

## Synthese von Benzyl-4-*O*-benzyl-2,6-didesoxy- $\alpha$ - und - $\beta$ -D-*arabino*-hexopyranosid

Joachim Thiem \*, Jürgen Elvers und Jens Peter Lorentzen

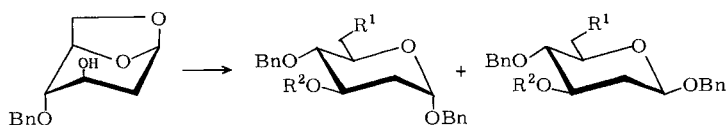
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg,  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 7. Januar 1980

### Synthesis of Benzyl 4-*O*-benzyl-2,6-dideoxy- $\alpha$ - and - $\beta$ -D-*arabino*-hexopyranoside

Starting with the glucosane derivative **1** a convenient synthetic sequence for the preparation of both the benzyl protected 2,6-dideoxy-D-*arabino*-hexopyranose anomers **10** and **11** is presented.

Für den Aufbau<sup>1,2)</sup> der interglycosidisch  $\alpha$ -verknüpften Disaccharideinheit E–D in Chromomycin A<sub>3</sub><sup>3,4)</sup>, in Olivomycin A<sup>5,6)</sup> sowie in Mithramycin<sup>6,7)</sup> wird jeweils als Saccharid-Komponente D ein 2,6-Dideoxyzucker der D-*arabino*-Konfiguration benötigt, der eine reaktive, freie Hydroxylgruppe an C-3 aufweist. Als 2-Desoxyverbindung mit Kryptodesoxyfunktion an C-6 kommt dafür Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2-desoxy- $\alpha$ -D-*arabino*-hexopyranosid<sup>8)</sup> in Betracht, deren Kondensation mit 4-*O*-Acetyl-L-olivomycal bereits erfolgreich erprobt wurde<sup>9)</sup>. Durch nachfolgende Umsetzungen dieses Disaccharidderivats konnte das Methylglycosid der E–D-Einheit erhalten werden<sup>1)</sup>, das jedoch für den weiteren Aufbau zum Trisaccharid E–D–C weniger geeignet erscheint. Von zentraler Bedeutung ist daher die Verfügbarkeit einer Vorstufe des D-Saccharids, deren Entblockierung nach der Verknüpfung in einem milden, hydrogenolytischen Schritt erfolgen kann. Eine solche Verbindung stellt sowohl das  $\alpha$ - (**10**) als auch das  $\beta$ -Benzyl-Anomere (**11**) der Titelverbindung dar, deren Hydroxylgruppen an C-4 verethert vorliegen und damit die Reaktivität an der vorgesehenen Verknüpfungsstelle C-3 nicht mindern.



**1**

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	
<b>2</b>	OH	H	<b>3</b>
<b>4</b>	OAc	Ac	<b>5</b>
<b>6</b>	OTs	H	<b>7</b>
<b>8</b>	I	H	<b>9</b>
<b>10</b>	H	H	<b>11</b>

Edukt für die Synthesesequenz ist die aus Glucosan gut zugängliche 1,6-Anhydro-4-*O*-benzyl-2-desoxy- $\beta$ -D-*arabino*-hexopyranose (**1**)<sup>10)</sup>. Untersuchungen an einer verwandten 1,6-Anhydro-2-azido-Verbindung<sup>11)</sup> lassen die acidolytische Anhydringöffnung bei **1** aussichtsreich erscheinen. Durch fünfständiges Erhitzen auf 100 °C mit Benzylalkohol und katalytischen Mengen Tri-

fluoressigsäure setzt sich **1** vollständig zu dem Anomerengemisch aus  $\alpha$ - (**2**) und  $\beta$ -Derivat **3** im Verhältnis 2:1 um. Nach chromatographischer Trennung fallen beide Anomere kristallin an und werden durch NMR-Spektroskopie sowie durch die quantitativ darstellbaren Diacetate **4** bzw. **5** charakterisiert.

