

Synthese multifunktionaler polycyclischer chiraler Furanoide durch Pyranoseanellierungen

Taleb H. Al-Tel, René Thürmer, Raed A. Al-Qawasmeh und Wolfgang Voelter

Tübingen, Abteilung für physikalische Biochemie des Physiologisch-chemischen Instituts der Universität

Eingegangen am 4. September bzw. 6. Dezember 1995

Synthesis of Chiral Multifunctional Polycyclic Furanoids via Annulation of Pyranosides

Abstract. A new strategy to chiral polyfunctionalized furanoids from **2**, **3**, **4**, **7**, **8**, **9**, **11**, **12**, **14**, **15**, **17** and **18** from *cis*-orientated epoxy-pyranosetriplates **1** and **6** and dianions of β -

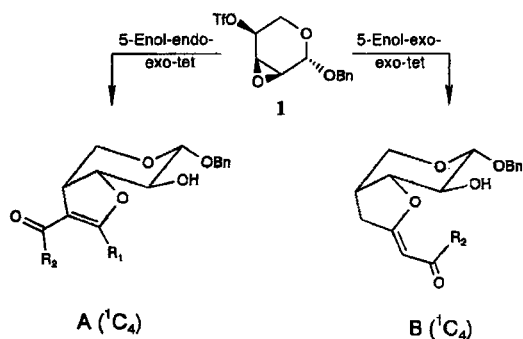
dicarbonyl compounds **10**, **13** and **16** is described. The control of the substituents in the satellite ring through acid catalysis is discussed.

Furanoid-Reste mit unterschiedlicher Absättigung und definierter chiraler Substitution sind strukturelle Komponenten einer größeren Anzahl von Naturstoffen [1]. Daher wurden in den letzten Jahren zahlreiche Versuche unternommen, solche Zielmoleküle herzustellen [2–4]. An dieser Stelle sollen dabei insbesondere die von Overman et al. [3] entwickelte Methode der säurekatalysierten Umlagerung von Allylacetalen und der von Fraser-Reid et al. [4] beschriebene Weg der Cyclisierung freien Radikal erwähnt werden. Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen von Pyranose-Anellierungsreaktionen [5] haben wir vor kurzem Verfahren beschrieben [5c], welche durch Umsetzung der Epoxytriflatpyranoside **1** bzw. **6** mit 1,3-Dicarbonylverbindungen nach erfolgter S_N2 -Reaktion am triflatsubstituierten C-Atom über einen regio- und stereoselektiven 5-Enol-*endo-exo-tet*- bzw. 5-Enol-*exo-exo-tet*-Ringschluß [6] zu multifunktionalen Dihydrofuranen (Schema 1,

A) [5a] bzw. Tetrahydrofurylidinen (Schema 1, **B**) [5c] führen.

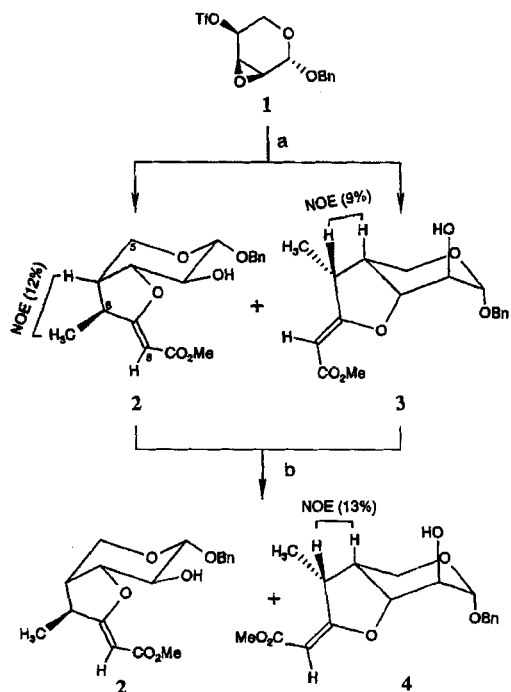
Alkylierungen in Pyranose-anellierten Ringsystemen lassen sich aufgrund der fixierten, chiralen Zentren im Pyranoseresst stereospezifisch durchführen, wie am Beispiel von fusionierten γ -Butyrolactonen mehrfach nachgewiesen wurde [7]. Im Falle der Verbindungsklassen **A** und **B** (Schema 1) würde eine Anwendung dieser Methode vermutlich jedoch zu α -alkyl- β - γ -ungesättigten Estern führen [8]. Stereospezifische Alkylierungen können auch an epoxy-funktionalisierten anellierten Ringen durchgeführt werden, welche jedoch über Vielstufensynthesen zunächst aufgebaut werden müssen [9]. Stereospezifisch alkylierte, an Pyranosen anellierte Tetrahydrofuranerivate sollten sich jedoch auf kürzerem Weg nach der von uns beschriebenen Methode aus den Epoxytriflaten **1** und **6** durch Umsetzung mit offenkettigen oder cyclischen Dicarbonylverbindungen herstellen lassen. Wir nahmen dabei an, daß die sterische Anordnung der Substituenten und die inhärente Chiralität im Pyranosering zu einer ungewöhnlichen Anellierungsreaktion führt, bei der die Bildung eines polycyclischen, polyfunktionalisierten Tetrahydrofuranrings in stereokontrollierter Weise erfolgen sollte, wie im folgenden gezeigt wird.

Setzt man Benzyl-2,3-anhydro-4-*O*-trifluormethansulfonyl- β -*L*-ribopyranosid (**1**) in THF bei -78°C mit Methylpropionylacetat (**5**) um, erhält man in 90%iger Gesamtausbeute ein Diastereomerenmischung von **2** und **3** im Verhältnis 1:1 (Schema 2), wobei **2** in der 1C_4 und **3** in der 4C_1 -Konformation vorliegen, wie aus den $^1\text{H-NMR}$ -Daten hervorgeht: H-1 von **2** tritt bei 4.26 ($J_{1,2} = 7.6$ Hz) und H-1 von **3** bei 4.61 ($J_{1,2} = 2.4$ Hz) ppm in



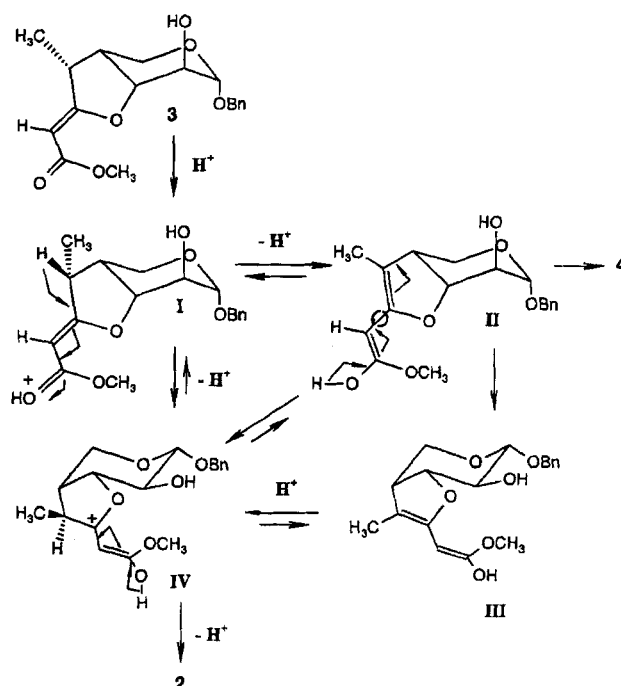
Schema 1. 5-Enol-*endo*- bzw. 5-Enol-*exo*-*tet*-cyclisierung nach der Umsetzung von Mono- [5a] bzw. Dianionen [5c] von β -Dicarbonylverbindungen mit **1**.

