

Notizen

Ribosidierung von Pyrrolo[2,3-*d*]pyrimidinen in Gegenwart starker Basen

Frank Seela*, Uwe Lüpke^{a, b)} und Doris Hasselmann

Universität Paderborn – Gesamthochschule,
Fachbereich Naturwissenschaften II (Organische Chemie),
Warburger Str. 100, D-4790 Paderborn

Eingegangen am 9. November 1979

Ribosidation of Pyrrolo[2,3-*d*]pyrimidines in the Presence of Strong Bases

Glycosidation of the pyrrolo[2,3-*d*]pyrimidine derivative **3c** with the tribenzylated halogenose **6b** in strong alkaline medium under the conditions of phase transfer catalysis yields the anomers **9a** and **10a**. The latter are intermediates in the synthesis of the nucleoside Q as well as for preparation of 7-methyl-7-deazanucleosides. By condensation of the 4-chloro derivative **3a** with the tribenzylated halogenose **4b** and sodium hydride, substitution at the carbon of the acyloxonium ion takes place and a reaction product with orthoamide structure is formed.

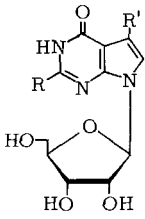
2',3',5'-Tri-*O*-acyl- bzw. 2',3',5'-Tri-*O*-benzyl-5-methyl-7-(*D*-ribofuranosyl)pyrrolo[2,3-*d*]pyrimidine wie **7** und **9a, b** sind sowohl für die Synthese seltener Nucleoside, wie des Nucleosids Q (**1c**)¹⁾, aber auch zur Darstellung von Nucleosid-Analoga, wie von 7-Methyl-7-desazaguanosin (**1a**) und 7-Methyl-7-desazainosin (**1b**), wichtige Vorstufen. Einerseits kann über die Methylgruppe von **9a** nach Bromierung die Seitenkette des Nucleosids Q eingeführt werden, zum anderen eröffnen die Verbindungen die Möglichkeit, isostere Derivate des 7-Methylguanosins (**2a**)²⁾ oder 7-Methylinosins (**2b**) darzustellen, deren methylierte Pyrrol-Ringe eine ähnliche Raumerfüllung wie die methylierten Imidazol-Ringe besitzen, aber aufgrund des N/C-Austausches keine positive Ladung tragen.


Die Ribosidierung von 5-Methyl-2-methylthio-7*H*-pyrrolo[2,3-*d*]pyrimidin-4(3*H*)-on (**3b**) mit 2,3,5-Tri-*O*-acetyl-*D*-ribofuranosylbromid unter *Wittenburg*-Bedingungen³⁾ hatte zur bevorzugten Glycosidierung an 4-*O* geführt⁴⁾. Um die *O*-Glycosidbildung zu vermeiden und nach N zu lenken, wurde die Ribosidierung am Chlorderivat **3a** näher untersucht, dessen 4-Substituent bei dieser Reaktion inert ist, jedoch später, wie schon gezeigt⁵⁾, über das 4-Methoxyderivat in die 4-Hydroxyverbindung umgewandelt werden kann.

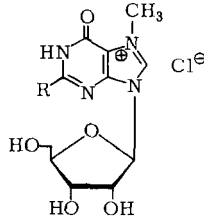
Da die Reaktion von **3a** unter *Wittenburg*-Bedingungen unbefriedigend verlief, wurde wie bei der Darstellung von benzylgeschützten *D*-Arabinofuranosyl- und *D*-Ribofuranosyl-Nucleosiden^{6,7)} die Halogenose mit dem mittels NaH erzeugten Anion des Aglycons in Dimethoxyethan umgesetzt. Aufgrund der Alkalilabilität der Acylschutzgruppen wird die Reaktion mit den benzylgeschützten Arabino- bzw. Ribohalogenosen durchgeführt. Dies hat den Nachteil, daß Anomerenmische auftreten, die getrennt werden müssen und die Ausbeute an gewünschtem β -Anomeren ungünstig beeinflussen.

a) Aus der Dissertation U. Lüpke, Univ. Paderborn 1979.

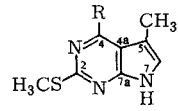
b) Neue Anschrift: Lehrstuhl für Biochemie der Universität, D-4800 Bielefeld, Postfach 8640.



