

14. Le (–)-(2*S*)-2-Hydroxyhexanedioate de diéthyle, nouveau bloc chiral pour la synthèse énantiospécifique

par Florian Blaser, Pierre-François Deschenaux, Thomas Kallimopoulos et André Jacot-Guillarmod*

Institut de Chimie de l'Université de Neuchâtel, 51, avenue de Bellevaux, CH-2000 Neuchâtel

(10.X.90)

The (–)-(2*S*)-Diethyl 2-Hydroxyhexanedioate, a New Chiral Building Block for Enantioselective Synthesis

(–)-(2*S*)-Diethyl 2-hydroxyhexanedioate ((2*S*)-**3**) has been obtained by enantioselective reduction of diethyl 2-oxohexanedioate (**1**) with baker's yeast. The key intermediate (–)-(5*S*)-ethyl 5,6-dihydroxyhexanoate ((5*S*)-**5**) is proved to be a useful synthon for the synthesis of chiral δ -lactones and a precursor of leukotriene LTB₄ ((5*S*)-**13**).

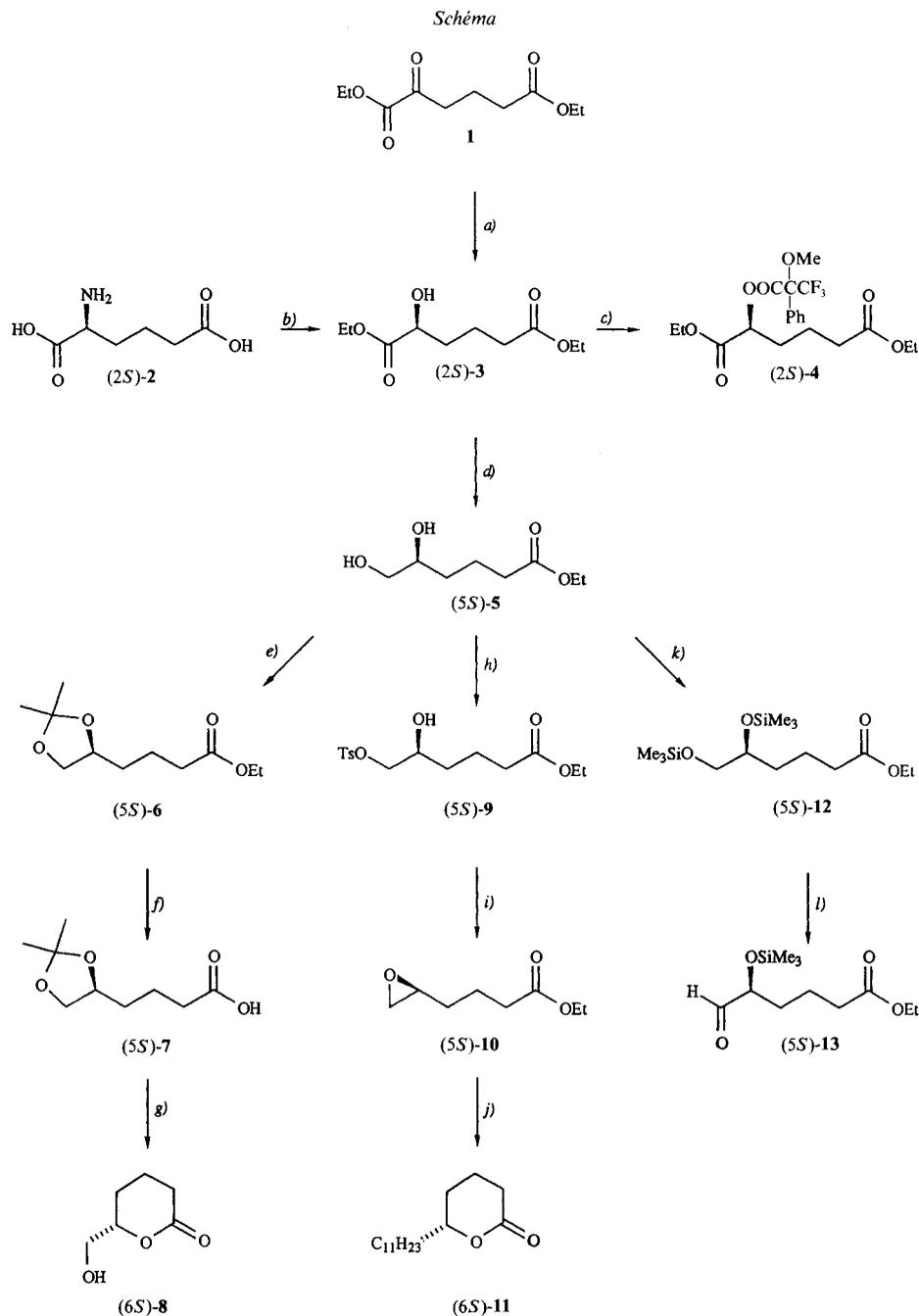
Introduction. – La réduction énantiosélective par la levure ('baker's yeast') de la fonction carbonyle, spécialement des esters α -, β - ou δ -cétoniques, a fait l'objet de nombreux travaux ces dernières années [1]. Nous avons expérimenté avec succès la réduction du 2-oxohexanedioate de diéthyle (**1**) pour la préparation du (–)-(2*S*)-2-hydroxyhexanedioate de diéthyle ((2*S*)-**3**), lequel est obtenu avec un excès énantiomérique de l'ordre de 99%.