Resonanz. Aus den $^1\text{H-NMR}$ Daten und NOE-Messungen kann ebenfalls die Stereochemie von C-6 ermittelt werden: aufgrund der Kopplungskonstanten $J_{4,6} = 11.2$ Hz für **2** und $J_{4,6} = 6.5$ Hz für **3** muß eine *exo*-Methyl- bzw. *endo*-Methyl-Orientierung angenommen werden.



Scheme 2. a) Methylpropionylacetat (**5**)/NaH/*n*-BuLi/THF, -78°C , 2–3 h; b) 1% TFA/ CH_2Cl_2 , $0^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$, 5–6 h

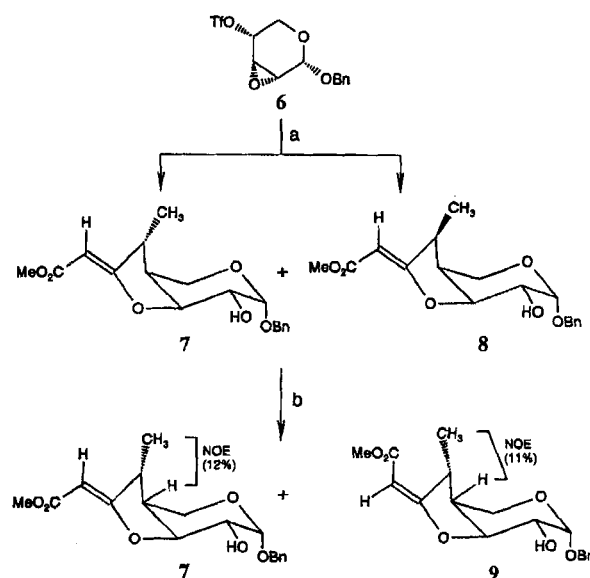
Überraschenderweise haben wir gefunden, daß die beiden Diastereomeren **2** und **3** bei Behandlung mit 1% TFA/ CH_2Cl_2 nach 6 Stunden in ein 9:1-Gemisch von **2** (6*S*, *Z*-Konfiguration) und **4** (6*R*, *E*-Konfiguration) (Schema 2) umgewandelt werden. Soweit uns bekannt, handelt es sich hierbei um die erste beschriebene Isomerisierung dieser Art. Für die Umwandlung von **3** in **2** und **4** schlagen wir folgenden, in Schema 3 dargestellten Mechanismus vor: durch Protonierung der Carbonylgruppe des Esterrests wird die Eliminierung eines Protons an C-6 erleichtert (Schema 3, I). Dadurch wird ein Dienol (Schema 3, II) gebildet, das unter Konformationsänderung ($^4\text{C}_1$ zu $^1\text{C}_4$) das stabilere Dienol (Schema 3, III) ergibt, in dem alle Substituenten äquatorial orientiert sind. Dieses stabilisiert sich durch Protonenanlagerung über ein Carbeniumion (Schema 3, IV) [10] zu **2**. Somit läßt sich das Stereoisomere **2** nach Umsetzung des Triflats I mit Methylpropionylacetat (**5**) und anschließender Säurekatalyse in 80%iger Gesamtausbeute erhalten. Alternativ besitzt das Dienol (II) die Möglichkeit einer Rotation um die Einfachbindung zwischen C-7 und C-8, woraus das Stereoisomere **4**,



Scheme 3. Vorgeschlagener Mechanismus der Umwandlung von **3** in **2** und **4**.

bezogen auf die Säurekatalyse des Isomerengemischs von **2** und **3** in 15% Ausbeute resultiert.

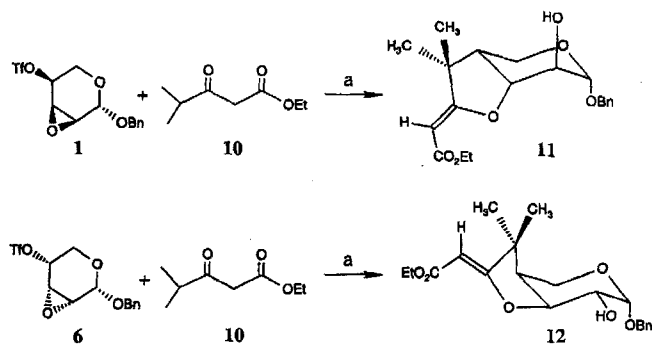
Analog läßt sich Benzyl-2,3-anhydro-4-*O*-trifluormethansulfonyl- α -D-ribofuranosid (**6**) mit **5** zu einem 1:1 Gemisch (durch HPLC ermittelt) von **7** und **8** (Schema



Scheme 4. a) Methylpropionylacetat (**5**)/NaH/*n*-BuLi/THF, -78°C , 2–3 h; b) 1% TFA/ CH_2Cl_2 , $0^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$, 5–6 h

4) umsetzen, wobei beide Tetrahydrofurylidenderivate in der 4C_1 -Konformation vorliegen, wie aus den 1H -NMR Daten folgt. Wird das Diastereomergemisch mit 1% TFA/ CH_2Cl_2 (Schema 4) behandelt, wird eine (*Z*) \rightarrow (*E*)-Isomerisierung (**9**, 15%) [5c] und eine nach obigem Mechanismus beschriebene Isomerisierung von **8** zu **7** (80%) beobachtet. Sowohl in **7** als auch in **9** sind die Methylgruppen *endo*-orientiert, wie aus den Kopplungskonstanten ihrer 1H -NMR-Spektren folgt: $J_{4,6} = 11.5$ Hz bzw. 13.4 Hz.