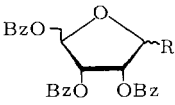
	R	R'
1a	NH ₂	CH ₃
b	H	CH ₃
c	NH ₂	



	R
2a	NH ₂
b	H

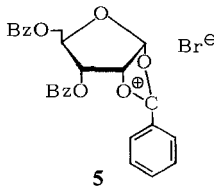


	R
3a	Cl
b	OH
c	OCH ₃

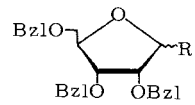


	R
4a	OAc
b	Br

Bz = C₆H₅CO

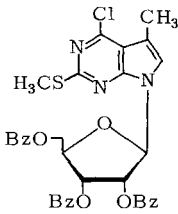


5

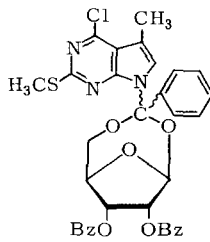


	R
6a	<i>p</i> -Nitrobenzoyloxy
b	Br

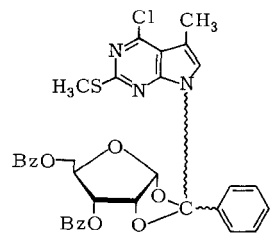
Bzl = C₆H₅CH₂



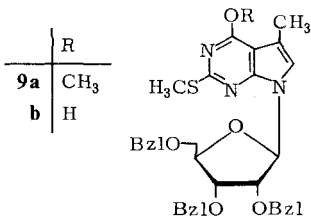
7



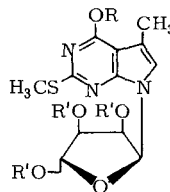
8a



8b



	R
9a	CH ₃
b	H



	R	R'
10a	CH ₃	Bzl
b	H	Bzl

Wir haben deshalb versucht, auch die benzoylgeschützte Halogenose **4b** mit dem Anion umzusetzen, denn durch die Nachbargruppenwirkung des Benzoylrestes an C-2 sollte, so die Verseifung der Benzoylgruppen vermieden werden kann, das Verknüpfungsprodukt **7** entstehen. Nach Aufarbeiten des Ansatzes und Chromatographie an Kieselgel erhielt man in guter Ausbeute eine einheitliche Substanz, deren Elementaranalyse mit der Bruttozusammensetzung von **7** im Einklang steht. Auch das Massenspektrum zeigt die erwartete Molmasse an, und im UV besitzt die Substanz Absorptionsmaxima bei 255, 280 und 311 nm, die nach Lage und Extinktionskoeffizienten mit dem Aglycon recht gut übereinstimmen, woraus geschlossen werden kann, daß die Glycosidierung an N-7 erfolgte.

Zum Abspalten der Benzoylschutzgruppen wurde die Substanz bei Raumtemperatur in Methanol/Ammoniak aufbewahrt. Hier erweist sie sich jedoch als nicht stabil und schon nach kurzer Reaktionszeit läßt sich im Reaktionsansatz nur noch das Aglycon **3a** nachweisen. Auch unter leicht sauren Bedingungen (Methanol/2N HCl) zerfällt die Substanz unter Freisetzung des Aglycons. Damit kann die Formel **7** ausgeschlossen werden, denn Pyrrolo[2,3-*d*]pyrimidin-Nucleoside zeichnen sich gerade durch eine extreme Stabilität der *N*-Glycosidbindung gegenüber Solvolysereaktionen aus.

Im ^{13}C -NMR dieses ungewöhnlichen Produktes fällt nun ein Signal bei 114.36 ppm auf, das nach Zuordnung der Aglyconsignale dem glyconischen Rest zuzuordnen ist. Da es nach seiner Lage weder von den Ringatomen der Schutzgruppen noch des Ribofuranosylrestes stammen kann, wurde vermutet, daß das C-Atom an der Verknüpfungsstelle zwischen glyconischem Rest und Aglycon steht.

Zieht man bei der Umsetzung von **3a** mit **4b** die intermediäre Bildung eines Acyloxonium-Ions wie z. B. **5** in Betracht^{8,9}), so ist denkbar, daß der nucleophile Angriff des Aglycons hier nicht am anomeren C-Atom erfolgt, sondern daß das aus dem Carbonyl-Kohlenstoff gebildete Carbeniumion durch den Pyrrolstickstoff angegriffen wird. Dieser Angriff führt zu einer Orthoamidstruktur an der Verknüpfungsstelle. Die Bildung dieses Orthoamides aus dem Acyloxonium-Ion hat eine gewisse Analogie in der Bildung von Orthoamiden aus Carbeniumsalzen¹⁰), nur wird hier im letzten Schritt nicht ein Alkoholatanion, sondern das Pyrrolanion eingeführt.