Dans le présent travail, nous décrivons quelques synthèses énantiospécifiques fondées sur l'utilisation de ce nouveau bloc chiral (voir *schéma*). Nous avons notamment préparé le (–)-(5*S*)-5,6-dihydroxyhexanoate d'éthyle ((5*S*)-**5**), structure qui est le point de départ pour l'obtention de la (–)-(6*S*)-tétrahydro-6-(hydroxyméthyl)-2*H*-pyran-2-one ((6*S*)-**8**), décrite pour la première fois en 1986 par Gerth et Giese [2], et de la (+)-(6*R*)-tétrahydro-6-undécyl-2*H*-pyran-2-one ((6*R*)-**11**), phéromone du frelon *Vespa orientalis* [3]. La synthèse de (6*R*)-**11** passe par l'intermédiaire (–)-(5*S*)-5,6-époxyhexanoate d'éthyle ((5*S*)-**10**), lequel se révèle être un nouveau bloc chiral utile pour l'obtention de systèmes δ -lactoniques. Enfin, nous décrivons aussi la voie de préparation, toujours à partir de l'intermédiaire (5*S*)-**5**, du (–)-(5*S*)-5-formyl-5-(triméthylsilyloxy)pentanoate d'éthyle ((5*S*)-**13**), synthon utile pour l'obtention de leucotriènes [4].

Résultats. – La réduction énantiosélective de **1** par la levure de boulanger, selon [5], permet d'obtenir (2*S*)-**3** avec un excès énantiomérique (e.e.) estimé supérieur à 99%, le rendement chimique étant de l'ordre de 25–30%. L'excès énantiomérique a été déterminé d'une part par l'analyse RMN-¹H de l'ester de Mosher (= methoxy(phenyl)(trifluorométhyl)acetate) (2*S*)-**4** et par GC de (2*S*)-**3** sur phase chirale.

Le spectre RMN-¹H de *rac*-**4** présente, pour le groupe MeO, 2*s* à 3,56 et 3,64 ppm. Seul le signal à 3,64 ppm est présent dans le spectre de (2*S*)-**4** (e.e. estimé à $\geq 95\%$). La chromatographie sur phase chirale de *rac*-**3** permet de détecter deux pics distincts d'égale importance. Un seul pic est visible dans (2*S*)-**3** (e.e. estimé à $> 99\%$).

