

## Darstellung von langkettigen 2-(Dimethylalkylsilyl)ethylsacchariden

A. AL ARDAH, A. M. A. AISA und H. RICHTER

Bisherige Untersuchungen haben gezeigt, dass über Si–O gebundene, acetylgeschützte Zucker nur schwer mit literaturüblichen Verfahren zu deacetylieren sind. Freie, ungeschützte OH-Gruppen am Zucker sind aber u. a. für biochemische Erkennungsprozesse notwendig. Durch den Einbau von Ethylspacergruppen zwischen Siliziumatom und Sauerstoffatom konnten Zuckerderivate erhalten werden, die sich nach den üblichen Verfahren deacetylieren ließen. Die Zielverbindungen 2-(Dimethyldodecylsilyl)ethyl- $\beta$ -D-glucopyranosid (**14**), 2-(Dimethyloctadecylsilyl)ethyl- $\beta$ -D-glucopyranosid (**16**), 2-(Dimethyldodecylsilyl)ethyl- $\beta$ -D-galactopyranosid (**18**) und 2-(Dimethyloctadecylsilyl)ethyl- $\beta$ -D-galactopyranosid (**20**) konnten durch Reaktion von  $\alpha$ -D-Acetobromglucose (**11**) bzw.  $\alpha$ -D-Acetobromgalactose (**12**) mit 2-(Dimethyldodecylsilyl)ethanol (**5**) bzw. 2-(Dimethyloctadecylsilyl)ethanol (**7**) in Gegenwart von Schwermetallsalzgemischen (HgO, HgBr<sub>2</sub>) als Katalysator und anschließender Reaktion mit Kaliummethanolat erhalten werden. Die analog aus  $\alpha$ -D-Acetobrommannose (**10**) und **5** bzw. **7** hergestellten Verbindungen 2-(Dimethyldodecylsilyl)-ethyl-[2,3,4,6-tetra-O-acetyl- $\alpha$ / $\beta$ -D-Mannopyranosid] (**21**) und 2-(Dimethyloctadecylsilyl)-ethyl-[2,3,4,6-tetra-O-acetyl- $\alpha$ / $\beta$ -D-Mannopyranosid] (**22**) konnten nur als Produktgemische isoliert werden. Die Zielverbindungen **30** und **31** konnten ebenfalls nur als Gemische in niedrigen Ausbeuten erhalten werden. Alle synthetisierten Verbindungen wurden mittels <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>29</sup>Si-NMR charakterisiert.

### Synthesis of long-chain 2-(dimethylalkylsilyl)ethylsaccharides

Research has shown that acetyl protected sugars bond over silicon-oxygen are quite hard to handle in order to remove the protected group with methods described in literature. However free OH groups are essential for instance for the processes of biochemical identification. Through the fitting of an ethylene-spacer-group between the silicon atom and the oxygen atom, it is possible to get sugar compounds without the protected acetyl group. The target compounds **14**, **16**, **18** and **20** were received through reaction of **11** or **12** with **5** or **7** with a mixture of HgO and HgBr<sub>2</sub> as a catalyst and following reaction with KOCH<sub>3</sub>. Compounds **21** and **22**, prepared analogously to **10** and **5** or **7**, were isolated as a product mixture, which contained the target compounds relatively in low yield. All synthesized compounds were identified by <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- and <sup>29</sup>Si-NMR spectroscopy.

### 1. Einleitung

Die bisherigen Untersuchungen unserer Gruppe haben gezeigt, dass amphiphile siliziumorganische Verbindungen stabile Lipidvesikel bilden können, die als Carrier für Wirkstoffe von Interesse sein könnten [1–9]. In diesem Zusammenhang ist wichtig, welche grundsätzlichen strukturellen Voraussetzungen für solche Modellsysteme essenziell sind, um stabile Vesikel analog den natürlichen Vorbildern zu bilden, um so zu Strukturen mit partieller biochemischer und pharmazeutischer Anwendung zu gelangen. Durch direkte Bindung von Zuckermolekülen in langkettige Silane sollen amphiphile Verbindungen erhalten werden, die zur Strukturbildung in Wasser fähig sind und die Zuckermoleküle an der Oberfläche ihrer Vesikelmembranen tragen, die u. a. bei der Zellerkennung bedeutungsvoll sind. Wichtige regulative Einflussgröße diese Erkennungs- und Bildungsprozesse zu modifizieren, sind Veränderungen im Zuckerprofil durch den Einbau unterschiedlicher Zucker wie Glucose, Galactose und Mannose. Bezugnehmend auf die bisher nur schwierig durchzuführenden Deacetylierungen solcher über Si–O-gebundener Zucker [5, 8] wurde begonnen, eine Spacergruppe zwischen Silizium- und Sauerstoffatom in das Molekül einzubauen, um die relativ instabilen Si–O-glykoside durch Si–C–O-glykoside zu ersetzen. Über die Darstellung und Charakterisierung von 2-(Dimethylalkylsilyl)ethylsacchariden soll hier berichtet werden.

### 2. Untersuchungen, Ergebnisse und Diskussion

#### 2.1. Synthese

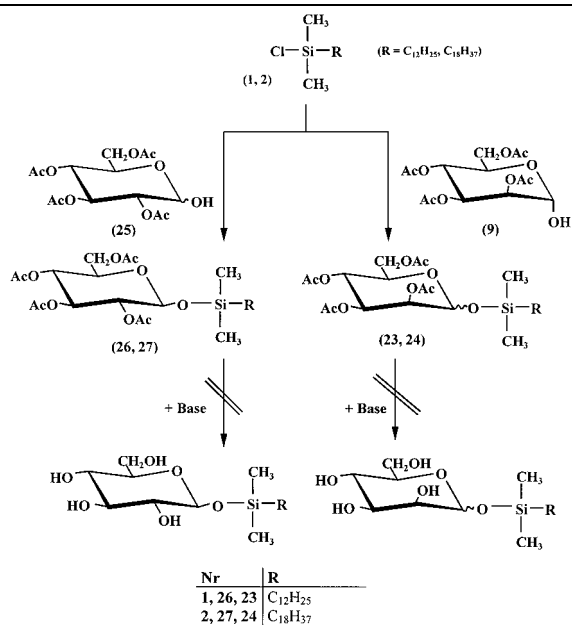
##### 2.1.1. Darstellung von 1-O-(Dimethylalkylsilyl)-[2,3,4,6-tetra-O-acetyl-( $\alpha$ / $\beta$ )-mannopyranosiden] (**23**, **24**)