Nicht zu entscheiden ist, ob sich durch 1,2-Nachbargruppenwirkung die Verbindung **8b** oder durch 1,5-Nachbargruppenwirkung das Reaktionsprodukt **8a** gebildet hat. Aufgrund der starken Hochfeldverschiebung der 2'- und 3'-Protonen im NMR ist eine überbrückte Struktur **8a**¹¹) nicht auszuschließen. In beiden ist unklar, welche Konfiguration das Orthoamid-C-Atom besitzt. Eine Sicherung wird hier nur mit Hilfe der Röntgenanalyse des Reaktionsproduktes möglich sein. Da sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum keine Verdopplung der Signale von **8a/8b** auftritt, dürfte eine stereochemisch einheitliche Verbindung vorliegen.

Da die *N*-Glycosidierung von **3a** mit der benzoylgeschützten Halogenose **4b** nicht möglich war, haben wir die benzylgeschützte Halogenose **6b** in die Reaktion eingesetzt. Um die Abspaltung der Benzylreste durch katalytische Hydrierung zu ermöglichen, wurde als Aglycon nicht **3a**, sondern das 4-Methoxy-Derivat **3c** gewählt.

Für die Umsetzung von **3c** mit **6b** war bekannt, daß sie in Dimethoxyethan/NaH unter wasserfreien Bedingungen in 50proz. Ausbeute zu den Anomeren **9a/10a** führt⁷). Da bei dieser Reaktionsführung Nebenprodukte anfallen und die Ausbeute relativ niedrig liegt, haben wir die Glycosidierung unter den Bedingungen der Phasentransferkatalyse¹²), mit Benzol als organischer und 50proz. Natronlauge als wäßriger Phase, vorgenommen und Benzyltriethylammoniumchlorid als Katalysator zugesetzt. Unter diesen von uns erstmals bei der Synthese von Ara-Tubercidin angewandten Reaktionsbedingungen⁵) entsteht hier in 70proz. Ausbeute das **9a/10a**-Anomerengemisch im Verhältnis 2:3. Wir gehen davon aus, daß, wie schon bei den Arabino-furanosylnucleosiden gefunden¹³), der jetzt noch geringe β -Anomerenanteil durch die Wahl eines anderen Phasentransferkatalysators zu erhöhen ist. Somit führt die Verknüpfung mittels Phasentransferkata-

lyse nicht nur zu höheren Ausbeuten an den Verknüpfungsprodukten, sondern ist auch methodisch einfacher, weil das Arbeiten in absoluten Lösungsmitteln vermieden wird. Sowohl **9a** als auch **10a** lassen sich in ca. 80proz. Ausbeute mit Salzsäure entmethylieren und ergeben nach Chromatographie **9b** und **10b** analysenrein.

Herrn *B. Seeger*, Max-Planck-Institut für Experimentelle Medizin, Göttingen, danken wir für die Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren, den Herren Dipl.-Chem. *J. Ott* und *D. Winkeler* für hilfreiche Diskussionen sowie Dr. *F. Hansske*, The University of Alberta, Canada, für ^1H -NMR- und Massen-Spektren von **8a/8b**. Die Arbeit wurde aus Mitteln der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* gefördert.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: SMP 20 Schmelzpunktgerät (Büchi, Schweiz); die Werte sind nicht korrigiert. Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen. NMR-Spektren: Bruker HX 60 oder WH 270-Spektrometer bzw. Varian EM 390-Spektrometer, δ in ppm relativ zu Tetramethylsilan (TMS) als innerem Standard; UV-Spektren: Zeiss PMQ 3 bzw. Shimadzu UV-200-Spektrometer; Massenspektren: Varian-MAT 311 A-Spektrometer.

Analytische Dünnschichtchromatographie (DC) wurde an Kieselgel F 254 Platten (Woelm, Eschwege) und die Säulenchromatographie an Kieselgel 60 (230–400 mesh ASTM, Merck, Darmstadt) durchgeführt. Als Substanznachweis diente die UV₂₅₄-Absorption, die Fraktionierung erfolgte durch einen UltraRac-Fraktionensammler mit Uvicord II (LKB-Instrument, Schweden). Laufmittel für die Chromatographie: A (Benzol/Ethylacetat, 8:2), B (Chloroform/Methanol, 200:1), C (Chloroform/Methanol, 99:1), D (Chloroform/Methanol, 95:5).

