

PRACA  
DOKTORSKA

INSTYTUT CHEMII ORGANICZNEJ  
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

Rozprawa doktorska

**PRZEGRUPOWANIA ETERÓW WINYLOWYCH I ACETALI KETENÓW  
KATALIZOWANE KWASAMI LEWISA**

mgr inż. Elżbieta Maziarz

A-21-6  
K-c-130  
K-g-172  
K-c-126  
K-c-125

Praca przedstawiona Radzie Naukowej  
Instytutu Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk  
w celu uzyskania stopnia doktora nauk chemicznych

Promotor:

Prof. dr hab. Bartłomiej Furman

Biblioteka Instytutu Chemii Organicznej PAN

O-B.387/16



90000000194115

Warszawa 2016



UNIA EUROPEJSKA  
EUROPEJSKI FUNDUSZ  
ROZWOJU REGIONALNEGO





B. Orig. 387/16

*Składam najserdeczniejsze podziękowania dla Promotora prof. dr hab. inż. Bartłomieja Furmana, za cały poświęcony mi czas, za cenne uwagi oraz za wszechstronną pomoc, która była dużym wsparciem podczas wykonywania niniejszej pracy.*

*Pragnę podziękować też wszystkim Koleżankom i Kolegom z zespołu II IChO PAN za życzliwość, która spotykała mnie na każdym kroku oraz za okazaną pomoc.*





**Wyniki badań zaprezentowane w niniejszej dysertacji zostały opublikowane w następującym czasopiśmie:**

1) Maziarz, E.; Furman, B. "Acid catalyzed rearrangement of vinyl and ketene acetals", *Tetrahedron* **2014**, 70, 1651-1658.

**Pozostałe publikacje:**

2) Szcześniak, P.; Stecko, S.; Maziarz, E.; Staszewska-Krajewska, O.; Furman, B. „Synthesis of polyhydroxylated quinolizidine and indolizidine scaffolds from sugar-derived lactams via a one-pot reduction/Mannich/Michael sequence”, *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 10487-10503.

3) Szcześniak, P.; Maziarz, E.; Stecko, S.; Furman, B. „Synthesis of Polyhydroxylated Piperidine and Pyrrolidine Peptidomimetics via One-Pot Sequential Lactam Reduction/Joullié-Ugi Reaction”, *J. Org. Chem.* **2015**; 80, 3621-3633.

4) Bednarski, M.; Otto, M.; Dudek, M.; Kołaczkowski, M.; Bucki, A.; Siwek, A.; Groszek, G.; Maziarz, E.; Wilk, P.; Sapa, J. „Synthesis and Pharmacological Activity of a New Series of 1-(1H-Indol-4-yloxy)-3-(2-(2-methoxyphenoxy)ethylamino)propan-2-ol Analogs”, *Archiv der Pharmazie* **2016**; 349, 211-223.

**Wyniki badań zostały również zaprezentowane na następujących konferencjach:**

1) 21 - 25 IX 2015 Polska, Gdańsk, 58 Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, prezentacja posteru pt. „Elżbieta Maziarz, Bartłomiej Furman, *Przegrupowania anomerycznych eterów winylowych – nowa metoda syntezy C-glikozydów i C-disacharydów.*”;

2) 8 V 2015 Polska, Warszawa, XII Warszawskie Seminarium Doktorantów Chemików - ChemSession'15, prezentacja posteru pt. „Elżbieta Maziarz, Bartłomiej Furman, *Badania nad przegrupowaniem anomerycznych eterów winylowych. Synteza C-disacharydów.*”;

3) 24 – 28 IX 2014 Gruzja, Tbilisi, 3-rd International Conference of Organic Chemistry - ICOC-2014, prezentacja posteru pt. „Elżbieta Maziarz, Bartłomiej Furman, *Acid Catalyzed Rearrangement of Vinyl and Ketene Acetals – stereoselective synthesis of C-glycosides and related compounds*”;

4) 20 – 24 IX 2014 Gruzja, Tbilisi, 8-th Eurasian Meeting on Heterocyclic Chemistry - EAMHC-2014, prezentacja posteru pt. „Elżbieta Maziarz, Bartłomiej Furman, *Acid Catalyzed Rearrangement of Vinyl and Ketene Acetals – stereoselective synthesis of C-glycosides and related compounds*”;

- 5) 13 – 18 VII 2014 Belgia, Louvain-la-Neuve, 14th Belgian Organic Synthesis Symposium BOSS XIV, prezentacja posteru pt. „Elżbieta Maziarz, Bartłomiej Furman, *Acid Catalyzed Rearrangement of Vinyl and Ketene Acetals*”;
- 6) 16 V 2014 Polska, Warszawa, XI Warszawskie Seminarium Doktorantów Chemików - ChemSession'14, prezentacja posteru pt. „Elżbieta Maziarz, Bartłomiej Furman, *Przegrupowania eterów winylowych i acetalu ketenów katalizowane kwasami Lewisa*”;
- 7) 7 – 12 VII 2013 Francja, Marsylia, 18th European Symposium on Organic Chemistry - ESOC 2013, prezentacja posteru pt. „Elżbieta Maziarz, Bartłomiej Furman, *Lewis Acid catalyzed rearrangement of vinyl acetals and vinyl ethers*”;
- 8) 17 V 2013 Polska, Warszawa, X Warszawskie Seminarium Doktorantów Chemików - ChemSession'13, prezentacja posteru pt. „Elżbieta Maziarz, Bartłomiej Furman, *Katalizowane kwasami Lewisa przegrupowania octanów winylowych jako metoda syntezy alkoksy ketonów i estrów*”;
- 9) 21 – 22 IX 2012 Rosja, Sankt Petersburg, Sympozjum "Frontiers of Organometallic Chemistry" FOC-2012, prezentacja posteru pt. „Elżbieta Maziarz, Bartłomiej Furman, *Vinyl acetals to beta-alkoxy ketones by Tebbe methylenation and acid-induced rearrangement*”;
- 10) 15 – 20 IX 2012 Rosja, Moskwa, Międzynarodowa Konferencja "Catalysis in Organic Synthesis" ICCOS-2012, prezentacja posteru pt. „Elżbieta Maziarz, Bartłomiej Furman, *Vinyl acetals to beta-alkoxy ketones by Tebbe methylenation and acid-induced rearrangement*”;

**Niniejsze badania były finansowane z następujących źródeł:**

- 1) Projekt realizowany ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka, „Cukry jako surowce odnawialne w syntezie produktów o wysokiej wartości dodanej” Projekt nr POIG.01.01.02-14-102/09 (2010 – 2014 – wykonawca projektu);
- 2) Grant Preludium 8 ze środków Narodowego Centrum Nauki, „Badania nad stereoselektywnym przegrupowaniem cyklicznych eterów winylowych w związku karbocykliczne katalizowanym kwasami Lewisa”; Grant nr 2014/15/N/ST5/01983 (kierownik).



Wykaz skrótów stosowanych w niniejszej dysertacji:

Ac - acetyl	HR MS - wysokorozdzielcza spektrometria mas
AIBN - 2,2'-azoizobutyronitryl	IR - spektroskopia w podczerwieni
Ar - aryl	KHMDS – heksametyldisilazan potasu
aq – roztwór wodny	LA - kwas Lewisia
BINOL – 1,1'-binaftol	LDA - diizopropylamidek litu
Bn - benzyl	LiHMDS- heksametyldisilazan litu
Boc - <i>tert</i> -butoksykarbonyl	Me - metyl
BOM - benzyloksymetyl	MEM - metoksyetoksymetyl
Bu - butyl	Mes - mesyl (metanosulfonyl)
<i>t</i> -Bu - <i>tert</i> -butyl	MOM – metoksymetyl
CAN - azotan amonowo-cerowy	MS - spektrometria mas
cod - 1,5-cyklooktadien	NIS- N-jodoimid kwasu bursztynowego
CMMP – fosforany cyjanometylenotrimetylowe	NMR - spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego
Cp - cyklopentadienyl	NOE - jądrowy efekt Overhausera
Cy – cykloheksyl	Nu – nukleofil
dba – dibenzylidenoacetone	Ph – fenyl
DBU - 1,8-diazabicyklo[5.4.0]undek-7-en	PMB - <i>p</i> -metoksybenzyl
DCE - dichloroetan	<i>i</i> -Pr - <i>izo</i> -propyl
DIBAL-H - wodorek diisobutyloglinowy	TBDMS - <i>tert</i> -butyldimetylosilil
DMAP - <i>N,N</i> -4-dimetyloaminopirydyna	Tf - tryflan (trifluorometylosulfonyl)
DME - dimetoksyetan	THF - tetrahydrofuran
DMF - dimetyloformamid	TLC - chromatografia cienkowarstwowa
DMSO - dimetylosulfotlenek	TMEDA – <i>N,N,N',N'</i> -tetrametyloetylenodiamina
EI - jonizacja elektronowa	TMS – trimetylosili
ESI - jonizacja techniką elektrosprej	t.t. - temperatura topnienia
Et - Etyl	t.wrz. - temperatura wrzenia
HMPA - heksametylotriamid kwasu fosforowego	



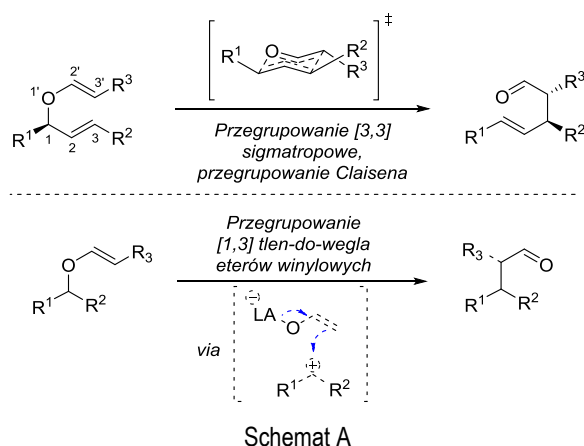
Spis treści:

<b>1. Cel i zakres pracy .....</b>	<b>11</b>
<b>2. Część literaturowa .....</b>	<b>13</b>
2.1. Synteza eterów winylowych .....	13
2.1.1. Katalizowana metalami przejściowymi reakcja transwinylowania .....	14
2.1.2. Reakcje redukcji eterów fosforanowo-winylowych .....	16
2.1.3. Funkcjonalizacja istniejących eterów winylowych .....	17
2.1.4. Zasadowa izomeryzacja eterów allilowych.....	19
2.1.5. Izomeryzacja eterów allilowych katalizowana metalami przejściowymi.....	21
2.1.6. Reakcje podstawienia acetali allilowych .....	22
2.1.7. Zastosowanie eterów acetylenowych w syntezie eterów winylowych .....	23
2.1.8. Reakcje eliminacji .....	24
2.1.9. Reakcje olefinowania grupy karbonylowej .....	26
2.1.9.1. Reakcja Wittiga i jej modyfikacje.....	27
2.1.9.2. Olefinacja Petersona.....	29
2.1.9.3. Olefinacja Julia.....	29
2.1.9.4. Reakcje olefinowania związkami metalokarbenowymi.....	31
2.1.10. Reakcje addycji alkoholi.....	36
2.1.11. Reakcje sprzęgania węgiel-tlen .....	38
2.1.11.1. Reakcje sprzęgania katalizowane kompleksami palladu.....	38
2.1.11.2. Reakcje sprzęgania katalizowane kompleksami miedzi.....	39
2.2. Zastosowanie eterów winylowych w syntezie organicznej .....	43
2.2.1. Reakcje [4+2] cykloaddycji – reakcje Dielsa-Aldera.....	43
2.2.2. Reakcje 1,3-dipolarnej cykloaddycji.....	48
2.2.3. Reakcje [2+1] cykloaddycji - cyklopropanowania .....	52
2.2.4. Reakcje [2+2] cykloaddycji.....	53
2.2.5. Inne reakcje chiralnych eterów winylowych.....	54
<b>3. Badania własne.....</b>	<b>60</b>
3.1. Wprowadzenie .....	60
3.2. Przegrupowania prostych eterów winylowych i octanów winylowych.....	60
3.2.1. Synteza substratów.....	60
3.2.2. Reakcje przegrupowania octanów winylowych i eterów winylowych.....	64
3.2.3. Reakcje przegrupowania eterów allilowych.....	67

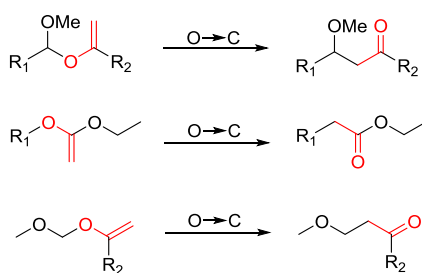
3.2.4. Reakcje przegrupowania eterów winylowych, eterów allilowych i prostych acetalii ketenów – pozostałe przykłady .....	70
3.2.4.1. Przegrupowania eterów winylowych pochodnych benzhydrołu .....	70
3.2.4.2. Przegrupowania eterów allilowych pochodnych benzhydrołu, alkoholu <i>p</i> -metoksybenzylowego, trytylowego i ferrocenometylowego .....	71
3.2.4.3. Przegrupowania acetalii ketenów do estrów .....	73
3.2.5. Mechanizm procesu przegrupowania .....	75
3.3. Przegrupowania anomerycznych eterów winylowych i acetalii ketenów pochodnych cukrów – synteza C-glikozydów .....	76
3.3.1. Izomeryzacja anomerycznych eterów allilowych i przegrupowanie powstałych eterów winylowych .....	76
3.3.2. Przegrupowanie anomerycznych eterów winylowych otrzymanych z odpowiednich anomerycznych estrów pochodnych cukrów prostych .....	77
3.3.3. Przegrupowanie anomerycznych acetalii ketenów .....	88
3.4. Przegrupowanie anomerycznych eterów winylowych jako metoda syntezy C-disacharydów .....	95
3.5. Przegrupowanie anomerycznych eterów winylowych i acetalii ketenów pochodnych aminocukrów - nowa metoda syntezy polihydroksylowych karbapenamów i karbacefamów ...	99
3.6. Winylogowy wariant reakcji Petasisa-Ferrirera .....	106
<b>4. Podsumowanie i wnioski .....</b>	<b>109</b>
<b>5. Część eksperymentalna .....</b>	<b>110</b>
5.1. Informacje ogólne .....	110
5.2. Procedury i opisy związków .....	110
<b>Cytowana literatura: .....</b>	<b>189</b>

## 1. Cel i zakres pracy

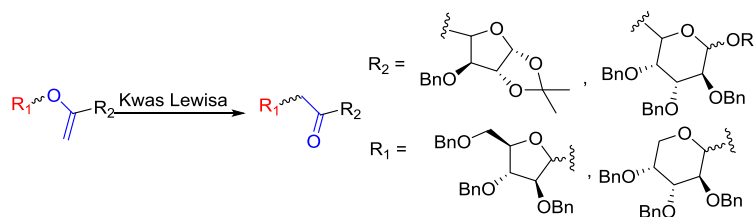
Z punktu widzenia syntetycznej chemii organicznej etery winylowe ulegają dwóm podstawowym przekształceniom. Pierwsze z nich to, prowadzące do  $\gamma,\delta$ -nienasyconych związków karbonylowych, [3,3] sigmatropowe przegrupowanie eterów allilowo-winylowych lub allilowo-arylowych zwane przegrupowaniem Claisena. Drugą zdecydowanie mniej zbadaną transformacją eterów winylowych jest reakcja [1,3] przegrupowania, prowadząca do układów karbonylowych (Schemat A). W tym przypadku, rozerwanie wiązania C-O w eterze winylowym, katalizowane kwasem Lewisa, prowadzi do stabilizowanego karbokationu i ekwiwalentu enolanu. Powstające związki przejściowe ulegają rekombinacji z utworzeniem nowego wiązania węgiel-węgiel. Najbardziej rozpowszechniony wariant tego przegrupowania obejmuje związki, w którym podczas rozerwania wiązania C-O powstaje stabilizowany kation oksokarbeniowy.



Celem niniejszej pracy było opracowanie skutecznej metody tworzenia nowego wiązania węgiel-węgiel w wyniku katalizowanego kwasami Lewisa reakcji przegrupowaniu [1,3] bogatych w elektrony olefin takich jak octany winylowe, acetale ketenów czy etery winylowe (Schemat B).

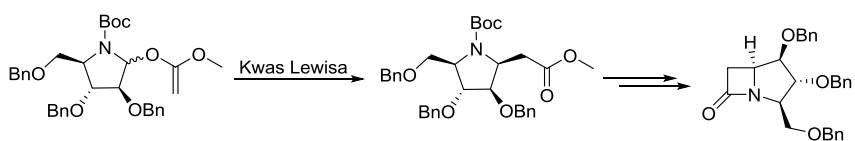


Zastąpienie grup  $R_1$  i/lub  $R_2$  resztami węglowodanowymi pochodnymi furanoz oraz piranoz otworzy drogę do strukturalnie zróżnicowanych C-glikozydów i C-disacharydów – połączeń wchodzących w skład złożonych związków naturalnych, będących inhibitorami procesów enzymatycznych, w których biorą udział cukry proste (Schemat C).



Schemat C

Wymieniając fragment węglowodanowy na iminocukier i przegrupowując tak otrzymane anomeryczne acetale ketenów planowałam otrzymać odpowiednie cykliczne  $\beta$ -aminokwasy, stanowiące użyteczne syntony w syntezie  $\beta$ -laktamów (Schemat D).

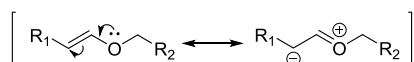


Schemat D

## 2. Część literaturowa

### 2.1. Synteza eterów winylowych

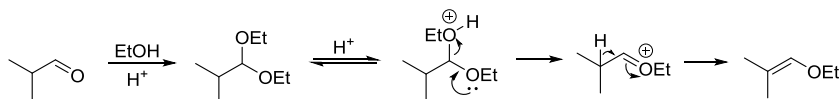
Etery winylowe (etry enoli) należą do strukturalnie prostych, bardzo reaktywnych związków organicznych. Związki te czasem nazywane są aktywowanymi alkenami, ponieważ wolna para elektronowa tlenu jest sprzężona z wiązaniem podwójnym. Tlen przekazuje elektrony tworząc nową strukturę rezonansową z wiązaniem podwójnym zwaną jonem oksoniowym (Rysunek 1).



Rysunek 1. Struktury rezonansowe w eterach winylowych

Ze względu na swoją reaktywność etery winylowe znajdują szerokie zastosowanie syntetyczne, głównie w reakcjach addycji nukleofilii tlenowych lub azotowych, katalizowanych kwasem (synteza acetalu lub amini), reakcjach  $\alpha$ -metalacji prowadzących do aktywnych winylowych związków metaloorganicznych, reakcjach cykloaddycji czy przegrupowaniach jonowych  $\text{O} \rightarrow \text{C}$ , prowadzących do powstania nowego wiązania węgiel-węgiel. Ponadto etery winylowe dzięki łatwości, z jaką ulegają fotopolimeryzacji są powszechnie wykorzystywane do otrzymywania polimerów fotoutwardzalnych i farb.<sup>1</sup>

Na przestrzeni lat opracowano wiele użytecznych metod syntezy eterów winylowych, a wyniki te były wielokrotnie omawiane w artykułach przeglądowych.<sup>2</sup> Historycznie, pierwszą metodą syntezy eterów winylowych jest dwuetapowy proces pozwalający na przekształcenie aldehydów w etery enoli.<sup>3</sup> Pierwszy etap procesu stanowi synteza acetalu katalizowana kwasem, który w tych warunkach ulega eliminacji z wydzieleniem cząsteczki alkoholu (usuwanego najczęściej przez destylację), prowadząc do eteru winylowego (Schemat 1).



Schemat 1. Synteza eterów winylowych z eterów enoli

Etap eliminacji jest mechanistycznie zbliżony do reakcji hydrolizy acetalu, jednak gdy w środowisku nie występuje woda, obserwujemy eliminację protonu, prowadzącą do eteru winylowego. Opisując proces precyzyjnie - bez czynnika nukleofilowego (woda) nie następuje reakcja substytucji S<sub>N</sub>1, a zachodząca reakcja eliminacji E1 prowadzi do cząsteczki eteru winylowego (Schemat 1).

W dalszej części niniejszego przeglądu przedstawione zostaną wyselekcjonowane przykłady otrzymywania eterów winylowych według typów reakcji. Przy wyborze omawianych metod szczególny nacisk położyłam na syntezy strukturalnie zróżnicowanych eterów winylowych,



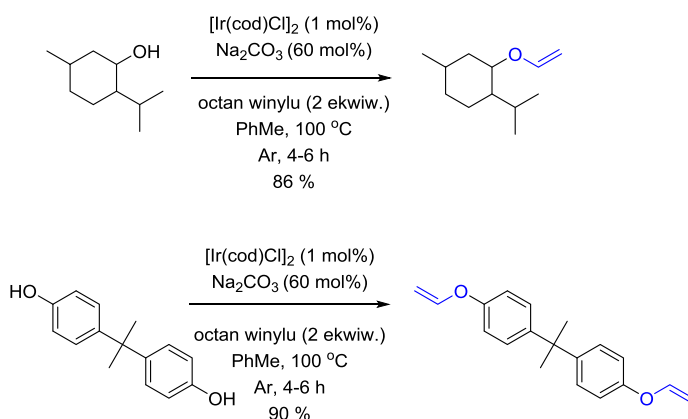


użytecznych w dalszych przemianach oraz na reakcje przebiegające w sposób chemoselektywny.

### 2.1.1. Katalizowana metalami przejściowymi reakcja transwinylowania

Dostępnych handlowo jest tylko kilka eterów winylowych, takich jak octan winylu, eter etylowo-winyłowy czy eter butylowo-winyłowy. Już w latach 50-tych stwierdzono, że sole rtęci (II) katalizują reakcję przeniesienia grupy winylowej z prostych eterów winylowych do cząsteczek alkoholi (transwinylowanie).<sup>4</sup> Podobny proces przebiega w obecności katalitycznych ilości innych kompleksów metali przejściowych.<sup>2c</sup> Powyższa reakcja stanowi dogodną metodą syntezy bardziej złożonych eterów winylowych. Mechanizm transwinylowania obejmuje, w pierwszym etapie kompleksowanie przez metal przejściowy wiązania  $\pi$  eteru winylowego, a następnie przebiega alkoksy-metylowanie. Następcza eliminacja prowadzi do końcowego produktu. W reakcji tej stosuje się zazwyczaj nadmiar wyjściowego eteru, aby przesunąć równowagę w stronę pożądanego produktu.<sup>2c</sup>

W roku 2002 Ishi i współpracownicy przedstawili uniwersalną, katalityczną metodę otrzymywania eterów winylowych z octanu winylu i różnych alkoholi, w tym dioli i alkoholi trzeczlorzędowych.<sup>5</sup> Najbardziej efektywnym kompleksem okazał się kompleks irydu  $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ . Autorzy zbadali szereg zasad oraz kompleksów metali i dobrali optymalne warunki prowadzenia reakcji. Ilościową wydajność modelowej reakcji pomiędzy alkoholem *n*-oktylowym oraz octanem winylu, uzyskali dla wymienionego wyżej kompleksu irydu wobec  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  jako zasady. Następnie, w zoptymalizowanych warunkach, przeprowadzili reakcje z szeregiem alkoholi (Schemat 2). Typowe wydajności wahały się w zakresie od 80 do 95 %.<sup>5</sup>

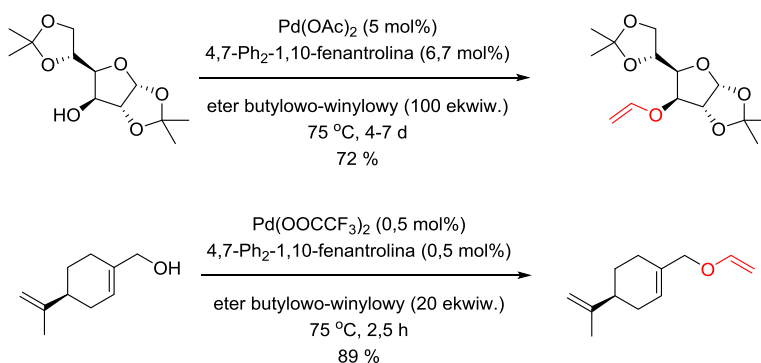


Schemat 2. Przykładowe reakcje winylowania alkoholi katalizowane kompleksami irydu

Schlaf i współpracownicy zaobserwowali aktywność kompleksów palladu w procesie transwinylowania. Autorzy dowiedli, że kompleksy palladu typu (L-L)Pd(OAc)<sub>2</sub> (gdzie L-L = ligand 2,2'-bipirydylowy lub 1,10-fenantrolinowy), skutecznie promują reakcje winylowania grup hydroksylowych monosacharydów.<sup>6</sup> Wcześniej, tego typu katalizatory zostały z powodzeniem

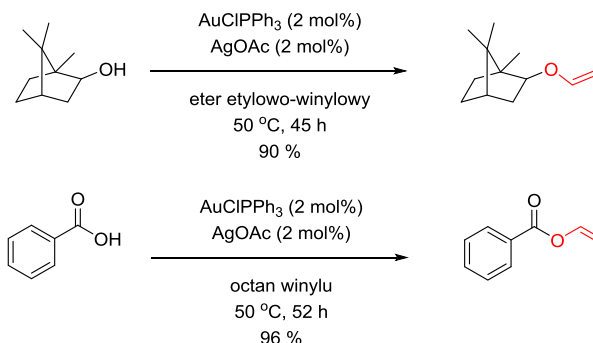
wykorzystane w reakcjach winylowania steroidów, wypierając stosowane uprzednio do tego typu reakcji sole rtęci (II).<sup>7</sup>

Z kolei Grupa Schlafa przeprowadziła reakcje alkoholi pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowych z eterem butylowo-winylovym, który stanowił zarówno źródło grupy winylowej jak i rozpuszczalnik.<sup>8</sup> W grupie zbadanych alkoholi, w szczególności alkoholi allilowych, wykazano, że najefektywniejszym katalizatorem jest kompleks trifluorooctanu palladu(II) z podstawionymi fenantrolinami (Schemat 3). Dodatkowo stwierdzono, że reakcje katalizowane kompleksami palladu są bardziej wydajne, w porównaniu do powyżej przedstawionych, katalizowanych związkami irydowymi reakcji tych samych alkoholi. Jedynie, w przypadku winylowania fenolu, kompleksy irydowe okazały się skuteczniejsze.



Schemat 3. Przykładowe reakcje winylowania alkoholi katalizowane kompleksami palladu

W roku 2008 ukazała się praca Tokunagi, który w podobnych reakcjach winylowania alkoholi, zastosował kompleksy złota(I).<sup>9</sup> Charakteryzują się one lepszą  $\pi$  kwasowością Lewisa w porównaniu z innymi kompleksami metali przejściowych.<sup>8,6,10,5</sup> W porównaniu z katalizatorami irydowymi i palladowymi, przedstawiona przez autorów metoda, może być zastosowana także do winylowania kwasów karboksylowych (Schemat 4). Najlepszym układem katalitycznym okazała się mieszanina handlowo dostępnego kompleksu złota(I) AuClPPH<sub>3</sub> z AgOAc.

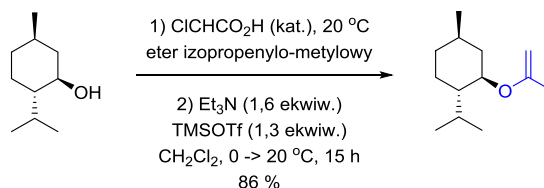


Schemat 4. Przykładowe reakcje winylowania alkoholi i kwasów karboksylowych katalizowane kompleksami złota

Wymienione powyżej procesy katalityczne mają zarówno wady jak i zalety. Stosowany jako źródło grupy winylowej octan winylu jest lepszy w porównaniu z innymi komercyjnie

dostępny eterami alkilowo-winyłowymi ze względu na fakt, że powstający kwas octowy nie konkuruje z alkoholem podczas procesu alkoksy-metalowania. Kompleksy irydowe wymagają stosowania dużo wyższych temperatur prowadzenia reakcji, ale tylko dwóch ekwiwalentów reagenta stanowiącego źródło grupy winyłowej. Reakcje z użyciem palladu lub złota prowadzi się w dużym nadmiarze związku winyłowego, ale za to w niższej temperaturze. Dodatkowym ograniczeniem stosowalności metody opartej na kompleksach złota jest ich wysoka cena. Wszystkie te metodologie mogą być stosowane do funkcjonalizacji grup hydroksylowych jedynie fragmentem etylenowym (proste etery winyłowe), co stanowi ich kolejną wadę.

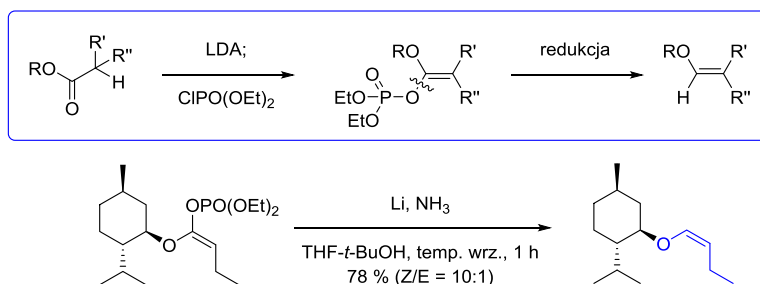
Interesującą metodę syntezy eterów winyłowych opracował Brown i współpracownicy, którzy zastosowali sekwencję addycji i następczej eliminacji do otrzymania nieracemicznych eterów winyłowych.<sup>11</sup> W pierwszym etapie alkohol ulega, katalizowanej kwasem, reakcji z eterem winyłowym tworząc odpowiednie mieszane acetale lub ketale. W kolejnym etapie, mieszanina aminy i tryfluoroboranu trimetylosilowego indukuje eliminację grupy alkoksylowej, umożliwiając uzyskanie eteru winyłowego (Schemat 5). Ze względu na dwuetapową procedurę, metodologia ta nie jest zbyt często wykorzystywana. Dodatkowo, alkohole które poddaje się winyłowaniu, muszą być bardziej sterycznie rozbudowane od opuszczającej grupy alkoksylowej, aby zapewnić jej wydajną eliminację.



Schemat 5. Przykładowe reakcje winyłowania alkoholi katalizowane kwasami

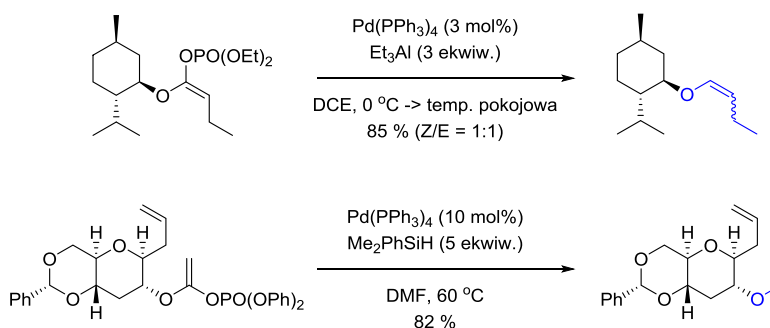
### 2.1.2. Reakcje redukcji eterów fosforanowo-winyłowych

Inna metoda otrzymywania bardziej rozbudowanych eterów winyłowych, polega na redukcji eterów fosforanowo-winyłowych. Związki te otrzymuje się w prosty sposób poprzez fosforylowanie estrów enolanowych chlorofosforanami. Redukcję otrzymanych eterów można przeprowadzić na wiele sposobów.<sup>12</sup> W warunkach redukcji Bircha otrzymuje się odpowiednie etery winyłowe bez zmiany stereochemii wyjściowego alkeny (Schemat 6).<sup>13</sup> Pomimo faktu, że metoda ta jest wydajna, zastosowane warunki redukcji wykluczają użycie substratów posiadających grupy funkcyjne, które mogłyby ulec redukcji.



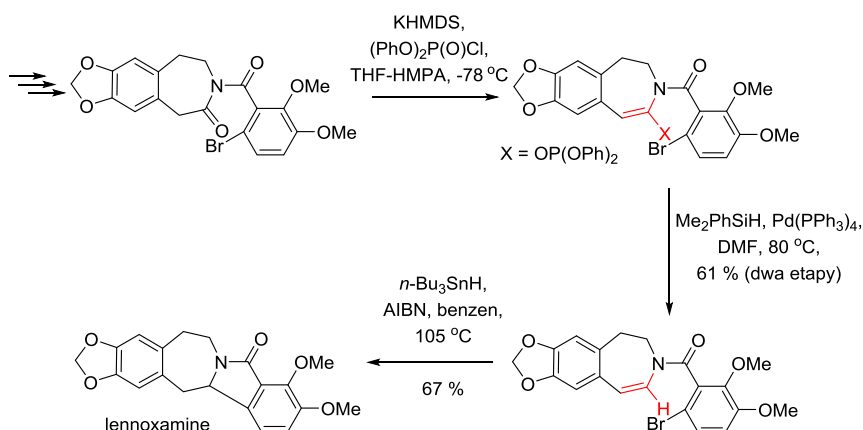
Schemat 6. Redukcja eterów fosforanowo-winylowych

Grupy fosforanowe mogą być także usunięte wobec kompleksów palladu(0) w mieszaninie z czynnikami redukującymi.<sup>14</sup> Przykładowe reakcje zostały przedstawione na schemacie 7. Zdolność palladu do izomeryzacji wiązania podwójnego, skutkuje zmianą (częściową) konfiguracji podwójnego wiązania, prowadząc do mieszaniny produktów.



Schemat 7. Reakcje redukcji eterów fosforanowo-winylowych katalizowane palladem

Ogromną zaletą metodologii opartej na redukcji eterów fosforanowo-winylowych jest duża różnorodność substratów, które można otrzymać w prosty sposób. Przedstawiona metodologia została, między innymi, zastosowana w syntezie alkaloidu lennoxaminy (Schemat 8).<sup>14</sup>



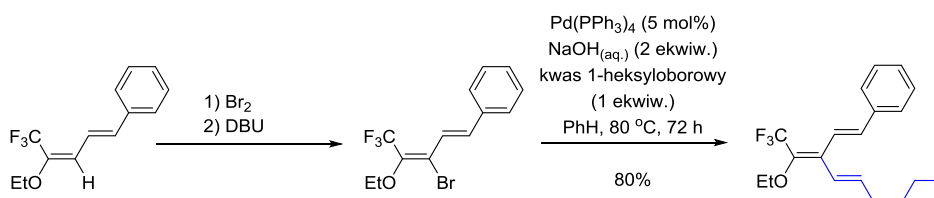
Schemat 8. Synteza alkaloidu lennoxaminy

### 2.1.3. Funkcjonalizacja istniejących eterów winylowych

Wykorzystując katalizowane metalami przejściowymi reakcje sprzęgania, można przekształcić proste etery winyłowe w bardziej złożone układy. Ta klasa reakcji nie obejmuje

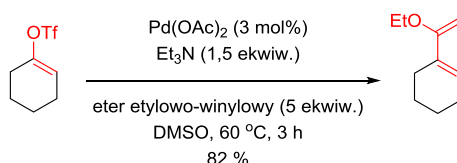
nowych reakcji otrzymywania eterów winylowych, ale należy wspomnieć o nich w kontekście ich przydatności do syntezy złożonych strukturalnie eterów winylowych.

Begue i współpracownicy wykorzystali tradycyjne procesy sprzęgania katalizowane palladem (reakcja Suzuki) do przekształcenia podstawionych halogenem eterów winylowych w bardziej (Schemat 9).<sup>15</sup> Podobnie Rossi i współpracownicy zastosowali sprzęganie typu Negishi do modyfikacji eterów winylowych.<sup>16</sup>



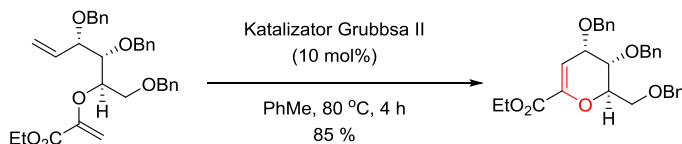
Schemat 9. Modyfikacja eterów winylowych poprzez sprzęganie Suzuki

Katalizowana palladem reakcja Hecka stanowi użyteczne narzędzie do bezpośredniego rozbudowywania prostych eterów winylowych. W roku 1988 Hallberg i współpracownicy wykorzystali reakcję Hecka do sprzęgania eterów winylowych z tryflowymi eterami enoli. Otrzymali w ten sposób szereg 2-alkoksy-1,3-dienów z dobrymi wydajnościami (Schemat 10).<sup>17</sup> Związki te stanowią cenne substraty w reakcjach [4+2]-cykloaddycji. Regiochemia reakcji jest skutkiem względów elektronowych nie zaś przestrzennych.<sup>18</sup>



Schemat 10. Przykład modyfikacji eteru etylowo-winylowego poprzez reakcję Hecka

Etery winylowe są wykorzystywane jako dogodne substraty w reakcji metatezy prowadzącej do otrzymania cyklicznych eterów enoli. Metodologię tę zastosowali między innymi Rutjes i współpracownicy (Schemat 11).<sup>19</sup> W roku 2006 ukazała się praca Hoveydy dotycząca enancjoselektywnego otrzymywania cyklicznych eterów enoli poprzez katalityczną asymetryczną reakcję metatezy zamknięcia pierścienia.<sup>20</sup>

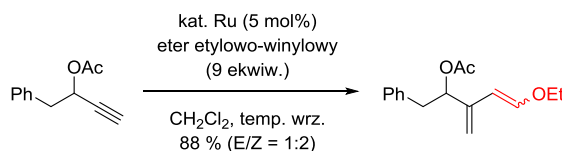
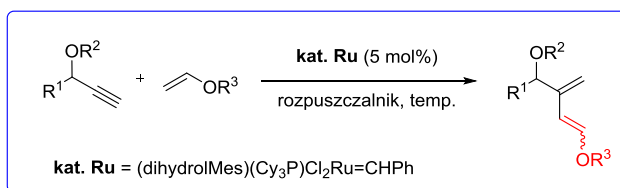


Schemat 11. Metateza zamknięcia pierścienia liniowych eterów winylowych

Etery enoli stosuje się również w reakcjach en-yne z alkinami. Procedurę tę przedstawił po raz pierwszy Diver i współpracownicy.<sup>21</sup> Autorzy otrzymali szereg alkoksydienów (Schemat 12), które są użytecznymi substratami w reakcjach Diels-Aldera. W reakcji tej otrzymuje się ostateczne produkty z wysoką wydajnością, lecz słabą E/Z stereoselektywnością. Wykorzystując



krzyżową, wewnątrzcząsteczkową metatezę zabezpieczonych alkoholi propargilowych z alkenami, można otrzymać cykliczne etery enoli.<sup>22</sup>

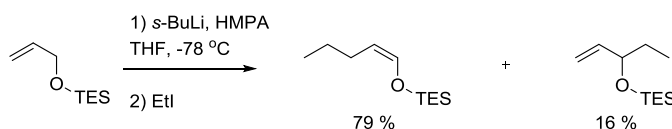


Schemat 12. Krzyżowa metateza eterów enoli z alkinami

#### 2.1.4. Zasadowa izomeryzacja eterów allilowych

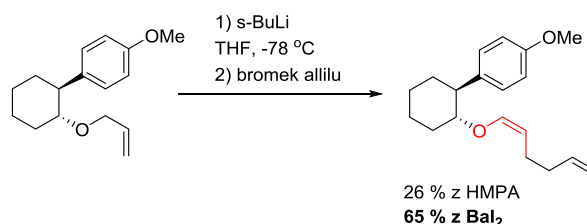
Ze względu na łatwość ich otrzymywania etery allilowe są użytecznymi substratami w syntezie eterów winylowych.

Pod wpływem silnej zasady następuje deprotonowanie pozycji allilowej, co daje stabilizowany rezonansem karboanion. Utworzony karboanion może zostać wychwycony przez elektrofile takie jak halogenki alkilowe. Proces prowadzi do mieszaniny produktów alkilowania, zarówno w pozycji  $\alpha$ , jak i  $\gamma$  do grupy alkoksylowej. Proces ten został jednocześnie przedstawiony przez grupy Ingolda<sup>23</sup> i Evansa<sup>24</sup> (Schemat 13).



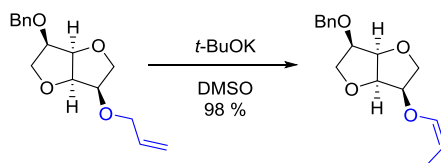
Schemat 13. Alkilowanie eterów allilowych

Metoda ta prowadzi głównie do otrzymywania (Z)-eterów winylowych. Autorzy objaśnili ten fakt na podstawie tworzenia się pięciocząłowego chelatu zawierającego  $\gamma$ -karboanion oraz tlen z grupy alkoksylowej i kation litowy. Ten związek pośredni może być dodatkowo stabilizowany poprzez wymianę litu na bar, jak to opisali Langlois i współpracownicy.<sup>25</sup> Transmetalacja skutkuje wzrostem wydajności i stereoselektywności reakcji (Schemat 14).



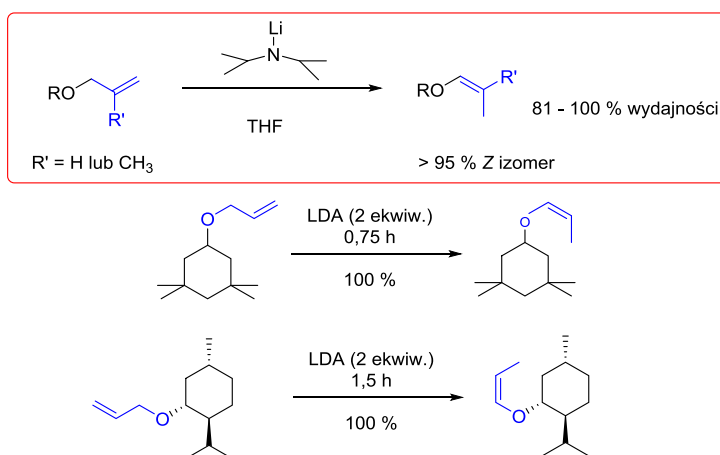
Schemat 14. Alkilowanie  $\gamma$ -anionów z wykorzystaniem BaI<sub>2</sub>

Prosta izomeryzacja wiązania podwójnego, może być przeprowadzona z zastosowaniem *tert*-butanolanu potasu (Schemat 15).<sup>26</sup> Także w tym przypadku stereoselektywność jest tłumaczona chelatowaniem utworzonego pośrednio anionu.



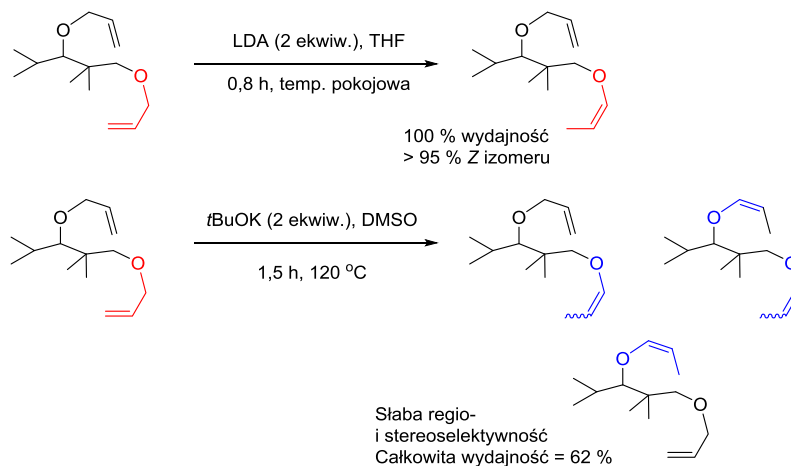
Schemat 15. Izomeryzacja eterów allilowych *tert*-butanolanem potasu

W roku 2010 Willard i współpracownicy zaobserwowali, że zastosowanie LDA skutecznie promuje izomeryzację eterów allilowych do odpowiednich *Z*-eterów winylowych z wysoką stereoselektywnością (Schemat 16).<sup>27</sup> Zaobserwowano, że czas reakcji wydłuża się dla eterów allilowych z większą zawadą przestrzenną.



Schemat 16. Izomeryzacja eterów allilowych katalizowana LDA

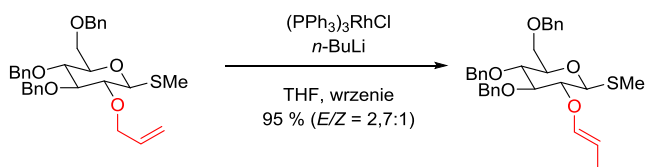
Autorzy przeprowadzili kilka eksperymentów z użyciem *tert*-butanolanu potasu i porównali wyniki uzyskane w reakcjach izomeryzacji inicjowanej LDA. Okazało się, że w obecności LDA te same reakcje przebiegają w łagodniejszych warunkach (temperatura pokojowa) i w krótszym czasie z bardzo wysoką wydajnością oraz znakomitą *Z* selektywnością (Schemat 17).



Schemat 17. Porównanie izomeryzacji wiązania podwójnego katalizowanej LDA oraz *t*-BuOK

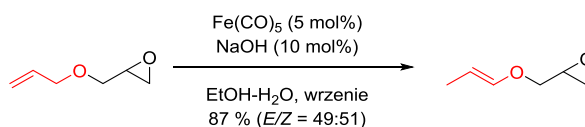
### 2.1.5. Izomeryzacja eterów allilowych katalizowana metalami przejściowymi

Wodorki metali ulegają *syn* addycji (hydrometalowanie) do alkenu, a następcza  $\beta$ -eliminacja, prowadzi do termodynamicznie trwalszego, bardziej podstawionego alkenu. Jeżeli w tym procesie jako substratu użyje się eter allilowy, jako produkt otrzymuje się etery winylowe. Tego typu przekształcenie zostało opisane przez Sewarda i jego współpracowników w 2002 r.<sup>28</sup> Autorzy przeprowadzili izomeryzację 2-O-allilo pochodnych glikozydowych, wykorzystując kompleksy typu  $(PPh_3)_3RhCl$  (katalizator Wilkinsona) w kombinacji z *n*-butyllitem (Schemat 18).



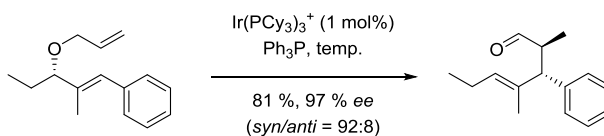
Schemat 18. Izomeryzacja eterów allilowych katalizowana wodorkiem metalu

Kong i Crivello opisali, że pięciokarbonyl żelaza efektywnie katalizuje reakcje izomeryzacji eterów allilowych do eterów winylowych (Schemat 19).<sup>29</sup>



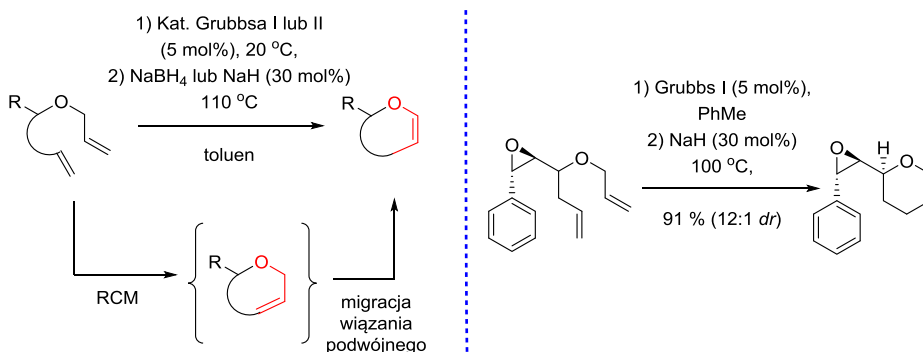
Schemat 19. Izomeryzacja eterów allilowych katalizowana pięciokarbonylkim żelaza

W późniejszych latach Nelson i Wang opracowali metodę izomeryzacji eterów dialilowych z wykorzystaniem katalizatora irydowego. Pomimo prób, autorom nie udało im się wydzielić oczekiwanego eteru allilo-winylowego. W warunkach reakcji ulegał on przegrupowaniu Claisena. Zaobserwowano również, że izomeryzacji wiązania podwójnego ulega mniej podstawiony fragment allilowy (Schemat 20).<sup>30</sup>



Schemat 20. Izomeryzacja eterów allilowych z następczym przegrupowaniem Claisena katalizowana kompleksami irydu

Etery allilowe zostały zastosowane w kaskadowych reakcjach metatezy zamknięcia pierścienia i następczej izomeryzacji wiązania podwójnego z wykorzystaniem katalizy kompleksami rutenu (katalizatory Grubbsa I i II generacji). W wyniku tych przekształceń otrzymuje się cykliczne etery enoli z wysoką wydajnością (Schemat 21).<sup>31</sup>



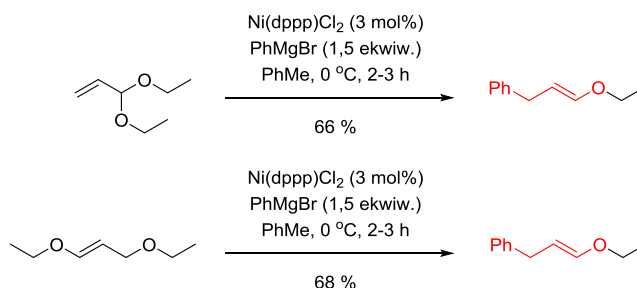
Schemat 21. Kaskadowa reakcja metatezy zamknięcia pierścienia/izomeryzacji eteru allilowego

Izomeryzacja wiązań podwójnych eterach allilowych przebiega w znacznie łagodniejszych warunkach w obecności wodorków metali przejściowych niż wobec silnych zasad. Należy odnotować, że omawiane wodorki, posiadają także swoje wady, wśród których jako jedną z głównych należy wymienić słabą, w porównaniu z izomeryzacją zasadową, stereoselektywność otrzymywanych alkenów.

### 2.1.6. Reakcje podstawienia acetalu allilowych

Kolejną klasę użytecznych substratów do syntezy eterów winylowych stanowią acetale  $\alpha,\beta$ -nienasyconych aldehydów i ketonów.

Acetale tego typu zastosowano w reakcjach otrzymywania odpowiednich eterów winylowych katalizowanych kompleksami niklu typu  $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ . W pierwszym etapie tworzy się kompleks  $\pi$ -allilo-niklowy, który w reakcji ze związkiem Grignarda, prowadzi do końcowego eteru (*E*)-alkenylowego.<sup>32</sup> Podobnie przebiegają reakcje z wykorzystaniem 1,3-dialkoksyal-1-enów, prowadząc do tych samych produktów (Schemat 22).<sup>32</sup> Metoda cechuje wysoka stereoselektywność, gdyż powstaje izomer *E* (wyłącznie lub w przewadze), bez względu na stereochemię wyjściowego alkeny. Autorzy wyjaśniają tę obserwację na podstawie tworzenia przejściowego kompleksu  $\pi$ -allilo-niklowego o względnej konfiguracji *syn*.

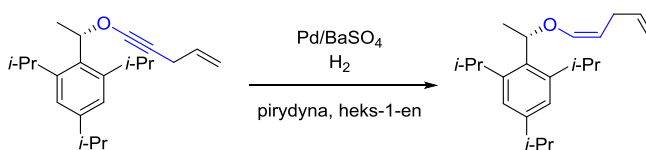
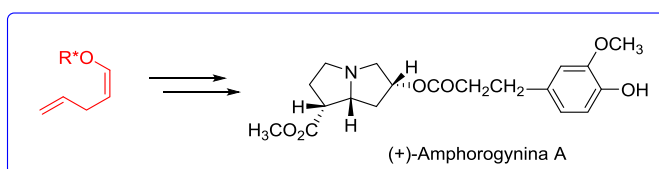


Schemat 22. Podstawienie acetalu allilowych katalizowane nikiem

### 2.1.7. Zastosowanie eterów acetylenowych w syntezie eterów winylowych

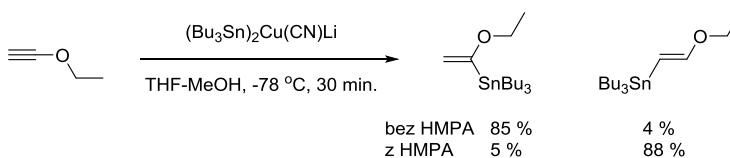
Alkynole,<sup>33</sup> takie jak dostępny handlowo eter etynylo-etylowy, mogą zostać przekształcone w etery winylowe poprzez addycję do  $\pi$ -wiązania alkinu.

W roku 2003 Greene i współpracownicy wykorzystali częściowe uwodornienie alkynoli za pomocą katalizatora Lindlar'a w syntezie alkaloidu pirolizydynowego (+)-amforoginy A (Schemat 23).<sup>34</sup> Alkynole w tych warunkach prowadzą stereoselektywnie do Z-eterów enoli.



Schemat 23. Redukcja Lindlar'a eterów acetylenowych

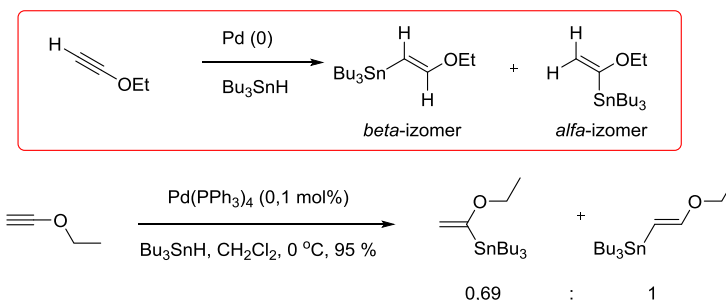
Oehlschlager i Cabezas<sup>35</sup> zaobserwowali, że cyniany miedziowe w reakcji z eterami etynyłowymi tworzą sfunkcjonalizowane cyną etery winylowe (Schemat 24). Regiochemia tej reakcji może być kontrolowana poprzez dodatek do mieszaniny reakcyjnej heksametylofosforoamidu (HMPA).<sup>35</sup> Wadą powyżej przedstawionego procesu jest fakt, że stosowane reagenty cynianocyjanki miedzi są trudne w syntezie. Dodatkowo, po reakcji pozostaje stechiometryczna ilość cyny jako produkt uboczny.



Schemat 24. Addycja cynianów miedziowych do eterów acetylenowych

W roku 2008 Kwon i Andrews<sup>36</sup> pokazali, że te same produkty można otrzymać w reakcji addycji wodorku tributylowy do eterów etynyłowych, katalizowanej palladem (0). Opracowaną metodę charakteryzuje niska selektywność, prowadząc do mieszaniny produktów w proporcji  $\beta$ -/ $\alpha$ - odpowiednio 1:0,69 (Schemat 25).<sup>36</sup>





Schemat 25. Katalizowana palladem addycja wodorku trialkilocyny do eterów acetylenowych

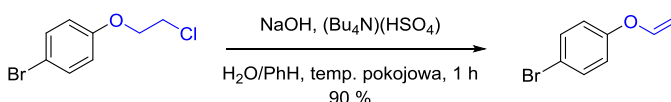
Powyższe etery winylowe znalazły zastosowanie w reakcjach sprzęgania Stille'a i służą między innymi do otrzymywania strukturalnie złożonych eterów enoli.

Dużą wadą metod syntezy eterów winylowych poprzez reakcje addycji do eterów acetylenowych, są trudności w syntezie substratów. Ogranicza to znacznie użyteczność omawianych metod.

### 2.1.8. Reakcje eliminacji

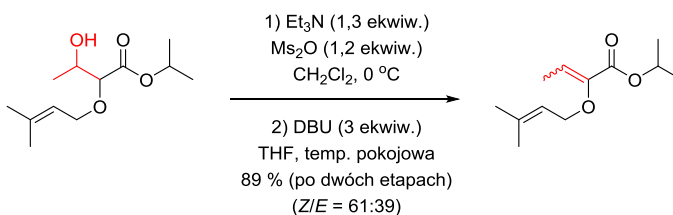
Etery posiadające w pozycji  $\alpha$  lub  $\beta$  grupy opuszczające, stanowią użyteczną klasę substratów w syntezie eterów enoli. Ulegają one reakcjom eliminacji do odpowiednich grup alkenylowych.<sup>37</sup>

Najprostszy przypadek stanowią reakcje eliminacji  $\beta$ -halogeno eterów w warunkach zasadowych (Schemat 26).<sup>38</sup> W poniższej procedurze, autorzy zaproponowali dogodną metodę syntezy eterów arylo-winylowych.<sup>38</sup> Reakcja jest prowadzona w łagodnych warunkach, a wydajności otrzymywanych eterów są wysokie.



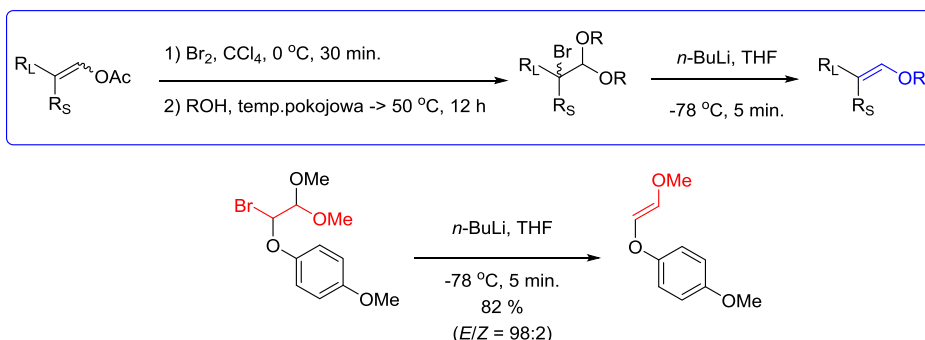
Schemat 26. Eliminacja  $\beta$ -halogeno eterów

Hiersemann i współpracownicy zaobserwowali, że odpowiednie  $\beta$ -hydroksy etery mogą być przekształcone w estry sulfonowe, a te w warunkach zasadowych ulegają eliminacji do eterów winylowych. Metodologia ta została wykorzystana w syntezie substratów do przegrupowania Claisena. Całą syntezę prowadzona w łagodnych warunkach (temperatura pokojowa). W wyniku reakcji otrzymano produkty z wysoką wydajnością. Do wad tej metodologii należy zaliczyć niską *E/Z* selektywność (Schemat 27).<sup>39</sup>



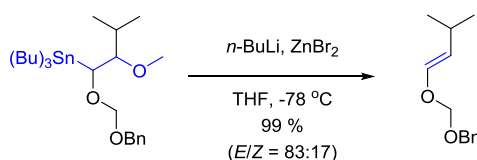
Schemat 27. Eliminacja eterów  $\beta$ -sulfonianowych

Alternatywną drogę syntezy eterów enoli, stanowi *anti*-eliminacja acetalu  $\alpha$ -halodialkylowych opisana przez Jewa i współpracowników w roku 2000 (Schemat 28).<sup>40</sup>



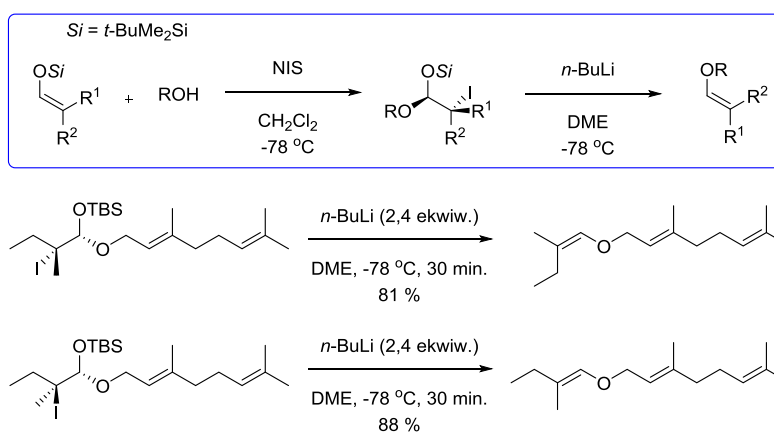
Schemat 28. Otrzymywanie eterów (*E*)-enoli z  $\alpha$ -bromodialkiloacetalu

McGarvey i współpracownicy zaobserwowali, że proces transmetalowania 1,2-dierów cynowych z butyloitem, może również z powodzeniem prowadzić do eterów enoli (Schemat 29).<sup>41</sup>



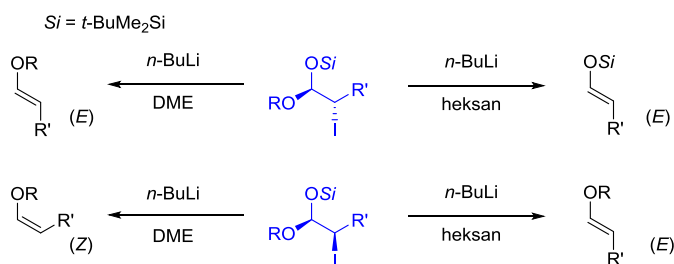
Schemat 29. Eliminacja 1,2-dierów cynowych

Utimoto i współpracownicy zaprezentowali stereoselektywną metodę syntezy eterów allilowo-winylowych z silylowych eterów enoli.<sup>42</sup> Silylowe etery enoli zostały w łatwy sposób przekształcone w  $\beta$ -jodo ketale w wyniku działania mieszaniny *N*-jodosukcynoimidu i odpowiedniego alkoholu, te zaś w wyniku promowanej butyloitem eliminacji, dały oczekiwane etery winylowe (Schemat 30).<sup>42</sup>



Schemat 30. Otrzymywanie i eliminacja mieszanych ketali

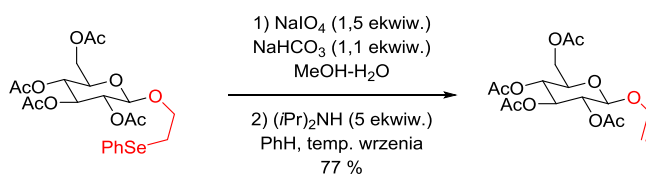
Autorzy zaobserwowali, że na przebieg reakcji eliminacji duży wpływ wywiera użyty rozpuszczalnik (Schemat 31).



Schemat 31. Wpływ rozpuszczalnika na przebieg reakcji eliminacji mieszanych ketali

Na podstawie poczynionych obserwacji zaproponowano mechanizm powyższej reakcji. W heksanie, reakcja może przebiegać poprzez *syn* periplanarny stan przejściowy właściwy reakcji E2. Grupa silyloksylowa jest koordynowana do litu i powoduje to atak anionu butylowego na jod. Natomiast, w polarnych rozpuszczalnikach takich jak DME lub mieszanina DME z HMPA, lit jest otoczony przez rozpuszczalnik i nie może być koordynowany przez grupy silyloksylową lub alkoksylową. W DME, ze względu na *anti*-eliminację, z izomeru *treo* otrzymujemy Z-produkt, natomiast izomer *erythro* prowadzi do E-produktu.<sup>42</sup>

Etery winylowe można również otrzymać w wyniku sekwencji reakcji utleniania i eliminacji eterów, które w pozycji  $\beta$  posiadają grupę fenyloselenową. Przykładem są reakcje, obejmujące podstawienie bromoglikozydów 2-(fenyloselenylo)etanolem, a następnie ich utlenienie i termoliza, opisane przez Sinaya i współpracowników (Schemat 32).<sup>43</sup> Sekwencja reakcji utlenienia-eliminacji może być z powodzeniem zastosowana dla substratów wrażliwych na działanie silnych zasad, jak w przypadku glikozydu przedstawionego na poniższym schemacie. Metoda ta ma jednak ograniczenia wynikające z faktu, że otrzymywane produkty są pochodnymi 2-(fenyloselenylo)etanolu, co w wyniku eliminacji prowadzi jedynie do uzyskania fragmentu eteru etynylowego (inne pochodne selenowe są trudno dostępne).<sup>43</sup>



Schemat 32. Utlenianie-eliminacja pochodnych selenowych

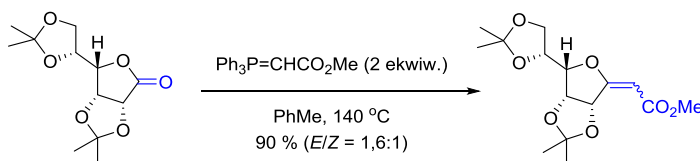
### 2.1.9. Reakcje olefinowania grupy karbonylowej

Istnieje wiele metod przekształcania grupy karbonylowej w podwójne wiązanie węgiel-węgiel. Jeżeli grupa karbonylowa jest częścią estrów lub laktonów, to w wyniku tych transformacji otrzymujemy etery winylowe. Natomiast, jeżeli stosujemy aldehydy lub ketony, należy zastosować odczynniki metylenujące, które już same w swej strukturze zawierają fragmenty eterów. Poniżej zostaną przedstawione główne typy reakcji pozwalające otrzymać oczekiwane eteryenoli w reakcjach metylenowania grup karbonylowych.

### 2.1.9.1. Reakcja Wittiga i jej modyfikacje

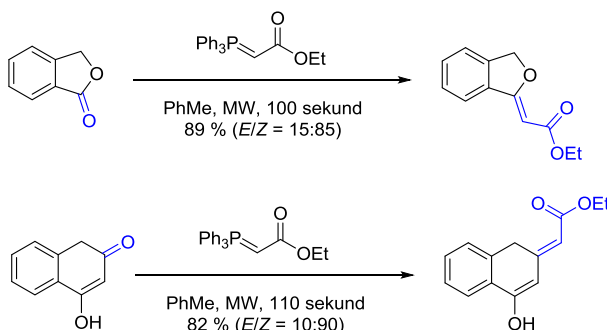
Reakcja Wittiga<sup>44</sup>, pierwotnie została z powodzeniem zastosowana do otrzymywania podwójnego wiązania węgiel-węgiel w wyniku reakcji aldehydów bądź ketonów z podstawionymi fosforanami. Ze względu na zmniejszoną elektrofilowość węgla karbonylowego reakcja Wittiga jest w mniejszym stopniu rozpowszechniona do reakcji z udziałem estrów, a w szczególności amidów. Jednakże istnieje kilka doniesień literaturowych dotyczących zastosowania reakcji Wittiga do metylenowania laktonów i prostych estrów. Przemiany te wymagają jednak zastosowania bardziej drastycznych warunków prowadzenia reakcji lub bardzo reaktywnych substratów fosforanowych.

Lakhrissi i Chapleur opisali skuteczną metodę olefinowania laktonów z użyciem fosforanów (Schemat 33).<sup>45</sup> Kiedy przeprowadzili próby metylenowania wybranego laktonu za pomocą metoksykarbonylometyleno(trifenylo)fosforanu w temperaturze wrzenia tetrahydrofuranu, nie otrzymali oczekiwanego produktu. Jednak ogrzewanie roztworu toluenowego tych związków w 140 °C w szczelnym naczyniu, pozwoliło otrzymać mieszaninę olefin z bardzo wysoką wydajnością. Oczekiwany alken otrzymali jako mieszaninę izomerów E:Z w stosunku 1,6:1.<sup>45</sup>



Schemat 33. Termiczna reakcja Wittiga laktonów

Kilka lat później Yadov i współpracownicy opisali dogodną metodę przekształcania laktonów w etery winylowe w reakcji ze stabilizowanymi ylidami z użyciem promieniowania mikrofalowego. Reakcje prowadzono w toluenie w 90 °C, a oczekiwane produkty powstawały z doskonałą wydajnością chemiczną i umiarkowaną stereoselektywnością (Schemat 34).<sup>46</sup> Te same reakcje, bez użycia mikrofal, prowadzone we wrzącym toluenie nie przebiegają.

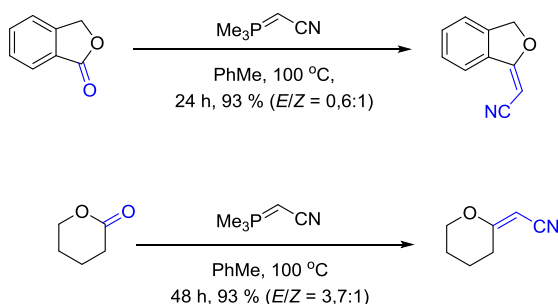


Schemat 34. Reakcja Wittiga z laktonami wspomaganą promieniowaniem mikrofalowym

Przedstawione powyżej ylidy, zazwyczaj wymagają zastosowania wysokich temperatur prowadzonych reakcji. Z tego względu nie mogą być zastosowane do wrażliwych na temperaturę

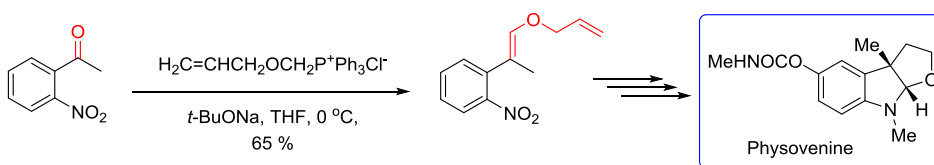
substratów. Dodatkowo, otrzymywane produkty powstają z niską lub umiarkowaną stereoselektywnością.

W roku 2000 Tsunoda wraz ze współpracownikami opisali, że szczególnie reaktywne ylidy jak cyjanometylenotrimetylofosforany (CMMP), mogą być skutecznymi reagentami metylenującymi grupy karbonylowe estrów i laktonów (Schemat 35).<sup>47</sup> Autorzy zaobserwowali, że reakcja benzoesu metylu z CMMP w toluenie w temperaturze pokojowej nie przebiega. Natomiast w 100 °C proces ten biegnie wydajnie (89 %), umożliwiając uzyskanie eteru enolu w wysoką 89% wydajnością. Stosując cyjanometylenotributylofosforan (CMBP) w tej samej reakcji, wydajność odpowiedniego eteru enolu obniżyła się do 61%. Nasuwa to prosty wniosek, że im bardziej rozbudowane grupy alkilowe na fosforze, tym związek jest mniej reaktywnym substratem w nieklasycznych reakcjach Wittiga.<sup>47</sup>



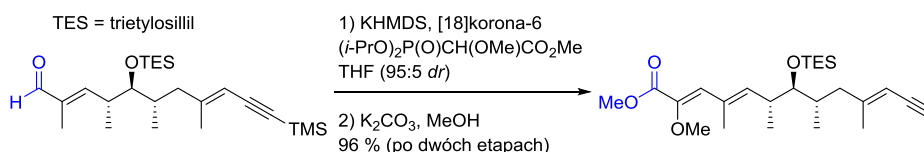
Schemat 35. Olefinowanie laktonów z wykorzystaniem cyjanometylenotrimetylofosforanu

Dalsze badania w obszarze alkynowania (albo olefinowania) z utworzeniem eterów winylowych były poświęcone zastosowaniu ketonów oraz aldehydów. Metodologia ta została z powodzeniem zastosowana przez Kulkarni i współpracowników na jednym z etapów totalnej syntezy alkaloidu physoveniny (Schemat 36).<sup>48</sup>



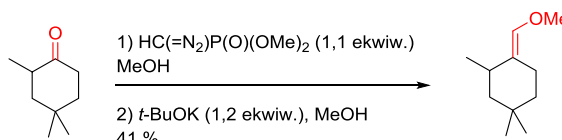
Schemat 36. Olefinowanie ketonów poprzez wykorzystanie fosforanów podstawionych grupą alkoksylową

Z kolei podejście z wykorzystaniem odpowiednich fosfonianów opisali Sinay i Paquet w syntezie oligosacharydów.<sup>49</sup> Metoda ta została w elegancki sposób wykorzystana w totalnej syntezie antybiotyku bafilomycyny A<sub>1</sub> (Schemat 37).<sup>50</sup>



Schemat 37. Olefinowanie aldehydów z wykorzystaniem podstawionej grupą alkoksylową odczynnika Hornera-Wadswortha-Emmonsa

Dalsze badania w obrębie olefinowania polegały na wykorzystaniu diazofosfonianów w syntezie eterów enoli z ketonów. W pierwszym etapie wytwarzana jest pochodna diazowinylova, z której, po eliminacji cząsteczki azotu, generowany jest fragment winylidenowy. Jeżeli w mieszaninie reakcyjnej obecny jest alkohol, utworzony karben ulega insercji do wiązania tlen-wodór z utworzeniem odpowiedniego eteru winylowego. Tego typu reakcje opisał Gilbert i jego współpracownicy w 1983 r. (Schemat 38).<sup>51</sup> Dzięki tej metodologii, można otrzymać z wysoką wydajnością etery winylowe nawet z trzeciorzędowymi alkoholami.

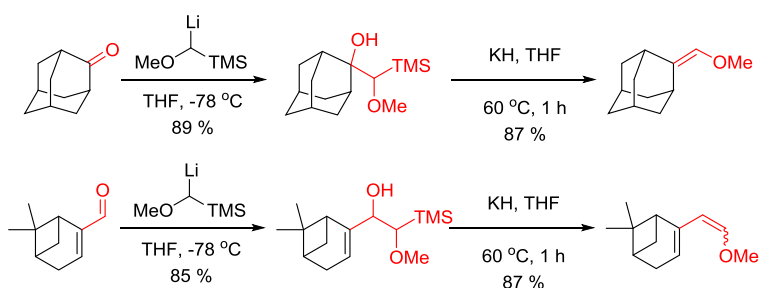


Schemat 38. Metylenowanie ketonów z użyciem dimetylo(diazometylo)fosfonianu i metenolu

### 2.1.9.2. Olefinacja Petersona

Reakcja Petersona jest krzemowym analogiem olefinowania Wittiga, gdzie litowane silyloalkany ulegają reakcji z ketonami i aldehydami, prowadząc do alkenów.<sup>44,52</sup>

W 1982 r. Magnus i Roy<sup>53</sup> opisać metodę wykorzystania alkoksymetylowych związków krzemu do olefinowania aldehydów i ketonów. W tej metodzie otrzymywali oni jako produkty etery winylowe (Schemat 39). Metoda ta nie jest stereoselektywna, ale jest użyteczna dla szerokiej klasy, często wymagających aldehydów i ketonów (zabudowane przestrzennie, nienasycone, Schemat 39).

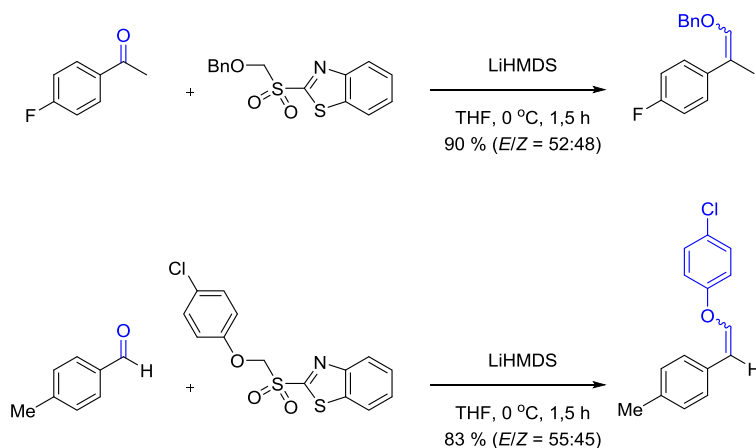


Schemat 39. Olefinowanie Petersona

### 2.1.9.3. Olefinacja Julia

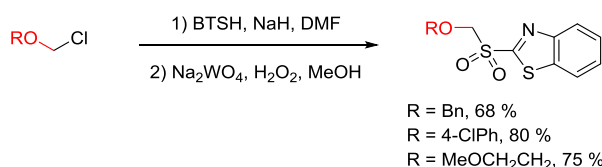
Reakcja olefinowania Julia i jej nowsze warianty stanowią uniwersalną metodą syntezy alkenów z aldehydów i ketonów.<sup>54</sup> Można dzięki niej otrzymać nowe wiązania węgiel-węgiel, które są trudne do syntezy innymi metodami. Pomimo jej użyteczności, metoda wykazuje kilka ograniczeń. Podobnie jak w reakcji Wittiga, także w tej wymagane jest stosowanie silnej zasady. Do wad należy zaliczyć również brak *E/Z* selektywności.

Barthelette i współpracownicy zastosowali aniony alkoksylsulfonylowe do olefinowania aldehydów i ketonów.<sup>55</sup> Jako produkty tych przemian otrzymywali odpowiednie etery winylowe (Schemat 40). Metoda ta jest bardzo skuteczna w przypadku alifatycznych i fenolowych alkoksylsulfonów, aczkolwiek charakteryzuje ją bardzo niska stereoselektywność. Autorzy przeprowadzili optymalizację warunków opisanej przemiany i zaobserwowali, że zastosowanie rozpuszczalników innych niż tetrahydrofuran, obniża wydajność reakcji, a dodatek HMPA lub TMEDA, ma niewielki wpływ na wydajność.<sup>55</sup>



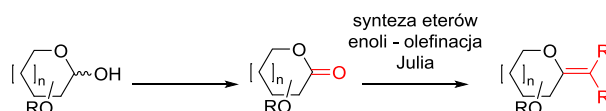
Schemat 40. Reakcja olefinowania Julia z alkoksylsulfonami

Wykorzystywane w powyższej olefinacji alkoksylsulfony można wydajnie i w prosty sposób otrzymać z dostępnych handlowo  $\alpha$ -chloroeterów (np. BOMCl, MEMCl) w sekwencji reakcji: substytucja nukleofilowa z odpowiednimi tiolami i utlenianie atomu siarki nadtleniem wodoru wobec katalitycznej ilości wolframanu sodu (Schemat 41).<sup>55</sup>



Schemat 41. Synteza  $\alpha$ -alkoksylsulfonów

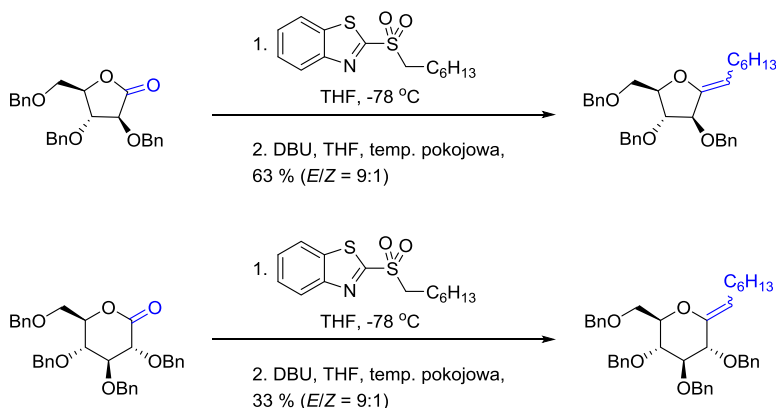
Gueyrard i współpracownicy w roku 2008 przedstawili wyniki dotyczące wykorzystania reakcji Julia w syntezie metylenowych egzoglikali z laktonów pochodzenia cukrowego. Rozszerzyli oni podaną metodologię do syntezy tri- oraz tetra-podstawionych egzoglikali (Schemat 42).<sup>56</sup>



Schemat 42. Olefinowanie laktonów cukrowych z wykorzystaniem reakcji Julia

W większości przypadków, egzoglikale powstają z dobrą wydajnością i *E/Z* selektywnością (Schemat 43).<sup>56</sup> Reakcja jest użyteczna w reakcjach sulfonów z różnymi łańcuchami alkilowymi,

ale nie przebiega dla sulfonów zawierającymi grupy elektroakceptorowe takie jak estry, ketony, nityle oraz pierścienie aromatyczne w pozycji  $\beta$ . Najprawdopodobniej dzieje się tak z powodu małej reaktywności stosowanych  $\alpha$ -litowanych sulfonów.<sup>56</sup>



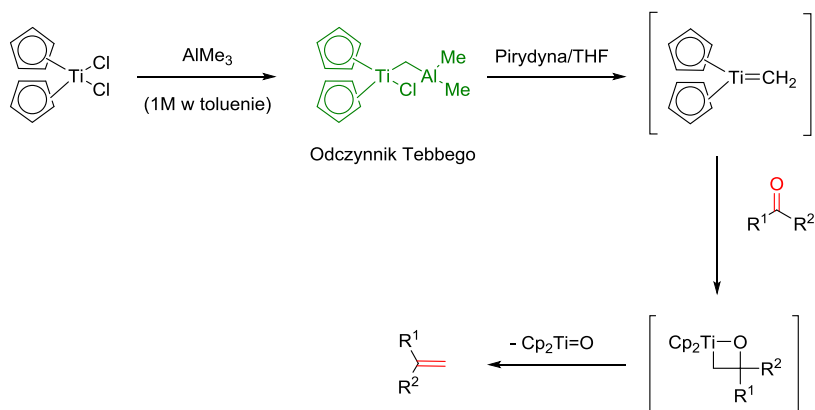
Schemat 43. Olefinacja Julia laktonów pochodzenia cukrowego

#### 2.1.9.4. Reakcje olefinowania związkami metalokarbenowymi

Reakcje metylenowania wykorzystujące karbenoidy są bardzo użyteczne w przypadku, gdy zawodzą klasyczne metody olefinacji związków karbonylowych. Karbenowe kompleksy tytanu wykazują mniejszą zasadowość niż typowe ylidy fosforowe lub siarkowe, co skutkuje możliwością wykorzystania ich w przypadku enolizujących substratów bądź związków posiadających wrażliwe na działanie zasad grupy funkcyjne. Kompleksy karbenowe są także bardziej nukleofilowe niż ylidy fosforowe i siarkowe. Dzięki temu mniej reaktywne grupy karbonylowe (estry, laktony), reagują prowadząc do odpowiednich produktów metylenowania.