Aus diesen Ergebnissen folgerten wir, daß sich unsere Methode ebenso auf Zielverbindungen mit einer Di-alkylgruppierung an C-6 übertragen lassen sollte. Durch Reaktion beider Epoxytriflat-pyranoside (**1** bzw. **6**) mit Ethylisobutyrylacetat (**10**) können mit derselben Methode auch die entsprechenden 6,6'-Dimethylverbindungen **11** und **12** (Schema 5) in 80–90%iger Ausbeute erhalten werden, wobei der Pyranoserest, wie aus den NMR-Daten gefolgert werden kann, jeweils in der 4C_1 -

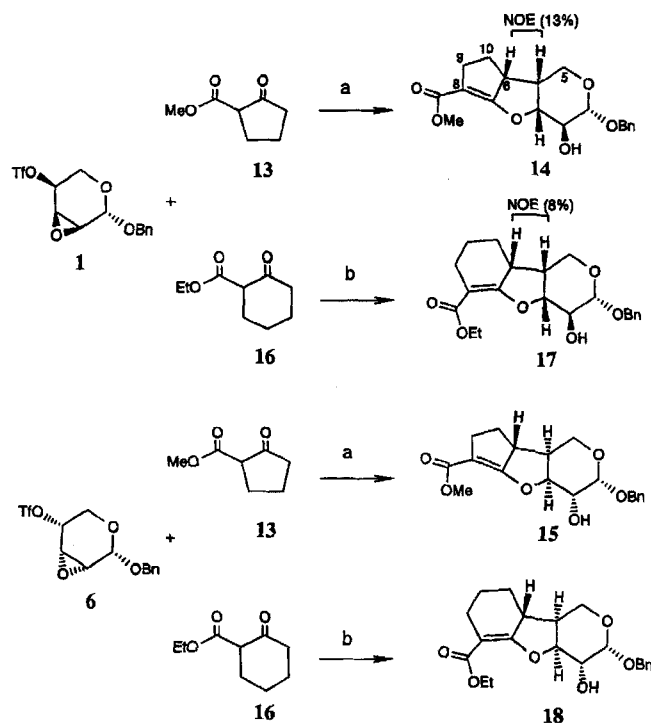


Scheme 5. a) Ethylisobutyrylacetat (**10**)/NaH/*n*-BuLi/THF, -78 °C, 2–3 h

Konformation vorliegt. Dies ist ein Hinweis dafür, daß durch *endo*-Methylsubstituenten an C-6 bei vorliegender Arabinose-Konfiguration die 4C_1 -Konformation bevorzugt wird (**3** und **11**).

Zahlreiche Naturstoffe von höchst aktuellem physiologischen und medizinischen Interesse [11] sind aus polysubstituierten Tetrahydrofuranen mit einem anellierten Cyclopentan- bzw. Cyclohexanring aufgebaut. Daher haben wir die oben beschriebene Synthesestrategie auf die Darstellung solcher polycyclischer Furanoidstrukturen ausgedehnt. Die tricyclischen, fusionierten Furanoid- **14**, **17** bzw. **15**, **18** (Schema 6) können so in hoher Ausbeute (75–85%) durch Umsetzung des Dianions von Cyclopentanon-2-methylcarboxylat (**13**) bzw. Cyclohexanon-2-ethylcarboxylat (**16**) mit den Epoxytriflat-pyranosiden (**1**) und (**6**) erhalten werden. Erwähnenswert ist, daß bei der Umsetzung jeweils nur ein

einziges Stereoisomeres erhalten wird, wobei, wie aus den NMR Daten geschlossen werden kann, der Pyra-



Scheme 6. a) Cyclopentanon-2-methylcarboxylat (**13**)/NaH/*n*-BuLi/THF, -78 °C \rightarrow 30 °C, 3–4 h; b) Cyclohexanon-2-ethylcarboxylat (**16**)/NaH/*n*-BuLi/THF, -78 °C \rightarrow 30 °C, 3–4 h

noserest jeweils in der 4C_1 -Konformation vorliegt. Aus den Kopplungskonstanten $J_{4,6}$ und NOE-Messungen geht hervor, daß in **14** und **17** H-4 und H-6 *cis*- ($J_{4,6} = 6.5$ bzw. 6.6 Hz) und in **15** und **18** *trans*-ständig ($J_{4,6} = 13.0$ bzw. 12.6 Hz) orientiert sind.

Abschließend soll erwähnt werden, daß die unter Verwendung unserer Synthesemethode entstehenden polycyclischen Systeme sich als chirale Zwischenstufen zur Darstellung komplexer Naturstoffe [12], wie z.B. Prostacyclinen [11a–c], Milbemycinen oder Avermectinen mit antibiotischen Eigenschaften [11d], Phyllanthocinen mit antitumoraler Wirkung [2i,11e], Bisabolangelonen mit Insekten-„Antifeedant“-Aktivität [11f] oder den *Laurencia*-Sesquiterpenen [3b] eignen sollten. Obwohl das hier beschriebene Verfahren lediglich mit Cyclopentanon- und Cyclohexanonderivaten durchgeführt wurde, kann angenommen werden, daß es sich auch auf andere Ringsysteme ausdehnen läßt [3a,3c,4b].

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Dem Deutschen Akademischen Austauschdienst danken wir für die Verleihung von Promotionsstipendien an T. H. A.-T. und R. A. A.-Q.

Beschreibung der Versuche

Methoden und Geräte. Alle Versuche wurden mit absolutierten Lösungsmitteln unter Argon in getrockneten Apparaturen durchgeführt. – Die $^1\text{H-NMR}$ und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren wurden mit einem Bruker AC-250 ($^1\text{H-NMR}$: 250 MHz, $^{13}\text{C-NMR}$: 63 MHz) oder Bruker WM-400 ($^1\text{H-NMR}$: 400 MHz, $^{13}\text{C-NMR}$: 100 MHz) der Firma Bruker, Karlsruhe, in CDCl_3 aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind in δ -Werten auf TMS bezogen angegeben. – Die EI- und FD-Massenspektren wurden mit einem Varian MAT-711 der Firma Finnigan, Bremen, aufgenommen. – Alle Drehwerte wurden bei Raumtemperatur mit einem LEP-AZ-Polarimeter der Firma Zeiss, Jena, bei 546 nm gemessen. Säulenchromatographie: Kieselgel 60, Korngröße 63–200 μm mesh (Merck). – DC: Kieselgel-60-F₂₅₄-beschichtete Glasfertigplatten (Merck); Detektion mit UV-Licht bei 254 nm und durch Orcin/ H_2SO_4 /FeCl₃-Sprühreagenz (nach Besprühen und Erhitzen auf 60 °C bilden sich mit Kohlenhydraten Farbstoffe).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Tetrahydrofurylidenderivate (2, 3, 7, 8, 11 und 12) (Methode A)

In ein 100 ml Reaktionsgefäß werden unter Argon-Atmosphäre 4.4 Äquivalente NaH (55–60%ige Dispersion in Paraffinöl) in 10 ml THF gegeben. Die Suspension wird auf 0 °C abgekühlt. Nach 10 Minuten werden 4 Äquivalente der reinen Dicarboxylverbindung tropfenweise über einen Zeitraum von 10 Minuten bei 0 °C unter einer Argonatmosphäre zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 15 Minuten lang gerührt, bis eine gelbe Farbe auftritt, wonach 4 Äquivalente *n*-BuLi (1.6 M, gelöst in *n*-Hexan) tropfenweise zugefügt werden. Nach 45 Minuten wird die Reaktionsmischung auf –78 °C abgekühlt und nach weiteren 10 Minuten 1 Äquivalent **1** bzw. **6**, gelöst in 10 ml THF, zugegeben. Das Reaktionsgemisch rührt man bei –78 °C solange, bis sich sämtliches Triflat (**1** bzw. **6**) umgesetzt hat. Die Reaktion wird durch Zufügen von 2,5 ml einer gesättigten NH_4Cl -Lösung abgebrochen, mit 30 ml H_2O versetzt und mit 2 × 100 ml EtOAc extrahiert. Die organische Phase wird mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Danach wird EtOAc im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird über eine Chromatographiesäule (4 × 8 cm, Kieselgel 60, Merck, Korngröße 0.063–0.200 mm) unter Verwendung von CH_2Cl_2 /EtOAc gereinigt, wodurch zunächst der Reagenzüberschuß mit 100% CH_2Cl_2 und danach das Produkt mit 15–20% EtOAc/ CH_2Cl_2 eluiert werden.