Die selektive Tosylierung führt jeweils glatt zu den Monotosylaten **6** bzw. **7**, und durch anschließende Finkelstein-Reaktion mit Natriumiodid werden daraus die 6-Iodide **8** bzw. **9** gewonnen. Die nachfolgende Reduktion von **8** mit Nickelchloridhexahydrat/Natriumboratan ergab das  $\alpha$ -Anomere **10** und die reduktive Hydrierung von **9** das  $\beta$ -Anomere **11** der Titelverbindung jeweils kristallin. In allen Derivaten belegen die NMR-Spektren die anomere Konfiguration eindeutig: bei den  $\alpha$ -Anomeren finden sich kleine Kopplungskonstanten zwischen dem anomeren Proton 1-H und den beiden Protonen 2a-H und 2e-H an der Desoxyfunktion in C-2 ( $J(1, 2a) \approx 3.7$  und  $J(1, 2e) \approx 1.0$  Hz), während die  $\beta$ -Anomeren entsprechend größere Werte ( $J(1, 2a) \approx 9.6$  und  $J(1, 2e) \approx 2.2$  Hz) aufweisen.

Nach den vorstehenden Befunden gelingt die Herstellung der  $\alpha$ - (**10**) und der  $\beta$ -Verbindung **11** in jeweils ca. 10proz. Ausbeute über alle Stufen bezogen auf **1**, ohne daß Optimierungsversuche unternommen worden sind. Beide Derivate haben sich als sehr gut geeignete Monosaccharid-Komponenten zur Einbringung einer 2,6-Didesoxy-D-*arabino*-Struktur für den reduzierenden Ring in Disaccharid-Synthesen bewährt<sup>1,2</sup> und dürften somit auch in anderen Untersuchungen zur Herstellung physiologisch wichtiger 1  $\rightarrow$  3-verknüpfter Oligodesoxyoligosaccharide von Bedeutung sein.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung der Untersuchungen.

## Experimenteller Teil

Alle Reaktionen werden dünn-schichtchromatographisch auf Kieselgel-Aluminiumfolie GF<sub>254</sub> (Merck) verfolgt. Die Anfärbung erfolgt mit konz. Schwefelsäure und Erhitzen auf 140 °C. Säulenchromatographie: Kieselgel G 60 (Merck). Optische Drehungen: Perkin-Elmer 241 MC in 1-dm-Küvetten bei Na-D-Linie. Schmelzpunkte: Leitz-Heiztischmikroskop (unkorr.). <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Bruker WH 270 (270 MHz) mit TMS als innerem Standard.

*Benzyl-4-O-benzyl-2-desoxy- $\alpha$ -D-arabino-hexopyranosid (2) und Benzyl-4-O-benzyl-2-desoxy- $\beta$ -D-arabino-hexopyranosid (3)*: Eine Lösung von 2.0 g (8.16 mmol) **1**<sup>10</sup> in 30 ml frisch destilliertem Benzylalkohol wird nach Zugabe katalytischer Mengen Trifluoressigsäure 5 h auf 100 °C erhitzt, anschließend an der Ölpumpe eingeeengt und das anfallende Öl säulenchromatographisch (Laufm. Essigester/n-Hexan 1:2) getrennt. Ausb. 1.5 g (51%) kristallines Gemisch aus **2** und **3**.

Ausb. an **2**: 1.0 g (34%), Schmp. 146–148 °C,  $[\alpha]_D^{20} = +36.6^\circ$  ( $c = 0.15$  in Methanol). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1-H  $\delta = 5.00$  dd, 2a-H 1.69 ddd, 2e-H 2.19 ddd, 3-H 2.29 m, 4-H 3.40 dd, 5-H 3.69 ddd, 6a-, 6b-H 3.82 m, Ph-CH<sub>2</sub> (1) 4.45 d und 4.66 d, Ph-CH<sub>2</sub> (2) 4.73 d und 4.80 d, Aryl-H 7.25–7.48 m.  $J(1, 2a) = 3.7$ ,  $J(1, 2e) = 1.1$ ,  $J(2a, 2e) = -13.2$ ,  $J(2a, 3) = 11.7$ ,  $J(2e, 3) = 5.9$ ,  $J(3, 4) = 9.4$ ,  $J(5, 6a) = 3.2$ ,  $J(5, 6b) = 3.2$ ,  $J(\text{Ph-CH}_2, \text{A, B})(1) = -12.0$ ,  $J(\text{Ph-CH}_2, \text{A, B})(2) = -11.6$  Hz.