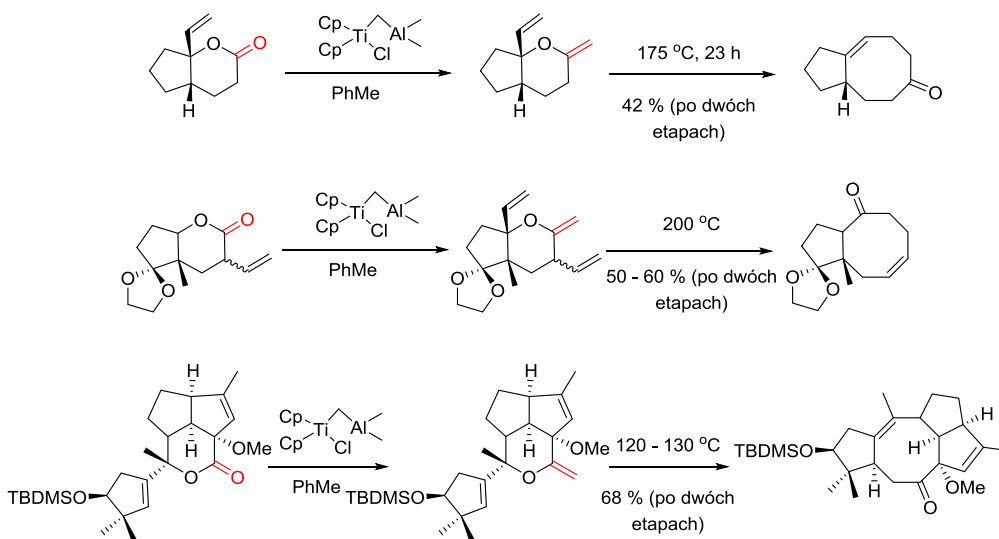
Do najczęściej stosowanych odczynników metalocenowych należy odczynnik Tebbego<sup>57</sup>, który jest metalocyklicznym związkiem tytano-glinowym otrzymany z dichloru tytanocenowego i trimetyloglinu (Schemat 44). Najczęściej stosuje się go jako jednomolowy roztwór w toluenie.<sup>57</sup> Jeżeli odczynnik Tebbego poddamy działaniu zasady Lewisa takiej jak pirydyna lub THF, generowany jest wysoce reaktywny metylenowy tytanocen, który jest właściwym czynnikiem metylenującym grupy karbonylowe. Związek ten reaguje z wieloma pochodnymi kwasów karboksylowych, jak estry, laktony czy amidy. Reakcja przebiega poprzez utworzenie czterocząłowego związku pośredniego, który w wyniku eliminacji daje oczekiwane alkeny (Schemat 44).





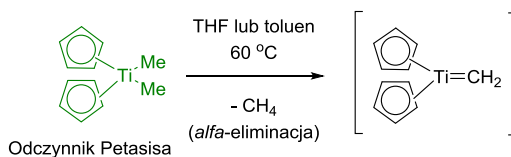
Schemat 44. Otrzymywanie i zastosowanie w syntezie odczynnika Tebbego

Olefinowanie laktonów stanowi dogodną drogę syntezy eterów alilowo-winylowych, które następnie w podwyższonej temperaturze ulegają przegrupowaniu Claisena z dobrą wydajnością. Metoda ta jest jednak ograniczona do otrzymywania pochodnych metylenowych. Pacquette i współpracownicy przebadali zastosowanie odczynnika Tebbego w sekwencji reakcji metylenowanie-przegrupowanie Claisena, która prowadziła do otrzymania substratów w przeprowadzanych przez nich syntezach totalnych produktów naturalnych (Schemat 45).<sup>58</sup>



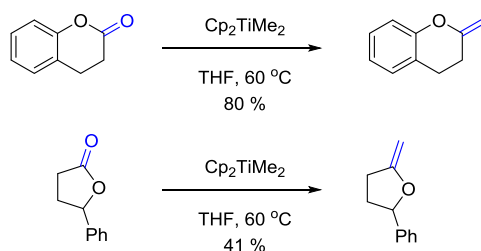
Schemat 45. Metylenowanie laktonów odczynnikiem Tebbego

Kolejną grupę metylenujących odczynników tytanocenowych stanowią kompleksy dimetylotytanocenowe, nazywane od ich twórcy odczynnikiem Petasisa.<sup>59</sup> Odczynnik ten jest otrzymywany z dichlorotytanocenu i metylolitu lub chlorku metylomagnezowego. Po ogrzaniu i eliminacji cząsteczki metanu, otrzymuje się właściwy odczynnik metylenujący (Schemat 46).<sup>59</sup>



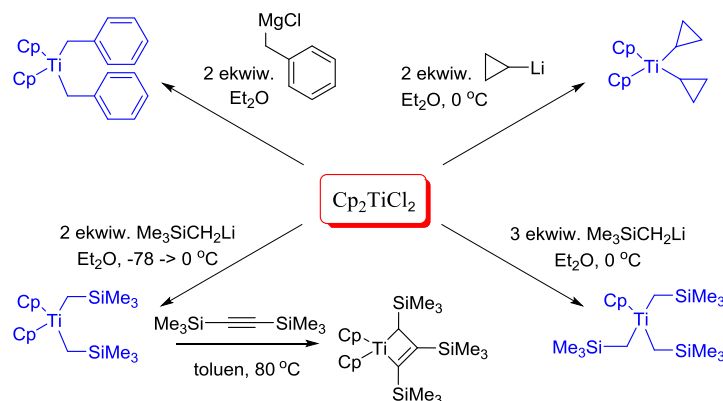
Schemat 46. Otrzymywanie karbenowego kompleksu tytanu z odczynnika Petasisa

Odczynnik Petasisa służy do olefinowania laktonów i estrów, jak również ketonów i aldehydów. Te ostatnie mogą być selektywnie metylenowane w obecności grup estrowych, jeżeli odpowiednio dobierze się ilość odczynnika. Typowo stosuje się dwa ekwiwalenty odczynnika Petasisa, aby skutecznie przeprowadzić reakcję, inaczej potrzebne jest wydłużenie czasu prowadzenia reakcji (Schemat 47).<sup>59</sup> Odczynnik Petasisa, tak jak w przypadku odczynnika Tebbego, z powodzeniem nadaje się do metylenowania związków podatnych na racemizację.



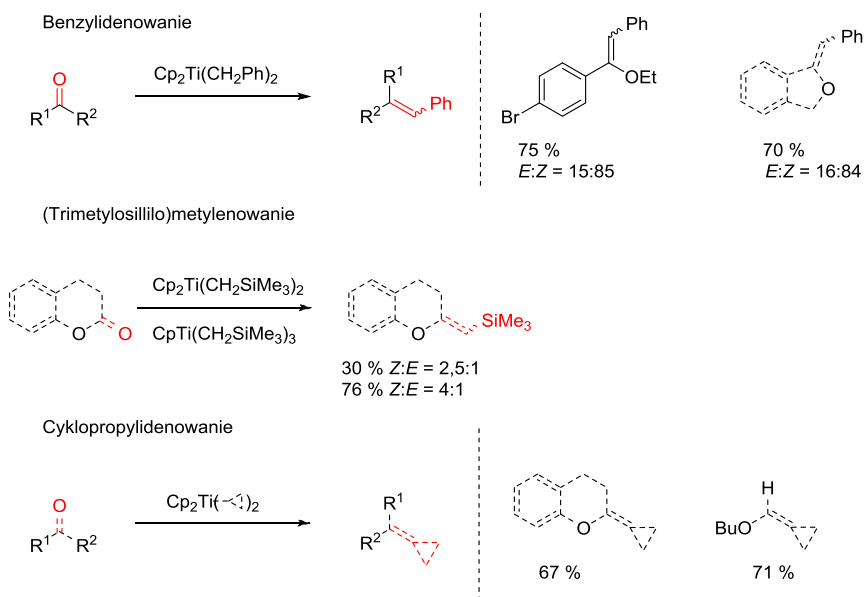
Schemat 47. Olefinowanie laktonów odczynnikiem Petasisa

W wyniku odpowiedniej modyfikacji struktury odczynnika Petasisa, można otrzymać olefiny podstawione grupami takimi jak fenyłowa, trimetylosillilowa czy cyklopropylowa. Odpowiednie dialkilotytanoceny otrzymuje się w prosty sposób z dichlorotytanocenu i związków lito- lub magnezoorganicznych (Schemat 48).<sup>60</sup>



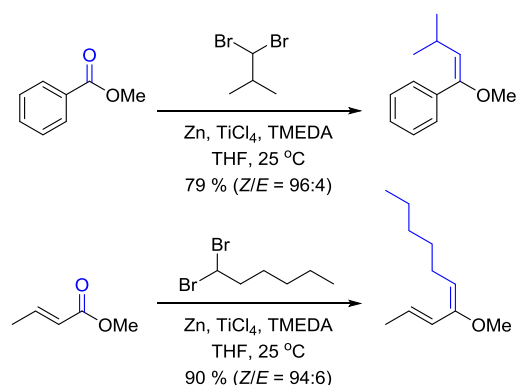
Schemat 48. Otrzymywanie kompleksów dialkilotytanocenowych

Ze względu na reaktywność atomów wodoru w pozycji  $\beta$  w odczynniku Petasisa, jego zastosowanie ogranicza się do metylenowania, silylometylenowania, benzylowania czy cyklopropylidowania związków karbonylowych (Schemat 49).<sup>60</sup>



Schemat 49. Zastosowanie kompleksów dialkylotyranocenowych w syntezie eterów winylowych

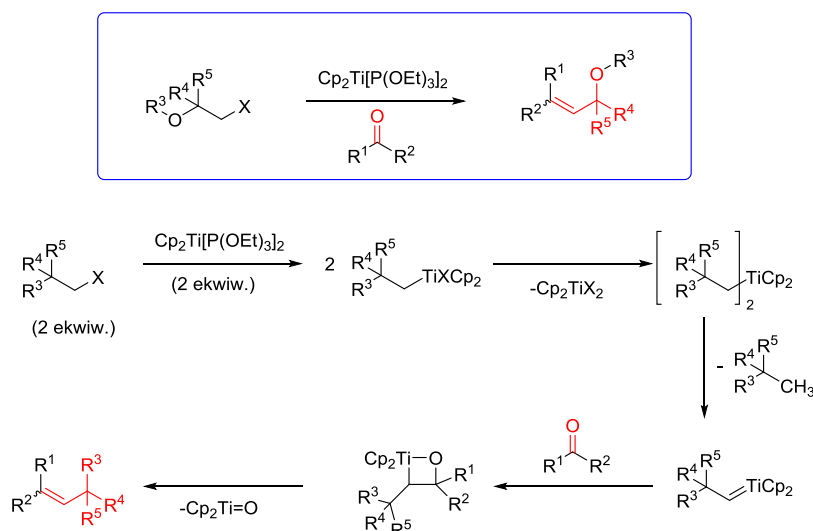
Okazoe i współpracownicy opisali ogólną i stereoselektywną metodę otrzymywania podstawionych eterów winylowych z odpowiednich estrów. Autorzy przekształcali estry w pochodne alkilidenowe w reakcji z mieszaniną geminalnych dihaloalkanów z chlorkiem tytanu (IV) i metalicznym cynkiem w obecności *N,N,N',N'*-tetrametylenodiaminy (Schemat 50).<sup>61</sup> W toku badań zaobserwowano powstawanie produktów ubocznych - ketonów - w wyniku reakcji addycji/eliminacji związków cynko- lub tytanoorganicznych do grupy karbonylowej estru. Dodatek TMEDA znacznie obniżył ilość powstającego produktu ubocznego. Metoda umożliwia uzyskanie selektywnie izomeru Z. Główną jej zaletą jest możliwość użycia odczynników alkilowych, które prowadzą do karbenowych pochodnych zawierających atomy wodoru w pozycji  $\beta$ , co stanowiło ograniczenie w przypadku odczynników Tebbego czy Petasisa.



Schemat 50. Olefinowanie estrów poprzez wytworzone *in situ* karbeny tytanowe

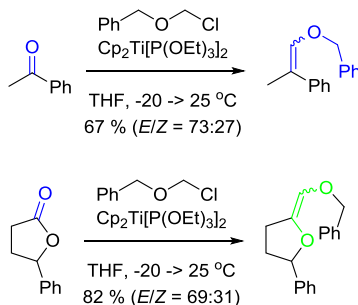
Ciekawa metoda syntezy eterów winylowych, z zastosowaniem kompleksów alkoksymetylotytanocenowych, została opisana przez Takedę i współpracowników.<sup>62</sup> Etery alkosyhalogenometylowe reagują z kompleksem tytanu (II) w wyniku oksydatywnej addycji do wiązania węgiel-halogen, prowadząc do kompleksów tytanu (IV). Właściwy kompleks karbenowy

powstaje w wyniku  $\alpha$ -eliminacji, który reaguje ze związkami karbonylowymi, prowadząc do odpowiednich eterów winylowych (Schemat 51).<sup>62</sup>



Schemat 51. Tworzenie kompleksu alkoksymetylotytanocenowego

Jak wcześniej przedstawiono, kompleks alkoksymetylokarbonenowy w reakcjach z ketonami umożliwia uzyskanie eterów winylowych. Natomiast w reakcjach z estrami, powstają etery bis-winylowe (Schemat 52). W większości przypadków autorzy przeprowadzili reakcje na symetrycznych ketonach. Jeśli jednak zastosowali niesymetryczne ketony lub estry, obserwowali niską *E/Z* selektywność. W prezentowanym alkoksymetylidenowaniu estrów lub laktonów, zauważyli, że izomer *E* powstawał zawsze w przewadze. Ta zaobserwowana selektywność różni się od tej dla alkilidenowania pochodnych kwasów karboksylowych za pomocą związków alkilidenotytanocenowych, gdzie dominują produkty o konfiguracji *Z*.<sup>60a,63</sup> Prawdopodobnie, ze względu na niekorzystne tworzenie się pośrednio powstającego oksytitanocyklobutanu, który jest destabilizowany odpychaniem dipol-dipol między dwoma podstawnikami alkoksyłowymi.<sup>62</sup>

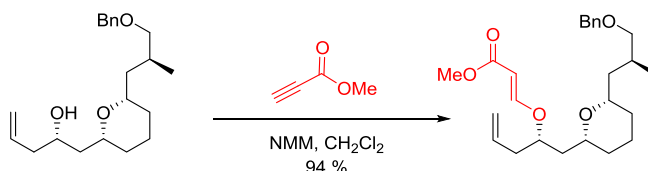


Schemat 52. Olefinowanie za pomocą kompleksu alkoksymetylotytanocenowego

### 2.1.10. Reakcje addycji alkoholi

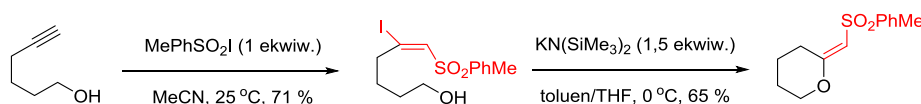
Alkohole są wykorzystywane w różnych reakcjach syntezy eterów winylowych, głównie w wyniku addycji do wiązania potrójnego aktywowanego grupami karbonyłowymi (addycja Michaela), bądź addycję alkoholi do alkinów katalizowaną metalami. W nielicznych przypadkach zastosowano także enole, w których alkilowanie przebiega na atomie tlenu zamiast węgla.

Alkiny stanowią logiczny wybór rozważając dostępne substraty do syntezy eterów winylowych w wyniku addycji alkoholi do wiązania  $\pi$ , co bezpośrednio prowadzi do eterów enoli. Proste alifatyczne alkohole, jak również fenole ulegają 1,4-addycji do aktywowanych alkinów. Reakcję propiolanu metylu z chiralnym alkoholem zastosował Lee i współpracownicy jako kluczowy etap syntezy, prowadzącej do naturalnego związku makrocyklicznego (+)-eksiguolidu (Schemat 53).<sup>64</sup>



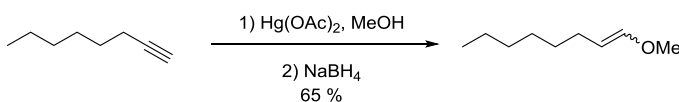
Schemat 53. Katalizowana *N*-metylo morfoliną 1,4-addycja alkoholu do propiolanu metylu

Edwards i współpracownicy opisali metodę, gdzie terminalne alkinole prowadzą do cyklicznych eterów winylowych w wyniku dwuetapowego procesu: addycji jodku tosylowego do wiązania potrójnego i wewnątrzcząsteczkowej eteryfikacji. (Schemat 54).<sup>65</sup>



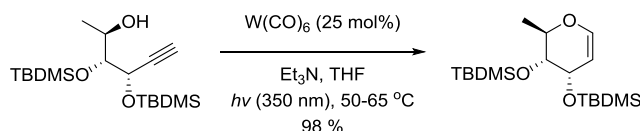
Schemat 54. Aktywacja alkinów przez jodek tosyli i sekwencja wewnątrzcząsteczkowej addycji-eliminacji

Znane są również przemiany wykorzystujące metale przejściowe do utworzenia elektrofilowych kompleksów alkin-metal z prostych, nieaktywowanych alkinów.  $\pi$ -Kompleksy reagują z alkoholami, dając etery winylowe. Jedną z najbardziej znanych i prawdopodobnie najstarszych metod jest oparta na alkoksyręczeniu i następnie eliminacji rtęci. Hudrlik i współpracownicy opisali metodologię, gdzie różne nukleofile jak alkohole i aminy, ulegają addycji do kompleksów alkinortęciowych. Reakcja okt-1-ynu z octanem rtęci (II) w metanolu i następcza sodu substytucja rtęci anionem wodorkowym prowadzi do odpowiedniego eteru winylowego z wydajnością 65% (Schemat 55).<sup>66</sup> Metoda ta nie jest jednak użyteczna ze względu na toksyczność soli rtęci.



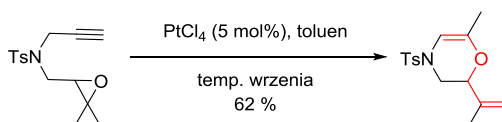
Schemat 55. Alkoholiza alkinów octanem rtęci (II)

Szczególnie istotna, z praktycznego punktu widzenia, jest metoda angażująca metale z grupy VI, a prowadząca do otrzymania cyklicznych eterów winylowych takich jak pochodne furanu, piranu wliczając glikale wykorzystywane w syntezach oligosacharydów. Grupa McDonalda rozwinęła zastosowanie karbonylowych kompleksów wolframu i molibdenu w reakcji z terminalnymi alkinami. Otrzymane w tej reakcji elektrofilowe kompleksy winylidenu reagują z grupą hydroksylową obecną w cząsteczce związku, prowadząc do odpowiednich glikali w wyniku wewnątrzcząsteczkowej addycji (Schemat 56).<sup>67</sup>



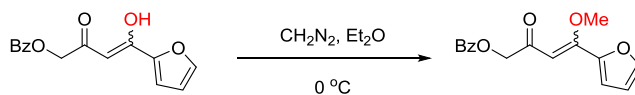
Schemat 56. Katalizowana wolframem synteza glikali

Fang i współpracownicy zaobserwowali, że platyna katalizuje izomeryzację epoksydów alkinowych i alkoholi alkiloallilowych, co prowadzi do otrzymania cyklicznych eterów allilowinyliowych (Schemat 57).<sup>68</sup> Autorzy wnioskują, że mechanizm tego przekształcenia opiera się na prostej koordynacji platyny do wiązania  $\pi$  alkinu, zamiast powstawania winylidenu.



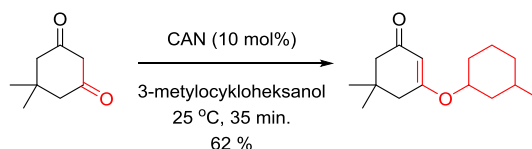
Schemat 57. Izomeryzacja epoksydów alkinowych katalizowana platyną

Związki posiadające dwie grupy karbonylowe na sąsiednich lub naprzemiennych atomach węgla odznaczają się znaczną preferencją do tautomeryzacji grup karbonylowych do formy enolowej. Istnieje kilka metod O-alkilowania takich enoli, przykładowo, przez zastosowanie odpowiedniego, promującego dysocjację jonów, rozpuszczalnika (HMPA) czy też za pomocą odpowiedniego środka alkilującego (diazometanu). Tę metodologię zastosował Danishefsky w syntezie kwasu *N*-acetyloneuraminowego (Schemat 58).<sup>69</sup>



Schemat 58. O-Alkilowanie związków 1,3-dikarbonylowych

Etery enoli można także otrzymać w wyniku katalizowanej kwasami substytucji enoli alkoholami w obecności azotanu amonowo-cerowego (IV). Ta metoda została przedstawiona przez grupę Roya (Schemat 59).



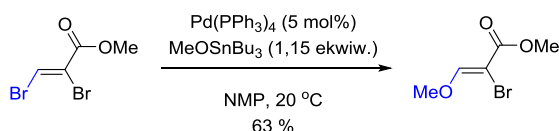
Schemat 59. Otrzymywanie eterów enoli ze związków 1,3-dikarbonylowych katalizowane azotanem amonowo-cerowym (IV)

## 2.1.11. Reakcje sprzężenia węgiel-tlen

Pallad i miedź są najczęściej stosowanymi metalami w bezpośrednim otrzymywaniu wiązania węgiel-tlen eterów winylowych. W tych reakcjach można zastosować różnorodne związki zawierające fragment winylowy, jak halogenki, silany czy kwasy lub estry boronowe. Natomiast w charakterze nuklofila można stosować aniony fenolanowe, alkohole lub alkoholany.

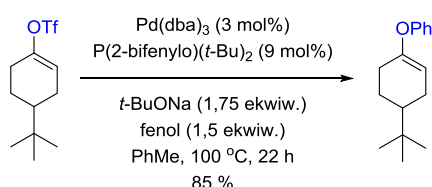
### 2.1.11.1. Reakcje sprzężenia katalizowane kompleksami palladu

Katalizatory palladowe są bardzo użytecznymi reagentami w syntezie nowych wiązań węgiel-węgiel. Znane i dobrze opisane jest również ich zastosowanie do otrzymywania wiązań węgiel-tlen. Nie można jednak w prosty sposób wykorzystać alkoholi alifatycznych jako partnerów nukleofilowych w reakcjach sprzężenia. Rossi i współpracownicy zastosowali alkoholany cynowe by ułatwić transmetalację i w ten sposób przeprowadzili sprzężenie z prostymi alifatycznymi substratami (Schemat 60).<sup>16,70</sup>



Schemat 60. Otrzymywanie eterów winylowych katalizowane palladem

Wykorzystanie fenoli jako partnerów nukleofilowych w reakcjach sprzężenia prowadzących do eterów winylowych opisali Gillmore i współpracownicy (Schemat 61).<sup>71</sup> Przeprowadzili oni reakcje między dostępnymi tryflanami enoli i fenolami otrzymując różnorodne etery arylo-winyłowe z wysokimi wydajnościami. (Schemat 61).



Schemat 61. Otrzymywanie eterów arylo-winyłowych katalizowane palladem

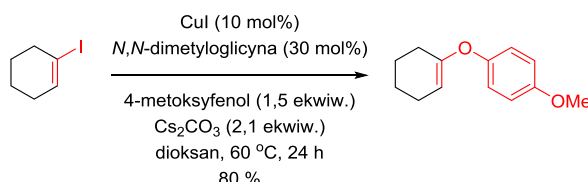
Pomimo faktu, że katalizowane palladem sprzężenia prowadzące do eterów arylo-winyłowych są prowadzone w łagodnych warunkach i kompatybilne względem wielu grup funkcyjnych, istnieje niewiele doniesień literaturowych na ten temat. Bardziej powszechnie

wykorzystywana do syntezy eterów diarylowych jest reakcja sprzęgania Buchwalda-Hartwiga,<sup>72</sup> jednak nadal istnieje niewiele reakcji sprzęgania wobec kompleksów palladu, prowadzących do otrzymywania alifatycznych eterów winylowych.<sup>2c</sup>

### 2.1.11.2. Reakcje sprzęgania katalizowane kompleksami miedzi

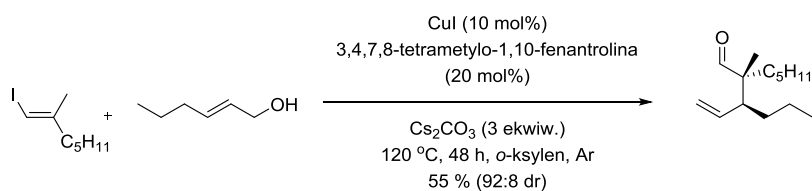
Przemiany podobne do opisanych powyżej dla palladu można przeprowadzić także za pomocą katalizatorów miedziowych. Opierają się one na kompleksach miedzi (I) i miedzi (II).

Metody wykorzystujące sole miedzi (I) są związane z klasyczną reakcją Ullmanna.<sup>73</sup> Jeżeli zastosuje się w nich jako nukleofile fenole, a jako elektrofile halogenki winylowe, można otrzymać w prosty sposób etery arylo-winyłowe (Schemat 62).<sup>74</sup> Odpowiednimi substratami są bromki i jodki winylowe, a jako nukleofile stosowane są fenole i tiole. W porównaniu z tradycyjną metodą Ullmanna, synteza eterów arylo-winyłowych jest łatwiejsza i mniejsze znaczenie w tej przemianie mają efekty związane ze strukturą ligandów.<sup>74</sup>



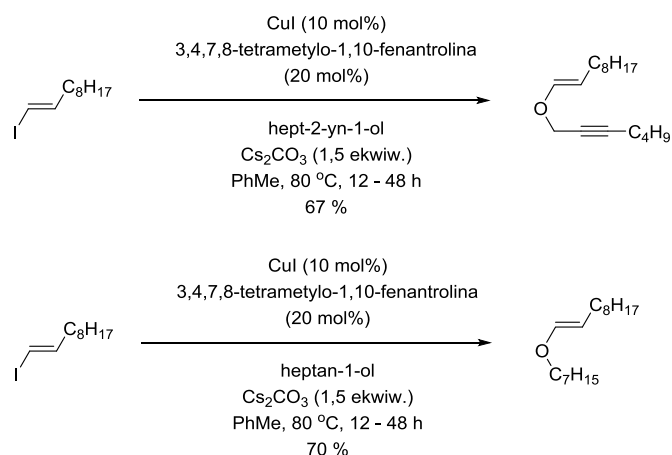
Schemat 62. Otrzymywanie eterów arylo-winyłowych katalizowane jodkiem miedzi (I)

Podobne reakcje sprzęgania, można przeprowadzić dla alkoholi allilowych jako nukleofili.<sup>75</sup> Jednak reakcje te prowadzone są w wysokiej temperaturze, co powoduje, że powstające etery allilowo-winyłowe ulegają przegrupowaniu Claisena. Wyklucza to możliwość wyizolowania powstających pośrednio eterów allilowo-winyłowych (Schemat 63).<sup>75</sup>



Schemat 63. Synteza eterów allilowo-winyłowych katalizowana miedzią (I) z następczym przegrupowaniem Claisena. Tę samą procedurę wykorzystano do sprzęgania alkoholi alifatycznych i propargilowych z halogenkami winylowymi (Schemat 64).<sup>75</sup>

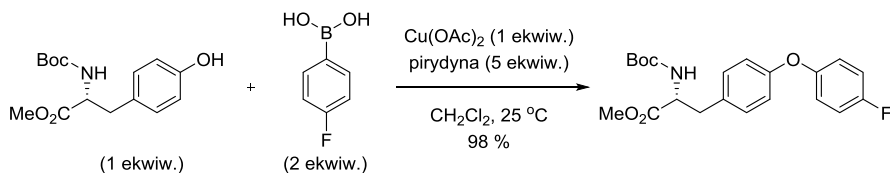




Schemat 64. Otrzymywanie eterów propargilo- i alkilo-winylo- katalizowane miedzią (I)

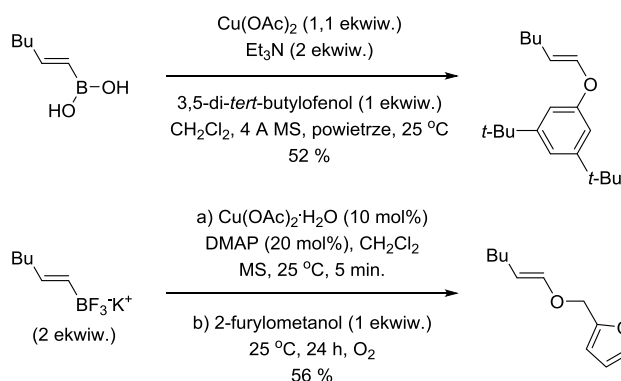
Ze względu na łatwy dostęp i niskie ceny soli miedzi, reakcja sprzęgania Ullmanna stanowi atrakcyjną metodą syntezy eterów winylo-owych. Dodatkowo, reakcje te są stereospecyficzne dla izomerycznych halogenków winylo-owych. Do wad tej metodologii należy wysoka temperatura prowadzenia reakcji, co może być szkodliwe dla wrażliwych substratów.

Reakcje sprzęgania opierające się na solach miedzi (II) zamiast elektrofilowych halogenków winylo-owych, wykorzystują nukleofilowe winylo-owe związki boru, które ulegają reakcją z alkoholami i fenolami, prowadząc do eterów. Przemiany te nazywane są „nowoczesnym sprzęganiem Ullmanna” lub sprzęganiem Chana-Lama-Evansa (Schemat 65).<sup>76</sup> Głównym ograniczeniem tej metody jest konieczność stosowania dwóch równoważników związku boru, zwykle droższego spośród reagentów.



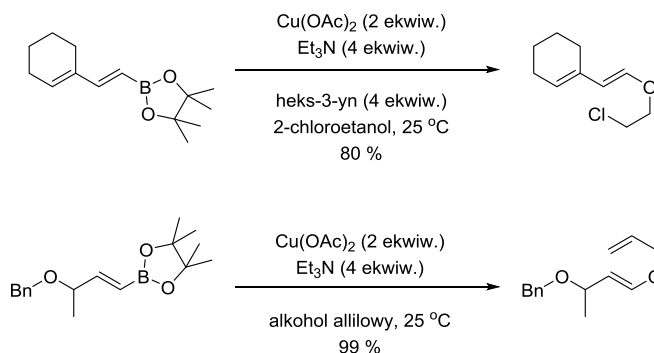
Schemat 65. Otrzymywanie eterów diarylo-owych katalizowane miedzią (II)

Reakcje otrzymywania eterów winylo-owych opierające się na sprzęganiu nukleofili alifatycznych i aromatycznych, katalizowane solami miedzi (II) z zastosowaniem kwasów winyloborowych, opisał Lam i współpracownicy w 2003 r.<sup>77</sup> Natomiast Batey i Quach<sup>78</sup> zastosowali w tych reakcjach winylo-owe sole trifluoroboranowe (Schemat 66).



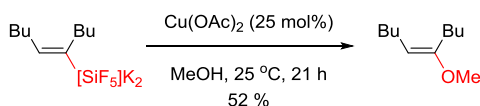
Schemat 66. Otrzymywanie eterów arylo-winylovych katalizowane miedzią (II)

Również inne pochodne kwasu borowego, takie jak estry winyloowo-boronianowe, zostały wykorzystane w reakcjach sprzężenia alkoholi alifatycznych i alilowych. W wyniku tych reakcji autorzy otrzymali szereg różnych eterów winylovych (Schemat 67).<sup>79</sup> Reakcje te prowadzi się w łagodnych warunkach i pomimo stosowania stechiometrycznych lub wyższych ilości miedzi oraz nadmiaru alkoholu, otrzymuje się produkty trudne do otrzymania innymi metodami. Podobne reakcje katalizowane palladem nie są znane.<sup>79b</sup>



Schemat 67. Otrzymywanie eterów allilo- i alifatyczno-winylovych katalizowane miedzią (II)

Należy także wspomnieć reakcje opisane dużo wcześniej przez Tamao i współpracowników dotyczące sprzężenia soli winylosililowych katalizowane miedzią (II) (Schemat 68).<sup>80</sup> Powstające etery winylowe odznaczają się jednak niską wydajnością, a stosowane jako substraty sole winylosililowe nie są dostępne handlowo, a ich synteza nastęrcza wiele problemów.



Schemat 68. Otrzymywanie eterów winylovych z wykorzystaniem soli krzemu katalizowane miedzią (II)

Przedstawione reakcje sprzężenia węgiel-tlen katalizowane metalami, posiadają kilka zalet w porównaniu z innymi reakcjami opisanymi we wcześniejszych podrozdziałach niniejszej rozprawy. Przede wszystkim są one stereospecyficzne, ponieważ geometria powstającego eteru winylowego jest określana poprzez stereochemię substratów winylovych. Nowe warianty reakcji

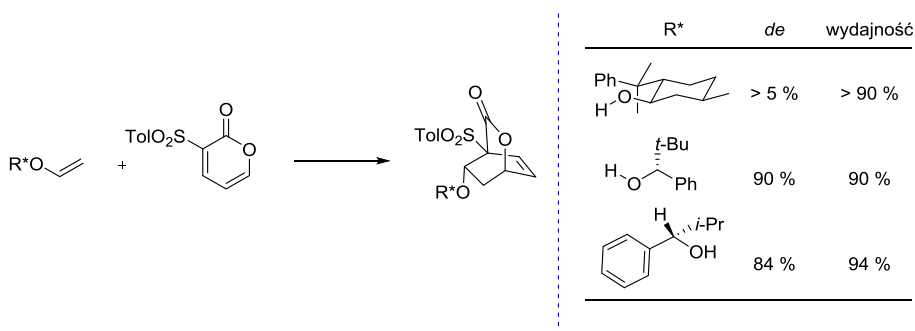
Ullmanna przebiegają w łagodnych warunkach, najczęściej jest to temperatura pokojowa. Dodatkowo, nie wymagają stosowania silnych kwasów i zasad, a stosowane alkohole alifatyczne i allilowe pełnią jednocześnie rolę rozpuszczalnika. Substraty stosowane w „nowych” wariantach reakcji Ullmanna można otrzymać w prosty sposób, np. poprzez hydroborowanie alkinów.

## 2.2. Zastosowanie eterów winylowych w syntezie organicznej

Etery winylowe, z natury bogate w elektrony, są użytecznymi reagentami w reakcjach, Dielsa-Aldera,<sup>81</sup> przegrupowania Claisena,<sup>82</sup> reakcji metatezy<sup>83</sup> oraz innych. Stanowią one także ważną klasę syntonów do syntezy polimerów, surfaktantów czy nośników leków.<sup>84</sup> W niniejszym rozdziale przedstawiony zostanie materiał dotyczący zastosowania eterów winylowych w reakcjach asymetrycznych, głównie w procesach cykloaddycji i addycji.

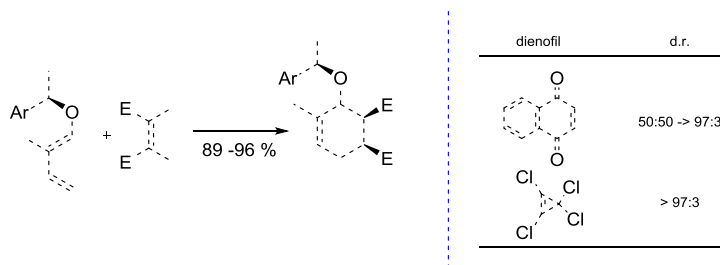
### 2.2.1. Reakcje [4+2] cykloaddycji – reakcje Dielsa-Aldera

Reakcje Dielsa-Aldera często wymagają zastosowania bogatych w elektrony dienów by osiągnąć wysokie wydajności [4+2] cykloaddycji, co sprawia, że etery winylowe są idealnymi substratami do tych reakcji. Reakcje pomiędzy takimi bogatymi w elektrony dienofilami (jak etery winylowe lub enaminy) są kierowane poprzez oddziaływanie orbitali HOMO-dienofilu/LUMO-dieniu. Posner i współpracownicy opisali reakcje [4+2] cykloaddycji pomiędzy bardzo reaktywnym dienem 3-tosylo-2*H*-piran-2-onem i chiralnymi eterami alkilowo-winyłowymi.<sup>85</sup> Reakcje te przebiegają w umiarkowanych temperaturach, prowadząc do oczekiwanych oczekiwanych cykloadduktów z doskonałymi wydajnościami i często wysoką diastereoselektywnością. Wydajności i wielkości diastereoselekcji w omawianych reakcjach zostały przedstawione na Schemacie 69.



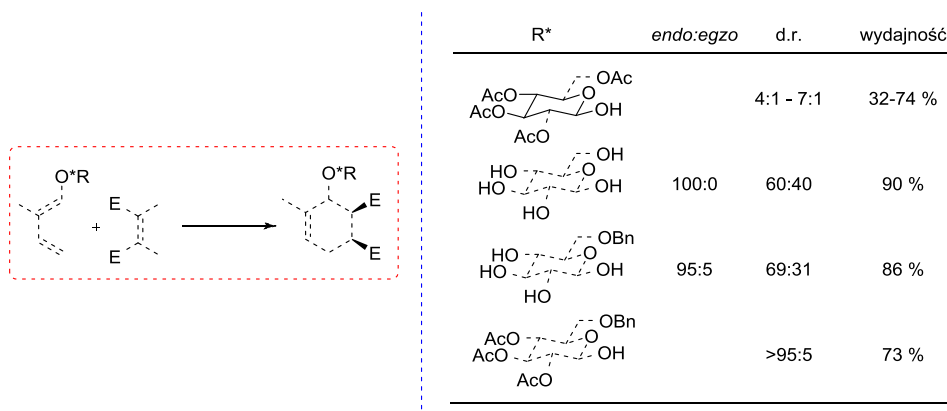
Schemat 69. Zastosowanie chiralnych eterów alkilowo-winylowych w reakcji Dielsa-Aldera

Asymetryczne reakcje Dielsa-Aldera przeprowadzono także z zastosowaniem chiralnych alkoksydienów. Reakcje te przebiegają z różnymi achiralnymi dienofilami takimi jak benzochinony, tetracyjanoetylen czy bezwodnik maleinowy. Odpowiednie cykloaddukty powstają z wysoką selektywnością (Schemat 70).<sup>86</sup>



Schemat 70. Zastosowanie chiralnych alkoksydienów w reakcji Dielsa-Aldera

Chiralne pochodne węglowodanowe 1-alkoksy-1,3-dienów były intensywnie badane jako chiralne pomocniki w asymetrycznym wariacie reakcji Dielsa-Aldera z chinonami jako dienofilami.<sup>88</sup> W większości przypadków obserwowano umiarkowaną selektywność. Zaobserwowano dodatkowo, że reakcje prowadzone w temperaturze pokojowej oraz w wodzie jako rozpuszczalniku, dają w przewadze produkty *endo* (Schemat 71).<sup>87</sup>



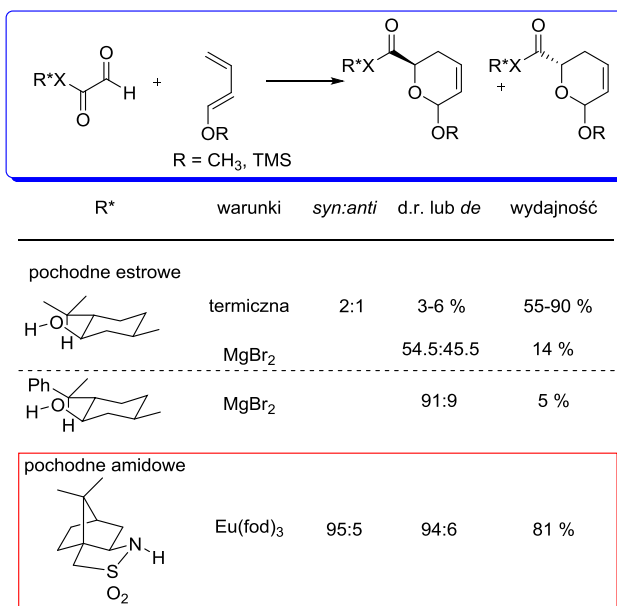
Schemat 71. Pochodne cukrów prostych jako chiralne podstawniki 1-alkoksy-1,3-dienów

W literaturze opisano także doniesienia na temat asymetrycznej [4+2] cykloaddycji chiralnych alkoksydienów z 1,4-naftochinonem. Autorzy odnotowali jednak umiarkowaną diastereoselektywność tych przemian.<sup>88</sup>

Bardziej interesujące są reakcje cykloaddycji hetero Dielsa-Aldera ze względu na ich znaczenie w syntezie sześcioczłonowych pierścieni heterocyklicznych.<sup>89</sup> Reakcje cykloaddycji związków karbonylowych z dienami prowadzą do 5,6-dihydro-2*H*-piranów. Ubogie w elektrony aldehydy wymagają obecności dienów zawierających grupy elektronodonorowe. Nieaktywowane dieny wymagają w tych reakcjach zastosowania wysokiej temperatury, wysokiego ciśnienia lub użycia kwasów Lewisa, aby przyspieszyć lub wręcz umożliwić przebieg cykloaddycji.

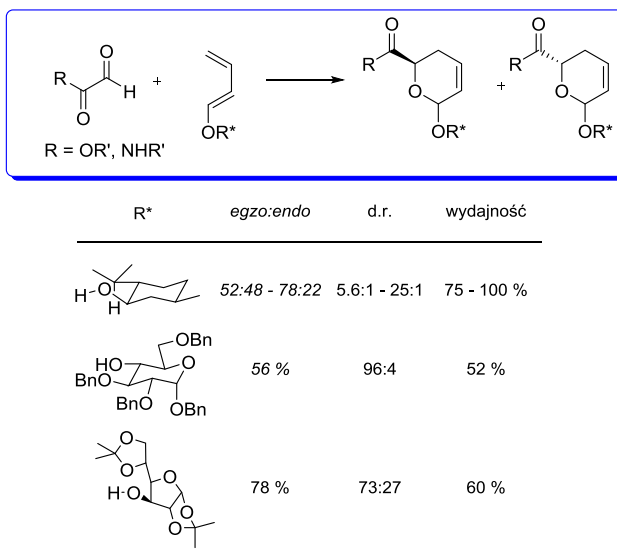
Zaobserwowano, że w asymetrycznych reakcjach hetero Dielsa-Aldera, pomiędzy alkoksydienami i związkami karbonyłowymi zawierającymi chiralny podstawnik stereoróżnicujący, kompleksy metali ziem rzadkich okazały się być efektywnymi katalizatorami (Schemat 72).<sup>90</sup> Jest to doskonale widoczne w reakcji pochodnych kamforosultamu z achiralnym

1-metoksy-1,3-butadienem, gdzie autorzy obserwowali powstawanie odpowiednich cykloadduktów z bardzo wysoką diastereoselektywnością (Schemat 72).<sup>90a</sup>



Schemat 72. Reakcja hetero Diels-Aldera chiralnych karbonylowych dienofili z achiralnymi alkoksydienami

Szeroko badane były także termiczne reakcje cykloaddycji, pomiędzy chiralnymi alkoksydienami, pochodnymi cukrowymi a achiralnymi gliksalanami (Schemat 73).<sup>91</sup> Reakcje te stanowią możliwą ścieżkę syntetyczną otrzymywania disacharydów. Autorzy otrzymywali produkty cyklizacji z wysoką diastereoselektywnością z przewagą produktów *egzo* (Schemat 73).<sup>91</sup>

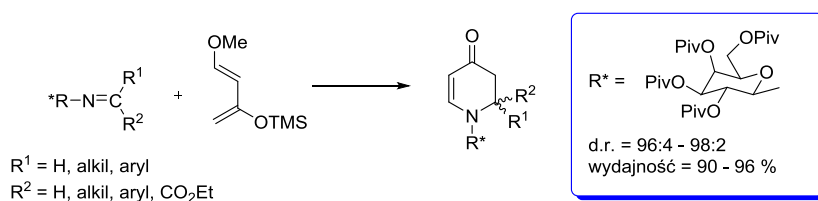


Schemat 73. Reakcja hetero Diels-Aldera achiralnych karbonylowych dienofili z chiralnymi alkoksydienami

Powszechnie stosowanym eterem winylowym w asymetrycznych reakcjach [4+2] cykloaddycji, jest dien Danishefsky'ego (1-metoksy-3-trimetylosilyloksy-1,3-butadien).<sup>92</sup> Danishefsky i współpracownicy przeprowadzili syntezę wielu produktów naturalnych stosując

reakcje cykloaddycji różnorodnych związków karbonylowych (np. gliksolany, aldehydy) z wyżej wymienionym dienem katalizowane kwasami Lewisa, takimi jak sole europu  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ .<sup>92a-c,92f-j</sup>

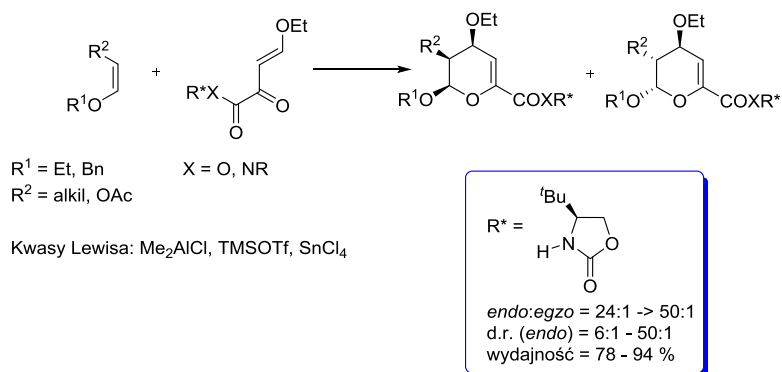
Dien Danishefsky'ego jest także stosowany w katalizowanych kwasami Lewisa ( $\text{EtAlCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ) reakcjach z iminami. W reakcjach tych otrzymuje się cykloaddukty będące prekursorami chiralnych alkaloidów piperdynowych (Schemat 74).<sup>93</sup> W przypadku imin otrzymanych z *O*-piwaloiloglikozyloamin, w obecności  $\text{ZnCl}_2$  jako kwasu Lewisa, obserwowano przebieg tandemowej reakcji Mannicha-Michaela. Reakcja ta przebiegała z bardzo wysoką diastereoselektywnością. Grupa węglowodanowa może być łatwo usunięta, stosując roztwór  $\text{HCl}$  w  $\text{MeOH}$ . Jeżeli zastosuje się pochodne galaktopiranozyloaminy i arabinopiranozyloaminy, można otrzymać w prosty sposób enancjomeryczne produkty.<sup>93</sup>



Schemat 74. Reakcje chiralnych imin z dienem Danishefsky'ego

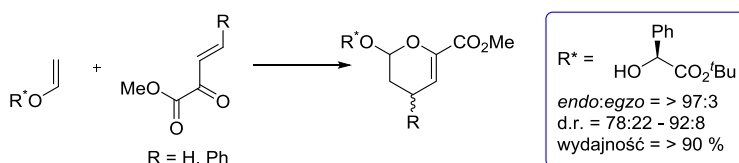
Reakcje aza-Dielsa-Aldera zostały zbadane również w asymetrycznej wersji z udziałem katalitycznych ilości chiralnych kwasów Lewisa, zawierających następujące metale Yb, Zr, Cu i Mg. Otrzymano cykloaddukty z wysoką diastereo- i enancjoselektywnością. Istotny wpływ na stereoselektywność miał dobór metali stosowanych kompleksów. Należy zauważyć, że często należy stosować aktywowane dienofile lub dieny, ponieważ wymiana katalizatorów nie zawsze jest wystarczająca dla osiągnięcia silnej indukcji asymetrycznej.<sup>94</sup>

Etery enoli i keteny acetalu (jako bogate w elektrony dienofile) zostały także zastosowane w reakcjach hetero Dielsa-Aldera z 1-oksa-1,3-butadienami. W wyniku cykloaddycji otrzymuje się odpowiednie 2-podstawione 3,4-dihydro-2*H*-pirany.<sup>95</sup> Reakcje te zazwyczaj są prowadzone w wysokiej temperaturze. Reaktywność odpowiednich dienów zwiększa się, jeżeli wprowadzi się do nich podstawniki elektronoakceptorowe. Jeśli zastosuje się kwasy Lewisa, obserwuje się wzrost szybkości przebiegu reakcji oraz wyższą diastereoselektywność powstających cykloadduktów. Tietze i współpracownicy otrzymali odpowiednie dihydropirany z bardzo wysoką selektywnością w reakcjach eterów winylowych z oksabutadienami podstawionymi w pozycji 2 grupami acyloksylowymi (chiralne oksazolidynony). W reakcjach tych możliwe było sterowanie selektywnością produktów *endo/egzo* poprzez odpowiedni dobór kwasu Lewisa (Schemat 75).<sup>96</sup>



Schemat 75. Reakcje [4+2] cykloaddycji eterów winylowych z chiralnymi oksabutadienami

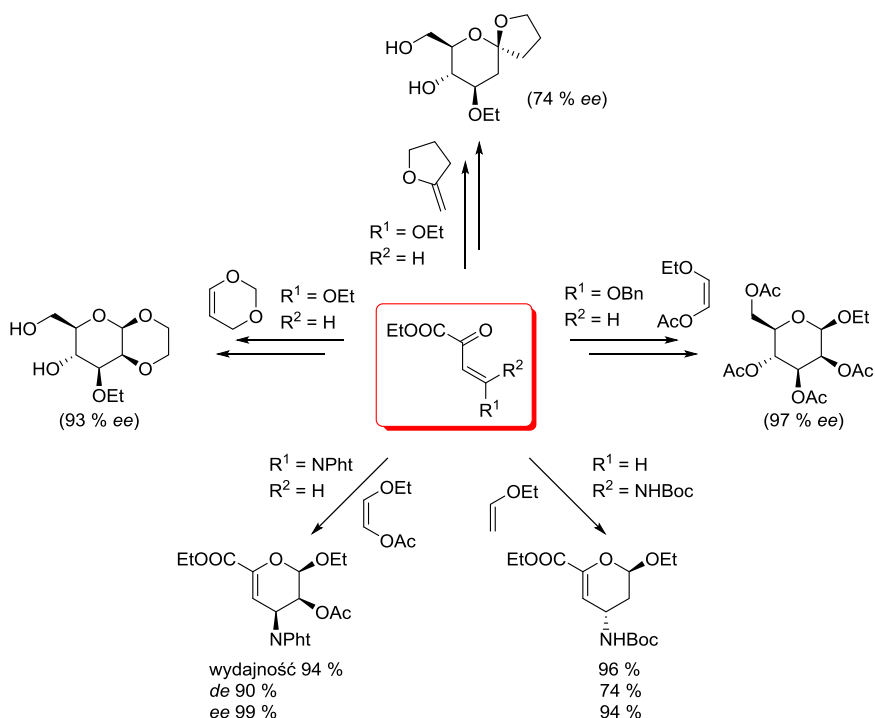
Reakcje chiralnych eterów winylowych z achiralnymi oksabutadienami podstawionymi w pozycji 2 grupami acyloksylowymi w obecności kwasów Lewisa, takich jak  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ ,  $\text{Eu}(\text{hfc})_3$  lub  $\text{Yb}(\text{fod})_3$ , prowadzą do odpowiednich dihydropiranów z wysoką *endo*-selektywnością, lecz umiarkowaną diastereoselekcją (Schemat 76).<sup>97</sup>



Schemat 76. Reakcje [4+2] cykloaddycji chiralnych eterów winylowych z achiralnymi oksabutadienami

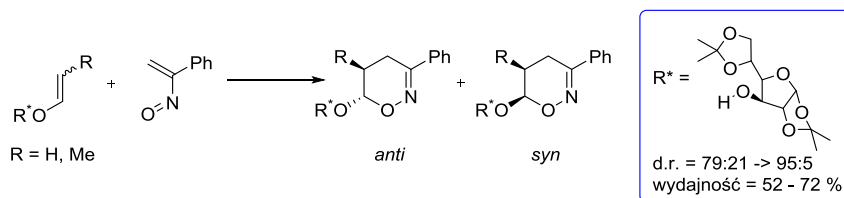
Enancjoselektywne reakcje cykloaddycji z zastosowaniem  $\beta$ -podstawionych  $\beta,\gamma$ -nienasyconych  $\alpha$ -ketoestrów prowadzą do optycznie czynnych węglowodanów<sup>98,99</sup> (Schemat 77). Reakcje te są użyteczne w syntezie między innymi optycznie aktywnych spirowęglowodanów, których struktury można znaleźć w związkach naturalnych takich jak feromony, związki steroidowe, przeciw pasożytnicze czy antybiotyki polieteryne (Schemat 77).





Schemat 77. Katalityczne enancjoselektywne reakcje cykloaddycji Dielsa-Aldera

Chiralne etery winylowe były zastosowane jako substraty w reakcjach hetero Dielsa-Aldera z nitrozoalkenami takimi jak  $\alpha$ -nitrozostyren.<sup>100</sup> Otrzymywano odpowiednie 5,6-dihydro-4*H*-1,2-oksazyny z wysoką selektywnością (Schemat 78). Reakcje przebiegały w łagodnych warunkach (temperatura pokojowa) bez dodatku kwasów Lewisa, a otrzymane oksazyny stanowią użyteczne związki wyjściowe do syntezy piroli i  $\gamma$ -laktamów.<sup>100</sup>



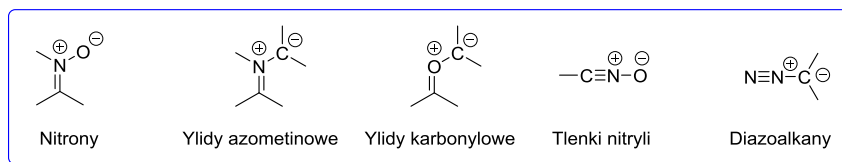
Schemat 78. Reakcje hetero Dielsa-Aldera nitrozostyrenów z chiralnymi eterami winylowymi

## 2.2.2. Reakcje 1,3-dipolarnej cykloaddycji

Reakcja 1,3-dipolarnej cykloaddycji jest najważniejszą metodą konstrukcji pięcioczłonowych heterocyklicznych związków organicznych.<sup>101</sup> Reakcje te są również bardzo użytecznym narzędziem do tworzenia nowych centrów stereogenicznych w związkach organicznych. W zależności od struktury dipola, możliwe jest otrzymanie nawet do czterech nowych centrów asymetrii w jednym akcie reakcyjnym.

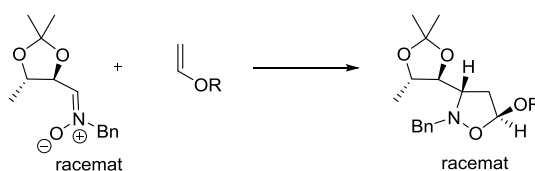
Wśród 1,3-dipoli najwięcej badań przeprowadzono na nitronach. Prawdopodobnie dlatego, że są one łatwo dostępne z aldehydów, amin, imin lub oksymów.<sup>101</sup> Dodatkowo, acykliczne nitrony są związkami stabilnymi. Cykliczne nitrony, mimo że trudniejsze w syntezie

i mniej stabilne, to w literaturze znajdujemy również liczne przykłady ich zastosowania w syntezie.<sup>102</sup> Do innych, również szeroko wykorzystywanych, 1,3-dipoli należą generowane *in situ* ylidy azometinowe. Pozostałe, rzadziej wykorzystywane dipole, to np. ylidy karbonylowe, tlenki nitryli, czy diazoalkany (Rysunek 2).



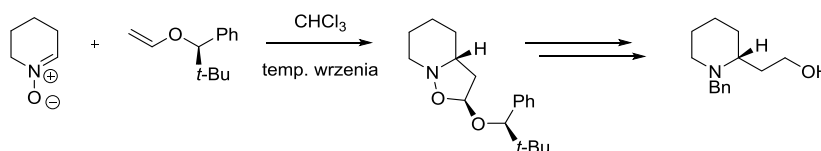
Rysunek 2. Przykładowe 1,3-dipole

DeShong i współpracownicy zastosowali racemiczny nitron w reakcji 1,3-dipolarnej cykloaddycji z prostymi eterami winylowymi. Reakcje przebiegały z wysoką *endo* selektywnością i doskonałym nadmiarem diastereoizomerycznym (Schemat 79).<sup>103</sup> Otrzymane oksazolidyny zostały zastosowane w syntezie iminocukru duanozaminy.



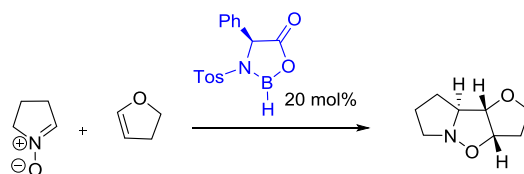
Schemat 79. Reakcja 1,3-dipolarnej cykloaddycji nitronów z eterami winylowymi

Carruthers i współpracownicy przeprowadzili cykloaddycję chiralnych eterów winylowych z achiralnymi cyklicznymi nitronami. Gdy zastosowano sześcioczłonowy nitron przedstawiony na poniższym schemacie, odpowiednie produkty wydzielono z wysoką selektywnością. W pracy autorzy nie podali wartości selektywności *endo:egzo* powstających produktów, ponieważ nie ma to większego znaczenia dla ostatecznego wyniku pracy, gdyż jedno z centrów stereogenicznych jest niszczone podczas przekształcania produktu cyklizacji w finalny *N*-benzylpiperidynoetanol, który otrzymano z czystością optyczną powyżej 95% *ee* (Schemat 80).<sup>104</sup> Opisana sekwencja reakcji otworzyła prostą drogę do otrzymywania optycznie czystych pochodnych piperydyn.



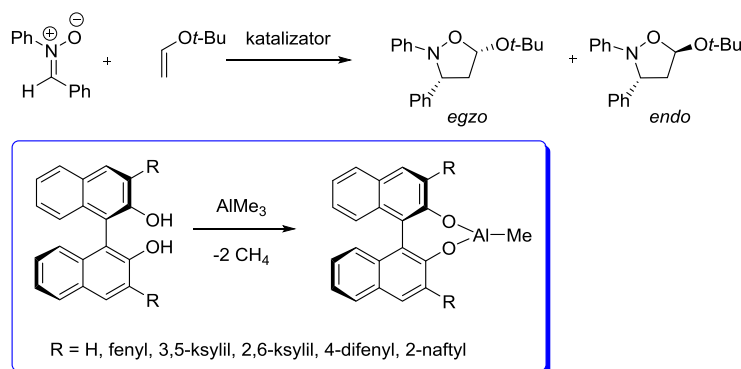
Schemat 80. Reakcja 1,3-dipolarnej cykloaddycji nitronów z chiralnymi eterami winylowymi

W roku 1997 Scheeren i współpracownicy zbadali 1,3-dipolarną cykloaddycję cyklicznych i acyklicznych eterów winylowych z nitronami w obecności katalizatorów oksazaborolidynowych.<sup>105</sup> W reakcji odpowiedniego cyklicznego nitronu z 2,3-dihydrofuranem w obecności 20 mol% katalizatora, autorzy otrzymali odpowiedni produkt z wydajnością 56% jako pojedynczy diastereoizomer z nadmiarem enancjomerycznym sięgającym 38% (Schemat 81).<sup>105</sup>



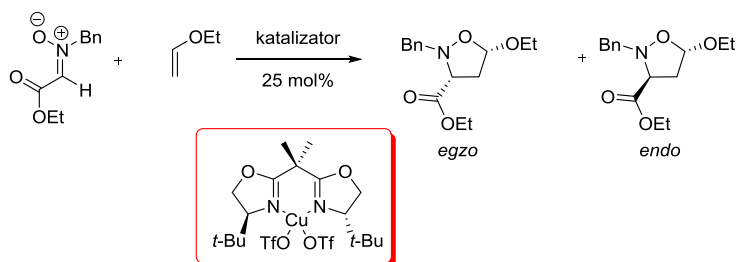
Schemat 81. Reakcja 1,3-dipolarnej cykloaddycji nitronów z eterami winylowymi katalizowana oksazaborolidynami

Oprócz katalizatorów oksazaborolidynowych, katalizatory oparte na glinie jako centrum metalicznym kompleksu zostały zastosowane z powodzeniem w 1,3-dipolarnej cykloaddycji. Pierwsze doniesienia na ten temat pojawiły się w 1999 r.<sup>106</sup> Pierwsze eksperymenty przeprowadzono z wykorzystaniem AlMe-BINOL jako katalizatora. Można go w prosty sposób otrzymać w reakcji chiralnego 1,1-binaftolu (BINOL) z AlMe<sub>3</sub> (Schemat 82). Otrzymany kompleks zastosowano jako katalizator w reakcji nitronów z eterami winylowymi otrzymując produkt o stosunku izomerów *egzo/endo* wynoszącym 73:27 (produkt *egzo* powstawał z niskim *ee* < 5%) (Schemat 82). Podczas prowadzenia tych badań opracowano także nową metodę syntezy ligandów binaftolowych z podstawnikami w pozycjach 3,3'.<sup>107</sup> Zastosowanie nowych ligandów zaowocowało polepszeniem selektywności modelowej reakcji (Schemat 82). Już dla 20 mol% kompleksu z podstawnikami fenylowymi, obserwowano powstawanie produktu jako pojedynczego diastereoizomeru *egzo* i enancjoselektywnością 89 %.



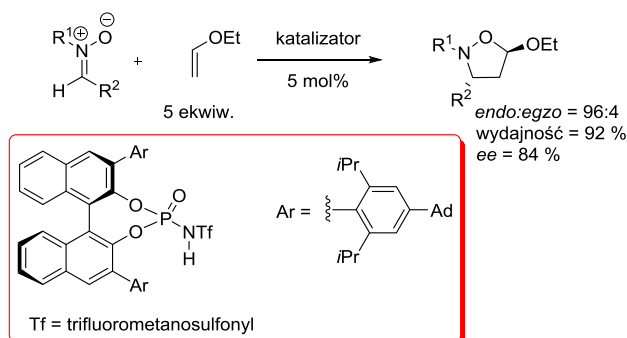
Schemat 82. Reakcja 1,3-dipolarnej cykloaddycji nitronów z eterami winylowymi katalizowana kompleksami glinu

Kompleksy miedzi znalazły również zastosowanie jako katalizatory reakcji 1,3-dipolarnej cykloaddycji odpowiednich nitronów z eterami winylowymi.<sup>108</sup> Reakcja przedstawiona na schemacie 81, prowadzona w CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bez dodatku katalizatora przebiegała z niską konwersją 40% po 66 godzinach; dodatkowo obserwowano mieszaninę produktów *egzo/endo* w stosunku 24:76. Przebadano szereg chiralnych katalizatorów i najbardziej odpowiednim okazał się kompleks miedzi Cu(OTf)<sub>2</sub>-BOX. Stosując 20 mol% tego katalizatora, obserwowano 98 % konwersji już po 8,5 godzinach. Diastereoselektywność reakcji również się poprawiła wartości wyniosła 84:16 (*egzo/endo*). Produkt *egzo* otrzymano z 89 % *ee*, a po zmianie rozpuszczalnika na toluen, diastereoselektywność reakcji była nieco niższa, ale obserwowano poprawę enancjoselektywności do 93 % *ee* (Schemat 83).<sup>108</sup>



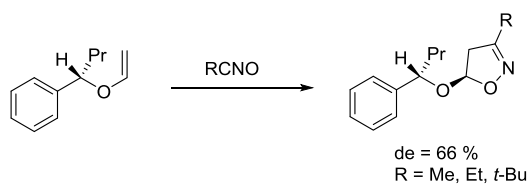
Schemat 83. Reakcja 1,3-dipolarnej cykloaddycji nitronów z eterami winylowymi katalizowana kompleksami miedzi

W ostatnich latach chiralne kwasy Bronsteda<sup>109</sup> dowiodły swej użyteczności w asymetrycznej syntezie organicznej, wśród nich na szczególną uwagę zasługują chiralne kwasy fosforowe.<sup>110</sup> W roku 2008 Yamamoto i współpracownicy zastosowali chiralne fosforoamidy jako katalizatory asymetrycznej 1,3-dipolarnej cykloaddycji nitronów diarylowych z eterami etylowo-winyłowymi (Schemat 82).<sup>111</sup> Chiralne fosforoamidy efektywnie katalizują reakcję w niskich temperaturach (-40 do -55 °C) dając jako główne produkty *endo* (Schemat 84).<sup>111</sup> W analogicznej reakcji omawiane już kompleksy glinu dają w przewadze odpowiednie *egzo* produkty.<sup>106</sup>



Schemat 84. Reakcja 1,3-dipolarnej cykloaddycji nitronów z eterami winylowymi katalizowana kwasami Bronsteda.

Bogate w elektrony etery winylowe reagują bardzo wydajnie również z innymi dipolami, jak np. tlenki nityli. Jenkins i współpracownicy przebadali reakcje różnych chiralnych eterów winylowych z tlenkami nityli. Jednak nadmiary diastereoizomeryczne otrzymanych produktów były niskie. Jedynie dla eteru przedstawionego na schemacie 85, uzyskano *de* rzędu 66% (Schemat 85).<sup>112</sup> Wynik stereochemiczny przebiegu reakcji autorzy wyjaśnili na podstawie podążanie tlenku nitylu na wiązanie podwójne eteru winylowego od najmniej zatłoczonej strony *re*.<sup>112</sup>

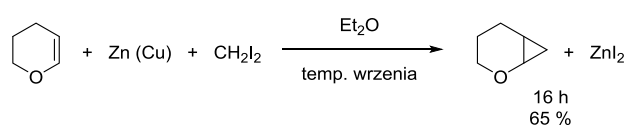


Schemat 85. Reakcja 1,3-dipolarnej cykloaddycji tlenków nityli z eterami winylowymi

### 2.2.3. Reakcje [2+1] cykloaddycji - cyklopropanowania

Reakcje [2+1] cykloaddycji w szczególności są wykorzystywane do cyklopropanowania różnych związków zawierających wiązanie podwójne węgiel-węgiel. Katalityczne, enancjoselektywne reakcje cyklopropanowania są historycznie pierwszymi przykładami katalizy asymetrycznej z wykorzystaniem kompleksów metali przejściowych.<sup>113</sup>

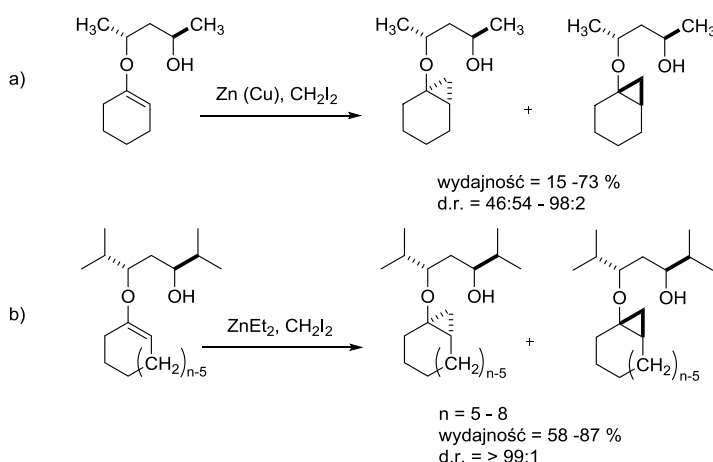
Najważniejszą metodą otrzymywania cyklopropanów, bez wątpienia, jest addycja fragmentu metylenowego, znana jako reakcja Simmonsa-Smitha.<sup>114</sup> Simmons i Smith zaobserwowali, że pod wpływem stopu cynk-miedź w obecności diiodometanu, powstają cynkowe karbenoidy, który jako reagent elektrofilowy reagują z wiązaniem podwójnym alkenów (w tym eterów winylowych), umożliwiając otrzymanie oczekiwanych cyklopropanów (Schemat 86).<sup>115</sup>



Schemat 86. Cyklopropanowanie eterów winylowych

Tai i współpracownicy opisali reakcje cyklopropanowania chiralnych eterów winylowych, które zawierających podstawniki pentanodiole o symetrii C<sub>2</sub> (Schemat 87).<sup>116</sup> Autorzy otrzymywali odpowiednie cyklopropany z wysoką diastereoselektywnością. W celu podniesienia selektywności, autorzy zbadali różne metody otrzymywania karbenoidów, jak również wpływ rozpuszczalnika

i struktury substratów. W celu wygenerowania karbenoidów cynkowych, zastosowano oryginalną procedurę Simmonsa-Smitha (CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>-Zn-Cu) (Schemat 87a)<sup>114a</sup> oraz zmodyfikowaną procedurę Furukawy (5:10 ekwiw. ZnEt<sub>2</sub>/CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>).<sup>117</sup> Autorzy zauważyli, że prostym rozwiązaniem zwiększenia selektywności jest zastosowanie eterów enoli zawierających duży objętościowy podstawnik jakim jest 2,6-dimetylo-3,5-heptanodiol (Schemat 87b).

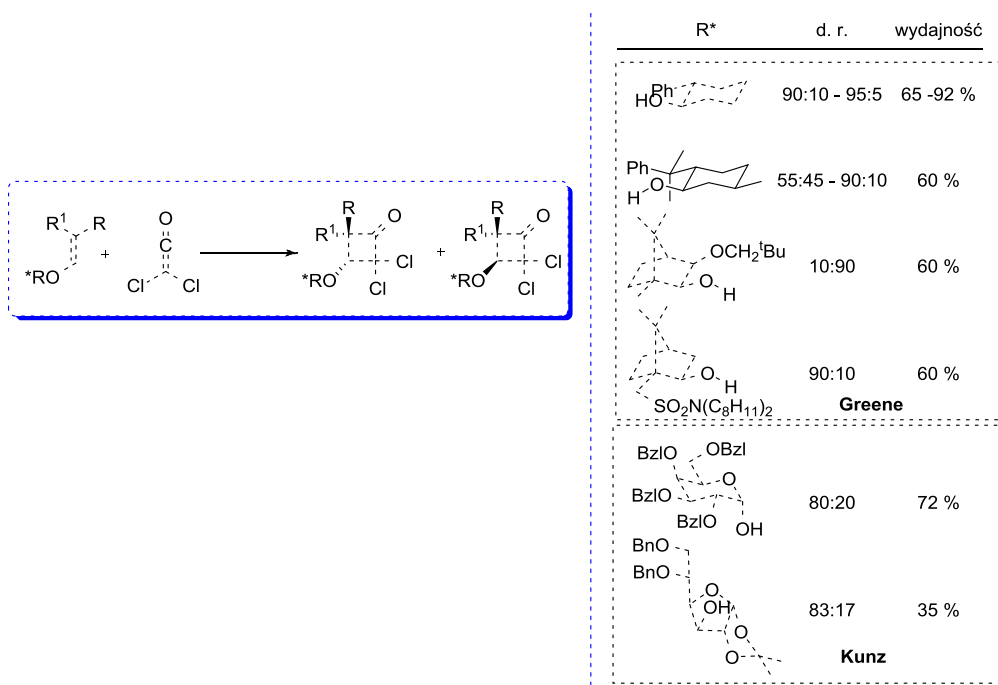


Schemat 87. Cyklopropanowanie eterów winylowych z wykorzystaniem procedury Simmonsa- Smitha oraz Furukawy

## 2.2.4. Reakcje [2+2] cykloaddycji

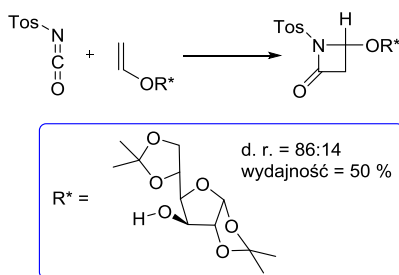
Termiczne [2+2] cykloaddycje, zgodnie z zasadami Woodwarda-Hoffmanna, są zakazane ze względu na symetrię. Jednak reakcje pomiędzy ketenami a alkenami, iminami czy też związkami karbonyłowymi, są znane i rozpowszechnione w syntezie związków zawierających pierścień czteroczłonowy.

Dość dobrze poznane zostały reakcje dihaloketenów z bogatymi w elektrony alkenami, zawierającymi chiralny fragment różnicujący. Do tej grupy alkenów zaliczyć można również chiralne etery enoli. W reakcjach cyklizacji eterów winylowych z ketenami powstają odpowiednie cyklobutanony, które w wyniku reakcji z diazometanem można w prosty sposób przekształcić w cyklopentanony. Jeżeli przeprowadzi się ich utlenianie za pomocą kwasu *m*-chloronadbenzoesowego, otrzymuje się  $\gamma$ -butyrolaktony.<sup>118</sup> Mimo potencjalnie dużych możliwości zastosowania reakcji [2+2] cykloaddycji ketenów, znanych jest niewiele stereoselektywnych syntez tego typu. Greene i współpracownicy wykorzystali cyklizację dichloroketenu z eterami winylowymi, zawierającymi między innymi chiralny fragment 2-fenylocykloheksanolowy w syntezie różnych produktów naturalnych (Schemat 88).<sup>118</sup> Natomiast Kunz i Ganz przeprowadzili reakcje [2+2] cykloaddycji pomiędzy cukrowymi eterami enoli a dichloroketenem (Schemat 88). Otrzymane cyklobutanony redukowali do pochodnych cyklobutanolu zawierających trzy lub cztery centra stereogeniczne.<sup>119</sup>



Schemat 88. Reakcje [2+2] cykloaddycji ketenów z eterami winylowymi

Chiralne etery winylowe z powroźeniem reagują także z izocyjanianami w reakcjach [2+2] cykloaddycji. W wyniku tej reakcji powstają -laktamy (Schemat 89). Reakcje te zostały szczegolowo zbadane gownie dla eterów enoli otrzymanych z cukrów prostych.<sup>120</sup>

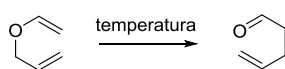


Schemat 89. Zastosowanie [2+2] cykloaddycji eterów winylowych z izocyjanianami do otrzymywania -laktamów

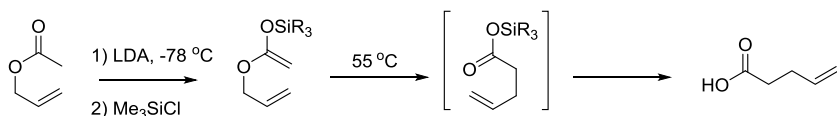
### 2.2.5. Inne reakcje chiralnych eterów winylowych

Oprócz wyżej wymienionych reakcji cykloaddycji z udziałem eterów winylowych, powszechnie stosowanym przekształceniem w syntezie organicznej jest reakcja przegrupowania Claisena eterów arylowo-allilowych lub winylowo-allilowych.<sup>121,82</sup> Pomimo faktu, że jest ono bardzo użyteczną reakcj, to wspólną cech przegrupowania Claisena prostych eterów winylowych jest koniecznoc stosowania wysokich temperatur. W konsekwencji, dodatkowo, biorąc pod uwagę trudności w dostępie substratów, zaskutkowało to modyfikacj tradycyjnego wariantu przegrupowania. Wikszoc syntez organicznych przeprowadzana jest z wykorzystaniem aktywnych wariantów reakcji Claisena, takich jak przegrupowanie Carolla allilo--ketoestrów,<sup>122</sup> przegrupowanie Eschenmosera acetalu N,O-ketenów<sup>123</sup> czy przegrupowanie acetalu ketenów Johnsona.<sup>124</sup> Najbardziej znaczcy postęp w dziedzinie aktywowanego przegrupowania Claisena zosta przedstawiony przez Irelanda. Opisa on przegrupowania silylowych acetalu ketenów, które przebiegają również w temperaturze pokojowej.<sup>125</sup> Warianty te zostay przedstawione na poniszym schemacie.