Allgemeine Vorschrift zu den ZE-Isomerisierungen zu 4 und 9 (Methode B)

Eine 50 mg der (*Z*)-Isomeren enthaltende CH_2Cl_2 -Lösung (50 ml) wird mit 10 Äquivalenten TFA bei 0 °C versetzt. Die Mischung wird zunächst 1.5 Stunden bei 0 °C, dann 3.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel und das Reagenz unter Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit 1 ml einer gesättigten NaHCO_3 -Lösung und 20 ml H_2O versetzt und mit 2 × 50 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Die organische Phase wird mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das CH_2Cl_2 unter Vakuum entfernt.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der polycyclischen Tetrahydrofurylidene (14–18) (Methode C)

In ein 100 ml Reaktionsgefäß werden unter Argon-Atmosphäre 4.4 Äquivalente NaH (55–60%ige Dispersion in Paraffinöl) in 10 ml THF gegeben. Die Suspension wird auf 0 °C abgekühlt. Nach 10 Minuten werden 4 Äquivalente der cyclischen Dicarboxylverbindung tropfenweise über einen Zeitraum von 10 Minuten bei 0 °C unter einer Argonatmosphäre zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 45 Minuten lang bei Raumtemperatur gerührt, bis eine gelbe Farbe auftritt, wonach 4 Äquivalente *n*-BuLi (1.6 M, gelöst in *n*-Hexan) tropfenweise bei 0 °C zugefügt werden. Nach 45 Minuten wird die Reaktionsmischung auf –78 °C abgekühlt und nach weiteren 10 Minuten 1 Äquivalent **1** bzw. **6** in 10 ml THF zugegeben. Das Reaktionsgemisch rührt man bei –78 °C bis –20 °C solange, bis sich sämtliches Triflat (**1** bzw. **6**) umgesetzt hat. Die Reaktion wird durch Zufügen von 2.5 ml einer gesättigten NH_4Cl -Lösung abgebrochen, mit 30 ml H_2O versetzt und mit 2 × 100 ml EtOAc extrahiert. Die organische Phase wird mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Danach wird EtOAc im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird über eine Chromatographiesäule (4 × 8 cm, Kieselgel 60, Merck, Korngröße 0.063–0.200 mm) unter Verwendung von CH_2Cl_2 /EtOAc gereinigt, wodurch zunächst der Reagenzüberschuß mit 100% CH_2Cl_2 und danach das Produkt mit 15–20% EtOAc/ CH_2Cl_2 eluiert werden.

3,4-Didesoxy-3,4,6,7-tetrahydro-6-exomethyl-7(*Z*)-methoxycarbonylmethylen-(benzyl- α -D-arabinopyranosido)[3,4-*b*]furan (**2**)

Durch Umsetzung von 354 mg (1.0 mmol) **1** mit Methylpropionylacetat (**5**) (0.38 ml, 3.0 mmol), 134.0 mg (5.61 mmol) NaH (55–60%ige Dispersion in Paraffinöl) und 3.3 mmol *n*-BuLi (1.6 M in *n*-Hexan) werden nach obiger Vorschrift 159 mg (45%) **2** als gelbliches Öl erhalten.

$[\alpha]_D^{25} = +77^\circ$ ($c = 0.10$, CH_2Cl_2). – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3); $\delta = 7.29$ – 7.22 (m, 5H, C_6H_5), 4.82 (d, $J = 11.9$ Hz, 1H, OCH₂HPh), 4.81 (d, $J_{8,6} = 1.5$ Hz, 1H, H-8), 4.56 (d, $J = 11.9$ Hz, 1H, OCH₂HPh), 4.53 (dd, $J_{3,2} = J_{3,4} = 7.4$ Hz, 1H, H-3), 4.26 (d, $J_{1,2} = 7.6$ Hz, 1H, H-1), 3.88 (dd, $J_{5,4} = 2.0$, $J_{5,5} = 12.7$ Hz, 1H, H-5), 3.64 (dd, $J_{5,4} = 7.2$, $J_{5,5} = 12.7$ Hz, 1H, H-5'), 3.59 (s, 3H, OCH₃), 3.51 (dd, $J_{2,1} = J_{2,3} = 7.6$ Hz, 1H, H-2), 2.85 (dddd, $J_{6,8} = 1.5$, $J_{6,9} = 6.6$, $J_{6,4} = 11.2$, 13.2 Hz, 1H, H-6), 2.00 (dddd, $J_{4,5} = 2.0$, $J_{4,5'} = 7.1$, $J_{4,3} = 7.8$, $J_{4,6} = 11.5$ Hz, 1H, H-4), 1.10 (d, $J_{9,6} = 6.7$ Hz, 3H, 6-CH₃). – $^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3); $\delta = 174.9$, 166.4 (CO₂Me, C-7), 137.0, 128.4, 127.8, 127.8 (C_6H_5), 101.4 (C-1), 88.9 (C-8), 85.3 (C-3), 60.8 (C-5), 60.8 (C-2), 50.8 (OCH₃), 43.9 (C-6), 39.3 (C-4), 15.3 (6-CH₃). – FD-MS: $m/z = 334$ (M^+). – $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_6$ (334.37): ber. C 64.66, H 6.63; gef. C 64.97, H 6.65.

3,4-Didesoxy-3,4,6,7-tetrahydro-(6)-endomethyl-7(*Z*)-methoxycarbonylmethylen-(benzyl- α -D-arabinopyranosido)[3,4-*b*]furan (**3**)

Durch Umsetzung von 354 mg (1.0 mmol) **1** mit Methylpropionylacetat (**5**) (0.38 ml, 3.0 mmol), 134.0 mg (5.61 mmol) NaH (55–60%ige Dispersion in Paraffinöl) und 3.3 mmol *n*-BuLi (1.6 M in *n*-Hexan) werden nach obiger Vorschrift (**A**) 156 mg (45%) **2** als gelbliches Öl erhalten.