1-O-(Dimethyldodecylsilyl)-[2,3,4,6-tetra-O-acetyl- $\beta$ -D-glucopyranosid] (**26**) und 1-O-(Dimethyloctadecylsilyl)-[2,3,4,6-tetra-O-acetyl- $\beta$ -D-glucopyranosid] (**27**) wurden durch Umsetzung der Dimethylalkylchlorsilane **1** und **2** mit 2,3,4,6-Tetra-O-acetyl- $\alpha$ / $\beta$ -D-glucopyranose (**25**) in absolutem Dichlormethan bei Raumtemperatur (Reaktionszeit 6 Tage) erhalten [5, 8]. Diese Methode konnte auf die Darstellung der Mannopyranoside **23** und **24** übertragen werden (Raumtemperatur, Reaktionszeit 12 Tage). Beide wurden durch Umsetzung von **1** und **2** mit **9** (hergestellt nach [10–13]) erhalten. Im Gegensatz zu **26** und **27**, wurde sowohl bei **23** als auch bei **24**,  $\alpha$ / $\beta$ -Anomerengemische erhalten (bei **23**,  $\alpha$  = **23a** :  $\beta$  = **23b** wie 1 : 4; bei **24**,  $\alpha$  = **24a** :  $\beta$  = **24b** wie 1 : 5) (Schema 1). Eine säulenchromatografische Auftrennung dieser Gemische gelang uns bisher nicht. Während die Darstellung der acetylierten Verbindungen problemlos gelang, hatten wir mit den üblicherweise in der Literatur beschriebenen Deacetylierungen Schwierigkeiten. Bisher gelang es uns nicht, die freien Zuckerderivate in akzeptablen Ausbeuten zu erhalten. Das war der Grund, eine Ethylenspacergruppe zwischen Silizium- und Sauerstoffatom einzuführen.

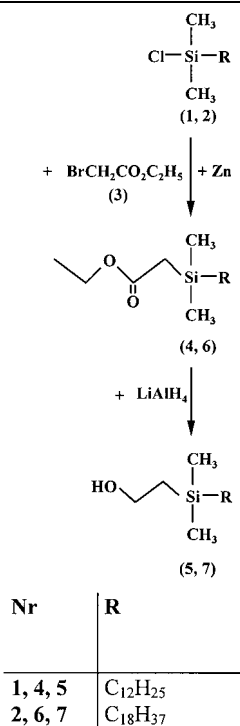
##### 2.1.2. Darstellung von 2-(Dimethylalkylsilyl)ethyl-[2,3,4,6-tetra-O-acetyl- $\beta$ -D-Glucose-, galacto- und mannopyranosiden] (**13**, **15**, **17**, **19**, **21**, **22**)

Zunächst mussten die Verbindungen 2-(Dimethyldodecylsilyl)ethanol (**5**) und 2-(Dimethyloctadecylsilyl)ethanol (**7**) hergestellt werden (Schema 2). Dazu wurden die Ausgangsilane **1** und **2** mit Ethylbromacetat (**3**) in Ge-

Scheme 1



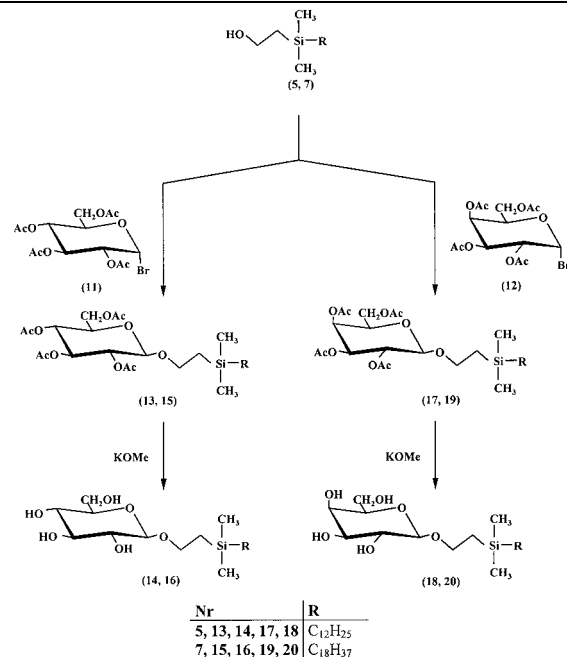
Scheme 2



genwart von aktivem Zink in Benzen bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 20 h und anschließender säulenchromatografischer Reinigung (Kieselgel 60, 60 cm × 3 cm, Benzen), werden sowohl 2-(Dimethyldodecylsilyl)essigsäuremethylester (4) als auch 2-(Dimethyloctadecylsilyl)essigsäuremethylester (6) in guten Ausbeuten erhalten [14, 15]. Durch weitere Umsetzung von 4 und 6 mit Lithiumalanat, in Diethylether bei Raumtemperatur, wurden in sehr guten Ausbeuten die Ethanole 5 und 7 erhalten [16].

5 und 7 wurden dann, zunächst mit α-D-Acetobromglucose (11), (hergestellt nach [17]), bzw. mit α-D-Acetobromgalactose (12), (hergestellt nach [18–20]), in Gegenwart von HgO und HgBr<sub>2</sub> als Katalysatoren in Diethylether umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 48 h bei Raumtemperatur und

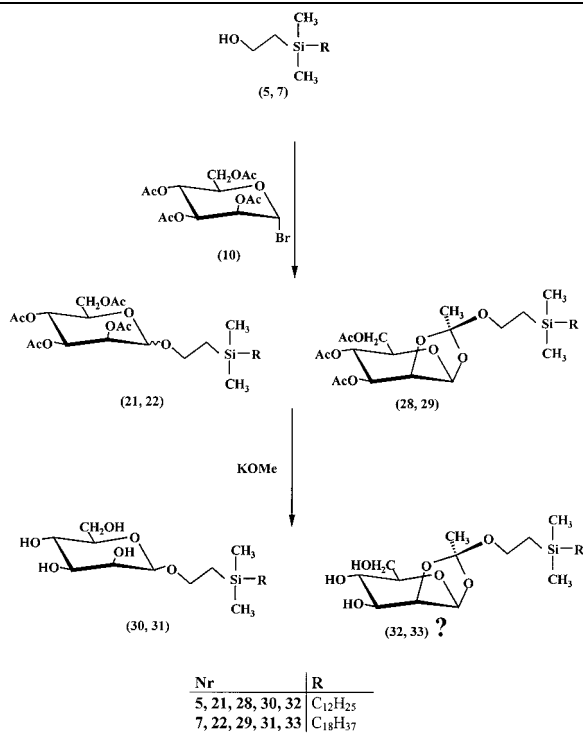
Scheme 3



anschließender säulenchromatografischer Reinigung (Kieselgel 60, 60 cm × 1 cm, Chloroform/Ethylacetat 9,5/0,5), werden Produktgemische aus 5/13 (2 : 1), 7/15 (2 : 1), 7/17 (1 : 1), und 7/19 (1 : 1) erhalten. Nach Umsetzung dieser Gemische mit KOCH<sub>3</sub> in abs. Methanol und Ausfällen mit n-Hexan konnten die reinen Zielverbindungen 14, 16, 18 und 20 erhalten werden (Schema 3).