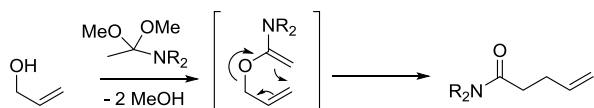
Przegrupowanie Claisena



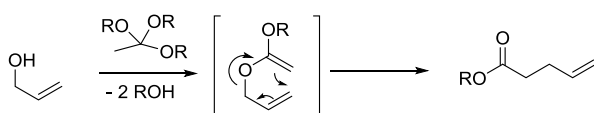
Przegrupowanie Irelanda-Claisena



Przegrupowanie Eschenmosera-Claisena

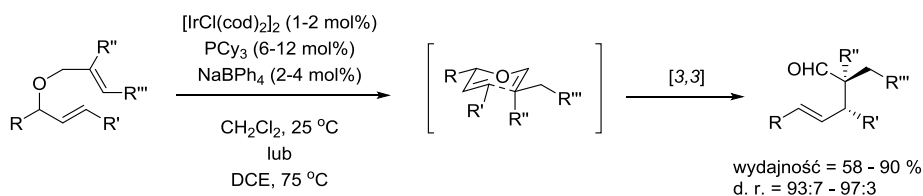


Przegrupowanie Johnsona-Claisena



Schemat 90. Przegrupowanie Claisena i jego aktywne warianty

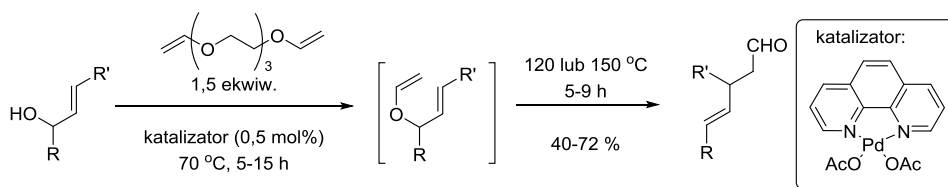
Przegrupowanie Claisena i jego modyfikacje są intensywnie wykorzystywane w syntezie organicznej.<sup>126a,121a,126b-e</sup> Znakomity przykład stanowią asymetryczne reakcje otrzymywania centrów stereogenicznych, zlokalizowanych na VI-rzędowym atomie węgla w wyniku izomeryzacji di- i tri- podstawionych eterów dialilowych, katalizowane kompleksami irydu i następcze [3,3]-sigmatropowe przegrupowanie powstających eterów allilowo-winylowych (Schemat 91).<sup>127</sup>



Schemat 91. Zastosowanie przegrupowania Claisena do otrzymywania nowego czwartorzędowego centrum asymetrii

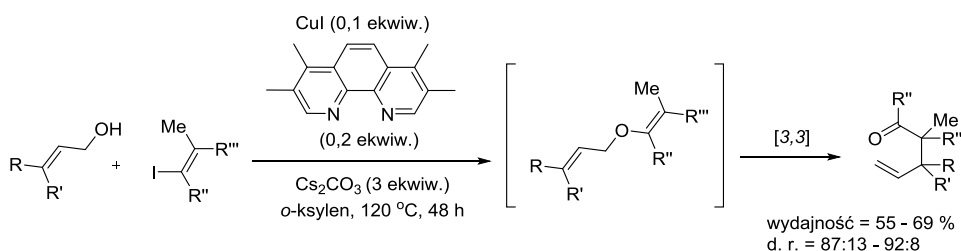
Wei i współpracownicy opisali nową metodę otrzymywania  $\gamma,\delta$ -nienasyconych aldehydów w wyniku sekwencji reakcji otrzymywania eterów allilowo-winylowych i ich następczego przegrupowania katalizowanego kompleksami palladu (II) z ligandami fenantrolinowymi. Reakcje te pozwalają otrzymać oczekiwane produkty w łagodnych warunkach, bez konieczności stosowania toksycznych katalizatorów rtęciowych. Metodologia ta nadaje się także do przeprowadzenia w dużej skali, rzędu kilograma (Schemat 92).<sup>128</sup>





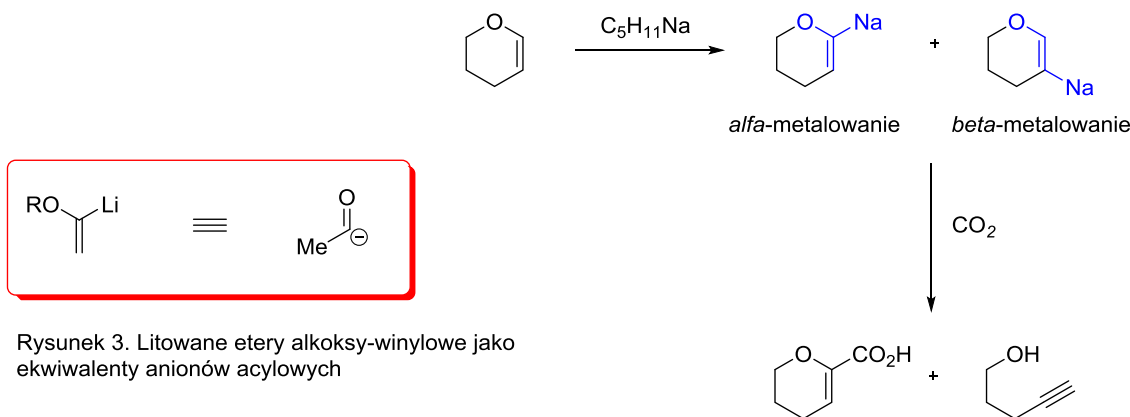
Schemat 92. Zastosowanie przegrupowania Claisena w syntezie  $\gamma,\delta$ -nienasyconych aldehydów

W roku 2003 opisano praktyczną metodę diastereo selektywnego otrzymywania wysoce podstawionych aldehydów posiadających dwa sąsiadujące centra stereogeniczne. Dwuetapowy proces składał się z katalizowanej miedzią (I) reakcji typu Ullmanna i następczego termicznego przegrupowania Claisena (Schemat 93).<sup>75</sup>



Schemat 93. Kombinacja reakcji sprzężenia C-O z przegrupowaniem Claisena

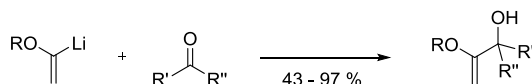
Duże znaczenie w syntezie organicznej mają również  $\alpha$ -metalowane etero winylo we. Typowym zastosowaniem tej klasy odczynników metaloorganicznych jest wykorzystanie ich jako ekwiwaletów anionów acylowych (Rysunek 3).<sup>129</sup> Pierwsza metoda  $\alpha$ -metalowania prostych eterów winylo wych została przedstawiona w 1951 r. przez Paula i Tchelitcheffa, którzy badali reakcję dihydropiranu z pentylosodem (Schemat 94).<sup>130</sup> Zaobserwowali oni, że po dodaniu do wspomnianej mieszaniny reakcyjnej stałego dwutlenku węgla (suchego lodu), powstaje pent-4-yn-1-ol, związek będący produktem pierwotnej  $\beta$ -metalacji dihydropiranu. W reakcji tej powstawała również znaczna ilość kwasu karboksylowego, powstałego z pochodnej  $\alpha$ -metalowanej. Autorzy podobne reakcje  $\alpha$ -metalowania obserwowali także dla eterów etoksywinylo wych.<sup>130</sup> Schöllkopf i Baldwin, jako pierwsi wykazali użyteczność  $\alpha$ -litowanych eterów winylo wych w syntezie.<sup>131</sup> Pionierskie prace tej i innych grup dotyczyły litowania eterów metylo wo-, etylo wo-winylo wych, metoksyallenu, dihydropiranu i dihydrofuranu, co prowadziło do różnorodnych zastosowań otrzymanych pochodnych winylo litowych i ich analogów dostępnych poprzez transmetalację.<sup>132</sup>



Rysunek 3. Litowane etery alkoksy-winylowe jako ekwiwalenty anionów acylowych

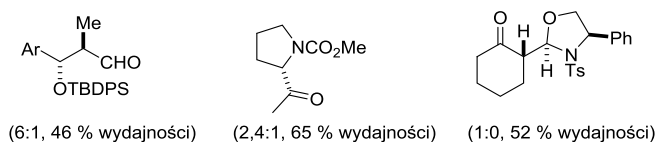
Schemat 94.  $\alpha$ -Metalowane etery winytowe

1-Metoksy- i 1-etoksywinylofit wykazują właściwości typowe dla twardych nukleofilów węglowych (Schematy 95 i 96). Zaobserwowano wydajną 1,2-addycję tych związków do aldehydów,<sup>131a,133a,131b,133b,c</sup> ketonów i enonów,<sup>134</sup> w tym także do łatwo enolizujących ketonów jak acetofenon.



Schemat 95. 1,2-Addycja alkoxywinylofitu do aldehydów

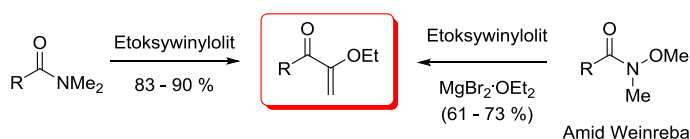
Odnotowano także diastereoselektywną addycję 1-metoksy- i 1-etoksywinylofitu do szeregu chiralnych aldehydów<sup>135</sup> i ketonów,<sup>136</sup> takich jak przedstawione na rysunku 4.



Rysunek 4. Addycja alkoxywinylofitu do chiralnych aldehydów i ketonów

Reakcja 1-metoksy- lub 1-etoksywinylofitu z laktonami<sup>134f</sup> lub estrami<sup>131a</sup> prowadzi odpowiednio do produktów mono- lub diaddycji. Szczególnie diaddycje okazały się przydatne w syntezie układów heterocyklicznych 4-hydroksyzopirazoli i 2-pirazolino-4-onów.<sup>137</sup>

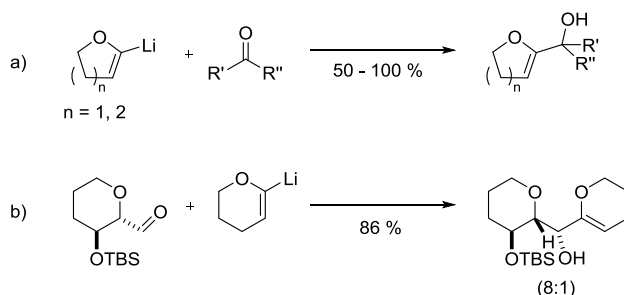
Reakcje 1-metoksy- lub 1-etoksywinylofitu z kwasami i nityrami prowadzą do odpowiednich 2-alkoksyenonów, jednak wydajności chemiczne tych procesów są niskie.<sup>131a</sup> W roku 1994 Shimano i Meyers wykazali, że ten problem można rozwiązać poprzez reakcję odpowiedniego dimetyloamidu z etylowinylofitem w tetrahydropiranie jako rozpuszczalniku.<sup>138</sup> Podobne rezultaty otrzymuje się w reakcji amidów Weinreba z odczynnikiem winylo-magnezowym, który powstaje w reakcji etylowinylofitu z  $\text{MgBr}_2 \cdot \text{OEt}_2$  (Schemat 96).<sup>139</sup>



Schemat 96. Synteza 2-alkoksyenonów

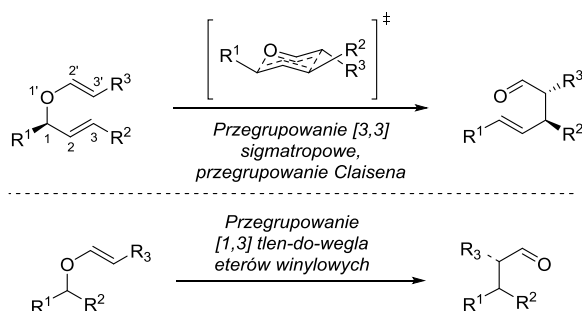
Wiele uwagi poświęcono w literaturze zastosowaniom w syntezie organicznej  $\alpha$ -litowanych dihydrofuranów i dihydropiranów, które łatwo reagują z prostymi aldehydami i ketonami,<sup>140</sup> w niskiej temperaturze (-78 do 0 °C), umożliwiając otrzymanie odpowiednich karbinoli z wysokimi wydajnościami (Schemat 97a). Opisano również regioselektywne 1,2-addycje litowych pochodnych z  $\alpha,\beta$ -nienasyconymi ketonami<sup>140a-c,140f</sup> i podstawionymi chinonami.<sup>141</sup>

Znane są również diastereoselektywne addycje do nieracemicznych substratów, takich jak aldehydy (Schemat 97b)<sup>142</sup> i bicykliczne ketony, jak norkamfora czy fenchon.<sup>143</sup> W przypadku prostych prostych aldehydów czy ketonów nie zachodzi enolizacja pod wpływem  $\alpha$ -litowanych eterów winylowych. Dla bardziej złożonych układów karbonylowych staje się to jednak problematyczne i najczęściej litowane etery winylowych przekształca się poprzez transmetalowanie w inne mniej zasadowe pochodne metaloorganiczne.<sup>144a,143a,144b</sup>



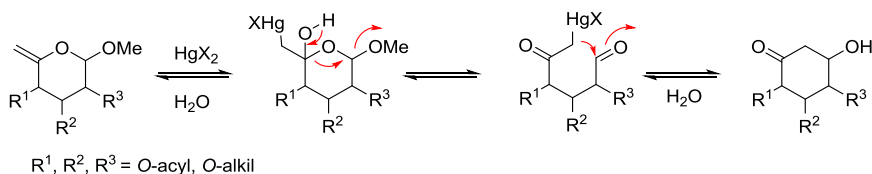
Schemat 97. Reakcje addycji  $\alpha$ -litowanych dihydrofuranów i dihydropiranów do aldehydów i ketonów

Innym typem reakcji, jakim ulegają etery winylowe są mniej znane i rzadziej wykorzystywane, katalizowane kwasami Lewisa, a przebiegające przez stadium kationu oksoniowego przegrupowania, prowadzące do związków karbonylowych lub alkoholi.<sup>145</sup> Reakcja przegrupowania przebiega przez rozerwanie wiązania C-O eteru winylowego i prowadzi do utworzenia nowego wiązania węgiel-węgiel (Schemat 98).



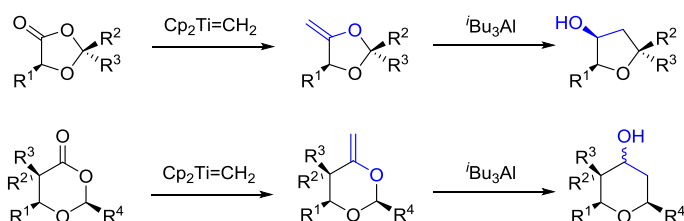
Schemat 98. Przegrupowanie [1,3] sigmatropowe eterów winylowych

Przegrupowanie "tlen do węgla" eterów winylowych, zwane reakcją Ferriera typu II, jest powszechnie wykorzystywane w syntezie polihydroksylowych cykloheksanów z eterów winylowych pochodnych węglowodanowych, a w klasycznym wariacie katalizowane jest solami rtęci (II) (Schemat 99).<sup>146</sup>



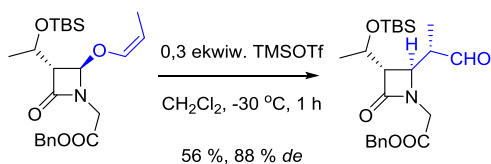
Schemat 99. Przegrupowanie Ferrera

Odmianą tej reakcji jest przegrupowanie Ferrera-Petasisa (Schemat 100).<sup>147</sup> W reakcji tej wykorzystuje się łatwo dostępne 1,3-dioksolanony lub 1,3-dioksan-4-ony, które po metylenowaniu karbenoidowym kompleksem tytanu, w obecności nadmiaru triizobutyloglinu (1,2 – 5,0 ekwiw.) ulegają przegrupowaniu do sfunkcjonalizowanych tetrahydrofuranów i tetrahydropiranów.<sup>147b</sup> Przegrupowanie to było wielokrotnie stosowane w kluczowych etapach stereoselektywnych syntez złożonych strukturalnie związków naturalnych.<sup>148</sup>



Schemat 100. Przegrupowanie Ferrera-Petasisa

Mniej znane jest przegrupowanie aza-Ferrera-Petasisa.<sup>149</sup> W wariacie tym wykorzystano go do transformacji 4-winyloksy azetydynonów, a otrzymane z wysoką diateroselektywnością aldehydy użyto do syntezy prostych karbapenamów (Schemat 101).<sup>150</sup>

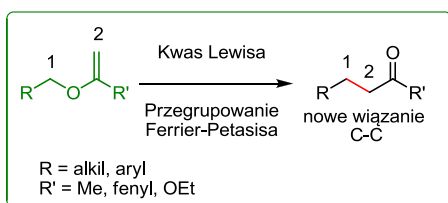


Schemat 101. Przegrupowanie aza-Ferrera-Petasisa 4-winyloksy azetydynonów

### 3. Badania własne

#### 3.1. Wprowadzenie

Jak przedstawiłam w rozdziale 1, głównym celem moich badań było opracowanie efektywnej metody tworzenia nowego wiązania węgiel-węgiel w wyniku reakcji przegrupowania [1,3] bogatych w elektrony octanów winylowych, acetałów ketenów czy eterów winylowych, katalizowanych kwasami Lewisa (Schemat 102).



Schemat 102. Tworzenie nowego wiązania C-C w wyniku katalizowanego kwasami Lewisa przegrupowania octanów winylowych, acetałów ketenów i eterów winylowych

Wykorzystując opracowaną metodę przekształciłam, otrzymane z furanoz i piranoz, anomeryczne etery winylowe i anomeryczne acetale ketenów w strukturalnie zróżnicowane C-glikozydy i C-disacharydy.

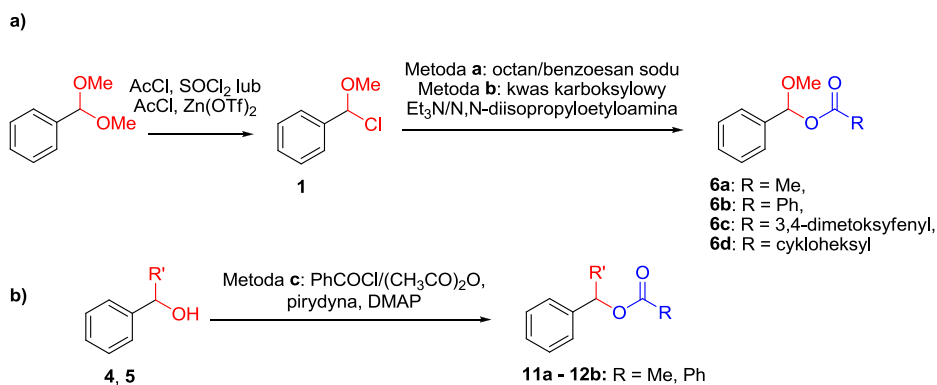
Kolejno, wymieniając fragment węglowodanowy na iminocukier i poddając przegrupowaniu otrzymane w ten sposób anomeryczne acetale ketenów, uzyskałam odpowiednie cykliczne  $\beta$ -aminokwasy, które stały się substratami w syntezie bicyklicznych  $\beta$ -laktamów.

W ostatniej części badań własnych przedstawię wstępne wyniki prac nad winylogowym wariantem badanego przeze mnie przegrupowania.

#### 3.2. Przegrupowania prostych eterów winylowych i octanów winylowych

##### 3.2.1. Synteza substratów

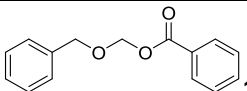
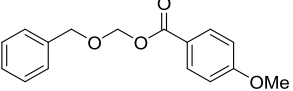
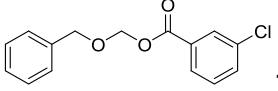
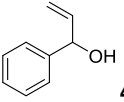
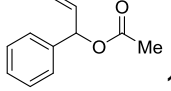
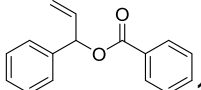
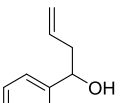
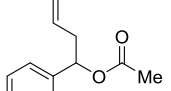
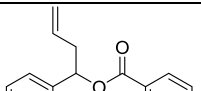
Swoją pracę badawczą rozpoczęłam od syntezy substratów – odpowiednich octanów winylowych i eterów winylowych.<sup>151</sup> Zaplanowaną ścieżkę syntetyczną rozpoczęłam od otrzymania odpowiednich estrów. Oczekiwane produkty otrzymałam z dobrą wydajnością w reakcjach kwasów karboksylowych, ich soli lub alkoholi **4**, **5** z chlorkiem benzoilu lub bezwodnikiem octowym (Schemat 103). Chlorki (1-fenyl-1-metoksychlorometan (**1**), 1-(2-bromofenyl)-1-metoksychlorometan (**3**) i 1-benzyl-1-metoksychlorometan (**2**) zsyntezowałam zgodnie z doniesieniami literaturowymi,<sup>151a,152</sup> podobnie jak odpowiednie alkohole ((1-fenylprop-2-en-1-ol (**4**) i 1-fenylbut-3-en-1-ol (**5**)).<sup>153</sup> Wyniki syntezy odpowiednich estrów przedstawiłam w Tabeli 1.



Schemat 103. Synteza przykładowych estrów

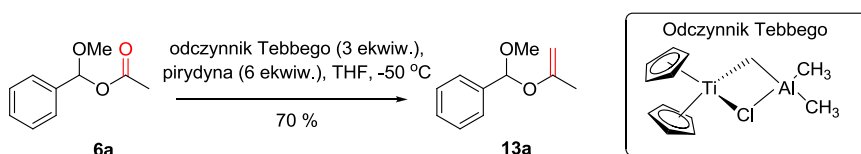
Tabela 1

Nr	Substrat	Produkt	Metoda	Wydajność [%]
1	 1	 6a	a	13
2		 6b	a	78
3		 6c	b	100
4		 6d	b	82
5	 2	 7a	b	84
6		 7b	b	100
7		 7c	b	100
8		 7d	b	99
9	 3	 8	b	100
10	 MOMCl	 9	b	96
11	 BOMCl	 10a	b	60

12			<b>b</b>	100
13			<b>b</b>	98
14			<b>b</b>	100
15			<b>c</b>	75
16			<b>c</b>	100
17			<b>c</b>	94
18			<b>c</b>	100

Metoda: **a** – octan/benzoesan sodu, temperatura pokojowa; **b** – kwas karboksylowy, Et<sub>3</sub>N/N,N-diisopropyletyloamina, temperatura pokojowa; **c** – bezwodnik octowy/chlorek benzoilu, pirydyna, DMAP, 0 °C do temperatury pokojowej.

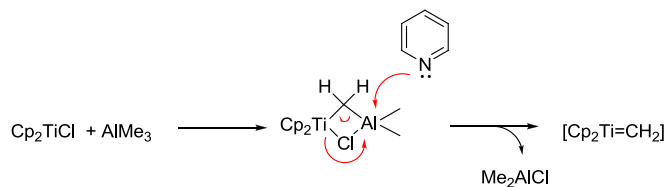
W kolejnym etapie swoich prac, przekształcałam otrzymane estry w odpowiednie acetale winylowe i etery winylowe. Acetale winylowe otrzymałam w reakcji metylenowania estrów za pomocą odczynnika Tebbego (Schemat 104), który stosowałam jako jednomolowy roztwór w toluenie. Tytanowy nośnik grupy metylenowej (odczynnik Tebbego) otrzymałam według procedury podanej w literaturze.<sup>57</sup>



Schemat 104. Przykładowa reakcja metylenowania estrów z zastosowaniem odczynnika Tebbego

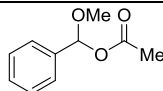
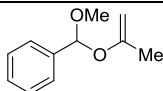
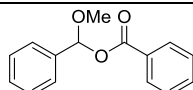
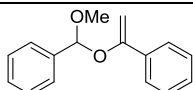
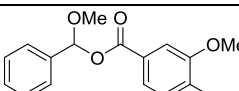
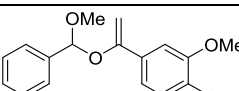
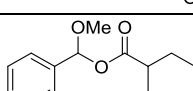
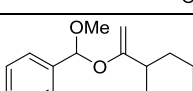
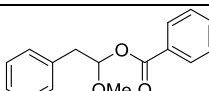
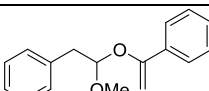


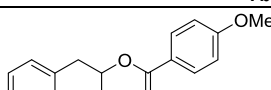
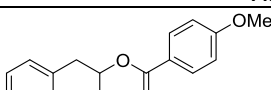
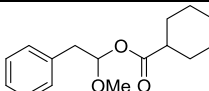
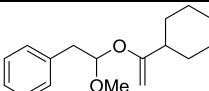
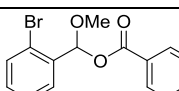
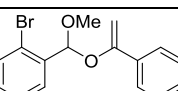
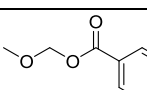
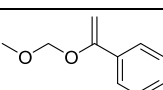
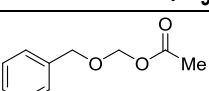
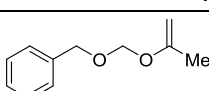
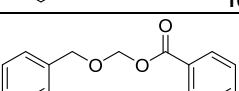
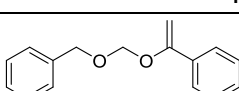
Reakcje metylenowania z użyciem odczynnika Tebbego prowadziłam w obniżonej temperaturze (około -30 °C) w obecności około 6 ekwiwalentów pirydyny, która katalizuje powstawanie metylenowego związku tytanu będącego właściwym kompleksem olefinującym (Schemat 105). Pirydyna zapobiega również rozkładowi powstających acetalu winylowych. Otrzymane produkty, acetale winylowe oraz etery winylowe, okazały się dosyć nietrwałe. Ulegały one rozkładowi na żelu krzemionkowym podczas chromatografii. Częściowo udało mi się ten problem rozwiązać przez dodatek Et<sub>3</sub>N do roztworu eluenta podczas przygotowywania kolumny chromatograficznej oraz podczas samej chromatografii. Większość opisanych związków została tylko „zgrubnie”

oczyszczona chromatograficznie i bezpośrednio wykorzystana w kolejnej reakcji przegrupowania. W tabeli 2 zestawiam wyniki reakcji metylenowania otrzymanych i opisanych powyżej estrów **6a** - **12b**.

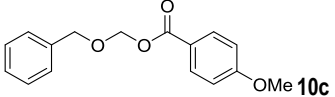
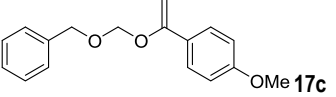
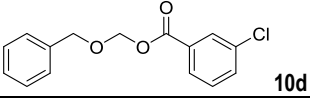
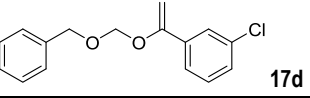
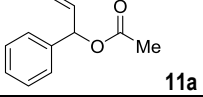
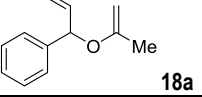
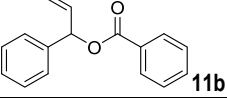
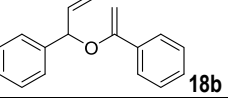
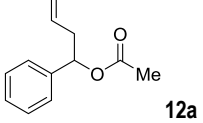
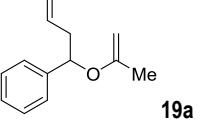
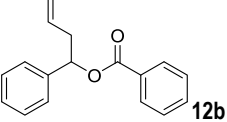
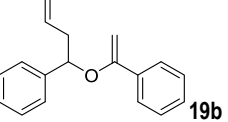


Schemat 105. Rola pirydyny w otrzymywaniu metylenowego związku tytanu

Tabela 2

Nr	Substrat	Produkt	Wydajność [%] <sup>b</sup>
1	 <b>6a</b>	 <b>13a</b>	70
2	 <b>6b</b>	 <b>13b</b>	29
3	 <b>6c</b>	 <b>13c</b>	45
4	 <b>6d</b>	 <b>13d</b>	64
5	 <b>7a</b>	 <b>14a</b>	68
6	 <b>7b</b>	 <b>14b</b>	80
7	 <b>7c</b>	 <b>14c</b>	27
8	 <b>7d</b>	 <b>14d</b>	22
9	 <b>8</b>	 <b>15</b>	60
10	 <b>9</b>	 <b>16</b>	74
11	 <b>10a</b>	 <b>17a</b>	50
12	 <b>10b</b>	 <b>17b</b>	87

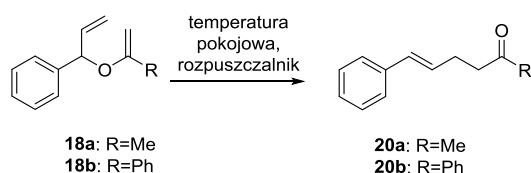


13			31
14			69
15			70
16			ślady <sup>a</sup>
17			42
18			brak produktu

<sup>a</sup> Produkt obserwovałam na widmie <sup>1</sup>H NMR w mieszaniny innych związków w tym produkcie przegrupowania Claisena.

<sup>b</sup> Wydajność wyizolowanej olefiny.

Etery **18a** i **18b**, po rozpuszczeniu w acetonie czy CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ulegały spontanicznie przegrupowaniu Claisena. Reakcję odnotowałam już po kilku minutach, a w mieszaninie reakcyjnej nie obserwovałam charakterystycznych sygnałów produktów przegrupowania [1,3] sigmatropowego (Schemat 106).

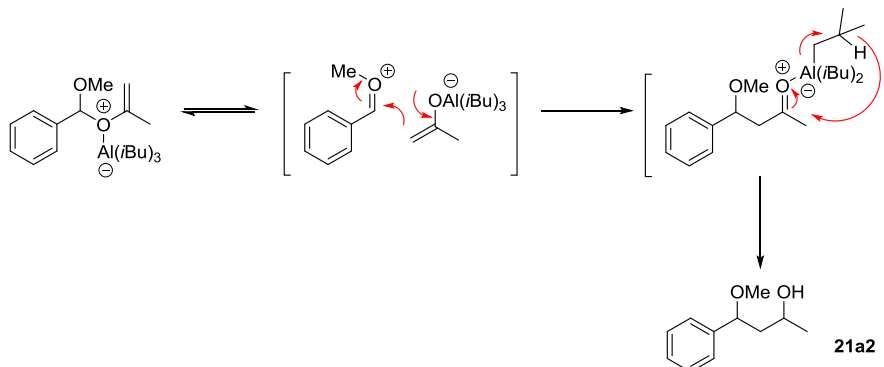


Schemat 106. Przegrupowanie Claisena eterów **18a** i **18b**

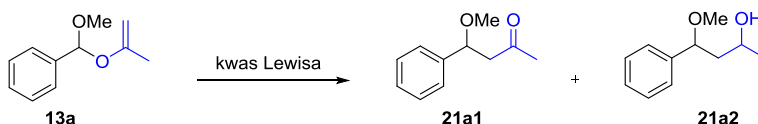
### 3.2.2. Reakcje przegrupowania octanów winylowych i eterów winylowych

Otrzymane przeze mnie etery winylowe i etery acetalu w obecności katalitycznej ilości kwasów Lewisa ulegają przegrupowaniu do odpowiednich β-alkoksyketonów lub aldehydów (Tabela 3). Reakcje te przebiegają w czasie około 20 minut w -78 °C. Mając na uwadze optymalizację warunków reakcji, wybrałam związek **13a** jak modelowy substrat. Zastosowałam różne kwasy Lewisa, takie jak: BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>, TMSOTf, al.(*i*Bu)<sub>3</sub>, Yb(OTf)<sub>3</sub> (Schemat 108, Tabela 3) i różne rozpuszczalniki. Najlepszy wynik uzyskałam stosując 1 mol% TMSOTf jako katalizator i przeprowadzając reakcję w CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Prowadząc reakcję w obecności Al(*i*-Bu)<sub>3</sub>,<sup>154,147</sup> otrzymywałam odpowiednie β-alkoksyalkohole. Wynik taki jest łatwy do wytłumaczenia. Powstający w wyniku badanego przegrupowania keton ulega redukcji typu Meerweina-Ponndorfa-Verley'a<sup>155</sup> do odpowiedniego alkoholu (Schemat 107). Po optymalizacji

przeprowadziłam reakcje przegrupowania pozostałych eterów acetalu oraz eterów winylowych już w zoptymalizowanych warunkach. Dodatkowo, część substratów wykorzystałam w reakcji z  $\text{Al}(\text{iBu})_3$ . Reakcje te jednak wymagają zastosowania nadmiaru triizobutyloglinu, natomiast wydajność otrzymanych produktów jest porównywalna, gdy zastosujemy inne kwasy Lewisa w ilości katalitycznej. Wyniki przedstawiłam w tabeli 4.



Schemat 107. Redukcja typu Meerweina-Ponndorfa-Verley'a powstającego w wyniku przegrupowania ketonu **21a1** do alkoholu **21a2**



Schemat 108. Przegrupowanie eterów acetalu katalizowane kwasami Lewisa

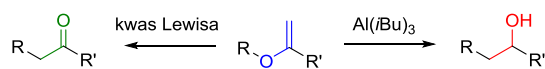
Tabela 3

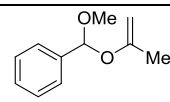
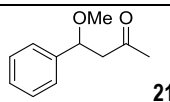
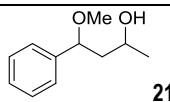
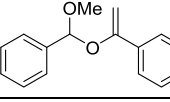
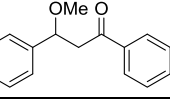
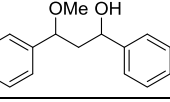
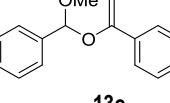
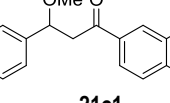
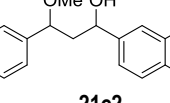
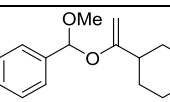
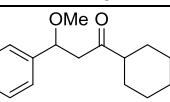
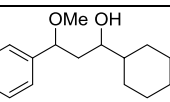
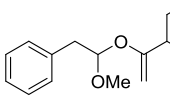
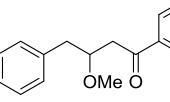
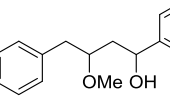
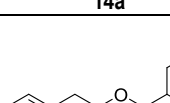
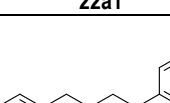
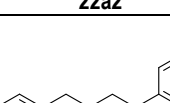
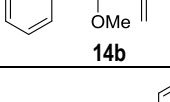
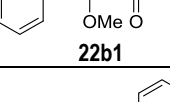
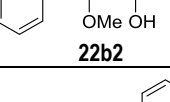
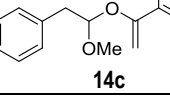
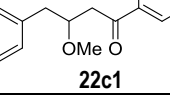
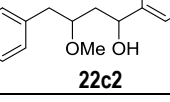
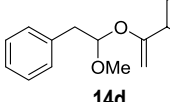
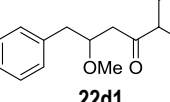
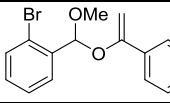
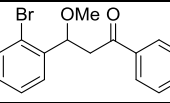
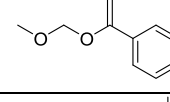
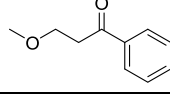
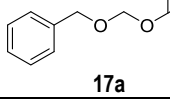
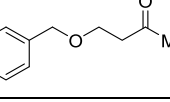
Kwas Lewisa	Ilość kwasu (ekwiw.)	Rozpuszczalnik	Temperatura [°C]	Czas reakcji	Wydajność [%]	
					21a1	21a2
$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$	1,3	PhMe	-78	20 min.	52	-
TMSOTf	1	PhMe	-78	35 min.	53	-
	0,1			30 min.	51	-
	0,01			25 min.	43	-
	0,001			brak reakcji		
	0,01	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	-78	25 min.	60	-
$\text{Yb}(\text{OTf})_3$	0,2	$\text{CH}_3\text{CN}$	-30 - (-10)	50 min.	35	-
	0,02		-70 - (-10)	2 h	48	-
	0,001		-20	4 h 20 min.	23	-
	0,02	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	-40	1 h 23 min.	29	-
	0,001		-20	brak reakcji		
$\text{Al}(\text{iBu})_3$	2	PhMe	-70	55 min.	-	58
		$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	-70	35 min.	35	27
			-70 - (-20)	2h 47 min.	-	51

W reakcji acetalu winylowego **13a** zbadalam również wybrane kwasy Bronsteda takie jak kwas difenylofosfonianowy, kwas kamforosulfonowy (CSA) czy kwas benzoesowy. Kwasy te okazały się kompletnie nieefektywne w badanej reakcji przegrupowania. Ich użycie doprowadziło

jedynie do gwałtownej degradacji substratu, nawet w bardzo niskiej temperaturze (-78 °C).

Tabela 4

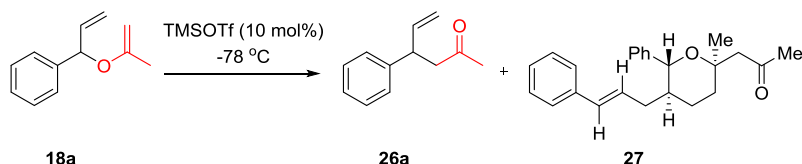


Nr	Substrat	Produkt		Wydajność związku karbonylowego [%] <sup>a</sup>	Wydajność związku z grupą hydroksylową [%] <sup>b</sup>
1	 <b>13a</b>	 <b>21a1</b>	 <b>21a2</b>	60	64
2	 <b>13b</b>	 <b>21b1</b>	 <b>21b2</b>	57	58
3	 <b>13c</b>	 <b>21c1</b>	 <b>21c2</b>	71	94
4	 <b>13d</b>	 <b>21d1</b>	 <b>21d2</b>	50	12
5	 <b>14a</b>	 <b>22a1</b>	 <b>22a2</b>	66	64
6	 <b>14b</b>	 <b>22b1</b>	 <b>22b2</b>	61	0
7	 <b>14c</b>	 <b>22c1</b>	 <b>22c2</b>	56	17
8	 <b>14d</b>	 <b>22d1</b>	 <b>22d2</b>	69	0
9	 <b>15</b>	 <b>23</b>		66	
10	 <b>16</b>	 <b>24</b>		82	
11	 <b>17a</b>	 <b>25a</b>		47	
12	 <b>17b</b>	 <b>25b</b>		55	

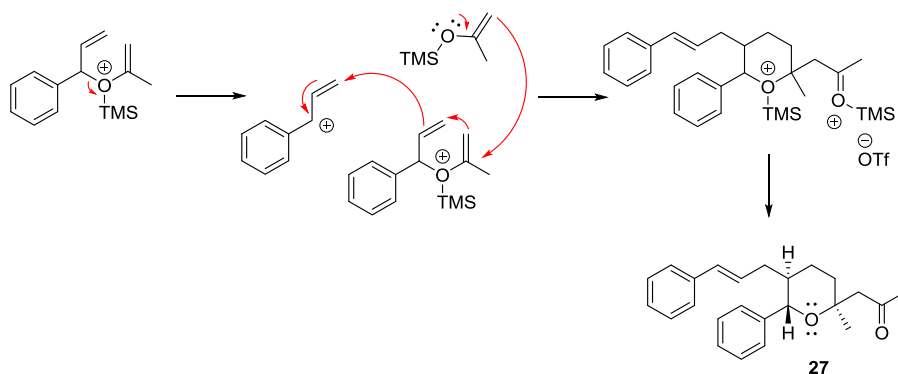
13			56	
14			73	

<sup>a</sup> Reakcja prowadzona w skali 0,2 mmol, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -78 °C, TMSOTf (1 mol%); <sup>b</sup> Reakcja prowadzona w skali 0,2 mmol, Al(*i*Bu)<sub>3</sub> (2 ekwiw.)

Reakcję przegrupowania związku **18a**, rozpuszczonego w świeżo przedestylowanym CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, przeprowadziłam reakcję z 10 mol% TMSOTf, otrzymując produkt przegrupowania **26a** z wydajnością 7 %. Dodatkowo otrzymałam nieoczekiwany dimeryczny produkt **27** (11% wydajności) (1-((2*R*\*,5*S*\*,6*R*\*)-5-cynamilo-2-metylo-6-fenylotetrahydro-2*H*-piran-2-yl)propan-2-on) (Schemat 109). Poniżej na schemacie 110 przedstawiłam proponowany mechanizm powstawania związku **27**.



Schemat 109. Przegrupowanie eteru allilowo-winyłowego **18a**

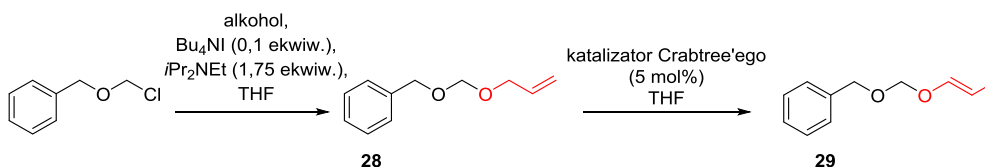


Schemat 110. Prawdopodobny mechanizm powstawania związku **27**

### 3.2.3. Reakcje przegrupowania eterów allilowych

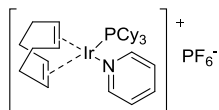
Kontynuując moje badania nad reakcjami przegrupowań postanowiłam sprawdzić, czy także etery winylowe i octany winylowe otrzymane z odpowiednich eterów i octanów allilowych, będą ulegały przegrupowaniom do odpowiednich związków karbonylowych, w tym przypadku do aldehydów.

Tę część rozpoczęłam od syntezy odpowiednich eterów i octanów allilowych. Eter alliloksymetylowo-benzylowy **28** otrzymałam wykorzystując znaną procedurę literaturową (Schemat 111).<sup>156</sup> Pozostałe etery allilowe otrzymałam według tej samej metody, zmieniając jedynie rozpuszczalnik na CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> i nie dodając Bu<sub>4</sub>Ni. Związki **31** oraz **33** otrzymałam jako produkty uboczne (dialilowe pochodne) podczas syntezy eterów **30** i **32**.



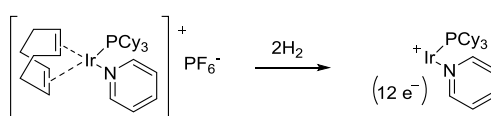
Schemat 111. Synteza eterów allilowych

Z kolei etery winylowe **29**, **35** – **37**, otrzymałam w wyniku izomeryzacji odpowiednich eterów allilowych. Syntezę przeprowadziłam stosując do tego celu dostępny handlowo kompleks irydu zwany katalizatorem Crabtree'ego (Rysunek 5).<sup>157</sup>



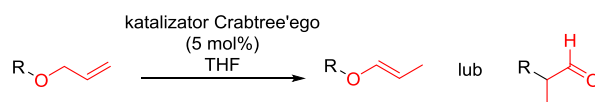
Rys. 5. Katalizator Crabtree'ego<sup>157a</sup>

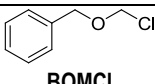
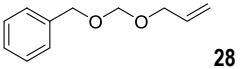
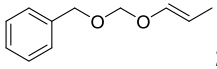
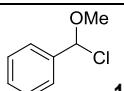
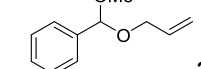
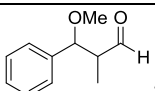
Reakcje izomeryzacji wiązań podwójnych prowadziłam w tetrahydrofuranie jako rozpuszczalniku wobec 5 % molowych kompleksu irydu, który uprzednio aktywowałam przez uwodornienie fragmentu cyklooktadienowego z utworzeniem 12 elektronowego kompleksu irydu (Schemat 112).<sup>158</sup> Po około 1 godzinie prowadzenia reakcji, otrzymałam odpowiednie etery winylowe (Schemat 111 oraz Tabela 5). Zaobserwowałam jednak, że reakcja związku **32** wobec katalizatorem Crabtree'ego pozostawiona na 3 dni, prowadzi do związku **40**, zamiast produktu izomeryzacji. W ten sposób otrzymałam produkt następczego przegrupowania powstałego eteru winylowego do związku karbonylowego **40** w mieszaninie z benzaldehydem (który powstał w wyniku rozpadu substratu). Podobny przebieg reakcji odnotowałam w przypadku reakcji związków **30** i **31**, które prowadziły do aldehydów **38** i **39** (Tabela 5).

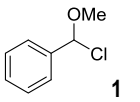
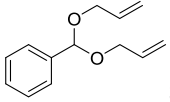
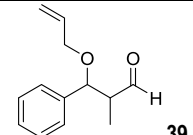
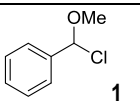
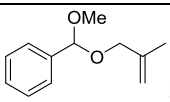
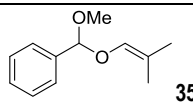
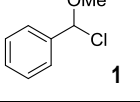
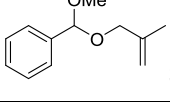
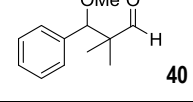
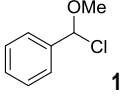
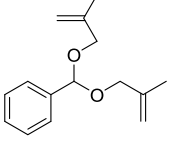
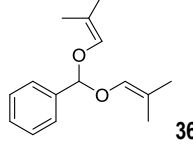
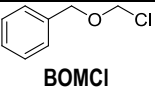
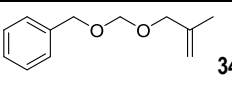
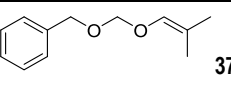


Schemat 112. Aktywacja katalizatora Crabtree'ego

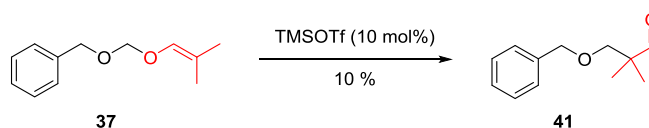
Tabela 5



Nr	Substrat	Eter allilowy	Wydajność [%]	Produkt	Wydajność [%]
1	 <b>BOMCl</b>	 <b>28</b>	97	 <b>29</b>	82
2	 <b>1</b>	 <b>30</b>	42	 <b>38</b>	49

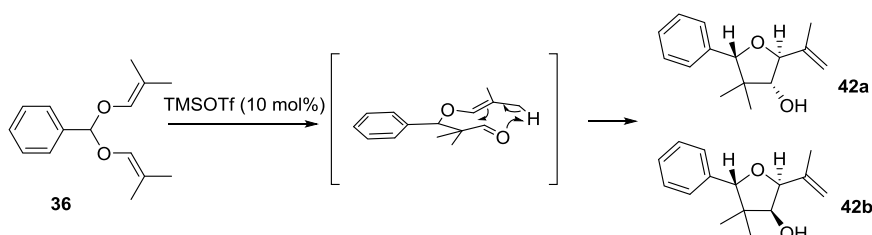
3			22		7
4			58		90
5			58		15
6			17		63
7			31		100

W przypadku produktu izomeryzacji **29** przeprowadziłam próbę przegrupowania pod wpływem kwasu Lewisa. Obecność odpowiedniego aldehydu potwierdziłam na podstawie analizy widma  $^1\text{H}$  NMR (w mieszaninie niezdefiniowanych produktów ubocznych). W reakcji związku **35** nie obserwowałam produktu przegrupowania pod wpływem kwasu Lewisa. Związek **37** poddałam przegrupowaniu, stosując 10 mol% TMSOTf i otrzymałam właściwy produkt **41**, jednak z niską wydajnością rzędu 10 % (Schemat 113).



Schemat 113. Przegrupowanie eteru winylowego **37**

Z kolei, gdy związek **36** poddałam reakcji przegrupowania, zamiast oczekiwanego produktu dikarbonylowego, otrzymałam mieszaninę dwóch izomerów odpowiednio podstawionych tetrahydrofuranów **42a** i **42b** w stosunku 2:1 z sumaryczną wydajnością 22 % (Schemat 114). Tę przemianę można wytłumaczyć jako kaskadę reakcji kationowego przegrupowania/wewnętrzzcząsteczkowej reakcji enowej (Schemat 114).



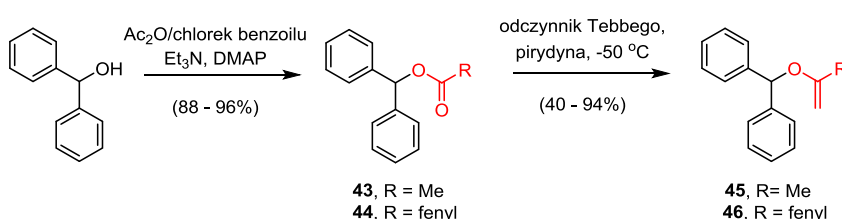
Schemat 114. Kaskada reakcji kationowego przegrupowania/wewnętrzzcząsteczkowej reakcji enowej związku **36**

### 3.2.4. Reakcje przegrupowania eterów winylowych, eterów allilowych i prostych acetai ketenów – pozostałe przykłady

#### 3.2.4.1. Przegrupowania eterów winylowych pochodnych benzhydrolu

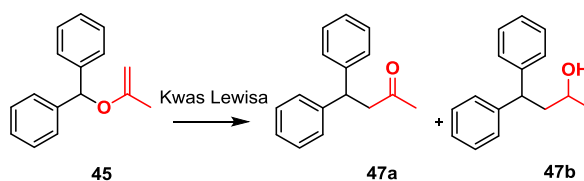
Jak wspomniałam wcześniej, aby reakcja przegrupowania eteru winylowego miała szansę powodzenia, powstający w wyniku rozszczepienia wiązania C-O karbokation powinien być efektywnie stabilizowany. Z tego względu, kolejne próby przeprowadzałam stosując pochodne alkoholu benzhydrolowego.

W wyniku standardowych procedur literaturowych (acetylowanie i benzoilowanie), otrzymałam odpowiednie estry, które następnie przekształciłam w etery winylowe, wykorzystując do tego celu reakcje z odczynnikiem Tebbego (Schemat 115).



Schemat 115. Synteza eterów winylowych z alkoholu difenylometylowego

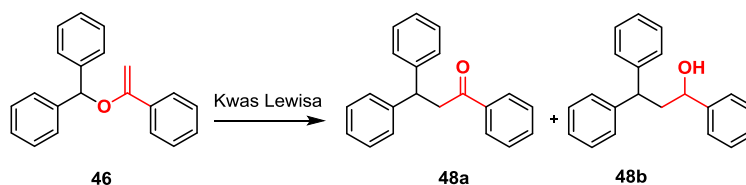
Otrzymane związki **45** oraz **46**, poddałam reakcjom przegrupowania w zoptymalizowanych wcześniej warunkach (1 mol% TMSOTf), otrzymując odpowiednie ketony z dobrymi wydajnościami. Dodatkowo w przypadku tych związków przeprowadziłam reakcje ze stechiometryczną ilością  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ . W obu przypadkach otrzymałam oczekiwane produkty z dobrymi wydajnościami. Natomiast w reakcji z triizobutyloglinem, otrzymałam z umiarkowaną wydajnością oczekiwany alkohol jedynie w reakcji eteru **46**. Rezultaty tych badań przedstawiłam na poniższych schematach 116, 117 oraz w tabelach 6 i 7.



Schemat 116. Przegrupowanie eteru winylowego **45**

Tabela 6

Kwas Lewisa	Ilość kwasu	Rozpuszczalnik	Temperatura [°C]	Czas trwania	Wydajność [%]	
					47a	47b
$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$	1,3 ekwiw.	PhMe	-78	35 min.	68	-
TMSOTf	0,01 ekwiw.	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	-78	40 min.	48	-
$\text{Al}(\text{iBu})_3$	2 ekwiw.	PhMe	-78	24 h	brak reakcji	



Schemat 117. Przegrupowanie eteru winylowego 46

Tabela 7

Kwas Lewisa	Ilość kwasu	Rozpuszczalnik	Temperatura [°C]	Czas trwania	Wydajność [%]	
					48a	48b
BF <sub>3</sub> OEt <sub>2</sub>	1,3 ekwiw.	PhMe	-78	20 min.	69	-
TMSOTf	0,01 ekwiw.	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-78	2 h	72	-
Al( <i>i</i> Bu) <sub>3</sub>	2 ekwiw.	PhMe	-78	26 h	-	54

### 3.2.4.2. Przegrupowania eterów alilowych pochodnych benzhydrolu, alkoholu *p*-metoksybenzylowego, trytylowego i ferrocenometylowego

Przystępując do tej części badań, w pierwszej kolejności otrzymałam odpowiednie etery alilowe, stosując opisane procedury (Tabela 8).

Tabela 8

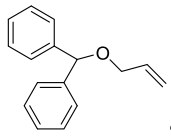
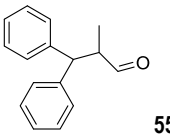
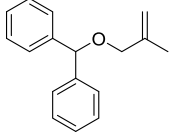
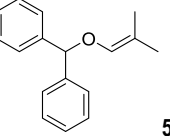
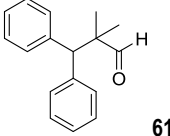
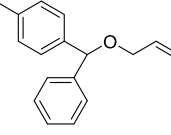
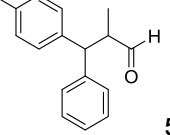
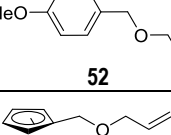
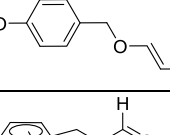
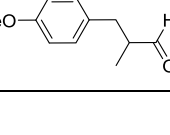
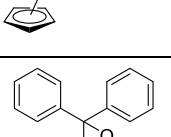
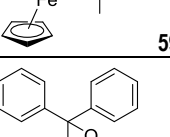
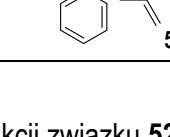
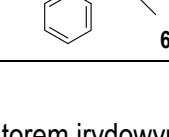
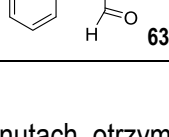
Nr	Substrat	Produkt	Metoda	Wydajność [%]
1			a	88
2			b	72
3			a	84
4			b	95
5			b	96
6			c	79

Metoda: **a**<sup>159</sup> – alkohol alilowy, acetonitryl, I<sub>2</sub> (5 mol%), -20 °C do temperatury pokojowej; **b**<sup>160</sup> – bromek alilowy, THF, NaH, *n*Bu<sub>4</sub>NI, 0 °C do temperatury pokojowej; **c**<sup>161</sup> – alkohol alilowy, pirydyna, temperatura pokojowa.



Otrzymane etery allilowe poddałam reakcji z kompleksem irydowym (katalizator Crabtree'ego), aby otrzymać odpowiednie etery winylowe. Stosując tę procedurę, w kilku przypadkach, bezpośrednio uzyskałam produkt przegrupowania do odpowiedniego związku karbonylowego. W reakcjach, gdzie przebiegła jedynie reakcja izomeryzacji, przeprowadziłam reakcje przegrupowania pod wpływem katalitycznej ilości kwasu Lewisa (TMSOTf). Wyniki przedstawiłam w poniższej tabeli 9.

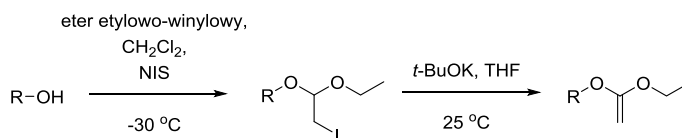
Tabela 9

Nr	Substrat	Produkt reakcji z katalizatorem Crabtree'ego	Wydajność [%]	Produkt reakcji z kwasem Lewisa	Wydajność [%]
1	 <b>49</b>	 <b>55</b>	100	-	-
2	 <b>50</b>	 <b>56</b>	99	 <b>61</b>	86 (10 mol% TMSOTf)
3	 <b>51</b>	 <b>57</b>	85	-	-
4	 <b>52</b>	 <b>58</b>	99	 <b>62</b>	13 (10 mol% TMSOTf)
5	 <b>53</b>	 <b>59</b>	85	-	-
6	 <b>54</b>	 <b>60</b>	99	 <b>63</b>	81 (1 mol% TMSOTf)

W reakcji związku **52** z katalizatorem irydowym, już po około 20 minutach, otrzymywałam produkt izomeryzacji wiązania podwójnego **58**. Gdy związek ten rozpuściłam w chloroformie, obserwowałam na widmach NMR obecność produktu przegrupowanego **62**, podczas gdy inne związki rozpuszczone w niniejszym rozpuszczalniku nie ulegały przegrupowaniu. Zjawisko to mogę wytłumaczyć tym, że w używanym przeze mnie chloroformie mogły występować ślady HCl, np. z rozkładu rozpuszczalnika pod wpływem światła. Potraktowanie eteru winylowego **58** wyselekcjonowanym kwasem Lewisa prowadziło do oczekiwanego aldehydu, aczkolwiek z niską wydajnością (13 %).

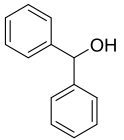
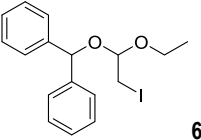
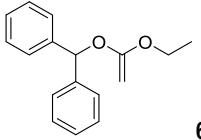
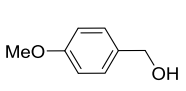
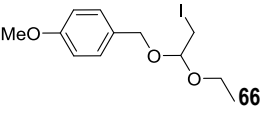
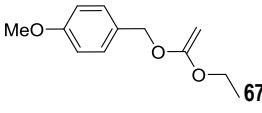
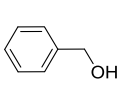
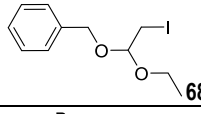
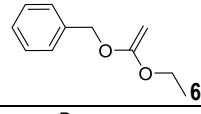
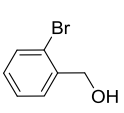
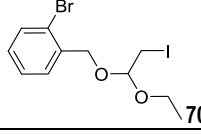
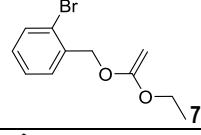
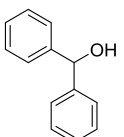
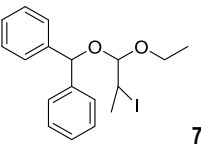
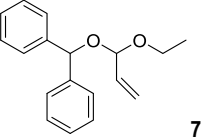
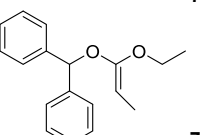
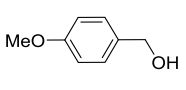
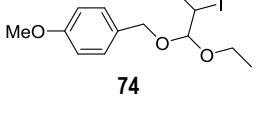
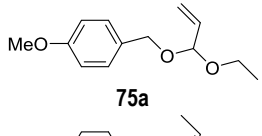
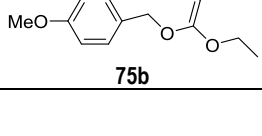
### 3.2.4.3. Przegrupowania acetalu ketenów do estrów

W toku dalszych badań swoją uwagę skupiłam na reakcjach przegrupowania acetalu ketenów, które powinny prowadzić do odpowiednich estrów. Wyjściowe acetale otrzymywałam w prosty sposób z jodoacetalu otrzymanych z alkoholi z odpowiednich alkoholi (Schemat 118).<sup>162</sup> Otrzymane wyniki zestawiałam w poniższej tabeli 10.



Schemat 118. Otrzymywanie acetalu ketenów

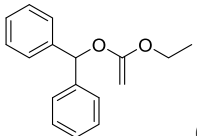
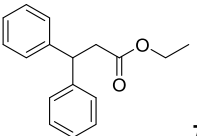
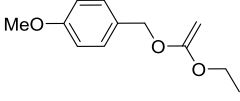
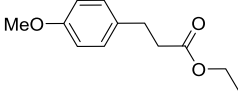
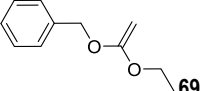
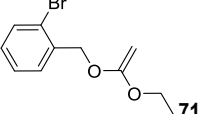
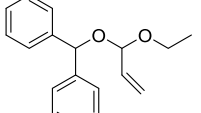
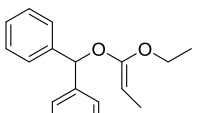
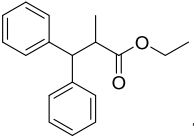
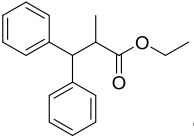
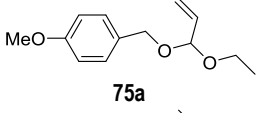
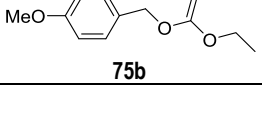
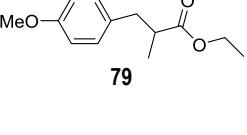
Tabela 10

Nr	Substrat	Jodek	Wydajność [%]	Acetal ketenu	Wydajność [%]
1		 <b>64</b>	73	 <b>65</b>	87
2		 <b>66</b>	88	 <b>67</b>	91
3		 <b>68</b>	89	 <b>69</b>	92
4		 <b>70</b>	65	 <b>71</b>	82
5		 <b>72</b>	71	 <b>73a</b>  <b>73b</b>	58
6		 <b>74</b>	89	 <b>75a</b>  <b>75b</b>	80

Otrzymane acetale ketenów poddałam reakcji z triflanem trimetylosililowym (10 mol%). Związki **65** i **67** ulegały bardzo wydajnie przegrupowaniu, prowadząc do oczekiwanych estrów,

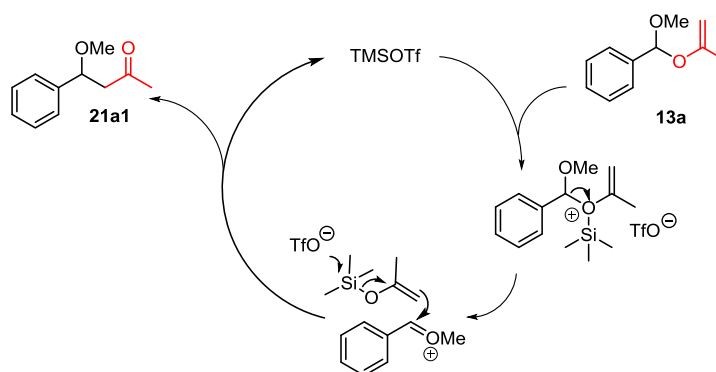
podczas gdy acetale **69** i **71**, ulegały rozpadowi. Acetale **73** i **75** w obecności katalizatora Crabtree'ego (5 mol%), ulegały tandemowej reakcji przesunięcia wiązania podwójnego i następczego przegrupowania, umożliwiając otrzymanie oczekiwanych estrów **78** i **79**. W przypadku mieszaniny związków **73**, reakcja przegrupowania biegła także pod wpływem kwasu Lewisa, jednak wydajność otrzymywanego produktu **78** była niewielka (22 %). Niską wydajność można wytłumaczyć zmniejszającą się stabilizacją powstającego pośrednio podczas przegrupowania karbokationu. Wyniki przeprowadzonych reakcji przegrupowań zestawiam w tabeli 11.

Tabela 11

Nr	Substrat	Produkt reakcji z katalizatorem Crabtree'ego	Wydajność [%]	Produkt reakcji z kwasem Lewisa	Wydajność [%]
1	 <b>65</b>	-	-	 <b>76</b>	85 (10 mol% TMSOTf)
2	 <b>67</b>	-	-	 <b>77</b>	69 (10 mol% TMSOTf)
3	 <b>69</b>	-	-	-	ślady (rozkład substratu)
4	 <b>71</b>	-	-	-	rozkład substratu
5	 <b>73a</b>  <b>73b</b>	 <b>78</b>	43	 <b>78</b>	22 (10 mol% TMSOTf)
6	 <b>75a</b>  <b>75b</b>	 <b>79</b>	69	-	rozkład substratu

### 3.2.5. Mechanizm procesu przegrupowania

Prawdopodobny mechanizm reakcji przegrupowania zaproponowałam bazując na oryginalnej propozycji Rovis'a<sup>163</sup> i Gansäuer'a<sup>164</sup> (Schemat 119). Aktywacja silylowanego eteru enolu przez TMSOTf prowadzi do utworzenia kationu oksoniowego i silylowanego eteru enolu. Następnie, fragment mający charakter nukleofilowy reaguje z kationem oksoniowym z utworzeniem nowego wiązania węgiel-węgiel. Prowadzi to w rezultacie do odpowiedniego związku karbonylowego (Schemat 119).

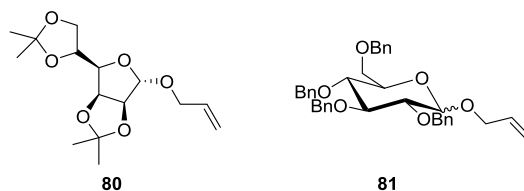


Schemat 119. Proponowany mechanizm przegrupowania eterów winylowych

### 3.3. Przegrupowania anomerycznych eterów winylowych i acetai ketenów pochodnych cukrów – synteza C-glikozydów

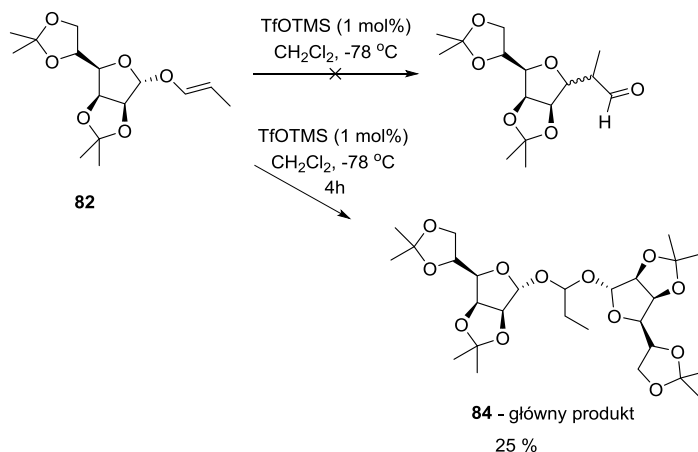
#### 3.3.1. Izomeryzacja anomerycznych eterów allilowych i przegrupowanie powstałych eterów winylowych

Kontynuując badania nad przegrupowaniem eterów winylowych, katalizowanych kwasami Lewisa, postanowiłam sprawdzić czy anomeryczne etery winylowe, pochodne cukrów prostych, będą ulegały tego typu przemianom. Swoje prace rozpocząłam od otrzymania odpowiednich substratów. Na początku zsyntetyzowałam etery winylowe **82** i **83** z eterów allilowych **80** i **81** (Rysunek 6). Izomeryzacja wiązania podwójnego przebiegała wydajnie w obecności katalizatora irydowego (katalizator Crabtree'ego). W obecności kompleksu irydu, katalizującego izomeryzację, nie obserwowałam produktów o budowie C-glikozydów.



Rysunek 6. Anomeryczne etery allilowe **80** i **81**

Otrzymane etery winylowe poddałam reakcji z wybranymi katalizatorami. Początkowo, prowadziłam reakcje wobec 1 mol% TMSOTf. Jednak w reakcjach obu eterów nie otrzymałam oczekiwanych produktów przegrupowania. W reakcji eteru **82** z TMSOTf (1 mol%) jako jedyny produkt, który udało mi się wydzielić i scharakteryzować stanowił związek **84** przedstawiony na poniższym schemacie 120.



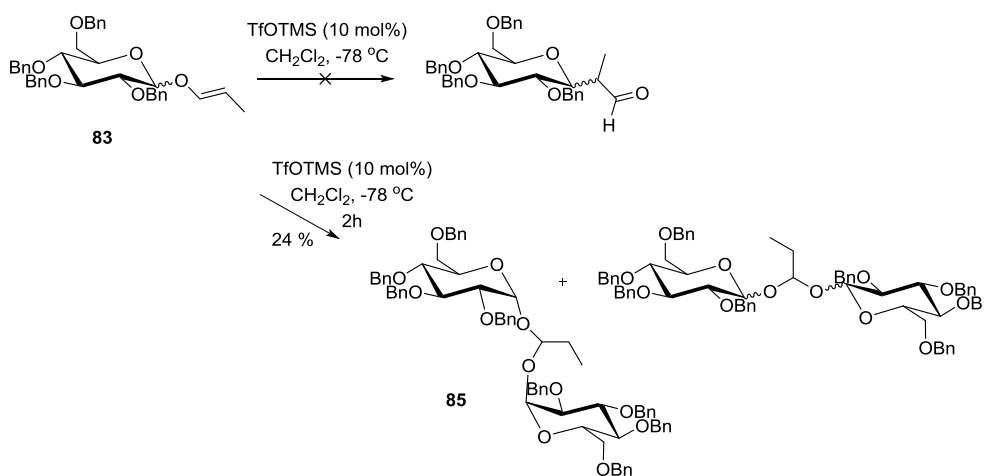
Schemat 120. Przegrupowanie eteru **82**

W reakcji eteru **82** zbadalam różne katalizatory, aczkolwiek nie doprowadziło to do oczekiwanych produktów. Stosowane mediatory prowadziły do rozpadu substratu lub były obojętne w stosunku do eteru **82** (Tabela 12).

Tabela 12. Inne kwasy Lewisa testowane jako katalizatory reakcji przegrupowania eteru winylowego **82**

Kwas Lewisa/Broensteda	Rozpuszczalnik	Temperatura [°C]	Czas [h]	Wynik
BF <sub>3</sub> ·OEt <sub>2</sub> – 1 ekwiw.	PhMe	-78	3,3	rozkład substratu
Yt(OTf) <sub>3</sub> – 0.1 ekwiw.	CH <sub>3</sub> CN	-20	24	brak reakcji
TrSbCl <sub>6</sub> – 0.05 ekwiw.	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-78 -> rt	7	rozkład substratu

Podobne wyniki uzyskałam w reakcji eteru winylowego **83**. Jedynym produktem, jaki udało mi się wydzielić i scharakteryzować, był związek **85** jako mieszanina diastereoizomerów o trudnym do określenia stosunku (Schemat 121). Sumaryczna wydajność produktów wyniosła 24 % (Schemat 121). Również inne testowane przeze mnie kwasy Lewisa okazały się nieużyteczne (Tabela 13).

Schemat 121. Przegrupowanie eteru **83**Tabela 13. Inne kwasy Lewisa testowane jako katalizatory reakcji przegrupowania eteru winylowego **83**

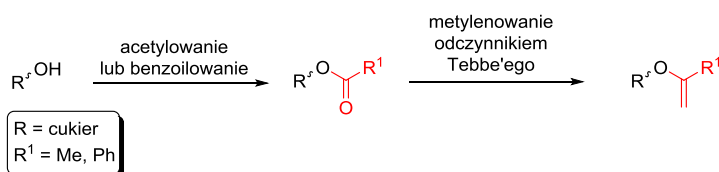
Kwas Lewisa/Broensteda	Rozpuszczalnik	Temperatura [°C]	Czas [h]	Wynik
TfOTMS – 0.01 ekwiw.	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-78 -> rt	2	brak reakcji
BF <sub>3</sub> ·OEt <sub>2</sub> – 1 ekwiw.	PhMe	-78 -> rt	4	rozkład substratu
Yt(OTf) <sub>3</sub> – 0.1 ekwiw.	CH <sub>3</sub> CN	-20 -> rt	6	brak reakcji
TrSbCl <sub>6</sub> – 0.05 ekwiw.	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-78 -> rt	4	rozkład substratu

### 3.3.2. Przegrupowanie anomerycznych eterów winylowych otrzymanych z odpowiednich anomerycznych estrów pochodnych cukrów prostych

Analizując wyniki otrzymane w rozdziale 3.3.1. i wykorzystując wcześniejsze doświadczenia, postanowiłam zmodyfikować struktury wyjściowych, anomerycznych eterów winylowych.

Nową grupę eterów winylowych otrzymałam z odpowiednich anomerycznych estrów wykorzystując do tego celu reakcje metylenowania odczynnikami Tebbe'ego. Odpowiednie estry otrzymałam stosując standardowe, literaturowe procedury acetylowania i benzoilowania

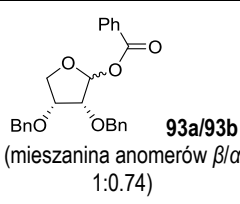
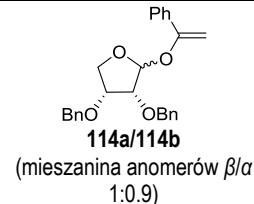
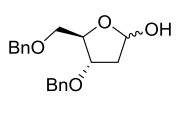
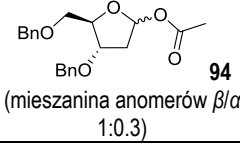
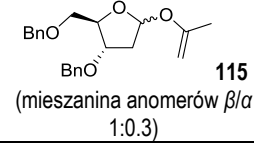
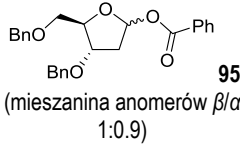
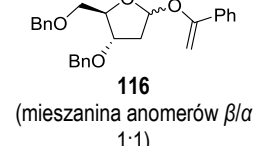
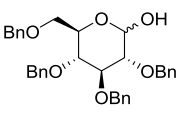
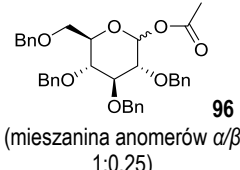
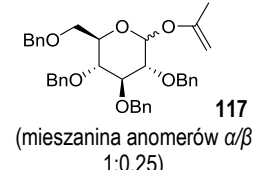
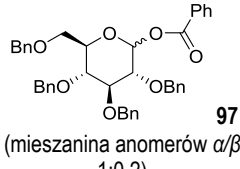
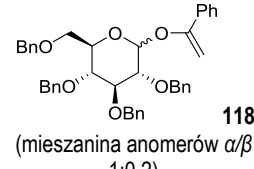
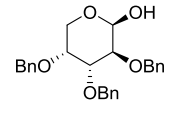
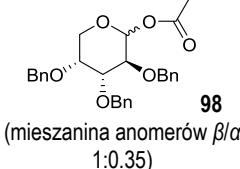
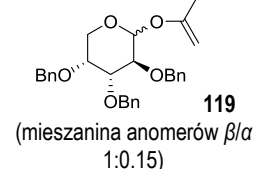
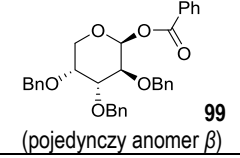
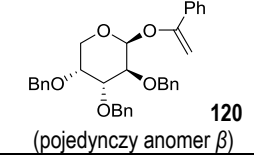
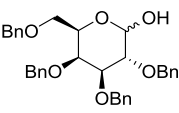
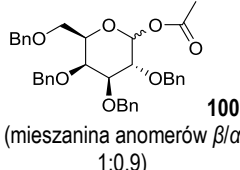
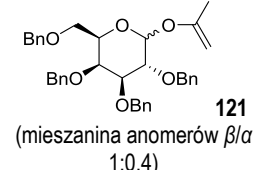
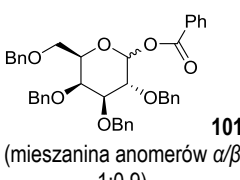
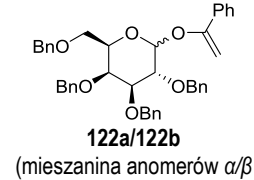
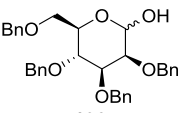
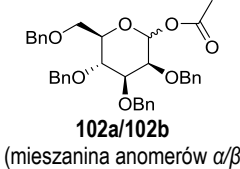
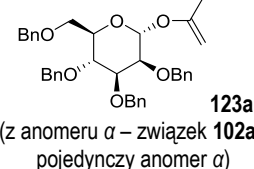
odpowiednio zabezpieczonych, handlowo dostępnych anomerycznych furanozydów i piranozydów (Schemat 122).<sup>165</sup> W tabeli 14 zebrałam wyniki dotyczące zakresu otrzymanych substratów. Odpowiednie reakcje acetylowania, benzoilowania i metylenowania biegły wydajnie z zachowaniem stosunku anomerów substrat – produkt (Tabela 14).



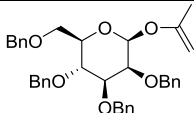
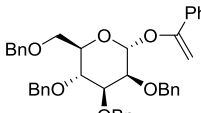
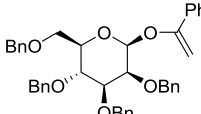
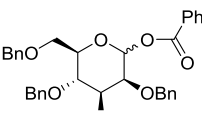
Schemat 122. Otrzymywanie anomerycznych eterów winylowych

Tabela 14

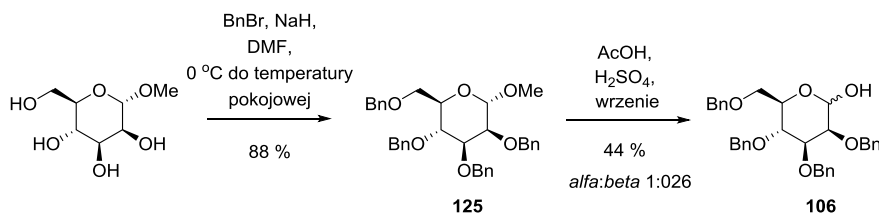
Nr	Substrat	Produkt acetylowania/benzoilowania	Wydajność [%]	Produkt metylenowania odczynnikiem Tebbe'ego	Wydajność [%]
1		 86 (pojedynczy anomer $\alpha$ )	97	 107 (pojedynczy anomer $\alpha$ )	93
		 87 (pojedynczy anomer $\alpha$ )	92	 108 (pojedynczy anomer $\alpha$ )	88
2		 88 (mieszanina anomerów $\beta/\alpha$ 1:0.5)	96	 109 (mieszanina anomerów $\beta/\alpha$ 1:0.5)	90
		 89 (mieszanina anomerów $\beta/\alpha$ 1:0.3)	100	 110 (mieszanina anomerów $\beta/\alpha$ 1:0.3)	61
3		 90 (mieszanina anomerów $\beta/\alpha$ 1:0.05)	100	 111 (pojedynczy anomer $\beta$ )	100
		 91 (mieszanina anomerów $\beta/\alpha$ 1:0.5)	99	 112a/112b (mieszanina anomerów $\beta/\alpha$ 1:0.3)	69
4		 92 (pojedynczy anomer $\beta$ )	73	 113 (pojedynczy anomer $\beta$ )	98

		 <p><b>93a/93b</b> (mieszanina anomerów <math>\beta/\alpha</math> 1:0.74)</p>	71	 <p><b>114a/114b</b> (mieszanina anomerów <math>\beta/\alpha</math> 1:0.9)</p>	97
5		 <p><b>94</b> (mieszanina anomerów <math>\beta/\alpha</math> 1:0.3)</p>	83	 <p><b>115</b> (mieszanina anomerów <math>\beta/\alpha</math> 1:0.3)</p>	76
		 <p><b>95</b> (mieszanina anomerów <math>\beta/\alpha</math> 1:0.9)</p>	70	 <p><b>116</b> (mieszanina anomerów <math>\beta/\alpha</math> 1:1)</p>	81
6		 <p><b>96</b> (mieszanina anomerów <math>\alpha/\beta</math> 1:0.25)</p>	100	 <p><b>117</b> (mieszanina anomerów <math>\alpha/\beta</math> 1:0.25)</p>	87
		 <p><b>97</b> (mieszanina anomerów <math>\alpha/\beta</math> 1:0.2)</p>	100	 <p><b>118</b> (mieszanina anomerów <math>\alpha/\beta</math> 1:0.2)</p>	99
7		 <p><b>98</b> (mieszanina anomerów <math>\beta/\alpha</math> 1:0.35)</p>	99	 <p><b>119</b> (mieszanina anomerów <math>\beta/\alpha</math> 1:0.15)</p>	90
		 <p><b>99</b> (pojedynczy anomer <math>\beta</math>)</p>	100	 <p><b>120</b> (pojedynczy anomer <math>\beta</math>)</p>	54
8		 <p><b>100</b> (mieszanina anomerów <math>\beta/\alpha</math> 1:0.9)</p>	100	 <p><b>121</b> (mieszanina anomerów <math>\beta/\alpha</math> 1:0.4)</p>	95
		 <p><b>101</b> (mieszanina anomerów <math>\alpha/\beta</math> 1:0.9)</p>	89	 <p><b>122a/122b</b> (mieszanina anomerów <math>\alpha/\beta</math> 1:0.67)</p>	70
9	 <p><b>106</b> (mieszanina anomerów</p>	 <p><b>102a/102b</b> (mieszanina anomerów <math>\alpha/\beta</math></p>	92	 <p><b>123a</b> (z anomeru <math>\alpha</math> – związek <b>102a</b> - pojedynczy anomer <math>\alpha</math>)</p>	97



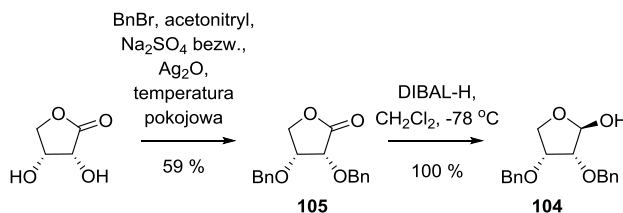
	$\alpha/\beta$ 1:0.026)	93:7)	68	 <b>123b</b> (z anomeru $\beta$ – związek <b>102b</b> - pojedynczy anomer $\beta$ )	31
				 <b>124a</b> (z anomeru $\alpha$ – związek <b>103a</b> - pojedynczy anomer $\alpha$ )	70
				 <b>124b</b> (z anomeru $\beta$ – związek <b>103b</b> - pojedynczy anomer $\beta$ )	63
		 <b>103a/103b</b> (mieszanina anomerów $\alpha/\beta$ 87:13)			

Wszystkie zabezpieczone piranozy i furanozy stosowane jako związki wyjściowe w syntezach były dostępne handlowo. Przeprowadziłam jedynie syntezę 2,3,4,6-tetra-O-benzyl-D-mannopiranozy **106**<sup>166</sup>, stosując znane w literaturze procedury benzylowania<sup>166</sup> oraz odbezpieczenie anomerycznej grupy metylowej w benzylowanym mannopiranozydzie **125**<sup>167</sup> (Schemat 123).