$[\alpha]_D = +60^\circ$ (c = 0.20, CH₂Cl₂). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃); $\delta = 7.21\text{--}7.15$ (m, 5H, C₆H₅), 4.73 (d, $J_{8,6} = 1.5$ Hz, 1H, H-8), 4.65 (d, $J = 12.5$ Hz, 1H, OCH₂HPh), 4.61 (d, $J_{1,2} = 2.4$ Hz, 1H, H-1), 4.48 (dd, $J_{3,2} = J_{3,4} = 3.9$ Hz, 1H, H-3), 4.28 (d, $J = 12.5$ Hz, 1H, OCH₂HPh), 4.13 (dd, $J_{2,1} = J_{2,3} = 3.2$ Hz, 1H, H-2), 3.60 (s, 3H, OCH₃), 3.48 (dd, $J_{5,4} = 6.5$, $J_{5,5'} = 13.3$ Hz, 1H, H-5), 3.39 (dd, $J_{5,4} = 6.9$, $J_{5,5'} = 13.3$ Hz, 1H, H-5'), 2.90 (ddd, $J_{6,8} = 1.5$, $J_{6,9} = 6.5$, $J_{6,4} = 13.3$ Hz, 1H, H-6), 2.60 (m, 1H, H-4), 1.03 (d, $J_{6\text{Me},6} = 7.3$ Hz, 3H, 6-CH₃). – ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃); $\delta = 176.0, 167.4$ (CO₂Me, C-7), 138.6, 128.9, 127.9, 127.4 (C₆H₅), 99.3 (C-1), 88.1 (C-8), 83.7 (C-3), 55.8 (C-5), 55.8 (C-2), 51.0 (OCH₃), 41.3 (C-4), 35.1 (C-6), 11.7 (6-CH₃). – FD-MS: $m/z = 334$ (M⁺). – C₁₈H₂₂O₆ (334.37); ber. C 64.66, H 6.63; gef. C 64.68, H 6.70.

3,4-Didesoxy-3,4,6,7-tetrahydro-(6)-endomethyl-7(E)-methoxycarbonylmethylen-(benzyl-b-D-arabinopyranosido)[3,4-b]furan (4)

Durch Umsetzung von 200 mg eines Gemischs von **2** und **3** mit 0.6 ml (6.0 mmol) TFA werden nach obiger Arbeitsvorschrift (**B**) 30 mg (15%) **4** als gelbliches Öl erhalten.

$[\alpha]_D = +37^\circ$ (c = 0.08, CH₂Cl₂). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃); $\delta = 7.28\text{--}7.19$ (m, 5H, C₆H₅), 5.33 (bs, 1H, H-8), 4.68 (d, $J = 12.0$ Hz, 1H, OCH₂HPh), 4.65 (s, 1H, H-1), 4.47 (dd, $J_{3,2} = J_{3,4} = 4.0$ Hz, 1H, H-3), 4.39 (d, $J = 12.0$ Hz, 1H, OCH₂HPh), 3.83 (bs, 1H, H-2), 3.60 (s, 3H, OCH₃), 3.53 (dd, $J_{5,4} = 5.0$, $J_{5,5'} = 12.0$ Hz, 1H, H-5), 3.46 (dd, $J_{5,4} = 5.3$, $J_{5,5'} = 12.0$ Hz, 1H, H-5'), 3.28 (bdd, $J_{6,6\text{Me}} = 7.0$, $J_{6,4} = 14.2$ Hz, 1H, H-6), 2.31 (m, 1H, H-4), 1.2 (d, $J_{6\text{Me},6} = 7.2$ Hz, 3H, 6-CH₃). – ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃); $\delta = 178.0, 168.0$ (CO₂Me, C-7), 136.8, 128.4, 127.8, 127.6 (C₆H₅), 98.0 (C-1), 91.0 (C-8), 79.7 (C-3), 65.7 (C-2), 57.8 (C-5), 50.8 (OCH₃), 39.8 (C-6), 39.1 (C-4), 16.2 (6-CH₃). – FD-MS: $m/z = 334$ (M⁺). – C₁₈H₂₂O₆ (334.37); ber. C 64.66, H 6.63; gef. C 64.65, H 6.63.

3,4-Didesoxy-3,4,6,7-tetrahydro-(6)-endomethyl-7(Z)-methoxycarbonylmethylen-(benzyl-b-L-arabinopyranosido)[3,4-b]furan (7)

Durch Umsetzung von 354 mg (1.0 mmol) **6** mit Methylpropionylacetat (**5**) (0.38 ml, 3.0 mmol), 134.0 mg (5.61 mmol) NaH (55–60%ige Dispersion in Paraffinöl) und 3.3 mmol *n*-BuLi (1.6 M in *n*-Hexan) werden nach obiger Vorschrift (**A**) 313 mg (85%) **7** und **8** als gelbliche Öle erhalten.

$[\alpha]_D = +130^\circ$ (c = 2.55, CH₂Cl₂); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃); $\delta = 7.33\text{--}7.23$ (m, 5H, C₆H₅), 4.74 (d, $J_{1,2} = 3.5$ Hz, 1H, H-1), 4.70 (d, $J_{8,6} = 1.5$ Hz, 1H, H-8), 4.68 (d, $J = 12.0$ Hz, 1H, OCH₂HPh), 4.55 (dd, $J_{3,2} = J_{3,4} = 4.4$ Hz, 1H, H-3), 4.50 (d, $J = 12.0$ Hz, 1H, OCH₂HPh), 3.81 (dd, $J_{5,4} = 4.1$, $J_{5,5'} = 12.4$ Hz, 1H, H-5), 3.50 (dd, $J_{5,4} = 3.7$, $J_{5,5'} = 12.4$ Hz, 1H, H-5'), 3.45 (dd, $J_{2,1} = 3.7$, $J_{2,3} = 7.2$ Hz, 1H, H-2), 3.44 (s, 3H, OCH₃), 2.70 (dddd, $J_{6,8} = 1.2$, $J_{6,9} = 6.5$, $J_{6,3} = 11.5$, $J_{6,4} = 13.0$ Hz, 1H, H-6), 1.84 (m, 1H, H-4), 0.94 (d, $J_{6\text{Me},6} = 6.7$ Hz, 3H, 6-CH₃). – ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃); $\delta = 175.3, 166.7$ (CO₂Me, C-7), 137.1, 128.4, 127.9, 127.8 (C₆H₅), 97.8 (C-1), 88.9 (C-8), 84.0 (C-3), 69.5 (C-2), 56.7 (C-5), 50.8 (OCH₃), 43.4 (C-6), 39.6 (C-4), 15.7 (6-CH₃). – FD-MS: $m/z = 334$ (M⁺). – C₁₈H₂₂O₆ (334.37); ber. C 64.66, H 6.63; gef. C 64.68, H 6.66.

3,4-Didesoxy-3,4,6,7-tetrahydro-(6)-endomethyl-7(E)-methoxycarbonylmethylen-(benzyl-β-L-arabinopyranosido)[3,4-b]furan (9)

Durch Umsetzung von 200 mg (0.60 mmol) **7** und **8** mit 0.6 ml (6.0 mmol) TFA werden nach obiger Vorschrift (**B**) 20 mg (10%) **9** und 170 mg (85%) **7** als gelbliche Öle erhalten.