Analog zu dieser Variante wurde versucht, die 2-(Dimethylalkylsilyl)ethylmannopyranoside herzustellen. Nach Umsetzung von α-D-Acetobrommannose (10) [17] mit 5 und 7 erhält man nach säulenchromatografischer Reinigung (Kieselgel 60, 60 cm × 1 cm, Chloroform/Ethylacetat 9,5 : 0,5), nur die Produktgemische aus 5/28/21a/21b (ca. 6 : 4 : 2 : 1) bzw. 7/29/22a/22b (ca. 6 : 3 : 1 : 2)

Scheme 4



(Schema 4). Die Veränderung der Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Temperatur) und die Umsetzungen von **5** und **7** in Gegenwart einer Base in DMPU [18] bzw. die Anwendung der Fischer-Glucosidationsmethode brachten keine Verbesserungen. Hauptprodukte waren in jedem Falle die Orthoester **28** und **29**. Ein Grund für deren Bil-

dung könnte die zu geringe Reaktivität der Verbindungen **5** und **7** sein. Die Orthoester sind, wie in der Literatur beschrieben, nur kurze Zeit stabil [21, 22]. Sie bilden sich als Zwischenstufe und können durch weitere Reaktion mit Lewissäuren in die gewünschte Richtung gelenkt werden. Bei uns versagte leider diese Umsetzung. Offensichtlich sind die Orthoester **28** und **29** gegenüber Lewissäuren nicht stabil genug.

Obwohl die Zielverbindungen **21a**, **21b** und **22a**, **22b** nur in relativ geringen Ausbeuten erhalten wurden, war eine Abspaltung der Acetylschutzgruppen möglich. Nach Umsetzung der Gemische **5/28/21a/21b** und **7/29/22a/22b** mit KOCH<sub>3</sub> in Methanol, wurden die Verbindungen **28/30** und **29/31** erhalten. Eine säulenchromatografische Trennung dieser Gemische gelang nicht.

Eine Zusammenstellung der hergestellten Verbindungen enthält Tabelle 1.

## 2.2. NMR-spektroskopische Untersuchungen der beschriebenen Verbindungen

Alle Verbindungen wurden <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>29</sup>Si-NMR-spektroskopischen Untersuchungen unterzogen. Wegen der guten Löslichkeit der meisten Substanzen in Chloroform wurde deuteriertes Chloroform als Lösungsmittel benutzt. Die NMR-Untersuchungen der Verbindungen **14**, **16**, **18** und **20** erfolgte in CD<sub>3</sub>OD.

Die <sup>1</sup>H-NMR Spektren dienten nicht nur zur Strukturanalyse, sondern ermöglichten es auch, die Mengenverhältnisse der zum Teil im Gemisch vorliegenden Verbindungen zu ermitteln. Die Signale der Protonen der Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-Gruppe bei **5** und **7** zeigen ein AA'XX'-Spinsystem und bei **13**–**20** ein AMXY-Spinsystem. Die Auswertung derartiger Spektren erfolgte durch Spektrensimitation und -iteration mit Hilfe des Rechenprogrammes PERCH. Die <sup>1</sup>H-NMR-Daten der einzelnen Verbindungen sind in der Tabelle 2 und im experimentellen Teil zusammengefasst. In dieser Tabelle ist auf die Signalangaben der Alkylketten verzichtet worden, da deren Verschiebung unwesentlich von den anderen Substituenten am Siliziumatom beeinflusst wird. Wie die <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie, dient auch die <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie vorwiegend der Strukturaufklärung. Damit können weitere Rückschlüsse gezogen werden. Um die einzelnen Signale den Verbindungen zuordnen zu können, wurden zusätzlich APT, DEPT und (H, H)- und (C, H)-COSY-Spektren aufgenommen. Die δ-Werte liegen im

Tabelle 1: Zusammenstellung der synthetisierten Verbindungen

Nr.	Verbindung
<b>4</b>	2-(Dimethyldodecylsilyl)essigsäureethylester
<b>5</b>	2-(Dimethyldodecylsilyl)ethanol
<b>6</b>	2-(Dimethyloctadecylsilyl)essigsäureethylester
<b>7</b>	2-(Dimethyloctadecylsilyl)ethanol
<b>8</b>	Penta- <i>O</i> -acetyl- $\alpha$ -D-Mannose
<b>9</b>	2,3,4,6-Tetra- <i>O</i> -acetyl- $\alpha$ -D-Mannose
<b>10</b>	$\alpha$ -D-Acetobrommannose
<b>11</b>	$\alpha$ -D-Acetobromglucose
<b>12</b>	$\alpha$ -D-Acetobromgalactose
<b>13</b>	2-(Dimethyldodecylsilyl)ethyl-[2,3,4,6-tetra- <i>O</i> -acetyl- $\beta$ -D-glucopyranosid]
<b>14</b>	2-(Dimethyldodecylsilyl)ethyl- $\beta$ -D-glucopyranosid
<b>15</b>	2-(Dimethyloctadecylsilyl)ethyl-[2,3,4,6-tetra- <i>O</i> -acetyl- $\beta$ -D-glucopyranosid]
<b>16</b>	2-(Dimethyloctadecylsilyl)ethyl- $\beta$ -D-glucopyranosid
<b>17</b>	2-(Dimethyloctadecylsilyl)ethyl-[2,3,4,6-tetra- <i>O</i> -acetyl- $\beta$ -D-galactopyranosid]
<b>18</b>	2-(Dimethyldodecylsilyl)ethyl- $\beta$ -D-galactopyranosid
<b>19</b>	2-(Dimethyloctadecylsilyl)ethyl-[2,3,4,6-tetra- <i>O</i> -acetyl- $\beta$ -D-galactopyranosid]
<b>20</b>	2-(Dimethyloctadecylsilyl)ethyl- $\beta$ -D-galactopyranosid
<b>21a</b>	2-(Dimethyldodecylsilyl)ethyl-[2,3,4,6-tetra- <i>O</i> -acetyl- $\alpha$ -D-mannopyranosid]
<b>21b</b>	2-(Dimethyldodecylsilyl)ethyl-[2,3,4,6-tetra- <i>O</i> -acetyl- $\beta$ -D-mannopyranosid]
<b>22a</b>	2-(Dimethyloctadecylsilyl)ethyl-[2,3,4,6-tetra- <i>O</i> -acetyl- $\alpha$ -D-mannopyranosid]
<b>22b</b>	2-(Dimethyloctadecylsilyl)ethyl-[2,3,4,6-tetra- <i>O</i> -acetyl- $\beta$ -D-mannopyranosid]
<b>23a</b>	1- <i>O</i> -(Dimethyldodecylsilyl)-[2,3,4,6-tetra- <i>O</i> -acetyl- $\alpha$ -D-mannopyranosid]
<b>23b</b>	1- <i>O</i> -(Dimethyldodecylsilyl)-[2,3,4,6-tetra- <i>O</i> -acetyl- $\beta$ -D-mannopyranosid]
<b>24a</b>	1- <i>O</i> -(Dimethyloctadecylsilyl)-[2,3,4,6-tetra- <i>O</i> -acetyl- $\alpha$ -D-mannopyranosid]
<b>24b</b>	1- <i>O</i> -(Dimethyloctadecylsilyl)-[2,3,4,6-tetra- <i>O</i> -acetyl- $\beta$ -D-mannopyranosid]
<b>30</b>	2-(Dimethyldodecylsilyl)ethyl- $\beta$ -D-mannopyranosid
<b>31</b>	2-(Dimethyloctadecylsilyl)ethyl- $\beta$ -D-mannopyranosid