Schemat 123. Synteza substratu **106**

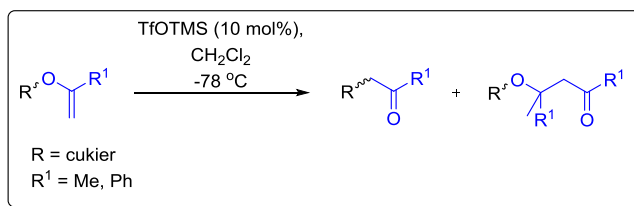
Podobnie, stosując procedury literaturowe,<sup>148a,168</sup> otrzymałam z bardzo dobrą wydajnością substrat **104**, wychodząc z dostępnego handlowo D-erytronolaktonu (Schemat 124).



Schemat 124. Synteza substratu **104**

Kolejnym etapem mojej pracy było sprawdzenie, czy otrzymane etery winylowe ulegają przegrupowaniu pod wpływem kwaśnych katalizatorów. Kilka wykonanych eksperymentów potwierdziło tę możliwość. Zastosowanie 10 mol% TMSOTf jako katalizatora wydajnie reorganizuje anomeryczne etery winylowe dając oczekiwane C-glikozydy z dobrymi wydajnościami (Tabela 15). Inne zbadane kwasy Lewisa, takie jak triflan skandu, eterat trifluoro

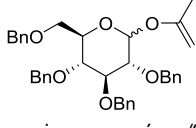
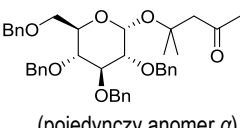
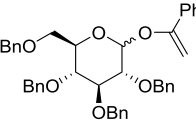
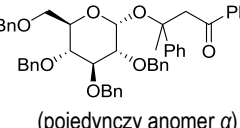
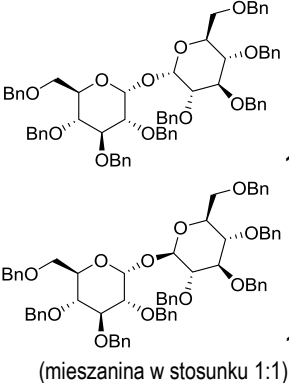
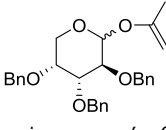
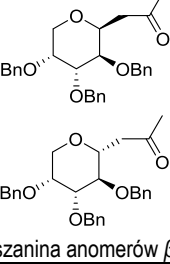
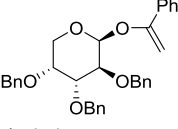
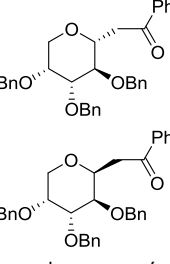
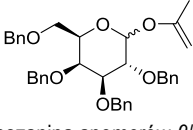
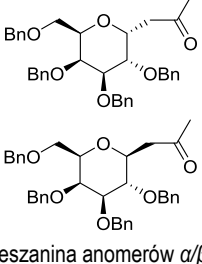
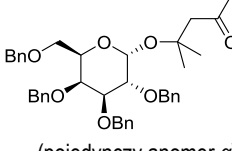
boru, okazały się preparatywnie nieprzydatne, a oczekiwane C-glikozydy powstawały w śladowych ilościach.

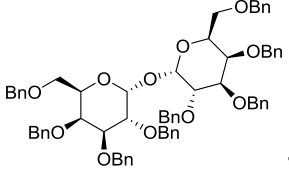
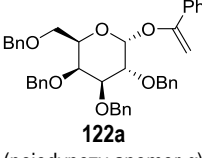
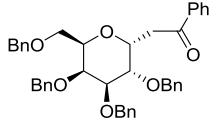
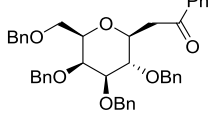
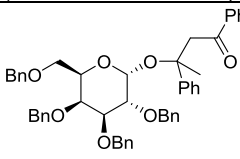
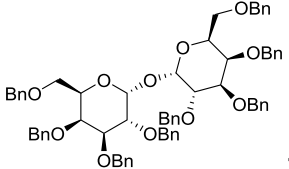
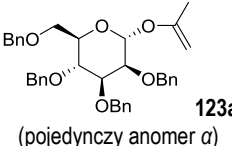
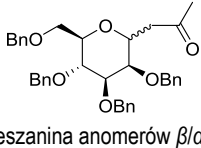
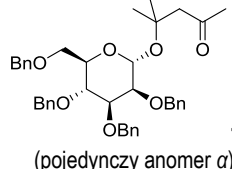
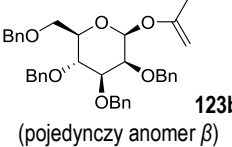
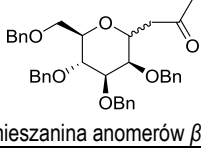
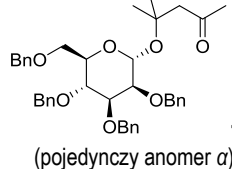
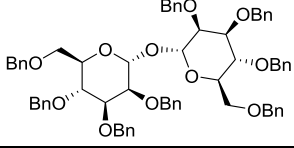
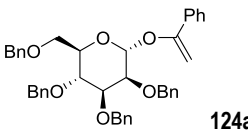
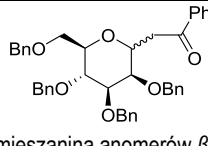


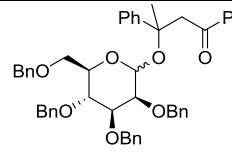
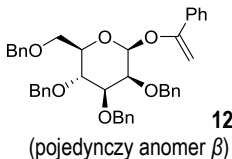
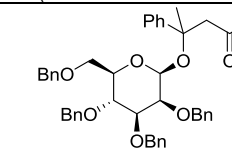
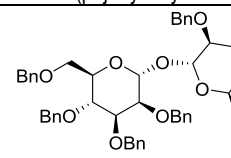
Schemat 125. Przegrupowanie anomerycznych eterów winylowych pod wpływem katalitycznej ilości kwasu Lewisa

Tabela 15.

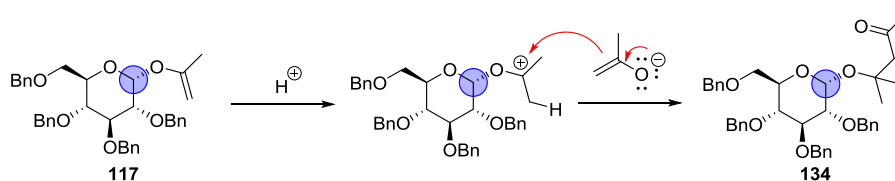
Nr	Substrat	Produkty reakcji z TMSOTf (10 mol%)	Wydajność [%]	Warunki
1	<b>109</b> (mieszana anomerów β/α 1:0.5)	<b>126</b> (pojedynczy anomer β)	94	-78 °C
2	<b>110</b> (mieszana anomerów β/α 1:0.3)	<b>127</b> (pojedynczy anomer β)	65	-78 °C
3	<b>111</b> (pojedynczy anomer β)	<b>128</b> (pojedynczy anomer α)	30	-78 °C do -10 °C
4	<b>112a</b> (pojedynczy anomer β)	<b>129</b> (pojedynczy anomer α)	85	-78 °C
5	<b>113</b> (pojedynczy anomer β)	<b>130</b> (pojedynczy anomer α)	83	0.5 h; -78 °C
6	<b>114a</b> (pojedynczy anomer β)	<b>131</b> (pojedynczy anomer α)	96	0.5 h; -78 °C
7	<b>114b</b> (pojedynczy anomer α)	<b>131</b> (pojedynczy anomer α)	80	0.5 h; -78 °C
8	<b>115</b> (mieszana anomerów β/α 1:0.3)	<b>132</b> (mieszana anomerów α/β 1:0.25)	78	0.5 h; -78 °C
9	<b>116</b> (mieszana anomerów β/α 1:1)	<b>133</b> (mieszana anomerów α/β 1:0.3)	88	0.5 h; -78 °C

10	 <p><b>117</b> (mieszana anomerów <math>\alpha/\beta</math> 1:0.25)</p>	 <p><b>134</b> (pojedynczy anomer <math>\alpha</math>)</p>	46	1.5 h; -78 °C
11	 <p><b>118</b> (mieszana anomerów <math>\alpha/\beta</math> 1:0.2)</p>	 <p><b>135</b> (pojedynczy anomer <math>\alpha</math>)</p>	25	2 h; -78 °C
		 <p><b>136a</b> <b>136b</b> (mieszana w stosunku 1:1)</p>	16 (sumaryczna)	
12	 <p><b>119</b> (mieszana anomerów <math>\beta/\alpha</math> 1:0.15)</p>	 <p><b>137a</b> <b>137b</b> (mieszana anomerów <math>\beta/\alpha</math> 1:0.58)</p>	66 (sumaryczna)	0.5 h; -78 °C
13	 <p><b>120</b> (pojedynczy anomer <math>\beta</math>)</p>	 <p><b>138a</b> <b>138b</b> (mieszana anomerów <math>\alpha/\beta</math> 1:1)</p>	50 (sumaryczna)	1.5 h; -78 °C
14	 <p><b>121</b> (mieszana anomerów <math>\beta/\alpha</math> 1:0.4)</p>	 <p><b>139a</b> <b>139b</b> (mieszana anomerów <math>\alpha/\beta</math> 1:0.79)</p>	43 (sumaryczna)	1.5 h; -78 °C
		 <p><b>140</b> (pojedynczy anomer <math>\alpha</math>)</p>	12	

		 <p><b>141</b></p>	6	
15	 <p><b>122a</b> (pojedynczy anomer <math>\alpha</math>)</p>	 <p><b>142a</b></p>	20	2 h; -78 °C
		 <p><b>142b</b> (mieszanina anomerów <math>\alpha/\beta</math> 1:1)</p>		
		 <p><b>143</b> (pojedynczy anomer <math>\alpha</math>)</p>	14	
		 <p><b>141</b></p>	9	
16	 <p><b>123a</b> (pojedynczy anomer <math>\alpha</math>)</p>	 <p><b>144</b> (mieszanina anomerów <math>\beta/\alpha</math> 1:0.57)</p>	45	2 h; -78 °C
		 <p><b>145</b> (pojedynczy anomer <math>\alpha</math>)</p>	10	
17	 <p><b>123b</b> (pojedynczy anomer <math>\beta</math>)</p>	 <p><b>144</b> (mieszanina anomerów <math>\beta/\alpha</math> 1:1)</p>	31	1.5 h -78 °C do -20 °C
		 <p><b>145</b> (pojedynczy anomer <math>\alpha</math>)</p>	22	
		 <p><b>146</b></p>	7	
18	 <p><b>124a</b></p>	 <p><b>147</b> (mieszanina anomerów <math>\beta/\alpha</math> 1:1)</p>	52	2 h; -78 °C

	(pojedynczy anomer $\alpha$ )	 <b>148a/148b</b> (mieszanina anomerów $\alpha/\beta$ 3:2)	13	
19	 <b>124b</b> (pojedynczy anomer $\beta$ )	 <b>148b</b> (pojedynczy anomer $\beta$ )	10	2 h; -78 °C
		 <b>146</b>	35	

W niektórych przypadkach (etry winylowe **118**, **121**, **122a**, **123b**, **124b**) obserwowałam powstawanie disacharydów **136**, **141**, **146**. Są to produkty hydrolizy eterów winylowych i następczej eteryfikacji reszt cukrowych. W mieszaninach reakcyjnych poza oczekiwanymi C-glikozydami obserwowałam również produkty karbonylowe będące wynikiem rozpadu wyjściowych eterów winylowych. Mechanizm powstawania tego typu związków przedstawiam dla eteru winylowego pochodnej glukopiranozy **117** (Schemat 126).

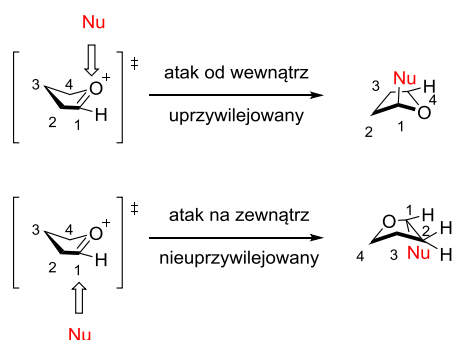


Schemat 126. Mechanizm powstawania związku **134**

Protonowanie eteru winylowego **117** prowadzi do kationu oksoniowego, który w reakcji z produktem hydrolizy innej cząsteczki eteru **117** daje obserwowany product. Przesłanką świadcząca o takim przebiegu reakcji jest w pełni zachowana konfiguracja centrum anomerycznego produktu, podczas gdy przegrupowanie do C-glikozydów przebiega z rozerwaniem wiązania C1-O, co skutkuje często zmianą składu diastereoizomerycznych C-glikozydów w stosunku do składu wyjściowych anomerycznych eterów winylowych.

W toku dalszych badań przeprowadziłam wybrane reakcje anomerycznych eterów winylowych pochodnych glukozy z  $Al(iBu)_3$  (odczynnik ten stosowany był w pionierskich pracach Petasisa i Ferrier'a).<sup>154,147</sup> Reakcje te przeprowadziłam w toluenie wobec dwóch ekwiwalentów związku glinowego. Pomimo ogrzania mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej, reakcje nie przebiegały.

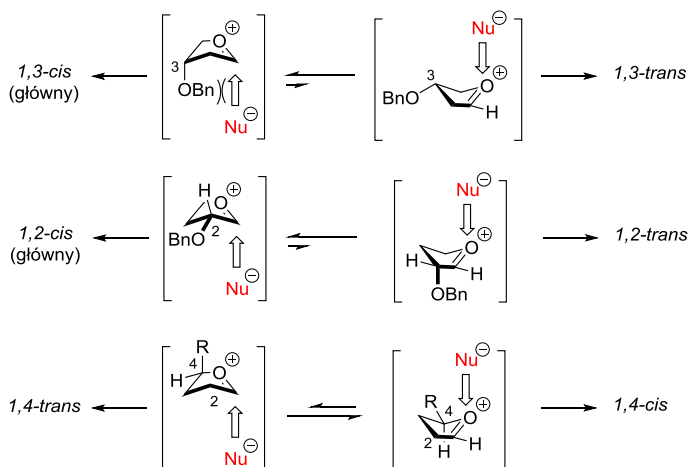
Na podstawie analizy stereochemii otrzymanych produktów, mogę potwierdzić przebieg reakcji przegrupowania poprzez utworzenie pośrednio jonu oksaniowego i następczej addycji czynnika nukleofilowego do wiązania C=O<sup>+</sup>. Poszukując wyjaśnień otrzymywanej stereochemii otrzymanych produktów, natrafiłam na prace Woerpla i jego współpracowników, którzy badali przebieg reakcji C-allilowania różnie podstawionych 5- oraz 6-członowych jonów oksakarbiniowych. Szczególną uwagę zwrócili oni na różnie podstawione pochodne cukrowe.<sup>169</sup> Woerpel analizując C-allilowanie różnie podstawionych 5-członowych jonów oksaniowych, podał wniosek, że kierunek ataku czynnika nukleofilowego do utworzonego jonu oksakarbiniowego zależy od konformacji pierścienia, a ta determinowana jest położeniem i orientacją w przestrzeni podstawników alkoksylowych obecnych w pierścieniu. Proces allilowania kontrolowany jest względami stereoelektronowymi. Preferowaną konformacją 5-członowych cyklicznych jonów oksakarbiniowych jest konformacja kopertowa, a wiązanie C=O<sup>+</sup> znajduje się w jej wypłaszczonej części. Podejście nukleofila do kationu może odbywać się albo od wewnętrznej strony konformacji kopertowej, albo od strony zewnętrznej (Schemat 127). W wyniku ataku nukleofila od strony wewnętrznej konformacji kopertowej powstaje korzystny energetycznie konformer o naprzemiennym ułożeniu podstawników. Natomiast, atak nukleofila na zewnątrz konformacji kopertowej, prowadzi do utworzenia konformeru, w którym występują niekorzystne oddziaływania między podstawnikami przy atomie węgla C-1 i C-2.



Schemat 127. Atak nukleofila na 5-członowy jon oksakarbiniowy

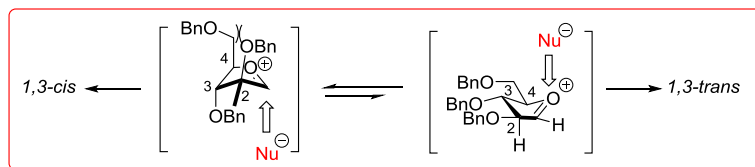
Według modelu opracowanego przez Woerpla, największy wpływ na powstający produkt, ma podstawnik alkoksylowy przy atomie węgla C-3, co prowadzi do powstawania 1,3-cis produktów. Pośród możliwych konformacji, preferowana jest ta, w której grupy alkoksylowe przy C-3 zajmują orientację pseudoaksjalną, kierując atak nukleofila do atomu węgla jonu oksakarbiniowego od uprzywilejowanej stereoelektronowo wewnętrznej strony konformeru (Schemat 128). Dodatkowo, autorzy zaobserwowali, że w podanej konformacji podstawniki w pozycji C-2 preferują

występowanie w orientacji ekwatorialnej. Natomiast, dla podstawników przy C-4, nie ma ściśle określonych preferencji (Schemat 128).



Schemat 128. Modele Woerpla dla addycji nukleofilu do 5-członowych jonów oksakarbeniowych

Położenie podstawnika przy C-4 odgrywa jednak rolę w połączeniu z podstawnikami w pozostałych pozycjach, co wyjaśnia tworzenie mniej uprzywilejowanego produktu 1,3-trans dla jonów oksakarbeniowych, utworzonych z benzylowanej arabinozy (Schemat 129). Potwierdzają to także moje wyniki. W reakcjach eterów 109 i 110 otrzymałam jako główny i jedyny produkt przegrupowania związków 1,3-trans (produkty **126** oraz **127**). Ułożenie podstawnika przy C-4 w preferowanej pozycji pseudoaksjalnej wymusza ułożenie pozostałych podstawników, również w pseudoaksjalnych pozycjach. W przypadku tej konformacji duże znaczenie odgrywają niekorzystne efekty steryczne pomiędzy podstawnikami w pozycjach C-4 i C-2. Z tego względu, korzystniejszym energetycznie konformerem jest ten, w którym wszystkie podstawniki występują w położeniu pseudoekwatorialnym. W konsekwencji, dla tego typu układów Woerpel obserwuje niską diastereoselekcję w badanych przez niego reakcjach allilowania jonów oksakarbeniowych. W moim przypadku, otrzymanie pojedynczego anomeru (produkt 1,3-trans) uwarunkowane jest głównie niekorzystnymi efektami sterycznymi dużych objętościowo podstawników.

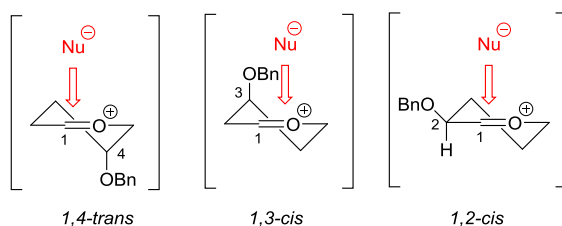


Schemat 129. Tworzenie mniej uprzywilejowanego produktu 1,3-trans dla jonów oksakarbeniowych powstałych z benzylowanej arabinozy (dla substratów **109** i **110**)

Analizując otrzymane przeze mnie produkty reakcji przegrupowania eterów winylowych pod wpływem kwasów Lewisa zaobserwowałam, że stereochemię otrzymanych produktów pozostaje w zgodności z opisanymi przez Woerpla modelami. W reakcjach związków pięcioczłonowych, w większości przypadków obserwowałam powstawanie tylko jednego

anomeru. Jedynie w przypadku przegrupowania związków **115** i **116**, obserwowałam powstawanie także anomeru nieuprzywilejowanego  $\beta$ . W tych przykładach, należy brać pod uwagę wpływ podstawnika w pozycji C-4 i jego oddziaływanie z pozostałymi podstawnikami.

Woerpel zaproponował także modele dla reakcji C-allilowania 6-członowych jonów oksakarbeniowych.<sup>169</sup> Według jego założeń, addycja odczynnika nukleofilowego następuje aksjalnie w stosunku do preferowanej konformacji krzesłowej. Takie pseudoaksjalne konformacje jonów oksakarbeniowych są uprzywilejowane, ponieważ są stabilizowane oddziaływaniami elektrostatycznymi między dodatnio naładowanymi atomami węgla kationów i częściowo ujemnie naładowanymi podstawnikami. Z tego względu, konformacja krzesłowa, w której podstawniki w pozycjach C-3 i C-4 są ułożone aksjalnie, a podstawnik w pozycji C-2 ekwatorialnie, jest najkorzystniejszą energetycznie. W przypadku obecności grup alkoksylowych w pozycji C-2, mimo faktu, że efekty elektrostatyczne pomiędzy konformerami pseudoaksjalnymi i pseudoekwatorialnymi są podobne, bardziej uprzywilejowana jest konformacja pseudoekwatorialna, ze względu na stabilizację przez hiperkoniugację od wiązania węgiel-C-2 do atomu wodoru (Schemat 130).



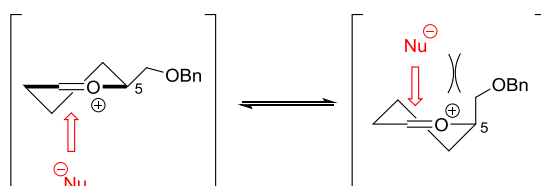
Schemat 130. Preferowane konformacje pośrednio utworzonego 6-członowego jonu oksakarbeniowego w reakcjach substytucji nukleofilowej monopodstawionych jonów oksakarbeniowych

Pomimo znajomości preferencji konformacyjnych monopodstawionych jonów oksakarbeniowych, nie można w łatwy sposób przewidzieć reaktywności bardziej podstawionych układów, jak tych utworzonych z węglowodanów. Z drugiej strony, modele zaproponowane przez Woerpela umożliwiają najbardziej zbliżone do rzeczywistych wyjaśnienia otrzymanych produktów. Można przypuszczać, że na przebieg reakcji mają wpływ nie tylko względy stereoelektronowe, konformacyjne i steryczne tworzonego jonu oksakarbeniowego, ale także charakter partnera nukleofilowego.

Woerpel badał także wpływ podstawników alkoksymetylowych w pozycji C-5 na addycję nukleofila do utworzonego jonu oksakarbeniowego. Badania te dowiodły, że allilowanie badanego octanu, a także innych tetrahydropiranów, zawierających podstawnik benzyloksymetylowy na C-5, prowadzi do produktu 1,5-trans (Schemat 131). 1,5-Trans selektywność jest ogólna także dla reakcji C-glikozydowania, np. przy syntezie C-glikozydów z glukozy, mannozy czy galaktozy. W moich badaniach to założenie sprawdza się tylko dla pochodnej galaktozy **121**. Eter ten, po



przegrupowaniu prowadzi do mieszaniny dwóch anomerów **139a/139b** w stosunku 1:0.79  $\alpha/\beta$ , z przewagą postulowanego przez Woerpla anomeru 1,5-trans.

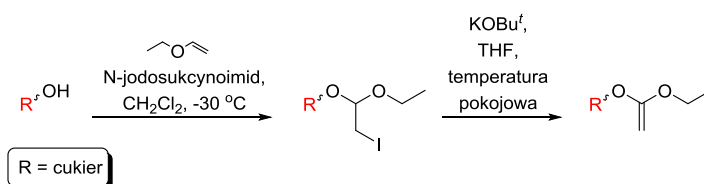


Schemat 131. Atak nukleofila na C-5 podstawione jony oksakarbeniowe

### 3.3.3. Przegrupowanie anomerycznych acetałów ketenów

Kontynuując swoje badania dotyczące przegrupowań eterów winylowych pod wpływem kwasów Lewisa i analizując wyniki otrzymane w podrozdziale 3.3.2., postanowiłam rozszerzyć pulę substratów o anomeryczne acetale ketenów.

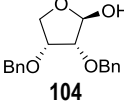
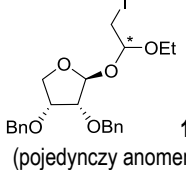
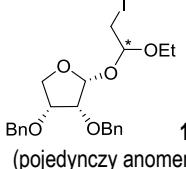
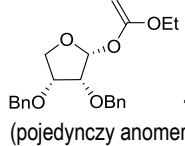
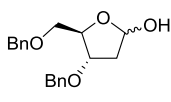
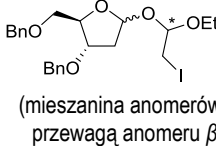
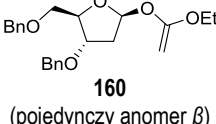
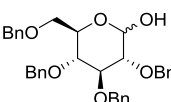
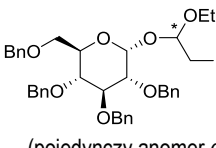
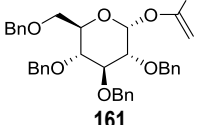
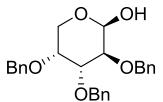
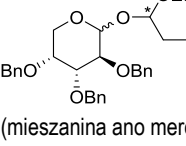
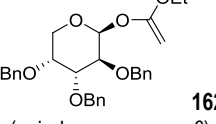
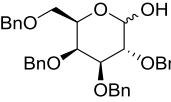
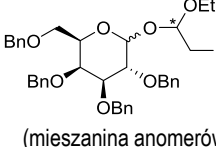
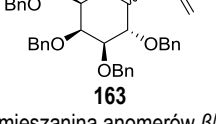
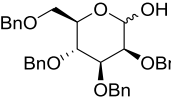
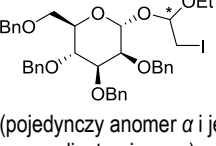
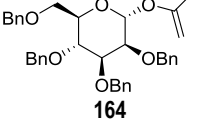
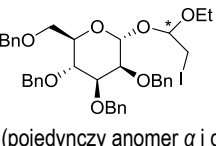
Odpowiednie acetale ketenów otrzymałam stosując znane procedury literaturowe.<sup>162</sup> Wychodząc z zabezpieczonych (benzylowanych), handlowo dostępnych anomerycznych furanozydów i piranozydów, w pierwszym etapie otrzymałam odpowiednie jodoacetale w reakcji z eterem etylowo-winylovym w obecności N-jodosukcynoimidu. Następnie, związki te poddałam reakcji eliminacji obec *tert*-butanolanu potasu w THF, otrzymując odpowiednie anomeryczne acetale ketenów (Schemat 132). W tabeli 16 przedstawiłam wyniki dotyczące otrzymanych substratów: anomerycznych jodków i acetałów ketenów.



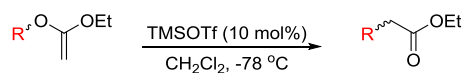
Schemat 132. Otrzymywanie anomerycznych acetałów ketenów

Tabela 16

Nr	Substrat	Anomeryczny jodek	Wydajność [%]	Anomeryczny acetal ketenu	Wydajność [%]
1		 <b>149</b> (mieszanina anomerów $\beta/\alpha$ 1:0.2)	97	 <b>157</b> (mieszanina anomerów $\beta/\alpha$ 1:0.2)	88
2		 <b>150</b>	90	 <b>158</b> (pojedynczy anomer $\beta$ )	45

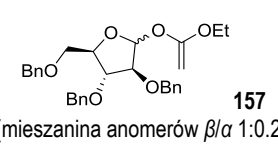
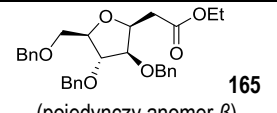
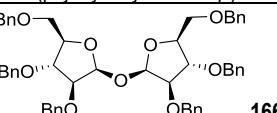
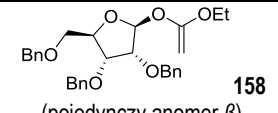
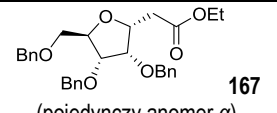
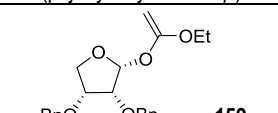
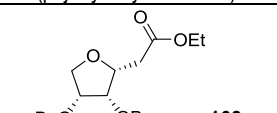
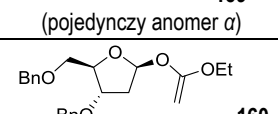
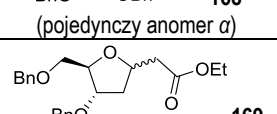
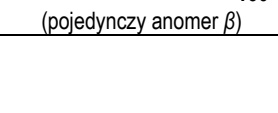
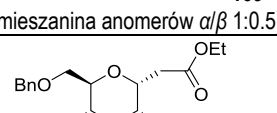
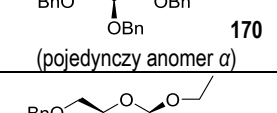
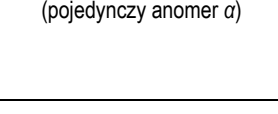
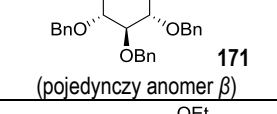
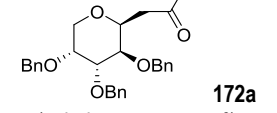
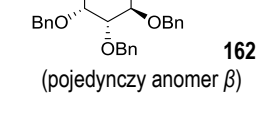
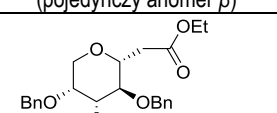
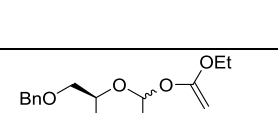
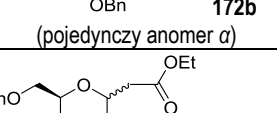
3	 104	 151a (pojedynczy anomer $\beta$ )	25	-	-
		 151b (pojedynczy anomer $\alpha$ )	30	 159 (pojedynczy anomer $\alpha$ )	77
4	 105	 152 (mieszanina anomerów z przewagą anomeru $\beta$ )	90	 160 (pojedynczy anomer $\beta$ )	67
5	 106	 153 (pojedynczy anomer $\alpha$ )	100	 161 (pojedynczy anomer $\alpha$ )	93
6	 107	 154 (mieszanina anomerów z przewagą anomeru $\beta$ )	74	 162 (pojedynczy anomer $\beta$ )	83
7	 108	 155 (mieszanina anomerów)	60	 163 (mieszanina anomerów $\beta/\alpha$ 1:0.4)	71
8	 106 (mieszanina anomerów $\alpha/\beta$ 1:0.026)	 156a (pojedynczy anomer $\alpha$ i jeden diastereizomer)	34	 164 (pojedynczy anomer $\alpha$ )	82
		 156b (pojedynczy anomer $\alpha$ i drugi diastereizomer)	46	-	-

Otrzymane acetale ketenów poddałam przegrupowaniu do odpowiednich estrów. Przegrupowanie prowadziłam w warunkach analogicznych jak dla anomerycznych eterów winylowych (10 mol% TMSOTf w  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  w  $-78^\circ\text{C}$ ) (Schemat 133). Otrzymane wyniki zebrałam w poniższej tabeli 17. Czas trwania przeprowadzonych reakcji wynosił od kilku do kilkudziesięciu minut.



Schemat 133. Przegrupowanie anomerycznych acetalu ketenów pod wpływem katalitycznej ilości kwasu Lewisa

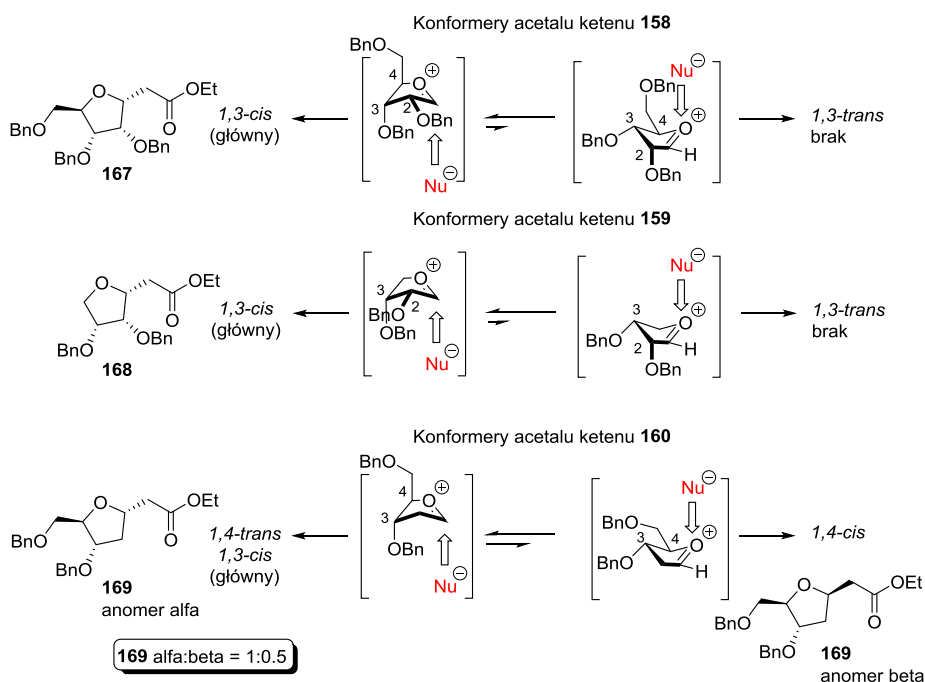
Tabela 17

Nr	Substrat	Produkty reakcji z TMSOTf (10 mol%)	Wydajność [%]
1	 <p><b>157</b> (mieszana anomerów β/α 1:0.2)</p>	 <p><b>165</b> (pojedynczy anomer β)</p>	56
		 <p><b>166</b> (pojedynczy anomer α)</p>	3
2	 <p><b>158</b> (pojedynczy anomer β)</p>	 <p><b>167</b> (pojedynczy anomer α)</p>	45
3	 <p><b>159</b> (pojedynczy anomer α)</p>	 <p><b>168</b> (pojedynczy anomer α)</p>	73
4	 <p><b>160</b> (pojedynczy anomer β)</p>	 <p><b>169</b> (mieszana anomerów α/β 1:0.5)</p>	87
5	 <p><b>161</b> (pojedynczy anomer α)</p>	 <p><b>170</b> (pojedynczy anomer α)</p>	46
		 <p><b>171</b> (pojedynczy anomer β)</p>	9
6	 <p><b>162</b> (pojedynczy anomer β)</p>	 <p><b>172a</b> (pojedynczy anomer β)</p>	58
		 <p><b>172b</b> (pojedynczy anomer α)</p>	42
7	 <p><b>163</b> (mieszana anomerów β/α 1:0.4)</p>	 <p><b>173a/173b</b> (mieszana anomerów α/β 1:0.75)</p>	70
8	 <p><b>164</b> (pojedynczy anomer α)</p>	 <p><b>174</b> (pojedynczy anomer β)</p>	78

Na podstawie analizy otrzymanych wyników w reakcjach przegrupowania otrzymanych anomerycznych acetalu ketenów do odpowiednich estrów, zauważyłam iż reakcje te biegną wydajniej niż reakcje przegrupowania odpowiednich anomerycznych eterów winylowych. Dodatkowo, w tych przemianach nie obserwowałam prawie w ogóle powstawania produktów ubocznych (innych niż oczekiwane produkty przegrupowania, takich jak dimeryczne etery). Fakt ten można tłumaczyć powstawaniem w trakcie reakcji silniejszego czynnika nukleofilowego, który efektywniej ulega addycji do utworzonego, w wyniku rozerwania anomerycznego wiązania C-O, jonu oksakarbeniowego.

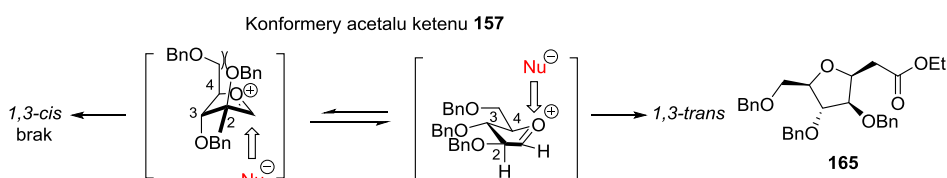
Dodatkowo, analiza wyników zebranych w tabeli 17 pozwala mi stwierdzić, że przebieg reakcji przegrupowania pod względem stereochemii, jest zgodny z przewidywaniami założonymi przez modele Woerpla (dla addycji do jonów oksakarbeniowych) zarówno dla 5-, jak i 6-członowych anomerycznych acetalu ketenów.

W przypadku jonów oksakarbeniowych otrzymanych z acetalu ketenów **158**, **159** i **160**, w wyniku addycji czynnika nukleofilowego, otrzymałam jako główne produkty związki o konfiguracji 1,3-cis zgodne z założeniami modelu Woerpla (Schemat 134). Potwierdzają one kluczową rolę efektów elektronowych w stereochemii powstających produktów. W wyniku reakcji przegrupowania związku **160**, obserwowałam także powstawanie drugiego diastereoizomeru o konfiguracji 1,3-trans, co można tłumaczyć niekorzystnym wpływem efektów sterycznych od podstawnika przy C-4. Wyjaśnia to niższą diastereoselekcję w tej reakcji (Schemat 134).



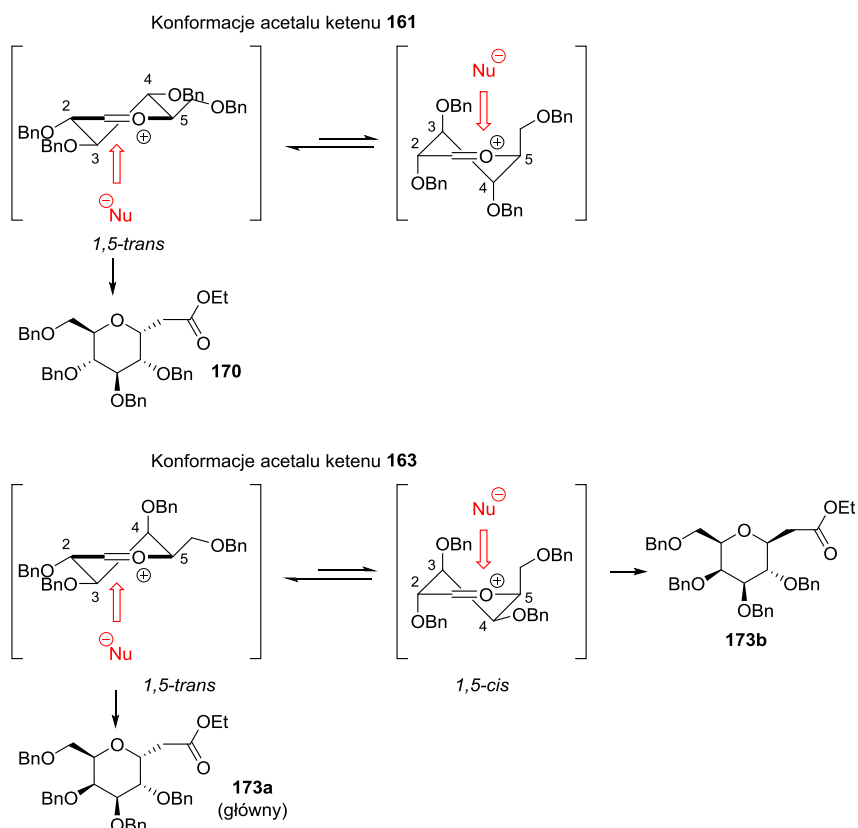
Schemat 134. Wyjaśnienie stereochemii powstałych produktów **167**, **168** oraz **169**

W reakcji jonu oksakarbeniowego otrzymanego z benzylowanej arabinozy (z ketenu acetalu **157**), podobnie jak to było w przypadku przegrupowania anomerycznych eterów winylowych, otrzymałam jedynie produkt o konfiguracji 1,3-trans (mniej uprzywilejowany według modeli Woerpla) (Schemat 135). Tak jak poprzednio, największy wpływ na powstający produkt mają niekorzystne oddziaływania pomiędzy dużymi objętościowo podstawnikami w pozycjach C-4 i C-2.



Schemat 135. Wyjaśnienie stereochemii powstałego produktu **165**

W przypadku addycji fragmentu nukleofilowego do 6-członowych jonów oksakarbeniowych, które zawierają podstawniki alkoksymetylowe w pozycji C-5, w reakcjach pochodnych glukozy i galaktozy, otrzymałam jako główne produkty związki o konfiguracji 1,5-trans (Schemat 136). Potwierdziło to zgodność z postulowanymi przez Woerpla modelami.

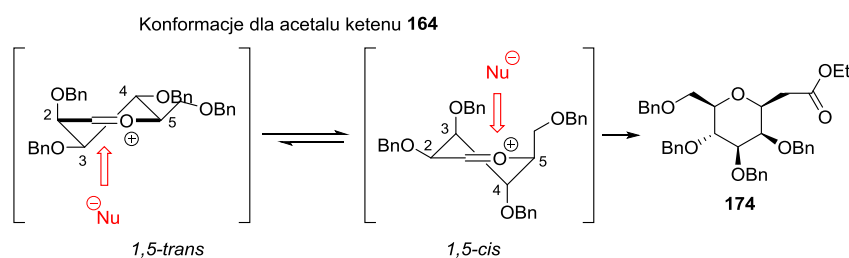


Schemat 136. Wyjaśnienie stereochemii powstałych produktów **170** oraz **173a/173b**

Założenia Woerpla dotyczą głównie addycji do monopodstawionych tetrahydropiranyonów oksakarbonyowych zawierających podstawniki *n*-alkilowe przy C-5. W tych przypadkach, powstają produkty z wysoką 1,5-trans selektywnością. Jednak w przypadku

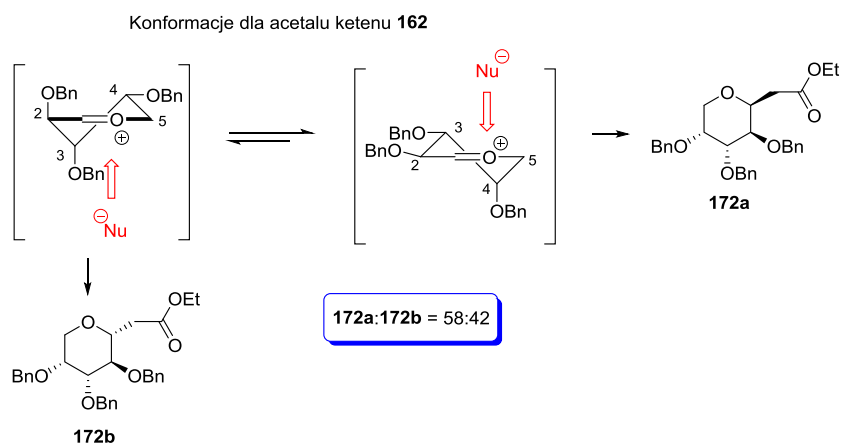
podstawników alkoksymetylowych przy C-5, obserwuje się produkty addycji z niższą selektywnością.<sup>170</sup> W literaturze opisano również przykłady powstawania produktów 1,3-cis w przewodzie.<sup>171</sup>

Dodatkowo, stereoselektywność otrzymanych produktów jest zależna od podstawników w pozostałych pozycjach, przy atomach węgla C-2, C-3 i C-4. Dzięki dokładnej analizie ułożenia wszystkich podstawników względem siebie, mogą wytłumaczyć powstawanie sprzecznego z modelem Woerpla izomeru 1,5-cis w reakcji pochodnej mannozy – związku **174** (Schemat 137). Analizując monopodstawione 6-członowe jony oksakarbeniowe, widzimy że grupy alkoksylowe przy C-2 występują w uprzywilejowanej pozycji ekwatorialnej, a podstawniki przy C-3 i C-4 w pozycjach aksjalnych. Z tego względu, w przypadku pochodnej mannozy, konformer w którym te podstawniki występują w opisanych wyżej pozycjach, jest preferowany i w rezultacie powstawanie produktu o konfiguracji 1,5-cis jest możliwe i uprzywilejowane, co potwierdzają też wyniki otrzymane przeze mnie (obecność jednego produktu przegrupowania acetalu ketenu **164**) (Schemat 137).



Schemat 137. Wyjaśnienie stereochemii powstałego produktu **174**

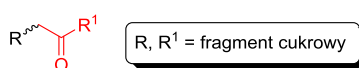
W przypadku produktu przegrupowania acetalu ketenu **162**, który nie zawiera podstawnika przy atomie węgla C-5, uprzywilejowane jest powstanie izomeru (anomeru)  $\beta$ , jednak produkty powstają z niską stereoselektywnością (Schemat 138). Potwierdzają to także badania prowadzone przez Woerpla. Poniższa analiza budowy jonów oksakarbeniowych, wyjaśnia powstawanie jako głównego produktu 1,2-cis. W takim ułożeniu, tylko podstawnik alkoksylowy przy C-3 położony jest w nieuprzywilejowanej pozycji, dlatego ten konformer prowadzi do głównego produktu **172a**. Podejście nukleofila do tego konformeru nie jest utrudnione przez podstawniki, w przeciwieństwie do drugiego konformeru. Trudniej jest wyjaśnić niską selektywność powstających produktów. Na podstawie analizy 5-członowych jonów oksakarbeniowych, można zauważyć, że gdy grupy alkoksylowe przy C-2 i C-3 występują w „opozycji” do siebie, obserwuje się niższą selektywność, niż ta jaką przewiduje się na podstawie wpływu pojedynczych podstawników.



Schemat 138. Wyjaśnienie stereochemii powstałych produktów **172a/172b**

### 3.4. Przegrupowanie anomerycznych eterów winylowych jako metoda syntezy C-disacharydów

Wiązanie C-glikozydowe jest z reguły znacznie odporniejsze na degradację enzymatyczną niż wiązanie N- czy O-glikozydowe, więc C-glikozydy mogą służyć jako potencjalne analogi cukrów prostych odpornych na procesy metaboliczne.<sup>172</sup> Kontynuując swojej badania, postanowiłam wykorzystać opracowaną przeze mnie metodę do otrzymania przykładowych C-disacharydów,<sup>172</sup> które podobnie jak C-glikozydy są związane z ważnymi procesami metabolicznymi w organizmach ssaków (Rysunek 7).



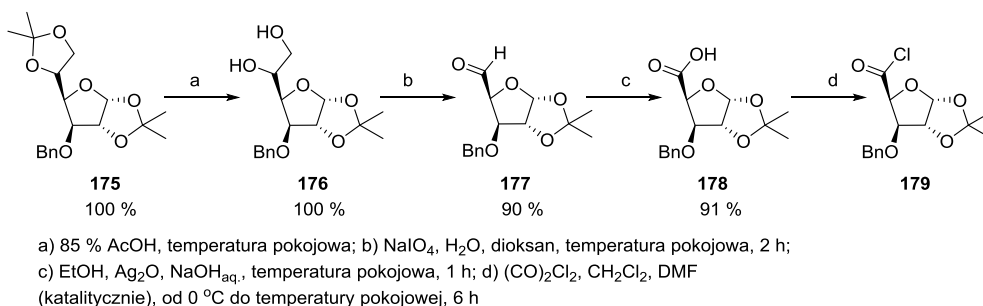
Rysunek 7. C-disacharydy

Prace rozpoczęłam od otrzymania odpowiednich substratów, anomerycznych eterów winylowych posiadających dwie reszty cukrowe. W pierwszym etapie otrzymałam odpowiednie estry **188** - **191** wykorzystując do ich syntezy standardowe procedury acylowania chemiacetali cukrowych odpowiednimi chlorkami kwasowymi pochodnymi cukrów prostych. Otrzymane w ten sposób związki, przekształciłam następnie w etery winylowe **192** - **195** wykorzystując do metylenowania odczynnik Tebbe'ego (Schemat 139).



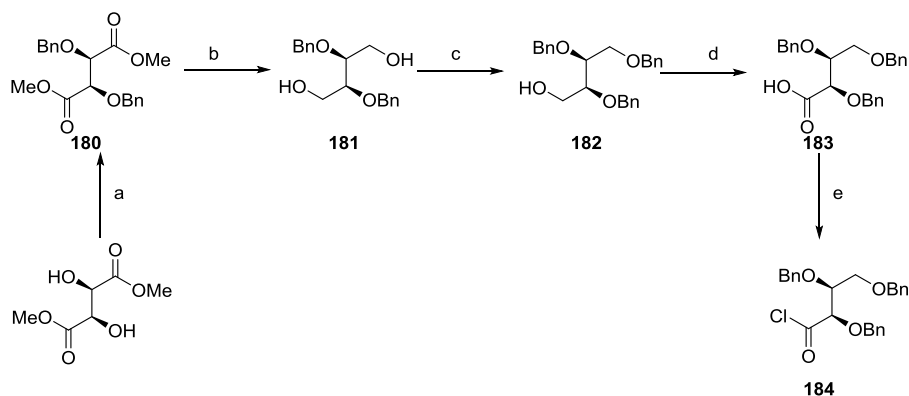
Schemat 139. Ogólny schemat syntezy C-disacharydów

Chlorki kwasowe monosacharydów otrzymałam stosując istniejące procedury literaturowe, wychodząc z dostępnych handlowo substratów. „Surowe” chlorki kwasowe **179**, **184** oraz **187**, bez dalszego oczyszczania wykorzystywałam do syntezy odpowiednich estrów. Na poniższych schematach przedstawiłam syntezy cukrowych związków acylujących.



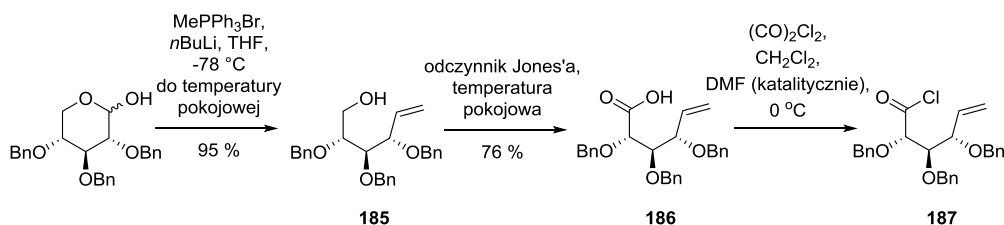
Schemat 140. Synteza chlorku kwasowego **179** wg procedur literaturowych<sup>173</sup>





- a) 2,2,2-trichloroacetimidat benzytowy, kwas tryflowy, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, heksan, temperatura pokojowa, 12 h, 60 %;  
 b) LAH, THF, 1 h, 76 %;  
 c) NaH, BnBr, DMF, od -20 °C do temperatury pokojowej, 24 h, 93 %;  
 d) odczynnik Jones'a, aceton, 24 h, 71 %;  
 e) (CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, DMF (katalitycznie), od 0 °C do temperatury pokojowej, 3 h

Schemat 141. Synteza chlorku kwasowego **184** wg znanych procedur literaturowych<sup>174</sup>



Schemat 142. Synteza chlorku kwasowego **187** wg znanych procedur literaturowych<sup>175</sup>

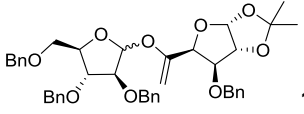
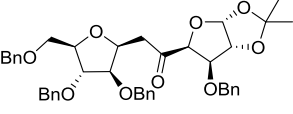
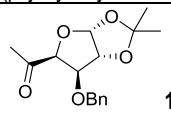
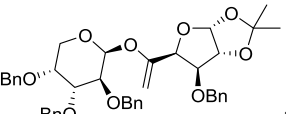
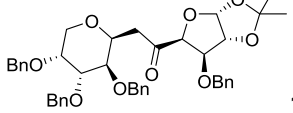
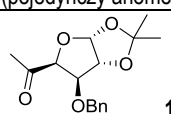
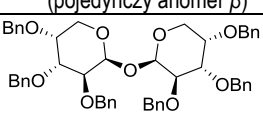
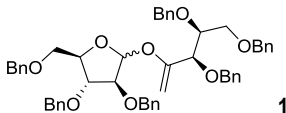
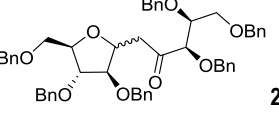
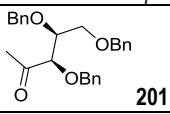
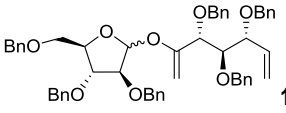
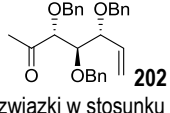
Anomeryczne estry (**188** – **191**) otrzymałam z dobrą wydajnością z odpowiednich hemiacetali i chlorków kwasowych **179**, **184**, **187** adaptując procedury literaturowe.<sup>165</sup> Kolejnym etapem było metylenowanie grup karbonylowych nowootrzymanych estrów według stosowanej wcześniej przeze mnie procedury wykorzystującej odczynnik Tebbego (Schemat 139). Wszystkie zebrane wyniki umieściłam w tabeli 18.

Tabela 18

Nr	Anomeryczny ester	Wydajność [%]	Anomeryczny eter winylowy	Wydajność [%]
1	 <b>188</b> (mieszana anomerów α/β 1:0.2)	89	 <b>192</b> (mieszana anomerów α/β 1:0.38)	55
2	 <b>189</b> (pojedynczy anomer β)	74	 <b>193</b> (pojedynczy anomer β)	80
3	 <b>190</b> (mieszana anomerów)	80	 <b>194</b> (mieszana anomerów α/β 0.5:1)	59
4	 <b>191</b> (mieszana anomerów α/β 1:0.8)	24	 <b>195</b> (mieszana anomerów)	16

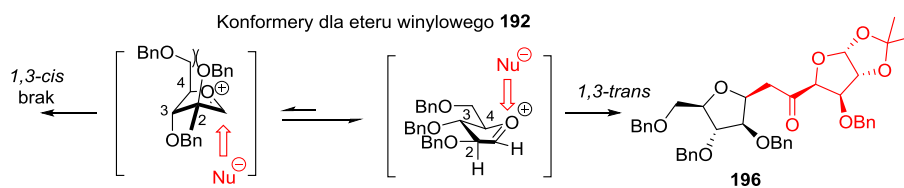
Otrzymane etery winylowe pod wpływem wyselekcjonowanego wcześniej kwasu Lewisa (TMSOTf) poddałam przegrupowaniu (O→C) otrzymując oczekiwane C-diglikozydy (Tabela 19). Reakcja przegrupowania przebiegała z dobrymi wydajnościami (55-65%) i bardzo dobrą (dla związków **196** i **198** - jeden diastereoizomer) lub umiarkowaną (dla związku **200** - dwa diastereoizomery) diastereoselektywnością (Tabela 19). W przypadku próby przegrupowania eteru winylowego **195**, nie otrzymałam oczekiwanego produktu. Udało mi się jedynie wydzielić i scharakteryzować produkt hydrolizy eteru winylowego **195**.

Tabela 19

Nr	Anomeryczny eter winylowy	Wydajność [%]	Produkty reakcji z TMSOTf (10 mol%)	Wydajność [%]
1	 <b>192</b> (mieszanka anomerów $\alpha/\beta$ 1:0.38)	55	 <b>196</b> (pojedynczy anomer $\beta$ )	58
			 <b>197</b> (pojedynczy anomer $\beta$ )	42
2	 <b>193</b> (pojedynczy anomer $\beta$ )	80	 <b>198</b> (pojedynczy anomer $\beta$ )	65
			 <b>197</b> (pojedynczy anomer $\beta$ )	25
			 <b>199</b> (pojedynczy związek)	3
3	 <b>194</b> (mieszanka anomerów $\alpha/\beta$ 0.5:1)	59	 <b>200a/200b</b> (mieszanka anomerów $\beta/\alpha$ 49.5:1)	55
			 <b>201</b>	63
4	 <b>195</b> (mieszanka anomerów)	16	 <b>202</b> (dwa związki w stosunku 1:0.4)	38

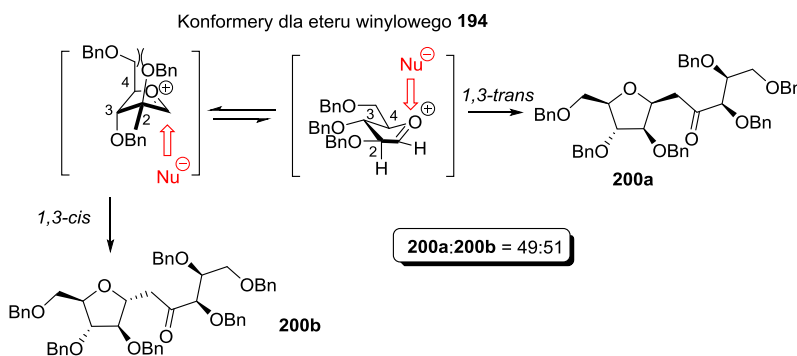
Analizując otrzymane produkty przegrupowania eterów winylowych do odpowiednich C-disacharydów, zauważyłam że na stereochemiczny przebieg reakcji mają wpływ nie tylko względy stereoelektronowe, ale też budowa powstającego *in situ* czynnika nukleofilowego. W reakcji jonu oksakarbeniowego otrzymanego z eteru winylowego **192**, otrzymałam tak jak we

wcześniejszym rozdziale 3.3., jedynie produkt o konfiguracji 1,3-trans. Duży objętościowo podstawnik łatwiej ulega addycji do mniej uprzywilejowanego, według modeli Woerpla, konformeru (Schemat 143).



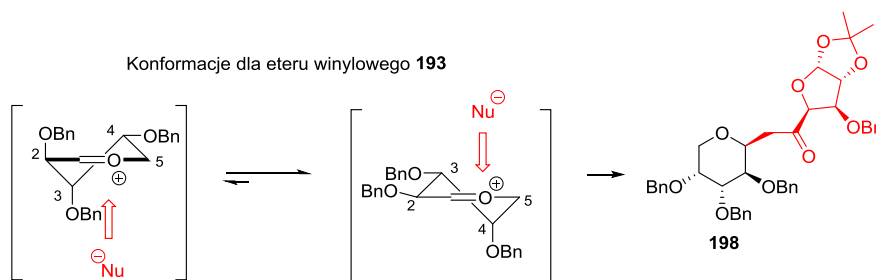
Schemat 143. Wyjaśnienie stereochemii powstałego produktu **196**

W przypadku eteru winylowego **194**, otrzymałam mieszaninę dwóch produktów ze śladową przewagą anomeru  $\alpha$  (produkt 1,3-cis – uprzywilejowany według modeli Woerpla). W tym przykładzie należy wziąć pod uwagę wpływ użytego nukleofila na powstający produkt addycji do utworzonego pośrednio jonu oksakarbeniowego (Schemat 144).



Schemat 144. Wyjaśnienie stereochemii powstałych produktów **200a/200b**

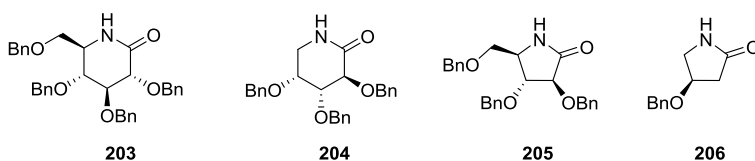
Wpływ nukleofila na powstały produkt można także zauważyć w reakcji addycji do jonu oksakarbeniowego utworzonego z eteru winylowego **193**, gdzie otrzymałam wyłącznie jeden produkt o konfiguracji 1,2-cis (Schemat 145). W przypadku jonu oksakarbeniowego otrzymanego z odpowiedniego acetalu ketenu, otrzymywałam mieszaninę dwóch produktów z nieznaczną przewagą związku 1,2-cis (rozdział 3.3.). W tym przypadku duży objętościowo nukleofil ma utrudnione podejście do kationu, gdzie grupa benzylova przy C-3 jest ułożona aksjalnie, dlatego szybciej powstaje produkt 1,2-cis, który jest także zgodny z obserwacjami poczynionymi przez Woerpla.



Schemat 145. Wyjaśnienie stereochemii powstałego produktu **198**

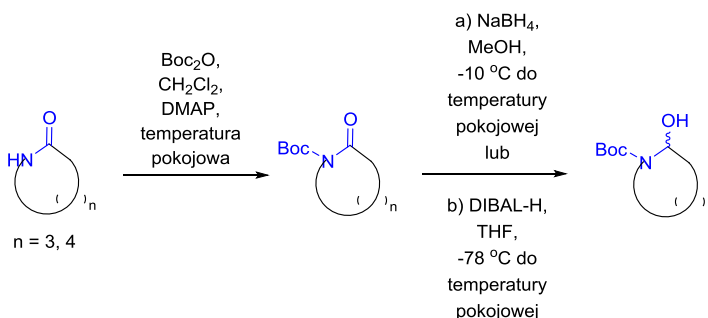
### 3.5. Przegrupowanie anomerycznych eterów winylowych i acetalu ketenów pochodnych aminocukrów - nowa metoda syntezy polihydroksylowych karbapenamów i karbacefamów

Swoje badania w tej tematyce rozpoczęłam od syntezy odpowiednich laktamów pochodnych cukrów prostych **203** – **206**, wychodząc z handlowo dostępnych węglowodanów oraz kwasu L-jabłkowego, według opisanych w literaturze procedur (Rysunek 8).<sup>176</sup> Syntezy i wyniki analiz laktamów **203** – **206** znajdują się w publikacji w *J. Org. Chem.*, której jestem współautorką, dlatego, dane te, pomijam w części eksperymentalnej niniejszej dysertacji.<sup>176d</sup> Badania te prowadziłam równoległe i nie są one powiązane z tematem przegrupowań eterów winylowych.



Rysunek 8. Stosowane laktamy

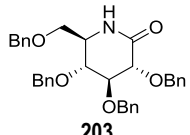
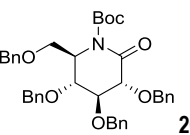
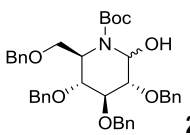
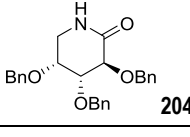
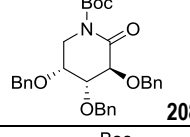
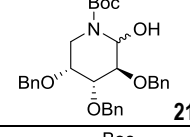
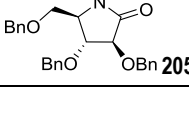
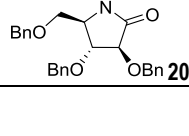
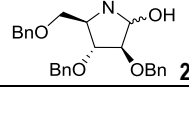
Otrzymane laktamy poddałam reakcji zabezpieczania atomu azotu bezwodnikiem *tert*-butoksymetylowym według znanej procedury.<sup>177</sup> Następnie, zredukowałam grupę karbonylową do hydroksylowej jedną z dwóch metod (albo za pomocą NaBH<sub>4</sub>,<sup>178</sup> lub za pomocą DIBAL-H<sup>179</sup>). Tak otrzymane związki **211** – **214** stanowiły substraty do dalszych przekształceń (Schemat 146).

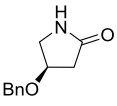
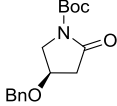
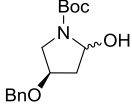


Schemat 146. Otrzymywanie odpowiednich *N*-zabezpieczonych hemiaminali **211** - **214**

Otrzymane wyniki zebrałam i przedstawiłam w poniższej tabeli 20.

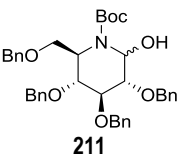
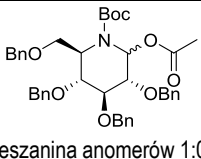
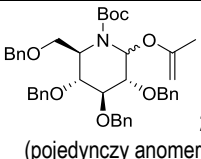
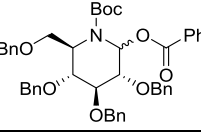
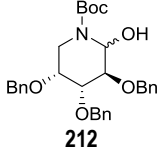
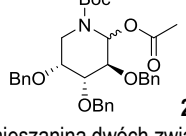
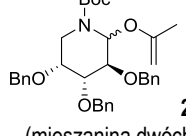
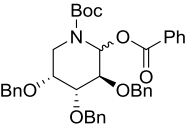
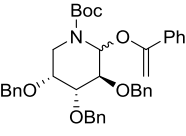
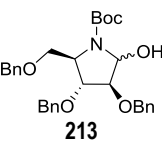
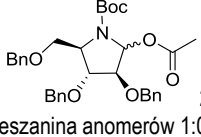
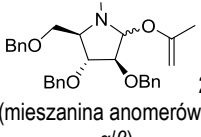
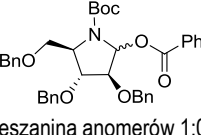
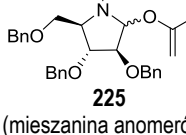
Tabela 20

Nr	Laktam	<i>N</i> -Boc zabezpieczony związek	Wydajność [%]	Związek po redukcji grupy C=O	Wydajność [%]
1	 <b>203</b>	 <b>207</b>	99	 <b>211</b>	74 - b
2	 <b>204</b>	 <b>208</b>	69	 <b>212</b>	99 - b
3	 <b>205</b>	 <b>209</b>	100	 <b>213</b>	100 - a

4	 206	 210	99	 214	99 - b
Metoda a <sup>178</sup> – NaBH <sub>4</sub> , MeOH, -10 °C do temperatury pokojowej; b <sup>179</sup> – DIBAL-H, THF, -78 °C do temperatury pokojowej					

Otrzymane hemiaminale **211** – **214** poddałam reakcjom acylowania lub benzoilowania, a następnie anomeryczne estry poddałam reakcji metylenowania odczynnikiem Tebbe'ego otrzymując odpowiednie etery winylowe. Wyniki przedstawiłam w tabeli 21.

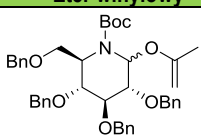
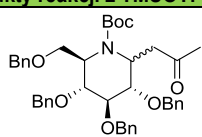
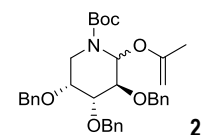
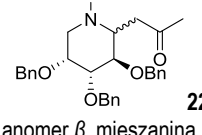
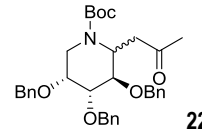
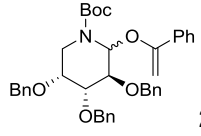
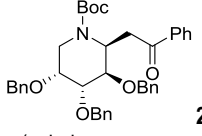
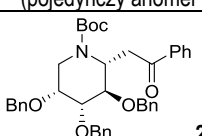
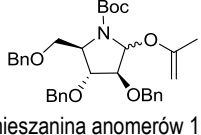
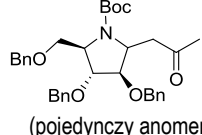
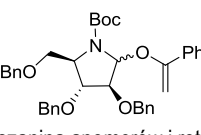
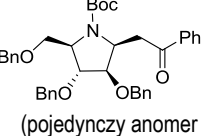
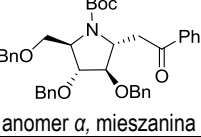
Tabela 21

Nr	Hemiaminal	Produkt acylowania/benzoilowania	Wydajność [%]	Eter winylowy	Wydajność [%]
1	 211	 215 (mieszanina anomerów 1:0.9 $\alpha/\beta$ )	100	 221 (pojedynczy anomer)	99
		 216	100	rozkład substratu	-
2	 212	 217 (mieszanina dwóch związków 1:0.19) – widma zgodne z lit. <sup>180</sup>	80	 222 (mieszanina dwóch związków 1:0.9)	18
		 218 (pojedynczy anomer)	83	 223 (pojedynczy anomer)	42
3	 213	 219 (mieszanina anomerów 1:0.8 $\alpha/\beta$ )	94	 224 (mieszanina anomerów 1:1 $\alpha/\beta$ )	72
		 220 (mieszanina anomerów 1:0.9 $\alpha/\beta$ )	100	 225 (mieszanina anomerów i rotamerów)	35

W reakcji hemiaminalu **214**, w warunkach reakcji acylowania i benzoilowania, powstawała skomplikowana mieszanina związków, z której nie udało mi się wydzielić właściwych produktów.

Następnie otrzymane eterów winylowych posłużyły jako substraty reakcji przegrupowania. Odpowiednie reakcje przegrupowania przeprowadziłam z zastosowaniem katalitycznej ilości triflanu trimetylosililowego (10 mol%) A wyniki zestawiałam w poniższej tabeli 22.

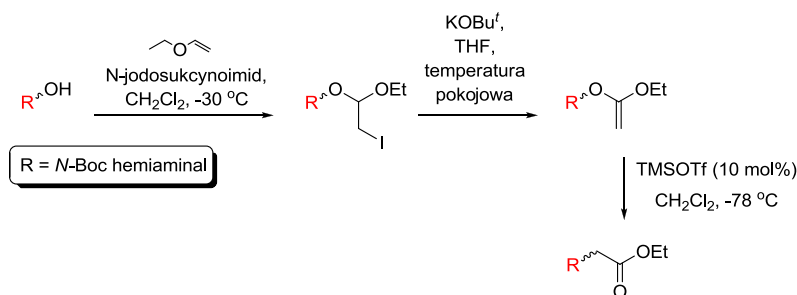
Tabela 22

Nr	Eter winylowy	Produkty reakcji z TMSOTf (10 mol%)	Wydajność [%]
1	 <p><b>221</b> (pojedynczy anomer)</p>	 <p><b>226</b> (mieszanina anomerów 1:0.4 <math>\alpha/\beta</math>)</p>	75
2	 <p><b>222</b> (mieszanina dwóch związków 1:0.9)</p>	 <p><b>227a</b> (pojedynczy anomer <math>\beta</math>, mieszanina rotamerów 1:0.8)</p>	44
		 <p><b>227b</b> (pojedynczy anomer <math>\alpha</math>, mieszanina rotamerów 1:0.8)</p>	33
3	 <p><b>223</b> (pojedynczy anomer)</p>	 <p><b>228a</b> (pojedynczy anomer <math>\beta</math>)</p>	47
		 <p><b>228b</b> (pojedynczy anomer <math>\alpha</math>, mieszanina rotamerów 1:0.7)</p>	34
4	 <p><b>224</b> (mieszanina anomerów 1:1 <math>\alpha/\beta</math>)</p>	 <p><b>229</b> (pojedynczy anomer)</p>	83
5	 <p><b>225</b> (mieszanina anomerów i rotamerów)</p>	 <p><b>230a</b> (pojedynczy anomer <math>\beta</math>)</p>	57
		 <p><b>230b</b> (pojedynczy anomer <math>\alpha</math>, mieszanina rotamerów 1:0.7)</p>	16

Podczas przegrupowania eterów winylowych **222**, **223**, **225**, otrzymałam mieszaniny anomerycznych  $\beta$ -aminoketonów (**227**, **228**, **230**). W tym miejscu należy dodać, że zarówno substraty winylowe, jak i przegrupowane aminoketony występują jako mieszaniny rotamerów, co wybitnie utrudnia analizy widm NMR. Spowodowane jest to zahamowaną rotacją wynikającą z obecności dużego podstawnika związanego z atomem azotu. Z tego względu, postanowiłam scharakteryzować otrzymane produkty po hydrolizie zabezpieczenia *t*-butoksykarbonylowego kwasem trifluoroctowym. Niestety, mimo prób zmiany rozpuszczalnika i temperatury pomiaru, nie udało się zarejestrować widm o nieposzerzonych, a tym samym łatwiejszych do pełnej interpretacji sygnałach. W przypadku związków **226**, **228a**, **230b**, udało się zarejestrować widma

NOESY i przypisać konfigurację produktów. Dla pozostałych związków stereochemię utworzonego centrum stereogenicznego zaproponowałam w analogii do pochodnych tlenowych, w oparciu o modele Woerpla. Znając stereochemię związku **228**, analogiczną stereochemię powinien wykazywać związek **227**. Podobnie w przypadku związku **229**, jako główny produkt powinien powstawać anomer  $\beta$ , tak jak dla związku **230**. Wszystkie te wyniki są wtedy zgodne także z modelami zaproponowanymi przez Woerpla.

W kolejnym kroku syntetycznym z hemiaminali **211**, **213** i **214** otrzymałam anomeryczne jodoacetale, a te przekształciłam w acetale ketenów (Schemat 147). Otrzymane anomeryczne alkoksyalkeny **234-236** poddałam przegrupowaniu do odpowiednich anomerycznych  $\beta$ -aminoestrów. Wyniki zestawiałam w tabeli 23. W przypadku acetalu ketenu otrzymanego z laktamu **203** i pięcioczłonowego laktamu **206**, otrzymałam odpowiednie produkty przegrupowania z wysoką wydajnością chemiczną.



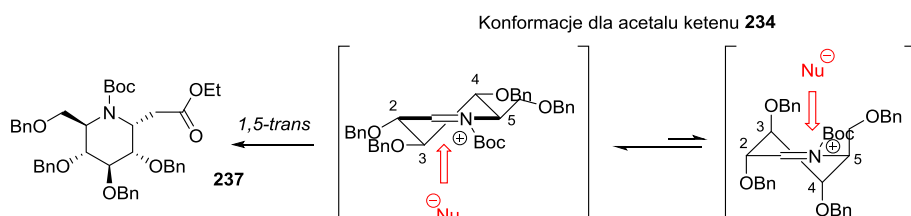
Schemat 147. Otrzymywanie anomerycznych  $\beta$ -aminoestrów

Tabela 23

Nr	Anomeryczny jodek	Wydajność [%]	Anomeryczny acetal ketenu	Wydajność [%]	$\beta$ -aminoester	Wydajność [%]
1	 <b>231</b> (mieszanina związków)	89	 <b>234</b> (mieszanina związków)	64	 <b>237</b> (pojedynczy anomer $\alpha$ )	90
2	 <b>232</b> (mieszanina związków)	94	 <b>235</b> (mieszanina anomerów 0.8:1 $\beta/\alpha$ )	87	 <b>238a</b> (pojedynczy anomer $\beta$ )	60
					 <b>238b</b> (pojedynczy anomer $\alpha$ mieszanina rotamerów 1:0.8)	24

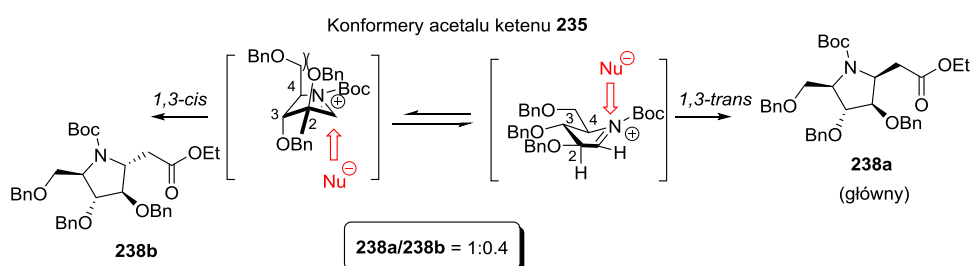
3	<p><b>233</b> (mieszanina związków)</p>	71	<p><b>236</b> (mieszanina dwóch związków 0.8:1)</p>	58	<p><b>239</b> (pojedynczy anomer <math>\beta</math>)</p>	86
---	---	----	---	----	--	----

Analizując wyniki przegrupowania acetalu ketenów otrzymanych z odpowiednich hemiaminali (zebrane w tabeli 23), otrzymałam produkty o stereochemii anomerycznego atomu węgla odpowiadającej założeniom modeli Woerpla dla odpowiednich jonów oksakarbeniowych. Także powstające w reakcji z kwasami Lewisa jony iminiowe (5- i 6-członowe), ulegały reakcji z czynnikiem nukleofilowym tworząc produkty zgodne z tymi modelami. W wyniku addycji nukleofila do 6-członowych jonów iminiowych, które zawierają podstawniki alkoksymetylowe w pozycji C-5, w reakcji pochodnej glukozy, otrzymałam jako główny produkt związek o konfiguracji 1,5-trans (Schemat 148).



