), empirische Absorptionskorrektur für laminare Geometrie auf der Basis von Psi-Scans, 188 unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $R(F_o)/R_w(F^2) = 0.0197/0.0512$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [16] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1963**, 39, 1397–1398; M. Whangbo, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 6093–6098. Hf-Parameter wurden aus einer iterativen Ladungsrechnung (charge iteration) mit Hf_2S erhalten; Te-Parameter [11].
- [17] T. Hughbanks, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3528–3537.
- [18] H. Hahn, B. Harder, U. Mutschke, P. Ness, *Monatsh. Chem.* **1957**, 292, 82–96.
- [19] H. Hahn, P. Ness, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1959**, 302, 39–49.
- [20] H. Sodeck, H. Milker, K. Komarek, *Monatsh. Chem.* **1979**, 110, 1–8.
- [21] H. Onken, K. Vierheilg, H. Hanh, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, 233, 267–279.
- [22] W. Bensch, P. Dürichen, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1994**, 50, 346–348.

Enantioselektive Synthese von Desoxynojirimycin**

Andrew J. Rudge, Ian Collins, Andrew B. Holmes* und Raymond Baker

An Desoxynojirimycin (DNJ) **1** und seinen Derivaten besteht aufgrund ihrer starken Glycosidase- und verwandten biologischen Aktivitäten ein großes Interesse. In der Mehrzahl der Synthesen werden Verbindungen aus dem chiralen Pool verwendet, insbesondere die Kohlenhydrate Glucose und Sorbose^[1]. Es wurden auch Synthesewege beschrieben, die andere Rohstoffe aus dem chiralen Pool, wie Glutaminsäure^[2], *myo*-Inositol^[3], Diethyltartrat^[4] und Serin^[5], als Bausteine einsetzen, um zumindest ein Stereozentrum einzuführen. Nach unserer Kenntnis sind, mit Ausnahme des eleganten Einsatzes von Aldolasen^[6] und der intermolekularen Nitron-Cycloaddition von Vasella et al.^[7], keine asymmetrischen Synthesen veröffentlicht worden, die die durch ein chirales Hilfsreagens induzierte Diastereoselektivität nutzen. Wir berichten über eine neue Synthese dieses wichtigen Azazuckers, in der der Schlüsselschritt eine intramolekulare dipolare Nitron-Cycloaddition^[8] ist, mit der der Piperidinring aufgebaut wird. Weitere wesentliche Bestandteile dieser Synthese sind eine enantioselektive Aldolreaktion^[9], um zwei der drei Ringsauerstoff-Substituenten einzuführen, eine hoch regio- und stereoselektive Dehydrierung eines sekundären Alkohols mit dem Martin-Sulfuran-Reagens^[10] und die stereoselektive Reduktion eines Ozonids mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL-H).



Das Imid **2** wurde durch Acylierung des vom Phenylalanin abgeleiteten Oxazolidinons^[11] mit Benzyloxycetylchlorid hergestellt^[12]. Es ergab mit Crotonaldehyd in einer diastereoselektiven Aldolreaktion^[13a, b] das *syn*-Produkt **3** in guter Ausbeute (Schema 1). Für die Reproduzierbarkeit dieser Reaktion ist es unbedingt notwendig, frisch destilliertes Dibutylbortriflat (Bu_2BOTf) zu verwenden^[11]. Die Bildung des Weinreb-Amids^[14], gefolgt von der Silylierung des rohen sekundären Alkohols führte zum vollständig geschützten Diol **4**. Das Oxazolidinon-Hilfsreagens läßt sich unter diesen Bedingungen leicht zurückgewinnen. Die Umwandlung in das Oxim **5**, das als 4:1-Isomerengemisch isoliert wurde, wurde durch Reduktion mit DIBAL-H und Kondensation mit Hydroxylaminhydrochlorid erreicht.

Die Reduktion des Oxims **5** mit NaCNBH_3 unter sauren Bedingungen lieferte das entsprechende Hydroxylamin als Zwischenstufe, das mit dem Aldehyd **6**^[15] in guter Ausbeute zum Nitron **7** reagierte (Schema 2). Die Cycloaddition in siedendem Benzol führte zum Isoxazolidin **8**. Die überwiegende Bildung dieses Produkts beruht auf der günstigen all-äquatorialen Anordnung der beiden Ether-Substituenten am entstehenden

[*] Dr. A. B. Holmes, A. J. Rudge, Dr. I. Collins^[1]
University Chemical Laboratory
Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)
Telefax: Int. + 223/336-362

Dr. R. Baker
Neurosciences Research Centre, Merck, Sharp and Dohme, Harlow CM20 2QR (Großbritannien)

[*] Neue Adresse: Merck, Sharp and Dohme, Harlow CM20 2QR (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde durch den Engineering and Physical Sciences Research Council (Großbritannien) und Merck, Sharp and Dohme (Cooperative Awards in Science and Engineering) gefördert. Der Pfizer Central Research (Sandwich) danken wir für finanzielle Unterstützung und The Royal Society für die Bereitstellung eines Royal Society Leverhulme Senior Research Fellowships (für ABH). Prof. S. V. Ley danken wir dafür, daß er uns auf das Martin-Sulfuran aufmerksam gemacht hat.