Ausb. an **3**: 0.5 g (17%), Schmp. 91–93 °C,  $[\alpha]_D^{20} = -92.6^\circ$  ( $c = 0.23$  in Methanol). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1-H  $\delta = 4.63$  dd, 2a-H 1.68 ddd, 2e-H 2.23 ddd, 3-, 6a-H 3.69–3.78 m, 4-, 5-H 3.26–3.42 m, 6b-H 3.94 dd, Ph-CH<sub>2</sub> (1) 4.62 d und 4.87 d, Ph-CH<sub>2</sub> (2) 4.71 d und 4.78 d, Aryl-H 7.26–7.41 m.  $J(1, 2a) = 9.6$ ,  $J(1, 2e) = 2.2$ ,  $J(2a, 2e) = -12.8$ ,  $J(2a, 3) = 11.8$ ,  $J(2e, 3) \approx 5.0$ ,  $J(5, 6b) \approx 2.6$ ,  $J(6a, 6b) = -12.0$ ,  $J(\text{Ph-CH}_2, \text{A, B})(1) = -12.0$ ,  $J(\text{Ph-CH}_2, \text{A, B})(2) = -10.4$  Hz.

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub> (344.4) Ber. C 69.75 H 7.08 2: Gef. C 69.68 H 7.06  
3: Gef. C 69.72 H 7.07

*Benzyl-3,6-di-O-acetyl-4-O-benzyl-2-desoxy- $\alpha$ -D-arabino-hexopyranosid (4):* 50 mg (0.15 mmol) **2** in 3 ml absol. Pyridin werden mit 37 mg (0.36 mmol) Acetanhydrid versetzt und 1 h bei Raumtemp. belassen, dann zur Trockne eingengt und das erhaltene bräunliche Öl an Kieselgel filtriert. Ausb. 62 mg (99%), Sirup,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +94.6^\circ$  ( $c = 0.5$  in Chloroform).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 1-H  $\delta = 4.72$  dd, 2a-H 1.49 ddd, 2e-H 2.29 ddd, 3-H 5.67 ddd, 4-H 3.53 dd, 5-H 3.96 ddd, 6a-H 4.39 dd, 6b-H 4.33 dd, Ph- $\text{CH}_2$  (1) 4.26 d und 4.51 d, Ph- $\text{CH}_2$  (2) 4.52 d und 4.64 d, Aryl-H 7.00–7.40 m, OAc 1.63 s und 1.70 s.  $J(1, 2a) = 3.7$ ,  $J(1, 2e) = 1.4$ ,  $J(2a, 2e) = -12.6$ ,  $J(2a, 3) = 11.6$ ,  $J(2e, 3) = 3.7$ ,  $J(3, 4) = 9.2$ ,  $J(4, 5) = 9.2$ ,  $J(5, 6a) = 2.6$ ,  $J(5, 6b) = 4.4$ ,  $J(6a, 6b) = -11.8$ ,  $J(\text{Ph}-\text{CH}_2(\text{A}, \text{B})(1)) = -12.4$ ,  $J(\text{Ph}-\text{CH}_2(\text{A}, \text{B})(2)) = -11.8$  Hz.

*Benzyl-3,6-di-O-acetyl-4-O-benzyl-2-desoxy- $\beta$ -D-arabino-hexopyranosid (5):* 50 mg (0.15 mmol) **3** in 3 ml absol. Pyridin werden mit 37 mg (0.36 mmol) Acetanhydrid versetzt, 1 h bei Raumtemp. belassen, dann zur Trockne eingengt und das anfallende Öl über wenig Kieselgel filtriert. Ausb. 57 mg (92%), Schmp.  $92^\circ\text{C}$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -50.0^\circ$  ( $c = 0.5$  in Chloroform).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 1-H  $\delta = 4.20$  dd, 2a-H 1.82 ddd, 2e-H 2.38 ddd, 3-H 4.51 ddd, 4-H 3.47 dd, 5-H 3.20 ddd, 6a-H 4.45 dd, 6b-H 4.33 dd, Ph- $\text{CH}_2$  (1) 4.21 d und 4.35 d, Ph- $\text{CH}_2$  (2) 4.44 d und 4.56 d, Aryl-H 7.00–7.33 m, OAc 1.59 s und 1.69 s.  $J(1, 2a) = 9.7$ ,  $J(1, 2e) = 2.0$ ,  $J(2a, 2e) = -12.3$ ,  $J(2a, 3) = 11.6$ ,  $J(2e, 3) = 5.2$ ,  $J(3, 4) = 9.2$ ,  $J(4, 5) = 9.2$ ,  $J(5, 6a) = 2.3$ ,  $J(5, 6b) = 4.8$ ,  $J(6a, 6b) = -12.0$ ,  $J(\text{Ph}-\text{CH}_2(\text{A}, \text{B})(1)) = -12.0$ ,  $J(\text{Ph}-\text{CH}_2(\text{A}, \text{B})(2)) = -11.6$  Hz.