Schemat 148. Wyjaśnienie stereochemii produktu **237**

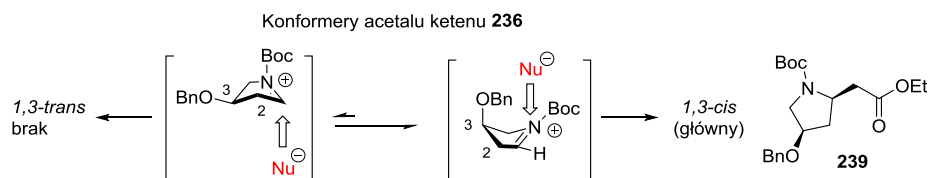
W reakcji jonu iminiowego otrzymanego z ketenu acetalu **235**, otrzymałam w przewodzie produkt o konfiguracji 1,3-trans (mniej uprzywilejowany według modeli Woerpla) (Schemat 149). Wpływ na powstający produkt mają, wspomniane dla jonów oksakarbeniowych, niekorzystne oddziaływania pomiędzy dużymi objętościowo podstawnikami w pozycjach C-4 i C-2.



Schemat 149. Wyjaśnienie stereochemii powstałego produktu **238a/238b**

Natomiast, dla jonu iminiowego otrzymanego z acetalu ketenu **236**, otrzymałam jako jedyny produkt związek o konfiguracji 1,3-cis zgodny z założeniami modelu Woerpla (Schemat 150).



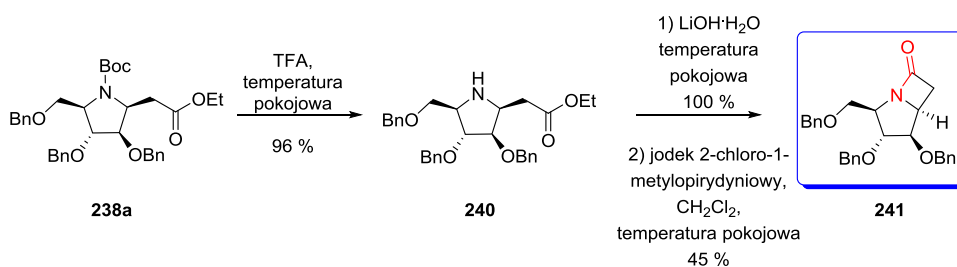


Schemat 150. Wyjaśnienie stereochemii powstałego produktu **239**

W podanych powyżej przykładach, modele Woerpla, pomimo tego, że nie były sprawdzane i przypisane addycji do cyklicznych jonów imniowych, dobrze sprawdzają się w próbach wyjaśnienia obserwowanej stereochemii otrzymanych przez mnie  $\beta$ -aminoestrów.

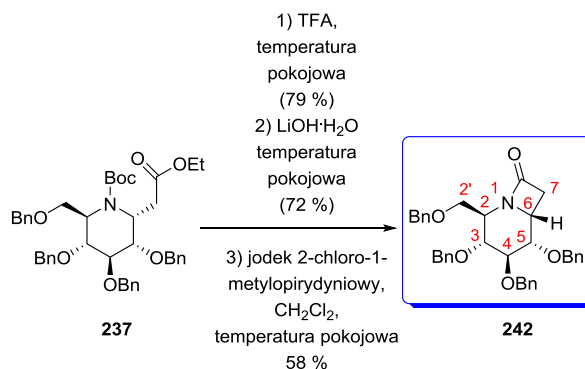
W przypadku dwóch spośród otrzymanych  $\beta$ -aminoestrów **238a** oraz **237** podjęłam próbę przekształcenia ich w odpowiednie  $\beta$ -laktamy, związki o strukturze zbliżonej do antybiotyków  $\beta$ -laktamowych takich jak karbapenemy czy karbacefemy. Syntetyczne antybiotyki  $\beta$ -laktamowe charakteryzują się znacznie większą skutecznością w leczeniu zakażeń spowodowanych przez bakterie gram dodatnie jak i gram ujemne w porównaniu z antybiotykami z grupy cefalosporyn, a także w przeciwieństwie do nich są odporne na działanie  $\beta$ -laktamaz, enzymów powodujących otwarcie pierścienia azetydyn-2-onu i dezaktywację antybiotyku.

W pierwszej kolejności odbezpieczyłam atom azotu w reakcji z kwasem trifluoroctowym. Otrzymany aminoester poddałam hydrolizie za pomocą LiOH i bez oczyszczania cyklizacji do przy użyciu jodku 2-chloro-1-metylopirydyniowego. Na poniższych schematach 151 i 152 przedstawiam wyniki opisanych przekształceń. W przypadku pięcioczłonowego  $\beta$ -aminoestru **238a** otrzymałam oczekiwany  $\beta$ -laktam **241** z wydajnością 45 %. Konfigurację na węzłowym atomie węgla  $\beta$ -laktamu jednoznacznie przypisałam eksperymentem NOESY.



Schemat 151. Otrzymywanie  $\beta$ -laktamu **241**

W analogiczny sposób przeprowadziłam reakcje odbezpieczania atomu azotu, hydrolizę estru i cyklizację dla sześcioczłonowego  $\beta$ -aminoestru **237** (Schemat 152). Odpowiedni  $\beta$ -laktam **242** otrzymałam z wydajnością 58 % (z odpowiedniego aminokwasu).



Schemat 152. Otrzymywanie  $\beta$ -laktamu **242**

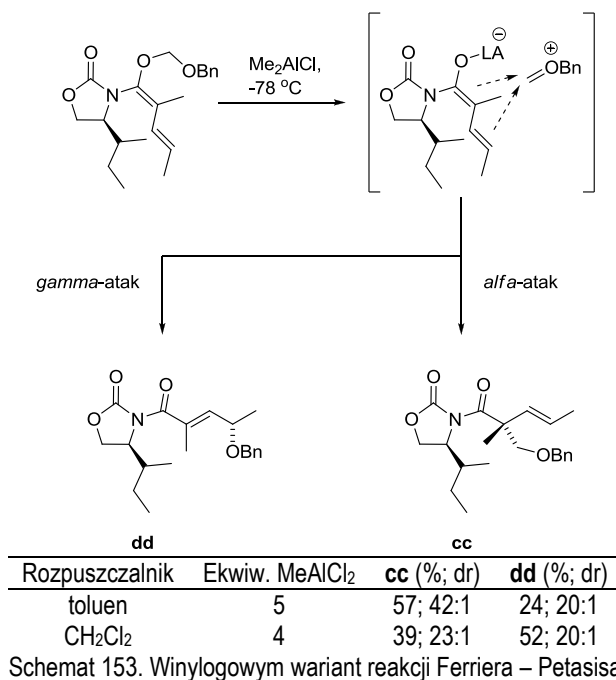
W przypadku związku **242** określenie konfiguracji utworzonego centrum stereogenicznego C6 było trudne. Sygnały H6, H5 i H2'a nakładały się na siebie w widmie <sup>1</sup>H NMR uniemożliwiając selektywne naświetlanie. Dopiero w mieszaninie rozpuszczalników C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>:CDCl<sub>3</sub> można było odseparować sygnał H6 od pozostałych. Efekty Overhausera między pozostałymi „diagnostycznymi” protonami w cząsteczce wskazują na konfigurację *cis* (H6 względem H5). Wskazuje na to duży efekt NOE między H7' i H6 i małe efekty między H7" i H4 oraz H2'b i H6.

Ze względu na „niewygodną” analizę NOE związku **242**, pomocna okazała się reguła określania konfiguracji centrum zwornikowego oparta na wpływie anizotropii grupy karbonylowej na przesunięcia chemiczne protonów przy węglu C2.<sup>181</sup> Ze względu na konformację bicyklicznych  $\beta$ -laktamów („otwarta książka”) wiadomo, że gdy jeden z podstawników przy węglu C2 jest *cis* względem H6, to tym samym drugi leży w płaszczyźnie grupy karbonylowej i pozostaje pod wpływem anizotropii przesunięcia chemicznego czyli jest odsłaniany. Oznacza to, że ten z protonów, który ma mniejsze przesunięcie chemiczne, nie leży w płaszczyźnie grupy C=O, a więc jest *cis* do H6. Ponieważ konfiguracja centrum C2 jest zdefiniowana, tym samym określona jest konfiguracja C6. W tym przypadku protony grupy CH<sub>2</sub>OBn (3.38 i 3.48 ppm) mają mniejsze przesunięcie chemiczne niż proton H2 (3.94 ppm), co oznacza, że proton H2 jest odsłaniany (anizotropia grupy karbonylowej), a tym samym grupa CH<sub>2</sub>OBn i H6 są *cis* względem siebie.

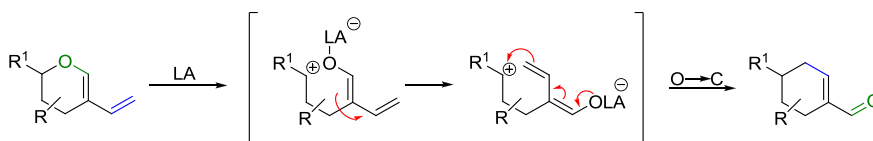
Zastosowanie opracowanej przeze mnie metodologii, stanowi alternatywną metodę otrzymywania  $\beta$ -laktamów z odpowiednich  $\beta$ -aminoestrów, otrzymanych w wyniku przegrupowania C->O katalizowanego kwasem Lewisa.

### 3.6. Winylogowy wariant reakcji Petasisa-Ferrirera

W ostatnim etapie moich prac, rozpoczęłam badania nad winylogowym wariantem reakcji Ferriera – Petasisa. Jedyne wzmianki na temat tego typu procesu podał Kobayashi i współpracownicy.<sup>182</sup> Autorzy ci zauważyli że odpowiednie benzyloksymetylo podstawione winyloketeno-*N,O*-acetale ulegają winylogowej reakcji Ferriera pod wpływem kwasów Lewisa, dając odpowiednie produkty przegrupowania 1,3- lub 1,5-*C*-alkilowane (Schemat 153).

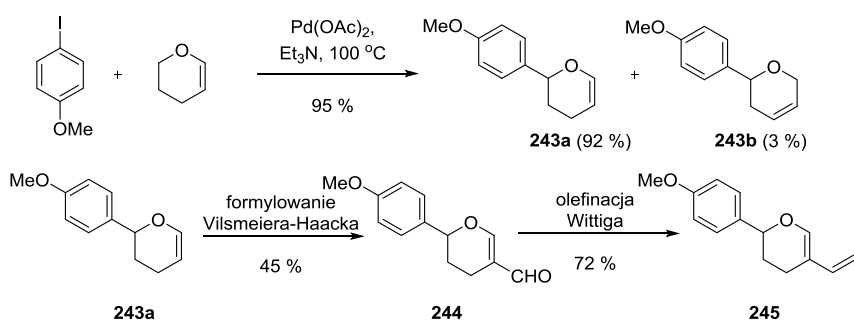


Zainspirowana tymi wynikami, postanowiłam sprawdzić, czy w opisanych przez Kobayashi'ego warunkach, przebiegnie także wewnątrzcząsteczkowy wariant winylogowej reakcji Ferriera – Petasisa, który może być zastosowany do syntezy polihydroksylowych pochodnych cykloheksenów z odpowiednich cyklicznych alkoxydienów (Schemat 154).



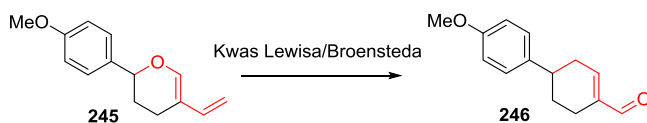
Schemat 154. Wewnątrzcząsteczkowy wariant winylogowej reakcji Ferriera – Petasisa

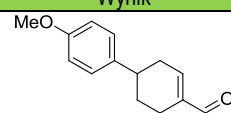
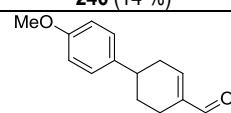
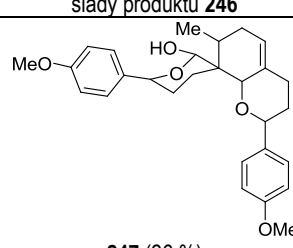
Pierwszym zadaniem była synteza odpowiednich substratów – 5-winylo-3,4-dihydro-2H-piranów. Swoją pracę rozpoczęłam od syntezy prostego substratu **243** przedstawionego na poniższym schemacie 155 (według procedury literaturowej).<sup>183</sup> Kolejno, poddałam go sekwencji reakcji formylowania Vilsmeiera-Haacka i reakcji olefinacji Wittiga, otrzymując właściwy modelowy związek **245**. Dien **245** poddałam reakcji z wybranymi kwasami Lewisa lub Bronsteda, a otrzymane wyniki przedstawia Tabela 24.



Schemat 155. Otrzymywanie substratu **245**

Tabela 24

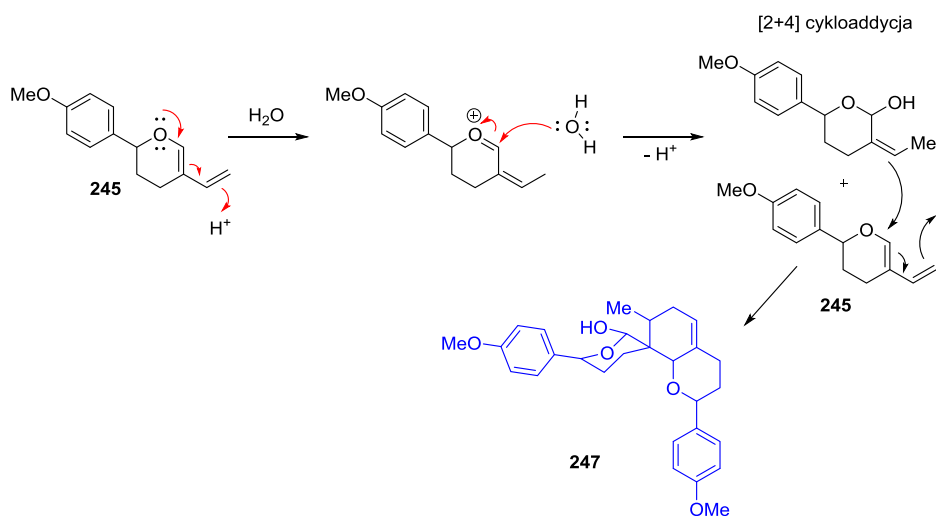


Kwas Lewisa/Bronsteda	Rozpuszczalnik	Temperatura [°C]	Czas [h]	Wynik
$\text{TiCl}_4$ – 0.5 ekwiw.	toluen	- 78	1	 <b>246</b> (14 %)
$\text{TiCl}_3(\text{O}i\text{Pr})$ – 1 ekwiw.	toluen	- 78	0.1	 <b>246</b> (10 %)
$\text{TiCl}_3(\text{O}i\text{Pr})$ – 0.05 ekwiw.	toluen	- 78	0.5	ślady produktu <b>246</b>
$\text{Al}(\text{OTf})_3$ – 0.05 ekwiw.	toluen	-20 do temperatury pokojowej	24	 <b>247</b> (26 %)
$\text{TMSOTf}$ – 0.1 ekwiw.	toluen	- 78	0.5	rozkład substratu
$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ – 0.5 ekwiw.	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	- 78	2	rozkład substratu
$\text{Al}(\text{iBu})_3$ – 4 ekwiw.	toluen	-78 do 55	48	brak reakcji

Jak przedstawia powyższa tabela, udało mi się otrzymać oczekiwany produkt przegrupowania **246**. Najlepszymi kwasami okazały się  $\text{TiCl}_4$  oraz jego pochodna  $\text{TiCl}_3(\text{O}i\text{Pr})$  (1 ekwiw.). Zasadniczą wadą procesu jest jego niska wydajność. Reakcja ta wymaga dalszej optymalizacji, co jednak wykraczało poza zakres prac oraz czas przeznaczony na wykonanie badań w obrębie niniejszej dysertacji.

Ciekawy wynik otrzymałam prowadząc proces przegrupowania w obecności 5 mol%  $\text{Al}(\text{OTf})_3$ . Jedyнным związkiem, który udało mi się wydzielić i z powodzeniem opisać był spiro związek **247**. Związek ten jest produktem addycji cząsteczki wody do wiązania podwójnego dienu

i następczej [4+2] cykloaddycji drugiej cząsteczki substratu. Poniżej przedstawiłam prawdopodobny mechanizm powstawania tego związku (Schemat 156).



Schemat 156. Prawdopodobny mechanizm powstawania związku **247**

Rozpoczęte przeze mnie badania nad winylogowym wariantem przegrupowania alkoksydrienów, po optymalizacji, i właściwym doborze substratów mogą zostać wykorzystane w syntezie polihydroksylowych cykloheksanów - związków o istotnych własnościach biologicznych, trudnych w syntezie.

#### 4. Podsumowanie i wnioski

Podsumowując, w wyniku przeprowadzonych przeze mnie prac stwierdziłam, że bogate w elektrony olefiny takie jak octany winylowe, acetale ketenów czy etery winylowe, pod wpływem wyselekcjonowanych kwasów Lewisa ulegają [1,3] przegrupowaniu z utworzeniem nowego wiązania węgiel-węgiel. Stwierdziłam, że reakcja przegrupowania przebiega najefektywniej w obecności katalitycznej ilości tryflanu trimetylosillilowego jako katalizatora w chlorku metylenu jako rozpuszczalniku. Zaproponowałam mechanizm przebiegu badanych procesów, określiłam wpływ jaki na wydajność chemiczną w badanej reakcji wywiera struktura zastosowanych substratów.

W oparciu o otrzymane wyniki opracowałam stereoselektywną syntezę prostych C-glikozydów z łatwo dostępnych anomerycznych eterów winylowych i acetali ketenów. W kolejnym etapie badań opracowałam wydajną metodę syntezy eterów winylowych zawierających dwie jednostki cukrowe. Otrzymane połączenia, tworzą oczekiwane disacharydy połączone łańcuchem dwuwęglowym w reakcji przegrupowania, katalizowanej tryflanem trimetylosillilowym. W oparciu o modele Woerpla, zaproponowałam stereochemiczny przebieg przegrupowania anomerycznych eterów winylowych. Stwierdziłam, że podobnej reakcji przegrupowania ulegają anomeryczne etery winylowe otrzymane z iminocukrów. Proces przegrupowania prowadzi do oczekiwanych  $\beta$ -aminoketonów i  $\beta$ -aminokwasów. Otrzymane pochodne aminokwasów przekształciłam w bicykliczne  $\beta$ -laktamy, a ich strukturę potwierdziłam analizując charakterystyczne dla tej grupy laktamów widma  $^1\text{H}$  NMR.

Zaobserwowałam również, że alkoksydiany wywiedzione z 3,4-dihydropiranów, w obecności chlorków tytanu (IV), ulegają winylogowemu wariantowi badanego przegrupowania, umożliwiając otrzymanie wysoce sfunkcjonalizowane cykloheksanów.

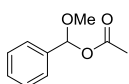
## 5. Część eksperymentalna

### 5.1. Informacje ogólne

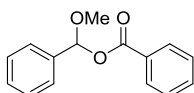
Widma magnetycznego rezonansu jądrowego  $^1\text{H}$  NMR i  $^{13}\text{C}$  NMR rejestrowano na aparatach Varian Gemini 200, Varian Mercury 400, Varian VNMRS 500 i Varian VNMRS 600. Stosowano TMS jako wzorzec wewnętrzny. Przesunięcia chemiczne podano w ppm, natomiast stałe sprzężenia ( $J$ ) podano w Hertzach (Hz). Widma w podczerwieni zarejestrowano na spektrometrach FT-IR Jasco 6200 i FT-IR Spectrum 2000 Perkin Elmer. Przy ich opisie uwzględniono jedynie częstości charakterystyczne dla kluczowych grup funkcyjnych. Widma masowe wysokiej rozdzielczości wykonano na aparatach ESI-TOF Mariner Spectrometer, SYNAPT G2-S HDMS lub AMD 604. Oznaczenia skręcalności optycznej były zmierzono stosując polarymetr Jasco P-2000. Rentgenowską analizę strukturalną wykonano na czteroślowlowym dyfraktometrze MACH3. Temperatury topnienia mierzono na mikroskopie Koeffler'a i nie były one korygowane. Analizy elementarne wykonano na aparacie Perkin Elmer 240 Analyzer. Do chromatografii cienkowarstwowej (TLC) stosowano płytki chromatograficzne Kieselgel 60F254 firmy Merck na podłożu aluminiowym. Chromatografię kolumnową prowadzono stosując żel krzemionkowy firmy Merck (230-400 mesh). Większość reakcji prowadzono w atmosferze gazu obojętnego (argon). Rozpuszczalniki oczyszczano i osuszano według standardowych metod opisanych w literaturze.<sup>184</sup>

### 5.2. Procedury i opisy związków

**Synteza acetalu winylowych 6a i 6b:**<sup>151b</sup> 1-fenilo-1-metoksychlorometan (**1**),<sup>151a,185</sup> (30 mmol) ochłodzono do 0 °C i dodano do niego w jednej porcji rozdrobniony octan/benzoesan sodu (40 mmol). Mieszaninę reakcyjną doprowadzono do temperatury pokojowej i mieszano intensywnie przez noc. Osad odsączono przez ciekłą warstwę Celitu a rozpuszczalnik odparowano. Otrzymany, oleisty produkt, wykorzystano w następnej reakcji bez dodatkowego oczyszczania lub oczyszczono za pomocą destylacji.



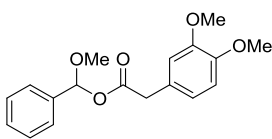
**Octan 1-fenilo-1-metoksymetylu (6a);**<sup>186</sup> otrzymany według ogólnej procedury wychodząc z 1-fenilo-1-metoksychlorometanu (**1**) (5.6 g, 36 mmol); otrzymano 5.6 g (85 %) **6a**.  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.48–7.43 (m, 2H), 7.39–7.35 (m, 3H), 6.67 (s, 1H), 3.52 (s, 3H), 2.13 (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 170.6, 137.2, 129.2, 128.4, 126.3, 98.4, 56.4, 21.2.



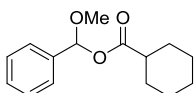
**Benzoesan 1-fenilo-1-metoksymetylu (6b);**<sup>187</sup> otrzymany według ogólnej procedury wychodząc z 1-fenilo-1-metoksychlorometanu (**1**) (4.7 g, 30 mmol); otrzymano 5.7 g (78 %) **6b**.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.19 – 8.01 (m, 2H), 7.69 – 7.51 (m, 3H), 7.50 – 7.30 (m, 5H), 6.95 (s, 1H), 3.61 (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 166.0, 137.3, 133.3, 130.1, 129.8, 129.2, 128.4 (2x), 126.3, 99.1, 56.6.

**Ogólna procedura syntezy związków 6c-10d:**<sup>151a</sup> Do mieszaniny kwasu z odpowiednim chlorkiem (1,2 ekwiw.), dodano w temperaturze pokojowej w atmosferze argonu N,N-diizopropylouetyloaminę lub  $\text{Et}_3\text{N}$  (1,2 ekwiw.). Postęp reakcji monitorowano płytkami TLC. Reakcję przerwano dodając do mieszaniny reakcyjnej  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Następnie, warstwę organiczną ekstrahowano octanem etylu, a kolejno przemyto wodą, solanką i osuszono za pomocą bezwodnego  $\text{MgSO}_4$ . Otrzymane produkty były następnie zastosowane do

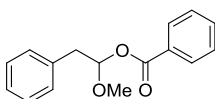
kolejnej reakcji bez dodatkowego oczyszczania, lub niektóre z nich oczyszczano poprzez chromatografię kolumnową (heksan/Et<sub>2</sub>O 95:5 v/v).



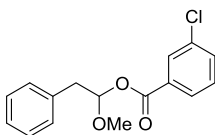
**2-(3,4-dimetoksyfenilo)octan 1-fenilo-1-metoksymetylu (6c)** otrzymano według ogólnej procedury wychodząc z 1-fenilo-1-metoksychlorometanu (**1**) (4.7 g, 30 mmol); otrzymano 7.9 g (100 %) **6c**. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.45 – 7.40 (m, 2H), 7.39 – 7.32 (m, 3H), 6.87 – 6.78 (m, 3H), 6.68 (s, 1H), 3.86 (s, 3H), 3.82 (s, 3H), 3.64 (d, *J* 0.5 Hz, 2H), 3.46 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 171.4, 148.9, 148.2, 137.1, 129.2, 128.4, 128.2, 126.2, 121.5, 112.2, 111.1, 98.8, 56.5, 55.84, 55.75, 41.1; IR (film) ν: 2836, 1734, 1516, 1264 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 339.1208; otrzymano: 339.1208.



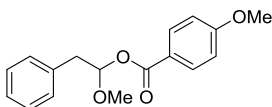
**Cykloheksylokarboksylan 1-fenilo-1-metoksymetylu (6d)**; otrzymany według ogólnej procedury wychodząc z 1-fenilo-1-metoksychlorometanu (**1**) (1.6 g, 10 mmol); otrzymano 2.0 g (82 %) **6d**. <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.45 – 7.43 (m, 2H), 7.37 – 7.33 (m, 3H), 6.69 (s, 1H), 3.51 (s, 3H), 2.42 – 2.36 (m, 1H), 1.95 – 1.89 (m, 2H), 1.80 – 1.71 (m, 3H), 1.32 – 1.21 (m, 5H); <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 175.6, 137.5, 129.0, 128.4, 126.2, 97.9, 56.3, 43.4, 29.0, 28.8, 25.7, 25.4, 25.3; IR (film) ν: 2933, 2856, 1731, 1451 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 271.1310; otrzymano: 271.1312.



**Benzoesan 1-metoksy-2-feniloetylu (7a)**; otrzymany według ogólnej procedury wychodząc z 1-benzylo-1-metoksychlorometanu (**2**) (3.1 g, 18 mmol); otrzymano 3.89 g (84 %) **7a**. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 8.07 – 8.04 (m, 2H), 7.59 – 7.55 (m, 1H), 7.47 – 7.42 (m, 2H), 7.30 – 7.27 (m, 4H), 7.25 – 7.24 (m, 1H), 6.16 (t, *J* 5.4 Hz, 1H), 3.45 (s, 3H), 3.13 (d, *J* 5.5 Hz, 2H); <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 166.2, 135.5, 133.2, 129.83, 129.77, 129.7, 128.4, 128.3, 126.8, 100.5, 57.1, 41.1; IR (film) ν: 1720, 1272, 712 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 279.0997; otrzymano: 279.0995.

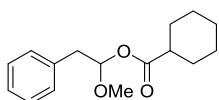


**3-Chlorobenzoesan 1-metoksy-2-feniloetylu (7b)**; otrzymany według ogólnej procedury wychodząc z 1-benzylo-1-metoksychlorometanu (**2**) (3.1 g, 18 mmol); otrzymano 4.36 g (100 %) **7b**. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 8.03 – 7.98 (m, 1H), 7.93 – 7.87 (m, 1H), 7.57 – 7.50 (m, 1H), 7.41 – 7.34 (m, 1H), 7.32 – 7.18 (m, 5H), 6.12 (t, *J* 5.4 Hz, 1H), 3.43 (s, 3H), 3.11 (dd, *J* 5.4, 2.7 Hz, 2H); <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 164.9, 135.2, 134.6, 133.2, 131.5, 129.8, 129.7 (2x), 128.4, 127.8, 126.8, 101.0, 57.2, 41.0; IR (film) ν: 1722, 1259, 747 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>ClNa [M+Na]<sup>+</sup>: 313.0607; otrzymano: 313.0606.

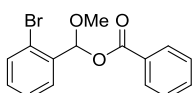


**4-Metoksybenzoesan 1-metoksy-2-feniloetylu (7c)**; otrzymany według ogólnej procedury wychodząc z 1-benzylo-1-metoksychlorometanu (**2**) (3.1 g, 18 mmol); otrzymano 4.3 g (100 %) **7c**. <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 8.03 – 7.99 (m, 2H), 7.30 – 7.26 (m, 4H), 7.24 – 7.19 (m, 1H), 6.94 – 6.90 (m, 2H), 6.12 (t, *J* 5.4 Hz, 1H), 3.86 (s, 3H), 3.43 (s, 3H), 3.11 (d, *J* 5.4 Hz, 2H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 165.9, 163.6, 135.6, 131.8, 129.8, 128.3, 126.7, 122.2, 113.7, 100.1, 57.0, 55.4, 41.1; IR (film) ν: 1713, 1605, 1258 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 309.1103; otrzymano: 309.1100.

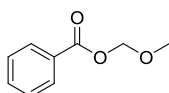




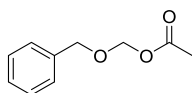
**Cykloheksylokarboksylan 1-metoksy-2-fenyletylu (7d)**; otrzymano według ogólnej procedury wychodząc z 1-benzylo-1-metoksychlorometanu (**2**) (3.1 g, 18 mmol); otrzymano 3.86 g (99 %) **7d**.  $^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.31 – 7.25 (m, 2H), 7.24 – 7.19 (m, 3H), 5.90 (t,  $J$  5.6 Hz, 1H), 3.36 (s, 3H), 3.01 (dd,  $J$  14.0, 5.9 Hz, 1H), 2.97 – 2.89 (m, 1H), 2.28 (tt,  $J$  11.3, 3.6 Hz, 1H), 1.91 – 1.85 (m, 1H), 1.83 – 1.78 (m, 1H), 1.75 – 1.68 (m, 2H), 1.65 – 1.60 (m, 1H), 1.46 – 1.32 (m, 2H), 1.31 – 1.16 (m, 3H);  $^{13}\text{C NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 175.7, 135.5, 129.7, 128.3, 126.7, 99.3, 56.7, 43.3, 40.9, 28.9, 28.8, 25.7, 25.3 (2x); IR (film)  $\nu$ : 2933, 1732, 1122  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 285.1467; otrzymano: 285.1470.



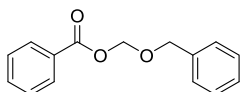
**Benzoesan 1-(2-bromofenilo)-1-metoksymetylu (8)**; otrzymano według ogólnej procedury wychodząc z 1-(2-bromofenilo)-1-metoksychlorometanu (**3**) (1.72 g, 10 mmol); otrzymano 2.66 g (100 %) **8**.  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.15 – 8.07 (m, 2H), 7.77 – 7.71 (m, 1H), 7.62 – 7.55 (m, 2H), 7.49 – 7.43 (m, 2H), 7.40 – 7.35 (m, 1H), 7.27 – 7.21 (m, 1H), 7.14 (s, 1H), 3.68 (s, 3H);  $^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 165.8, 136.6, 133.4, 133.0, 130.6, 129.9, 129.5, 128.5, 127.8, 127.5, 122.5, 98.2, 57.5; IR (film)  $\nu$ : 1724, 1266, 1065, 711  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{BrNa}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 342.9946; otrzymano: 342.9947.



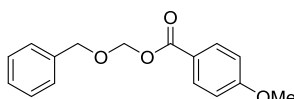
**Benzoesan metoksymetylu (9)**;<sup>151a</sup> otrzymano według ogólnej procedury wychodząc z MOMCl (2.4 g, 30 mmol); otrzymano 3.9 g (96 %) **9**.  $^1\text{H NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.19 – 8.04 (m, 2H), 7.67 – 7.39 (m, 3H), 5.49 (s, 2H), 3.55 (s, 3H);  $^{13}\text{C NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 166.0, 133.2, 129.7 (2x), 128.4, 90.9, 57.7; IR (film)  $\nu$ : 1726, 1272, 1057  $\text{cm}^{-1}$ .



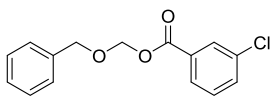
**Octan benzyloksymetylu (10a)**;<sup>188</sup> otrzymano według ogólnej procedury wychodząc z BOMCl (3.6 g, 23 mmol); otrzymano 2.5 g (60 %) **10a**.  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.40 – 7.32 (m, 5H), 5.35 (s, 2H), 4.71 (s, 2H), 2.08 (s, 3H);  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 170.6, 136.9, 128.4, 127.9, 127.8, 88.3, 71.8, 21.0.



**Benzoesan benzyloksymetylu (10b)**;<sup>189</sup> otrzymano według ogólnej procedury wychodząc z BOMCl (3.9 g, 25 mmol); otrzymano 6.0 g (100 %) **10b**.  $^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.08 – 8.02 (m, 2H), 7.60 – 7.55 (m, 1H), 7.48 – 7.41 (m, 2H), 7.39 – 7.27 (m, 5H), 5.61 (s, 2H), 4.79 (s, 2H);  $^{13}\text{C NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 166.0, 137.0, 133.3, 129.8 (2x), 128.5, 128.4, 128.0, 127.9, 89.0, 72.0; IR (film)  $\nu$ : 1725, 1270, 1057  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 265.0841; otrzymano: 265.0844.



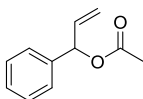
**4-Metoksybenzoesan benzyloksymetylu (10c)**; otrzymano według ogólnej procedury wychodząc z BOMCl (2.1 g, 15 mmol); otrzymano 3.3 g (98 %) **10c**.  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.04 – 7.98 (m, 2H), 7.41 – 7.27 (m, 5H), 6.96 – 6.90 (m, 2H), 5.59 (s, 2H), 4.78 (s, 2H), 3.87 (s, 3H);  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 165.7, 163.6, 137.1, 131.9, 128.5, 127.92, 127.86, 122.1, 113.6, 88.7, 71.9, 55.4; IR (film)  $\nu$ : 1719, 1606, 1258, 1059  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 295.0946; otrzymano: 295.0941.



**3-Chlorobenzoesan benzyloksymetylu (10d)**; otrzymany według ogólnej procedury wychodząc z BOMCl (2.8 g, 20 mmol); otrzymano 4.5 g (100 %)

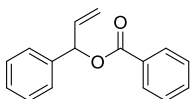
**10d.**  $^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.99 – 7.96 (m, 1H), 7.93 – 7.90 (m, 1H), 7.55 – 7.52 (m, 1H), 7.40 – 7.33 (m, 5H), 7.32 – 7.27 (m, 1H), 5.61 (s, 2H), 4.79 (s, 2H);  $^{13}\text{C NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 164.8, 136.9, 134.6, 133.3, 131.5, 129.8, 129.7, 128.5, 128.1, 127.88, 127.86, 89.4, 72.3; IR (film)  $\nu$ : 1731, 1253, 1058  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{ClNa}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 299.0451; otrzymano: 299.0449.

**Ogólna procedura syntezy związków 11a-12b:**<sup>190</sup> Do roztworu odpowiedniego alkoholu (1-fenyloprop-2-en-1-ol (**4**) i 1-fenylobut-3-en-1-ol (**5**))<sup>153</sup> (2,2 mmol) w  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  w 0 °C, dodano pirydynę (10 ekwiw.), DMAP (kat.) i bezwodnik octowy lub chlorek benzoilu. Następnie, po usunięciu łaźni chłodzącej, pozostawiono mieszaninę reakcyjną w temperaturze pokojowej na noc. Mieszaninę reakcyjną rozcieńczono  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , myto wodą, suszono znad bezwodnego  $\text{MgSO}_4$ . Rozpuszczalnik odparowano, a pozostałość oczyszczano metodą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym (heksan/AcOEt 9:1 v/v) otrzymując odpowiednie estry.



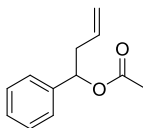
**Octan 1-fenylallilu (11a)**;<sup>190b,191</sup> otrzymany według ogólnej procedury wychodząc z 1-fenyloprop-2-en-1-olu (**4**) (0.29 g, 2.16 mmol); otrzymano 0.28 g (75 %) **11a**.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.39 – 7.27 (m, 5H), 6.26 (d,  $J$  5.9 Hz, 1H), 6.01 (ddd,  $J$  17.1, 10.4, 5.9 Hz, 1H), 5.27 (dddd,  $J$  = 15.0, 10.4, 1.7, 0.9 Hz, 2H), 2.11 (s, 3H);  $^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 169.9, 138.8, 136.2, 128.5, 128.1, 127.1, 116.9, 76.1, 21.2; IR (film)  $\nu$ : 1742, 1234, 1021  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Ag}$   $[\text{M}+\text{Ag}]^+$ : 282.9888; otrzymano: 282.9882.



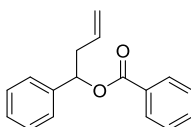
**Benzoesan 1-fenylallilu (11b)**;<sup>192</sup> otrzymany według ogólnej procedury wychodząc z 1-fenyloprop-2-en-1-olu (**4**) (1 g, 7.5 mmol); otrzymano 1.78 g (100 %) **11b**.

$^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.12 – 8.08 (m, 2H), 7.58 – 7.54 (m, 1H), 7.48 – 7.42 (m, 4H), 7.40 – 7.35 (m, 2H), 7.33 – 7.30 (m, 1H), 6.52 (d,  $J$  5.8 Hz, 1H), 6.16 – 6.09 (m, 1H), 5.40 (dt,  $J$  17.2, 1.2 Hz, 1H), 5.30 (dd,  $J$  10.5, 1.1 Hz, 1H);  $^{13}\text{C NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  165.5, 138.9, 136.3, 133.3, 130.3, 129.7, 128.6, 128.4, 128.2, 127.1, 117.0, 76.7; IR (film)  $\nu$ : 1719, 1266, 1108  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 261.0891; otrzymano: 261.0890.



**Octan 1-fenylobut-3-enylu (12a)**;<sup>193</sup> otrzymany według ogólnej procedury wychodząc z 1-fenylobut-3-en-1-ol (**5**) (1 g, 6.75 mmol); otrzymano 1.2 g (94 %) **12a**.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.39 – 7.31 (m, 4H), 7.31 – 7.26 (m, 1H), 5.81 (dd,  $J$  7.7, 6.0 Hz, 1H), 5.70 (ddt,  $J$  17.3, 10.2, 7.0 Hz, 1H), 5.12 – 5.02 (m, 2H), 2.71 – 2.51 (m, 2H), 2.07 (s, 3H);  $^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 170.2, 140.0, 133.3, 128.4, 127.9, 126.5, 118.0, 75.1, 40.7, 21.2; IR (film)  $\nu$ : 1738, 1236, 1022  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 213.0891; otrzymano: 213.0891.

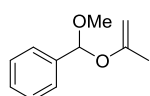


**Benzoesan 1-fenylobut-3-enylu (12b)**;<sup>194</sup> otrzymany według ogólnej procedury wychodząc z 1-fenyloprop-2-en-1-olu (**4**) (0.5 g, 3.38 mmol); otrzymano 0.85 g (100 %)

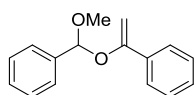
**12b.**  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.15 – 8.06 (m, 2H), 7.60 – 7.53 (m, 1H), 7.49 – 7.40 (m, 4H), 7.39 – 7.26 (m, 3H), 6.05 (dd,  $J$  7.6, 5.9 Hz, 1H), 5.79 (ddt,  $J$  17.2, 10.2, 7.0 Hz, 1H), 5.17 – 5.03 (m, 2H), 2.87

– 2.64 (m, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 165.7, 140.1, 133.2, 132.9, 130.4, 129.6, 128.4, 128.3, 127.9, 126.4, 118.2, 75.7, 41.0; IR (film)  $\nu$ : 1720, 1271, 1110  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 275.1048; otrzymano: 275.1042.

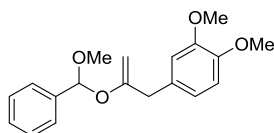
**Ogólna procedura syntezy podstawionych acetalu i eterów winylowych 13a-19b:**<sup>195</sup> Do roztworu estru (3 mmol) w THF (10 ml) w  $-50\text{ }^\circ\text{C}$ , dodano kroplami pirydynę (6 ekwiw.) i odczynnik Tebbego (3 ekwiw.). Postęp reakcji monitorowano płytkami TLC (heksan/ $\text{Et}_2\text{O}$  9:1 v/v). Reakcję przerywano dodając kroplami 0.1 M NaOH i mieszano intensywnie do momentu, aż roztwór przestał się pieniać. Następnie, mieszaninę przesączono przez ciekłą warstwę celitu, myto heksanem, a rozpuszczalnik odparowano. Pozostałość chromatografowano na żelu krzemionkowym (heksan/ $\text{Et}_2\text{O}$  95:5 v/v +  $\text{Et}_3\text{N}$ ) do uzyskania odpowiedniego produktu.



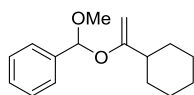
**(Metoksy(prop-1-en-2-yloksy)metylo)benzen (13a);** otrzymany według ogólnej procedury wychodząc z **6a** (1.0 g, 5.6 mmol); otrzymano 0.7 g (70 %) **13a**.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.49 – 7.44 (m, 2H), 7.41 – 7.32 (m, 3H), 5.88 (s, 1H), 4.06 (d,  $J$  1.8 Hz, 1H), 4.04 (dd,  $J$  1.8, 0.8 Hz, 1H), 3.36 (s, 3H), 1.93 (d,  $J$  0.8 Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 157.4, 137.9, 128.7, 128.3, 126.4, 100.6, 86.0, 53.2, 20.9; IR (film)  $\nu$ : 1268, 1046  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$   $[\text{M}]^+$ : 178.0994; otrzymano: 178.0990.



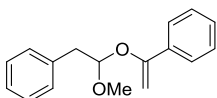
**(Methoxy(1-fenylowinylloksy)metylo)benzen (13b);**<sup>196</sup> otrzymany według ogólnej procedury wychodząc z **6b** (726 mg, 3 mmol); otrzymano 212 mg (29 %) **13b**.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.73 – 7.67 (m, 2H), 7.59 – 7.53 (m, 2H), 7.46 – 7.30 (m, 6H), 6.11 (s, 1H), 4.85 (d,  $J$  2.7 Hz, 1H), 4.49 (d,  $J$  2.7 Hz, 1H), 3.41 (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 157.5, 137.7, 136.1, 128.8, 128.6, 128.4, 128.2, 126.5, 125.4, 101.1, 87.3, 53.0.



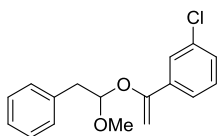
**1,2-Dimetoksy-4-(2-(metoksy(fenylo)metoksy)allilo)benzen (13c);** otrzymany według ogólnej procedury wychodząc z **6c** (1.0 g, 3.2 mmol); otrzymano 450 mg (45 %) **13c**.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.42 – 7.30 (m, 5H), 6.86 – 6.78 (m, 3H), 5.86 (s, 1H), 4.15 (dd,  $J$  2.0, 0.4 Hz, 1H), 4.09 (d,  $J$  2.0 Hz, 1H), 3.86 (s, 3H), 3.83 (s, 3H), 3.43 (s, 2H), 3.21 (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 159.9, 148.6, 147.5, 137.7, 130.8, 128.7, 128.3, 126.4, 121.0, 112.1, 110.9, 100.6, 86.8, 55.8, 55.7, 53.0, 41.2; IR (film)  $\nu$ : 1514, 1263, 1029  $\text{cm}^{-1}$ ; Analizę obliczono dla  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_4$ : C, 72.59; H, 7.05; O, 20.36. Otrzymano: C, 72.29; H, 6.89.



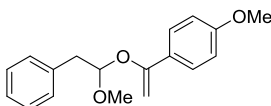
**((1-Cykloheksylowinylloksy)(metoksy)metylo)benzen (13d);** otrzymany według ogólnej procedury wychodząc z **6d** (1.0 g, 4 mmol); otrzymano 626 mg (64 %) **13d**.  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.47 – 7.44 (m, 1H), 7.40 – 7.32 (m, 4H), 5.89 (s, 1H), 3.99 (dd,  $J$  6.1, 2.1 Hz, 2H), 3.33 (s, 3H), 2.11 – 2.07 (m, 1H), 1.95 – 1.90 (m, 2H), 1.81 – 1.76 (m, 2H), 1.71 – 1.67 (m, 1H), 1.40 – 1.25 (m, 5H);  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 165.3, 138.1, 128.6, 128.3, 126.5, 100.0, 82.8, 52.9, 43.7, 31.24, 31.19, 26.3 (2x), 26.2; IR (film)  $\nu$ : 2929, 1451, 1103  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 269.1517; otrzymano: 269.1516.



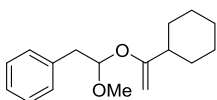
**2-Metoksy-2-(1-fenylowinyl)oksyetylo)benzen (14a)**; otrzymany według ogólnej procedury wychodząc z **7a** (0.64 g; 2.5 mmol); otrzymano 0.43 g (68 %) **14a**.  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.63 – 7.56 (m, 2H), 7.36 – 7.29 (m, 6H), 7.27 – 7.21 (m, 2H), 5.32 (t,  $J$  5.4 Hz, 1H), 4.80 (d,  $J$  2.7 Hz, 1H), 4.42 (d,  $J$  2.7 Hz, 1H), 3.44 (s, 3H), 3.17 (ddd,  $J$  20.1, 14.1, 5.4 Hz, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 158.0, 136.4, 136.2, 129.6, 128.5, 128.4, 128.1, 126.6, 125.4, 102.9, 86.5, 53.7, 39.8; IR (film)  $\nu$ : 1495, 1280, 1009  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 277.1204; otrzymano: 277.1204.



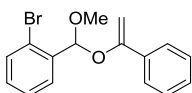
**1-Chloro-3-(1-(1-metoksy-2-fenyleto)ksy)winylo)benzen (14b)**; otrzymany według ogólnej procedury wychodząc z **7b** (1 g; 3.44 mmol); otrzymano 0.8 g (80 %) **14b**.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.57 – 7.54 (m, 1H), 7.47 – 7.44 (m, 1H), 7.37 – 7.23 (m, 7H), 5.31 (t,  $J$  5.5 Hz, 1H), 4.81 (dd,  $J$  2.8, 0.5 Hz, 1H), 4.48 (d,  $J$  2.8 Hz, 1H), 3.44 (s, 3H), 3.17 (qd,  $J$  14.1, 5.5 Hz, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 156.7, 138.0, 136.2, 134.2, 129.6, 129.3, 128.5, 128.4, 126.7, 125.6, 123.5, 103.0, 87.4, 53.5, 39.7; IR (film)  $\nu$ : 1565, 1284, 1113, 1001  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  calcd obliczono dla  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{ClNa}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 311.0815; otrzymano: 311.0814.



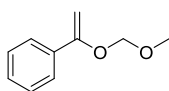
**1-Metoksy-4-(1-(1-metoksy-2-fenyleto)ksy)winylo)benzen (14c)**; otrzymany według ogólnej procedury wychodząc z **7c** (0.72 g; 2.5 mmol); otrzymano 0.19 g (27 %) **14c**.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.51 – 7.43 (m, 2H), 7.33 – 7.22 (m, 5H), 6.85 – 6.77 (m, 2H), 5.24 (t,  $J$  5.4 Hz, 1H), 4.63 (d,  $J$  2.4 Hz, 1H), 4.27 (d,  $J$  2.4 Hz, 1H), 3.78 (s, 3H), 3.30 (s, 3H), 3.10 (ddd,  $J$  19.9, 14.0, 5.4 Hz, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 159.9, 157.8, 136.4, 129.6, 128.4, 126.8, 126.6, 126.4, 113.4, 102.8, 84.8, 55.3, 53.7, 39.9; IR (film)  $\nu$ : 1510, 1250, 1122  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 307.1310; otrzymano: 307.1310.



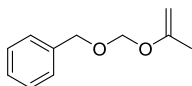
**2-(1-Cykloheksylwinylo)ksy-2-metoksyetylo)benzen (14d)**; otrzymany według ogólnej procedury wychodząc z **7d** (0.66 g; 2.5 mmol); otrzymano 0.14 g (22 %) **14d**.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.33 – 7.21 (m, 5H), 5.09 (dd,  $J$  6.0, 4.6 Hz, 1H), 3.94 (dd,  $J$  2.2, 0.5 Hz, 1H), 3.90 (dd,  $J$  2.2, 0.5 Hz, 1H), 3.35 (s, 3H), 3.00 (qd,  $J$  14.0, 5.3 Hz, 2H), 2.37 – 2.26 (m, 1H), 2.03 – 1.93 (m, 1H), 1.89 – 1.62 (m, 6H), 1.30 – 1.22 (m, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 165.8, 136.5, 129.6, 128.2, 126.4, 101.6, 81.4, 53.8, 43.7, 39.7, 31.2, 31.1, 26.31, 26.29, 26.2; IR (film)  $\nu$ : 2928, 1451, 1126  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 283.1674; otrzymano: 283.1669.



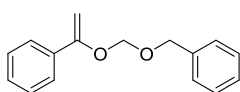
**1-Bromo-2-(metoksy(1-fenylowinyl)oksy)metylo)benzen (15)**; otrzymany według ogólnej procedury wychodząc z **8** (1 g; 3.1 mmol); otrzymano 0.42 g (60 %) **15**.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.71 – 7.63 (m, 2H), 7.63 – 7.53 (m, 1H), 7.49 – 7.29 (m, 5H), 7.26 – 7.14 (m, 1H), 6.25 (s, 1H), 4.79 (d,  $J$  3.0 Hz, 1H), 4.21 (d,  $J$  3.0 Hz, 1H), 3.58 (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 157.2, 136.6, 135.3, 132.9, 130.4, 128.7, 128.2, 128.0, 127.6, 125.3, 122.7, 101.5, 87.1, 55.5; IR (film)  $\nu$ : 1281, 1099, 1027  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{BrNa}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 341.0153; otrzymano: 341.0151.



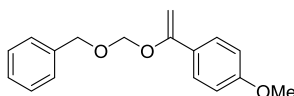
**(1-(Metoksymetoksy)winylo)benzen (16)**;<sup>197</sup> otrzymany według ogólnej procedury wychodząc z **9** (1.0 g, 6 mmol); otrzymano 729 mg (74 %) **16**. <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.64 – 7.61 (m, 2H), 7.36 – 7.29 (m, 3H), 5.15 (s, 2H), 4.78 (d, *J* 2.7 Hz, 1H), 4.50 (d, *J* 2.7 Hz, 1H), 3.50 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 157.9, 136.1, 128.5, 128.1, 125.3, 94.1, 85.9, 56.3; IR (film) v: 1281, 1154, 1014 cm<sup>-1</sup>.



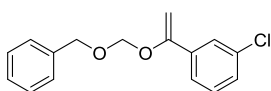
**(((Prop-1-en-2-yloksy)metoksy)metylo)benzen (17a)**; otrzymany według ogólnej procedury wychodząc z **10a** (1.0 g, 5.6 mmol); otrzymano 494 mg (50 %) **17a**. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.37 – 7.33 (m, 4H), 7.33 – 7.27 (m, 1H), 5.06 (s, 2H), 4.66 (s, 2H), 4.15 (d, *J* 1.7 Hz, 1H), 4.01 (s, 1H), 1.85 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 157.5, 137.5, 128.4, 127.9, 127.7, 91.4, 85.1, 70.1, 20.8; IR (film) v: 1268, 1048 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 178.0994; otrzymano: 178.1002.



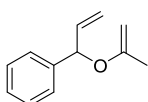
**(1-(Benzyloksymetoksy)winylo)benzen (17b)**; otrzymany według ogólnej procedury wychodząc z **10b** (1.0 g, 4.2 mmol); otrzymano 873 mg (87 %) **17b**. <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.65 – 7.62 (m, 2H), 7.39 – 7.28 (m, 8H), 5.28 (s, 2H), 4.82 (d, *J* 2.7 Hz, 1H), 4.74 (s, 2H), 4.59 (d, *J* 2.7 Hz, 1H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 157.9, 137.4, 136.1, 128.5, 128.4, 128.2, 128.0, 127.8, 125.3, 92.1, 86.2, 70.2; IR (film) v: 1622, 1281, 1018 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 263.1048; otrzymano: 263.1045.



**1-(1-(Benzyloksymetoksy)winylo)-4-metoksybenzen (17c)**; otrzymany według ogólnej procedury wychodząc z **10c** (2.0 g, 7.3 mmol); otrzymano 611 mg (31 %) **17c**. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.60 – 7.54 (m, 2H), 7.41 – 7.28 (m, 5H), 6.91 – 6.84 (m, 2H), 5.27 (s, 2H), 4.74 (s, 2H), 4.71 (d, *J* 2.6 Hz, 1H), 4.50 (d, *J* 2.6 Hz, 1H), 3.83 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 159.9, 157.7, 137.4, 130.6, 128.4, 128.0, 127.8, 126.7, 113.5, 92.0, 84.6, 70.2, 55.3; IR (film) v: 1511, 1251, 1021 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 293.1154; otrzymano: 293.1149.

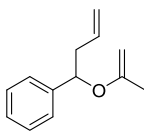


**1-(1-(Benzyloksymetoksy)winylo)-3-chlorobenzen (17d)**; otrzymany według ogólnej procedury wychodząc z **10d** (2.0 g, 7.2 mmol); otrzymano 1.4 g (69 %) **17d**. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.63 – 7.59 (m, 1H), 7.52 – 7.48 (m, 1H), 7.39 – 7.31 (m, 5H), 7.31 – 7.27 (m, 2H), 5.28 (s, 2H), 4.84 (d, *J* 2.9 Hz, 1H), 4.74 (s, 2H), 4.65 (d, *J* .9 Hz, 1H); <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 156.5, 137.9, 137.2, 134.2, 129.4, 128.5, 128.5, 128.0, 127.9, 125.5, 123.4, 92.2, 87.2, 70.4; IR (film) v: 1566, 1286, 1017 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>ClNa [M+Na]<sup>+</sup>: 297.0658; otrzymano: 297.0656.

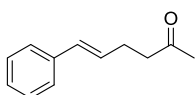


**(1-(Prop-1-en-2-yloksy)allilo)benzen (18a)**; otrzymany według ogólnej procedury wychodząc z **11a** (0.22 g; 1.25 mmol); otrzymano 152 mg (70 %) **18a**. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.39 – 7.31 (m, 4H), 7.30 – 7.25 (m, 1H), 6.00 (ddd, *J* 17.2, 10.4, 6.0 Hz, 1H), 5.38 (d, *J* 6.0 Hz, 1H), 5.29 – 5.17 (m, 2H), 3.93 – 3.90 (m, 1H), 3.83 (d, *J* 1.9 Hz, 1H), 1.89 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 157.9, 140.4, 138.1, 128.5, 127.6, 126.3, 115.9, 84.2, 79.6, 21.4; IR (film) v:

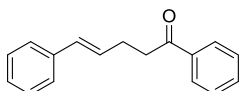
1658, 1270, 1059  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{OAg}$   $[\text{M}+\text{Ag}]^+$ : 281.0096; otrzymano: 281.0095.



**(1-(Prop-1-en-2-yloksy)but-3-enylo)benzen (19a)**; otrzymano według ogólnej procedury wychodząc z **12a** (0.58 g; 3 mmol); otrzymano 237 mg (42 %) **19a**.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.36 – 7.14 (m, 5H), 5.79 (ddt,  $J$  17.1, 10.3, 6.8 Hz, 1H), 5.05 (dd,  $J$  12.8, 6.8 Hz, 1H), 4.92 – 4.81 (m, 1H), 3.82 (s, 1H), 3.68 (s, 1H), 2.67 – 2.58 (m, 1H), 2.51 – 2.41 (m, 1H), 1.84 (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 158.0, 141.7, 134.3, 128.3, 127.3, 125.8, 117.2, 84.1, 78.5, 42.5, 21.3; IR (film)  $\nu$ : 1658, 1274, 1062  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{OAg}$   $[\text{M}+\text{Ag}]^+$ : 295.0252; otrzymano: 295.0243.

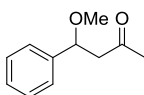


**(E)-6-fenylheks-5-en-2-on (20a)**;<sup>198</sup> otrzymano z próbki kilku mg związku **18a**.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.34 – 7.25 (m, 4H), 7.22 – 7.17 (m, 1H), 6.41 (d,  $J$  15.8 Hz, 1H), 6.20 (dt,  $J$  15.8, 6.8 Hz, 1H), 2.62 (t,  $J$  7.3 Hz, 2H), 2.49 (q,  $J$  6.9 Hz, 2H), 2.17 (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 208.0, 137.4, 130.7, 128.8, 128.5, 127.1, 126.0, 43.2, 30.0, 27.1; IR (film)  $\nu$ : 1715, 1366, 1160  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{ONa}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 197.0942; otrzymano: 197.0935.

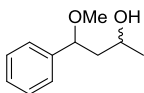


**(E)-1,5-difenylopent-4-en-1-on (20b)**;<sup>199</sup> otrzymano z próbki kilku mg związku **18b**.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.00 – 7.94 (m, 1H), 7.57 (t,  $J$  7.4 Hz, 1H), 7.47 (t,  $J$  7.7 Hz, 2H), 7.36 – 7.31 (m, 2H), 7.29 (t,  $J$  7.7 Hz, 2H), 7.20 (t,  $J$  7.2 Hz, 1H), 6.47 (d,  $J$  15.8 Hz, 1H), 6.30 (dt,  $J$  15.8, 6.9 Hz, 1H), 3.16 (t,  $J$  7.4 Hz, 2H), 2.67 (q,  $J$  6.9 Hz, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 199.3, 137.4, 136.9, 133.0, 130.8, 129.1, 128.6, 128.5, 128.0, 127.0, 126.0, 38.3, 27.5; IR (film)  $\nu$ : 1685, 1448, 1202  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{OAg}$   $[\text{M}+\text{Ag}]^+$ : 343.0252; otrzymano: 343.0250.

**Ogólna procedura przegrupowania eterów winylowych z zastosowaniem kwasów Lewisa:** Do roztworu eteru winylowego (0.2 mmol) w  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1.5 ml) w  $-78$   $^\circ\text{C}$  pod argonem, dodano kroplami kwas Lewisa (1 mol%). Postęp reakcji monitorowano płytkami TLC. Po około 20 minutach przerywano reakcję, dodając do mieszaniny reakcyjnej nasycony roztwór  $\text{NaHCO}_3$ , związki organiczne ekstrahowano octanem etylu, suszono znad bezwodnego  $\text{MgSO}_4$  i następnie oczyszczano metodą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym (heksan/ $\text{AcOEt}$  9:1 do 7:3 v/v) do otrzymania odpowiednich produktów. Stosowano następujące kwasy Lewisa:  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  (1,35 ekwiw.);  $\text{TfOTMS}$  (0,01 – 0,1 ekwiw.);  $(i\text{Bu})_3\text{Al}$  (2 ekwiw.);  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$  (0,02 ekwiw.).

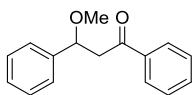


**4-Metoksy-4-fenylbutan-2-on (21a1)**;<sup>200</sup> otrzymano według ogólnej procedury przegrupowania eterów winylowych z zastosowaniem kwasów Lewisa wychodząc z **13a** (36 mg, 0.2 mmol); otrzymano 21.6 mg (60 %) **21a1**.  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.36 – 7.26 (m, 5H), 4.63 (dd,  $J$  9.0, 4.3 Hz, 1H), 3.19 (s, 3H), 2.96 (dd,  $J$  15.9, 9.0 Hz, 1H), 2.57 (dd,  $J$  15.9, 4.3 Hz, 1H), 2.15 (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 206.5, 141.0, 128.6, 127.9, 126.5, 79.6, 56.7, 51.9, 31.0; IR (film)  $\nu$ : 1717, 1104  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$   $[\text{M}]^+$ : 178.0994; otrzymano: 178.0998.

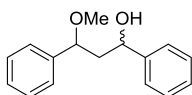


**4-Metoksy-4-fenylbutan-2-ol (21a2)**;<sup>200</sup> otrzymano według ogólnej procedury przegrupowania eterów winylowych z zastosowaniem kwasów Lewisa wychodząc z **13a** (36 mg, 0.2 mmol); otrzymano 23 mg (64 %) **21a2** jako mieszaninę dwóch izomerów w stosunku 5:2.  $^1\text{H}$

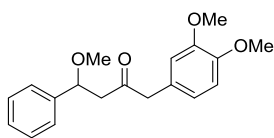
NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub> + D<sub>2</sub>O) δ: 7.37 – 7.32 (m, 3H, α, β), 7.31 – 7.25 (m, 4H, α, β), 4.47 (dd, *J* 8.3, 3.7 Hz, 1H, α), 4.37 (dd, *J* 10.2, 3.4 Hz, 0.4H, β), 4.05 – 3.97 (m, 1.4H, α, β), 3.24 (s, 3H, α), 3.21 (s, 1.2H, β), 1.93 – 1.85 (m, 1.5H, α, β), 1.77 (ddd, *J* 14.7, 8.3, 3.7 Hz, 1.1H, α), 1.67 (ddd, *J* 14.7, 3.4, 2.0 Hz, 0.5H, β), 1.19 (d, *J* 6.3 Hz, 3H, α), 1.16 (d, *J* 6.2 Hz, 1.2H, β); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub> + D<sub>2</sub>O) δ: 141.5 (α), 141.4 (β), 128.54 (β), 128.47 (α), 127.8 (β), 127.6 (α), 126.40 (β), 126.37 (α), 85.1 (β), 81.5 (α), 67.9 (β), 64.7 (α), 56.8 (α), 56.4 (β), 46.9 (β), 46.1 (α), 23.4 (β), 23.3 (α).



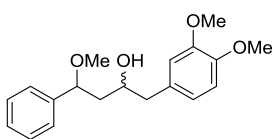
**3-Metoksy-1,3-difenylopropan-1-on (21b1)**;<sup>201</sup> otrzymany według ogólnej procedury przegrupowania eterów winylowych z zastosowaniem kwasów Lewisa wychodząc z **13b** (48 mg, 0.2 mmol); otrzymano 27.6 mg (57 %) **21b1**. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.98 – 7.91 (m, 2H), 7.59 – 7.51 (m, 1H), 7.48 – 7.33 (m, 6H), 7.33 – 7.27 (m, 1H), 4.89 (dd, *J* 8.5, 4.4 Hz, 1H), 3.60 (dd, *J* 16.5, 8.5 Hz, 1H), 3.24 (s, 3H), 3.08 (dd, *J* 16.5, 4.4 Hz, 1H); <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 197.7, 141.4, 137.1, 133.1, 128.6, 128.5, 128.2, 127.8, 126.6, 79.5, 56.9, 47.1; IR (film) ν: 1687, 1449, 1102 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 263.1043; otrzymano: 263.1049.



**3-Metoksy-1,3-difenylopropan-1-ol (21b2)**;<sup>202</sup> otrzymany według ogólnej procedury przegrupowania eterów winylowych z zastosowaniem kwasów Lewisa wychodząc z **13b** (48 mg, 0.2 mmol); otrzymano 28 mg (58 %) **21b2** jako mieszaninę dwóch izomerów w stosunku 1:0.8. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.41 – 7.20 (m, 18H, α, β), 5.00 – 4.92 (m, 1.8H, α, β), 4.45 (dd, *J* 10.2, 3.3 Hz, 0.8H, β), 4.34 (dd, *J* 9.2, 3.2 Hz, 1H, α), 4.05 (d, *J* 1.1 Hz, 0.7H, β), 3.43 (d, *J* 5.1 Hz, 0.8H, α), 3.26 (s, 2.4H, β), 3.23 (s, 3H, α), 2.32 – 2.15 (m, 2H, α, β), 2.06 (ddd, *J* 14.7, 7.8, 3.3 Hz, 1.1H, α), 1.90 (dt, *J* 14.7, 3.1 Hz, 0.9H, β); <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 144.4 (α), 144.3 (β), 141.3 (α), 141.1 (β), 128.6 (β), 128.5 (α), 128.34 (α), 128.30 (β), 127.9 (β), 127.7 (α), 127.3 (β), 127.1 (α), 126.44 (β), 126.41 (α), 125.7 (β), 125.5 (α), 84.6 (β), 81.2 (α), 74.1 (β), 71.3 (α), 56.7 (α), 56.5 (β), 47.7 (β), 46.5 (α); IR (film) ν: 3424, 1454, 1104 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 265.1199; otrzymano: 265.1194.

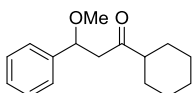


**1-(3,4-Dimetoksyfenylo)-4-metoksy-4-fenylobutan-2-on (21c1)**; otrzymany według ogólnej procedury przegrupowania eterów winylowych z zastosowaniem kwasów Lewisa wychodząc z **13c** (63 mg, 0.2 mmol); otrzymano 45 mg (71 %) **21c1**. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.37 – 7.24 (m, 5H), 6.86 – 6.73 (m, 1H), 6.72 – 6.66 (m, 1H), 6.64 – 6.61 (m, 1H), 4.64 (dd, *J* 8.7, 4.6 Hz, 1H), 3.86 (s, 3H), 3.84 (s, 3H), 3.68 – 3.56 (m, 2H), 3.19 (s, 3H), 2.99 (dd, *J* 15.9, 8.7 Hz, 1H), 2.61 (dd, *J* 15.9, 4.6 Hz, 1H); <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 206.3, 148.9, 148.0, 140.9, 128.5, 127.9, 126.5, 126.2, 121.7, 112.4, 111.3, 79.6, 56.8, 55.8, 55.8, 50.7, 50.0; IR (film) ν: 1713, 1516, 1262, 1238, 1028 cm<sup>-1</sup>; Analizę obliczono dla C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>: C, 72.59; H, 7.05; O, 20.36. Otrzymano: C, 72.36; H, 6.98.

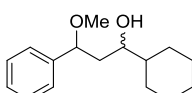


**1-(3,4-Dimetoksyfenylo)-4-metoksy-4-fenylobutan-2-ol (21c2)**; otrzymany według ogólnej procedury przegrupowania eterów winylowych z zastosowaniem kwasów Lewisa wychodząc z **13c** (63 mg, 0.2 mmol); otrzymano 59 mg (94 %) **21c2** jako mieszaninę dwóch izomerów w stosunku 1:0.6. <sup>1</sup>H NMR (600 MHz,

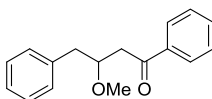
CDCl<sub>3</sub>) δ 7.36 – 7.31 (m, 3H), 7.30 – 7.25 (m, 4.5H), 6.80 – 6.75 (m, 1.6H), 6.74 – 6.69 (m, 3H), 4.50 (dd, *J* 9.1, 3.2 Hz, 1H), 4.34 (dd, *J* 9.8, 3.9 Hz, 0.6H), 4.10 – 4.05 (m, 1.1H), 4.01 (ddd, *J* 11.7, 7.6, 1.8 Hz, 0.7H), 3.84 (s, 2.63H), 3.84 (s, 1.6H), 3.84 (s, 2.6H), 3.83 (s, 1.6H), 3.24 (s, 2.6H), 3.19 (s, 1.6H), 2.78 – 2.72 (m, 1.7H), 2.66 – 2.59 (m, 1.7H), 1.96 – 1.86 (m, 1.8H), 1.79 – 1.72 (m, 1.7H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 148.9, 148.7, 147.6, 141.8, 141.3, 131.1, 131.0, 128.52, 128.48, 127.9, 127.5, 126.5, 126.3, 121.4, 121.3, 112.6, 112.4, 111.3, 111.2, 84.8, 80.9, 72.7, 69.3, 56.9, 56.4, 55.89, 55.86, 55.8, 44.6, 44.2, 43.6; IR (film) ν: 3487, 1516, 1262, 1237, 1029 cm<sup>-1</sup>; Analizę obliczono dla C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>: C, 72.13; H, 7.65; O, 20.22. Otrzymano: C, 71.64; H, 7.80.



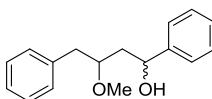
**1-Cykloheksylo-3-metoksy-3-fenylpropan-1-on (21d1)**; otrzymano według ogólnej procedury przegrupowania eterów winylowych z zastosowaniem kwasów Lewisa wychodząc z **13d** (49 mg, 0.2 mmol); otrzymano 24.5 mg (50 %) **21d1**. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.30 – 7.18 (m, 5H), 4.61 (dd, *J* 8.6, 4.5 Hz, 1H), 3.12 (s, 3H), 2.93 (dd, *J* 16.2, 8.6 Hz, 1H), 2.51 (dd, *J* 16.2, 4.5 Hz, 1H), 2.26 – 2.17 (m, 1H), 1.83 – 1.61 (m, 4H), 1.30 – 1.04 (m, 6H); <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 211.4, 141.4, 128.5, 127.7, 126.5, 79.5, 56.8, 51.4, 49.1, 28.0, 27.9, 25.8, 25.6, 25.5; IR (film) ν: 2930, 1710, 1450, 1103 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 269.1517; otrzymano: 269.1515.



**1-Cykloheksylo-3-metoksy-3-fenylpropan-1-ol (21d2)**; otrzymano według ogólnej procedury przegrupowania eterów winylowych z zastosowaniem kwasów Lewisa wychodząc z **13d** (49 mg, 0.2 mmol); otrzymano 6 mg (12 %) **21d2** jako mieszaninę dwóch izomerów w stosunku 1:0.5. <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.37 – 7.32 (m, 3H), 7.31 – 7.26 (m, 4H), 4.47 (dd, *J* 8.9, 3.2 Hz, 1H), 4.35 (dd, *J* 10.0, 3.5 Hz, 0.5H), 3.62 – 3.57 (m, 1.5H), 3.24 (s, 3H), 3.21 (s, 1.5H), 1.90 – 1.82 (m, 3H), 1.80 – 1.69 (m, 5H), 1.68 – 1.60 (m, 3H), 1.35 – 1.28 (m, 2H), 1.23 – 1.06 (m, 5H), 1.05 – 0.94 (m, 3H); <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 142.0, 141.6, 128.54, 128.45, 127.8, 127.5, 126.5, 126.3, 85.5, 81.4, 76.1, 72.7, 56.9, 56.5, 44.0, 43.7, 42.12, 42.10, 29.1, 28.7, 28.2, 28.0, 26.6, 26.5, 26.32, 26.27, 26.25, 26.2; IR (film) ν: 3450, 2925, 2852, 1451, 1100 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 271.1674; otrzymano: 271.1681.



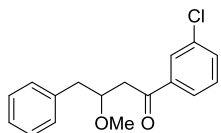
**3-Metoksy-1,4-difenylbutan-1-on (22a1)**; otrzymano według ogólnej procedury przegrupowania eterów winylowych z zastosowaniem kwasów Lewisa wychodząc z **14a** (51 mg; 0.2 mmol); otrzymano 33 mg (66 %) **22a1**. <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.91 – 7.87 (m, 2H), 7.56 – 7.52 (m, 1H), 7.43 (t, *J* 7.8 Hz, 2H), 7.29 (t, *J* 7.4 Hz, 2H), 7.26 – 7.19 (m, 3H), 4.16 – 4.10 (m, 1H), 3.34 (s, 3H), 3.23 (dd, *J* 16.5, 7.3 Hz, 1H), 2.97 (dd, *J* 13.8, 6.2 Hz, 1H), 2.91 (dd, *J* 16.5, 4.9 Hz, 1H), 2.86 (dd, *J* 13.8, 6.2 Hz, 1H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 198.7, 138.2, 137.2, 133.0, 129.6, 128.5, 128.4, 128.1, 126.3, 78.6, 57.6, 42.8, 40.2; IR (film) ν: 1683, 1597, 1448, 1102 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 277.1204; otrzymano: 277.1201.



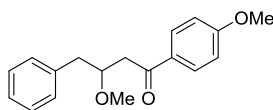
**3-Metoksy-1,4-difenylbutan-1-ol (22a2)**; otrzymano według ogólnej procedury przegrupowania eterów winylowych z zastosowaniem kwasów Lewisa wychodząc



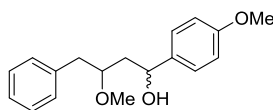
z **14a** (51 mg; 0.2 mmol); otrzymano 32.6 mg (64 %) **22a2** jako mieszaninę dwóch izomerów w stosunku 1:1.1.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.36 – 7.12 (m, 19H), 5.00 (dd,  $J$  8.7, 2.9 Hz, 1H), 4.81 (dd,  $J$  9.4, 3.4 Hz, 0.9H), 3.71 – 3.64 (m, 2H), 3.45 (s, 2.6H), 3.37 (s, 2.9H), 3.00 – 2.97 (m, 0.9H), 2.97 – 2.95 (m, 1H), 2.77 (dd,  $J$  13.7, 7.1 Hz, 1.1H), 2.71 (dd,  $J$  13.7, 7.4 Hz, 1H), 1.93 – 1.83 (m, 2H), 1.82 – 1.72 (m, 2.1H);  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 144.8, 144.4, 138.2, 137.7, 129.5, 129.4, 128.43, 128.39, 128.3 (2x), 127.3, 127.1, 126.4, 126.3, 125.8, 125.5, 83.1, 80.1, 74.1, 71.1, 57.2, 56.8, 43.1, 41.8, 39.8, 39.5; IR (film)  $\nu$ : 3419, 1453, 1101, 1088  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 279.1361; otrzymano: 279.1360.



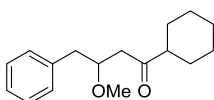
**1-(3-Chlorofenylo)-3-metoksy-4-fenylobutan-1-on (22b1)**; otrzymany według ogólnej procedury przegrupowania eterów winylowych z zastosowaniem kwasów Lewisa wychodząc z **14b** (58 mg; 0.2 mmol); otrzymano 35.5 mg (61 %) **22b1**.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.85 (t,  $J$  1.8 Hz, 1H), 7.74 (ddd,  $J$  7.8, 1.6, 1.1 Hz, 1H), 7.51 (ddd,  $J$  8.0, 2.1, 1.0 Hz, 1H), 7.37 (t,  $J$  7.9 Hz, 1H), 7.31 – 7.27 (m, 2H), 7.25 – 7.20 (m, 3H), 4.11 (dtd,  $J$  7.5, 6.2, 4.7 Hz, 1H), 3.34 (s, 3H), 3.18 (dd,  $J$  16.5, 7.5 Hz, 1H), 2.98 (dd,  $J$  13.8, 5.9 Hz, 1H), 2.90 – 2.80 (m, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 197.5, 138.8, 137.9, 134.9, 132.9, 129.8, 129.5, 128.4, 128.2, 126.4, 126.2, 78.5, 57.6, 42.9, 40.1; IR (film)  $\nu$ : 1688, 1422, 1211, 1101  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{ClNa}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 311.0815; otrzymano: 311.0812.



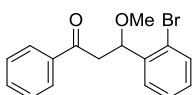
**3-Metoksy-1-(4-metoksyfenylo)-4-fenylobutan-1-on (22c1)**; otrzymany według ogólnej procedury przegrupowania eterów winylowych z zastosowaniem kwasów Lewisa wychodząc z **14c** (28.5 mg; 0.1 mmol); otrzymano 16.1 mg (56 %) **22c1**.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.92 – 7.85 (m, 2H), 7.33 – 7.18 (m, 5H), 6.94 – 6.88 (m, 2H), 4.17 – 4.09 (m, 1H), 3.86 (s, 3H), 3.34 (s, 3H), 3.19 (dd,  $J$  16.3, 7.3 Hz, 1H), 2.96 (dd,  $J$  13.7, 6.1 Hz, 1H), 2.90 – 2.82 (m, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 197.2, 163.4, 138.2, 130.4, 130.3, 129.5, 128.3, 126.3, 113.6, 78.7, 57.5, 55.4, 42.4, 40.2; IR (film)  $\nu$ : 1674, 1600, 1495, 1260, 1171, 1102  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 307.1310; otrzymano: 307.1311.



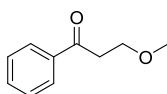
**3-Metoksy-1-(4-metoksyfenylo)-4-fenylobutan-1-ol (22c2)**; otrzymany według ogólnej procedury przegrupowania eterów winylowych z zastosowaniem kwasów Lewisa wychodząc z **14c** (28.5 mg; 0.1 mmol); otrzymano 4.8 mg (17 %) **22c2** jako mieszaninę dwóch izomerów w stosunku 1:0.5.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.31 – 7.26 (m, 2H), 7.24 – 7.12 (m, 7H), 6.88 – 6.82 (m, 3H), 4.97 (dd,  $J$  8.8, 2.7 Hz, 0.5H), 4.77 (dd,  $J$  9.3, 3.4 Hz, 1H), 3.79 (s, 1.3H), 3.78 (s, 2.9H), 3.66 (tdd,  $J$  10.0, 7.8, 3.7 Hz, 1.6H), 3.45 (s, 2.7H), 3.38 (s, 1.3H), 3.00 – 2.98 (m, 0.7H), 2.98 – 2.95 (m, 0.8H), 2.78 (dd,  $J$  13.7, 7.1 Hz, 0.6H), 2.71 (dd,  $J$  13.7, 7.4 Hz, 1.1H), 1.93 – 1.89 (m, 0.4H), 1.89 – 1.81 (m, 1.3H), 1.77 (dt,  $J$  11.8, 3.3 Hz, 0.5H), 1.75 – 1.73 (m, 0.8H), 1.71 (t,  $J$  3.2 Hz, 0.4H);  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 158.9, 158.7, 138.2, 137.7, 136.9, 136.7, 129.5, 129.4, 128.40, 128.36, 127.0, 126.6, 126.3, 126.2, 113.7 (2x), 83.0, 80.1, 73.6, 70.7, 57.3, 56.7, 55.2 (2x), 43.1, 41.8, 39.8, 39.5; IR (film)  $\nu$ : 3445, 1511, 1248  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 309.1467; otrzymano: 309.1468.



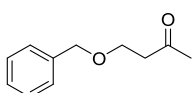
**1-Cykloheksylo-3-metoksy-4-fenylobutan-1-on (22d1);** otrzymany według ogólnej procedury przegrupowania eterów winylowych z zastosowaniem kwasów Lewisa wychodząc z **14d** (52 mg; 0.2 mmol); otrzymano 36.1 mg (69 %) **22d1**.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.31 – 7.24 (m, 2H), 7.24 – 7.17 (m, 3H), 3.99 – 3.87 (m, 1H), 3.30 (s, 3H), 2.87 (dd,  $J$  13.7, 6.0 Hz, 1H), 2.74 (dd,  $J$  13.7, 6.3 Hz, 1H), 2.67 (dd,  $J$  16.6, 7.6 Hz, 1H), 2.39 (dd,  $J$  16.6, 4.8 Hz, 1H), 2.33 – 2.23 (m, 1H), 1.86 – 1.70 (m, 4H), 1.67 – 1.60 (m, 1H), 1.33 – 1.11 (m, 5H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 212.5, 138.1, 129.5, 128.3, 126.3, 78.2, 57.5, 51.5, 44.9, 40.0, 28.12, 28.08, 25.8, 25.57, 25.55; IR (film)  $\nu$ : 2930, 1707, 1451, 1101  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 283.1674; otrzymano: 283.1675.