Tabelle 2: <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Verbindungen **8**–**11** und **13**–**24b**

Nr.	SiMe <sub>2</sub>	–C(O)Me	SiCH <sup>3</sup> H <sup>2</sup>	CH <sup>3</sup> H <sup>4</sup> O	H1	H2	H3	H4	H5	H6 bzw. H6'
<b>8</b>	δ(α) J(H,H)	–	2,06, 2,05, 1,97, 1,93 1,88	–	5,96 (d) (1,37)	5,13 (s)	5,23 (d) (3,32)	5,22 (d) (2,73)	3,94 (m)	4,16 (dd) (4,78, 12,10) 3,99 (dd) (2,15, 12,26)
<b>9</b>	δ(α) J(H,H)	–	2,06, 2,00, 1,90, 1,89	–	5,12–5,15 (m) H1 + H2		5,31 (dd) (3,32, 10,16)	5,19 (t) (9,96)	4,01–4,16 (m)	H5 + H6 + H6'
<b>10</b>	δ(α) J(H,H)	–	1,94, 1,86, 1,84, 1,77	–	6,13 (d) (0,97)	5,20 (dd) (1,56, 3,32)	5,44 (dd) (3,32, 10,16)	5,12 (t) (10,15)	4,00 (8 Linien) (2,02, 4,70, 10,24)	4,09 (dd) (4,88, 12,52) 3,90 (dd) (2,13, 12,44)
<b>11</b>	δ(α) J(H,H)	–	1,88, 1,90, 1,94, 1,95		6,47 (d) 4,10	5,39 (t) 9,74	4,70 (dd) 4,10; 10,00	5,01 (t) 9,74	4,15 (m)	3,97 (dd) (1,55, 10,51) 4,14 (m)
<b>13</b>	δ(β) J(H,H)	–0,4	1,94, 1,89, 1,8, 1,86	0,83 (m)	3,84 (6 Linien) (5,86, 9,95, 15,36) 3,45 (6 Linien) (6,60, 9,78, 15,12)	4,41 (d) (7,96)	4,84 (dd) (7,99, 9,56)	5,07 (t) (9,96)	4,96 (t) (9,69)	3,41 (m) (4,82, 12,24) 4,00 (dd) (2,42, 12,25)

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Nr.		SiMe <sub>2</sub>	—C(O)Me	SiCH <sup>3</sup> H <sup>2</sup>	CH <sup>3</sup> H <sup>4</sup> O	H1	H2	H3	H4	H5	H6 bzw. H6'	
14	δ(β) J(H.H)	0,01	—	1,05 (8 Linien) (5,66, 11,94, 13,85) 0,96 (8 Linien) (5,74, 11,82, 13,76)	4,00 (8 Linien) (5,74, 9,72, 11,96) 3,61 (8 Linien) (5,58, 9,68, 11,71)	4,26 (d) (7,82)	3,16 (dd) (7,93, 8,86)	3,35 (t) (8,85)	3,28 (t) (8,21)	3,26 (m)	3,65 (dd) (5,28, 11,88)	3,84 (dd) (1,92, 11,91)
15	δ(β) J(H.H)	−0,02	1,77, 1,70, 1,69, 1,68	0,88 (m)	3,99 (6 Linien) (6,12, 9,35, 14,43) 3,51 (6 Linien) (6,91, 9,27, 14,57)	4,31 (d) (7,81)	5,30 (dd) (7,81, 9,57)	5,39 (t) (9,37)	5,24 (t) (9,57)	3,26 (8 Linien) (2,34, 4,30, 9,96)	4,23 (dd) (4,19, 12,30)	4,06 (dd) (2,15, 12,30)
16	δ(β) J(H.H)	−0,07	—	1,04 (8 Linien) (5,68, 11,77, 13,63) 0,96 (8 Linien) (5,75, 11,56, 13,91)	3,98 (8 Linien) (5,68, 9,74, 11,73) 3,61 (8 Linien) (5,40, 9,83, 11,76)	4,26 (d) (7,83)	3,15 (dd) (7,85, 8,92)	3,36 (t) (8,89)	3,28 (t) (8,23)	3,25 (m)	3,67 (dd) (4,94, 11,84)	3,85 (dd) (1,95, 11,94)
17	δ(β) J(H.H)	−0,09	2,06, 1,97, 1,95, 1,89	0,86 (m)	3,90 (8 Linien) (5,72, 9,61, 15,43) 3,43 (6 Linien) (6,79, 10,38, 16,24)	4,41 (d) (7,94)	5,11 (dd) (7,89, 10,43)	4,94 (dd) (3,53, 10,37)	5,30 (dd) (1,05, 3,46)	3,83 (dt) (1,01, 6,84)	4,10 (dd) (6,66, 11,15)	4,05 (dd) (7,04, 11,16)
18	δ(β) J(H.H)	0,04	—	1,04 (8 Linien) (5,61, 11,71, 13,67) 0,96 (8 Linien) (5,64, 11,67, 13,94)	3,98 (8 Linien) (5,60, 9,60, 11,71) 3,62 (8 Linien) (5,47, 9,54, 11,51)	4,22 (d) (7,21)	3,51 (dd) (7,46, 9,33)	3,44 (dd) (3,17, 9,54)	3,82 (dd) (0,83, 3,11)	3,26 (dt) (0,81, 6,73)	3,73 (d) (6,65)	3,72 (d) (6,59)
19	δ(β) J(H.H)	−0,08	2,07, 1,96, 1,95, 1,90	0,88 (m)	3,91 (8 Linien) (5,64, 9,82, 15,35) (6 Linien) (6,75, 10,06, 16,79)	4,42 (d) (8,08)	5,12 (dd) (7,89, 10,47)	4,95 (dd) (3,52, 10,35)	5,31 (dd) (1,04, 3,24)	3,84 (dt) (1,00, 6,72)	4,12 (dd) (6,61, 11,35)	4,07 (dd) (7,05, 11,38)
20	δ(β) J(H.H)	0,00	—	1,05 (8 Linien) (5,72, 11,87, 13,64) 0,96 (8 Linien) (5,74, 11,92, 13,90)	3,98 (8 Linien) (5,67, 10,55, 11,73) 3,61 (8 Linien) (5,57, 9,58, 11,69)	4,21 (d) (7,25)	3,48 (dd) (7,22, 9,35)	3,44 (dd) (3,12, 9,55)	3,88 (dd) (0,90, 3,08)	(dt) (0,94, 6,63)	3,74 (d) (5,28)	3,72 (d) (6,60)
21a	δ(α) J(H.H)	0,00	2,07, 2,03, 2,00, 1,95	0,90 (m)	3,75 — 3,90 (16 Linien)	5,15 (d) (2,50)	4,31 (dd) (2,45, 4,24)	5,10 (dd) (4,35, 9,95)	5,27 (t) (9,85)	3,66 (m)	4,28 (dd) (5,89, 12,04)	4,10 (dd) (2,49, 12,16)
21b	δ(β) J(H.H)	−0,06	2,00 (m)	0,98 (m)	3,70 (m); 3,45 (m)	4,89 (d) (1,80)	5,20 (dd) (1,71, 3,23)	5,37 (dd) (3,35, 9,98)	5,27 (t) (10,08)	3,91 (m)	4,19 (dd) (5,73, 12,79)	4,09 (dd) (2,85, 12,45)
21c	δ(α) J(H.H)	−0,08	2,10, 2,05, 1,99, CCH <sub>3</sub> : 1,67	0,89 (m)	3,50 (8 Linien)	5,40 (d) (2,73)	4,52(dd) (2,66, 3,98)	5,16 (dd) (4,10, 9,95)	5,20 (t) (9,87)	3,61 (8 Linien) (2,62, 4,95, 9,73)	4,18 (dd) (5,08, 11,98)	4,07 (dd) (2,51, 12,01)
22a	δ(α) J(H.H)	−0,01	2,02 (m)	1,00 (m)	3,82–3,96 (16 Linien)	5,20 (d) (2,59)	4,32 (dd) (2,50, 4,34)	5,15 (dd) (4,30, 10,08)	5,26 (t) (9,92)	3,64 (m)	4,22 (dd) (6,02, 11,84)	4,05 (dd) (2,41, 12,04)
22b	δ(β) J(H.H)	−0,03	2,11, 2,05, 2,02, 1,94	1,05 (m)	3,74 (8 Linien) (5,92, 9,87, 11,02); 3,50 (m)	4,80 (d) (1,74)	5,17 (dd) (1,76, 3,32)	5,32 (dd) (3,33, 9,92)	5,23 (t) (9,99)	3,96 (8 Linien) (2,57, 5,65, 9,70)	4,23 (dd) (5,64, 12,32)	(dd) (2,78, 12,69)
22c	δ(α) J(H.H)	0,06	2,07, 2,03, 2,01, CCH <sub>3</sub> : 1,70	0,92 (m)	3,54 (8 Linien)	5,44 (d) (2,34)	4,55 (dd) (2,56, 4,05)	5,11 (dd) (4,04, 9,84)	5,26 (t) (9,78)	3,64 (8 Linien) (2,71, 5,05, 9,50)	4,20 (dd) (5,13, 12,16)	4,11 (dd) (2,55, 12,12)
23a	δ(α) J(H.H)	0,04	2,01, 1,94, 1,85, 1,83	—	—	5,01 (d) (1,84)	4,98 (dd) (1,80, 3,31)	5,28(dd) (3,31, 10,14)	5,13 (t) (10,06)	3,95–4,00 (m)	4,15 (dd) (5,25, 12,10)	3,92(dd) (2,10, 12,08)