La configuration absolue de (2*S*)-**3** a été déterminée à partir de (2*S*)-**2**, dont la désamination nitreuse, selon le procédé connu [6], s'effectue avec rétention de la configu-



a) Levure de boulanger. *b*) HNO_2 . *c*) $(-)(R)\text{-MeOC(Ph)(CF}_3\text{)COCl}$, pyridine. *d*) $\text{BH}_3 \cdot \text{Me}_2\text{S}$, cat. NaBH_4 .
e) TsOH , acétone. *f*) KOH , MeOH . *g*) *Amberlyst 15* (H^+), MeCN , tamis moléculaire 4 Å. *h*) TsCl , pyridine, 0° .
i) *Amberlite IRA 410* (OH^-), EtOH . *j*) $(\text{décyl})_2\text{CuLi}$, Et_2O , -30° . *k*) Me_3SiCl , pyridine. *l*) $\text{CrO}_3 \cdot 2 \text{py}$, CH_2Cl_2 , 0° .

ration. Le composé (2*S*)-3 ainsi obtenu a un excès énantiomérique (e.e.) de l'ordre de 95% (déterminé par GC sur phase chirale et par étude du spectre RMN-¹H de son ester de Mosher (2*S*)-4).

La réduction régiosélective de (2*S*)-3, par le complexe borane-sulfure de diméthyle, avec une quantité catalytique de NaBH₄ [7], donne le dihydroxy-ester (5*S*)-5, lequel est transformé en acétone (5*S*)-6 avant l'hydrolyse basique. L'acide (5*S*)-7 conduit à l'(hydroxyméthyl)pyranone (6*S*)-8, par traitement avec la résine Amberlyst 15 (H⁺), en présence de tamis moléculaire 4 Å dans MeCN.

L'action de TsCl sur (5*S*)-5 dans la pyridine, selon [8], mène au tosylate (5*S*)-9. L'époxyde (5*S*)-10 est alors obtenu par traitement avec la résine Amberlite IRA 410 (OH⁻) dans l'EtOH [9]. Son alkylation à l'aide du didécylcuprate de lithium [10] conduit à (6*R*)-11.

L'aldéhyde (5*S*)-13 est préparé par bis-silylation de (5*S*)-5, suivie d'une oxydation sélective de l'alcool primaire par le réactif de Collins [11].

Discussion. – La valeur d'e.e. obtenue pour (2*S*)-3 dépend essentiellement des conditions expérimentales, notamment du rapport levure/substrat, de la quantité d'eau et de sucre. L'optimum (e.e. > 99%) est atteint après 24 h à température ambiante (v. *partie expér.*).

A notre connaissance (2*S*)-3, qui présente l'intérêt d'un bloc chiral trifonctionnel, n'a pas été décrit jusqu'alors. Certes, Wadman et collaborateurs [12] ont préparé l'acide correspondant par désamination nitreuse de l'acide (-)-(2*S*)-2-aminohexanedioïque ((2*S*)-2), sans toutefois en donner des constantes physiques. Par ailleurs, Ziffer et collaborateurs [13] ont obtenu l'acide (-)-(2*S*)-2-acétoxyhexanedioïque, à partir du (+)-(1*S*)-tétralol, par ozonolyse et traitement au diazométhane. Précisons encore que Otzet et collaborateurs [14] ont décrit l'acide (+)-(2*R*)-2-méthoxyhexanedioïque par oxydation du (+)-(3*R*)-3-méthoxycyclohex-1-ène.

Les auteurs remercient M. le Prof. K. J. Boosen, M. le Dr A. Huwiler et M. le Dr C. Abächerli de Lonza S. A. de l'intérêt porté à ce travail et M. le Dr S. Claude pour l'exécution des analyses chromatographiques sur phase chirale.