Kondensation von 3a mit 2,3,5-Tri-O-benzoyl-1-brom-D-ribofuranose (4b): 1.5 g (2.9 mmol) 1-O-Acetyl-2,3,5-tri-O-benzoyl- β -D-ribofuranose (**4a**) werden in 10 ml Dichlormethan gelöst, auf -40°C abgekühlt und mit 10 ml Dichlormethan versetzt, das bei -40°C mit Bromwasserstoff gesättigt wurde. Nach langsamem Erwärmen auf 0°C wird i. Vak. eingedampft.

607 mg (2.85 mmol) **3a**⁶ werden in 5 ml 1,2-Dimethoxyethan bei -15°C suspendiert und unter Rühren langsam mit 72 mg (3.0 mmol) Natriumhydrid versetzt. Nach Zugabe von 1.4 ml DMF wird 30 min bei Raumtemp. gerührt. Eine eiskalte Lösung der 2,3,5-Tri-O-benzoyl-1-brom-D-ribofuranose (**4b**) in 5 ml 1,2-Dimethoxyethan wird innerhalb von 5 min zugetropft. Das Gemisch wird eingedampft, in Dichlormethan aufgenommen, mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, an einer $25 \times 2.5\text{-cm}$ -Kieselgel-Säule (A) chromatographiert und der Inhaltsstoff der Hauptzone beim Abdampfen in 50proz. Ausb. amorph erhalten. DC (Kieselgel, C): $R_F = 0.74$; (**3a**): $R_F = 0.34$).

UV (Methanol): $\lambda_{\text{max}} = 227, 255, 280, 311 \text{ nm}$ ($\epsilon = 37000, 19800, 7100, 4500$). $-^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 2.26$ (s, CH_3), 2.34 (s, SCH_3), 4.26 (m, 4'-H), 4.53 (m, 5'- CH_2), 5.28, 5.37 (m, 2'-H und 3'-H), 6.46 (d, 1'-H, $J = 4 \text{ Hz}$), 7.21 (s, 6-H), 7.52 (m, 9 arom. H), 7.70 (m, 2 arom. H), 7.48 (m, 4 arom. H). $-^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 11.07$ (CH_3), 13.55 (SCH_3), 62.93 (C-5'), 72.66, 76.67, 78.72 (C-2',3',4'), 105.82 (C-1'), 109.70 (C-5), 113.91 (C-4a), 114.36, 124.40 (C-Orthoamid, arom. C), 125.76 (C-6), 128.1–129.9, 133.47, 133.86, 137.03 (arom. C), 151.08 (C-2, C-7a), 163.32 (C-4), 164.81, 165.33 (2 CO).

MS (chem. Ionis.): $m/e = 659$ (M^+), 641, 624, 480, 445 (Ion 5), 340, 214 (Aglycon).

$\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{ClN}_3\text{O}_7\text{S}$ (658.1) Ber. C 62.05 H 4.29 Cl 5.39 N 6.38 S 4.78

Gef. C 61.93 H 4.53 Cl 5.22 N 6.25 S 4.75

Kondensation von 3c mit 2,3,5-Tri-O-benzyl-1-brom-D-ribofuranose (6b): Die Suspension von 1.05 g (5 mmol) **3c** in 15 ml 1,2-Dimethoxyethan wird mit 1.15 g (5 mmol) Benzyltriethylam-

moniumchlorid versetzt. Nach Zugabe von 30 ml 50proz. Natronlauge wird 10 min bei Raumtemp. gerührt, wobei **3c** in Lösung geht. In die Lösung von 3.4 g (6 mmol) **6a**¹⁴⁾ in 20 ml Dichlormethan wird kurzzeitig Bromwasserstoff eingeleitet, wobei *p*-Nitrobenzoesäure ausfällt. Diese wird abfiltriert und mit Dichlormethan nachgewaschen. Das Filtrat wird vollständig eingengt und bei 0°C zweimal mit je 20 ml Toluol nachgedampft, um restliches Dichlormethan zu entfernen. Der Rückstand **6b** wird in 15 ml Benzol gelöst und zu der **3c**-Lösung gegeben. Durch einen Vibromischer wird das Zweiphasen-Gemisch 3 h bei Raumtemp. kräftig durchgemischt.