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Nr.		SiMe <sub>2</sub>	–C(O)Me	SiCH <sup>1</sup> H <sup>2</sup>	CH <sup>3</sup> H <sup>4</sup> O	H1	H2	H3	H4	H5	H6 bzw. H6'	
<b>23b</b>	δ(β) J(H.H)	–0,01, –0,00	2,02, 1,92, 1,90, 1,84	–	–	4,83 (s)	5,21 (d) (3,35)	4,96 (dd) (3,32, 10,12)	5,06 (t) (9,98)	3,64 (7 Linien) (9,61, 6,25, 2,44)	4,10 (dd) (6,13, 11,91)	4,00 (dd) (2,57, 11,90)
<b>24a</b>	δ(α) J(H.H)	0,09	2,07, 2,00, 1,97, 1,95	–	–	5,05 (d) (1,95)	5,04 (dd) (2,00, 3,37)	5,34 (dd) (3,32, 10,05)	5,19 (t) (10,05)	4,00–4,10 (m)	4,20 (dd) (5,14, 11,92)	3,98 (dd) (2,41, 12,03)
<b>24b</b>	δ(β) J(H.H)	0,06, 0,05	2,09, 1,98, 1,96, 1,90	–	–	4,86 (d) (1,17)	5,27 (dd) (0,98, 4,34)	5,01 (dd) (4,30, 9,95)	5,12(t) (9,96)	3,60 (7 Linien) (9,80, 6,44, 2,56)	4,16 (dd) (9,80, 6,45)	4,06 (dd) (2,57, 7,10)

Tabelle 3: <sup>13</sup>C- und <sup>29</sup>Si-NMR-Daten der Verbindungen 8–11 und 13–24b