Partie expérimentale

Généralités. Tous les réactifs utilisés proviennent du commerce (Fluka, Aldrich). Le chlorure de (-)-(R)-2-méthoxy-2-phényl-2-(trifluorométhyl)acétyle provient de JPS Chimie, CH-2022 Bevaix. La levure de boulanger utilisée provient de la firme Klipfel AG, CH-4310 Rheinfelden. $[\alpha]_D$: polarimètre Perkin-Elmer 241. Spectres IR: spectrographe Perkin-Elmer 521; films liquides. EI-MS (*m/z* (%)): Nermag R 30.10. Spectres RMN-¹H: spectrographe Bruker WP 200; TMS comme standard interne (= 0 ppm). GC capillaire: chromatographe GC Hewlett-Packard HP-5890 avec colonne capillaire (25 m × 0,35 mm); phase stationnaire, β-cyclodextrine perméthylée.

2-Oxohexanedioate de diéthyle (1). L'acide 2-oxohexanedioïque est synthétisé par un procédé connu [15], puis estérifié pour donner 1 avec un rendement de 65%. P.e. 90–95°/0,25 Torr. $n_D^{20} = 1,438$. IR (film): 1730. RMN-¹H (CDCl₃, 200 MHz): 1,26 (*t*, CH₃CH₂OOC(6)); 1,37 (*t*, CH₃CH₂OOC(1)); 1,97 (*m*, 2 H–C(4)); 2,37 (*t*, 2 H–C(5)); 2,94 (*t*, 2 H–C(3)); 4,14 (*q*, CH₃CH₂OOC(6)); 4,32 (*q*, CH₃CH₂OOC(1)).

Acide (S)-2-aminohexanedioïque ((2*S*)-2). Produit du commerce (Fluka) > 98%. $[\alpha]_D^{20} = +24,5$ (*c* = 5, HCl 6*N*).

(-)-(2*S*)-2-Hydroxyhexanedioate de diéthyle ((2*S*)-3). A une suspension constituée de 42 g de levure de boulanger, 1500 ml d'H₂O et 50 g de (+)-D-glucose, on ajoute après 30 min, sous agitation, 4,32 g (2 mmol) de 1.

Après 24 h à temp. amb., on filtre la suspension et on extrait le filtrat à l'Et₂O. Après évaporation, le résidu est purifié par chromatographie sur SiO₂ (Et₂O/hexane 4:1): 0,96 g (22%) de (2S)-3. Huile jaune pâle. $[\alpha]_D^{25} = -3,46$ ($c = 4,38$, EtOH). IR (film): 3490, 1740, 1725. RMN-¹H (CDCl₃, 200 MHz): 1,23 (t, CH₃CH₂OOC(6)); 1,28 (t, CH₃CH₂COOC(1)); 1,60–1,90 (m, (CH₂)₂); 2,35 (t, 2 H–C(5)); 2,83 (d, OH–C(2)); 4,13 (q, CH₃CH₂OOC(6)); 4,25 (q, CH₃CH₂OOC(1)); 4,20 (m, H–C(2)).

Détermination de l'excès énantiomérique de (2S)-3: a) (2S)-2-[(R)-2-Méthoxy-2-phényl-2-(trifluorométhyl)acétoxy]hexanedioate de diéthyle ((2S)-4): Mode opératoire classique [16]. RMN-¹H (CDCl₃, 200 MHz): 1,24 (t, CH₃CH₂OOC(6)); 1,30 (t, CH₃CH₂OOC(1)); 1,50–1,75 (m, 2 H–C(3)); 1,80–2,05 (m, 2 H–C(4)); 2,25 (t, 2 H–C(5)); 3,67 (s, MeO); 4,10 (q, CH₃CH₂OOC(6)); 4,25 (q, CH₃CH₂OOC(1)); 5,16 (t, 1 H–C(2)); 7,42 (m, 3 H arom.); 7,67 (m, 2 H arom.); e.e. $\geq 95\%$.

b) GC capillaire sur colonne chirale de (2S)-3 et de rac-3: e.e. de (2S)-3 $> 99\%$.