$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_7$  (428.5) Ber. C 67.27 H 6.59    4: Gef. C 67.20 H 6.72  
5: Gef. C 66.55 H 6.50

*Benzyl-4-O-benzyl-2-desoxy-6-O-tosyl- $\alpha$ -D-arabino-hexopyranosid (6):* Zu einer eisgekühlten Lösung von 1.1 g (3.2 mmol) **2** in 5 ml absol. Pyridin werden 670 mg (3.5 mmol) umkristallisiertes Tosylchlorid gegeben. Dann wird 5 d bei  $5^\circ\text{C}$  belassen, anschließend auf Eiswasser gegossen, mehrmals mit Dichlormethan geschüttelt, die getrockneten Dichlormethanphasen werden eingengt und das so erhaltene Öl säulenchromatographisch (Laufm. Ether) gereinigt. Ausb. 990 mg (62%), Sirup,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +54.4^\circ$  ( $c = 1.4$  in Dichlormethan).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1-H  $\delta = 4.90$  dd, 2a-H 1.65 ddd, 2e-H 2.12 ddd, 3-H 4.08 ddd, 4-H 3.30 dd, 5-H 3.76 ddd, 6a-H 4.29 dd, 6b-H 4.18 dd,  $p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2$  2.43 s, Ph- $\text{CH}_2$  (1) 4.59 d und 4.70 d, Ph- $\text{CH}_2$  (2) 4.39 d und 4.56 d, Aryl-H 7.11–7.85 m.  $J(1, 2a) = 3.4$ ,  $J(1, 2e) = 1.1$ ,  $J(2a, 2e) = -12.6$ ,  $J(2a, 3) = 11.8$ ,  $J(2e, 3) = 5.2$ ,  $J(3, 4) = 8.8$ ,  $J(4, 5) = 9.6$ ,  $J(5, 6a) = 4.2$ ,  $J(5, 6b) = 2.0$ ,  $J(6a, 6b) = -10.6$ ,  $J(\text{Ph}-\text{CH}_2(\text{A}, \text{B})(1)) = -11.2$ ,  $J(\text{Ph}-\text{CH}_2(\text{A}, \text{B})(2)) = -12.0$  Hz.

*Benzyl-4-O-benzyl-2-desoxy-6-O-tosyl- $\beta$ -D-arabino-hexopyranosid (7):* Zu einer eiskalten Lösung von 660 mg (1.9 mmol) **3** in 5 ml absol. Pyridin werden 440 mg (2.3 mmol) Tosylchlorid gegeben. Nach 5 d bei  $5^\circ\text{C}$  wird in Eiswasser eingegossen, mehrfach mit Dichlormethan extrahiert, getrocknet, eingengt und der Rückstand chromatographisch (Laufm. Ether/Petrolether 2:1) gereinigt. Ausb. 600 mg (63%), Schmp.  $119^\circ\text{C}$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -38.3^\circ$  ( $c = 1.04$  in Dichlormethan).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1-H  $\delta = 4.50$  dd, 2a-H 1.78 ddd, 2e-H 2.15 ddd, 3-H 3.73 m, 4-H 3.25 dd, 5-H 3.41 ddd, 6a-H 4.22 dd, 6b-H 4.30 dd,  $p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2$  2.40 s, Ph- $\text{CH}_2$  (1) 4.47 d und 4.69 d, Ph- $\text{CH}_2$  (2) 4.61 d und 4.75 d, Aryl-H 7.22–7.87 m.  $J(1, 2a) = 9.4$ ,  $J(1, 2e) = 2.0$ ,  $J(2a, 2e) = -12.8$ ,  $J(2a, 3) = 11.6$ ,  $J(2e, 3) = 5.0$ ,  $J(3, 4) = 8.2$ ,  $J(4, 5) = 9.5$ ,  $J(5, 6a) = 5.0$ ,  $J(5, 6b) = 2.4$ ,  $J(6a, 6b) = -10.4$ ,  $J(\text{Ph}-\text{CH}_2(\text{A}, \text{B})(1)) = -11.4$ ,  $J(\text{Ph}-\text{CH}_2(\text{A}, \text{B})(2)) = -11.8$  Hz.