Nr.		SiMe <sub>2</sub>	–C(O)–CH <sub>3</sub>	–C(O)–CH <sub>3</sub>	SiCHH'	CHH'O	C1	C2, C3, C4, C5	C6	<sup>29</sup> Si–NMR
<b>8</b>	α	–	20,23 (m)	167,93, 169,41, 169,58, 169,82, 170,44	–	–	90,37	65,29, 68,07, 68,49, 70,34	61,81	–
<b>9</b>	α	–	20,28 (m)	169,90, 170,13, 170,26, 170,96	–	–	91,74	65,96, 67,92, 68,66, 70,00	62,33	–
<b>10</b>	α	–	19,88 (m)	169,01, 169,10, 169,19, 169,91	–	–	83,07	64,70, 67,40, 71,52, 72,40	61,88	–
<b>11</b>	α	–	20,06, 20,11, 20,14, 20,15	169,22, 169,50, 169,55, 170,61	–	–	86,54	66,91; 69,91; 70,26 ; 71,96	60,67	–
<b>13</b>	β	–3,62	20,38, 20,19, 20,09, 20,03	170,41, 170,08, 169,21, 169,02	18,04	61,76	100,00	68,33, 71,27, 71,42, 72,87	67,10	0,88
<b>14</b>	β	–3,13	–	–	17,81	62,80	103,91	71,68, 75,14, 77,89, 78,20	68,12	0,54
<b>15</b>	β	–3,35	20,50, 20,47, 20,38, 20,36	169,35, 169,48, 170,40, 170,73	20,76	61,97	100,22	68,50, 71,44, 71,38, 73,01	67,46	0,85
<b>16</b>	β	–3,10	–	–	17,81	62,79	103,90	71,68, 75,13, 77,86, 78,19	68,11	0,58
<b>17</b>	β	–3,48, –3,55	21,66, 21,53, 21,37, 21,31	170,37, 171,22, 171,36, 171,37	17,56	62,17	101,69	68,41, 69,99, 71,47, 72,08	68,06	0,83
<b>18</b>	β	–3,39	–	–	16,99	60,73	102,76	68,55, 71,05, 73,53, 74,68	67,59	0,58
<b>19</b>	β	–3,44, –3,45	20,24, 20,31, 20,47, 20,61	169,29, 170,14, 170,31, 170,34	16,49	61,09	100,64	67,37, 68,93, 70,40, 71,01	66,98	0,81
<b>20</b>	β	–3,09	–	–	17,84	62,40	104,49	70,27, 72,57, 75,10, 76,53	68,04	0,56
<b>21a</b>	α	–3,29, –3,31	20,55 (m)	– <sup>a</sup>	16,41	59,85	95,10	65,89, 68,61, 71,32, 75,25	62,75	– <sup>a</sup>
<b>21b</b>	β	–3,25, –3,27	20,65 (m)	– <sup>a</sup>	16,17	60,12	97,12	66,80, 67,33, 70,20, 71,25	62,85	– <sup>a</sup>
<b>21c</b>	α	–3,12, –3,17	20,43 (m)	169,75, 170,60, 170,96 CH <sub>3</sub> = 171,89	16,78	60,12	97,61	65,86, 70,52, 71,52, 76,50	62,45	– <sup>a</sup>
<b>22a</b>	α	–3,19, –3,22	20,49 (m)	– <sup>a</sup>	16,31	59,98	95,02	65,91, 68,62, 71,22, 75,16	62,55	– <sup>a</sup>
<b>22b</b>	β	–3,20, –2,21	20,52 (m)	169,91, 169,97, 170,22, 170,78	16,25	60,32	98,01	66,93, 67,53, 70,13, 70,85	62,81	– <sup>a</sup>
<b>22c</b>	α	–3,32, –3,36	20,52 (m)	169,54, 170,45, 170,76 CH <sub>3</sub> = 171,27	16,58	59,94	97,37	65,60, 70,63, 71,32, 76,32	62,33	– <sup>a</sup>
<b>23a</b>	α	–2,25, –2,50	20,29 (m)	169,51, 169,63, 169,87, 170,29	–	–	92,22	68,14, 68,58, 70,89	62,28	22,42
<b>23b</b>	β	–1,97, –2,16	20,29 (m)	169,43, 169,69, 170,09, 170,24	–	–	93,45	66,00, 69,91, 70,77, 72,10	62,46	21,46
<b>24a</b>	α	–2,07, –2,07	20,50 (m)	169,73, 169,88, 170,14, 170,56	–	–	92,36	66,20, 68,23, 68,72, 71,05	62,43	22,60
<b>24b</b>	β	–1,81, –2,01	20,50 (m)	169,64, 169,95, 170,35, 170,56	–	–	93,59	66,14, 70,05, 70,92, 72,24	62,63	21,91

<sup>a</sup> Signale wurden nicht beobachtet

Bereich von –4 bis +180 ppm. Bei den Verbindungen **17–24** ergibt das Signal der beiden am Silizium gebundenen Methylgruppen zwei Dubletts, da sie chemisch nicht äquivalent sind (Prochiralität) [23]. Eine Zusammenfassung der <sup>13</sup>C-NMR-Daten befindet sich in Tabelle 3 und im experimentellen Teil.

Um die synthetisierten Verbindungen weiter zu beschreiben, wurden zusätzlich die <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren aufgenommen. Die entsprechenden Daten dazu sind ebenfalls in Tabelle 3 enthalten.

### 3. Experimenteller Teil

#### 3.1. Methodik und Ausgangschemikalien

Alle benutzten Lösungsmittel wurden nach den allgemein beschriebenen Vorgehensweisen getrocknet und gereinigt. Die kommerziell erworbenen Ausgangschemikalien wurden unverändert zur Synthese eingesetzt.

– Penta-*O*-acetyl-β-D-glucose

- D-Mannose
- α-D-Acetobromgalactose (**12**)
- Dimethyldodecylchlorsilan (**1**)
- Dimethyloctadecylchlorsilan (**2**)
- Ethylbromacetat (**3**)

Bei allen luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurde unter Argon als Schutzgas gearbeitet.

Für die NMR-Messungen wurden die Verbindungen in CDCl<sub>3</sub> oder CD<sub>3</sub>OD gelöst und bei Raumtemperatur vermessen. Die <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren wurden an folgenden Geräten aufgenommen: VARIAN GEMINI 2000, VARIAN GEMINI 200 und VARIAN UNITY 500. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren sind auf Restprotonen von CDCl<sub>3</sub> (CHCl<sub>3</sub>: δ (<sup>1</sup>H) = 7,24 ppm), die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (<sup>1</sup>H-Breitband entkoppelt) auf CDCl<sub>3</sub> (δ (<sup>13</sup>C) = 77,00 ppm) und die <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren (<sup>1</sup>H-Breitband entkoppelt) auf Hexamethylen-disiloxan (HDMS: δ (<sup>29</sup>Si) = 7,13 ppm) geeicht worden.

#### 3.2. Arbeitsvorschriften

Penta-*O*-acetyl-α-D-mannose (**8**), 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl-(α/β)-D-mannose (**9**), α-D-Acetobrommannose (**10**) und α-D-Acetobromglucose (**11**) wurden nach Literaturangaben hergestellt [10–13, 17, 24]. Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten enthalten die Tabellen 2 und 3.

3.2.1. Darstellung von 2-(Dimethylalkylsilyl)essigsäureethylester (**4**, **6**)

In einem Dreihalskolben mit Rührer und Rückflusskühler wird nach Sekurieren mit Argon, 9,8 g frisch aktiviertes Zinkpulver in 50 ml trockenem Benzen suspendiert. Eine Lösung von jeweils 0,1 mol Alkylchlorosilan (**1**, **2**) und von 14,2 g (0,15 mol) Ethylbromacetat in 75 ml trockenem Benzen und 20 ml trockenem Ether werden über einen Zeitraum von 1 h zugegeben. Zu Beginn der Reaktion wird ein Kristall Iod zur Starthilfe hinzugegeben. Anschließend wird 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird die Mischung in einem Eisbad abgekühlt und unter Rühren 50 ml 1 mol/l HCl über einen Zeitraum von 15 min hinzugegeben. Es wird noch ca. 10 min nachgerührt, bis sich die organische Phase abtrennt. Nach deren Abtrennung wird diese mit 20 ml 1 mol/l HCl gewaschen. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 30 ml Ether extrahiert. Alle organischen Phasen werden vereinigt und zuerst mit Wasser, danach mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und wieder mit Wasser gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Einengen der organischen Phase i. Vak. erhält man eine hellgelbe Flüssigkeit bei **4** bzw. ein hellgelbes, wachsartiges Produkt bei **6**. Die Produkte werden anschließend einer säulenchromatografischen Reinigung zugeführt (Kieselgel 60, 60 cm × 3 cm, Benzen). Es werden erhalten: **22,5 g = 71,5% 4** als hellgelbe, ölige Flüssigkeit bzw. **17,6 g = 44,1% 6** als hellgelbe, wachsartige Substanz (Schmp.: 28–30 °C).