Die beiden Phasen werden getrennt, die wäbr. Phase noch zweimal mit Benzol extrahiert, die organ. Phasen vereinigt und mit Wasser gegengeschüttelt. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Abdampfen der Lösungsmittel wird an einer 60 × 5-cm-Kieselgel-Säule (B) chromatographiert.

4-Methoxy-5-methyl-2-methylthio-7-(2',3',5'-tri-O-benzyl- α -D-ribofuranosyl)pyrrolo[2,3-d]pyrimidin (10a): Aus der schneller wandernden Zone erhält man 1.37 g (45%) einer zähflüssigen, gelblichen Substanz. DC (Kieselgel, B): $R_F = 0.20$. – UV (Methanol): $\lambda_{\max} = 244, 285$ nm ($\epsilon = 18000, 11450$). – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 2.28$ (s, CH₃), 2.55 (s, SCH₃), 3.55 (d, 5'-H, $J = 3$ Hz), 4.08 (s, OCH₃), 4.15–4.95 (m, 2',3',4'-H, 3 CH₂-Benzyl), 6.65 (d, 1'-H, $J = 5$ Hz), 7.05 (s, 6-H), 7.15–7.30 (15 arom. H). – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): $\delta = 11.33$ (CH₃), 13.60 (SCH₃), 53.43 (OCH₃), 70.26 (C-5'), 71.82, 72.21, 72.46 (3 CH₂-Benzyl), 77.13 (C-2'), 77.45 (C-3'), 81.14 (C-4'), 81.98 (C-1'), 101.54 (C-4a), 108.92 (C-5), 122.91 (C-6), 127.4–128.3 (15 C-Phenyl), 137.61, 138.07, 138.20 (3 arom. C), 152.90 (C-7a), 162.16 (C-2), 162.61 (C-4).

4-Methoxy-5-methyl-2-methylthio-7-(2',3',5'-tri-O-benzyl- β -D-ribofuranosyl)pyrrolo[2,3-d]pyrimidin (9a): Der Inhaltsstoff der langsamer wandernden Zone, 770 mg (25%), läßt sich in feinen farblosen Nadeln aus 2-Propanol kristallisieren. Schmp. 104°C; Lit.⁷⁾ 105°C. DC (Kieselgel, B): $R_F = 0.12$. – UV (Methanol): $\lambda_{\max} = 244, 285$ nm ($\epsilon = 20300, 13200$). – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 2.14$ (s, CH₃), 2.54 (s, SCH₃), 3.7–3.8 (m, 5'-H), 4.07 (s, OCH₃), 4.1–4.95 (2',3',4'-H, 3 CH₂-Benzyl), 6.38 (d, 1'-H, $J = 3$ Hz), 6.83 (s, 6-H), um 7.3 (15 arom. H). – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): $\delta = 11.20$ (CH₃), 13.53 (SCH₃), 53.49 (OCH₃), 69.78 (C-5'), 71.23, 72.59 (3 CH₂-Benzyl), 76.35 (C-2'), 79.65 (C-3'), 80.95 (C-4'), 85.48 (C-1'), 102.12 (C-4a), 110.28 (C-5), 119.54 (C-6), 127.5–128.3 (15 C-Phenyl), 137.61, 138.07 (3 arom. C), 152.57 (C-7a), 162.61 (C-2), 162.74 (C-4).