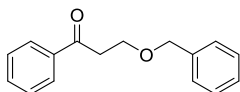
**3-(2-Bromofenilo)-3-metoksy-1-fenylopropan-1-on (23);** otrzymany według ogólnej procedury przegrupowania eterów winylowych z zastosowaniem kwasów Lewisa wychodząc z **15** (64 mg; 0.2 mmol); otrzymano 42 mg (66 %) **23**.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.02 – 7.96 (m, 2H), 7.60 – 7.52 (m, 3H), 7.49 – 7.42 (m, 2H), 7.41 – 7.35 (m, 1H), 7.20 – 7.15 (m, 1H), 5.28 (dd,  $J$  9.6, 2.7 Hz, 1H), 3.37 (dd,  $J$  16.6, 9.6 Hz, 1H), 3.28 (s, 3H), 3.16 (dd,  $J$  16.6, 2.7 Hz, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 197.1, 140.5, 137.0, 133.1, 132.9, 129.1, 128.5, 128.2, 127.8, 127.5, 122.6, 78.3, 57.4, 45.6; IR (film)  $\nu$ : 1687, 1448, 1204, 1105  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{BrNa}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 341.0153; otrzymano: 341.0150.



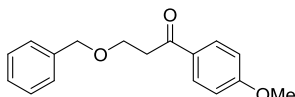
**3-Metoksy-1-fenylopropan-1-on (24);**<sup>203</sup> otrzymany według ogólnej procedury przegrupowania eterów winylowych z zastosowaniem kwasów Lewisa wychodząc z **16** (33 mg, 0.2 mmol); otrzymano 27 mg (82 %) **24**.  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.96 – 7.93 (m, 2H), 7.56 – 7.52 (m, 1H), 7.46 – 7.42 (m, 2H), 3.81 (t,  $J$  6.5 Hz, 2H), 3.36 (s, 3H), 3.23 (t,  $J$  6.5 Hz, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 198.3, 136.9, 133.1, 128.6, 128.1, 67.8, 58.9, 38.6; IR (film)  $\nu$ : 1683, 1449, 1118  $\text{cm}^{-1}$ .



**4-(Benzyloksy)butan-2-on (25a);**<sup>204</sup> otrzymany według ogólnej procedury przegrupowania eterów winylowych z zastosowaniem kwasów Lewisa wychodząc z **17a** (36 mg, 0.2 mmol); otrzymano 17 mg (47 %) **25a**.  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.35 – 7.25 (m, 5H), 4.50 (s, 2H), 3.73 (t,  $J$  6.3 Hz, 2H), 2.71 (t,  $J$  6.3 Hz, 2H), 2.17 (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 207.1, 138.0, 128.4, 127.67, 127.65, 73.2, 65.2, 43.8, 30.5; HRMS (EI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$   $[\text{M}]^+$ : 178.0994; otrzymano: 178.0991.

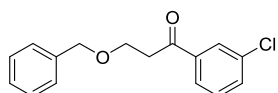


**3-(Benzyloksy)-1-fenylopropan-1-on (25b);**<sup>205</sup> otrzymany według ogólnej procedury przegrupowania eterów winylowych z zastosowaniem kwasów Lewisa wychodząc z **17b** (48 mg, 0.2 mmol); otrzymano 26.5 mg (55 %) **25b**.  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.98 – 7.95 (m, 2H), 7.58 – 7.54 (m, 1H), 7.48 – 7.43 (m, 2H), 7.36 – 7.31 (m, 4H), 7.29 – 7.25 (m, 1H), 4.56 (s, 2H), 3.93 (t,  $J$  6.6 Hz, 2H), 3.29 (t,  $J$  6.6 Hz, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 198.3, 138.2, 137.0, 133.1, 128.6, 128.4, 128.1, 127.7, 127.6, 73.3, 65.6, 38.9; IR (film)  $\nu$ : 1685, 1450, 1104  $\text{cm}^{-1}$ .



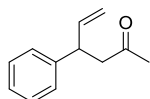
**3-(Benzyloksy)-1-(4-metoksyfenilo)propan-1-on (25c);** otrzymany według ogólnej procedury przegrupowania eterów winylowych

z zastosowaniem kwasów Lewisa wychodząc z **17c** (54 mg, 0.2 mmol); otrzymano 30 mg (56 %) **25c**. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.99 – 7.92 (m, 2H), 7.38 – 7.27 (m, 5H), 6.98 – 6.91 (m, 2H), 4.56 (s, 2H), 3.92 (t, *J* 6.7 Hz, 2H), 3.87 (s, 3H), 3.25 (t, *J* 6.7 Hz, 2H); <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 196.8, 163.5, 138.2, 130.4, 130.1, 128.4, 127.7, 127.6, 113.7, 73.3, 65.8, 55.4, 38.5; IR (film) ν: 1675, 1601, 1259, 1171

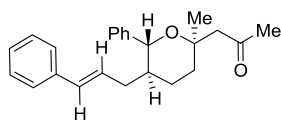


cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 293.1154; otrzymano: 239.1162.

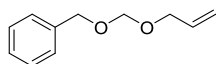
**3-(Benzyloksy)-1-(3-chlorofenyl)propan-1-on (25d)**; otrzymany według ogólnej procedury przegrupowania eterów winylowych z zastosowaniem kwasów Lewisa wychodząc z **17d** (55 mg, 0.2 mmol); obtained 40 mg (73 %) **25d**. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.93 (t, *J* 1.9 Hz, 1H), 7.82 (ddd, *J* 7.9, 1.6, 1.1 Hz, 1H), 7.52 (ddd, *J* 8.0, 2.1, 1.1 Hz, 1H), 7.39 (t, *J* 7.9 Hz, 1H), 7.35 – 7.25 (m, 5H), 4.55 (s, 2H), 3.91 (t, *J* 6.4 Hz, 2H), 3.24 (t, *J* 6.4 Hz, 2H); <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 197.0, 138.5, 138.0, 134.9, 133.0, 129.9, 128.4, 128.2, 127.6 (2x), 126.2, 73.3, 65.4, 39.0; IR (film) ν: 1689, 1571, 1208, 1103 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>ClNa [M+Na]<sup>+</sup>: 297.0658; otrzymano: 297.0665.



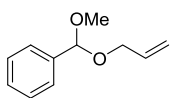
**4-Fenylheks-5-en-2-on (26a)**;<sup>206</sup> otrzymany według ogólnej procedury przegrupowania eterów winylowych z zastosowaniem kwasów Lewisa wychodząc z **18a** (70 mg; 0.4 mmol); otrzymano 4.9 mg (7 %) **26a**. <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.31 – 7.27 (m, 2H), 7.22 – 7.18 (m, 3H), 5.95 (ddd, *J* 17.2, 10.3, 6.8 Hz, 1H), 5.03 (ddt, *J* 28.2, 17.2, 1.2 Hz, 2H), 3.90 (q, *J* 7.1 Hz, 1H), 2.84 (qd, *J* 16.2, 7.3 Hz, 2H), 2.08 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 207.0, 142.8, 140.5, 128.6, 127.6, 126.6, 114.6, 49.0, 44.5, 30.6; IR (film) ν: 1715, 1360, 1161 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>OAg [M+Ag]<sup>+</sup>: 281.0096; otrzymano: 281.0087.



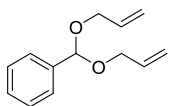
**1-((2R\*,5S\*,6R\*)-5-Cynamylo-2-metylo-6-fenylotetrahydro-2H-piran-2-yl)propan-2-on (27)**; otrzymany według ogólnej procedury przegrupowania eterów winylowych z zastosowaniem kwasów Lewisa wychodząc z **18a** (70 mg; 0.4 mmol); otrzymano 15.8 mg (11 %) **27**. <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.38 – 7.33 (m, 3H), 7.32 – 7.23 (m, 6H), 7.20 – 7.15 (m, 1H), 6.23 (d, *J* 15.8 Hz, 1H), 6.01 – 5.94 (m, 1H), 4.32 (d, *J* 10.2 Hz, 1H), 3.04 (d, *J* 13.6 Hz, 1H), 2.63 (d, *J* 13.6 Hz, 1H), 2.18 (s, 3H), 2.05 – 1.99 (m, 1H), 1.93 – 1.86 (m, 2H), 1.86 – 1.77 (m, 1H), 1.74 – 1.66 (m, 1H), 1.66 – 1.59 (m, 1H), 1.51 – 1.44 (m, 1H), 1.31 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 208.1, 141.1, 137.5, 131.7, 128.44, 128.43, 128.0, 127.7 (2x), 127.0, 125.9, 79.1, 73.5, 47.6, 41.9, 36.0, 35.5, 32.2, 28.8, 25.8; IR (film) ν: 2924, 1703, 1062 cm<sup>-1</sup>; HRMS (EI) *m/z* obliczono dla C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> [M]<sup>+</sup>: 348.2089; otrzymano: 348.2089.



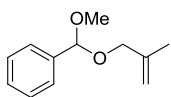
**Eter alliloksymetylobenzylowy (28)**;<sup>156b</sup> otrzymany zgodnie z procedurą literaturową<sup>156b</sup> z BOMCl (3.62 g; 25.9 mmol; 1.5 ekwiw.); otrzymano 2.96 g (97 %) **28**. <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.37 – 7.32 (m, 4H), 7.31 – 7.27 (m, 1H), 5.93 (ddt, *J* 17.2, 10.5, 5.6 Hz, 1H), 5.31 (dd, *J* 17.2, 1.6 Hz, 1H), 5.21 – 5.17 (m, 1H), 4.78 (s, 2H), 4.62 (s, 2H), 4.14 – 4.11 (m, 2H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 137.8, 134.3, 128.4, 127.9, 127.7, 117.2, 93.8, 69.4, 68.4; IR (film) ν: 1454, 1050, 1028 cm<sup>-1</sup>.



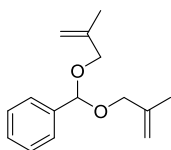
**(Alliloksy(metoksy)metylo)benzen (30);** otrzymany zgodnie z procedurą literaturową<sup>156b</sup> z **1** (3.5 ml; 23.3 mmol; 1.5 ekwiw.); otrzymano 1.16 g (42 %) **30**. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.53 – 7.42 (m, 2H), 7.41 – 7.30 (m, 3H), 5.96 (ddt, *J* 17.2, 10.4, 5.5 Hz, 1H), 5.53 (s, 1H), 5.33 (dt, *J* 17.2, 3.4, 1.7 Hz, 1H), 5.22 – 5.16 (m, 1H), 4.11 – 4.04 (m, 2H), 3.33 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 138.2, 134.4, 128.4, 128.2, 126.7, 116.8, 101.7, 66.3, 52.5; IR (film) ν: 1452, 1101, 1046 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) m/z obliczono dla C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 201.0891; otrzymano: 201.0893.



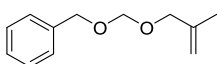
**(Bis(alliloksy)metylo)benzen (31);**<sup>207</sup> otrzymany jako produkt uboczny podczas otrzymywania **30**; otrzymano 0.7 g (22 %) **31**. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.63 – 7.45 (m, 2H), 7.44 – 7.28 (m, 3H), 6.07 – 5.87 (m, 2H), 5.65 (s, 1H), 5.39 – 5.27 (m, 2H), 5.18 (dd, *J* 10.4, 1.3 Hz, 2H), 4.07 (d, *J* 5.4 Hz, 4H); <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 138.4, 134.4, 128.4, 128.2, 126.7, 116.8, 100.4, 66.1; IR (film) ν: 1451, 1207, 1043 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) m/z obliczono dla C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>Ag [M+Ag]<sup>+</sup>: 311.0201; otrzymano: 311.0199.



**(Metoksy(2-metyloalliloksy)metylo)benzen (32);** otrzymany zgodnie z procedurą literaturową<sup>156b</sup> z **1** (2.5 ml; 16.7 mmol; 1.4 ekwiw.); otrzymano 1.33 g (58 %) **32**. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.50 – 7.43 (m, 2H), 7.40 – 7.29 (m, 3H), 5.51 (s, 1H), 5.06 – 4.98 (m, 1H), 4.90 (d, *J* 0.6 Hz, 1H), 3.97 (s, 2H), 3.31 (s, 3H), 1.78 – 1.76 (m, 3H); <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 141.9, 138.2, 128.4, 128.2, 126.7, 112.0, 101.5, 69.2, 52.3, 19.7; IR (film) ν: 1451, 1207, 1104, 1041 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) m/z obliczono dla C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>Ag [M+Ag]<sup>+</sup>: 299.0201; otrzymano: 299.0195.

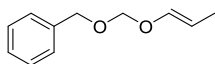


**(Bis(2-metyloalliloksy)metylo)benzen (33);** otrzymany jako produkt uboczny podczas otrzymywania **32**; otrzymano 0.66 g (17 %) **33**. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.58 – 7.45 (m, 2H), 7.43 – 7.29 (m, 3H), 5.63 (s, 1H), 5.02 (d, *J* 1.1 Hz, 2H), 4.92 – 4.87 (m, 2H), 4.01 – 3.90 (m, 4H), 1.78 – 1.74 (m, 6H); <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 141.9, 138.5, 128.3, 128.2, 126.7, 111.9, 100.2, 68.9, 19.8; IR (film) ν: 1450, 1206, 1104, 1029 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) m/z obliczono dla C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 255.1361; otrzymano: 255.1361.

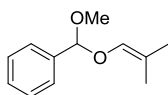


**(((2-Metyloalliloksy)metoksy)metylo)benzen (34);** otrzymany zgodnie z procedurą literaturową<sup>156b</sup> z BOMCl (3.13 g; 20 mmol, 1.4 ekwiw.); otrzymano 1.18 g (31 %) **34**. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.42 – 7.23 (m, 5H), 5.00 (s, 1H), 4.91 (s, 1H), 4.78 (d, *J* 1.8 Hz, 2H), 4.63 (s, 2H), 4.03 (s, 2H), 1.76 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 141.7, 137.8, 128.4, 127.9, 127.7, 112.2, 93.7, 71.3, 69.4, 19.6; IR (film) ν: 1454, 1168, 1046 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) m/z obliczono dla C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>Ag [M+Ag]<sup>+</sup>: 299.0201; otrzymano: 299.0200.

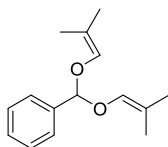
**Ogólna procedura izomeryzacji eterów allilowych do winylowych:** Do roztworu eteru allilowego (2.8 mmol) w THF (5.6 ml) w temperaturze pokojowej pod argonem, dodano kroplami aktywowany (przez wodorowanie) roztwór katalizatora Crabtree'ego (5 mol%) w THF. Postęp reakcji monitorowano płytkami TLC. Następnie, odparowano rozpuszczalnik, a pozostałość oczyszczano metodą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym (heksan/Et<sub>2</sub>O 95:5 v/v) do uzyskania odpowiednich eterów winylowych.



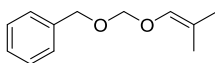
**((Prop-1-enyloksy)metoksy)metylobenzen (29)**; otrzymany według ogólnej procedury izomeryzacji eterów allilowych do winylowych z **28** (0.5 g; 2.8 mmol); otrzymano 0.41 g (82 %) **29** jako mieszaninę dwóch izomerów w stosunku 1:0.4.  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.37 – 7.33 (m, 5H), 7.32 – 7.27 (m, 1H), 6.24 (dd,  $J$  12.3, 1.5 Hz, 1H), 6.17 (dd,  $J$  6.3, 1.6 Hz, 0.4H), 5.13 – 5.07 (m, 1H), 4.92 (s, 1H), 4.88 (s, 2H), 4.64 (s, 1H), 4.63 (s, 2H), 4.59 – 4.53 (m, 0.4H), 1.64 (dd,  $J$  6.8, 1.6 Hz, 1.2H), 1.57 (dd,  $J$  6.8, 1.5 Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 143.9, 143.0, 137.3 (2x), 128.41, 128.40, 128.0 (2x), 127.8 (2x), 103.5, 103.3, 94.1, 93.5, 69.60, 69.58, 12.5, 9.3; IR (film)  $\nu$ : 1677, 1182, 1128, 1062  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Ag}$   $[\text{M}+\text{Ag}]^+$ : 285.0045; otrzymano: 285.0043.



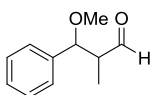
**(Metoksy(2-metyloprop-1-enyloksy)metylo)benzen (35)**; otrzymany według ogólnej procedury izomeryzacji eterów allilowych do winylowych z **32** (200 mg; 1.04 mmol); otrzymano 180 mg (90 %) **35**.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.51 – 7.45 (m, 2H), 7.41 – 7.30 (m, 3H), 6.02 (dd,  $J$  2.8, 1.4 Hz, 1H), 5.63 (s, 1H), 3.38 (s, 3H), 1.70 (dd,  $J$  1.0, 0.5 Hz, 3H), 1.55 (dd,  $J$  1.0, 0.5 Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 137.9, 135.2, 128.5, 128.2, 126.6, 112.6, 102.4, 53.3, 19.7, 15.2; IR (film)  $\nu$ : 2917, 1691, 1453, 1150, 1086  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Ag}$   $[\text{M}+\text{Ag}]^+$ : 299.0201; otrzymano: 299.0203.



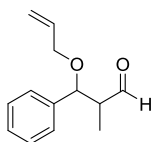
**(Bis(2-metyloprop-1-enyloksy)metylo)benzen (36)**;<sup>208</sup> otrzymany według ogólnej procedury izomeryzacji eterów allilowych do winylowych z **33** (150 mg; 0.6 mmol); otrzymano 94 mg (63 %) **36**.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.53 – 7.47 (m, 2H), 7.41 – 7.31 (m, 3H), 6.07 – 6.04 (m, 2H), 5.83 (s, 1H), 1.66 (s, 6H), 1.55 (s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 137.8, 135.1, 128.6, 128.2, 126.6, 113.8, 101.3, 19.7, 15.3; IR (film)  $\nu$ : 1692, 1154, 1110, 1025  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Ag}$   $[\text{M}+\text{Ag}]^+$ : 339.0514; otrzymano: 339.0505.



**((2-Metyloprop-1-enyloksy)metoksy)metylobenzen (37)**; otrzymany według ogólnej procedury izomeryzacji eterów allilowych do winylowych z **34** (192 mg; 1 mmol); otrzymano 192 mg (100 %) **37**.  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.41 – 7.27 (m, 5H), 6.05 – 5.99 (m, 1H), 4.88 (s, 2H), 4.63 (s, 2H), 1.68 – 1.64 (m, 3H), 1.60 – 1.56 (m, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 137.5, 128.4, 128.0, 127.7, 112.6, 94.0, 69.5, 19.6, 15.1; IR (film)  $\nu$ : 1695, 1177, 1076, 1039  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Ag}$   $[\text{M}+\text{Ag}]^+$ : 299.0201; otrzymano: 299.0188.

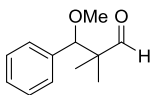


**3-Metoksy-2-metylo-3-fenylopropanal (38)**;<sup>209</sup> otrzymany według ogólnej procedury izomeryzacji eterów allilowych z katalizatorem Crabtree'ego z **30** (100 mg; 0.56 mmol); otrzymano 49 mg (49 %) **38** jako mieszaninę dwóch diastereoizomerów w stosunku 1:0.7.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 9.82 (d,  $J$  2.9 Hz, 0.8H), 9.74 (d,  $J$  1.2 Hz, 0.6H), 7.56 – 7.51 (m, 3H), 7.49 – 7.26 (m, 15H), 4.61 (d,  $J$  4.8 Hz, 0.7H), 4.28 (d,  $J$  9.0 Hz, 1H), 3.27 (s, 2H), 3.19 (s, 3H), 2.76 – 2.68 (m, 1H), 2.68 – 2.60 (m, 0.9H), 1.07 (d,  $J$  7.1 Hz, 2H), 0.84 (d,  $J$  7.1 Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 204.0, 203.6, 138.7, 138.3, 128.6, 128.5, 128.3, 127.8, 127.4, 126.8, 84.9, 82.8, 57.1, 56.8, 53.0, 52.7, 10.9, 8.4; IR (film)  $\nu$ : 1727, 1453, 1189, 1094  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Ag}$   $[\text{M}+\text{Ag}]^+$ : 285.0045; otrzymano: 285.0034.



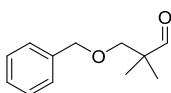
**3-(Alliloksy)-2-metylo-3-fenylopropanal (39)**; otrzymany według ogólnej procedury izomeryzacji eterów allilowych z katalizatorem Crabtree'ego z **31** (204 mg; 1 mmol); otrzymano 13 mg (7 %) **39** jako mieszaninę dwóch diastereoizomerów w stosunku 1:0.9.

$^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 9.83 (d,  $J$  2.8 Hz, 1H), 9.73 (d,  $J$  1.2 Hz, 1H), 7.38 – 7.34 (m, 4H), 7.33 – 7.26 (m, 6H), 5.90 – 5.79 (m, 2H), 5.23 (dd,  $J$  3.3, 1.7 Hz, 0.5H), 5.20 (ddd,  $J$  5.2, 3.3, 1.7 Hz, 1H), 5.16 (dd,  $J$  3.0, 1.5 Hz, 1H), 5.14 (d,  $J$  1.2 Hz, 1H), 5.13 (dd,  $J$  3.0, 1.3 Hz, 0.5H), 4.77 (d,  $J$  4.9 Hz, 1H), 4.45 (d,  $J$  8.9 Hz, 0.9H), 3.98 (ddt,  $J$  12.9, 4.9, 1.6 Hz, 1H), 3.89 (ddt,  $J$  12.8, 5.0, 1.5 Hz, 1H), 3.77 (ddt,  $J$  12.9, 6.1, 1.4 Hz, 1H), 3.71 (ddt,  $J$  12.8, 6.2, 1.3 Hz, 1H), 2.74 (dq,  $J$  11.7, 7.1, 2.8 Hz, 1H), 2.68 – 2.62 (m, 1H), 1.08 (d,  $J$  7.0 Hz, 3H), 0.83 (d,  $J$  7.1 Hz, 3H);  $^{13}\text{C NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 204.0, 203.6, 139.1, 138.9, 134.4, 134.3, 128.6, 128.5, 128.3, 127.9, 127.4, 126.9, 117.2, 117.0, 82.2, 80.2, 69.7, 69.5, 53.0, 52.6, 11.0, 8.6; IR (film)  $\nu$ : 1726, 1453, 1065  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Ag}$   $[\text{M}+\text{Ag}]^+$ : 311.0201; otrzymano: 311.0194.



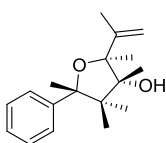
**3-Metoksy-2,2-dimetylo-3-fenylopropanal (40)**; otrzymany według ogólnej procedury izomeryzacji eterów allilowych z katalizatorem Crabtree'ego z **32** (100 mg; 0.52 mmol); otrzymano 15 mg (15 %) **40**.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 9.69 (s, 1H), 7.39 – 7.29 (m, 3H), 7.27 – 7.23 (m, 2H), 4.31 (s, 1H), 3.20 (s, 3H), 1.01 (s, 3H), 0.91 (s, 3H);  $^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 205.6, 136.7, 128.2, 128.0, 87.3, 57.2, 50.7, 20.0, 16.1; IR (film)  $\nu$ : 1728, 1454, 1098  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Ag}$   $[\text{M}+\text{Ag}]^+$ : 299.0201; otrzymano: 299.0199.

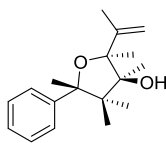


**3-(Benzyloksy)-2,2-dimetylopropanal (41)**<sup>210</sup> otrzymany według ogólnej procedury przegrupowania eterów winylowych z zastosowaniem kwasów Lewisa wychodząc z **37**

(38.4 mg; 0.2 mmol); otrzymano 4 mg (10 %) **41**.  $^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 9.56 (s, 1H), 7.35 – 7.31 (m, 2H), 7.30 – 7.25 (m, 3H), 4.50 (s, 2H), 3.44 (s, 2H), 1.08 (s, 6H);  $^{13}\text{C NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 205.3, 138.0, 128.3, 127.6, 127.4, 75.1, 73.4, 47.1, 19.0 (2x); IR (film)  $\nu$ : 2967, 2871, 1732, 1454, 1102  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 215.1048; otrzymano: 215.1039.



42a



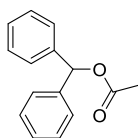
42b

Przegrupowanie **36** przeprowadzono według ogólnej procedury przegrupowania eterów winylowych z zastosowaniem kwasów Lewisa otrzymując związki **42a** (14 %) i **42b** (8 %).

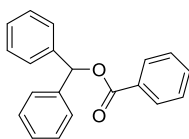
**(2S\*,3R\*,5S\*)-2,3,4,4,5-Pentametylo-5-fenyl-2-(prop-1-en-2-yl)tetrahydrofuran-3-ol (42a)**; otrzymany z **36** (46 mg, 0.2 mmol); otrzymano 6.5 mg (14 %) **42a**.  $^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.35 – 7.25 (m, 5H), 5.10 (d,  $J$  0.8 Hz, 1H), 4.91 (s, 1H), 4.73 (s, 1H), 4.26 (d,  $J$  8.2 Hz, 1H), 3.87 (d,  $J$  8.2 Hz, 1H), 1.83 (s, 3H), 1.08 (s, 3H), 0.63 (s, 3H);  $^{13}\text{C NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 144.6, 138.4, 127.8, 127.4, 126.3, 111.9, 87.6, 84.9, 82.7, 45.2, 22.8, 17.2, 15.0; IR (film)  $\nu$ : 3439, 2971, 1465, 1452, 1044  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Ag}$   $[\text{M}+\text{Ag}]^+$ : 339.0514; otrzymano: 339.0508.

**(2S\*,3S\*,5S\*)-2,3,4,4,5-Pentametylo-5-fenyl-2-(prop-1-en-2-yl)tetrahydrofuran-3-ol (42b)**; otrzymany z **36** (46 mg, 0.2 mmol); otrzymano 3.8 mg (8 %) **42b**.  $^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.37 – 7.24 (m, 5H), 5.34 (d,  $J$  0.5 Hz, 1H), 5.16 (dd,  $J$  1.7, 1.1 Hz, 1H), 4.93 (s, 1H), 4.87 (d,  $J$  3.4 Hz, 1H), 3.87

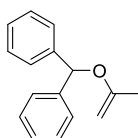
(d,  $J$  3.6 Hz, 1H), 1.78 (d,  $J$  0.5 Hz, 3H), 1.14 (s, 4H), 0.66 (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 141.8, 138.7, 127.8, 127.3, 126.4, 113.0, 86.7, 83.7, 79.2, 47.5, 21.0, 20.0, 19.3; HRMS (ESI-TOF)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Ag}$   $[\text{M}+\text{Ag}]^+$ : 339.0514; otrzymano: 339.0501.



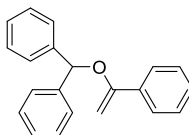
**Octan benzhydrolu (43);**<sup>211</sup> otrzymany według standardowej metody acetylowania z benzhydrolu (3.68 g; 20 mmol); otrzymano 4.34 g (96 %) **43**.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.38 – 7.22 (m, 10H), 6.89 (s, 1H), 2.17 (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 170.0, 140.2, 128.5, 127.9, 127.1, 76.8, 21.3; IR (KBr)  $\nu$ : 1733, 1245, 1025  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2$   $[\text{M}]^+$ : 226.0994; otrzymano: 226.0990; Analizę obliczono dla  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2$ : C, 79.62; H, 6.24; O, 14.14. Otrzymano: C, 79.62; H, 6.35; t.t. = 38 – 39 °C.



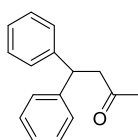
**Benzoesan benzhydrolu (44);**<sup>212</sup> otrzymany według standardowej metody benzoilowania z benzhydrolu (3.68 g; 20 mmol); otrzymano 5.05 g (88 %) **44**.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.18 – 8.14 (m, 2H), 7.58 – 7.28 (m, 13H), 7.26 (s, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 165.5, 140.3, 133.2, 129.8, 128.9, 128.6, 128.4, 127.9, 127.1, 77.3; IR (KBr)  $\nu$ : 1712, 1266, 1110  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2$   $[\text{M}]^+$ : 288.1150; otrzymano: 288.1153; Analizę obliczono dla  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2$ : C, 83.31; H, 5.59; O, 11.10. Otrzymano: C, 83.46; H, 5.66; t.t. = 78 – 80 °C.



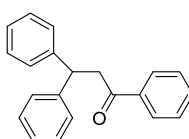
**((Prop-1-en-2-yloksy)metyleno)dibenzen (45);**<sup>213</sup> otrzymany według ogólnej metody metylenowania odczynnikiem Tebbe'ego z **43** (1.13 g; 5 mmol); otrzymano 0.45 g (40 %) **45**.  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.36 – 7.30 (m, 8H), 7.26 – 7.22 (m, 2H), 5.95 (s, 1H), 3.92 (d,  $J$  0.9 Hz, 1H), 3.83 (d,  $J$  1.9 Hz, 1H), 1.92 (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  158.2, 141.5, 128.4, 127.5, 126.6, 84.7, 80.5, 21.3; IR (film)  $\nu$ : 1658, 1270, 1059  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}$   $[\text{M}]^+$ : 224.1201; otrzymano: 224.1207.



**(1-Fenylowinylloksy)metyleno)dibenzen (46);** otrzymany według ogólnej metody metylenowania odczynnikiem Tebbe'ego z **44** (1.44 g; 5 mmol); otrzymano 1.35 g (94 %) **46**.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.76 – 7.66 (m, 2H), 7.49 – 7.39 (m, 3H), 7.39 – 7.22 (m, 10H), 6.14 (s, 1H), 4.73 (d,  $J$  2.9 Hz, 1H), 4.21 (d,  $J$  2.9 Hz, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  158.5, 141.7, 136.3, 128.8, 128.7, 128.4, 127.8, 126.8, 125.8, 86.1, 81.4; IR (film)  $\nu$ : 1600, 1494, 1280, 1120  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}$   $[\text{M}]^+$ : 286.1358; otrzymano: 286.1369.

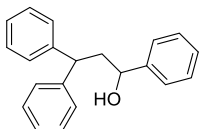


**4,4-Difenylobutan-2-on (47a);**<sup>214</sup> otrzymany według ogólnej procedury przegrupowania eterów winylowych z zastosowaniem kwasów Lewisa wychodząc z **45** (145 mg; 0.65 mmol); otrzymano 98 mg (68 %) **47a**.  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.29 – 7.24 (m, 4H), 7.24 – 7.20 (m, 4H), 7.19 – 7.15 (m, 2H), 4.59 (t,  $J$  7.6 Hz, 1H), 3.18 (d,  $J$  7.6 Hz, 2H), 2.07 (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  206.8, 143.8, 128.6, 127.7, 126.4, 49.7, 46.0, 30.6; HRMS (EI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}$   $[\text{M}]^+$ : 224.1201; otrzymano: 224.1198.

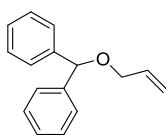


**1,3,3-Trifenylopropan-1-on (48a);**<sup>215</sup> otrzymany według ogólnej procedury przegrupowania eterów winylowych z zastosowaniem kwasów Lewisa wychodząc z **46** (286 mg; 1 mmol); otrzymano 206 mg (72 %) **48a**.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.98 – 7.91 (m, 2H), 7.57 – 7.52 (m, 1H), 7.48 – 7.40 (m, 2H), 7.33 – 7.24 (m, 8H), 7.21 – 7.13 (m, 2H),

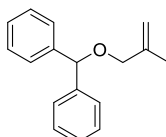
4.83 (t,  $J$  7.3 Hz, 1H), 3.74 (d,  $J$  7.3 Hz, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  198.0, 144.1, 133.1, 128.6, 128.5, 128.0, 127.8, 126.4, 46.0, 44.7; IR (KBr)  $\nu$ : 1677, 1448, 1213  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}$   $[\text{M}]^+$ : 286.1358; otrzymano: 286.1364; Analizę obliczono dla  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}$ : C, 88.08; H, 6.34; O, 5.59. Otrzymano: C, 88.18; H, 6.47; t.t. = 88 – 89 °C.



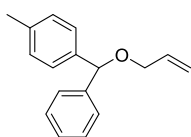
**1,3,3-Trifenylopropan-1-ol (48b);**<sup>216</sup> otrzymany według ogólnej procedury przegrupowania eterów winylowych z zastosowaniem kwasów Lewisa wychodząc z **46** (114.5 mg; 0.4 mmol); otrzymano 57.7 mg (50 %) **48b**.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.43 – 7.31 (m, 3H), 7.31 – 7.23 (m, 10H), 7.24 – 7.13 (m, 2H), 4.55 – 4.45 (m, 1H), 4.15 (dd,  $J$  9.1, 6.8 Hz, 1H), 2.62 – 2.38 (m, 2H), 1.85 – 1.72 (m, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  144.64, 144.60, 144.1, 128.6, 128.54, 128.51, 128.0, 127.8, 127.7, 126.3, 126.2, 125.9, 72.4, 47.6, 44.8; IR (film)  $\nu$ : 3369, 3027, 2938, 1493, 1452, 699  $\text{cm}^{-1}$ .



**(Alliloksymetyleno)dibenzen (49);**<sup>217</sup> otrzymany według procedury literaturowej<sup>159</sup> z benzhydrolu (3.7 g; 20.1 mmol); otrzymano 3.95 g (88 %) **49**.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.40 – 7.30 (m, 8H), 7.29 – 7.22 (m, 2H), 6.05 – 5.90 (m, 1H), 5.43 (s, 1H), 5.32 (ddd,  $J$  17.2, 3.5, 1.7 Hz, 1H), 5.21 (ddt,  $J$  10.4, 1.8, 1.3 Hz, 1H), 4.02 (dt,  $J$  5.5, 1.5 Hz, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  142.2, 134.7, 128.4, 127.4, 127.0, 116.9, 82.6, 69.7; IR (film)  $\nu$ : 3028, 2858, 1493, 1452, 1062  $\text{cm}^{-1}$ .

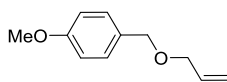


**((2-Metyloalliloksy)metyleno)dibenzen (50);**<sup>218</sup> otrzymany według procedury literaturowej<sup>160</sup> z benzhydrolu (0.56 g; 3 mmol); otrzymano 0.51 g (72 %) **50**.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.31 – 7.20 (m, 8H), 7.19 – 7.13 (m, 2H), 5.31 (s, 1H), 4.93 (dd,  $J$  2.1, 0.9 Hz, 1H), 4.84 (dd,  $J$  2.1, 1.4 Hz, 1H), 3.83 (s, 2H), 1.69 (d,  $J$  0.4 Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  142.3 (2x), 142.1, 128.3 (4x), 127.3 (2x), 127.0 (4x), 112.1, 82.2, 72.5, 19.7; IR (film)  $\nu$ : 3028, 2856, 1494, 1451, 1070  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{OAg}$   $[\text{M}+\text{Ag}]^+$ : 345.0409; otrzymano: 345.0404.



**1-(Alliloksy(fenilo)metylo)-4-metylobenzen (51);**<sup>219</sup> otrzymany według procedury literaturowej<sup>159</sup> z fenilo(*p*-tollilo)metanolu (1.78 g; 9 mmol); otrzymano 1.79 g (84 %) **51**.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.40 – 7.28 (m, 4H), 7.27 – 7.18 (m, 3H), 7.16 – 7.08

(m, 2H), 5.97 (ddt,  $J$  17.3, 10.8, 5.5 Hz, 1H), 5.39 (s, 1H), 5.30 (ddd,  $J$  17.3, 3.4, 1.7 Hz, 1H), 5.19 (ddd,  $J$  10.4, 3.0, 1.4 Hz, 1H), 4.00 (dt,  $J$  5.5, 1.4 Hz, 2H), 2.31 (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  142.4, 139.2, 137.1, 134.8, 129.1 (2x), 128.3 (2x), 127.3, 127.0 (2x), 126.9 (2x), 116.8, 82.4, 69.6, 21.1; IR (film)  $\nu$ : 3027, 2859, 1451, 1067  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{ONa}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 261.1255; otrzymano: 261.1254.

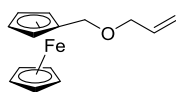


**Eter allilowo-4-metoksybenzylowy (52);**<sup>220</sup> otrzymany według procedury literaturowej<sup>160</sup> z (4-metoksyfenilo)metanolu (2.76 g; 20 mmol); otrzymano 3.38 g

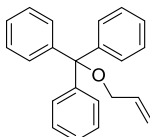
(95 %) **52**.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.31 – 7.26 (m, 2H), 6.91 – 6.86 (m, 2H), 5.96 (ddt,  $J$  17.2, 10.4, 5.6 Hz, 1H), 5.31 (dq,  $J$  17.2, 1.7 Hz, 1H), 5.24 – 5.18 (m, 1H), 4.47 (s, 2H), 4.01 (dt,  $J$  5.6, 1.4 Hz, 2H),



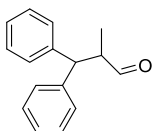
3.81 (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  159.1, 134.8, 130.3, 129.3 (2x), 117.0, 113.7 (2x), 71.7, 70.8, 55.2; IR (film)  $\nu$ : 2935, 2837, 1613, 1514, 1248, 1082  $\text{cm}^{-1}$ .



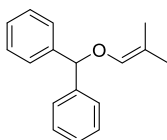
**Alliloksymetyloferrocen (53)**; otrzymany według procedury literaturowej<sup>160</sup> z ferrocenomolanu (278 mg; 1.28 mmol); otrzymano 317 mg (96 %) **53**.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  5.99 – 5.83 (m, 1H), 5.28 (d,  $J$  17.3 Hz, 1H), 5.18 (d,  $J$  10.3 Hz, 1H), 4.34 – 4.21 (m, 4H), 4.20 – 4.10 (m, 7H), 3.98 (d,  $J$  5.2 Hz, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  135.0, 116.9, 83.4, 70.7, 69.4, 68.5, 68.4, 68.3; IR (film)  $\nu$ : 3093, 2850, 1646, 1411, 1105, 1080  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{OFe}$   $[\text{M}]^+$ : 256.0551; otrzymano: 256.0554.



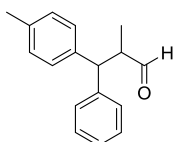
**Eter allilowo-trytylowy (54)**;<sup>219</sup> otrzymany według procedury literaturowej<sup>161</sup> z  $\text{TrCl}$  (5.58 g; 20 mmol); otrzymano 4.75 g (79 %) **54**.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.49 – 7.44 (m, 6H), 7.33 – 7.27 (m, 6H), 7.26 – 7.21 (m, 3H), 5.94 (ddt,  $J$  17.2, 10.6, 4.8 Hz, 1H), 5.43 (dq,  $J$  17.2, 1.9 Hz, 1H), 5.17 (ddd,  $J$  10.6, 3.5, 1.6 Hz, 1H), 3.61 (dt,  $J$  4.8, 1.7 Hz, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  144.2 (3x), 135.0, 128.6 (6x), 127.8 (6x), 126.9 (3x), 115.3, 107.3, 65.0; IR (film)  $\nu$ : 3059, 2855, 1489, 1446, 1121, 1046  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{ONa}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 323.1412; otrzymano: 323.1418.



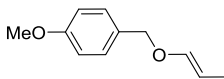
**2-Metylo-3,3-difenylopropanal (55)**;<sup>221</sup> otrzymany według ogólnej procedury izomeryzacji eterów allilowych z katalizatorem Crabtree'ego z **49** (1.2 g; 5.35 mmol); otrzymano 1.2 g (100 %) **55**.  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.58 (d,  $J$  3.1 Hz, 1H), 7.45 – 7.12 (m, 10H), 4.08 (d,  $J$  11.1 Hz, 1H), 3.41 – 3.20 (m, 1H), 1.03 (d,  $J$  6.9 Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  204.1, 142.9, 142.0, 128.8, 128.7, 128.1, 127.9, 126.8, 126.7, 53.4, 50.1, 13.6.



**((2-Metyloprop-1-enyloksy)metyleno)dibenzen (56)**; otrzymany według ogólnej procedury izomeryzacji eterów allilowych z katalizatorem Crabtree'ego z **50** (100 mg; 0.42 mmol); otrzymano 99 mg (99 %) **56**.  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.37 – 7.30 (m, 8H), 7.27 – 7.23 (m, 2H), 5.90 (dt,  $J$  2.7, 1.3 Hz, 1H), 5.60 (s, 1H), 1.72 (d,  $J$  0.8 Hz, 3H), 1.50 (d,  $J$  0.8 Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  141.9 (2x), 138.7, 128.3 (4x), 127.5 (2x), 126.9 (4x), 111.7, 84.3, 19.6, 15.4; IR (film)  $\nu$ : 3029, 2917, 1688, 1453, 1149  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{OAg}$   $[\text{M}+\text{Ag}]^+$ : 345.0409; otrzymano: 345.0467.

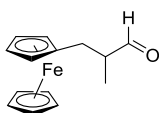


**2-Metylo-3-fenylo-3-p-tolliopropanal (57)**; otrzymany według ogólnej procedury izomeryzacji eterów allilowych z katalizatorem Crabtree'ego z **51** (100 mg; 0.42 mmol); otrzymano 85 mg (85 %) **57**.  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.56 (d,  $J$  3.2 Hz, 1H), 7.29 – 7.22 (m, 4H), 7.19 – 7.12 (m, 3H), 7.10 – 7.06 (m, 2H), 4.04 (dd,  $J$  11.0, 2.4 Hz, 1H), 3.30 – 3.23 (m, 1H), 2.27 (d,  $J$  13.2 Hz, 3H), 1.02 (t,  $J$  6.9 Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  204.3, 142.5, 139.1, 136.3, 129.4 (2x), 128.8 (2x), 128.0 (2x), 127.9 (2x), 126.7, 53.0, 50.2, 21.0, 13.6; IR (film)  $\nu$ : 3026, 2928, 1724, 1452  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{ONa}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 261.1255; otrzymano: 261.1255.

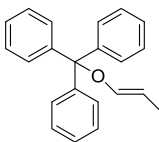


**(E/Z)-1-Metoksy-4-((prop-1-enyloksy)metylo)benzen (58)**;<sup>213</sup> otrzymany według ogólnej procedury izomeryzacji eterów allilowych z katalizatorem Crabtree'ego z **52** (100 mg; 0.56 mmol); otrzymano 99 mg (99 %) **58** jako mieszaninę dwóch izomerów w stosunku

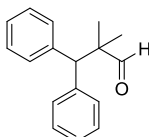
1:0.1 (*E/Z*).  $^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.28 – 7.24 (m, 2.2H), 6.90 – 6.86 (m, 2.2H), 6.29 (dd,  $J$  12.5, 1.5 Hz, 1H), 6.02 (dd,  $J$  6.2, 1.7 Hz, 0.1H), 4.87 (dq,  $J$  13.3, 6.7 Hz, 1H), 4.71 (s, 0.2H), 4.62 (s, 2H), 4.42 (dt,  $J$  13.3, 6.7 Hz, 0.1H), 3.80 (s, 3.3H), 1.59 (dd,  $J$  6.8, 1.7 Hz, 0.3H), 1.55 (dd,  $J$  6.7, 1.5 Hz, 3H);  $^{13}\text{C NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  159.31 (E), 159.29 (Z), 146.2 (E), 145.0 (Z), 129.9 (Z), 129.4 (E), 129.2 (E, 2x), 129.0 (Z, 2x), 113.9 (E, 2x), 113.8 (Z, 2x), 101.7 (Z), 99.3 (E), 73.2 (Z), 70.9 (E), 55.3 (E), 55.2 (Z), 12.6 (E), 9.3 (Z); IR (film)  $\nu$ : 2935, 2837, 1658, 1515, 1249, 1036  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Ag}$  [ $\text{M}+\text{Ag}$ ] $^+$ : 285.0045; otrzymano: 285.0046.



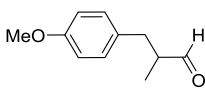
**2-Metylo-3-ferrocenopropanal (59)**; otrzymano według ogólnej procedury izomeryzacji eterów allilowych z katalizatorem Crabtree'ego z **53** (50 mg; 0.19 mmol); otrzymano 42.5 mg (85 %) **59**.  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.65 (s, 1H), 4.17 – 4.04 (m, 9H), 2.80 (dd,  $J$  16.6, 8.8 Hz, 1H), 2.44 (d,  $J$  8.8 Hz, 2H), 1.06 (d,  $J$  6.3 Hz, 3H);  $^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  204.7, 85.3, 69.1, 68.8, 68.7 (5x), 67.7, 67.6, 48.3, 31.1, 13.5; IR (film)  $\nu$ : 3093, 2932, 1725, 1456, 1105, 819  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{OFe}$  [ $\text{M}$ ] $^+$ : 256.0551; otrzymano: 256.0552.



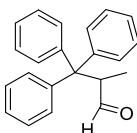
**(*E/Z*)-((Prop-1-enyloksy)metanotriylo)tribenzen (60)**;<sup>222</sup> otrzymano według ogólnej procedury izomeryzacji eterów allilowych z katalizatorem Crabtree'ego z **54** (100 mg; 0.33 mmol); otrzymano 99 mg (99 %) **60** jako mieszaninę dwóch izomerów w stosunku 1:0.15 (*E/Z*).  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  7.63 – 7.53 (m, 6.5H), 7.15 – 7.09 (m, 7H), 7.08 – 7.01 (m, 3H), 6.27 (ddd,  $J$  12.1, 3.2, 1.6 Hz, 1H), 6.17 (ddd,  $J$  6.3, 3.4, 1.7 Hz, 0.15H), 5.31 (dq,  $J$  12.1, 6.9 Hz, 1H), 4.51 – 4.34 (m, 0.15H), 1.86 (dd,  $J$  6.8, 1.7 Hz, 0.45H), 1.33 (dd,  $J$  6.9, 1.6 Hz, 3H);  $^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  144.8 (3x), 142.8, 129.2 (6x), 128.1 (6x), 127.4 (3x), 103.4, 88.9, 12.7; IR (film)  $\nu$ : 3057, 2921, 1669, 1491, 1448, 1141  $\text{cm}^{-1}$ .



**2,2-Dimetylo-3,3-difenylopropanal (61)**;<sup>223</sup> otrzymano według ogólnej procedury przegrupowania eterów winylowych z zastosowaniem kwasów Lewisa wychodząc z **56** (100 mg; 0.42 mmol); otrzymano 86 mg (86 %) **61**.  $^1\text{H NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.80 (s, 1H), 7.39 – 7.27 (m, 10H), 4.28 (s, 1H), 1.25 (s, 6H);  $^{13}\text{C NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  205.9, 140.6 (2x), 129.7 (4x), 128.3 (4x), 126.6 (2x), 58.8, 49.3, 21.7 (2x); IR (film)  $\nu$ : 3027, 2982, 1718, 1495, 1450  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{ONa}$  [ $\text{M}+\text{Na}$ ] $^+$ : 261.1255; otrzymano: 261.1251.



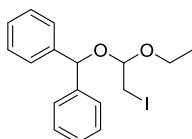
**3-(4-Metoksyfenylo)-2-metylopropanal (62)**;<sup>213</sup> otrzymano według ogólnej procedury przegrupowania eterów winylowych z zastosowaniem kwasów Lewisa wychodząc z **58** (100 mg; 0.56 mmol); otrzymano 13 mg (13 %) **62**.  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.71 (d,  $J$  1.5 Hz, 1H), 7.12 – 7.05 (m, 2H), 6.86 – 6.80 (m, 2H), 3.79 (s, 3H), 3.02 (dd,  $J$  13.3, 5.6 Hz, 1H), 2.68 – 2.60 (m, 1H), 2.56 (dd,  $J$  13.3, 8.0 Hz, 1H), 1.08 (d,  $J$  6.8 Hz, 3H);  $^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  204.6, 158.1, 130.7, 129.9 (2x), 113.9 (2x), 55.2, 48.2, 35.8, 13.2; IR (film)  $\nu$ : 2934, 2836, 1726, 1612, 1514, 1247, 1035  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$  [ $\text{M}$ ] $^+$ : 178.0994; otrzymano: 178.0986.



**2-Metylo-3,3,3-trifenylopropanal (63)**;<sup>224</sup> otrzymano według ogólnej procedury przegrupowania eterów winylowych z zastosowaniem kwasów Lewisa wychodząc z **60**

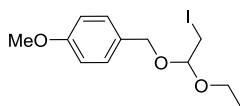
(100 mg; 0.33 mmol; otrzymano 81 mg (81 %) **63**.  $^1\text{H NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.79 (d,  $J$  1.9 Hz, 1H), 7.46 – 7.22 (m, 15H), 4.24 (qd,  $J$  6.7, 1.9 Hz, 1H), 1.10 (d,  $J$  6.7 Hz, 3H);  $^{13}\text{C NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  205.1, 144.5 (3x), 129.4 (6x), 128.0 (6x), 126.3 (3x), 59.2, 50.3, 12.2; IR (film)  $\nu$ : 3057, 2940, 1720, 1493, 1447  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{ONa}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 323.1412; otrzymano: 323.1410; Analizę obliczono dla  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}$ : C, 87.96; H, 6.71; O, 5.33. Otrzymano: C, 87.79; H, 6.73.

Wszystkie  $\beta$ -jodoacetale i acetale ketenów otrzymano zgodnie z procedurą literaturową.<sup>162</sup>



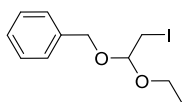
**((1-Etoksy-2-jodoetoksy)metyleno)dibenzen (64)**; otrzymany zgodnie z procedurą literaturową<sup>162</sup> z benzhydrolu (3.7 g, 20 mmol); otrzymano 5.6 g (73 %) **64**.  $^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.41 – 7.21 (m, 10H), 5.72 (s, 1H), 4.67 (t,  $J$  5.4 Hz, 1H), 3.58 –

3.46 (m, 2H), 3.27 – 3.21 (m, 2H), 1.17 (t,  $J$  7.0 Hz, 3H);  $^{13}\text{C NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  142.2, 141.1, 128.5 (2x), 128.3 (2x), 127.8, 127.5 (2x), 127.4, 126.8 (2x), 99.7, 79.5, 61.6, 15.1, 5.7; IR (film)  $\nu$ : 2975, 1494, 1454, 1107, 1019  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{NaI}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 405.0327; otrzymano: 405.0323.



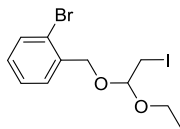
**1-((1-Etoksy-2-jodoetoksy)metylo)-4-metoksybenzen (66)**; otrzymany zgodnie z procedurą literaturową<sup>162</sup> z (4-metoksyfenylo)metanolu (1.4 g, 10 mmol); otrzymano 3.0 g (88 %) **66**.  $^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.30 – 7.27 (m, 2H),

6.90 – 6.86 (m, 2H), 4.69 (t,  $J$  5.5 Hz, 1H), 4.61 (d,  $J$  11.3 Hz, 1H), 4.50 (d,  $J$  11.3 Hz, 1H), 3.80 (s, 3H), 3.66 (dq,  $J$  9.3, 7.0 Hz, 1H), 3.56 (dq,  $J$  9.3, 7.0 Hz, 1H), 3.24 (d,  $J$  5.5 Hz, 2H), 1.23 (t,  $J$  7.0 Hz, 3H);  $^{13}\text{C NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  159.3, 129.54, 129.49 (2x), 113.8 (2x), 100.9, 68.0, 62.0, 55.3, 15.2, 5.4; IR (film)  $\nu$ : 2974, 1613, 1514, 1249, 1033  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{NaI}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 359.0120; otrzymano: 359.0117.



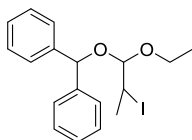
**((1-Etoksy-2-jodoetoksy)metylo)benzen (68)**;<sup>162</sup> otrzymany zgodnie z procedurą literaturową<sup>162</sup> z alkoholu benzyloвого (1.08 g; 10 mmol); otrzymano 2.73 g (89 %) **68**.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.41 – 7.28 (m, 5H), 4.74 (t,  $J$  5.5 Hz, 1H), 4.69 (d,  $J$  11.7 Hz, 1H), 4.59 (d,  $J$  11.7 Hz, 1H), 3.70 (dq,  $J$  9.4, 7.1 Hz, 1H), 3.59 (dq,  $J$  9.4, 7.1 Hz, 1H), 3.28 (d,  $J$  5.5 Hz, 2H), 1.25 (t,  $J$  7.0 Hz, 3H);  $^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  137.4, 128.4 (2x), 127.8 (2x), 127.8, 101.0, 68.1, 62.1, 15.1, 5.2.



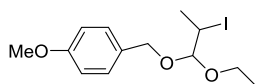
**1-Bromo-2-((1-etoksy-2-jodoetoksy)metylo)benzen (70)**; otrzymany zgodnie z procedurą literaturową<sup>162</sup> z alkoholu 2-bromobenzylowego (1.87 g; 10 mmol);

otrzymano 2.49 g (65 %) **70**.  $^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.55 – 7.51 (m, 2H), 7.34 – 7.28 (m, 1H), 7.17 – 7.12 (m, 1H), 4.78 (t,  $J$  5.5 Hz, 1H), 4.73 (d,  $J$  12.7 Hz, 1H), 4.65 (d,  $J$  12.7 Hz, 1H), 3.72 (dq,  $J$  9.3, 7.1 Hz, 1H), 3.60 (dq,  $J$  9.3, 7.1 Hz, 1H), 3.35 – 3.23 (m, 2H), 1.24 (t,  $J$  7.0 Hz, 3H);  $^{13}\text{C NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  136.9, 132.5, 129.4, 129.1, 127.5, 122.6, 101.6, 67.5, 62.5, 15.1, 5.0; IR (film)  $\nu$ : 2981, 1645, 1285, 1027  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NaBrI}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 406.9108; otrzymano: 406.9110.

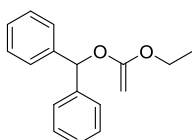


**((1-Etoksy-2-jodopropoksy)metyleno)dibenzen (72)**; otrzymany zgodnie z procedurą literaturową<sup>162</sup> z benzhydrolu (0.92 g; 5 mmol); otrzymano 1.41 g (71 %)

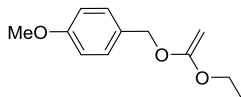
**72** jako mieszaninę dwóch izomerów w stosunku 1:0.1.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.44 – 7.21 (m, 11.5H), 5.74 (s, 0.15H), 5.69 (s, 1H), 4.43 (d,  $J$  5.4 Hz, 0.15H), 4.38 (d,  $J$  4.7 Hz, 1H), 4.24 – 4.15 (m, 1.15H), 3.59 – 3.46 (m, 2.3H), 1.90 (d,  $J$  7.0 Hz, 0.45H), 1.87 (d,  $J$  7.0 Hz, 3H), 1.21 – 1.15 (m, 3.45H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  142.2, 141.1, 128.5 (2x), 128.2 (2x), 127.9, 127.7 (2x), 127.3, 126.7 (2x), 102.7, 80.0, 63.2, 27.1, 22.1, 15.1; IR (film)  $\nu$ : 2975, 1494, 1454, 1044  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 419.0484; otrzymano: 419.0481; Analizę obliczono dla  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_2$ : C, 54.56; H, 5.34; O, 8.08; I, 32.03. Otrzymano: C, 54.59; H, 5.43.



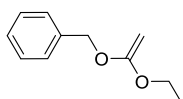
**1-((1-Etoksy-2-jodopropoksy)metylo)-4-metoksybenzen (74)**; otrzymany zgodnie z procedurą literaturową<sup>162</sup> z (4-metoksyfenylo)metanolu (1.38 g; 10 mmol); otrzymano 3.12 g (89 %) **74**.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.33 – 7.27 (m, 2H), 6.91 – 6.86 (m, 2H), 4.65 (d,  $J$  11.3 Hz, 1H), 4.52 (d,  $J$  11.3 Hz, 1H), 4.45 (d,  $J$  5.7 Hz, 1H), 4.23 – 4.14 (m, 1H), 3.81 (s, 3H), 3.72 – 3.54 (m, 2H), 1.86 (d,  $J$  7.0 Hz, 3H), 1.24 (t,  $J$  7.0 Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  159.3, 129.53, 129.49 (2x), 113.8 (2x), 104.4, 68.8, 63.1, 55.2, 26.8, 22.5, 15.2; IR (film)  $\nu$ : 2975, 1613, 1514, 1249, 1037  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{NaI}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 373.0277; otrzymano: 373.0273.



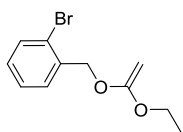
**((1-Etoksywinyloksy)metyleno)dibenzen (65)**; otrzymany zgodnie z procedurą literaturową<sup>162</sup> z **64** (1.0 g, 2.6 mmol); otrzymano 574 mg (87 %) **65**.  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.51 – 7.31 (m, 10H), 6.16 (s, 1H), 3.88 (q,  $J$  7.0 Hz, 2H), 3.28 (dd,  $J$  8.4, 3.7 Hz, 2H), 1.38 (t,  $J$  7.0 Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  163.6, 140.8 (2x), 128.4 (4x), 127.6 (2x), 126.8 (4x), 81.2, 63.9, 60.3, 14.4; IR (film)  $\nu$ : 2981, 1651, 1270, 1024  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 277.1204; otrzymano: 277.1203.



**1-((1-Etoksywinyloksy)metylo)-4-metoksybenzen (67)**; otrzymany zgodnie z procedurą literaturową<sup>162</sup> z **66** (1.0 g, 3 mmol); otrzymano 573 mg (91 %) **67**.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.33 – 7.27 (m, 2H), 6.91 – 6.86 (m, 2H), 4.77 (s, 2H), 3.84 (q,  $J$  7.0 Hz, 2H), 3.80 (s, 3H), 3.19 (dd,  $J$  17.7, 3.8 Hz, 2H), 1.33 (t,  $J$  7.0 Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  164.8, 159.4, 129.5 (2x), 128.4, 113.8 (2x), 69.7, 63.7, 56.8, 55.2, 14.4; IR (film)  $\nu$ : 2981, 1647, 1515, 1248, 1031  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 231.0997; otrzymano: 231.1004.

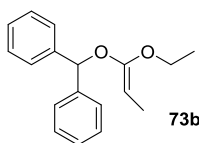
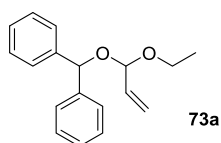


**((1-Etoksywinyloksy)metylo)benzen (69)**;<sup>162</sup> otrzymany zgodnie z procedurą literaturową<sup>162</sup> z **68** (1 g; 3.3 mmol); otrzymano 0.54 g (92 %) **69**.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.41 – 7.28 (m, 5H), 4.85 (s, 2H), 3.86 (q,  $J$  7.0 Hz, 2H), 3.21 (dd,  $J$  16.8, 3.9 Hz, 2H), 1.34 (t,  $J$  7.0 Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  164.7, 136.3, 128.4 (2x), 127.9, 127.7 (2x), 69.9, 63.8, 57.0, 14.4.



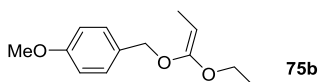
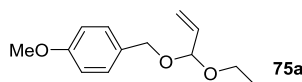
**1-Bromo-2-((1-etoksywinyloksy)metylo)benzen (71)**; otrzymany zgodnie z procedurą literaturową<sup>162</sup> z **70** (1 g; 2.6 mmol); otrzymano 0.55 g (82 %) **71**.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.58 – 7.49 (m, 2H), 7.36 – 7.29 (m, 1H), 7.20 – 7.14 (m, 1H), 4.93 (s, 2H), 3.88 (q,  $J$  7.0 Hz, 2H), 3.26 (d,  $J$  4.0 Hz, 1H), 3.22 (d,  $J$  4.0 Hz, 1H), 1.35 (t,  $J$  7.0 Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  164.5, 135.7, 132.5, 129.2, 129.0, 127.4, 122.4, 69.2, 64.0, 57.4, 14.4; IR (film)

v: 2975, 2882, 1441, 1123, 1057  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI) m/z obliczono dla  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NaBr}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 278.9997; otrzymano: 278.9992.



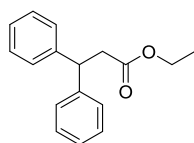
**((1-Etoksyalliloksy)metyleno)dibenzen (73a) i (E)-((1-etksyprop-1-enyloksy)metyleno)dibenzen (73b);**

otrzymany zgodnie z procedurą literaturową<sup>162</sup> z **72** (1.31 g; 3.3 mmol); otrzymano 0.51 g (58 %) **73a/73b** jako mieszninę w stosunku 2:1.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.43 – 7.21 (m, 13H), 6.25 (s, 0.3H), 5.90 (ddd,  $J$  17.4, 10.6, 5.0 Hz, 1H), 5.75 (s, 1H), 5.48 – 5.39 (m, 1H), 5.30 (ddd,  $J$  10.6, 1.6, 1.1 Hz, 1H), 4.96 (dt,  $J$  5.0, 1.1 Hz, 1H), 3.67 – 3.53 (m, 2H), 3.46 (dq,  $J$  9.4, 7.0 Hz, 1H), 1.51 (d,  $J$  6.6 Hz, 1H), 1.21 (t,  $J$  7.0 Hz, 1H), 1.15 (t,  $J$  7.1 Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  174.7 (75), 142.8 (75), 142.5 (74), 141.9 (74), 141.3 (75), 135.3 (74), 128.4 (74/75), 128.3 (74/75), 128.1 (74/75), 127.4 (74/75), 127.3 (74/75), 127.2 (75), 127.0 (74), 118.4 (74), 99.6 (74), 79.9 (75), 78.5 (74), 76.0 (75), 63.7 (75), 60.4 (74), 15.2 (74), 14.4 (75), 9.4 (75); IR (film) v: 2977, 1684, 1494, 1454, 1039  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI) m/z obliczono dla  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 291.1361; otrzymano: 291.1369.

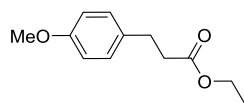


**1-((1-Etoksyalliloksy)metylo)-4-metoksybenzen (75a) i (Z)-1-((1-etoksyprop-1-enyloksy)metylo)-4-metoksybenzen (75b);**

otrzymany zgodnie z procedurą literaturową<sup>162</sup> z **74** (1 g; 2.86 mmol); otrzymano 0.51 g (80 %) **75a/75b** jako mieszninę w stosunku 3:2.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.32 – 7.26 (m, 3.3H), 6.91 – 6.86 (m, 3.3H), 5.90 (ddd,  $J$  17.4, 10.6, 4.9 Hz, 1H), 5.47 – 5.40 (m, 1H), 5.32 (ddd,  $J$  10.6, 1.6, 1.2 Hz, 1H), 4.98 (dt,  $J$  4.9, 1.2 Hz, 1H), 4.82 (s, 1.3H), 4.57 (d,  $J$  11.4 Hz, 1H), 4.49 (d,  $J$  11.4 Hz, 1H), 3.81 (s, 2H), 3.81 (s, 3H), 3.74 – 3.64 (m, 3H), 3.53 (dq,  $J$  9.5, 7.1 Hz, 2H), 1.47 (d,  $J$  6.6 Hz, 2H), 1.30 (t,  $J$  7.0 Hz, 2H), 1.24 (t,  $J$  7.1 Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  159.3 (79), 159.1 (78), 157.4 (79), 135.3 (78), 130.2 (79), 129.8 (78/79, 3x), 129.3 (78, 2x), 118.4 (78), 113.7 (78, 2x), 113.6 (79, 2x), 100.7 (78), 75.5 (79), 69.8 (79), 66.8 (78), 63.4 (79), 61.0 (78), 55.23 (78), 55.19 (79), 15.2 (78), 14.5 (79), 9.3 (79); IR (film) v: 2977, 1682, 1613, 1515, 1249, 1037  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI) m/z obliczono dla  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 245.1154; otrzymano: 245.1154.

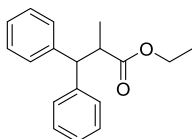


**3,3-Difenylopropionian etylu (76);**<sup>215</sup> otrzymany według ogólnej procedury przegrupowania eterów winylowych z zastosowaniem kwasów Lewisa wychodząc z **65** (102 mg, 0.4 mmol); otrzymano 87 mg (85 %) **76**.  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.30 – 7.23 (m, 8H), 7.20 – 7.16 (m, 2H), 4.55 (t,  $J$  8.1 Hz, 1H), 4.03 (q,  $J$  7.1 Hz, 2H), 3.05 (d,  $J$  8.1 Hz, 2H), 1.10 (t,  $J$  7.1 Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  171.8, 143.5 (2x), 128.5 (4x), 127.7 (4x), 126.5 (2x), 60.4, 47.1, 40.8, 14.0; IR (film) v: 2981, 1733, 1151  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI) m/z obliczono dla  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 277.1204; otrzymano: 277.1204.



**3-(4-Metoksyfenylo)propionian etylu (77);**<sup>225</sup> otrzymany według ogólnej procedury przegrupowania eterów winylowych z zastosowaniem kwasów Lewisa wychodząc z **67** (100 mg, 0.48 mmol); otrzymano 69 mg (69 %) **77**.  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.12 – 7.09 (m, 2H), 6.83 – 6.80 (m, 2H), 4.11 (q,  $J$  7.1 Hz, 2H), 3.77 (s, 3H), 2.88 (t,  $J$  7.8 Hz, 2H), 2.57 (t,  $J$  7.8

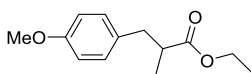
Hz, 2H), 1.22 (t, *J* 7.1 Hz, 3H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 173.0, 158.0, 132.6, 129.2 (2x), 113.8 (2x), 60.3, 55.2, 36.2, 30.1, 14.2; IR (film) ν: 2981, 2936, 1734, 1514, 1247, 1037 cm<sup>-1</sup>.



**2-Metylo-3,3-difenylopropionian etylu (78)**;<sup>226</sup> otrzymano według ogólnej procedury

izomeryzacji eterów allilowych z katalizatorem Crabtree'ego z **73a/73b** (50 mg; 0.185 mmol); otrzymano 21.3 mg (43 %) **78**. <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.31 – 7.20 (m,

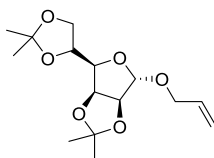
8H), 7.19 – 7.15 (m, 1H), 7.14 – 7.09 (m, 1H), 4.06 (d, *J* 11.6 Hz, 1H), 3.92 (q, *J* 7.1 Hz, 2H), 3.31 (dq, *J* 11.6, 6.8 Hz, 1H), 1.12 (d, *J* 6.9 Hz, 3H), 0.97 (t, *J* 7.1 Hz, 3H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 175.7, 143.1, 142.3, 128.6 (2x), 128.3 (2x), 128.1 (2x), 127.7 (2x), 126.5, 126.4, 60.2, 55.3, 44.7, 17.0, 13.9; IR (film) ν: 2979, 1732, 1494, 1451, 1174 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 291.1361; otrzymano: 291.1359.



**3-(4-Metoksyfenylo)-2-metylopropionian etylu (79)**;<sup>227</sup> otrzymano według

ogólnej procedury izomeryzacji eterów allilowych z katalizatorem Crabtree'ego

z **75a/75b** (89 mg; 0.4 mmol); otrzymano 61.5 mg (69 %) **79**. <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.09 – 7.05 (m, 2H), 6.82 – 6.78 (m, 2H), 4.08 (q, *J* 7.1 Hz, 2H), 3.77 (s, 3H), 2.94 (dd, *J* 13.4, 6.9 Hz, 1H), 2.70 – 2.63 (m, 1H), 2.60 (dd, *J* 13.4, 7.7 Hz, 1H), 1.18 (t, *J* 7.1 Hz, 3H), 1.13 (d, *J* 6.8 Hz, 3H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 176.2, 158.1, 131.5, 129.9 (2x), 113.7 (2x), 60.2, 55.2, 41.7, 38.9, 16.7, 14.2; IR (film) ν: 2977, 1732, 1612, 1513, 1247, 1036 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 245.1154; otrzymano: 245.1156.



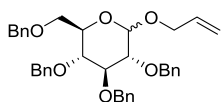
**2,3:5,6-Di-O-izopropylideno-α-D-mannofuranozyd allilu (80)**;<sup>228</sup> Otrzymano

węług procedury literaturowej<sup>229</sup>: Do roztworu NaH (1.9 ekwiw.; 0.23 g; 9.6 mmol)

w suchym THF (12 ml) w 0 °C, dodano roztwór 2,3:5,6-di-O-izopropylideno-D-

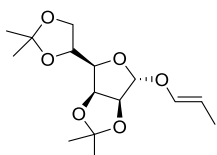
mannofuranozy (1.3 g; 5 mmol) w suchym THF (1 ml) i pozostawiono mieszając

w 0 °C na 30 min. Następnie, wkroplono stopniowo bromek allilu (2.7 ekwiw.; 1.17 ml; 13.5 mmol), kolejno dodano *n*Bu<sub>4</sub>NI (0.04 ekwiw.; 86 mg; 0.2 mmol) i pozostawiono mieszaninę reakcyjną do ogrzania do temperatury pokojowej i mieszano w tej temperaturze przez noc. Postęp reakcji monitorowano płytkami tlc (heksan/AcOEt 4:1 v/v). Reakcję przzerwano dodając H<sub>2</sub>O, związki organiczne ekstrahowano CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, suszono znad bezwodnego MgSO<sub>4</sub>. Otrzymany produkt oczyszczano metodą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym (heksan/Et<sub>2</sub>O 9:1 v/v). Otrzymano **80**, 0.96 g (65 %); [α]<sub>D</sub> +69.0 (c 0.6, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); lit.<sup>228</sup> [α]<sub>D</sub> +62.3 (c 1.2, aceton); R<sub>f</sub> 0.64 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 5.92 – 5.81 (m, 1H), 5.27 (ddd, *J* 17.2, 3.2, 1.7 Hz, 1H), 5.18 (ddt, *J* 10.4, 1.7, 1.2 Hz, 1H), 5.02 (s, 1H), 4.78 (dd, *J* 5.9, 3.6 Hz, 1H), 4.61 (d, *J* 5.9 Hz, 1H), 4.39 (ddd, *J* 7.8, 6.3, 4.3 Hz, 1H), 4.14 – 4.07 (m, 2H), 4.03 (dd, *J* 8.7, 4.3 Hz, 1H), 3.97 – 3.90 (m, 2H), 1.45 (s, 3H), 1.44 (s, 3H), 1.37 (s, 3H), 1.31 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 133.7, 117.6, 112.5, 109.2, 105.6, 85.0, 80.3, 79.5, 73.1, 68.0, 66.9, 26.9, 25.8, 25.1, 24.5; HRMS (ESI-TOF) *m/z* obliczono dla C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 323.1471; otrzymano: 323.1469; IR (film, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ν: 2987, 2938, 1457, 1372, 1210, 1083, 1068, 1022, 849 cm<sup>-1</sup>.



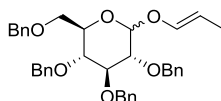
**1-O-Allyl-2,3,4,5-tetra-O-benzyl-D-glukopiranoza (81);**<sup>230</sup> otrzymany według procedury literaturowej wychodząc z 2,3,4,5-tetra-O-benzyl-D-glukopiranozy (1.62 g; 3 mmol); otrzymano 1.67 g (96 %) **81**;  $R_f$  0.67 (heksan/AcOEt 4:1 v/v) jako

mieszaninę dwóch anomerów w stosunku 1:0.5.  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.36 – 7.24 (m, 18H), 7.17 – 7.12 (m, 2H), 6.00 – 5.89 (m, 1H), 5.37 – 5.28 (m, 1H), 5.20 (dd,  $J$  10.4, 1.4 Hz, 1H), 5.01 – 4.91 (m, 2H), 4.85 – 4.70 (m, 3H), 4.68 – 4.59 (m, 1H), 4.57 – 4.51 (m, 1H), 4.49 – 4.42 (m, 2H), 4.18 – 4.12 (m, 1H), 4.04 – 3.99 (m, 1H), 3.83 – 3.77 (m, 1H), 3.76 – 3.55 (m, 4H), 3.51 – 3.43 (m, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 138.9, 138.6\*, 138.4\*, 138.3, 138.20, 138.17\*, 138.1\*, 137.9, 134.1\*, 133.8, 128.4 – 127.5 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 118.2, 117.2\*, 102.7\*, 95.7, 84.7\*, 82.3\*, 82.1, 79.9, 77.9\*, 77.7, 75.71, 75.68\*, 75.1, 75.0\*, 74.9\* (2x), 73.46\*, 73.45, 73.2, 70.3\*, 70.2, 69.0\*, 68.5, 68.2 (\*sygnały głównego anomeru); HRMS (ESI-TOF)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{37}\text{H}_{40}\text{O}_6\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 603.2723; otrzymano: 603.2721; IR (film)  $\nu$ : 2907, 2866, 1454, 1361, 1156, 1071, 736, 697  $\text{cm}^{-1}$ ; Analizę obliczono dla  $\text{C}_{37}\text{H}_{40}\text{O}_6$ : C, 76.53; H, 6.94. Otrzymano: C, 76.58; H, 7.05.



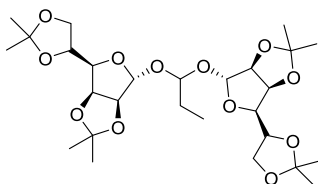
**2,3:5,6-Di-O-izopropylideno-1-O-(prop-1'-(E/Z)-enyl)- $\alpha$ -D-mannofuranoza (82);**<sup>231</sup> otrzymany w reakcji izomeryzacji eteru allilowego **80** (60 mg, 0.2 mmol) z zastosowaniem katalizatora Crabtree'ego; otrzymano 60 mg (99 %) **82** jako mieszaninę izomerów w stosunku 1:0.15 E/Z.  $R_f$  0.70 (heksan/AcOEt 4:1 v/v);  $^1\text{H}$

NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 6.12\* (dq,  $J$  12.3, 1.5 Hz, 1H), 6.07 (ddd,  $J$  6.2, 3.4, 1.7 Hz, 0.15H), 5.15\* (s, 1H), 5.15 (s, 0.15H), 5.05 – 4.99\* (m, 1H), 4.83 (dd,  $J$  5.9, 3.6 Hz, 0.15H), 4.79\* (dd,  $J$  5.9, 3.6 Hz, 1H), 4.71 (d,  $J$  5.9 Hz, 0.15H), 4.64\* (d,  $J$  5.9 Hz, 1H), 4.58 – 4.53 (m, 0.15H), 4.40 – 4.35\* (m, 1.15H), 4.09\* (dd,  $J$  8.7, 6.3 Hz, 1.15H), 4.01\* (dd,  $J$  8.7, 4.3 Hz, 1.15H), 3.96 – 3.91\* (m, 1.15H), 1.53\* (dd,  $J$  6.8, 1.6 Hz, 3H), 1.46\* (s, 3H), 1.43\* (s, 3H), 1.36\* (s, 3H), 1.32\* (s, 3H) \*sygnały głównego izomeru;  $^{13}\text{C}$  NMR\* (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 142.2, 112.8, 109.3, 105.5, 104.4, 84.8, 80.8, 79.5, 72.9, 67.0, 26.9, 25.9, 25.2, 24.5, 12.4; \* sygnały głównego izomeru; IR (film)  $\nu$ : 2987, 2940, 1679, 1381, 1372, 1210, 1154, 1088, 1068, 849  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 323.1471; otrzymano:



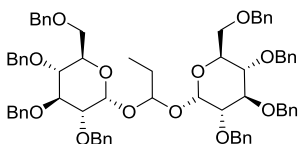
**1-O-(Prop-1'-(E)-enyl)-2,3,4,5-tetra-O-benzyl-D-glukopiranoza (83);**<sup>232</sup>

otrzymany w reakcji izomeryzacji eteru allilowego **81** (120 mg; 0.2 mmol); otrzymano 120 mg (100 %) **83** jako mieszaninę dwóch anomerów w stosunku 1:0.6.  $R_f$  0.70 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); wybrane sygnały  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 6.30\* (dd,  $J$  12.3, 1.6 Hz, 1H), 6.14 (dd,  $J$  12.3, 1.6 Hz, 0.6H), 1.58\* (dd,  $J$  6.9, 1.6 Hz, 3H), 1.54 (dd,  $J$  6.9, 1.6 Hz, 1.5H) \*sygnały głównego anomeru;  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 143.9\*, 142.9, 138.8, 138.5\*, 138.3\*, 138.2, 138.1\*, 138.02, 138.00\*, 137.9, 128.46–127.54 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 104.7, 104.3\*, 102.6\*, 96.5, 84.5\*, 82.0, 81.8\*, 79.4, 77.6\*, 77.4, 75.8, 75.7\*, 75.2\*, 75.1, 75.0\*, 74.8\*, 73.5\*, 73.4, 73.3, 70.5, 68.8\*, 68.2, 12.5, 12.3\*; \* sygnały głównego anomeru; IR (film)  $\nu$ : 2920, 2862, 1679, 1497, 1453, 1360, 1158, 1089, 1072, 1028, 919, 735, 697  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{37}\text{H}_{40}\text{O}_6\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 603.2723; otrzymano: 603.2729.



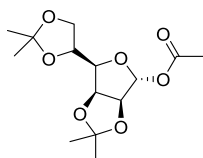
**2,3:5,6-Di-O-izopropylideno- $\alpha$ -D-mannofuranozyd 1-[(2,3:5,6-di-O-izopropylideno- $\alpha$ -D-mannofuranosylo)okso]propylu (84)**; otrzymany według ogólnej procedury przegrupowania eterów winylowych z zastosowaniem kwasów Lewisa wychodząc z **82** (60 mg, 0.2 mmol);

otrzymano 28 mg (25 %) **84**;  $[\alpha]_D +98.0$  (c 0.2,  $\text{CHCl}_3$ );  $R_f$  0.36 (heksan/AcOEt 4:1 v/v);  $^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 5.27 (s, 1H), 5.13 (s, 1H), 4.81 – 4.73 (m, 3H), 4.61 (d,  $J$  5.8 Hz, 2H), 4.41 – 4.33 (m, 2H), 4.11 – 4.06 (m, 2H), 4.05 – 4.01 (m, 2H), 3.97 (dd,  $J$  8.7, 4.4 Hz, 1H), 3.88 (dd,  $J$  7.7, 3.6 Hz, 1H), 1.67 – 1.57 (m, 2H), 1.45 (s, 6H), 1.42 (s, 3H), 1.41 (s, 3H), 1.36 (s, 3H), 1.36 (s, 3H), 1.31 (s, 3H), 1.30 (s, 3H), 0.87 (t,  $J$  7.4 Hz, 3H);  $^{13}\text{C NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 112.71, 112.66, 109.19, 109.17, 104.4, 102.9, 100.6, 85.4, 85.0, 80.9, 80.7, 79.54, 79.47, 73.02, 73.01, 67.0, 66.9, 28.1, 26.9, 26.7, 25.89, 25.88, 25.4, 25.2, 24.54, 24.53, 8.8; IR (film,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\nu$ : 2986, 2939, 2882, 1456, 1381, 1372, 1210, 1117, 1086, 1068, 977, 950, 849  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}_{12}\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 583.2730; otrzymano: 583.2734.