**4**: <sup>1</sup>H-NMR: δ(SiMe<sub>2</sub>) = 0,00 (s); δ(SiCH<sub>2</sub>) = 1,77 ppm (s); δ(OCH<sub>2</sub>) = 3,98 (q), J(H,H) = 7,22 Hz; δ(CH<sub>3</sub>) = 1,13 (t), J (H,H) = 7,23 Hz. <sup>13</sup>C-NMR: δ(SiMe<sub>2</sub>) = –3,52 ppm (s); δ(SiCH<sub>2</sub>) = 25,14 ppm (s); δ(OCH<sub>2</sub>) = 59,35; δ(CH<sub>3</sub>) = 13,72 ppm; δ(CO) = 172,56 ppm. <sup>29</sup>Si-NMR: δ(Si) = 3,70 ppm.  
**6**: <sup>1</sup>H-NMR: δ(SiMe<sub>2</sub>) = –0,05 ppm (s); δ(SiCH<sub>2</sub>) = 1,83 ppm (s); δ(OCH<sub>2</sub>) = 4,04 ppm (q), J(H,H) = 7,23 Hz; δ(CH<sub>3</sub>) = 1,17 ppm (t), J(H,H) = 7,22 Hz. <sup>13</sup>C-NMR: δ(SiMe<sub>2</sub>) = –3,33 ppm (s); δ(SiCH<sub>2</sub>) = 25,39 ppm (s); δ(OCH<sub>2</sub>) = 59,61 ppm; δ(CH<sub>3</sub>) = 13,89 ppm; δ(CO) = 173,01 ppm. <sup>29</sup>Si-NMR: δ(Si) = 3,80 ppm.

3.2.2. Synthese von 2-(Dimethylalkylsilyl)ethanol (**5**, **7**)

81 mmol 2-(Dimethylalkylsilyl)essigsäureethylester (**4** oder **6**) werden in ca. 30 min zu 4 g (105,4 mmol) LiAlH<sub>4</sub> (106,6 ml 1 mol/l LiAlH<sub>4</sub> in Diethylether) in 200 ml Diethylether zugegeben. Es wird 1 h zum Sieden erhitzt. Danach wird überschüssiges Reduktionsmittel mit gesättigter K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung zersetzt, die etherische Lösung abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 50 ml Diethylether gewaschen. Die vereinigten Etherextrakte werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und i. Vak. eingedunstet. Es werden erhalten: **5**: hellgelbe Flüssigkeit (21 g = 95%), **7**: weißer, wachsartiger Feststoff (27,5 g = 95%).

**5**: <sup>1</sup>H-NMR: δ(SiMe<sub>2</sub>) = –0,07 ppm (s); δ(SiCH<sup>A</sup>H<sup>A</sup>) = 0,86 ppm (8 Linien) AA'XX'-Spinsystem, J(H<sup>A</sup>, H<sup>A</sup>) = 9,30 Hz, J(H<sup>A</sup>, H<sup>X</sup>) = 5,56 Hz, J(H<sup>X</sup>, H<sup>A</sup>) = 11,55 Hz; δ(H<sup>X</sup>H<sup>X</sup>CO) = 3,61 ppm (8 Linien) AA'XX'-Spinsystem, J(H<sup>X</sup>, H<sup>X</sup>) = –12,50 Hz, J(H<sup>A</sup>, H<sup>X</sup>) = 5,56 Hz, J(H<sup>X</sup>, H<sup>A</sup>) = 11,55 Hz; δ(OH) = 2,64 ppm (s). <sup>13</sup>C-NMR: δ(SiMe<sub>2</sub>) = –3,43 ppm (s); δ(SiCH<sub>2</sub>) = 20,56 ppm (s); δ(CH<sub>2</sub>O) = 59,59 ppm (s); <sup>29</sup>Si-NMR: δ(Si) = 0,25 ppm.  
**7**: <sup>1</sup>H-NMR: δ(SiMe<sub>2</sub>) = –0,09 ppm (s); δ(SiCH<sup>A</sup>H<sup>A</sup>) = 0,87 ppm (8 Linien) AA'XX'-Spinsystem, J(H<sup>A</sup>, H<sup>A</sup>) = 9,23 Hz, J(H<sup>A</sup>, H<sup>X</sup>) = 5,52 Hz, J(H<sup>X</sup>, H<sup>A</sup>) = 11,52 Hz; δ(H<sup>X</sup>H<sup>X</sup>CO) = 3,60 ppm (8 Linien) AA'XX'-Spinsystem, J(H<sup>X</sup>, H<sup>X</sup>) = 12,46 Hz, J(H<sup>A</sup>, H<sup>X</sup>) = 5,52 Hz, J(H<sup>X</sup>, H<sup>A</sup>) = 11,52 Hz. δ(OH) = 2,31 ppm (s). <sup>13</sup>C-NMR: δ(SiMe<sub>2</sub>) = –3,38 ppm (s); δ(SiCH<sub>2</sub>) = 20,62 ppm (s); δ(CH<sub>2</sub>O) = 59,80 ppm (s). <sup>29</sup>Si-NMR: δ(Si) = 0,30 ppm.

3.2.3. Darstellung von 2-(Dimethylalkylsilyl)ethyl-[2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-glucopyranosid] (**13**, **15**), 2-(Dimethylalkylsilyl)ethyl-[2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-galactopyranosid] (**17**, **19**) und 2-(Dimethylalkylsilyl)ethyl-[2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-mannopyranosid] (**21**, **22**)

In einem 250 ml Zweihalskolben mit Rührer werden 2 g (4,86 mmol) **11**, **12** oder **10**, 7,3 mmol **5** oder **7**, 1,05 g (4,86 mmol) HgO, 1,75 g (4,86 mmol) HgBr<sub>2</sub> und 1,32 g CaSO<sub>4</sub> in 50 ml trockenem CHCl<sub>3</sub> (bei **10** in 50 ml trockenem Diethylether) suspendiert. Die Mischung wird 48 h unter Argon und Lichtschutz bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration über Celite wird die Lösung zweimal mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und zweimal mit H<sub>2</sub>O gewaschen und die organische Phase über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Einengen i. Vak. und anschließender säulenchromatografischer Reinigung (Kieselgel 60, 60 cm × 1 cm, Chloroform/Ethylacetat 9,5:0,5) werden erhalten:

**13** als hellgelbe Flüssigkeit, 2,1 g Gemisch aus **5** und **13** wie 2:1; **15** als hellgelbe, wachsartige Substanz (Fp. 33–35 °C), 3,9 g Gemisch aus **7** und **15** wie 2:1;

**17** als gelbe Flüssigkeit, 2,24 g Gemisch aus **5** und **17** wie 1:1;

**19** als hellgelbe Flüssigkeit, 2,7 g Gemisch aus **7** und **19** wie 1:1;

**21** als hellgelbe Flüssigkeit, 2,7 g Gemisch aus **5**, **21a**, **21b**, **28** wie 6:2:1:4;

**22** als hellgelbe Flüssigkeit, 1,4 g Gemisch aus **7**, **22a**, **22b**, **29** wie 6:1:2:3. (<sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>29</sup>Si-NMR-Daten, siehe Tabellen 2 und 3)

3.2.4. Synthese von 1-O-(Dimethylalkylsilyl)-[2,3,4,6-tetra-O-acetyl-(α/β)-D-mannopyranosid] (**23**, **24**)

In einem 250 ml Zweihalskolben mit Rührer werden 8,3 mmol 2,3,4,6-Tetra-O-acetyl-α-D-mannopyranose (**9**) in 100 ml trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst.