(2S)-3 par désamination de (2S)-2. A une soln. de 1 g (6,2 mmol) d'acide (S)-2-aminohexanedioïque ((2S)-2) dans 7,5 ml de HCl 6N, on ajoute à –5° une soln. de 0,64 g (9,24 mmol) de NaNO₂ dans 1,4 ml d'H₂O. Après une nuit à temp. amb., on évapore la soln. sous vide et on reprend le résidu à l'AcOEt chaud. Après évaporation, l'acide obtenu est estérifié avec de l'EtOH en milieu acide. L'ester brut est ensuite purifié par chromatographie sur SiO₂ (Et₂O/hexane 1:1): (2S)-3 (200 mg; 15%). $[\alpha]_D^{25} = -4,35$ ($c = 4,36$, EtOH). GC capillaire: e.e. 95,2%. IR et RMN-¹H: identiques à (2S)-3 obtenu par réduction de **1** par la levure.

(–)-(5S)-5,6-Dihydroxyhexanoate d'éthyle ((5S)-5). A une soln. de 2,18 g (10 mmol) de (2S)-3 dans 20 ml de THF sec sous Ar, on ajoute 1 ml (10 mmol) de borane-sulfure de diméthyle (*Janssen Chimica*). On agite magnétiquement à temp. amb. pendant 30 min. On ajoute ensuite à la soln. 20 mg (0,5 mmol) de NaBH₄ et on poursuit l'agitation pendant 30 min. La réduction est stoppée par l'addition de 6,3 ml de MeOH sec. Après 30 min, on évapore la soln. et on purifie le résidu par chromatographie sur SiO₂ (AcOEt): 1,07 g (61%) de (5S)-5. $[\alpha]_D^{25} = -14,7$ ($c = 4,85$, EtOH). IR (film): 3400, 1725. RMN-¹H (CDCl₃, 200 MHz): 1,25 (t, CH₃CH₂O); 1,37–1,53 (m, CH₂); 1,53–1,88 (m, CH₂, OH–C(5)); 2,35 (t, 2 H–C(2)); 2,65 (s large, OH–C(6)); 3,43 (m, 1 H–C(5)); 3,58–3,68 (m, 2 H–C(6)); 4,13 (q, CH₃CH₂O). SM: 177 (1, [M + 1]⁺), 145 (18), 113 (21), 99 (100), 88 (8), 71 (35), 55 (26).

(+)-(5S)-5,6-(Isopropylidènedioxy)hexanoate d'éthyle ((5S)-6). A une soln. de 1,1 g (6,2 mmol) de (5S)-5 dans 50 ml d'acétone, on ajoute 10 mg de TsOH. Après 24 h d'agitation à temp. amb. on neutralise avec NaHCO₃, puis on filtre et on évapore. Le résidu est chromatographié sur SiO₂ (AcOEt/hexane 1:3): 1 g (74%) de (5S)-6. $[\alpha]_D^{25} = +5,85$ ($c = 4,83$, EtOH). IR (film): 1735. RMN-¹H (CDCl₃, 200 MHz): 1,25 (t, CH₃CH₂O); 1,35 (s, 3 H, i-Pr); 1,40 (s, 3 H, i-Pr); 1,45–1,90 (m, (CH₂)₂); 2,35 (t, 2 H–C(2)); 3,5 (m, 1 H–C(5)); 4,00–4,05 (m, 2 H–C(6)); 4,1 (q, CH₃CH₂O). SM: 201 (68, [M + 1]⁺), 171 (29), 141 (72), 113 (99), 101 (40), 99 (100), 95 (25), 85 (44), 72 (77), 71 (41), 55 (41).