$\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_7\text{S}$  (498.6) Ber. C 65.04 H 6.07 S 6.43    6: Gef. C 64.97 H 6.39

7: Gef. C 65.22 H 6.06 S 6.65

*Benzyl-4-O-benzyl-2,6-didesoxy-6-iod- $\alpha$ -D-arabino-hexopyranosid (8)*: Eine gesättigte Lösung von 990 mg (1.98 mmol) **6** und 1.42 g (9.48 mmol) Natriumiodid in Ethylmethylketon wird 5 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird vom Niederschlag abfiltriert, das Filtrat zur Trockne eingengt, in Dichlormethan aufgenommen, nacheinander mit Natriumthiosulfatlösung und Wasser gewaschen, die Dichlormethanphase getrocknet und eingedampft. Ausb. 700 mg (77%), Schmp. 118°C,  $[\alpha]_D^{20} = +68.7^\circ$  ( $c = 1.18$  in Dichlormethan).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1-H  $\delta = 5.02$  dd, 2a-H 1.75 ddd, 2e-H 2.07–2.22 m, 3-H 4.16 ddd, 4-H 3.20 dd, 5-, 6a-H 3.43–3.49 m, 6b-H 3.38 dd, Ph- $\text{CH}_2$  (1) 4.49 d und 4.76 d, Ph- $\text{CH}_2$  (2) 4.82 s, Aryl-H 7.26–7.48 m.  $J(1, 2a) = 3.8$ ,  $J(1, 2e) = 1.2$ ,  $J(2a, 2e) = -11.8$ ,  $J(2a, 3) = 11.8$ ,  $J(2e, 3) = 5.0$ ,  $J(3, 4) = 8.8$ ,  $J(4, 5) = 8.8$ ,  $J(5, 6b) = 6.0$ ,  $J(6a, 6b) = -10.0$ ,  $J(\text{Ph-CH}_2(\text{A}, \text{B})(1)) = -11.8$  Hz.

*Benzyl-4-O-benzyl-2,6-didesoxy-6-iod- $\beta$ -D-arabino-hexopyranosid (9)*: Eine Lösung aus 10 mg (0.02 mmol) **7** und 15 mg (0.1 mmol) Natriumiodid in 3 ml Ethylmethylketon wird 5 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend wie bei **8** aufgearbeitet. Ausbeute 8.0 mg (88%), Sirup,  $[\alpha]_D^{20} = -9.0^\circ$  ( $c = 0.39$  in Dichlormethan).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1-H  $\delta = 4.61$  dd, 2a-H 1.73 ddd, 2e-H 2.21 ddd, 3-H 3.70–3.85 m, 4-, 5-, 6a-H 3.11–3.41 m, 6b-H 3.60 dd, Ph- $\text{CH}_2$  (1) 4.67 d und 4.94 d, Ph- $\text{CH}_2$  (2) 4.80 s, Aryl-H 7.26–7.41 m.  $J(1, 2a) = 9.2$ ,  $J(1, 2e) = 2.0$ ,  $J(2a, 2e) = -12.6$ ,  $J(2a, 3) = 11.4$ ,  $J(2e, 3) = 5.2$ ,  $J(5, 6b) = 2.0$ ,  $J(6a, 6b) = -10.3$ ,  $J(\text{Ph-CH}_2(\text{A}, \text{B})(1)) = -11.8$  Hz.

$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{IO}_4$  (454.3) Ber. C 52.87 H 5.11 I 27.93 **8**: Gef. C 52.84 H 5.11 I 27.03