**2,3,4,6-Tetra-O-benzyl- $\alpha$ -D-glukopiranozyd 1-[(2,3,4,6-Tetra-O-benzyl- $\alpha$ -D-glukopiranozylo)oksy]propylu (85)**; otrzymany według

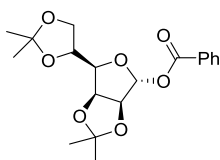
ogólnej procedury przegrupowania eterów winylowych z zastosowaniem kwasów Lewisa wychodząc z **83** (120 mg, 0.2 mmol); otrzymano 58 mg (24 %) **85**; analizy podane dla głównego wydzielonego produktu:  $[\alpha]_D +83.6$  (c 0.16,  $\text{CHCl}_3$ );  $R_f$  0.33 (heksan/AcOEt 4:1 v/v);  $^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.34 – 7.11 (m, 40H), 5.42 (d,  $J$  3.6 Hz, 1H), 5.17 (d,  $J$  3.4 Hz, 1H), 4.94 – 4.91 (m, 2H), 4.87 (d,  $J$  10.9 Hz, 1H), 4.85 – 4.74 (m, 4H), 4.70 (d,  $J$  11.7 Hz, 1H), 4.65 – 4.45 (m, 8H), 4.39 (d,  $J$  12.1 Hz, 1H), 4.03 – 3.96 (m, 3H), 3.80 – 3.76 (m, 1H), 3.73 – 3.65 (m, 3H), 3.64 – 3.57 (m, 3H), 3.54 (dt,  $J$  9.6, 3.7 Hz, 2H), 1.89 – 1.74 (m, 2H), 0.96 (t,  $J$  7.4 Hz, 3H);  $^{13}\text{C NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 138.8, 138.7, 138.4, 138.30, 138.25, 138.2, 138.04, 137.95, 128.39 – 127.40 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 100.5, 95.3, 92.5, 82.0, 81.9, 80.2, 79.2, 77.70, 77.67, 75.6, 75.5, 75.1, 74.9, 73.5, 73.4, 73.3, 72.3, 71.5, 71.0, 68.6, 68.5, 27.8, 9.1; IR (film,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\nu$ : 3030, 2923, 2865, 1453, 1360, 1208, 1137, 1089, 1072, 965, 735, 696  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{71}\text{H}_{76}\text{O}_{12}\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 1143.5234; otrzymano: 1143.5233.



**1-O-Acetylo-2,3:5,6-di-O-izopropylideno- $\alpha$ -D-mannofuranoza (86)**;<sup>233</sup> otrzymany zgodnie ze standardowo stosowaną procedurą acylowania wychodząc z 2,3:5,6-di-O-izopropylideno-D-mannofuranozy (1.5 g; 5.8 mmol); otrzymano 1.8 g (97 %) **86**;

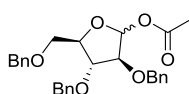
$[\alpha]_D +46.0$  (c 0.68,  $\text{CHCl}_3$ ); lit.<sup>233</sup>  $[\alpha]_D +76.0$  (c 0.42,  $\text{CHCl}_3$ ); lit.<sup>234</sup> (20 °C) +45.0;  $R_f$  0.28 (heksan/AcOEt 4:1 v/v);  $^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 6.10 (s, 1H), 4.83 (dd,  $J$  5.9, 3.6 Hz, 1H), 4.68 (d,  $J$  5.9 Hz, 1H), 4.38 (ddd,  $J$  7.9, 6.2, 4.2 Hz, 1H), 4.08 (dd,  $J$  8.9, 6.2 Hz, 1H), 4.04 – 4.00 (m, 2H), 2.05 (s, 3H), 1.46 (s, 3H), 1.44 (s, 3H), 1.36 (s, 3H), 1.32 (s, 3H);  $^{13}\text{C NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 169.4, 113.2, 109.3, 100.8, 85.0, 82.2, 79.3, 72.9, 66.8, 27.0, 25.9, 25.1, 24.6, 21.1; IR (film,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\nu$ : 2988, 2940, 1750, 1373, 1232, 1210, 1069, 1009, 964  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_7\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 325.1263; otrzymano: 325.1265.



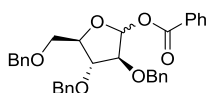


**1-O-Benzoilo-2,3:5,6-di-O-izopropylideno-α-D-mannofuranoza (87);<sup>235</sup>**

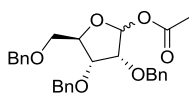
otrzymany zgodnie ze standardowo stosowaną procedurą benzoilowania wychodząc z 2,3:5,6-di-O-izopropylideno-D-mannofuranozy (1.3 g; 5 mmol); otrzymano 1.67 g (92 %) **87** jako biały osad; t.t.=128-129 °C; lit.<sup>235</sup> t.t.=128 °C;  $[\alpha]_D^{25} +37.5$  (c 0.37, CHCl<sub>3</sub>); lit.<sup>235</sup>  $[\alpha]_D^{30} +40.5$  (c 1.01, CHCl<sub>3</sub>); R<sub>f</sub> 0.37 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 8.02 – 7.98 (m, 2H), 7.59 – 7.55 (m, 1H), 7.46 – 7.41 (m, 2H), 6.36 (s, 1H), 4.93 (dd, J 5.9, 3.6 Hz, 1H), 4.86 (d, J 5.9 Hz, 1H), 4.43 (ddd, J 7.9, 6.2, 4.3 Hz, 1H), 4.14 – 4.08 (m, 2H), 4.04 (dd, J 8.9, 4.3 Hz, 1H), 1.51 (s, 3H), 1.44 (s, 3H), 1.37 (s, 3H), 1.36 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 164.9, 133.5, 129.8, 129.5, 128.4, 113.3, 109.3, 101.5, 85.2, 82.6, 79.4, 72.9, 66.9, 27.0, 26.0, 25.1, 24.7; IR (film, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ν: 2987, 2938, 1726, 1372, 1257, 1209, 1092, 1066, 954, 713 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) m/z obliczono dla C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 387.1420; otrzymano: 387.1422.



**1-O-Acetylo-2,3,5-tri-O-benzyl-D-arabinofuranoza (88);<sup>236</sup>** otrzymany zgodnie ze standardowo stosowaną procedurą acylowania wychodząc z 2,3,5-tri-O-benzyl-D-arabinofuranozy (1.26 g, 3 mmol); otrzymano 1.33 g (96 %) **88** jako mieszninę anomerów w stosunku 1:0.5 β/α. <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.37 – 7.24 (m, 22.5H), 6.29 (d, J 4.2 Hz, 0.5H), 6.25\* (s, 1H), 4.69 (d, J 11.8 Hz, 0.5H), 4.64\* (d, J 11.9 Hz, 1H), 4.61 (d, J 11.8 Hz, 1H), 4.56\* (s, 2H), 4.56 – 4.54 (m, 1.5H), 4.52\* (s, 1H), 4.50\* (s, 1H), 4.37\* (dd, J 10.6, 5.2 Hz, 1H), 4.23 – 4.19 (m, 0.5H), 4.19 – 4.14 (m, 1H), 4.08\* (d, J 2.2 Hz, 1H), 3.98\* (dd, J 5.7, 2.2 Hz, 1H), 3.65 – 3.60\* (m, 2H), 3.59 – 3.56 (m, 1H), 2.08\* (s, 3H), 1.98 (s, 1.5H) \*sygnały głównego anomeru; <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 170.0\*, 169.9, 137.99, 137.95\*, 137.6\* (2x), 137.31, 137.26\*, 128.5 – 128.3, 128.0 – 127.6 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto pominięto), 100.5\*, 94.3, 87.1\*, 83.74, 83.73\*, 83.3\*, 81.6, 81.2, 73.4\*, 73.3, 73.1, 72.5, 72.1\*, 72.0\*, 71.1, 69.6\*, 21.3\* (2x); IR (film) ν: 2865, 1747, 1229, 1098 cm<sup>-1</sup>.

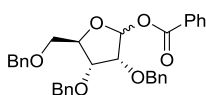


**1-O-Benzoilo-2,3,5-tri-O-benzyl-D-arabinofuranoza (89);** otrzymany zgodnie ze standardowo stosowaną procedurą benzoilowania wychodząc z 2,3,5-tri-O-benzyl-D-arabinofuranozy (1.1 g, 2.6 mmol); otrzymano 1.36 g (100 %) **89** jako mieszninę anomerów w stosunku 1:0.3 β/α. <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 8.18 – 8.14 (m, 1.3H), 8.06 – 8.03 (m, 0.6H), 8.00 – 7.95 (m, 2H), 7.70 – 7.65 (m, 1H), 7.58 – 7.51 (m, 3H), 7.43 – 7.22 (m, 19H), 6.55 – 6.54\* (m, 1H), 6.52 (s, 0.3H), 4.72\* (d, J 11.7 Hz, 1.3H), 4.67\* (d, J 11.6 Hz, 1H), 4.64\* (d, J 11.7 Hz, 1H), 4.58 (s, 0.6H), 4.57\* (d, J 11.6 Hz, 1H), 4.54 – 4.51\* (m, 2.3H), 4.49 (dd, J 9.9, 4.7 Hz, 0.3H), 4.34 – 4.29\* (m, 2H), 4.26 – 4.20\* (m, 1.3H), 4.06 (dd, J 5.2, 1.8 Hz, 0.3H), 3.70 – 3.60\* (m, 2.6H) \*sygnały głównego anomeru; <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 165.4\*, 162.3, 138.01\*, 138.0, 137.9\*, 137.6, 137.3\*, 137.2, 134.5\*, 133.3, 133.1\*, 130.6 – 127.6 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 100.8, 95.0\*, 86.8, 84.0\*, 83.78, 83.76, 81.8\*, 81.3\*, 73.5, 73.3\*, 73.1\*, 72.6\*, 72.09, 72.05, 71.0\*, 69.70; IR (film) ν: 2865, 1788, 1724, 1452, 1268 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI-TOF) m/z obliczono dla C<sub>33</sub>H<sub>32</sub>O<sub>8</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 547.2097; otrzymano: 547.2108.



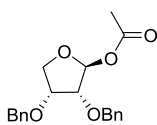
**1-O-Acetylo-2,3,5-tri-O-benzyl-D-rybofuranose (90);<sup>237</sup>** otrzymany zgodnie ze standardowo stosowaną procedurą acylowania wychodząc z 2,3,5-tri-O-benzyl-D-rybofuranozy (1.25 g, 3 mmol); otrzymano 1.39 g (100 %) **90** jako mieszninę anomerów w stosunku 1:0.05

**$\beta/\alpha$** .  $R_f$  0.51 (heksan/AcOEt 4:1 v/v);  $[\alpha]_D +58.7$  (c 0.88, CHCl<sub>3</sub>); lit.<sup>237b</sup>  $[\alpha]_D +59.0$  (c 1.0, CHCl<sub>3</sub>); <sup>1</sup>H NMR\* (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.45 – 7.27 (m, 15H), 6.20 (s, 1H), 4.77 (d,  $J$  12.1 Hz, 1H), 4.67 – 4.49 (m, 5H), 4.43 (d,  $J$  11.8 Hz, 1H), 4.40 – 4.35 (m, 1H), 4.14 (dd,  $J$  7.8, 4.6 Hz, 1H), 3.92 (d,  $J$  4.6 Hz, 1H), 3.71 (dd,  $J$  11.0, 3.1 Hz, 1H), 3.59 (dd,  $J$  11.0, 4.4 Hz, 1H), 1.93 (s, 3H) \*sygnały głównego anomeru; <sup>13</sup>C NMR\* (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 169.8, 138.2, 137.5, 137.3, 128.41, 128.36, 128.2, 128.1, 127.9, 127.84, 127.75, 127.5, 127.4, 98.9, 81.4, 78.6, 76.7, 73.1, 72.4, 72.0, 69.6, 21.1; \*sygnały głównego anomeru; IR (film)  $\nu$ : 3031, 2927, 2864, 1745, 1233, 1096, 1013, 950, 739, 699 cm<sup>-1</sup>.



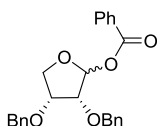
**1-O-Benzoilo-2,3,5-tri-O-benzyl-D-rybofuranosa (91)**; otrzymano zgodnie ze standardowo stosowaną procedurą benzoilowania wychodząc z 2,3,5-tri-O-benzyl-D-rybofuranozy (0.74 g, 1.75 mmol); otrzymano 0.9 g (99 %) **91** jako mieszninę anomerów w stosunku

1:0.5  **$\beta/\alpha$** .  $R_f$  0.29 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 8.12 – 8.07\* (m, 1H), 7.92 – 7.88\* (m, 2H), 7.55 – 7.50 (m, 2H), 7.44 – 7.40\* (m, 2H), 7.38 – 7.20\* (m, 23H), 6.56 (d,  $J$  4.2 Hz, 0.5H), 6.47\* (s, 1H), 4.85 – 4.80\* (m, 1.5H), 4.70\* (d,  $J$  12.0 Hz, 1H), 4.66 (d,  $J$  14.6 Hz, 0.5H), 4.60 – 4.43\* (m, 7.5H), 4.29\* (dd,  $J$  7.8, 4.6 Hz, 1H), 4.13 (dd,  $J$  6.1, 4.2 Hz, 0.5H), 4.07\* (d,  $J$  4.6 Hz, 1H), 4.05 (dd,  $J$  6.1, 2.3 Hz, 0.5H), 3.76\* (dd,  $J$  11.1, 3.1 Hz, 1H), 3.65\* (dd,  $J$  11.1, 4.2 Hz, 1H), 3.53 (d,  $J$  3.7 Hz, 1H) \*sygnały głównego anomeru; <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 166.0, 165.2\*, 138.4, 138.2\*, 137.8, 137.61, 137.58\*, 137.4\*, 133.6 – 127.0 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 99.8\*, 95.1, 84.4, 81.7\*, 78.9\*, 78.7, 76.9\*, 76.2, 73.6, 73.3\*, 73.0, 72.7, 72.5\*, 72.2\*, 70.0, 69.6\*; \*sygnały głównego anomeru; IR (film)  $\nu$ : 3031, 2925, 2864, 1724, 1453, 1270, 1115, 1084, 1065, 1025, 935, 738, 698 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla C<sub>33</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 547.2097; otrzymano: 547.2101.



**1-O-Acetylo-2,3-di-O-benzyl- $\beta$ -D-erythrofuranosa (92)**; otrzymano zgodnie ze standardowo stosowaną procedurą acylowania wychodząc z **104** (0.533 g, 1.78 mmol); otrzymano 0.446 g (73 %) **92** jako pojedynczy anomer  **$\beta$** .  $[\alpha]_D -6.9$  (c 1.63, CHCl<sub>3</sub>);  $R_f$

0.62 (heksan/AcOEt 3:2 v/v); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.39 – 7.27 (m, 10H), 6.21 (s, 1H), 4.73 (d,  $J$  12.1 Hz, 1H), 4.66 (d,  $J$  12.1 Hz, 1H), 4.58 (d,  $J$  11.9 Hz, 1H), 4.50 (d,  $J$  11.9 Hz, 1H), 4.22 (dd,  $J$  11.1, 6.1 Hz, 1H), 4.13 (dd,  $J$  8.8, 6.4 Hz, 1H), 4.02 (dd,  $J$  8.8, 6.2 Hz, 1H), 3.96 (d,  $J$  4.6 Hz, 1H), 2.03 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 169.8, 137.6, 137.4, 128.43, 128.42, 128.0, 127.94, 127.88, 127.7, 99.9, 79.8, 76.3, 72.29, 72.28, 70.7, 21.2; IR (film)  $\nu$ : 3031, 2935, 2898, 2873, 1744, 1496, 1455, 1372, 1230, 1146, 1095, 1050, 1013, 955, 739, 699 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 365.1365; otrzymano: 365.1366.

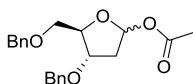


**1-O-Benzoilo-2,3-di-O-benzyl- $\beta$ -D-erythrofuranosa (93a)**; otrzymano zgodnie ze standardowo stosowaną procedurą benzoilowania wychodząc z **104** (0.531 g, 1.77 mmol); otrzymano 0.25 g (35 %) **93a** jako pojedynczy anomer  **$\beta$** .  $[\alpha]_D -38.8$  (c 0.7,

CHCl<sub>3</sub>);  $R_f$  0.42 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 8.00 – 7.96 (m, 2H), 7.59 – 7.54 (m, 1H), 7.45 – 7.39 (m, 4H), 7.37 – 7.27 (m, 8H), 6.48 (d,  $J$  1.2 Hz, 1H), 4.80 (d,  $J$  12.1 Hz, 1H), 4.73 (d,  $J$  12.1 Hz, 1H), 4.62 (d,  $J$  11.8 Hz, 1H), 4.54 (d,  $J$  11.8 Hz, 1H), 4.34 (dd,  $J$  11.0, 6.2 Hz, 1H), 4.23 (dd,  $J$  9.0, 6.4 Hz, 1H), 4.14 (dd,  $J$  4.7, 1.3 Hz, 1H), 4.10 (dd,  $J$  9.0, 6.2 Hz, 1H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ :

165.3, 137.6, 137.4, 133.3, 129.74, 129.66, 128.44 (2x), 128.38, 128.1, 128.0, 127.9, 127.8, 100.7, 79.9, 76.5, 72.38, 72.36, 70.9; IR (film)  $\nu$ : 3032, 2931, 2898, 2873, 1725, 1453, 1265, 1078, 1063, 1025, 922, 738, 714, 699  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 427.1521; otrzymano: 427.1519.

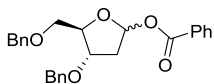
**1-O-Benzoilo-2,3-di-O-benzyl- $\alpha$ -D-erytrofuranaza (93b)**; otrzymany zgodnie ze standardowo stosowaną procedurą benzoilowania wychodząc z **104** (0.531 g, 1.77 mmol); otrzymano 0.18 g (26 %) **93b** jako pojedynczy anomer  $\alpha$ .  $[\alpha]_D^{20} +83.2$  ( $c$  0.87,  $\text{CHCl}_3$ );  $R_f$  0.2 (heksan/AcOEt 4:1 v/v);  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.11 – 8.07 (m, 2H), 7.55 – 7.49 (m, 1H), 7.41 – 7.37 (m, 2H), 7.35 – 7.26 (m, 10H), 6.52 (d,  $J$  4.3 Hz, 1H), 4.84 (d,  $J$  11.5 Hz, 1H), 4.72 (d,  $J$  12.1 Hz, 1H), 4.66 (d,  $J$  12.1 Hz, 1H), 4.63 (d,  $J$  11.5 Hz, 1H), 4.20 (dd,  $J$  9.7, 1.8 Hz, 1H), 4.18 – 4.11 (m, 2H), 4.05 – 4.02 (m, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 166.0, 138.3, 137.5, 133.0, 130.2, 130.1, 128.4, 128.3, 128.2, 127.91, 127.87, 127.7, 127.6, 94.1, 79.2, 74.5, 72.93, 72.92, 72.7; IR (film)  $\nu$ : 3031, 2892, 2871, 1719, 1453, 1271, 1043, 1024, 941, 738, 713, 698  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 427.1521; otrzymano: 427.1514.



**1-O-Acetylo-3,5-di-O-benzyl-2-deoksy-D-erythropentofuranaza (94)**<sup>169e</sup>

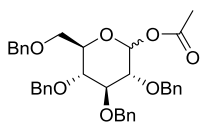
otrzymany zgodnie ze standardowo stosowaną procedurą acylowania wychodząc z 3,5-di-O-benzyl-2-deoksy-D-erythropentofuranazy<sup>238</sup> (513 mg, 1.63 mmol); otrzymano 481 mg (83 %) **94** jako mieszninę anomerów w stosunku 1:0.3  $\beta/\alpha$ .  $R_f$  0.46 (heksan/AcOEt 4:1 v/v);  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 7.26 – 7.07\* (m, 13H), 6.53 – 6.50\* (m, 1H), 6.44 (t,  $J$  3.1 Hz, 0.3H), 4.55 – 4.51 (m, 0.3H), 4.48 (d,  $J$  3.5 Hz, 0.3H), 4.40 – 4.33\* (m, 1.3H), 4.32 – 4.29\* (m, 2H), 4.29 – 4.25\* (m, 2.3H), 4.25 – 4.23 (m, 0.3H), 4.16\* (td,  $J$  6.4, 4.1 Hz, 1H), 3.93 (ddd,  $J$  7.3, 3.2, 2.2 Hz, 0.3H), 3.48\* (dd,  $J$  10.2, 4.9 Hz, 1H), 3.43\* (dd,  $J$  10.2, 6.1 Hz, 1H), 3.33 (dd,  $J$  10.4, 4.0 Hz, 0.3H), 3.29 (dd,  $J$  10.4, 4.7 Hz, 0.3H), 2.04 – 2.01\* (m, 2H), 2.00 – 1.93 (m, 0.6H), 1.67 (s, 1H), 1.58\* (s, 3H); \*sygnały głównego anomeru;  $^{13}\text{C}$  NMR\* (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 168.6, 138.5, 138.3, 128.2 – 127.2 (aromatic overlap), 98.3, 84.0, 78.9, 72.9, 71.2, 70.9, 38.6, 20.5; \*sygnały głównego anomeru; IR (film)  $\nu$ : 3030, 2864, 1742, 1454, 1365, 1236, 1098, 1010, 738, 698  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 379.1521; otrzymano: 379.1513.

Dane eksperymentalne są zgodne z podanymi w literaturze.<sup>169e</sup>

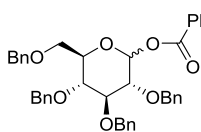


**1-O-Benzoilo-3,5-di-O-benzyl-2-deoksy-D-erythropentofuranaza (95)**

otrzymany zgodnie ze standardowo stosowaną procedurą benzoilowania wychodząc z 3,5-di-O-benzyl-2-deoksy-D-erythropentofuranazy<sup>238</sup> (509 mg, 1.62 mmol); otrzymano 477 mg (70 %) **95** jako mieszninę anomerów w stosunku 1:0.9  $\beta/\alpha$ .  $R_f$  0.42 (heksan/AcOEt 4:1 v/v);  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 8.26 – 8.21 (m, 2H), 8.09 – 8.03 (m, 2H), 7.28 – 6.98 (m, 26H), 6.77 (d,  $J$  5.0 Hz, 1H), 6.75 (dd,  $J$  5.4, 1.8 Hz, 0.9H), 4.57 – 4.54 (m, 1H), 4.44 – 4.39 (m, 1H), 4.32 – 4.21 (m, 9H), 4.00 – 3.97 (m, 1H), 3.48 (d,  $J$  5.7 Hz, 2H), 3.33 (dd,  $J$  10.3, 3.8 Hz, 1H), 3.27 (dd,  $J$  10.3, 4.9 Hz, 1H), 2.21 – 2.07 (m, 3H), 1.99 – 1.92 (m, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 165.3, 164.8, 132.6, 132.5, 130.8, 130.6, 129.9, 129.6, 128.3 – 127.2 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 99.4, 99.2, 85.0, 84.2, 79.1, 79.0, 73.2, 73.0, 71.3, 70.9, 70.8, 70.2, 39.0, 38.0; IR (film)  $\nu$ : 3031, 2863, 1721, 1452, 1271, 1085, 1065, 1024, 738, 714, 699  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 441.1678; otrzymano: 441.1673.

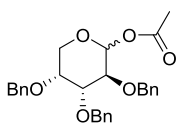


**1-O-Acetylo-2,3,4,6-tetra-O-benzyl-D-glukopiranoza (96);**<sup>239</sup> otrzymany zgodnie ze standardowo stosowaną procedurą acylowania wychodząc z 2,3,4,5-tetra-O-benzyl-D-glukopiranozy (2.16 g; 4 mmol); otrzymano 2.33 g (100 %) **96** jako mieszninę anomerów w stosunku 1:0.25  $\alpha/\beta$ .  $R_f$  0.37 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); wybrane sygnały  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 6.36\* (d,  $J$  3.5 Hz, 1H), 5.61 (d,  $J$  8.1 Hz, 0.25H), 2.13\* (s, 3H), 2.05 (s, 0.75H) \*sygnały głównego anomeru;  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 169.4\*, 169.3, 138.6\*, 138.4, 138.1, 138.01\*, 138.00, 137.9, 137.8\*, 137.6\*, 128.5 – 127.6 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 94.0, 90.0\*, 84.8, 81.7\*, 81.1, 78.9\*, 76.9\*, 75.71, 75.66\*, 75.5, 75.3\*, 75.01, 74.99, 73.54\*, 73.51, 73.2\*, 72.8\*, 68.10\*, 68.08, 21.11\*, 21.07; \*sygnały dla głównego anomeru; IR (film)  $\nu$ : 3031, 2917, 2867, 1750, 1454, 1363, 1228, 1156, 1108, 1073, 1028, 1011, 736, 698  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{O}_7\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 605.2515; otrzymano: 605.2525.



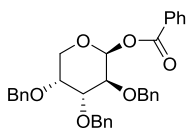
**1-O-Benzoilo-2,3,4,6-tetra-O-benzyl-D-glukopiranoza (97);**<sup>240</sup> otrzymany zgodnie ze standardowo stosowaną procedurą benzoilowania wychodząc z 2,3,4,5-tetra-O-benzyl-D-glukopiranozy (8.1 g; 15 mmol); otrzymano 9.67 g (100 %) **97**

jako biały osad; mp=67-68 °C; lit.<sup>241</sup> mp=79.5-80.5 °C (dla anomeru  $\alpha$ ). Produkt otrzymano jako mieszninę anomerów w stosunku 1:0.2  $\alpha/\beta$ .  $R_f$  0.49 (heksan/AcOEt 7:3 v/v);  $^1\text{H}$  NMR\* (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.11 – 8.08 (m, 2H), 7.62 – 7.57 (m, 1H), 7.50 – 7.45 (m, 2H), 7.39 – 7.16 (m, 20H), 6.63 (d,  $J$  3.5 Hz, 1H), 5.01 (d,  $J$  10.9 Hz, 1H), 4.89 (m, 2H), 4.78 (d,  $J$  11.6 Hz, 1H), 4.69 (d,  $J$  11.6 Hz, 1H), 4.63 (d,  $J$  12.2 Hz, 1H), 4.56 (d,  $J$  10.5 Hz, 1H), 4.49 (d,  $J$  12.2 Hz, 1H), 4.09 (t,  $J$  9.4 Hz, 1H), 4.02 – 3.95 (m, 1H), 3.88 – 3.75 (m, 3H), 3.67 (dd,  $J$  10.9, 1.9 Hz, 1H) \*sygnały głównego anomeru;  $^{13}\text{C}$  NMR\* (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 164.9, 138.6, 138.0, 137.8, 137.7, 133.4, 130.0, 129.7, 128.48, 128.46, 128.41, 128.39 (2x), 128.12, 128.05, 128.0, 127.92, 127.88, 127.86, 127.7, 127.6, 90.7, 81.8, 79.0, 77.0, 75.7, 75.5, 73.6, 73.13, 73.05, 68.1; \*sygnały głównego anomeru; IR (film)  $\nu$ : 3031, 2913, 2868, 1730, 1453, 1267, 1088, 1069, 1025, 697  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{41}\text{H}_{40}\text{O}_7\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 667.2672; otrzymano: 667.2687.

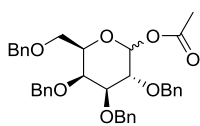


**1-O-Acetylo-2,3,4-tri-O-benzyl-D-arabinopiranoza (98);** otrzymany zgodnie ze standardowo stosowaną procedurą acylowania wychodząc z 2,3,4-tri-O-benzyl-D-arabinopiranozy (1.25 g, 3 mmol); otrzymano 1.38 g (99 %) **98** jako mieszninę

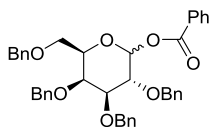
anomerów w stosunku 1:0.35  $\beta/\alpha$ .  $R_f$  0.29 (heksan/AcOEt 4:1 v/v);  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.39 – 7.26\* (m, 20H), 6.34\* (d,  $J$  3.6 Hz, 1H), 5.61 (d,  $J$  6.3 Hz, 0.35H), 4.78 (d,  $J$  11.5 Hz, 0.35H), 4.76 – 4.69\* (m, 5.65H), 4.67 – 4.60\* (m, 2H), 4.14\* (dd,  $J$  9.5, 3.5 Hz, 1H), 4.07 (dd,  $J$  12.4, 4.4 Hz, 0.35H), 3.90 (dd,  $J$  8.0, 6.3 Hz, 0.35H), 3.87 – 3.82\* (m, 3H), 3.79 – 3.76 (m, 0.35H), 3.73\* (dd,  $J$  13.1, 2.0 Hz, 1H), 3.64 (dd,  $J$  8.0, 3.2 Hz, 0.35H), 3.47 (dd,  $J$  12.4, 2.0 Hz, 0.35H), 2.11\* (s, 3H), 2.05 (s, 1H) \*sygnały głównego anomeru;  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 169.6\*, 169.6, 138.5\*, 138.2, 138.14, 138.09\* (2x), 138.0, 128.4 – 127.5\* (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 94.0, 91.3\*, 78.9, 77.0, 76.9\*, 75.2\*, 74.6, 73.5\*, 73.4\*, 72.6\*, 72.4, 71.9, 71.8\*, 71.4, 63.0, 62.5\*, 21.1\*, 21.0; \*sygnały głównego anomeru; IR (film)  $\nu$ : 3031, 2927, 2864, 1745, 1233, 1096, 1013, 950, 739, 699  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{O}_6\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 513.2253; otrzymano: 513.2255.



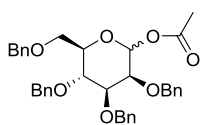
**1-O-Benzoil-2,3,4-tri-O-benzylo- $\beta$ -D-arabinopiranoza (99)**; otrzymany zgodnie ze standardowo stosowaną procedurą benzoilowania wychodząc z 2,3,4-tri-O-benzylo- $\beta$ -D-arabinopiranozy (1 g, 2.4 mmol); otrzymano 1.26 g (100 %) **99** jako pojedynczy anomer  $\beta$  w postaci białego osadu; mp = 70 – 71 °C;  $[\alpha]_D$  -84.9 (c 0.84, CHCl<sub>3</sub>); R<sub>f</sub> 0.23 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 8.02 – 7.98 (m, 2H), 7.59 – 7.54 (m, 1H), 7.45 – 7.41 (m, 2H), 7.40 – 7.21 (m, 15H), 6.55 (d, *J* 3.4 Hz, 1H), 4.78 – 4.72 (m, 5H), 4.71 (d, *J* 11.9 Hz, 1H), 4.24 (dd, *J* 9.6, 3.4 Hz, 1H), 3.99 (dd, *J* 9.6, 3.0 Hz, 1H), 3.90 – 3.86 (m, 2H), 3.81 (dd, *J* 13.1, 1.9 Hz, 1H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 165.1, 138.4, 138.2, 138.1, 133.2, 129.9, 129.8, 128.40, 128.39, 128.32, 128.28, 127.9, 127.8, 127.71, 127.70, 127.60, 127.58, 92.0, 76.6, 75.4, 73.4, 73.3, 72.6, 71.8, 62.7; IR (film)  $\nu$ : 3031, 2927, 2874, 1726, 1453, 1268, 1096, 1025, 987, 738, 698 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>33</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 547.2097; otrzymano: 547.2095.



**1-O-Acetylo-2,3,4,6-tetra-O-benzylo-D-galaktopiranoza (100)**;<sup>242</sup> otrzymany zgodnie ze standardowo stosowaną procedurą acylowania wychodząc z 2,3,4,6-tetra-O-benzylo-D-galaktopiranozy (2 g, 3.7 mmol); otrzymano 2.15 g (100 %) **100** jako mieszninę anomerów w stosunku 1:0.9  $\beta/\alpha$ . R<sub>f</sub> 0.5 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); wybrane sygnały <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 6.39 (d, *J* 3.7 Hz, 0.9H,  $\alpha$  anomer), 5.59 (d, *J* 8.1 Hz, 1H,  $\beta$  anomer), 2.12 (s, 2.7H,  $\alpha$  anomer), 2.04 (s, 3H,  $\beta$  anomer); <sup>13</sup>C NMR\* (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 169.6, 169.4, 138.6, 138.49, 138.47, 138.4, 138.2, 138.0, 137.8, 137.7, 128.5 – 127.4 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 94.3, 90.8, 82.4, 78.6, 78.2, 75.4, 75.3, 74.9, 74.7, 74.5, 74.1, 73.6, 73.5, 73.4, 73.08, 73.05, 72.9, 71.8, 68.4, 67.9, 21.2, 21.0; \*dla obu anomerów; IR (film, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\nu$ : 3030, 2913, 2870, 1752, 1454, 1227, 1103, 1056, 736, 698 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>36</sub>H<sub>38</sub>O<sub>7</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 605.2515; otrzymano: 605.2519.



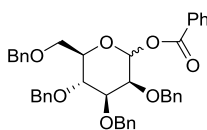
**1-O-Benzoil-2,3,4,6-tetra-O-benzylo-D-galaktopiranoza (101)**;<sup>243</sup> otrzymany zgodnie ze standardowo stosowaną procedurą benzoilowania wychodząc z 2,3,4,6-tetra-O-benzylo-D-galaktopiranozy (1.5 g, 2.8 mmol); otrzymano 1.6 g (89 %) **101** jako mieszninę anomerów w stosunku 1:0.9  $\alpha/\beta$ . R<sub>f</sub> 0.45 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); wybrane sygnały <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 6.59 (d, *J* 3.6 Hz, 1H,  $\alpha$  anomer), 5.84 (d, *J* 8.0 Hz, 0.9H,  $\beta$  anomer); <sup>13</sup>C NMR\* (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 165.0, 164.9, 138.50 (2x), 138.49, 138.2, 138.09, 138.06, 137.74, 137.70, 134.6 – 127.4 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 95.0, 91.5, 82.5, 78.4, 78.0, 75.5, 75.3, 75.0, 74.8, 74.6, 74.2, 73.6, 73.5, 73.3, 73.1, 73.0, 72.9, 72.1, 68.3, 68.0; \*dla obu anomerów; IR (film, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\nu$ : 3031, 2916, 2870, 1730, 1453, 1267, 1100, 1065, 736, 698 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>41</sub>H<sub>40</sub>O<sub>7</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 667.2672; otrzymano: 667.2668.



**1-O-Acetylo-2,3,4,6-tetra-O-benzylo- $\alpha$ -D-mannopiranoza (102a)**;<sup>244</sup> otrzymany zgodnie ze standardowo stosowaną procedurą acylowania wychodząc z **106** (1.34 g, 2.48 mmol); otrzymano 1.24 g (86 %) **102a** jako pojedynczy anomer  $\alpha$ . R<sub>f</sub> 0.29 (heksan/AcOEt 4:1 v/v);  $[\alpha]_D$  +28.0 (c 0.61, CHCl<sub>3</sub>); lit.<sup>244</sup>  $[\alpha]_D$  +29.3 (c 1.3, CHCl<sub>3</sub>); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.41 – 7.38 (m, 2H), 7.36 – 7.25 (m, 16H), 7.19 – 7.15 (m, 2H), 6.22 (d, *J* 2.0 Hz, 1H), 4.89 (d, *J*

10.6 Hz, 1H), 4.78 (d, *J* 12.3 Hz, 1H), 4.73 (d, *J* 12.3 Hz, 1H), 4.66 (d, *J* 12.1 Hz, 1H), 4.59 (d, *J* 11.7 Hz, 1H), 4.58 – 4.52 (m, 3H), 4.08 (t, *J* 9.7 Hz, 1H), 3.87 – 3.82 (m, 2H), 3.78 (dd, *J* 11.0, 4.7 Hz, 1H), 3.75 – 3.73 (m, 1H), 3.71 (dd, *J* 11.0, 1.8 Hz, 1H), 2.01 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 169.0, 138.2 (2x), 138.1, 137.8, 128.4 (2x), 128.34, 128.29, 128.02, 127.97, 127.8, 127.73, 127.70, 127.68 (2x), 127.5, 91.9, 79.1, 75.3, 74.4, 74.2, 73.5, 73.4, 72.4, 72.1, 68.9, 21.0; IR (film) *v*: 3030, 2902, 2867, 1753, 1454, 1369, 1227, 1154, 1098, 1027, 951, 738, 698 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>36</sub>H<sub>38</sub>O<sub>7</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 605.2515; otrzymano: 605.2532.

**1-O-Acetylo-2,3,4,6-tetra-O-benzyl-β-D-mannopiranoza (102b)**;<sup>245</sup> otrzymano zgodnie ze standardowo stosowaną procedurą acylowania wychodząc z **106** (1.34 g, 2.48 mmol); otrzymano 87 mg (6 %) **102b** jako pojedynczy anomer β. *R<sub>f</sub>* 0.21 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); [α]<sub>D</sub> +7.5 (c 0.6, CHCl<sub>3</sub>); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.43 – 7.40 (m, 2H), 7.35 – 7.23 (m, 16H), 7.17 – 7.13 (m, 2H), 5.59 (s, 1H), 4.88 – 4.85 (m, 3H), 4.65 – 4.58 (m, 3H), 4.54 – 4.51 (m, 2H), 3.99 (t, *J* 9.4 Hz, 1H), 3.94 (d, *J* 2.7 Hz, 1H), 3.76 – 3.74 (m, 2H), 3.61 (dd, *J* 9.4, 2.7 Hz, 1H), 3.58 – 3.54 (m, 1H), 2.07 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 169.0, 138.3, 138.2, 138.1, 137.9, 128.4, 128.31, 128.27, 128.20, 128.19, 127.97, 127.96, 127.73, 127.66, 127.62, 127.58, 127.5, 93.3, 82.2, 76.5, 75.1, 74.3, 74.1, 73.5, 73.4, 72.2, 68.9, 21.1; IR (film) *v*: 3030, 2904, 2867, 1757, 1454, 1366, 1224, 1100, 1062, 1028, 738, 698 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>36</sub>H<sub>38</sub>O<sub>7</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 605.2515; otrzymano: 605.2520.

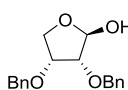


**1-O-Benzoilo-2,3,4,6-tetra-O-benzyl-α-D-mannopiranoza (103a)**;<sup>246</sup> otrzymano zgodnie ze standardowo stosowaną procedurą benzoilowania wychodząc z **106** (1.86 g, 3.44 mmol); obtained 1.3 g (59 %) **103a** jako pojedynczy anomer α. *R<sub>f</sub>* 0.45

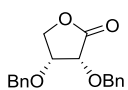
(heksan/AcOEt 4:1 v/v); [α]<sub>D</sub> +58.5 (c 0.8, CHCl<sub>3</sub>); lit.<sup>246</sup> [α]<sub>D</sub> +44.4 (c 1.58, CHCl<sub>3</sub>); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.96 – 7.90 (m, 2H), 7.61 – 7.55 (m, 1H), 7.48 – 7.40 (m, 4H), 7.37 – 7.24 (m, 16H), 7.23 – 7.20 (m, 2H), 6.49 (d, *J* 1.9 Hz, 1H), 4.94 (d, *J* 10.6 Hz, 1H), 4.85 (d, *J* 12.3 Hz, 1H), 4.80 (d, *J* 12.3 Hz, 1H), 4.70 (d, *J* 12.1 Hz, 1H), 4.65 – 4.61 (m, 2H), 4.59 (d, *J* 10.6 Hz, 1H), 4.55 (d, *J* 12.1 Hz, 1H), 4.20 (t, *J* 9.7 Hz, 1H), 4.01 – 3.93 (m, 2H), 3.88 – 3.86 (m, 1H), 3.84 (dd, *J* 11.1, 4.4 Hz, 1H), 3.74 (dd, *J* 11.1, 1.8 Hz, 1H); <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 164.4, 138.3, 138.2, 138.0, 137.8, 133.5, 129.8, 129.4, 128.5, 128.39 (2x), 128.37, 128.3, 128.2, 128.0, 127.89, 127.86, 127.8 (2x), 127.7, 127.5, 92.3, 79.1, 75.4, 74.8, 74.3, 73.7, 73.5, 72.5, 72.1, 68.8; IR (film) *v*: 3031, 2904, 2867, 1732, 1453, 1265, 1106, 1085, 1065, 1026, 943, 738, 698 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>41</sub>H<sub>40</sub>O<sub>7</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 667.2672; otrzymano: 667.2684.

**1-O-Benzoilo-2,3,4,6-tetra-O-benzyl-β-D-mannopiranoza (103b)**; otrzymano zgodnie ze standardowo stosowaną procedurą benzoilowania wychodząc z **106** (1.86 g, 3.44 mmol); otrzymano 0.2 g (9 %) **103b** jako pojedynczy anomer β. *R<sub>f</sub>* 0.35 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); [α]<sub>D</sub> -25.2 (c 0.99, CHCl<sub>3</sub>); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 8.05 – 8.01 (m, 2H), 7.61 – 7.55 (m, 1H), 7.44 – 7.38 (m, 4H), 7.35 – 7.16 (m, 18H), 5.91 (d, *J* 1.0 Hz, 1H), 4.95 – 4.86 (m, 3H), 4.66 (d, *J* 11.8 Hz, 1H), 4.64 – 4.60 (m, 2H), 4.57 (d, *J* 10.8 Hz, 1H), 4.53 (d, *J* 12.1 Hz, 1H), 4.10 (dd, *J* 2.8, 0.9 Hz, 1H), 4.05 (t, *J* 9.1 Hz, 1H), 3.82 (dd, *J* 11.0, 2.5 Hz, 1H), 3.78 (dd, *J* 11.0, 5.0 Hz, 1H), 3.72 (dd, *J* 9.1, 2.9 Hz, 1H), 3.68 (ddd, *J* 9.1, 5.0, 2.6 Hz, 1H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 164.8, 138.3, 138.20, 138.15, 138.0, 133.5, 130.1, 129.2, 128.43, 128.39, 128.33, 128.25,

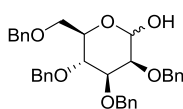
128.2, 127.99, 127.97, 127.9, 127.73, 127.68, 127.62, 127.55, 127.5, 93.8, 81.9, 76.5, 74.9, 74.3, 74.1, 73.8, 73.4, 72.2, 69.0; IR (film)  $\nu$ : 3031, 2904, 2867, 1733, 1453, 1362, 1267, 1084, 1066, 1027, 737, 698  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{41}\text{H}_{40}\text{O}_7\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 667.2672; otrzymano: 667.2670.



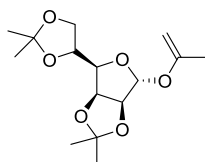
**2,3-Di-O-benzyl- $\beta$ -D-erythrofuranosa (104);**<sup>168</sup> otrzymany zgodnie z procedurą literaturową wychodząc z **105** (1.75 g, 5.88 mmol); otrzymano 1.76 g (100 %) **104** jako pojedynczy anomer  $\beta$ .  $R_f$  0.35 (heksan/AcOEt 3:2 v/v);  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.47 – 7.36 (m, 10H), 5.33 (dd,  $J$  11.6, 4.3 Hz, 1H), 4.83 – 4.71 (m, 4H), 4.30 (d,  $J$  11.7 Hz, 1H), 4.21 (dd,  $J$  10.1, 1.6 Hz, 1H), 4.15 (td,  $J$  4.4, 1.6 Hz, 1H), 3.97 – 3.91 (m, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 137.40, 137.35, 128.5 (2x), 128.01, 127.95, 127.9, 127.8, 95.5, 78.4, 76.5, 72.7, 72.3, 69.9. Dane eksperymentalne są zgodne z podanymi w literaturze.<sup>168</sup>



**2,3-Di-O-benzyl-D-erytronolaktone (105);**<sup>148a</sup> otrzymany zgodnie z procedurą literaturową wychodząc z handlowego D-erytronolaktone (1.26 g, 10.6 mmol); otrzymano 1.87 g (59 %) **105**.  $R_f$  0.47 (heksan/AcOEt 3:2 v/v);  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.42 – 7.27 (m, 10H), 4.94 (d,  $J$  12.1 Hz, 1H), 4.82 (d,  $J$  12.1 Hz, 1H), 4.72 (d,  $J$  12.0 Hz, 1H), 4.63 (d,  $J$  12.0 Hz, 1H), 4.33 (d,  $J$  9.6 Hz, 1H), 4.23 – 4.16 (m, 2H), 4.13 (d,  $J$  4.7 Hz, 1H). Dane eksperymentalne są zgodne z podanymi w literaturze.<sup>168</sup>

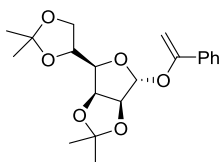


**2,3,4,6-tetra-O-benzyl-D-mannopiranoza (106);**<sup>166-167</sup> (dla anomery  $\alpha$ ); otrzymany zgodnie z procedurą literaturową,<sup>166</sup> wychodząc z **125** (3.52 g, 6.35 mmol); otrzymano 1.52 g (44 %) **106** jako mieszninę anomerów w stosunku 1:026  $\alpha/\beta$ .  $R_f$  0.2 (heksan/AcOEt 4:1 v/v);  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.42 – 7.25\* (m, 22.68H), 7.20 – 7.14\* (m, 2.52H), 5.25\* (d,  $J$  1.6 Hz, 1H), 5.08 (d,  $J$  11.7 Hz, 0.26H), 4.89\* (d,  $J$  10.9 Hz, 1H), 4.86 (d,  $J$  10.8 Hz, 0.26H), 4.75\* (d,  $J$  12.4 Hz, 1H), 4.71\* (d,  $J$  12.2 Hz, 1.52H), 4.66 – 4.64 (m, 0.52H), 4.63 – 4.61\* (m, 2.26H), 4.58\* (d,  $J$  12.2 Hz, 1.26H), 4.55 – 4.52\* (m, 1.26H), 4.50\* (d,  $J$  10.9 Hz, 1H), 4.06 – 4.02\* (m, 1H), 3.96\* (dd,  $J$  9.4, 3.0 Hz, 1H), 3.93 (d,  $J$  9.4 Hz, 0.26H), 3.86\* (m, 1H), 3.83 (dd,  $J$  2.7, 1.2 Hz, 0.26H), 3.81 – 3.78\* (m, 1H), 3.75 – 3.70\* (m, 1.52H), 3.69 – 3.65\* (m, 1H), 3.59 (dd,  $J$  9.4, 2.8 Hz, 0.26H), 3.47 – 3.44 (m, 0.26H); \*sygnały głównego anomery;  $^{13}\text{C}$  NMR\* (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 138.5, 138.37, 138.35, 138.0, 128.5 – 127.5 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 92.7, 79.7, 75.2, 75.0, 74.8, 73.3, 72.7, 72.2, 71.5, 69.6; \*sygnały głównego anomery.



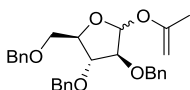
**1-O-(Prop-1-en-2-yl)-2,3:5,6-di-O-izopropylideno- $\alpha$ -D-mannofuranosa (107);** otrzymany według ogólnej procedury<sup>195</sup> wychodząc z **86** (0.50 g; 1.65 mmol); otrzymano 0.46 g (93 %) **107** jako biały osad; mp=47-48 °C;  $[\alpha]_D$  +69.6 (c 1.06,  $\text{CHCl}_3$ );  $R_f$  0.62 (heksan/AcOEt 4:1 v/v);  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 5.42 (s, 1H), 4.82 (dd,  $J$  5.9, 3.6 Hz, 1H), 4.69 (d,  $J$  5.9 Hz, 1H), 4.39 (ddd,  $J$  8.1, 6.2, 4.3 Hz, 1H), 4.13 (d,  $J$  1.9 Hz, 1H), 4.09 (dd,  $J$  8.8, 6.2 Hz, 1H), 4.04 (dd,  $J$  8.8, 4.3 Hz, 1H), 4.01 – 3.99 (m, 1H), 3.97 (dd,  $J$  8.1, 3.6 Hz, 1H), 1.78 (s, 3H), 1.48 (s, 3H), 1.45 (s, 3H), 1.37 (s, 3H), 1.34 (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 156.5, 112.8, 109.3, 103.6, 86.4, 85.2, 81.0, 79.4, 73.0, 66.9, 26.9, 25.9, 25.2, 24.5, 20.7; IR (film,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\nu$ : 2987, 2939, 1637, 1372, 1261, 1210, 1080, 1066, 1027, 990, 849  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla

$C_{15}H_{24}O_6Na$   $[M+Na]^+$ : 323.1471; otrzymano: 323.1467; Anal. obliczono dla  $C_{15}H_{24}O_6$ : C, 59.98; H, 8.05. Otrzymano: C, 60.20; H, 8.06.



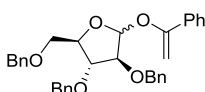
**1-O-(1-Fenyletenylo)-2,3,5,6-di-O-izopropylideno- $\alpha$ -D-mannofuranoza (108);**

otrzymany według ogólnej procedury<sup>195</sup> wychodząc z **87** (0.60 g; 1.65 mmol); otrzymano 0.53 g (88 %) **108** jako biały osad; mp=103-104 °C;  $[\alpha]_D^{20}$  +49.7 (c 1.11,  $CHCl_3$ );  $R_f$  0.53 (heksan/AcOEt 4:1 v/v);  $^1H$  NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 7.56 – 7.52 (m, 2H), 7.35 – 7.29 (m, 3H), 5.59 (s, 1H), 4.90 – 4.86 (m, 2H), 4.80 (d,  $J$  2.8 Hz, 1H), 4.58 (d,  $J$  2.8 Hz, 1H), 4.42 (ddd,  $J$  8.0, 6.3, 4.3 Hz, 1H), 4.11 (dd,  $J$  8.8, 6.3 Hz, 1H), 4.07 – 4.02 (m, 2H), 1.51 (s, 3H), 1.43 (s, 3H), 1.37 (s, 3H), 1.37 (s, 3H);  $^{13}C$  NMR (151 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 157.2, 135.7, 128.7, 128.2, 125.4, 113.0, 109.4, 104.5, 87.7, 85.3, 81.3, 79.5, 73.0, 67.0, 26.9, 25.9, 25.2, 24.6; IR (film,  $CH_2Cl_2$ )  $\nu$ : 2985, 2938, 1623, 1376, 1264, 1210, 1074, 1012, 849  $cm^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $C_{20}H_{26}O_6Na$   $[M+Na]^+$ : 385.1627; otrzymano: 385.1625; Analizę obliczono dla  $C_{20}H_{26}O_6$ : C, 66.28; H, 7.23. Otrzymano: C, 66.31; H, 7.32.



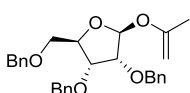
**1-O-(Prop-1-en-2-ylo)-2,3,5-tri-O-benzyl-D-arabinofuranoza (109);**

otrzymany według ogólnej procedury<sup>195</sup> wychodząc z **88** (0.5 g, 1 mmol); otrzymano 446 mg (90 %) **109** jako mieszninę anomerów w stosunku 1:0.5  $\beta/\alpha$ .  $^1H$  NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 7.37–7.25 (m, 22.5H), 5.53\* (s, 1H), 5.39 (d,  $J$  4.1 Hz, 0.5H), 4.69 (d,  $J$  11.8 Hz, 0.5H), 4.63 (d,  $J$  11.4 Hz, 0.5H), 4.61 – 4.49 (m, 8H), 4.27\* (dt,  $J$  6.5, 4.4 Hz, 1H), 4.21 (d,  $J$  1.7 Hz, 0.5H), 4.19 – 4.13 (m, 3.5H), 4.05\* (dd,  $J$  6.5, 3.3 Hz, 1H), 4.03 (s, 1.5H), 3.66\* (dd,  $J$  10.9, 4.1 Hz, 1H), 3.61\* (dd,  $J$  10.9, 4.7 Hz, 1H), 3.57 – 3.51 (m, 1H), 1.83\* (s, 3H), 1.79 (s, 1H); \*sygnały głównego anomeru;  $^{13}C$  NMR (150 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 157.3, 157.1\*, 138.2, 138.2, 138.1\*, 137.9\*, 137.6, 137.4\*, 128.4 - 128.3, 128.0 - 127.5 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 103.3\*, 97.2, 88.2\*, 86.5, 86.0\*, 83.8, 83.04, 83.01\*, 81.6\*, 81.0, 73.4\* (2x), 72.5, 72.4, 72.2, 72.1\*, 71.9\*, 69.3\*, 21.0, 20.9\*; IR (film)  $\nu$ : 2921, 2865, 1662, 1636, 1454, 1266, 1101  $cm^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $C_{29}H_{32}O_5Na$   $[M+Na]^+$ : 483.2147; otrzymano: 483.2150.



**1-O-(1-Fenyletenylo)-2,3,5-tri-O-benzyl-D-arabinofuranoza (110);**

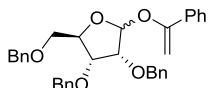
otrzymany według ogólnej procedury<sup>195</sup> wychodząc z **89** (524 mg, 1 mmol); otrzymano 318 mg (61 %) **110** jako mieszninę anomerów w stosunku 1:0.3  $\beta/\alpha$ .  $^1H$  NMR\* (500 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta$ : 7.77 – 7.73 (m, 2H), 7.27–7.22 (m, 3H), 7.15 – 6.97 (m, 15H), 5.47 (d,  $J$  4.4 Hz, 1H), 4.84 (dd,  $J$  9.1, 2.4 Hz, 2H), 4.64 (d,  $J$  12.1 Hz, 1H), 4.59 (d,  $J$  12.1 Hz, 1H), 4.47 – 4.42 (m, 1H), 4.39 (d,  $J$  11.7 Hz, 1H), 4.37 – 4.32 (m, 1H), 4.32 – 4.29 (m, 1H), 4.20 (d,  $J$  6.0 Hz, 2H), 4.12 (dd,  $J$  7.1, 4.4 Hz, 1H), 3.52 (dd,  $J$  6.0, 2.6 Hz, 2H);  $^{13}C$  NMR\* (125 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta$ : 158.2, 138.7, 138.5, 138.0, 136.2, 128.2 - 127.2 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 125.4, 98.5, 86.8, 84.7, 83.3, 81.5, 73.0, 72.13 (2x), 72.09; \*sygnały głównego anomeru; IR (film)  $\nu$ : 2929, 2865, 1623, 1495, 1454, 1280, 1120  $cm^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $C_{34}H_{34}O_5Na$   $[M+Na]^+$ : 545.2304; otrzymano: 545.2310.



**1-O-(Prop-1-en-2-ylo)-2,3,5-tri-O-benzyl-D-rybofuranose (111);** otrzymany według ogólnej procedury<sup>195</sup> wychodząc z **90** (0.57 g, 1.22 mmol); otrzymano 0.56 g (100 %)

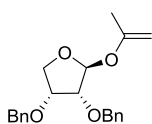


**111** jako pojedynczy anomer  $\beta$ .  $R_f$  0.52 (heksan/AcOEt 4:1 v/v);  $[\alpha]_D +12.1$  (c 0.99, CHCl<sub>3</sub>); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.38 – 7.25 (m, 15H), 5.50 (d,  $J$  1.1 Hz, 1H), 4.70 (d,  $J$  12.1 Hz, 1H), 4.65 (d,  $J$  12.1 Hz, 1H), 4.61 – 4.50 (m, 4H), 4.36 (ddd,  $J$  6.7, 5.1, 4.1 Hz, 1H), 4.15 (d,  $J$  1.8 Hz, 1H), 4.11 (dd,  $J$  6.7, 4.7 Hz, 1H), 4.01 – 3.96 (m, 2H), 3.62 (dd,  $J$  11.0, 4.0 Hz, 1H), 3.56 (dd,  $J$  11.0, 5.2 Hz, 1H), 1.72 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 157.0, 138.4, 137.80, 137.76, 128.4, 128.3, 128.2, 127.9, 127.80 (2x), 127.75, 127.5, 127.4, 102.1, 85.9, 81.3, 79.9, 78.1, 73.2, 72.5, 72.3, 70.7, 20.8; IR (film)  $\nu$ : 3030, 2923, 2863, 1663, 1638, 1454, 1267, 1126, 1096, 1042, 810, 735, 698 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla C<sub>29</sub>H<sub>32</sub>O<sub>5</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 483.2147; otrzymano: 483.2150.



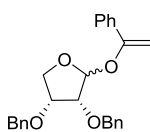
**1-O-(1-Fenyletenylo)-2,3,5-tri-O-benzyl- $\beta$ -D-rybofuranosa (112a)**; otrzymany według ogólnej procedury<sup>195</sup> wychodząc z **91** (0.5 g, 0.95 mmol); otrzymano 265 mg (53 %) **112a** jako pojedynczy anomer  $\beta$ .  $R_f$  0.39 (heksan/AcOEt 4:1 v/v);  $[\alpha]_D -6.5$  (c 1.09, CHCl<sub>3</sub>); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.51 – 7.48 (m, 2H), 7.39 – 7.27 (m, 13H), 7.24 – 7.19 (m, 5H), 5.67 (d,  $J$  0.9 Hz, 1H), 4.79 (d,  $J$  2.8 Hz, 1H), 4.72 (d,  $J$  12.1 Hz, 1H), 4.69 (d,  $J$  12.1 Hz, 1H), 4.61 (d,  $J$  11.7 Hz, 1H), 4.57 (d,  $J$  2.8 Hz, 1H), 4.55 (d,  $J$  11.7 Hz, 1H), 4.54 (d,  $J$  12.2 Hz, 1H), 4.51 (d,  $J$  12.2 Hz, 1H), 4.42 (ddd,  $J$  6.7, 5.0, 4.1 Hz, 1H), 4.21 (dd,  $J$  6.7, 4.7 Hz, 1H), 4.13 (dd,  $J$  4.6, 1.2 Hz, 1H), 3.64 (dd,  $J$  11.0, 3.9 Hz, 1H), 3.58 (dd,  $J$  11.0, 5.1 Hz, 1H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 157.4, 138.3, 137.72, 137.66, 135.9, 128.5, 128.43, 128.36, 128.2, 128.1, 127.92, 127.88, 127.87, 127.8, 127.5, 127.4, 125.4, 102.8, 87.0, 81.5, 80.0, 78.1, 73.3, 72.6, 72.5, 70.6; IR (film)  $\nu$ : 3030, 2926, 2863, 1624, 1496, 1454, 1281, 1120, 1090, 1027, 737, 697 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla C<sub>34</sub>H<sub>34</sub>O<sub>5</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 545.2304; otrzymano: 545.2303.

**1-O-(1-Fenyletenylo)-2,3,5-tri-O-benzyl- $\alpha$ -D-rybofuranosa (112b)**; otrzymany według ogólnej procedury<sup>195</sup> wychodząc z **91** (0.5 g, 0.95 mmol); otrzymano 78 mg (16 %) **112b** jako pojedynczy anomer  $\alpha$ .  $R_f$  0.33 (heksan/AcOEt 4:1 v/v);  $[\alpha]_D +72.8$  (c 0.94, CHCl<sub>3</sub>); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.77 – 7.74 (m, 2H), 7.40 – 7.24 (m, 18H), 5.68 (d,  $J$  3.6 Hz, 1H), 4.90 (d,  $J$  2.6 Hz, 1H), 4.83 (d,  $J$  12.0 Hz, 1H), 4.73 (d,  $J$  12.0 Hz, 1H), 4.69 (d,  $J$  12.0 Hz, 1H), 4.64 (d,  $J$  2.6 Hz, 1H), 4.61 (d,  $J$  12.0 Hz, 1H), 4.56 (d,  $J$  12.1 Hz, 1H), 4.47 (d,  $J$  12.1 Hz, 1H), 4.40 (dd,  $J$  6.1, 3.5 Hz, 1H), 4.09 – 4.04 (m, 2H), 3.55 (dd,  $J$  10.6, 3.8 Hz, 1H), 3.50 (dd,  $J$  10.6, 3.4 Hz, 1H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 158.1, 138.5, 138.0, 137.9, 136.1, 128.39, 128.37, 128.3, 128.2, 128.0, 127.9, 127.82, 127.77, 127.7, 127.6, 127.5, 125.6, 98.6, 86.9, 83.0, 78.6, 76.0, 73.5, 72.7, 72.5, 69.9; IR (film)  $\nu$ : 3030, 2924, 2863, 1621, 1495, 1452, 1281, 1120, 1042, 1027, 737, 697 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla C<sub>34</sub>H<sub>34</sub>O<sub>5</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 545.2304; otrzymano: 545.2305.



**1-O-(Prop-1-en-2-ylo)-2,3-Di-O-benzyl- $\beta$ -D-erythrofuranosa (113)**; otrzymany według ogólnej procedury<sup>195</sup> wychodząc z **92** (0.41 g, 1.2 mmol); otrzymano 0.4 g (98 %) **113** jako pojedynczy anomer  $\beta$ .  $[\alpha]_D -48.9$  (c 0.59, CHCl<sub>3</sub>);  $R_f$  0.51 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.38 – 7.27 (m, 10H), 5.55 (d,  $J$  2.3 Hz, 1H), 4.68 (s, 2H), 4.62 (d,  $J$  12.0 Hz, 1H), 4.58 (d,  $J$  12.0 Hz, 1H), 4.21 (dd,  $J$  9.9, 5.0 Hz, 1H), 4.15 (d,  $J$  1.8 Hz, 1H), 4.08 (dd,  $J$  9.3, 5.4 Hz, 1H), 4.03 – 3.98 (m, 3H), 1.79 (d,  $J$  0.5 Hz, 3H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 157.3, 137.8, 137.7, 128.41,

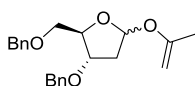
128.38, 127.9, 127.81, 127.80 (2x), 102.9, 85.8, 81.5, 76.9, 72.4, 72.3, 70.2, 20.8; IR (film)  $\nu$ : 3031, 2924, 2896, 2872, 1662, 1637, 1496, 1454, 1375, 1267, 1147, 1091, 1045, 1028, 989, 738, 698  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 363.1572; otrzymano: 363.1576.



**1-O-(1-Fenyletenylo)-2,3-Di-O-benzyl- $\beta$ -D-erythrofuranosa (114a)**; otrzymany według ogólnej procedury<sup>195</sup> wychodząc z **93a** (0.214 g, 0.53 mmol); otrzymano 0.108 g (51 %)

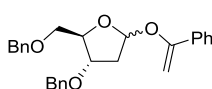
**114a** jako pojedynczy anomer  $\beta$ .  $[\alpha]_D -79.1$  (c 0.5,  $\text{CHCl}_3$ );  $R_f$  0.56 (heksan/AcOEt 4:1 v/v);  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.55 – 7.51 (m, 2H), 7.41 – 7.29 (m, 13H), 5.72 (d,  $J$  2.2 Hz, 1H), 4.80 (d,  $J$  2.8 Hz, 1H), 4.74 (d,  $J$  12.1 Hz, 1H), 4.71 (d,  $J$  12.1 Hz, 1H), 4.66 (d,  $J$  11.9 Hz, 1H), 4.62 (d,  $J$  11.9 Hz, 1H), 4.58 (d,  $J$  2.8 Hz, 1H), 4.30 (dd,  $J$  9.8, 4.8 Hz, 1H), 4.19 (dd,  $J$  4.7, 2.3 Hz, 1H), 4.14 (dd,  $J$  9.3, 5.3 Hz, 1H), 4.08 (dd,  $J$  9.3, 4.7 Hz, 1H);  $^{13}\text{C NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 157.7, 137.8, 137.6, 135.9, 128.6, 128.4 (2x), 128.1, 127.91, 127.89, 127.86 (2x), 125.4, 103.8, 87.1, 81.7, 76.9, 72.6, 72.4, 70.4; IR (film)  $\nu$ : 3030, 2931, 2896, 2871, 1623, 1495, 1453, 1279, 1119, 1074, 1026, 995, 737, 697  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 425.1729; otrzymano: 425.1736.

**1-O-(1-Fenyletenylo)-2,3-Di-O-benzyl- $\alpha$ -D-erythrofuranosa (114b)**; otrzymany według ogólnej procedury<sup>195</sup> wychodząc z **93b** (0.163 g, 0.4 mmol); otrzymano 74 mg (46 %) **114b** jako pojedynczy anomer  $\alpha$ .  $[\alpha]_D +80.6$  (c 0.6,  $\text{CHCl}_3$ );  $R_f$  0.44 (heksan/AcOEt 4:1 v/v);  $^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.75 – 7.71 (m, 2H), 7.40 – 7.26 (m, 13H), 5.60 (d,  $J$  4.4 Hz, 1H), 4.88 (d,  $J$  2.6 Hz, 1H), 4.84 (d,  $J$  12.0 Hz, 1H), 4.75 (d,  $J$  12.1 Hz, 1H), 4.69 (d,  $J$  12.1 Hz, 2H), 4.64 (d,  $J$  12.0 Hz, 2H), 4.59 (d,  $J$  2.6 Hz, 1H), 4.17 – 4.13 (m, 1H), 4.13 – 4.06 (m, 2H), 3.97 (dd,  $J$  5.9, 4.4 Hz, 1H);  $^{13}\text{C NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 158.2, 138.4, 137.7, 136.1, 128.6 – 127.4 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 125.6, 97.5, 86.7, 79.0, 74.4, 72.6, 72.4, 71.9; IR (film)  $\nu$ : 3030, 2924, 2852, 1631, 1452, 1276, 1132, 1086, 1024, 739, 713  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 425.1729; otrzymano: 425.1735.



**1-O-(Prop-1-en-2-ylo)-3,5-di-O-benzyl-2-deoksy-D-erythropentofuranosa (115)**;

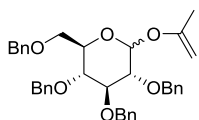
otrzymany według ogólnej procedury<sup>195</sup> wychodząc z **94** (480 mg, 1.35 mmol); otrzymano 361 mg (76 %) **115** jako mieszninę anomerów w stosunku 1:0.3  $\beta/\alpha$ .  $R_f$  0.61 (heksan/AcOEt 4:1 v/v);  $^1\text{H NMR}^*$  (600 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 7.22 – 7.02 (m, 10H), 5.60 (dd,  $J$  5.5, 2.3 Hz, 1H), 4.41 – 4.38 (m, 2H), 4.30 – 4.27 (m, 2H), 4.25 – 4.20 (m, 2H), 4.15 – 4.11 (m, 1H), 3.99 (s, 1H), 3.50 (dd,  $J$  10.0, 5.2 Hz, 1H), 3.42 (dd,  $J$  10.0, 7.0 Hz, 1H), 2.15 (ddd,  $J$  13.6, 6.9, 2.3 Hz, 1H), 2.01 (dt,  $J$  13.6, 5.4 Hz, 1H), 1.65 (d,  $J$  0.5 Hz, 3H); \*sygnały głównego anomeru;  $^{13}\text{C NMR}^*$  (151 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 157.2, 138.7, 138.5, 128.2 – 127.2 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 111.9, 101.4, 83.6, 79.8, 73.0, 71.5, 71.1, 39.2, 20.7; \*sygnały głównego anomeru; IR (film)  $\nu$ : 3030, 2920, 2865, 1658, 1633, 1452, 1364, 1269, 1093, 1026, 734, 697  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 377.1729; otrzymano: 377.1720.



**1-O-(1-Fenyletenylo)-3,5-di-O-benzyl-2-deoksy-D-erythropentofuranosa (116)**;

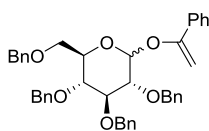
otrzymany według ogólnej procedury<sup>195</sup> wychodząc z **95** (407 mg, 1.12 mmol); otrzymano 378 mg (81 %) **116** jako mieszninę anomerów w stosunku 1:1  $\beta/\alpha$ .  $R_f$  0.61 (heksan/AcOEt 4:1 v/v);  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 7.79 – 7.75 (m, 2H), 7.64 – 7.60 (m, 2H), 7.30 – 7.05 (m, 26H), 5.77 –

5.73 (m, 2H), 4.90 (d, *J* 2.3 Hz, 1H), 4.82 (d, *J* 2.4 Hz, 1H), 4.81 (d, *J* 2.4 Hz, 1H), 4.79 (d, *J* 2.3 Hz, 1H), 4.51 – 4.47 (m, 2H), 4.41 – 4.20 (m, 9H), 4.06 – 4.02 (m, 1H), 3.53 (dd, *J* 10.0, 5.2 Hz, 1H), 3.47 (dd, *J* 10.0, 7.0 Hz, 1H), 3.37 (d, *J* 4.1 Hz, 2H), 2.34 – 2.27 (m, 1H), 2.27 – 2.22 (m, 1H), 2.15 – 2.07 (m, 1H), 2.03 – 1.96 (m, 1H); <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ: 158.1, 158.0, 138.61, 138.55, 138.49, 138.48, 136.7, 136.6, 128.3 – 127.1 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 125.6, 125.4, 102.3, 101.5, 86.7, 86.0, 83.9, 83.7, 79.8, 79.1, 73.1, 73.0, 71.4, 71.2, 71.0, 70.2, 39.4, 38.5; IR (film) ν: 3030, 2926, 2863, 1621, 1495, 1454, 1281, 1093, 1027, 737, 697 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>27</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 439.1885; otrzymano: 439.1880.



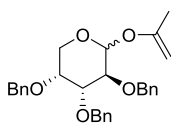
**1-O-(Prop-1-en-2-yl)-2,3,4,6-tetra-O-benzylo-D-glukopiranoza (117);<sup>232</sup>**

otrzymano według ogólnej procedury<sup>195</sup> wychodząc z **96** (1 g; 1.7 mmol); otrzymano 0.86 g (87 %) **117** jako mieszninę anomerów w stosunku 4:1 **α/β**. R<sub>f</sub> 0.57 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); <sup>1</sup>H NMR\* (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.39 – 7.25 (m, 18H), 7.15 – 7.13 (m, 2H), 5.33 (d, *J* 3.5 Hz, 1H), 5.02 (d, *J* 10.8 Hz, 1H), 4.85 (d, *J* 10.8 Hz, 2H), 4.76 (d, *J* 12.0 Hz, 1H), 4.67 (d, *J* 12.0 Hz, 1H), 4.64 (d, *J* 12.1 Hz, 1H), 4.49 (d, *J* 10.6 Hz, 1H), 4.45 (d, *J* 12.1 Hz, 1H), 4.30 (d, *J* 1.6 Hz, 1H), 4.09 – 4.05 (m, 2H), 3.78 – 3.74 (m, 3H), 3.66 – 3.60 (m, 2H), 1.88 (s, 3H) \*sygnały głównego anomeru; <sup>13</sup>C NMR\* (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 157.1, 138.9, 138.2, 138.1, 137.9, 128.5, 128.38, 128.37, 128.3, 128.0, 127.92 (2x), 127.90, 127.8, 127.70, 127.68, 127.6, 93.8, 87.0, 82.0, 79.6, 77.4, 75.7, 75.2, 73.5, 73.0, 70.6, 68.3, 20.6; \*sygnały głównego anomeru; IR (film, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ν: 3030, 2921, 2865, 1664, 1639, 1453, 1267, 1088, 1073, 1029, 737, 697 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>37</sub>H<sub>40</sub>O<sub>6</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 603.2723; otrzymano: 603.2734.



**1-O-(1-Fenyletenyl)-2,3,4,6-tetra-O-benzylo-D-glukopiranoza (118);**

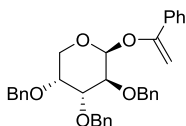
otrzymano według ogólnej procedury<sup>195</sup> wychodząc z **97** (1.3 g; 2 mmol); otrzymano 1.27 g (99 %) **118** jako mieszninę anomerów w stosunku 5:1 **α/β**. R<sub>f</sub> 0.57 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); <sup>1</sup>H NMR\* (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.71 – 7.68 (m, 2H), 7.40 – 7.23 (m, 21H), 7.16 – 7.12 (m, 2H), 5.48 (d, *J* 3.4 Hz, 1H), 5.04 (d, *J* 10.9 Hz, 1H), 4.89 – 4.83 (m, 3H), 4.77 (d, *J* 11.9 Hz, 1H), 4.73 – 4.68 (m, 2H), 4.64 (d, *J* 12.1 Hz, 1H), 4.50 (d, *J* 10.9 Hz, 1H), 4.45 (d, *J* 12.1 Hz, 1H), 4.17 (t, *J* 9.2 Hz, 1H), 3.87 – 3.83 (m, 1H), 3.81 (d, *J* 8.8 Hz, 1H), 3.79 – 3.72 (m, 3H), 3.64 (dd, *J* 10.7, 1.9 Hz, 1H) \*sygnały głównego anomeru; <sup>13</sup>C NMR\* (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 158.0, 138.8, 138.3, 138.2, 137.9, 135.8, 128.6, 128.39, 128.36, 128.33, 128.31, 128.2, 128.0, 127.9, 127.79, 127.76, 127.72, 127.67, 127.60, 127.57, 125.5, 95.3, 87.8, 82.0, 80.0, 77.3, 75.7, 75.0, 73.4, 72.9, 70.8, 68.3; \*sygnały głównego anomeru; IR (film, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ν: 3030, 2920, 2865, 1624, 1496, 1453, 1281, 1099, 1073, 1028, 736, 696 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>42</sub>H<sub>42</sub>O<sub>6</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 665.2879; otrzymano: 665.2864.



**1-O-(Prop-1-en-2-yl)-2,3,4-tri-O-benzylo-D-arabinopiranoza (119);** otrzymany

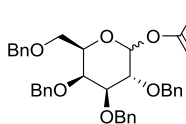
według ogólnej procedury<sup>195</sup> wychodząc z **98** (0.51 g, 1.1 mmol); otrzymano 0.46 g (90 %) **119** jako mieszninę anomerów w stosunku 1:0.15 **β:α**. Analizy podano dla anomeru **β**; [α]<sub>D</sub> -60.4 (c 0.24, CHCl<sub>3</sub>); R<sub>f</sub> 0.51 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.37 – 7.26 (m, 15H), 5.36 (d, *J* 3.4 Hz, 1H), 4.81 (d, *J* 12.0 Hz, 1H), 4.76 (d, *J* 11.8 Hz, 1H), 4.71 (s, 2H), 4.69 (d, *J* 12.0

Hz, 1H), 4.65 (d, *J* 11.8 Hz, 1H), 4.21 (d, *J* 1.5 Hz, 1H), 4.07 (dd, *J* 9.5, 3.4 Hz, 1H), 4.04 (s, 1H), 3.94 (dd, *J* 9.5, 3.2 Hz, 1H), 3.81 – 3.78 (m, 1H), 3.71 (dd, *J* 12.5, 2.7 Hz, 1H), 3.64 (dd, *J* 12.5, 1.2 Hz, 1H), 1.85 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 157.4, 138.7, 138.6, 138.3, 128.33, 128.31, 128.28, 127.9, 127.8, 127.60, 127.58, 127.54, 127.46, 95.0, 86.7, 77.1, 76.0, 73.7, 73.3, 72.7, 71.8, 60.9, 20.6; IR (film) ν: 3030, 2923, 2871, 1663, 1637, 1454, 1268, 1133, 1102, 1058, 1027, 979, 737, 697 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>29</sub>H<sub>32</sub>O<sub>5</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 483.2147; otrzymano: 483.2146.



**1-O-(1-Fenylloetenyl)-2,3,4-tri-O-benzyl-β-D-arabinopiranoza (120)**; otrzymany według ogólnej procedury<sup>195</sup> wychodząc z **99** (0.5 g, 0.95 mmol); otrzymano 0.27 g (54 %) **120** jako pojedynczy anomer β. R<sub>f</sub> 0.57 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); [α]<sub>D</sub> -76.0 (c 1.08, CHCl<sub>3</sub>);

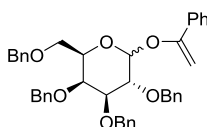
<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.69 – 7.65 (m, 2H), 7.40 – 7.24 (m, 18H), 5.52 (d, *J* 3.4 Hz, 1H), 4.87 (d, *J* 11.8 Hz, 1H), 4.82 (d, *J* 2.5 Hz, 1H), 4.79 (d, *J* 11.9 Hz, 1H), 4.76 – 4.70 (m, 4H), 4.66 (d, *J* 2.5 Hz, 1H), 4.19 (dd, *J* 9.8, 3.4 Hz, 1H), 4.06 (dd, *J* 9.8, 3.2 Hz, 1H), 3.81 (s, 1H), 3.77 (dd, *J* 12.6, 2.3 Hz, 1H), 3.72 (d, *J* 12.6 Hz, 1H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 158.4, 138.7, 138.63, 138.3, 136.0, 128.6, 128.4, 128.29, 128.27, 128.2, 127.9, 127.7, 127.64, 127.62, 127.49, 127.48, 125.6, 96.6, 87.8, 77.0, 76.5, 73.8, 73.2, 72.6, 71.8, 61.1; IR (film) ν: 3030, 2926, 2871, 1623, 1495, 1454, 1281, 1100, 1055, 1027, 737, 697 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>34</sub>H<sub>34</sub>O<sub>5</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 545.2304; otrzymano:



545.2303.

**1-O-(Prop-1-en-2-yl)-2,3,4,6-tetra-O-benzyl-D-galaktopiranoza (121)**;<sup>232</sup>

otrzymany według ogólnej procedury<sup>195</sup> wychodząc z **100** (0.63 g, 1.08 mmol); otrzymano 0.59 g (95 %) **121** jako mieszaninę anomerów w stosunku 1:0.4 β/α. R<sub>f</sub> 0.55 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); wybrane sygnały <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 5.37 (d, *J* 3.7 Hz, 0.4H, α anomer), 4.83 (d, *J* 7.8 Hz, 1H, β anomer), 1.88 (s, 4.2H, αβ); <sup>13</sup>C NMR\* (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 158.0, 157.5, 138.8, 138.7, 138.63, 138.60, 138.5, 138.4, 138.0, 137.9, 128.4 – 127.4 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 100.1, 94.6, 87.1, 86.3, 82.1, 79.0, 78.7, 76.1, 75.3, 74.87, 74.85, 74.5, 73.7, 73.6, 73.43, 73.40, 73.2, 73.1, 73.0, 69.8, 68.73, 68.65, 20.8, 20.7; \*dla obu anomerów; IR (film, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ν: 3030, 2919, 2868, 1664, 1639, 1454, 1267, 1101, 1080, 736, 697 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>37</sub>H<sub>40</sub>O<sub>6</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 603.2723; otrzymano: 603.2717.