$[\alpha]_D = +192^\circ$ (c = 0.92, CH₂Cl₂). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃); $\delta = 7.29\text{--}7.21$ (m, 5H, C₆H₅), 5.24 (s, 1H, H-8), 4.79 (d, $J = 11.8$ Hz, 1H, OCH₂HPh), 4.60 (dd, $J_{3,2} = J_{3,4} = 4.3$ Hz, 1H, H-3), 4.53 (d, $J = 11.8$ Hz, 1H, OCH₂HPh), 4.52 (d, $J_{1,2} = 2.0$ Hz, 1H, H-1), 3.91 (dd, $J_{5,4} = 5.3$, $J_{5,5'} = 11.7$ Hz, 1H, H-5), 3.82 (dd, $J_{2,1} = 2.0$, $J_{2,3} = 4.0$ Hz, 1H, H-2), 3.58 (s, 3H, OCH₃), 3.30 (dq, $J_{6,6\text{Me}} = 7.1$, $J_{6,4} = 14.4$ Hz, 1H, H-6), 3.12 (dd, $J_{5,4} = 9.8$, $J_{5,5'} = 12.1$ Hz, 1H, H-5'), 2.30 (m, 1H, H-4), 1.20 (d, $J_{6\text{Me},6} = 7.1$ Hz, 3H, 6-CH₃). – ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃); $\delta = 178.8, 167.9$ (CO₂Me, C-7), 136.9, 128.5, 128.4, 128.0 (C₆H₅), 97.0 (C-1), 91.1 (C-8), 81.0 (C-3), 66.0 (C-2), 63.7 (C-5), 50.7 (OCH₃), 39.9 (C-6), 39.7 (C-4), 16.6 (6-CH₃). – FD-MS: $m/z = 334$ (M⁺). – C₁₈H₂₂O₆ (334.37); ber. C 64.66, H 6.63; gef. C 64.71, H 6.59.

3,4-Didesoxy-3,4,6,7-tetrahydro-6,6-dimethyl-7(Z)-ethoxycarbonylmethylen-(benzyl-α-D-arabinopyranosido)[3,4-b]furan (11)

Durch Umsetzung von 200 mg (0.565 mmol) **1** mit Ethylisobutyrylacetat (**10**) (0.27 ml, 1.69 mmol), 75.8 mg (3.16 mmol) NaH (55–60%ige Dispersion in Paraffinöl) und 1.6 mmol *n*-BuLi (1.6 M in *n*-Hexan) werden nach obiger Vorschrift (**A**) 174 mg (85%) **11** als gelbliches Öl erhalten. – $[\alpha]_D = +70^\circ$ (c = 1.40, CH₂Cl₂). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃); $\delta = 7.25\text{--}7.19$ (m, 5H, C₆H₅), 4.73 (d, $J = 12.3$ Hz, 1H, OCH₂HPh), 4.74 (s, 1H, H-8), 4.62 (dd, $J_{3,2} = J_{3,4} = 6.3$ Hz, 1H, H-3), 4.42 (d, $J = 12.3$ Hz, 1H, OCH₂HPh), 4.51 (d, $J_{1,2} = 4.2$ Hz, 1H, H-1), 4.07 (m, 2H, OCH₂Me), 3.96 (dd, $J_{2,1} = J_{2,3} = 4.6$ Hz, 1H, H-2), 3.68 (dd, $J_{5,4} = 7.6$, $J_{5,5'} = 12.3$ Hz, 1H, H-5), 3.54 (dd, $J_{5,4} = 6.0$, $J_{5,5'} = 12.3$ Hz, 1H, H-5'), 2.20 (m, 1H, H-4), 1.19 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, OCH₂CH₃), 1.15 (s, 3H, 6-CH₃), 1.08 (s, 3H, 6'-CH₃). – ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃); $\delta = 179.1, 166.4$ (CO₂Et, C-7), 137.5, 128.3, 127.5, 127.2 (C₆H₅), 99.4 (C-1), 87.3 (C-8), 83.4 (C-3), 68.2 (C-2), 57.6 (C-5), 59.5 (OCH₂Me), 45.6 (C-6), 42.6 (C-4), 27.8 (6'-CH₃), 22.7 (6-CH₃), 14.4 (OCH₂CH₃). – FD-MS: $m/z = 362$ (M⁺). – C₂₀H₂₆O₆ (362.43); ber. C 66.28, H 7.23; gef. C 66.53, H 7.35.

3,4-Didesoxy-3,4,6,7-tetrahydro-6,6-dimethyl-7(Z)-ethoxycarbonylmethylen-(benzyl-β-L-arabinopyranosido)[3,4-b]furan (12)

Durch Umsetzung von 200 mg (0.565 mmol) (**6**) mit Ethylisobutyrylacetat (**10**) (0.27 ml, 1.69 mmol), 75.8 mg (3.16 mmol) NaH (55–60%ige Dispersion in Paraffinöl) und 1.6 mmol *n*-BuLi (1.6 M in *n*-Hexan) werden nach obiger Vorschrift (**A**) 184 mg (90%) (**12**) als gelbliches Öl erhalten. – $[\alpha]_D = +66^\circ$ (c = 3.10, CH₂Cl₂). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃); $\delta = 7.28\text{--}7.22$ (m, 5H, C₆H₅), 4.77 (d, $J = 11.7$ Hz, 1H, OCH₂HPh), 4.76 (dd, $J_{3,4} = 5.2$, $J_{3,2} = 12.6$ Hz, 1H, H-3), 4.75 (s, 1H, H-8), 4.72 (d, $J_{1,2} = 2.6$ Hz, 1H, H-1), 4.53 (d, $J = 11.7$ Hz, 1H, OCH₂HPh), 4.05 (m, 2H, OCH₂Me), 3.96 (dd, $J_{2,1} = 2.6$, $J_{2,3} = 5.1$ Hz, 1H, H-2), 3.92 (dd, $J_{5,4} = 5.9$, $J_{5,5'} = 12.5$ Hz, 1H, H-5), 3.40 (dd, $J_{5,4} = 6.8$, $J_{5,5'} = 12.5$ Hz, 1H, H-5'), 2.20 (dd,

$J_{4,5'} = 6.3$, $J_{4,5} = 12.6$ Hz, 1H, H-4), 1.18 (t, $J = 7.7$ Hz, 3H, OCH_2CH_3), 1.15 (s, 3H, 6- CH_3), 1.09 (s, 3H, 6'- CH_3). – ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3); $\delta = 178.6$, 166.2 (CO_2Et , C-7), 137.0, 128.4, 128.0, 127.9 (C_6H_5), 97.3 (C-1), 87.6 (C-8), 83.0 (C-3), 67.3 (C-2), 59.4 (C-5), 59.8 (OCH_2Me), 45.3 (C-6), 28.3 (6'- CH_3), 22.3 (6- CH_3), 14.3 (OCH_2CH_3). – FD-MS: $m/z = 362$ (M^+). – $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_6$ (362.43); ber. C 66.28, H 7.23; gef. C 66.33, H 7.27.