(+)-(6S)-Tétrahydro-6-(hydroxyméthyl)-2H-pyran-2-one ((6S)-8). A une soln. de 390 mg (7,0 mmol) de KOH dans 5 ml d'EtOH 95%, on ajoute 1 g (4,6 mmol) de (5S)-6. On agite le mélange pendant 3 h à temp. amb. On acidifie ensuite avec HCl 2N jusqu'à pH 3, et on extrait 3 × avec CH₂Cl₂. Après évaporation, on obtient 0,83 g (95%) de (6S)-7 brut. RMN-¹H (CDCl₃, 200 MHz): 1,35 (s, 3 H, i-Pr); 1,40 (s, 3 H, i-Pr); 1,45–1,90 (m, (CH₂)₂); 2,35 (t, 2 H–C(2)); 3,45 (m, 1 H–C(5)); 3,95–4,10 (m, 2 H–C(6)).

L'acide brut (5S)-7 dans 70 ml de MeCN sec est agité magnétiquement en présence de 1 g de tamis moléculaire 4 Å en poudre et 125 mg de résine Amberlyst 15 (H⁺) pendant 4,5 h à temp. amb. Après filtration et évaporation, le résidu est purifié par chromatographie sur SiO₂ (AcOEt): 0,41 g (68%) de (6S)-8. $[\alpha]_D^{25} = +32,54$ ($c = 1,28$, CHCl₃); [17]: $[\alpha]_D = +34,68$ ($c = 1,3$, CHCl₃). GC sur colonne capillaire chirale: e.e. 95,8%. IR (film): 3400, 1725. RMN-¹H (CDCl₃, 200 MHz): 1,60–2,05 (m, (CH₂)₂); 2,35–2,70 (m, 2 H–C(2)); 3,60–3,85 (m, 2 H–C(6)); 4,35–4,50 (m, 1 H–C(5)).

(–)-(5S)-5-Hydroxy-6-(tolylsulfonyloxy)hexanoate d'éthyle ((5S)-9). A une soln. de 1,05 g (6 mmol) de (5S)-5 dans 15 ml de pyridine sèche, on ajoute à 0° 1,38 g (72 mmol) de TsCl en soln. dans 5 ml de pyridine sèche. Après une nuit au réfrigérateur, le mélange est versé dans 125 g de glace pilée et extrait avec CH₂Cl₂. La pyridine est éliminée par distillation azéotropique avec du toluène sous vide. Le résidu est purifié par chromatographie sur SiO₂ (AcOEt/hexane 1:1): 1,04 g (53%) de (5S)-9. $[\alpha]_D^{25} = -4,65$ ($c = 4,65$, EtOH). IR (film): 3480, 1725. RMN-¹H (CDCl₃, 200 MHz): 1,25 (t, 3 H, CH₃CH₂O); 1,35–1,50 (m, CH₂); 1,55–1,85 (m, CH₂, OH–C(5)); 2,28 (t, 2 H–C(2)); 2,43 (s, CH₃C₆H₄); 3,8–4,05 (m, H–C(5), 2 H–C(6)); 4,1 (q, CH₃CH₂O); 7,35 (d, 2 H arom.); 7,80 (d, 2 H arom.). SM: 331 (1, [M + 1]⁺), 285 (3), 257 (2), 215 (0,5), 155 (10), 145 (11), 113 (4), 99 (88), 91 (100), 71 (38), 65 (23).

(–)-(5S)-5,6-Epoxyhexanoate d'éthyle ((5S)-10). A une suspension de 0,75 g résine Amberlite IRA 410 (OH[–]) dans 7,5 ml d'EtOH abs., on ajoute 165 mg (0,5 mmol) de (5S)-9 dans 2,5 ml d'EtOH abs. Après une nuit d'agitation à temp. amb., on filtre la suspension et on évapore le filtrat: 100% de (5S)-10. $[\alpha]_D^{25} = -12,70$ ($c = 4,40$,