C₃₅H₃₇N₃O₅S (611.8) Ber. C 68.72 H 6.10 N 6.87 S 5.24

10a: Gef. C 68.75 H 6.18 N 6.80 S 5.34

9a: Gef. C 68.61 H 6.11 N 6.72 S 5.28

5-Methyl-2-methylthio-7-(2',3',5'-tri-O-benzyl- β -D-ribofuranosyl)-pyrrolo[2,3-d]pyrimidin-4(3H)-on (9b): 1.8 g (3 mmol) **9a** werden in 80 ml Dioxan/20 ml 0.5 N HCl 15 h unter Stickstoffatmosphäre erhitzt. Die Lösungsmittel werden im Vak. abgedampft, der Rückstand in Dichlormethan gelöst und mit Wasser gewaschen. Nach Chromatographie an einer 30 × 2.5-cm-Kieselgel-Säule (B) ergeben sich 1.5 g (86%) feine, farblose Nadeln (aus 2-Propanol) vom Schmp. 136°C. DC (Kieselgel, D): $R_F = 0.40$. – UV (Methanol): $\lambda_{\max} = 224, 275$ (S), 295 nm ($\epsilon = 20500, 9600, 10600$). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.24$ (s, CH₃), 2.55 (s, SCH₃), 3.7 (dd, 5'-H, $J = 3$ Hz), 4.15–4.75 (m, 2',3',4'-H, 3 CH₂-Benzyl), 6.42 (d, 1'-H, $J = 4$ Hz), 6.68 (s, 6-H), 7.2–7.35 (m, 15 arom. H). – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): $\delta = 10.88$ (5-CH₃), 12.76 (SCH₃), 69.74 (C-5'), 71.2–72.6 (3 CH₂-Benzyl), 76.29 (C-2'), 79.33 (C-3'), 79.98 (C-4'), 85.74 (C-1'), 99.47 (C-4a), 114.23 (C-5), 116.57 (C-6), 126.4–128.2 (15 arom. C), 138.1–138.5 (3 arom. C), 147.24 (C-7a), 155.10 (C-2), 159.18 (C-4).

5-Methyl-2-methylthio-7-(2',3',5'-tri-O-benzyl- α -D-ribofuranosyl)-pyrrolo[2,3-d]pyrimidin-4(3H)-on (10b): 1.2 g (2 mmol) **10a** werden wie zuvor beschrieben umgesetzt und aufgearbeitet.

Man erhält 1.0 g (85%) einer gelb gefärbten, zähflüssigen Substanz. DC (Kieselgel, D): $R_F = 0.48$. – UV (Methanol): $\lambda_{\max} = 225, 275$ (S), 294 nm. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 2.40$ (s, CH_3), 2.56 (s, SCH_3), 3.6 (t, 5'-H, $J = 3$ Hz), 4.15–4.8 (m, 2',3',4'-H, 3 CH_2 -Benzyl), 6.58 (d, 1'-H, $J = 5$ Hz), 7.11 (s, 6-H), 7.1–7.4 (15 arom. H). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 11.01$ (5- CH_3), 12.76 (SCH_3), 70.20 (C-5'), 71.82, 72.21, 72.53 (3 CH_2 -Benzyl), 77.13 (C-2'), 77.45 (C-3'), 81.21 (C-4'), 82.24 (C-1'), 103.36 (C-4a), 112.81 (C-5), 119.80 (C-6), 127.3–128.3 (15 arom. C), 137.6–138.2 (3 arom. C), 147.65 (C-7a), 154.51 (C-2), 159.37 (C-4).

$\text{C}_{34}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$ (597.7) Ber. C 68.32 H 5.90 N 7.03 S 5.36

9b: Gef. C 68.69 H 6.03 N 7.15 S 5.35

10b: Gef. C 68.12 H 6.03 N 6.93 S 5.20

Literatur

- 1) *T. Ohgi, T. Kondo und T. Goto*, J. Am. Chem. Soc. **101**, 3629 (1979).
- 2) *J. W. Jones und R. K. Robins*, J. Am. Chem. Soc. **85**, 193 (1963).
- 3) *E. Wittenburg*, Chem. Ber. **101**, 1095 (1968).
- 4) *U. Lüpke und F. Seela*, Chem. Ber. **112**, 799 (1979).
- 5) *D. Winkeler und F. Seela*, Chem. Ber. **113**, 2069 (1980).
- 6) *U. Lüpke und F. Seela*, Chem. Ber. **112**, 3432 (1979).
- 7) *T. Kondo, T. Ohgi und T. Goto*, Agric. Biol. Chem. **41**, 1501 (1977).
- 8) *H. Paulsen*, Adv. Carbohydr. Chem. **29**, 127 (1971); *K. Igarashi*, ebenda **34**, 243 (1977).
- 9) *G. Wulff, U. Schröder und W. Schmidt*, Angew. Chem. **91**, 337 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 309 (1979).
- 10) *W. Kantlehner, U. Dinkeldein und H. Bredereck*, Liebigs Ann. Chem. **1979**, 1346.
- 11) *T. B. Grindley und V. Gulasekharan*, Carbohydr. Res. **74**, 7 (1979).
- 12) *E. V. Dehmloew*, Angew. Chem. **86**, 187 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 170 (1974).
- 13) *F. Seela und D. Winkeler*, Angew. Chem. **91**, 570 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 536 (1979).
- 14) *R. Barker und H. G. Fletcher jr.*, J. Org. Chem. **26**, 4605 (1961).