Bevor die äquimolare Menge des entsprechenden Dimethylalkylchlorosilans (**5** oder **7**) hinzugefügt wird, werden noch 1,7 g (16,8 mmol) trockenes Triethylamin hinzugegeben. Die Lösung wird 12 Tage unter Argonatmosphäre gerührt, anschließend bis zur Trockene i. Vak. eingedunstet. Zum verbleibenden Rückstand wird n-Hexan gegeben, wobei sich nur ein Teil des Niederschlages auflöst. Der verbleibende Niederschlag wird abfiltriert und nochmals mit n-Hexan behandelt. Die vereinigten n-Hexanlösungen, die die Zielverbindungen enthalten, werden nach Einengen säulenchromatografisch gereinigt (Kieselgel 60, 50 cm × 1 cm, Chloroform/Ethylacetat 9,5:0,5). Es werden erhalten:

**23**; 2,8 g (48,5%) Gemisch aus **23a** und **23b** wie 1:4; (entnommen aus NMR-Daten)

**24**; 2,0 g (30,0%) Gemisch aus **24a** und **24b** wie 1:5. (entnommen aus NMR-Daten)

(<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten siehe Tabellen 2 und 3)

3.2.5. Darstellung von 2-(Dimethylalkylsilyl)ethyl-β-D-glucopyranosid (**14**, **16**), 2-(Dimethylalkylsilyl)ethyl-β-D-galactopyranosid (**18**, **20**), 2-(Dimethylalkylsilyl)ethyl-β-D-mannopyranosid (**30**, **31**)

In einem 250 ml Rundkolben werden 1,0 g der Produktgemische **5/13** (2:1) bzw. **7/15** (2:1), **5/17** (1:1) bzw. **7/19** (1:1) in 25 ml absol. MeOH gelöst und mit 0,1 N KOMe versetzt bis ein pH-Wert von 8 erreicht wird. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur wird über Ionenaustauscher (Duelite H<sup>+</sup>) neutralisiert und eingedunstet. Nach Zugabe von n-Hexan fällt ein weißer Niederschlag aus, der abfiltriert wird. Es werden erhalten:

**14**; 0,6 g, Schmp.: 80–82 °C

**16**; 0,24 g, Schmp.: 65–67 °C

**18**; 0,58 g, Schmp.: 56–58 °C

**20**; 0,36 g, Schmp.: 58–60 °C

Obwohl wir die Verbindungen **21a**, **b** und **22a**, **b** nur in geringen Ausbeuten erhielten, konnte auch hier die Abspaltung der Schutzgruppen chromatografisch nachgewiesen werden. Nach Umsetzung der Substanzgemische **5/28/21a/21b** bzw. **7/29/22a/22b** mit KOMe in abs. MeOH in analoger Weise, konnten jedoch nur Substanzgemische aus **28/30** bzw. **29/31** erhalten werden, deren säulenchromatografische Trennung (Kieselgel 60, 60 cm × 1 cm, CHCl<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>OH wie 10:1) uns nicht gelang. (<sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>29</sup>Si-NMR-Daten siehe Tabellen 2 und 3)

## Literatur

- Richter, H.; Kunath, Ute; Salama, Z. B.; Nuhn, P.; Nindl, H.: Pharmazie **47**, 300 (1992)
- Richter, H.; Salama, Z. B.; Kunath, Ute; Meyer, H. W.; Nindl, H.; Nuhn, P.: Pharmazie **47**, 385 (1992)
- Richter, H.; Kunath, Ute; Nuhn, P.; Salama, Z. B.; Meyer, H. W.: Sci. Pharm. **60**, 210 (1992)
- Aisa, A. M.; Krätzer, D.; Richter, H.: Pharmazie **53**, 751 (1998)
- Aisa, A. M.; Richter, H.: Carbohydr. Res. **321**, 168 (1999)
- Aisa, A. M.; Enke, Susanne; Richter, H.: J. Organomet. Chem. **575**, 126 (1999)
- Krätzer, D.: Diplomarbeit, FB Pharmazie, Martin-Luther-Universität Halle 1997
- Heine, L.: Diplomarbeit, FB Pharmazie, Martin-Luther-Universität Halle 1998
- Enke, S.: Diplomarbeit, FB Pharmazie, Martin-Luther-Universität Halle 1998
- Fiandor, J.; Garcia-Lopez, M. T.; De la Heras, F. G.; Mendez-Castrillon, P.: Synthesis **12**, 1121 (1985)
- Sim, M. M.; Kondo, H.; Wong, Ch.-H.: J. Am. Chem. Soc. **115**, 2260 (1993)
- Bonner, W. A.: Synthesis **80**, 3372 (1958)
- Utamura, T.; Kurumatsu, K.; Suwa, K.; Koizumi, K.; Shingu, T. Chem. Pharm. Bull. **34**, 2341 (1986)
- Fessenden, R. J.; Fessenden, J. S.: Synthesis **11**, 3535 (1967)
- Picotin, G.; Miginiac, Ph.: J. Org. Chem. **52**, 4796 (1987)
- Gerlach, H.: Helv. Chim. Acta **60**, 3039 (1977)
- Micheel, F.; Micheel, H.: Ber. **63**, 386 (1930)
- Jansson, K.; Ahlfors, S.; Frejd, T.; Kihlberg, J.; Magnusson, G.: J. Org. Chem. **53**, 5629 (1988)
- Paulsen, H.; Pries, M.; Lorentzen, J. P.: Liebigs Ann. Chem. **389** (1994)
- Kochetkov, N. K.; Shizkov, O. S.; Bochkov, A. F.: Int. Rev. Sci. Org. Chem. **60** 3942 (1973)
- Sznajdman, M. L.; Johnson, S. C.; Crasto, C.; Hecht, S.: J. Org. Chem. **60**, 3942 (1995)
- Pozsgay, V.: Tetrahedron Lett. **34**, 7175 (1993)
- Günther, H.: „NMR – Spektroskopie“, S. 196 Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 1992
- Autorenkollektiv Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 18. Auflage, Berlin 1990

Received November 29, 1999

Accepted February 10, 2000

Prof. Dr. Heinrich Richter  
Institut für Pharmaz. Chemie  
Wolfgang-Langenbeck-Str. 4  
D-06120 Halle  
richter@pharmazie.uni-halle.de