EtOH). GC capillaire sur colonne chirale: e.e. 99,5%. RMN-¹H (CDCl₃, 200 MHz): 1,25 (*t*, CH₃CH₂O); 1,58 (*m*, CH₂); 1,80 (*m*, CH₂); 2,37 (*t*, 2 H–C(2)); 2,47 (*m*, 1 H); 2,75 (*t*, 1 H); 2,91 (*m*, 1 H); 4,15 (*q*, CH₃CH₂O). SM: 129 (3, [M⁺–29]), 113 (8), 99 (18), 97 (25), 84 (100), 71 (43), 69 (52), 67 (33), 58 (30), 55 (98).

(+)-(6R)-Tétrahydro-6-undécyl-2H-pyran-2-one ((6R)-11). A une suspension de 570 mg (3 mmol) de CuI dans 30 ml d'Et₂O sec, on ajoute à –45° 6 ml de décyllithium 0,5M. Après 30 min à –40°, on ajoute 330 mg (2 mmol) de (5S)-10 dans 5 ml d'Et₂O. Après 2 h à –40°, on hydrolyse avec 15 ml de NH₄Cl sat. et 15 ml de NH₃ 25%. On extrait à l'Et₂O, et après évaporation on purifie le résidu par chromatographie sur SiO₂ (hexane, puis CH₂Cl₂ avec 2% EtOH): 190 mg (38%) de (6R)-11. P. f. 39–40° (hexane; [18]: 37° (hexane)). [α]_D²² = +39,9 (*c* = 1,77, THF; [18]: [α]_D^{21,5} = +40,3 (*c* = 1,76, THF); e.e. ca. 100%). Pureté optique > 99%. RMN-¹H (CDCl₃, 200 MHz): 0,88 (*t*, CH₃(CH₂)₉); 1,06–1,60 (*m*, *s* à 1,26, (CH₂)₉); 1,60–2,00 (*m*, 2 H–C(4), 2 H–C(5)); 2,44–2,59 (*m*, 2 H–C(3)); 4,20–4,35 (*m*, 1 H–C(6)). SM: 255 (6, [M⁺ + 1]⁺), 235 (2), 192 (2), 151 (1), 134 (2), 123 (3), 114 (13), 99 (100), 84 (24), 70 (35), 55 (40). Anal. calc. pour C₁₆H₃₀O₂ (254,41): C 75,54, H 11,89; tr.: C 75,64, H 11,85.

(–)-(5S)-5,6-Bis(triméthylsilyloxy)hexanoate d'éthyle ((5S)-12). A une soln. de 2,25 g (12,8 mmol) de (5S)-5 dans 5,2 ml de pyridine sèche, on ajoute 3,9 ml de Me₃SiCl (30,7 mmol). Après 3 h à temp. amb., on dilue le mélange à l'Et₂O et on lave à l'H₂O. Après séchage et évaporation, le résidu est purifié par chromatographie sur SiO₂ (hexane/AcOEt 10:1): 3,03 g de (5S)-12 (74%). [α]_D²² = –10,62 (*c* = 4,61, EtOH). IR (film): 1740, 1090, 840. RMN-¹H (CDCl₃, 200 MHz): 0,12 (*s*, 2 Me₃Si); 1,30–1,85 (*m*, (CH₂)₂); 2,3 (*t*, CH₃CH₂O); 3,4 (*m*, 2 H–C(6)); 3,63 (*m*, 1 H–C(5)); 4,1 (*q*, CH₃CH₂O). SM: 217 (51, [M⁺ + 1]⁺), 171 (26), 147 (27), 129 (48), 99 (26), 85 (41), 75 (27), 73 (100).