3,4-Didesoxy-3,4,6,7-tetrahydro-8-methoxycarbonylcyclopenta[b]-7-en-(benzyl- α -D-arabinopyranosido)[3,4-b]furan (14)

Durch Umsetzung von 354 mg (1.0 mmol) **1** mit 2-Carboxymethylcyclopentanon (**13**) (0.51 ml, 4.0 mmol), 180.0 mg (7.5 mmol) NaH (55–60%ige Dispersion in Paraffinöl) und 4.4 mmol *n*-BuLi (1.6 M in *n*-Hexan) werden nach obiger Vorschrift (C) 258 mg (75%) **14** als gelbliches Öl erhalten. – $[\alpha]_D^{25} = +44^\circ$ ($c = 1.00$, CH_2Cl_2). – ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3); $\delta = 7.23$ – 7.15 (m, 5H, C_6H_5), 4.85 (bds, 1H, H-3), 4.77 (s, 1H, H-1), 4.20 (bds, 1H, H-2), 4.67 (d, $J = 12.4$ Hz, 1H, OCH_2HPh), 4.30 (d, $J = 12.4$ Hz, 1H, OCH_2HPh), 3.64 (s, 3H, OCH_3), 3.60 (d, $J_{5,5'} = 12.1$ Hz, 1H, H-5), 3.40 (dd, $J_{5,4} = 6.6$, $J_{5,5'} = 12.1$ Hz, 1H, H-5'), 3.35 (m, 1H, H-6), 2.71 (m, 2H), 2.51 (bd, $J_{4,5'} = 6.5$ Hz, 1H, H-4), 1.75 (m, 1H), 1.41 (m, 1H). – ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3); $\delta = 174.2$, 165.0 (CO_2Me , C-7), 137.8, 128.3, 127.2, 126.8 (C_6H_5), 98.1 (C-1), 95.2 (C-8), 91.2 (C-3), 68.4 (OCH_2Ph), 64.2 (C-2), 55.0 (C-5), 51.6 (C-6), 51.1 (OCH_3), 31.4 (C-4), 31.4 (C-9), 21.8 (C-10). – FD-MS: $m/z = 347$ ($\text{M}^+ + 1$). – $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_6$ (346.38); ber. C 65.88, H 6.40; gef. C 65.99, H 6.73.

3,4-Didesoxy-3,4,6,7-tetrahydro-8-methoxycarbonylcyclopenta[b]-7-en-(benzyl- β -L-arabinopyranosido)[3,4-b]furan (15)

Durch Umsetzung von 354 mg (1.0 mmol) **6** mit 2-Carboxymethylcyclopentanon (**13**) (0.51 ml, 4.0 mmol), 180.0 mg (7.5 mmol) NaH (55–60%ige Dispersion in Paraffinöl) und 4.4 mmol *n*-BuLi (1.6 M in *n*-Hexan) werden nach obiger Vorschrift (C) 283 mg (82%) **15** als gelbliches Öl erhalten. – $[\alpha]_D^{25} = +60^\circ$ ($c = 0.65$, CH_2Cl_2). – ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3); $\delta = 7.29$ – 7.25 (m, 5H, C_6H_5), 4.97 (dd, $J_{3,2} = J_{3,4} = 3.5$ Hz, 1H, H-3), 4.85 (d, $J = 11.6$ Hz, 1H, OCH_2HPh), 4.63 (d, $J_{1,2} = 1.7$ Hz, 1H, H-1), 4.56 (d, $J = 11.6$ Hz, 1H, OCH_2HPh), 4.08 (bdd, $J_{2,1} = 1.7$, $J_{2,3} = 2.3$ Hz, 1H, H-2), 3.87 (dd, $J_{5,4} = 6.4$, $J_{5,5'} = 12.2$ Hz, 1H, H-5), 3.64 (s, 3H, OCH_3), 3.41 (d, $J_{5,5'} = 12.2$ Hz, 1H, H-5'), 3.40 (dm, $J_{6,4} = 13.0$ Hz, 1H, H-6), 2.74 (m, 2H), 2.58 (bd, $J = 2.6$ Hz, 1H, OH), 2.50 (m, 1H, H-4), 1.81 (m, 1H), 1.47 (m, 1H). – ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3); $\delta = 173.0$, 164.6 (CO_2Me , C-7), 136.9, 128.5, 128.0, 127.6 (C_6H_5), 97.2 (C-1), 96.0 (C-8), 92.4 (C-3), 70.5 (OCH_2Ph), 65.6 (C-2), 61.9 (C-5), 51.1 (C-6), 51.0 (OCH_3), 32.6 (C-4), 33.7 (C-9), 22.3 (C-10). – FD-MS: $m/z = 346$ (M^+) – $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_6$ (346.38); ber. C 65.88, H 6.40; gef. C 65.72, H 6.26.

3,4-Didesoxy-3,4,6,7-tetrahydro-8-ethoxycarbonylcyclohexa[b]-7-en-(benzyl- α -D-arabinopyranosido)[3,4-b]furan (17)

Durch Umsetzung von 354 mg (1.0 mmol) **1** mit 2-Carboxyethylcyclohexanon (**16**) (0.64 ml, 4.0 mmol), 180.0 mg (7.5

mmol) NaH (55–60%ige Dispersion in Paraffinöl) und 4.4 mmol *n*-BuLi (1.6 M in *n*-Hexan) werden nach obiger Vorschrift (C) 276 mg (74%) **17** als gelbliches Öl erhalten. – $[\alpha]_D^{25} = +149^\circ$ ($c = 0.40$, CH_2Cl_2). – ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3); $\delta = 7.23$ – 7.16 (m, 5H, C_6H_5), 4.73 (s, 1H, H-1), 4.63 (d, $J = 12.1$ Hz, 1H, OCH_2HPh), 4.40 (dd, $J_{3,2} = J_{3,4} = 2.9$ Hz, 1H, H-3), 4.33 (d, $J = 12.5$ Hz, 1H, OCH_2HPh), 4.06 (m, 3H), 3.38 (m, 2H), 2.73 (m, 1H), 2.63 (m, 1H), 2.28 (dd, $J_{9,10} = 6.1$, $J_{9,9'} = 16.4$ Hz, 1H, H-9), 2.18 (m, 1H), 1.83 (m, 2H), 1.16 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, CH_2CH_3). – ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3); $\delta = 168.0$, 164.0 (CO_2Et , C-7), 138.0, 128.2, 127.2, 126.6 (C_6H_5), 98.4 (C-1), 98.0 (C-8), 81.3 (C-3), 68.6 (OCH_2Ph), 64.8 (C-2), 59.7 (C-5), 55.2 (OCH_2Me), 43.9 (C-6), 33.6 (C-4), 24.1, 22.3, 22.2 (C-9, C-10, C-11), 14.4 (OCH_2CH_3). – FD-MS: $m/z = 374$ (M^+). – $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_6$ (374.44); ber. C 67.36, H 7.00; gef. C 67.52, H 7.03.

3,4-Didesoxy-3,4,6,7-tetrahydro-8-ethoxycarbonylcyclohexa[b]-7-en-(benzyl- β -L-arabinopyranosido)[3,4-b]furan (18)