**9**: Gef. C 52.80 H 5.11 I 27.27

*Benzyl-4-O-benzyl-2,6-didesoxy- $\alpha$ -D-arabino-hexopyranosid (10)*: In eine Lösung aus 600 mg (1.32 mmol) **8** und 626 mg (2.64 mmol) Nickelchloridhexahydrat in 40 ml Methanol wird unter Kühlung eine Lösung von 602 mg (15.84 mmol) Natriumboratan in 25 ml Wasser getropft. Nach 40 min wird vom schwarzen Niederschlag abfiltriert, zum Filtrat 25 ml Wasser gegeben und mit Dichlormethan mehrmals extrahiert. Die vereinigten Dichlormethanphasen werden getrocknet, eingengt und säulenchromatographisch (Laufm. Ether/n-Hexan 2:1) gereinigt. Ausb. 230 mg (53%), Schmp. 57–59°C,  $[\alpha]_D^{20} = +91.0^\circ$  ( $c = 0.64$  in Dichlormethan).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1-H  $\delta = 4.94$  dd, 2a-H 1.72 ddd, 2e-H 2.18 ddd, 3-H 3.98 ddd, 4-H 3.01 dd, 5-H 4.09 dq,  $\text{CH}_3$ -6 1.33 d, Ph- $\text{CH}_2$  (1) 4.72 d und 4.79 d, Ph- $\text{CH}_2$  (2) 4.44 d und 4.67 d, Aryl-H 7.26–7.41 m.  $J(1, 2a) = 3.7$ ,  $J(1, 2e) = 1.2$ ,  $J(2a, 2e) = -13.2$ ,  $J(2a, 3) = 11.8$ ,  $J(2e, 3) = 5.0$ ,  $J(3, 4) = 9.0$ ,  $J(4, 5) = 9.0$ ,  $J(5, 6) = 6.3$ ,  $J(\text{Ph-CH}_2(\text{A}, \text{B})(1)) = -11.3$ ,  $J(\text{Ph-CH}_2(\text{A}, \text{B})(2)) = -12.0$  Hz.

*Benzyl-4-O-benzyl-2,6-didesoxy- $\beta$ -D-arabino-hexopyranosid (11)*: Eine Lösung aus 5.0 mg (0.01 mmol) **9** in 2 ml Methanol wird mit einem Tropfen Triethylamin und 10 mg Palladium/Kohle 2 h bei Raumtemp. hydriert. Anschließend wird abfiltriert, eingengt und chromatographisch (Laufm. Ether) gereinigt. Ausb. 2.6 mg (71%), Schmp. 82°C,  $[\alpha]_D^{20} = -2.7^\circ$  ( $c = 0.2$  in Dichlormethan).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1-H  $\delta = 4.56$  dd, 2a-H 1.70 ddd, 2e-H 2.22 ddd, 3-H 3.56–3.85 m, 4-H 3.03 dd, 5-H 3.36 dq,  $\text{CH}_3$ -6 1.41 d, Ph- $\text{CH}_2$  (1) 4.59 d und 4.90 d, Ph- $\text{CH}_2$  (2) 4.70 d und 4.79 d, Aryl-H 7.26–7.48 m.  $J(1, 2a) = 9.6$ ,  $J(1, 2e) = 2.0$ ,  $J(2a, 2e) = -12.8$ ,  $J(3, 4) = 9.0$ ,  $J(4, 5) = 9.0$ ,  $J(5, 6) = 6.0$ ,  $J(\text{Ph-CH}_2(\text{A}, \text{B})(1)) = -12.2$ ,  $J(\text{Ph-CH}_2(\text{A}, \text{B})(2)) = -10.6$  Hz.

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4$  (328.4) Ber. C 73.14 H 7.37 **10**: Gef. C 73.23 H 7.29

**11**: Gef. C 73.26 H 7.31

**Literatur**

- 1) *J. Thiem* und *J. Elvers*, Chem. Ber. **113**, (1980), im Druck.
- 2) *J. Thiem*, *J. Elvers* und *J. P. Lorentzen*, in Vorbereitung.
- 3) *M. Miyamoto*, *Y. Kawamatsu*, *K. Kawashima*, *M. Shinohara*, *K. Tanaka*, *S. Tatsuoka* und *K. Nakanishi*, Tetrahedron **23**, 421 (1967).
- 4) *J. Thiem* und *B. Meyer*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1979**, 1331.
- 5) *Yu. A. Berlin*, *S. E. Esipov* und *M. N. Kolosov*, Khim. Prir. Soedin. **5**, 567 (1969) [Chem. Abstr. **73**, 25823r (1970)].
- 6) *J. Thiem* und *B. Meyer*, Tetrahedron, im Druck.
- 7) *G. P. Bakhaeva*, *Yu. A. Berlin*, *E. F. Boldyreva*, *O. A. Chuprunova*, *M. N. Kolosov*, *V. S. Soifer*, *T. E. Vasiljeva* und *I. V. Yartseva*, Tetrahedron Lett. **1968**, 3595.
- 8) *I. W. Hughes*, *W. G. Overend* und *M. Stacey*, J. Chem. Soc. **1949**, 2846.
- 9) *J. Thiem* und *J. Elvers*, Chem. Ber. **112**, 818 (1979).
- 10) *P. A. Seib*, J. Chem. Soc. **1969**, 2552.
- 11) *H. Paulsen* und *W. Stenzel*, Chem. Ber. **111**, 2334 (1978).

[5/80]