(–)-(5S)-5-Formyl-5-(triméthylsilyloxy)pentanoate d'éthyle ((5S)-13). Dans une soln. de 1 ml (12 mmol) de pyridine sèche dans 20 ml de CH₂Cl₂ sec, on suspend 0,7 g (6 mmol) de CrO₃ pulvérisé sec. On agite 30 min à temp. amb., puis on refroidit à 0° et on ajoute 320 mg (1 mmol) de (5S)-12 dans 1,5 ml de CH₂Cl₂ sec. On laisse se poursuivre la réaction pendant 1 h à 0°. Après filtration sur SiO₂ et évaporation, on élimine la pyridine et on chromatographie le résidu sur SiO₂ (AcOEt/hexane 1:3): 85 mg (33%) de (5S)-13. [α]_D²² = –19,20 (*c* = 4,08, EtOH). GC capillaire sur colonne chirale: e.e. 99,5%. IR (film): 1730, 840. RMN-¹H (CDCl₃, 200 MHz): 0,16 (*s*, Me₃Si); 1,26 (*t*, CH₃CH₂O); 1,50–1,85 (*m*, (CH₂)₂); 2,33 (*t*, 2 H–C(2)); 4,08 (*m*, 1 H–C(5)); 4,15 (*q*, CH₃CH₂O); 9,58 (*d*, CHO).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] S. Servi, *Synthesis* **1990**, 1, 1.
- [2] D. B. Gerth, B. Giese, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 3726.
- [3] S. Chattopadhyay, V. R. Mamdapur, M. S. Chadha, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1990**, 127, 108 et réf. citées.
- [4] a) Y. Le Merrer, C. Gravier-Pelletier, D. Micas-Languin, F. Mestre, A. Duréault, J. C. Depezay, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 2409; b) H. Maehr, A. Perrotta, J. Smallheer, *ibid.* **1988**, 53, 832; c) Y. Guindon, D. Delorme, C. K. Lau, R. Zamboni, *ibid.* **1988**, 53, 267; d) Y. Leblanc, B. J. Fitzsimmons, R. Zamboni, J. Rokach, *ibid.* **1988**, 53, 265; e) C. Q. Han, D. Di Tullio, Y. F. Wang, C. J. Sih, *ibid.* **1986**, 51, 1253.
- [5] K. Nakamura, K. Ynoue, K. Ushio, S. Oka, A. Ohno, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 2589.
- [6] P. Brewster, F. Hiron, E. D. Hughes, C. K. Ingold, P. A. D. S. Rao, *Nature (London)* **1950**, 166, 179.
- [7] S. Saito, T. Hasegawa, M. Inaba, R. Nishida, T. Fujii, S. Nomizu, T. Moriwake, *Chem. Lett.* **1984**, 1389.
- [8] *Cf.* [2].
- [9] M. C. Trinh, J. C. Florent, C. Monneret, *Tetrahedron* **1988**, 44, 6633.
- [10] G. H. Posner, *Org. React.* **1975**, 22, 253.
- [11] R. Mahrwald, F. Theil, H. Schick, S. Schwarz, H. J. Palme, G. Weber, *J. Prakt. Chem.* **1986**, 328, 777.
- [12] J. P. Kamerling, M. Duran, G. J. Gerwig, D. Ketting, L. Bruinvis, J. F. G. Vliegthart, S. K. Wadman, *J. Chromatogr.* **1981**, 222, 276.
- [13] K. Kabuto, M. Imuta, E. S. Kempner, H. Ziffer, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 2357.
- [14] a) L. Otzet, J. Pascual, J. Sistare, *An. Real. Soc. Espan. Fis. Quim., Ser. B* **1966**, 62 (9–10), 965; b) L. Otzet, J. Pascual, J. Sistare, J. Viader, *ibid.* **1967**, 63 (6), 679.
- [15] G. W. Gribble, R. B. Nelson, *Org. Prep. Proced., Int.* **1973**, 5, 55.
- [16] J. A. Dale, H. S. Mosher, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 512.
- [17] E. J. Corey, S. G. Pyne, W. Su, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 4883.
- [18] K. Mori, T. Otsuka, *Tetrahedron* **1985**, 41, 547.