Durch Umsetzung von 354 mg (1.0 mmol) **6** mit 2-Carboxyethylcyclohexanon (**16**) (0.51 ml, 4.0 mmol), 180.0 mg (7.5 mmol) NaH (55–60%ige Dispersion in Paraffinöl) und 4.4 mmol *n*-BuLi (1.6 M in *n*-Hexan) werden nach obiger Vorschrift (C) 335 mg (90%) **18** als gelbliches Öl erhalten. – $[\alpha]_D^{25} = +141^\circ$ ($c = 0.40$, CH_2Cl_2). – ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3); $\delta = 7.33$ – 7.25 (m, 5H, C_6H_5), 4.90 (d, $J_{1,2} = 3.7$ Hz, 1H, H-1), 4.69 (d, $J = 12.0$ Hz, 1H, OCH_2HPh), 4.55 (dd, $J_{3,2} = J_{3,4} = 3.7$ Hz, 1H, H-3), 4.51 (d, $J = 12.5$ Hz, 1H, OCH_2HPh), 4.09 (q, $J = 7.1$, 14.2 Hz, 2H, OCH_2Me), 3.95 (dd, $J_{5,4} = 3.9$, $J_{5,5'} = 12.3$ Hz, 1H, H-5), 3.64 (d, $J_{5,5'} = 12.3$ Hz, 1H, H-5'), 3.61 (dd, $J_{2,1} = 3.6$, $J_{2,3} = 8.0$ Hz, 1H, H-2), 2.72 (m, 1H), 2.63 (m, 1H), 2.28 (dd, $J_{9,10} = 6.1$, $J_{9,9'} = 16.4$ Hz, 1H, H-9), 2.15 (m, 1H), 1.90–2.00 (m, 3H), 1.4 (m, 1H), 1.19 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, CH_2CH_3). – ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3); $\delta = 168.0$, 167.0 (CO_2Et , C-7), 137.5, 128.5, 127.9, 126.6 (C_6H_5), 97.8 (C-1), 97.0 (C-8), 83.0 (C-3), 69.8 (OCH_2Ph), 70.1 (C-2), 59.7 (C-5), 56.6 (OCH_2Me), 42.7 (C-6), 41.6 (C-4), 26.4, 23.8, 22.0 (C-9, C-10, C-11), 14.4 (OCH_2CH_3). – FD-MS: $m/z = 374$ (M^+). – $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_6$ (374.44); ber. C 67.36, H 7.00; gef. C 67.47, H 7.11.

Literatur

- [1] a) M.V. D'Auria, L. G. Paloma, L. Minale, R. Riccio, A. Zampella, C. Debitus, *J. Nat. Prod.* **56** (1993), 418; b) D.J. Fa. Scheuer, Academic Press, New York 1983, S. 131
- [2] a) J. M. Barks, D. W. Knight, G. G. Weingarten, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 719; b) U. Albrecht, R. Wartchow, H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **104** (1992) 903; c) E. D. Mihelich, G. A. Hite, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 7318; d) B. H. Lipshutz, J. C. Barton, *ibid.* **114** (1992) 1084; e) N. Moufid, Y. Chapleur, P. Mayon, *J. Chem. Soc., Perkin Trans* **1992**, 991; f) J. S. Panek, M. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 9869; g) C. H. Fotsch, A. R. Chamberlin, *J. Org. Chem.* **56** (1991) 4141; h) K. C. Nicolaou, C. V. C. Prasa, P. K. Somers, C.-K. Hwang, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989)

- 5530; i) B. M. Trost, E. D. Edstrom, M. B. Carter-Pettillo, J. Org. Chem. **54** (1989) 4489; j) L. S. Barinelli, K. M. Nicholas, *ibid.* **53** (1988) 2114; k) P. C. Ting, P. A. Bartlett, J. Am. Chem. Soc. **106** (1984) 2668
- [3] a) M. J. Brown, T. Harrison, P. M. Herrinton, M. H. Hopkins, K. D. Hutchinson, P. Mishra, L. E. Overman, J. Am. Chem. Soc. **113** (1991) 5365; b) M. J. Brown, T. Harrison, L. E. Overman, *ibid.* **113** (1991) 5378; c) P. M. Herrinton, M. H. Hopkins, P. Mishra, M. J. Brown, L. E. Overman, J. Org. Chem. **52** (1987) 3711
- [4] a) J. Marco-Contelles, P. Ruiz, L. Martinez, A. Martinez-Grau, Tetrahedron **49** (1993) 6669; b) A. Nishida, H. Taskahashi, H. Takeda, N. Takada, O. Yonemitsu, J. Am. Chem. Soc. **112** (1990) 902; c) B.-W. A. Yeung, J. L. M. Contelles, B. Fraser-Reid, J. Chem. Soc., Chem Commun. **1989**, 1160; d) K.-M. Sun, R. M. Giuliano, B. Fraser-Reid, J. Org. Chem. **50** (1985) 4774; e) K.-M. Sun, B. Fraser-Reid, J. Am. Chem. Soc. **104** (1982) 367
- [5] a) T. H. Al-Tel, Y. Al-Abed, W. Voelter, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1994**, 1735; b) Y. Al-Abed, T. H. Al-Tel, C. Schröder, W. Voelter, Angew. Chemie **106** (1994) 1568; c) T. H. Al-Tel, M. Meisenbach, W. Voelter, Liebigs Ann. **1995**, 689; d) T. H. Al-Tel, W. Voelter, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1995**, 239; e) T. H. Al-Tel, R. A. Al-Qawasmeh, C. Schröder, W. Voelter, Tetrahedron **51** (1995) 3141; f) T. H. Al-Tel, R. A. Al-Qawasmeh, T. Kaiser, W. Voelter, Tetrahedron Lett. **36** (1995) 4599; g) T. H. Al-Tel, W. Voelter, Tetrahedron Lett. **36** (1995) 523; h) T. H. Al-Tel, Y. Al-Abed, M. S. Shekhani, W. Voelter, Tetrahedron Lett. **34** (1993) 7717; i) Y. Al-Abed, T. H. Al-Tel, W. Voelter, Tetrahedron (1993) 9295; j) F. Zaman, A. Fatima, W. Voelter, Liebigs Ann. Chem. **1991**, 1101
- [6] J. E. Baldwin, M. J. Lusch, Tetrahedron **38** (1982) 2939
- [7] a) D. Alker, D. N. Jones, G. M. Taylor, W. W. Wood, J. Chem. Soc., Perkin Trans I **1992**, 1119; b) A. Rashid, G. M. Taylor, W. W. Wood, *ibid.* **1990**, 1289
- [8] A. S. Kende, B. H. Toder, J. Org. Chem. **47** (1982) 163
- [9] a) B. Fraser-Reid, L. Magdzinski, B. F. Molino, D. R. Mootoo, J. Org. Chem. **52** (1987) 4495; b) M. A. Rahman, B. Fraser-Reid, J. Am. Chem. Soc. **107** (1985) 5576
- [10] R. Verhé, N. De Kimpe, D. Courtheyn, L. De Buyck, N. Schamp, Tetrahedron **38** (1982) 3649
- [11] a) R. F. Newton, A. H. Wadsworth, J. Chem. Soc., Perkin Trans I **1982**, 3649; b) W. Skuballa, H. Vorbrüggen, Angew. Chem. **93** (1981) 1080; c) K. C. Nicolaou, W. E. Barnette, R. L. Magolda, J. Am. Chem. Soc. **103** (1981) 3480; d) M. M. Sulikowski, G. E. R. E. Davies, A. B. Smith, J. Chem. Soc., Perkin Trans I **1992**, 979; e) P. R. Mc Guirk, D. B. Collum, J. Am. Chem. Soc. **104** (1982) 4496; f) D. Pflieger, B. Muckensturm, Tetrahedron **45** (1989) 2031

Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. Dr. h. c. W. Voelter

Abteilung für Physikalische Biochemie

Physiologisch-chemisches Institut der Universität Tübingen

Hoppe-Seyler-Str. 4

D-72076 Tübingen, Germany