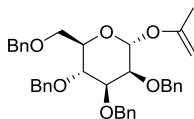


**1-O-(1-Fenylloetenyl)-2,3,4,6-tetra-O-benzyl-α-D-galaktopiranoza (122a)**;

otrzymany według ogólnej procedury<sup>195</sup> wychodząc z **101** (0.54 g, 0.84 mmol); otrzymano 225 mg (42 %) **122a** jako pojedynczy anomer α. [α]<sub>D</sub> +47.0 (c 0.64, CHCl<sub>3</sub>); R<sub>f</sub> 0.57 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.98 – 7.95 (m, 1H), 7.69 – 7.65 (m, 2H), 7.43 – 7.23 (m, 22H), 5.51 (d, *J* 3.6 Hz, 1H), 4.99 (d, *J* 11.3 Hz, 1H), 4.88 (d, *J* 11.8 Hz, 1H), 4.84 – 4.79 (m, 3H), 4.73 – 4.69 (m, 2H), 4.60 (d, *J* 11.3 Hz, 1H), 4.46 (d, *J* 11.6 Hz, 1H), 4.39 (d, *J* 11.6 Hz, 1H), 4.21 (dd, *J* 10.0, 3.6 Hz, 1H), 4.12 (dd, *J* 10.0, 2.8 Hz, 1H), 4.08 – 4.03 (m, 2H), 3.62 (dd, *J* 9.3, 7.5 Hz, 1H), 3.54 (dd, *J* 9.3, 5.6 Hz, 1H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 158.3, 138.70, 138.66, 138.6, 138.0, 136.0, 130.4 – 125.5 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 96.2, 88.2, 78.8, 76.6, 74.88, 74.86, 73.3, 73.04, 72.97, 70.1, 68.7; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ: 7.86 – 7.81 (m, 2H), 7.38 – 7.30 (m,

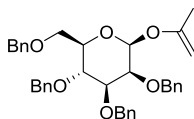
4H), 7.23 – 6.99 (m, 19H), 5.59 (d, *J* 3.5 Hz, 1H), 5.04 (d, *J* 11.2 Hz, 1H), 4.97 (d, *J* 2.2 Hz, 1H), 4.86 (d, *J* 2.2 Hz, 1H), 4.66 (d, *J* 11.8 Hz, 1H), 4.58 (d, *J* 11.3 Hz, 1H), 4.52 (dd, *J* 11.7, 9.3 Hz, 2H), 4.39 (d, *J* 11.7 Hz, 1H), 4.33 – 4.16 (m, 4H), 4.10 (dd, *J* 10.0, 2.9 Hz, 1H), 3.95 (d, *J* 1.8 Hz, 1H), 3.83 – 3.77 (m, 1H), 3.65 (dd, *J* 9.0, 5.7 Hz, 1H); <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ: 159.2, 139.3, 139.1, 138.9, 138.5, 136.5, 128.7 – 125.8 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 96.9, 87.9, 79.0, 77.2, 75.4, 75.1, 73.2, 72.9, 72.9, 70.3, 68.9; IR (film, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ν: 3030, 2918, 2866, 1623, 1454, 1280, 1100, 1055, 736, 697 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>42</sub>H<sub>42</sub>O<sub>6</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 665.2879; otrzymano: 665.2875.

**1-O-(1-Fenylotenylo)-2,3,4,6-tetra-O-benzyl-β-D-galaktopiranoza (122b)**; otrzymany według ogólnej procedury<sup>195</sup> wychodząc z **101** (0.54 g, 0.84 mmol); otrzymano 150 mg (28 %) **122b** jako pojedynczy anomer β. [α]<sub>D</sub> -20.5 (c 0.92, CHCl<sub>3</sub>); R<sub>f</sub> 0.5 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.64 – 7.60 (m, 2H), 7.39 – 7.23 (m, 23H), 4.99 – 4.96 (m, 2H), 4.94 (d, *J* 10.8 Hz, 1H), 4.89 – 4.84 (m, 2H), 4.76 (d, *J* 1.7 Hz, 2H), 4.66 – 4.62 (m, 2H), 4.48 (d, *J* 11.7 Hz, 1H), 4.41 (d, *J* 11.7 Hz, 1H), 4.13 (dd, *J* 9.7, 7.8 Hz, 1H), 3.96 (d, *J* 2.8 Hz, 1H), 3.68 – 3.62 (m, 4H); <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 158.7, 138.5, 138.4, 138.3, 137.9, 135.8, 128.5 – 125.5 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 100.8, 88.0, 82.4, 79.1, 75.5, 74.5, 73.9, 73.6, 73.4, 73.0, 68.8; IR (film, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ν: 3030, 2916, 2866, 1625, 1454, 1280, 1101, 1078, 735, 696 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>42</sub>H<sub>42</sub>O<sub>6</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 665.2879; otrzymano: 665.2884.



**1-O-(Prop-1-en-2-yl)-2,3,4,6-tetra-O-benzyl-α-D-mannopiranoza (123a)**;

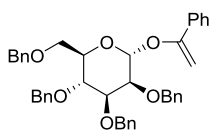
otrzymany według ogólnej procedury<sup>195</sup> wychodząc z **102a** (1.20 g, 2.06 mmol); otrzymano 1.16 g (97 %) **123a** jako pojedynczy anomer α. [α]<sub>D</sub> +37.3 (c 2.64, CHCl<sub>3</sub>); R<sub>f</sub> 0.53 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.41 – 7.24 (m, 18H), 7.18 – 7.15 (m, 2H), 5.40 (d, *J* 1.9 Hz, 1H), 4.88 (d, *J* 10.7 Hz, 1H), 4.80 – 4.73 (m, 2H), 4.69 (d, *J* 12.0 Hz, 1H), 4.66 (d, *J* 11.8 Hz, 1H), 4.63 (d, *J* 11.6 Hz, 1H), 4.52 (t, *J* 11.2 Hz, 2H), 4.29 (d, *J* 1.7 Hz, 1H), 4.10 (t, *J* 9.6 Hz, 1H), 4.02 (d, *J* 0.6 Hz, 1H), 3.97 (dd, *J* 9.4, 3.1 Hz, 1H), 3.83 – 3.79 (m, 2H), 3.75 (ddd, *J* 9.8, 4.2, 1.6 Hz, 1H), 3.70 (dd, *J* 10.8, 1.7 Hz, 1H), 1.75 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 156.4, 138.5, 138.44, 138.41, 138.3, 128.33, 128.32, 128.30, 128.2, 128.0, 127.82 (2x), 127.79, 127.63, 127.58, 127.55, 127.4, 94.8, 86.7, 80.1, 75.2, 74.7, 74.4, 73.3, 72.6, 72.4, 72.3, 69.0, 20.5; IR (film) ν: 3030, 2920, 2865, 1639, 1454, 1264, 1138, 1100, 1056, 1028, 988, 736, 697 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>37</sub>H<sub>40</sub>O<sub>6</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 603.2723; otrzymano: 603.2727.



**1-O-(Prop-1-en-2-yl)-2,3,4,6-tetra-O-benzyl-β-D-mannopiranoza (123b)**;

otrzymany według ogólnej procedury<sup>195</sup> wychodząc z **102b** (85 mg, 0.146 mmol); otrzymano 26 mg (31 %) **123b** jako pojedynczy anomer β. [α]<sub>D</sub> -35.8 (c 0.43, CHCl<sub>3</sub>); R<sub>f</sub> 0.49 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.49 – 7.46 (m, 2H), 7.36 – 7.23 (m, 16H), 7.21 – 7.16 (m, 2H), 4.99 (d, *J* 12.4 Hz, 1H), 4.92 – 4.86 (m, 2H), 4.81 (s, 1H), 4.60 – 4.53 (m, 4H), 4.50 (d, *J* 11.9 Hz, 1H), 4.13 (d, *J* 1.8 Hz, 1H), 4.05 (s, 1H), 3.98 (d, *J* 2.9 Hz, 1H), 3.91 (t, *J* 9.5 Hz, 1H), 3.82 (dd, *J* 10.9, 1.7 Hz, 1H), 3.74 (dd, *J* 10.9, 6.0 Hz, 1H), 3.56 (dd, *J* 9.2, 2.9 Hz, 1H), 3.53 – 3.48 (m, 1H), 1.88 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 157.7, 138.6, 138.5, 138.3, 138.1, 128.4 – 127.4 (sygnały

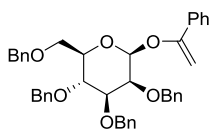
pierścieni aromatycznych pominięto), 97.9, 85.8, 82.2, 76.1, 75.1, 74.8, 73.9, 73.7, 73.5, 71.6, 69.4, 20.7; IR (film, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\nu$ : 3030, 2920, 2862, 1640, 1453, 1365, 1265, 1101, 1074, 1027, 1002, 736, 697 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla C<sub>37</sub>H<sub>40</sub>O<sub>6</sub>Li [M+Li]<sup>+</sup>: 587.2985; otrzymano:



587.2978.

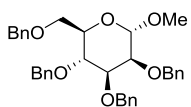
**1-O-(1-Fenyloetyleno)-2,3,4,6-tetra-O-benzyl- $\alpha$ -D-mannopiranoza (124a);**

otrzymany według ogólnej procedury<sup>195</sup> wychodząc z **103a** (0.93 g, 1.44 mmol); otrzymano 0.65 g (70 %) **124a** jako pojedynczy anomer  $\alpha$ . [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> +52.8 (c 0.84, CHCl<sub>3</sub>); R<sub>f</sub> 0.51 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.45 – 7.26 (m, 23H), 7.22 – 7.19 (m, 2H), 5.57 (d, *J* 1.9 Hz, 1H), 4.93 (d, *J* 10.7 Hz, 1H), 4.85 – 4.78 (m, 3H), 4.76 – 4.68 (m, 4H), 4.57 (d, *J* 10.8 Hz, 1H), 4.52 (d, *J* 12.0 Hz, 1H), 4.18 (t, *J* 9.4 Hz, 1H), 4.08 (dd, *J* 9.5, 3.1 Hz, 1H), 3.93 – 3.89 (m, 1H), 3.86 – 3.80 (m, 2H), 3.76 – 3.71 (m, 1H); <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 156.6, 138.5, 138.4, 138.3, 138.2, 135.5, 128.6, 128.40, 128.37, 128.31, 128.25, 128.2, 128.03, 127.97, 127.83, 127.81, 127.71, 127.66, 127.6, 127.4, 125.1, 95.5, 87.5, 79.5, 75.2, 74.8, 74.7, 73.3, 72.7, 72.6, 72.4, 68.9; IR (film)  $\nu$ : 3030, 2923, 2866, 1624, 1496, 1454, 1277, 1112, 1077, 1028, 1014, 737, 697 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla C<sub>42</sub>H<sub>42</sub>O<sub>6</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 665.2879; otrzymano: 665.2872.



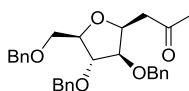
**1-O-(1-Fenyloetyleno)-2,3,4,6-tetra-O-benzyl- $\beta$ -D-mannopiranoza (124b);**

otrzymany według ogólnej procedury<sup>195</sup> wychodząc z **103b** (126 mg, 0.196 mmol); otrzymano 79 mg (63 %) **124b** jako pojedynczy anomer  $\beta$ . [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> -53.2 (c 0.57, CHCl<sub>3</sub>); R<sub>f</sub> 0.48 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.59 – 7.55 (m, 2H), 7.49 – 7.45 (m, 2H), 7.34 – 7.24 (m, 19H), 7.22 – 7.19 (m, 2H), 5.07 (d, *J* 12.3 Hz, 1H), 4.98 (s, 1H), 4.93 (d, *J* 12.3 Hz, 1H), 4.91 (d, *J* 10.9 Hz, 1H), 4.84 (d, *J* 2.8 Hz, 1H), 4.63 – 4.55 (m, 6H), 4.14 (d, *J* 2.8 Hz, 1H), 3.97 (t, *J* 9.3 Hz, 1H), 3.86 (dd, *J* 11.0, 2.0 Hz, 1H), 3.77 (dd, *J* 11.0, 6.1 Hz, 1H), 3.64 (dd, *J* 9.2, 2.9 Hz, 1H), 3.60 (ddd, *J* 9.2, 6.1, 2.0 Hz, 1H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 158.7, 138.6, 138.4, 138.3, 138.1, 135.8, 128.5, 128.4, 128.3, 128.22, 128.18, 128.13, 128.10, 128.0, 127.8, 127.64 (2x), 127.58, 127.44, 127.38, 125.6, 98.9, 87.7, 82.2, 76.2, 75.1, 74.8, 74.5, 74.1, 73.5, 71.8, 69.4; IR (film, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\nu$ : 3030, 2923, 2861, 1625, 1495, 1453, 1281, 1094, 1064, 1027, 1003, 737, 697 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla C<sub>42</sub>H<sub>42</sub>O<sub>6</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 665.2879; otrzymano: 665.2881.

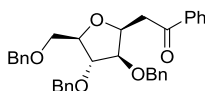


**1-O-Metylo-2,3,4,6-tetra-O-benzyl- $\alpha$ -D-mannopiranoza (125);<sup>166</sup>** otrzymany

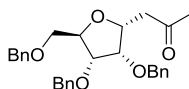
zgodnie z procedurą literaturową,<sup>166</sup> wychodząc z  $\alpha$ -D-mannopiranozydu metylowego (5 g, 25.7 mmol); otrzymano 12.5 g (88 %) **125**. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> +30.8 (c 0.61, CHCl<sub>3</sub>); lit.<sup>166</sup> [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> +43.2 (c 0.5, CHCl<sub>3</sub>); R<sub>f</sub> 0.5 (heksan /AcOEt 4:1 v/v); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.42 – 7.25 (m, 18H), 7.20 – 7.16 (m, 2H), 4.90 (d, *J* 10.8 Hz, 1H), 4.82 – 4.74 (m, 3H), 4.69 (d, *J* 12.2 Hz, 1H), 4.62 (s, 2H), 4.57 (d, *J* 12.2 Hz, 1H), 4.52 (d, *J* 10.8 Hz, 1H), 4.02 – 3.95 (m, 1H), 3.90 (dd, *J* 9.3, 3.1 Hz, 1H), 3.84 – 3.73 (m, 4H), 3.34 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 138.5, 138.4, 138.34, 138.29, 128.30, 128.28, 128.25 (2x), 127.9, 127.8, 127.7, 127.6, 127.54, 127.50, 127.48, 127.4, 98.9, 80.2, 75.0, 74.9, 74.5, 73.3, 72.5, 72.1, 71.6, 69.2, 54.7; IR (film)  $\nu$ : 3030, 2907, 2865, 1496, 1454, 1362, 1207, 1108, 1063, 1028, 969, 737, 698 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla C<sub>35</sub>H<sub>42</sub>O<sub>6</sub>N [M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>: 572.3012; otrzymano: 572.3016.



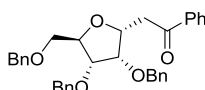
**2-C-(2,3,5-Tri-O-benzyl- $\beta$ -D-arabinofuranosyl)acetone (126);** otrzymany zgodnie z ogólną procedurą przegrupowania eterów winylowych kwasmi Lewisa wychodząc z **109** (46 mg, 0.1 mmol); otrzymano 43 mg (94 %) **126** jako pojedynczy anomer  $\beta$ .  $^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.35–7.23 (m, 13H), 7.21–7.18 (m, 2H), 4.58–4.40 (m, 6H), 4.30 (d,  $J$  11.6 Hz, 1H), 4.06 (td,  $J$  6.0, 3.4 Hz, 1H), 4.02 (d,  $J$  3.9 Hz, 1H), 3.91 (d,  $J$  3.0 Hz, 1H), 3.58 (dd,  $J$  9.9, 6.0 Hz, 1H), 3.51 (dd,  $J$  9.9, 6.2 Hz, 1H), 2.92 – 2.79 (m, 2H), 2.11 (s, 3H);  $^{13}\text{C NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 206.8, 138.2, 137.78, 137.77, 128.44, 128.39, 128.3, 127.79, 127.76, 127.73, 127.68, 127.66, 127.6, 83.7, 83.1, 82.5, 77.1, 73.3, 71.6, 71.5, 70.5, 43.1, 30.6; IR (film)  $\nu$ : 2909, 2864, 1713, 1454, 1097  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{O}_5\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 483.2147; otrzymano: 483.2158;  $[\alpha]_{\text{D}} +27.18$  (c 1.03,  $\text{CHCl}_3$ ).



**2-C-(2,3,5-Tri-O-benzyl- $\beta$ -D-arabinofuranosyl)acetofenon (127);** otrzymany zgodnie z ogólną procedurą przegrupowania eterów winylowych kwasmi Lewisa wychodząc z **110** (52 g, 0.1 mmol); otrzymano 34 mg (65 %) **127** jako pojedynczy anomer  $\beta$ .  $^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.97 – 7.92 (m, 2H), 7.58 – 7.53 (m, 1H), 7.46 – 7.41 (m, 2H), 7.36 – 7.25 (m, 10H), 7.23 – 7.16 (m, 3H), 7.11 – 7.07 (m, 2H), 4.67 – 4.63 (m, 1H), 4.61 – 4.55 (m, 2H), 4.52 (dd,  $J$  12.0, 5.5 Hz, 2H), 4.43 (d,  $J$  11.6 Hz, 1H), 4.30 (d,  $J$  11.6 Hz, 1H), 4.18 (d,  $J$  3.9 Hz, 1H), 4.11 (td,  $J$  6.0, 3.4 Hz, 1H), 3.94 (d,  $J$  3.2 Hz, 1H), 3.63 (dd,  $J$  10.0, 6.0 Hz, 1H), 3.55 (dd,  $J$  10.0, 6.0 Hz, 1H), 3.51 (dd,  $J$  17.4, 8.3 Hz, 1H), 3.41 (dd,  $J$  17.4, 5.2 Hz, 1H);  $^{13}\text{C NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 198.1, 138.2, 137.8, 137.7, 136.9, 133.1, 128.5, 128.4, 128.32, 128.25, 128.1, 127.77, 127.76, 127.70, 127.66, 127.65, 127.6, 84.0, 82.9, 82.5, 77.8, 73.3, 71.7, 71.5, 70.6, 38.1; IR (film)  $\nu$ : 2913, 2863, 1683, 1451, 1094  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{O}_5\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 545.2304; otrzymano: 545.2321;  $[\alpha]_{\text{D}} +14.00$  (c 1.23,  $\text{CHCl}_3$ ).

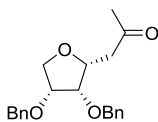


**2-C-(2,3,5-Tri-O-benzyl- $\alpha$ -D-xylofuranosyl)acetone (128);<sup>247</sup>** otrzymany zgodnie z ogólną procedurą przegrupowania eterów winylowych kwasmi Lewisa wychodząc z **111** (92 mg, 0.2 mmol); otrzymano 28 mg (30 %) **128** jako pojedynczy anomer  $\alpha$ .  $R_f$  0.15 (heksan/AcOEt 4:1 v/v);  $[\alpha]_{\text{D}} +28.3$  (c 1.5,  $\text{CHCl}_3$ ); lit.<sup>247</sup>  $[\alpha]_{\text{D}} +27.0$  ( $\text{CHCl}_3$ );  $^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.34 – 7.25 (m, 15H), 4.75 (d,  $J$  11.5 Hz, 1H), 4.62 (d,  $J$  11.9 Hz, 1H), 4.56 – 4.45 (m, 4H), 4.43 (d,  $J$  11.5 Hz, 1H), 4.17 – 4.12 (m, 2H), 4.05 (dd,  $J$  6.5, 4.5 Hz, 1H), 3.57 (dd,  $J$  10.6, 3.4 Hz, 1H), 3.48 (dd,  $J$  10.6, 4.2 Hz, 1H), 2.93 (dd,  $J$  17.3, 7.4 Hz, 1H), 2.82 (dd,  $J$  17.3, 6.3 Hz, 1H), 2.07 (s, 3H);  $^{13}\text{C NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 207.5, 138.2, 138.1, 137.9, 128.4, 128.3 (2x), 127.80 (2x), 127.79, 127.67, 127.65, 127.6, 80.0, 79.5, 77.8, 76.1, 73.5, 73.4, 72.7, 70.1, 44.0, 30.7; IR (film)  $\nu$ : 3030, 2907, 2864, 1712, 1453, 1358, 1146, 1120, 1091, 1057, 737, 698  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{O}_5\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 483.2147; otrzymano: 483.2149.



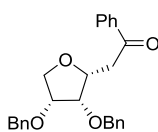
**2-C-(2,3,5-Tri-O-benzyl- $\alpha$ -D-xylofuranosyl)acetofenon (129);<sup>248</sup>** otrzymany zgodnie z ogólną procedurą przegrupowania eterów winylowych kwasmi Lewisa wychodząc z **112a** (71 mg, 0.14 mmol); otrzymano 60 mg (85 %) **129** jako pojedynczy anomer  $\alpha$ .  $R_f$  0.17 (heksan/AcOEt 4:1 v/v);  $[\alpha]_{\text{D}} +32.1$  (c 0.94,  $\text{CHCl}_3$ ); lit.<sup>248</sup>  $[\alpha]_{\text{D}} +37.0$  (c 1.1,  $\text{CHCl}_3$ );  $^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 7.88 – 7.84 (m, 2H), 7.30 – 7.26 (m, 4H), 7.21 – 7.14 (m, 7H), 7.13 – 7.06 (m, 3H), 7.05 – 6.98 (m, 4H), 4.92 (ddd,  $J$  8.2, 5.4, 4.4 Hz, 1H), 4.69 (d,  $J$  11.2 Hz, 1H), 4.47 – 4.39 (m, 3H), 4.37 – 4.32 (m,

3H), 4.21 (t, *J* 4.3 Hz, 1H), 4.08 (dd, *J* 7.0, 4.3 Hz, 1H), 3.62 (dd, *J* 17.1, 8.2 Hz, 1H), 3.56 (dd, *J* 10.7, 3.5 Hz, 1H), 3.47 (dd, *J* 10.7, 3.9 Hz, 1H), 3.28 (dd, *J* 17.1, 5.5 Hz, 1H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 198.7, 138.2, 138.1, 137.9, 137.0, 133.0, 128.8 – 126.7 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 80.1, 79.3, 77.7, 76.7, 73.6, 73.4, 72.7, 70.2, 39.1; IR (film) ν: 3030, 2904, 2863, 1681, 1451, 1361, 1210, 1119, 1092, 1046, 736, 696 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>34</sub>H<sub>34</sub>O<sub>5</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 545.2304; otrzymano: 545.2303.



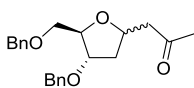
**2-C-(2,3-Di-O-benzyl-α-D-erythrofuranozylo)aceton (130)**; otrzymany zgodnie z ogólną procedurą przegrupowania eterów winylowych kwasmi Lewisa wychodząc z **113** (63 mg, 0.185 mmol); otrzymano 52.5 mg (83 %) **130** jako pojedynczy anomer α.

[α]<sub>D</sub> -21.1 (c 0.38, CHCl<sub>3</sub>); R<sub>f</sub> 0.18 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.36 – 7.26 (m, 10H), 4.76 (d, *J* 11.5 Hz, 1H), 4.64 – 4.58 (m, 2H), 4.46 (d, *J* 11.5 Hz, 1H), 4.44 – 4.41 (m, 1H), 4.13 – 4.07 (m, 2H), 3.89 (dd, *J* 9.1, 5.2 Hz, 1H), 3.82 (dd, *J* 9.1, 5.6 Hz, 1H), 2.90 (dd, *J* 17.2, 6.7 Hz, 1H), 2.80 (dd, *J* 17.2, 6.8 Hz, 1H), 2.08 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 207.5, 138.1, 137.9, 128.4, 128.3, 127.84, 127.78, 127.7, 127.6, 78.5, 78.2, 75.7, 73.4, 72.3, 69.1, 44.1, 30.8; IR (film) ν: 3031, 2923, 2874, 1712, 1496, 1454, 1354, 1147, 1060, 1028, 737, 698 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 363.1572; otrzymano: 363.1576.



**2-C-(2,3-Di-O-benzyl-α-D-erythrofuranozylo)acetofenon (131)**; otrzymany zgodnie z ogólną procedurą przegrupowania eterów winylowych kwasmi Lewisa wychodząc z **114a** (90 mg, 0.22 mmol); otrzymano 86 mg (96 %) **131** i wychodząc z **114b** (64 mg;

0.16 mmol); otrzymano 51 mg (80 %) **131** jako pojedynczy anomer α w obu reakcjach. [α]<sub>D</sub> +1.7 (c 0.81, CHCl<sub>3</sub>); R<sub>f</sub> 0.34 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.93 – 7.90 (m, 2H), 7.55 – 7.51 (m, 1H), 7.43 – 7.39 (m, 2H), 7.37 – 7.28 (m, 5H), 7.20 – 7.17 (m, 5H), 4.75 (d, *J* 11.5 Hz, 1H), 4.67 – 4.60 (m, 3H), 4.46 (d, *J* 11.5 Hz, 1H), 4.22 – 4.16 (m, 2H), 3.94 (dd, *J* 9.0, 5.4 Hz, 1H), 3.88 (dd, *J* 9.0, 5.7 Hz, 1H), 3.52 (dd, *J* 17.2, 7.3 Hz, 1H), 3.31 (dd, *J* 17.2, 6.1 Hz, 1H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 198.8, 138.03, 137.99, 137.1, 132.9, 128.43, 128.42, 128.18, 128.17, 127.81, 127.77, 127.63, 127.56, 78.8, 78.1, 76.3, 73.4, 72.4, 69.1, 39.3; IR (film, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ν: 3030, 2933, 2873, 1682, 1497, 1451, 1212, 1146, 1059, 1027, 1001, 737, 695 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 425.1729; otrzymano: 425.1727.

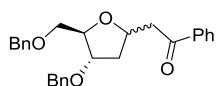


**2-C-(3,5-di-O-benzyl-2-deoksy-D-erythropentofuranozylo)aceton (132)**;

otrzymany zgodnie z ogólną procedurą przegrupowania eterów winylowych kwasmi Lewisa wychodząc z **115** (71 mg, 0.2 mmol); otrzymano 55 mg (78 %) **132** jako mieszaninę anomerów w stosunku 1:0.25 α/β. R<sub>f</sub> 0.26 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ: 7.41 – 7.37 (m, 0.25H), 7.28 – 7.08\* (m, 12.25H), 4.67 (d, *J* 12.2 Hz, 0.25H), 4.59 (d, *J* 12.2 Hz, 0.25H), 4.57 – 4.54 (m, 0.25H), 4.53 – 4.47\* (m, 1H), 4.36 – 4.28\* (m, 5H), 4.28 – 4.24 (m, 0.5H), 4.23 – 4.20 (m, 0.25H), 4.01 – 3.96\* (m, 1.25H), 3.84 (dd, *J* 10.6, 4.9 Hz, 0.25H), 3.71 (d, *J* 2.4 Hz, 0.25H), 3.37\* (dd, *J* 10.0, 4.5 Hz, 1H), 3.29\* (dd, *J* 10.0, 5.5 Hz, 1H), 2.69\* (dd, *J* 16.0, 6.9 Hz, 1H), 2.48 (dd, *J* 15.6, 7.0 Hz, 0.25H), 2.33\* (dd, *J* 16.0, 6.5 Hz, 1H), 2.20 – 2.01\* (m, 1.5H), 1.75 (s, 0.75H), 1.72\* (s, 3H), 1.64\* (ddd, *J* 13.0, 5.8, 4.1 Hz,

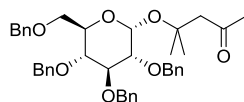


1H), 1.40 (ddd, *J* 13.0, 10.1, 6.2 Hz, 0.25H); \*sygnały głównego anomeru; <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ: 205.3\*, 204.8, 138.98, 138.95\*, 138.94\*, 138.92, 128.9 – 127.2 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 83.9, 83.0\*, 81.5\*, 75.4\*, 75.1, 73.5\*, 72.17, 72.15, 71.5\*, 71.4, 71.3\*, 65.0, 49.8\*, 49.2, 38.5, 38.2\*, 30.3\*, 30.1; IR (film) ν: 3029, 2920, 2854, 1712, 1453, 1358, 1094, 1025, 953, 738, 698 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 377.1729; otrzymano: 377.1725.



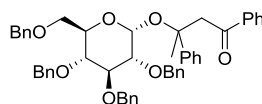
**2-C-(3,5-di-O-benzyl-2-deoksy-D-erytropentofuranozylo)acetofenon (133);<sup>249</sup>**

otrzymany zgodnie z ogólną procedurą przegrupowania eterów winylowych kwasmi Lewisa wychodząc z **116** (82 mg, 0.2 mmol); otrzymano 72 mg (88 %) **133** jako mieszaninę anomerów w stosunku 1:0.3 α/β. R<sub>f</sub> 0.4 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ: 7.82 – 7.76\* (m, 2.6H), 7.23 – 6.93\* (m, 17.4H), 4.85 – 4.75\* (m, 1.3H), 4.36 – 4.33\* (m, 1H), 4.31 – 4.22\* (m, 2.6H), 4.21 – 4.18 (m, 0.3H), 3.98 – 3.94\* (m, 1.3H), 3.36 – 3.26\* (m, 2.6H), 3.25 – 3.17\* (m, 1.3H), 3.00\* (dd, *J* 16.3, 7.6 Hz, 1H), 2.73 (dd, *J* 16.1, 7.1 Hz, 0.3H), 2.27 (ddd, *J* 13.1, 5.1, 1.2 Hz, 0.3H), 2.20\* (dt, *J* 13.5, 6.8 Hz, 1H), 1.76\* (ddd, *J* 13.2, 5.3, 3.8 Hz, 1H), 1.54 – 1.47 (m, 0.3H); \*sygnały głównego anomeru; <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ: 200.1\*, 199.4, 141.5, 141.33, 141.28\*, 141.2\*, 140.1\*, 140.0, 135.01, 134.99\*, 130.9 – 129.8 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 86.1, 85.4\*, 84.01\*, 83.97, 78.3\*, 77.9, 75.8\*, 75.7, 73.74, 73.69\*, 73.67\*, 73.2, 47.5\*, 47.0, 41.0, 40.4\*; \*sygnały głównego anomeru; IR (film) ν: 3030, 2925, 2862, 1683, 1496, 1450, 1209, 1098, 1064, 739, 697 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>27</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 439.1885; otrzymano: 439.1877.



**1-O-(2-metylo-4-oksopentan-2-yl)-2,3,4,6-tetra-O-benzyl-α-D-glukopiranoza (134);** otrzymany zgodnie z ogólną procedurą przegrupowania eterów winylowych kwasmi Lewisa wychodząc z **117** (58 mg; 0.1 mmol);

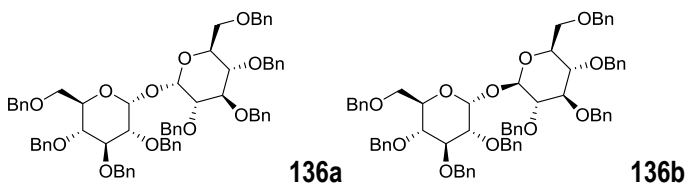
otrzymano 29 mg (46 %) **134** jako pojedynczy anomer α. [α]<sub>D</sub> +53.4 (c 0.75, CHCl<sub>3</sub>); R<sub>f</sub> 0.24 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.35 – 7.23 (m, 20H), 5.16 (d, *J* 3.6 Hz, 1H), 4.94 (d, *J* 10.9 Hz, 1H), 4.86 – 4.79 (m, 2H), 4.71 – 4.60 (m, 3H), 4.49 – 4.42 (m, 2H), 3.97 – 3.91 (m, 2H), 3.74 (dd, *J* 10.6, 3.6 Hz, 1H), 3.66 (d, *J* 9.3 Hz, 1H), 3.59 (dd, *J* 10.6, 2.1 Hz, 1H), 3.54 (dd, *J* 9.8, 3.7 Hz, 1H), 2.68 (d, *J* 14.2 Hz, 1H), 2.59 (d, *J* 14.2 Hz, 1H), 2.18 (s, 3H), 1.35 (s, 3H), 1.32 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 207.8, 138.7, 138.3, 138.1, 137.9, 128.5 – 127.3 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 91.4, 81.9, 80.1, 77.9, 76.5, 75.5, 75.1, 73.5, 73.2, 70.2, 68.6, 55.2, 32.5, 27.2, 25.1; IR (film, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ν: 3030, 2917, 2865, 1707, 1453, 1360, 1209, 1089, 1070, 1028, 735, 697 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>40</sub>H<sub>50</sub>O<sub>7</sub>N [M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>: 656.3587; otrzymano: 656.3592.



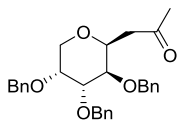
**1-O-(2,4-difenylo-4-oksobutan-2-yl)-2,3,4,6-tetra-O-benzyl-α-D-glukopiranoza (135);** otrzymany zgodnie z ogólną procedurą przegrupowania eterów winylowych kwasmi Lewisa wychodząc z **118** (87 mg; 0.14 mmol);

otrzymano 26 mg (25 %) **135** jako pojedynczy anomer α. [α]<sub>D</sub> +46.4 (c 1.83, CHCl<sub>3</sub>); R<sub>f</sub> 0.47 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ: 7.92 – 7.88 (m, 2H), 7.55 – 7.52 (m, 2H), 7.31 – 7.26 (m, 2H), 7.23 – 7.16 (m, 5H), 7.12 – 6.97 (m, 19H), 5.11 (d, *J* 3.6 Hz, 1H), 4.94 (d, *J* 11.3 Hz, 1H), 4.90 (d, *J* 11.3 Hz, 1H), 4.75 (d, *J* 11.3 Hz, 1H), 4.54 (d, *J* 11.3 Hz, 1H), 4.36 (d, *J* 12.4 Hz, 1H), 4.29 – 4.18 (m,

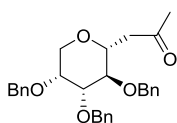
4H), 4.15 (t, *J* 9.4 Hz, 1H), 3.76 (d, *J* 16.5 Hz, 1H), 3.65 – 3.56 (m, 2H), 3.53 (d, *J* 16.5 Hz, 1H), 3.46 (dd, *J* 10.5, 1.6 Hz, 1H), 3.34 (dd, *J* 9.8, 3.6 Hz, 1H), 1.96 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ: 196.0, 143.9, 139.5, 139.0, 138.64, 138.63, 138.1, 132.2, 128.27 – 126.83 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 92.1, 82.0, 80.6, 79.9, 78.5, 75.2, 74.7, 73.1, 72.7, 71.3, 69.4, 48.7, 26.4; IR (film, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) *v*: 3030, 2921, 2863, 1690, 1450, 1360, 1212, 1089, 1070, 1028, 737, 697 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>50</sub>H<sub>54</sub>O<sub>7</sub>N [M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>: 780.3900; otrzymano: 780.3902.



**2,3,4,6-tetra-O-benzyl-α-D-glukopiranozyd 2,3,4,6-tetra-O-benzyl-α-D-glukopiranozyłu (136a);<sup>250</sup>**  
**i 2,3,4,6-tetra-O-benzyl-α-D-glukopiranozyd 2,3,4,6-tetra-O-benzyl-β-D-glukopiranozyłu (136b);<sup>250</sup>**  
otrzymane zgodnie z ogólną procedurą przegrupowania eterów winylowych kwasmi Lewisa wychodząc z **118** (87 mg; 0.14 mmol); otrzymano 23 mg (16 %) **136a/136b** (mieszanina obu związków w stosunku 1:1). [α]<sub>D</sub> +50.6 (*c* 1.36, CHCl<sub>3</sub>); R<sub>f</sub> 0.3 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); wybrane sygnały <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 5.24 (d, *J* 3.5 Hz, 1H), 5.17 (d, *J* 3.4 Hz, 1H); <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 138.9, 138.8, 138.7, 138.60, 138.55, 138.4, 138.22, 138.19, 138.17, 138.1, 138.0, 137.8, 128.41 – 127.30 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 104.2, 99.5, 94.4, 84.7, 82.0, 81.8, 81.7, 79.6, 79.4, 77.69, 77.66, 77.6, 75.7, 75.58, 75.56, 75.1, 74.98, 74.97, 74.9, 74.5, 73.5, 73.4, 73.3, 73.1, 72.7, 71.2, 70.6, 69.0, 68.2, 68.0; IR (film, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) *v*: 3030, 2920, 2865, 1496, 1453, 1360, 1208, 1092, 1072, 1028, 735, 697 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>68</sub>H<sub>70</sub>O<sub>11</sub>N [M+Na]<sup>+</sup>: 1085.4816; otrzymano: 1085.4822.

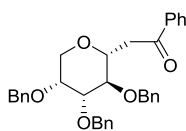


**2-C-(2,3,4-Tri-O-benzyl-β-D-arabinopyranosyl)acetone (137a);** otrzymany zgodnie z ogólną procedurą przegrupowania eterów winylowych kwasmi Lewisa wychodząc z **119** (100 mg, 0.22 mmol); otrzymano 42 mg (42 %) **137a** jako pojedynczy anomer β. R<sub>f</sub> 0.29 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); [α]<sub>D</sub> -7.1 (*c* 0.81, CHCl<sub>3</sub>); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.37 – 7.27 (m, 13H), 7.17 – 7.13 (m, 2H), 4.74 (d, *J* 12.2 Hz, 1H), 4.59 (d, *J* 12.2 Hz, 1H), 4.51 (q, *J* 12.1 Hz, 2H), 4.42 (d, *J* 12.0 Hz, 1H), 4.28 (d, *J* 12.0 Hz, 1H), 4.19 – 4.15 (m, 1H), 3.85 – 3.81 (m, 2H), 3.79 – 3.73 (m, 2H), 3.43 (dd, *J* 3.4, 1.3 Hz, 1H), 2.74 (dd, *J* 16.5, 7.6 Hz, 1H), 2.36 (dd, *J* 16.5, 5.6 Hz, 1H), 2.06 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 206.9, 138.4, 138.3, 137.6, 128.5, 128.40, 128.37, 128.3, 128.1, 127.9, 127.70, 127.68, 127.6, 76.2, 72.9, 72.7, 72.6, 71.9, 71.4, 70.8, 64.5, 44.4, 30.8; IR (film) *v*: 3030, 2923, 2870, 1713, 1454, 1356, 1125, 1095, 1073, 1027, 737, 698 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>29</sub>H<sub>32</sub>O<sub>5</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 483.2147; otrzymano: 483.2144.

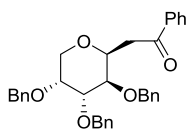


**2-C-(2,3,4-Tri-O-benzyl-α-D-arabinopyranosyl)acetone (137b);** otrzymany zgodnie z ogólną procedurą przegrupowania eterów winylowych kwasmi Lewisa wychodząc z **119** (100 mg, 0.22 mmol); otrzymano 24 mg (24 %) **137b** jako pojedynczy anomer α. R<sub>f</sub> 0.2 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); [α]<sub>D</sub> -29.0 (*c* 0.95, CHCl<sub>3</sub>); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.40 – 7.26 (m, 15H), 5.00 (d, *J* 11.1 Hz, 1H), 4.77 (d, *J* 12.6 Hz, 1H), 4.66 (d, *J* 12.6 Hz, 1H), 4.64 – 4.60 (m, 2H), 4.55

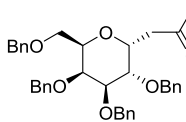
(d,  $J$  11.8 Hz, 1H), 4.00 (dd,  $J$  12.8, 2.2 Hz, 1H), 3.76 (s, 1H), 3.70 – 3.66 (m, 2H), 3.60 – 3.56 (m, 1H), 3.29 (d,  $J$  12.8 Hz, 1H), 2.77 (dd,  $J$  15.9, 2.1 Hz, 1H), 2.68 – 2.61 (m, 1H), 2.12 (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 206.7, 138.4, 138.14, 138.10, 128.38, 128.37 (2x), 128.0, 127.9, 127.70, 127.69, 127.67 (2x), 82.8, 78.0, 76.1, 75.2, 72.5, 71.5, 71.3, 67.0, 46.2, 30.8; IR (film)  $\nu$ : 3030, 2908, 2866, 1716, 1454, 1355, 1129, 1095, 1066, 1028, 737, 698  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{O}_5\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 483.2147; otrzymano: 483.2154. Konfigurację absolutną potwierdzono za pomocą rentgenowskiej analizy strukturalnej.



**2-C-(2,3,4-Tri-O-benzylo- $\alpha$ -D-arabinopiranozylo)acetofenon (138a)**; otrzymany zgodnie z ogólną procedurą przegrupowania eterów winylowych kwasami Lewisa wychodząc z **120** (104 mg, 0.2 mmol); otrzymano 26 mg (25 %) **138a** jako pojedynczy anomer  $\alpha$ .  $R_f$  0.34 (heksan/AcOEt 4:1 v/v);  $[\alpha]_D$  -29.2 (c 1.04,  $\text{CHCl}_3$ );  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.88 – 7.84 (m, 2H), 7.54 – 7.50 (m, 1H), 7.43 – 7.38 (m, 4H), 7.37 – 7.26 (m, 13H), 5.04 (d,  $J$  11.3 Hz, 1H), 4.77 (d,  $J$  12.4 Hz, 1H), 4.71 – 4.63 (m, 3H), 4.58 (d,  $J$  11.8 Hz, 1H), 4.01 (dd,  $J$  12.8, 2.2 Hz, 1H), 3.94 – 3.87 (m, 1H), 3.83 – 3.77 (m, 2H), 3.64 (dd,  $J$  9.0, 3.2 Hz, 1H), 3.33 (d,  $J$  12.5 Hz, 1H), 3.24 (dd,  $J$  16.4, 2.8 Hz, 1H), 3.17 (dd,  $J$  16.4, 8.6 Hz, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 197.8, 138.4, 138.21, 138.17, 137.1, 132.9, 128.5 – 127.5 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 82.9, 77.9, 76.0, 75.1, 72.6, 71.6, 71.2, 66.9, 41.2; IR (film)  $\nu$ : 3028, 2861, 1681, 1450, 1093, 1024, 735, 695  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{O}_5\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 545.2304; otrzymano: 545.2308.

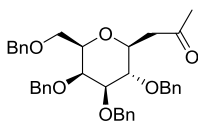


**2-C-(2,3,4-Tri-O-benzylo- $\beta$ -D-arabinopiranozylo)acetofenon (138b)**; otrzymany zgodnie z ogólną procedurą przegrupowania eterów winylowych kwasami Lewisa wychodząc z **120** (104 mg, 0.2 mmol); otrzymano 26 mg (25 %) **138b** jako pojedynczy anomer  $\beta$ .  $R_f$  0.47 (heksan/AcOEt 4:1 v/v);  $[\alpha]_D$  +3.4 (c 2.35,  $\text{CHCl}_3$ );  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.90 – 7.87 (m, 2H), 7.57 – 7.53 (m, 1H), 7.46 – 7.42 (m, 2H), 7.39 – 7.26 (m, 10H), 7.23 – 7.19 (m, 3H), 7.14 – 7.11 (m, 2H), 4.74 (d,  $J$  12.3 Hz, 1H), 4.65 (d,  $J$  12.3 Hz, 1H), 4.54 – 4.48 (m, 2H), 4.43 (d,  $J$  12.0 Hz, 1H), 4.42 – 4.38 (m, 1H), 4.28 (d,  $J$  12.0 Hz, 1H), 3.89 – 3.85 (m, 2H), 3.83 – 3.79 (m, 2H), 3.62 (dd,  $J$  3.4, 1.5 Hz, 1H), 3.28 (dd,  $J$  17.1, 6.2 Hz, 1H), 3.00 (dd,  $J$  17.1, 6.9 Hz, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 197.8, 138.4, 137.6, 136.9, 133.1, 128.5 – 127.5 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 75.8, 72.73, 72.65, 72.6, 71.7, 71.3, 71.0, 64.5, 39.2; IR (film)  $\nu$ : 3030, 2923, 2866, 1681, 1450, 1122, 1093, 1022, 737, 696  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{O}_5\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 545.2304; otrzymano: 545.2300.



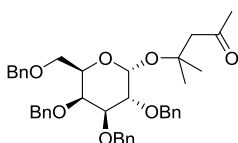
**2-C-(2,3,4,6-Tetra-O-benzylo- $\alpha$ -D-galaktopiranozylo)aceton (139a)**; otrzymany zgodnie z ogólną procedurą przegrupowania eterów winylowych kwasami Lewisa wychodząc z **121** (120 mg, 0.207 mmol); otrzymano 29 mg (24 %) **139a** jako pojedynczy anomer  $\alpha$ .  $[\alpha]_D$  +26.9 (c 1.58,  $\text{CHCl}_3$ );  $R_f$  0.2 (heksan/AcOEt 4:1 v/v);  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 7.29 – 7.24 (m, 5H), 7.15 – 6.99 (m, 15H), 4.74 – 4.70 (m, 1H), 4.66 – 4.62 (m, 1H), 4.49 (s, 2H), 4.44 (d,  $J$  11.5 Hz, 1H), 4.38 – 4.29 (m, 3H), 4.20 (d,  $J$  11.5 Hz, 1H), 4.03 (s, 1H), 3.98 – 3.94 (m, 2H), 3.93 – 3.89 (m, 1H), 3.85 (dd,  $J$  10.0, 5.4 Hz, 1H), 3.53 (dd,  $J$  7.5, 2.7 Hz, 1H), 2.54 (dd,  $J$  15.7, 7.9 Hz, 1H), 2.49 (dd,  $J$  15.7, 5.9 Hz, 1H),

1.72 (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 204.6, 138.9, 138.81, 138.77, 138.5, 128.5 – 127.0 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 77.2, 76.8, 74.5, 73.4, 73.1, 73.0, 72.8, 72.5, 68.8, 67.9, 42.0, 29.7; IR (film,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\nu$ : 3030, 2914, 2868, 1713, 1496, 1454, 1357, 1095, 1028, 736, 697  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{37}\text{H}_{40}\text{O}_6\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 603.2723; otrzymano: 603.2723.



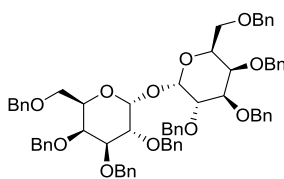
**2-C-(2,3,4,6-Tetra-O-benzyl- $\beta$ -D-galaktopiranozylo)aceton (139b)**; otrzymany zgodnie z ogólną procedurą przegrupowania eterów winylowych kwasmi Lewisa wychodząc z **121** (120 mg, 0.207 mmol); otrzymano 23 mg (19 %) **139b** jako

pojedynczy anomer  $\beta$ .  $[\alpha]_D +7.7$  (c 0.74,  $\text{CHCl}_3$ );  $R_f$  0.23 (heksan/AcOEt 4:1 v/v);  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 7.36 – 7.32 (m, 2H), 7.25 – 7.18 (m, 5H), 7.14 – 6.99 (m, 13H), 4.91 (dd,  $J$  11.2, 9.2 Hz, 2H), 4.54 (d,  $J$  11.2 Hz, 1H), 4.41 (d,  $J$  11.5 Hz, 1H), 4.34 (d,  $J$  11.7 Hz, 1H), 4.28 (d,  $J$  11.7 Hz, 1H), 4.25 (d,  $J$  11.8 Hz, 1H), 4.17 (d,  $J$  11.8 Hz, 1H), 3.89 – 3.84 (m, 2H), 3.74 (d,  $J$  9.4 Hz, 1H), 3.70 (dd,  $J$  16.4, 7.8 Hz, 1H), 3.53 (dd,  $J$  8.9, 5.5 Hz, 1H), 3.45 (dd,  $J$  7.3, 6.0 Hz, 1H), 3.36 (dd,  $J$  9.3, 2.8 Hz, 1H), 2.55 (dd,  $J$  15.6, 3.0 Hz, 1H), 2.39 (dd,  $J$  15.6, 8.9 Hz, 1H), 1.71 (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 204.3, 139.2, 138.9, 138.6, 138.4, 128.3 – 127.2 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 84.8, 78.3, 76.8, 75.9, 74.83, 74.76, 74.3, 73.2, 71.7, 68.7, 45.8, 30.2; IR (film,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\nu$ : 3029, 2913, 2863, 1714, 1496, 1453, 1361, 1100, 1062, 1027, 734, 697  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{37}\text{H}_{40}\text{O}_6\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 603.2723; otrzymano: 603.2725.



**1-O-(2-metylo-4-oksopentan-2-yl)-2,3,4,6-tetra-O-benzyl- $\alpha$ -D-galaktopiranoza (140)**; otrzymany zgodnie z ogólną procedurą przegrupowania eterów winylowych kwasmi Lewisa wychodząc z **121** (120 mg, 0.207 mmol);

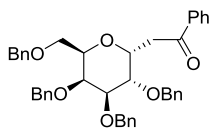
otrzymano 16 mg (12 %) **140** jako pojedynczy anomer  $\alpha$ .  $[\alpha]_D +26.9$  (c 1.7,  $\text{CHCl}_3$ );  $R_f$  0.34 (heksan/AcOEt 4:1 v/v);  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.38 – 7.24 (m, 20H), 5.18 (d,  $J$  3.8 Hz, 1H), 4.96 (d,  $J$  11.4 Hz, 1H), 4.80 – 4.70 (m, 3H), 4.65 (d,  $J$  11.8 Hz, 1H), 4.57 (d,  $J$  11.4 Hz, 1H), 4.46 (d,  $J$  11.8 Hz, 1H), 4.41 (d,  $J$  11.8 Hz, 1H), 4.07 (t,  $J$  6.5 Hz, 1H), 4.02 (dd,  $J$  10.1, 3.8 Hz, 1H), 3.99 (d,  $J$  1.8 Hz, 1H), 3.89 (dd,  $J$  10.1, 2.7 Hz, 1H), 3.55 (dd,  $J$  9.1, 7.4 Hz, 1H), 3.47 (dd,  $J$  9.1, 5.9 Hz, 1H), 2.60 (q,  $J$  14.0 Hz, 2H), 2.09 (s, 3H), 1.32 (s, 3H), 1.30 (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 207.9, 138.780, 138.75, 138.6, 138.0, 128.4, 128.29, 128.26, 128.2, 128.1, 127.8, 127.70, 127.66, 127.52, 127.45, 127.4 (2x), 92.0, 78.7, 76.5, 76.1, 75.0, 74.7, 73.5, 73.3, 72.6, 69.2, 69.0, 55.4, 32.4, 27.1, 25.2; IR (film,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\nu$ : 3029, 2920, 2866, 1704, 1496, 1453, 1358, 1131, 1096, 1056, 735, 697  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{40}\text{H}_{46}\text{O}_7\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 661.3141; otrzymano: 661.3148.



**2,3,4,6-tetra-O-benzyl- $\alpha$ -D-galaktopiranozyd 2,3,4,6-tetra-O-benzyl- $\alpha$ -D-galaktopiranozylu (141)**<sup>250</sup> otrzymany zgodnie z ogólną procedurą przegrupowania eterów winylowych kwasmi Lewisa wychodząc z **121** (120 mg, 0.207 mmol); otrzymano 13 mg (6 %) of **141** jako pojedynczy związek.

$[\alpha]_D +66.6$  (c 1.06,  $\text{CHCl}_3$ );  $R_f$  0.4 (heksan/AcOEt 4:1 v/v);  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.38 – 7.35 (m, 2H), 7.33 – 7.30 (m, 2H), 7.29 – 7.19 (m, 16H), 5.27 (d,  $J$  3.5 Hz, 1H), 4.90 (d,  $J$  11.4 Hz, 1H), 4.79 (d,  $J$  11.7 Hz, 1H), 4.73 (d,  $J$  12.8 Hz, 2H), 4.64 (d,  $J$  12.1 Hz, 1H), 4.54 (d,  $J$  11.4 Hz, 1H), 4.38 (d,  $J$  11.7 Hz,

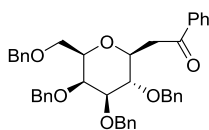
1H), 4.34 – 4.28 (m, 2H), 4.08 (dd, *J* 9.9, 3.5 Hz, 1H), 4.02 – 3.98 (m, 2H), 3.51 (dd, *J* 9.1, 7.4 Hz, 1H), 3.46 (dd, *J* 9.1, 6.1 Hz, 1H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 138.9, 138.7, 138.6, 138.1, 128.3, 128.24, 128.16, 128.13, 128.10, 127.7, 127.6, 127.5, 127.4, 127.32, 127.30, 127.29, 93.6, 78.7, 76.0, 75.0, 74.8, 73.4, 72.73, 72.71, 69.7, 68.9; IR (film, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) *v*: 3030, 2923, 2866, 1496, 1453, 1128, 1102, 1028, 736, 697 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>68</sub>H<sub>70</sub>O<sub>11</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 1085.4816;



otrzymano: 1085.4806.

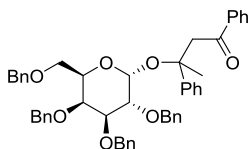
**2-C-(2,3,4,6-Tetra-O-benzyl-α-D-galactopyranosyl)acetofenon (142a);**

otrzymany zgodnie z ogólną procedurą przegrupowania eterów winylowych kwasmi Lewisa wychodząc z **122a** (145 mg, 0.226 mmol); otrzymano 14 mg (10 %) **142a** jako pojedynczy anomer α. [α]<sub>D</sub> +19.8 (c 0.81, CHCl<sub>3</sub>); R<sub>f</sub> 0.31 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ: 7.82 – 7.78 (m, 2H), 7.30 – 7.23 (m, 5H), 7.16 – 6.94 (m, 18H), 5.01 (td, *J* 6.6, 4.2 Hz, 1H), 4.59 (d, *J* 11.5 Hz, 1H), 4.52 (s, 2H), 4.45 (d, *J* 11.5 Hz, 1H), 4.38 (d, *J* 12.0 Hz, 1H), 4.33 (dd, *J* 11.8, 7.4 Hz, 2H), 4.27 – 4.23 (m, 1H), 4.21 (d, *J* 11.6 Hz, 1H), 4.08 (dd, *J* 6.7, 4.1 Hz, 1H), 4.06 – 4.04 (m, 1H), 4.03 – 3.99 (m, 1H), 3.94 (dd, *J* 10.3, 5.1 Hz, 1H), 3.67 (dd, *J* 6.9, 2.7 Hz, 1H), 3.29 (dd, *J* 16.2, 6.3 Hz, 1H), 3.15 (dd, *J* 16.2, 6.9 Hz, 1H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ: 196.2, 138.0, 137.9, 137.8, 137.5, 136.4, 131.3, 127.3 – 126.2 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 75.9 (2x), 73.4, 72.4, 72.1 (3x), 71.5, 67.6, 66.7, 36.5; IR (film, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) *v*: 3030, 2919, 2851, 1682, 1452, 1095, 1027, 736, 697 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>42</sub>H<sub>42</sub>O<sub>6</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 665.2879; otrzymano: 665.2870.



**2-C-(2,3,4,6-Tetra-O-benzyl-β-D-galactopyranosyl)acetofenon (142b);**

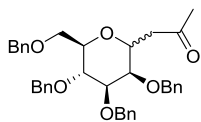
otrzymany zgodnie z ogólną procedurą przegrupowania eterów winylowych kwasmi Lewisa wychodząc z **122a** (145 mg, 0.226 mmol); otrzymano 14 mg (10 %) **142b** jako pojedynczy anomer β. [α]<sub>D</sub> -2.1 (c 1.25, CHCl<sub>3</sub>); R<sub>f</sub> 0.35 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ: 7.82 – 7.78 (m, 2H), 7.38 – 6.93 (m, 23H), 4.95 (dd, *J* 13.1, 11.6 Hz, 2H), 4.56 (d, *J* 11.2 Hz, 1H), 4.51 (d, *J* 11.6 Hz, 1H), 4.34 (d, *J* 11.6 Hz, 1H), 4.29 (d, *J* 11.6 Hz, 1H), 4.27 – 4.23 (m, 1H), 4.22 (d, *J* 11.8 Hz, 1H), 4.12 (d, *J* 11.8 Hz, 1H), 3.91 (d, *J* 9.4 Hz, 1H), 3.89 – 3.86 (m, 1H), 3.74 – 3.68 (m, 1H), 3.53 – 3.46 (m, 2H), 3.42 (dd, *J* 9.3, 2.9 Hz, 1H), 3.14 – 3.06 (m, 2H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ: 196.8, 139.3, 138.9, 138.7, 138.5, 137.7, 132.2, 128.3 – 127.2 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 85.0, 78.2, 76.8, 76.1, 74.9, 74.8, 74.4, 73.1, 71.8, 68.6, 41.1; IR (film, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) *v*: 3030, 2914, 2866, 1686, 1452, 1363, 1102, 1064, 1027, 735, 697 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>42</sub>H<sub>42</sub>O<sub>6</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 665.2879; otrzymano: 665.2875.



**1-O-(2,4-difenylo-4-oksobutan-2-yl)-2,3,4,6-tetra-O-benzyl-α-D-galactopyranoza (143);** otrzymany zgodnie z ogólną procedurą przegrupowania eterów winylowych kwasmi Lewisa wychodząc z **122a** (145 mg, 0.226 mmol);

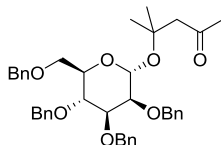
otrzymano 24 mg (14 %) **143** jako pojedynczy anomer α. [α]<sub>D</sub> +35.4 (c 2.15, CHCl<sub>3</sub>); R<sub>f</sub> 0.47 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.87 – 7.82 (m, 2H), 7.50 – 7.43 (m, 3H), 7.38 – 7.14 (m, 25H), 5.13 (d, *J* 3.3 Hz, 1H), 4.90 (d, *J* 11.5 Hz, 1H), 4.77 (d, *J* 11.7 Hz, 1H), 4.70 (d, *J* 11.7 Hz, 1H), 4.62 (d, *J* 11.7 Hz, 1H), 4.51 (d, *J* 11.7 Hz, 2H), 4.39 (d, *J* 12.0 Hz, 1H), 4.35 (d, *J* 12.0 Hz, 1H), 4.04

(t,  $J$  6.6 Hz, 1H), 3.95 (s, 1H), 3.94 – 3.89 (m, 2H), 3.84 (d,  $J$  16.4 Hz, 1H), 3.58 (d,  $J$  16.4 Hz, 1H), 3.40 (dd,  $J$  9.0, 7.5 Hz, 1H), 3.20 (dd,  $J$  9.0, 5.8 Hz, 1H), 1.89 (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 197.2, 143.6, 138.9, 138.8, 138.7, 138.0, 137.8, 132.7, 128.4, 128.30, 128.28, 128.2 (2x), 128.1, 128.0, 127.9, 127.70, 127.67, 127.6, 127.36, 127.35, 127.33 (2x), 127.30, 126.6, 92.8, 79.3, 79.0, 76.5, 75.0, 74.6, 73.4, 73.2, 72.7, 69.5, 68.8, 49.1, 25.5; IR (film,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\nu$ : 3029, 2914, 2864, 1691, 1677, 1496, 1452, 1348, 1131, 1097, 1054, 1028, 737, 697  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{50}\text{H}_{50}\text{O}_7\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 785.3454; otrzymano: 785.3451.



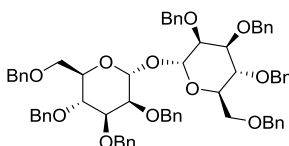
**2-C-(2,3,4,6-Tetra-O-benzyl-D-mannopiranozylo)aceton (144)**;<sup>251</sup> otrzymany zgodnie z ogólną procedurą przegrupowania eterów winylowych kwasmi Lewisa wychodząc z **123a** (240 mg, 0.41 mmol); otrzymano 109 mg (45 %) **144** jako

mieszaninę dwóch anomerów w stosunku 1:0.57  $\beta/\alpha$ .  $[\alpha]_{\text{D}} +12.6$  (c 0.51,  $\text{CHCl}_3$ );  $R_f$  0.22 (heksan/AcOEt 4:1 v/v);  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.40 – 7.37\* (m, 2H), 7.36 – 7.24\* (m, 23H), 7.23 – 7.20\* (m, 3H), 7.18 – 7.15\* (m, 2H), 5.00\* (d,  $J$  11.9 Hz, 1H), 4.87\* (d,  $J$  10.8 Hz, 1H), 4.81\* (d,  $J$  11.7 Hz, 1H), 4.75\* (d,  $J$  11.7 Hz, 1H), 4.61 – 4.44\* (m, 9.57H), 3.91 – 3.86\* (m, 2.14H), 3.82 – 3.72\* (m, 2.71H), 3.72 – 3.64\* (m, 3H), 3.59 (dd,  $J$  6.6, 2.9 Hz, 0.57H), 3.45\* (ddd,  $J$  9.7, 5.6, 1.7 Hz, 1H), 2.79\* (dd,  $J$  17.4, 5.6 Hz, 1H), 2.67 – 2.64 (m, 1.14H), 2.59\* (dd,  $J$  17.4, 7.1 Hz, 1H), 2.13 (s, 1.71H), 1.97\* (s, 3H); \*sygnały głównego anomeru;  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 206.9\*, 206.6, 138.5\*, 138.32\*, 138.29\*, 138.27, 138.26\*, 138.1, 138.0, 137.9, 128.5 – 127.5\* (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 85.0\*, 79.6\*, 75.6, 75.17\*, 75.15\*, 75.0, 74.6, 74.42, 74.36, 74.3\*, 74.1\*, 73.4\*, 73.3\*, 73.0, 72.7\*, 72.2, 71.3, 69.6\*, 68.7, 68.0, 45.2, 44.7\*, 30.61\*, 30.55; \*sygnały głównego anomeru; IR (film)  $\nu$ : 3030, 2904, 2866, 1713, 1496, 1454, 1362, 1094, 1028, 737, 698  $\text{cm}^{-1}$ .



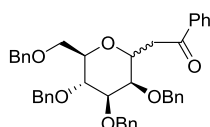
**1-O-(2-metylo-4-oksopentan-2-yl)-2,3,4,6-tetra-O-benzyl- $\alpha$ -D-mannopiranoza (145)**; otrzymany zgodnie z ogólną procedurą przegrupowania eterów winylowych kwasmi Lewisa wychodząc z **123a** (240 mg, 0.41 mmol);

otrzymano 27 mg (10 %) **145** jako pojedynczy anomer  $\alpha$ .  $[\alpha]_{\text{D}} +29.9$  (c 1.7,  $\text{CHCl}_3$ );  $R_f$  0.3 (heksan/AcOEt 4:1 v/v);  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.39 – 7.37 (m, 2H), 7.35 – 7.25 (m, 16H), 7.19 – 7.17 (m, 2H), 5.11 (d,  $J$  1.8 Hz, 1H), 4.88 (d,  $J$  10.7 Hz, 1H), 4.78 (d,  $J$  12.4 Hz, 1H), 4.68 (d,  $J$  12.4 Hz, 1H), 4.65 (d,  $J$  12.0 Hz, 1H), 4.64 – 4.60 (m, 2H), 4.52 – 4.47 (m, 2H), 3.98 (t,  $J$  9.6 Hz, 1H), 3.90 – 3.85 (m, 2H), 3.76 (dd,  $J$  10.6, 5.0 Hz, 1H), 3.68 (dd,  $J$  10.6, 1.8 Hz, 1H), 3.58 – 3.56 (m, 1H), 2.53 (q,  $J$  14.4 Hz, 2H), 1.98 (s, 3H), 1.26 (s, 3H), 1.20 (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 207.1, 138.50, 138.48, 138.42, 138.35, 128.4 – 127.4 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 92.6, 79.8, 76.4, 75.7, 75.19, 75.16, 73.4, 72.7, 72.1, 71.8, 69.4, 54.5, 32.2, 26.9, 25.5; IR (film,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\nu$ : 3030, 2917, 2865, 1707, 1453, 1362, 1208, 1098, 1059, 1026, 736, 697  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{NO}_7$   $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ : 656.3587; otrzymano: 656.3580.



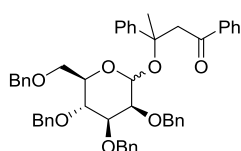
**2,3,4,6-tetra-O-benzyl- $\alpha$ -D-mannopiranozyd 2,3,4,6-tetra-O-benzyl- $\alpha$ -D-mannopiranozyli (146)**;<sup>250</sup> otrzymany zgodnie z ogólną procedurą

przegrupowania eterów winylowych kwasmi Lewisa wychodząc z **123b** (23 mg, 0.04 mmol); otrzymano 3.1 mg (7 %) **146** jako pojedynczy anomer  $\alpha$ .  $[\alpha]_D^{25} +28.8$  (c 0.16, CHCl<sub>3</sub>);  $R_f$  0.27 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.36 – 7.18 (m, 20H), 5.19 (d, *J* 1.5 Hz, 1H), 4.88 (d, *J* 10.7 Hz, 1H), 4.68 – 4.61 (m, 3H), 4.57 – 4.49 (m, 4H), 3.97 (t, *J* 9.7 Hz, 1H), 3.73 – 3.69 (m, 2H), 3.65 – 3.59 (m, 2H), 3.57 – 3.53 (m, 1H); <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 138.34, 138.31, 138.2, 137.9, 128.39, 128.35, 128.3 (2x), 128.1, 128.0, 127.8, 127.72, 127.69, 127.65, 127.6, 127.5, 93.3, 79.5, 75.3, 74.7, 74.0, 73.5, 72.6, 72.4, 72.1, 69.0; IR (film, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\nu$ : 3030, 2916, 2866, 1496, 1453, 1363, 1140, 1102, 1026, 1003, 736, 697 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>68</sub>H<sub>70</sub>O<sub>11</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 1085.4816; otrzymano: 1085.4811.



**2-C-(2,3,4,6-Tetra-O-benzyl-D-mannopiranozylo)acetofenon (147)**; otrzymany zgodnie z ogólną procedurą przegrupowania eterów winylowych kwasmi Lewisa wychodząc z **124a** (257 mg, 0.4 mmol); otrzymano 132 mg (52 %) **147** jako

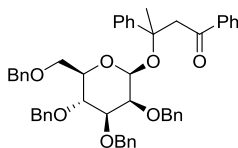
mieszaninę dwóch anomerów w stosunku 1:1  $\alpha/\beta$ .  $[\alpha]_D^{25} +9.2$  (c 0.42, CHCl<sub>3</sub>);  $R_f$  0.34 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.90 – 7.81 (m, 4H), 7.57 – 7.50 (m, 2H), 7.46 – 7.06 (m, 44H), 4.99 (d, *J* 11.8 Hz, 1H), 4.89 (d, *J* 10.8 Hz, 1H), 4.83 (d, *J* 11.6 Hz, 1H), 4.77 – 4.72 (m, 2H), 4.65 (d, *J* 11.5 Hz, 1H), 4.59 – 4.50 (m, 9H), 4.49 (d, *J* 12.0 Hz, 1H), 4.44 (d, *J* 12.0 Hz, 1H), 4.04 (d, *J* 2.1 Hz, 1H), 4.02 (dd, *J* 7.6, 5.1 Hz, 1H), 3.93 (t, *J* 9.6 Hz, 1H), 3.89 – 3.85 (m, 2H), 3.82 – 3.71 (m, 6H), 3.67 (dd, *J* 11.0, 5.6 Hz, 1H), 3.51 (ddd, *J* 9.6, 5.6, 1.8 Hz, 1H), 3.33 – 3.16 (m, 4H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 197.8, 197.5, 138.4 (2x), 138.33, 138.32, 138.31, 138.2, 138.1, 138.0, 137.0, 136.7, 133.2, 133.1, 128.6 – 127.4 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 85.1, 79.7, 75.9, 75.3, 75.19, 75.18, 74.6 (2x), 74.5, 74.38, 74.36, 73.5, 73.41, 73.35, 72.6, 71.9, 71.2, 69.6, 69.1, 68.8, 39.8, 39.7; IR (film)  $\nu$ : 3029, 2906, 2866, 1683, 1453, 1208, 1096, 1027, 1002, 736, 697 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>42</sub>H<sub>42</sub>O<sub>6</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 665.2879; otrzymano: 665.2872.



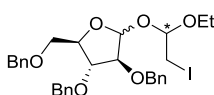
**1-O-(2,4-difenylo-4-oksobutan-2-yl)-2,3,4,6-tetra-O-benzyl-D-mannopiranoza (148a/148b)**; otrzymany zgodnie z ogólną procedurą przegrupowania eterów winylowych kwasmi Lewisa wychodząc z **124a** (257 mg,

0.4 mmol); otrzymano 38.5 mg (13 %) **148a/148b** jako mieszaninę dwóch anomerów w stosunku 3:2  $\alpha/\beta$ .  $R_f$  0.49 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.92 – 7.85\* (m, 3.3H), 7.50 – 7.13\* (m, 46.7H), 4.95 (d, *J* 1.8 Hz, 0.66H), 4.88 – 4.84\* (m, 1.66H), 4.80\* (d, *J* 1.7 Hz, 1H), 4.64\* (d, *J* 12.1 Hz, 1H), 4.59 (d, *J* 12.3 Hz, 0.66H), 4.54 – 4.42\* (m, 9H), 4.31\* (d, *J* 12.7 Hz, 1H), 3.94 – 3.88\* (m, 2.66H), 3.83 – 3.79 (m, 0.66H), 3.74 – 3.70\* (m, 1.66H), 3.70 – 3.66 (m, 1.32H), 3.66 – 3.61\* (m, 2H), 3.56\* (d, *J* 14.5 Hz, 1.66H), 3.53 (d, *J* 4.0 Hz, 0.66H), 3.50\* (s, 1.66H), 3.18\* (d, *J* 14.5 Hz, 1H), 1.92\* (s, 3H), 1.72 (s, 2H); \*sygnały głównego anomeru; <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 197.5\*, 197.3, 143.9\*, 143.7, 138.9\*, 138.7\*, 138.6, 138.54, 138.45\*, 138.4, 138.3, 138.1\* (2x), 137.7, 132.87, 132.85\*, 128.5 – 127.3\* (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 126.20\*, 126.15, 93.3, 93.1\*, 80.5\*, 80.0, 79.8\*, 79.7, 75.3, 75.02, 74.98, 74.8\*, 74.7\* (2x), 73.26, 73.24\*, 72.4, 72.2\*, 72.1\* (2x), 72.0, 71.6\*, 69.4, 69.2\*, 51.8\*, 48.6, 26.0, 23.4\*; \*sygnały głównego anomeru; IR (film, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\nu$ : 3029, 2913, 2864, 1690, 1674, 1495,

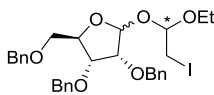
1452, 1361, 1208, 1098, 1027, 1002, 738, 697 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>50</sub>H<sub>50</sub>O<sub>7</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 785.3454; otrzymano: 785.3447.



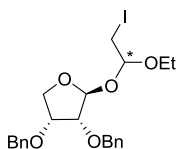
**1-O-(2,4-difenylo-4-oksobutan-2-ylo)-2,3,4,6-tetra-O-benzyl-β-D-mannopiranoza (148b)**; otrzymany zgodnie z ogólną procedurą przegrupowania eterów winylowych kwasmi Lewisa wychodząc z **124b** (61 mg, 0.095 mmol); otrzymano 7.8 mg (10 %) **148b** jako pojedynczy anomer β. [α]<sub>D</sub> +5.1 (c 0.74, CHCl<sub>3</sub>); R<sub>f</sub> 0.41 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.99 – 7.94 (m, 2H), 7.57 – 7.51 (m, 1H), 7.46 – 7.28 (m, 25H), 7.26 – 7.22 (m, 2H), 5.00 (d, *J* 1.8 Hz, 1H), 4.93 (d, *J* 10.9 Hz, 1H), 4.65 (d, *J* 12.2 Hz, 1H), 4.61 – 4.49 (m, 6H), 3.99 – 3.93 (m, 2H), 3.89 – 3.85 (m, 1H), 3.75 – 3.69 (m, 2H), 3.62 – 3.54 (m, 3H), 1.77 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 197.3, 143.7, 138.6, 138.5, 138.4, 138.3, 137.7, 132.9, 128.4, 128.31, 128.30, 128.24 (2x), 128.21, 128.1, 127.92, 127.89, 127.8, 127.7, 127.51, 127.48 (2x), 127.46, 127.4, 126.1, 93.3, 80.0, 79.7, 75.3, 75.01, 74.97, 73.3, 72.3, 72.1, 72.0, 69.4, 48.6, 25.9; IR (film, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) v: 3061, 3030, 2924, 2855, 1691, 1674, 1597, 1580, 1496, 1452, 1362, 1209, 1098, 1027, 737, 698 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>50</sub>H<sub>50</sub>O<sub>7</sub>Na [M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>: 785.3454; otrzymano: 785.3445.



**1-O-(1-Etoksy-2-jodoetylo)-2,3,5-tri-O-benzyl-D-arabinofuranoza (149)**; otrzymany zgodnie z procedurą literaturową<sup>162</sup> wychodząc z 2,3,5-tri-O-benzyl-D-arabinofuranozy (2.1 g, 5 mmol); otrzymano 2.99 g (97 %) **149** jako mieszaninę anomerów w stosunku 1:0.2 (β/α). R<sub>f</sub> 0.53 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); <sup>1</sup>H NMR\* (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.36 – 7.25 (m, 30H), 5.29 (d, *J* 4.4 Hz, 1H), 5.27 (d, *J* 4.3 Hz, 1H), 4.81 – 4.77 (m, 2H), 4.71 – 4.52 (m, 12H), 4.16 – 4.08 (m, 6H), 3.81 (dd, *J* 9.5, 7.1 Hz, 1H), 3.70 (dd, *J* 9.3, 7.1 Hz, 1H), 3.63 – 3.55 (m, 5H), 3.51 (dd, *J* 9.5, 7.1 Hz, 1H), 3.29 (dd, *J* 10.5, 7.6 Hz, 1H), 3.24 – 3.19 (m, 2H), 3.15 (dd, *J* 10.5, 6.6 Hz, 1H), 1.21 (t, *J* 7.1 Hz, 3H), 1.18 (t, *J* 7.1 Hz, 3H) \*sygnały głównego anomeru; <sup>13</sup>C NMR\* (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 138.1, 138.0, 137.9, 137.8, 137.6 (2x), 128.5 – 127.6 (sygnały grup benzylowych pominięto), 101.9, 99.9, 97.3, 96.4, 83.59, 83.57, 82.8, 82.5, 80.4, 80.3, 73.4, 73.3, 72.7, 72.49, 72.46, 72.3, 72.1, 72.0, 64.1, 63.1, 15.1, 14.8, 6.7, 6.4; \*sygnały głównego anomeru; IR (film) v: 3030, 2927, 2868, 1453, 1368, 1118, 1027, 968, 738, 698 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>30</sub>H<sub>35</sub>O<sub>6</sub>I Na [M+Na]<sup>+</sup>: 641.1376; otrzymano: 641.1372.



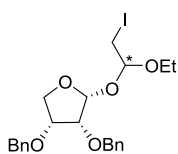
**1-O-(1-Etoksy-2-jodoetylo)-2,3,5-tri-O-benzyl-D-rybofuranose (150)**; otrzymany zgodnie z procedurą literaturową<sup>162</sup> wychodząc z 2,3,5-tri-O-benzyl-D-rybofuranose (1.05 g, 2.5 mmol); otrzymano 1.39 g (90 %) **150** jako skomplikowaną mieszaninę anomerów i diastereoizomerów. Widma <sup>1</sup>H i <sup>13</sup>C NMR były bardzo nieczytelne, dlatego pominięto ich analizę na danym etapie syntezy. R<sub>f</sub> 0.31 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); IR (film) v: 3030, 2926, 2866, 1496, 1454, 1367, 1121, 1027, 953, 738, 698 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>30</sub>H<sub>35</sub>O<sub>6</sub>I Na [M+Na]<sup>+</sup>: 641.1376; otrzymano: 641.1382; Analizę obliczono dla C<sub>30</sub>H<sub>35</sub>O<sub>6</sub>I: C, 58.26; H, 5.70; I, 20.52. Otrzymano: C, 58.33; H, 5.55; I, 20.29.



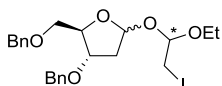
**1-O-(1-Etoksy-2-jodoetylo)-2,3-di-O-benzyl-β-D-erytrofuranose (151a)**; otrzymany zgodnie z procedurą literaturową<sup>162</sup> wychodząc z **104** (0.89 g, 2.98 mmol); otrzymano



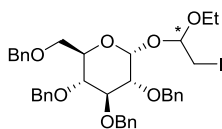
0.368 g (25 %) **151a** jako pojedynczy anomer  $\beta$  i dwa diastereoizomery.  $[\alpha]_D -38.5$  (c 0.87, CHCl<sub>3</sub>);  $R_f$  0.59 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.38 – 7.26 (m, 20H), 5.28 (d, *J* 1.5 Hz, 1H), 5.26 (d, *J* 2.0 Hz, 1H), 4.70 – 4.63 (m, 6H), 4.59 (d, *J* 11.9 Hz, 2H), 4.54 (dd, *J* 11.9, 2.1 Hz, 2H), 4.27 (dd, *J* 10.8, 5.4 Hz, 1H), 4.21 (dd, *J* 10.5, 5.3 Hz, 1H), 4.08 (dd, *J* 9.1, 6.0 Hz, 2H), 3.98 – 3.92 (m, 4H), 3.75 – 3.72 (m, 1H), 3.68 – 3.64 (m, 1H), 3.53 – 3.47 (m, 2H), 3.21 – 3.17 (m, 4H), 1.22 – 1.17 (m, 6H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 137.75 (2x), 137.69, 137.66, 128.4 – 127.8 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 103.4, 103.0, 101.4, 99.4, 81.1, 80.9, 77.0, 76.8, 72.7, 72.6, 72.4, 72.3, 69.98, 69.97, 63.9, 63.6, 15.1, 14.9, 6.7, 6.6; IR (film)  $\nu$ : 3030, 2974, 2926, 2872, 1496, 1453, 1117, 1025, 980, 737, 697 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>22</sub>H<sub>27</sub>O<sub>5</sub>INa [M+Na]<sup>+</sup>: 521.0801; otrzymano: 521.0801.



**1-O-(1-Etoksy-2-jodoetylo)-2,3-di-O-benzyl- $\alpha$ -D-erytrofuranaza (151b)**; otrzymany zgodnie z procedurą literaturową<sup>162</sup> wychodząc z **104** (0.89 g, 2.98 mmol); otrzymano 0.443 g (30 %) **151b** jako pojedynczy anomer  $\alpha$  i dwa diastereoizomery.  $[\alpha]_D +71.4$  (c 0.72, CHCl<sub>3</sub>);  $R_f$  0.4 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.38 – 7.26 (m, 20H), 5.31 (d, *J* 4.6 Hz, 1H), 5.26 (d, *J* 4.5 Hz, 1H), 4.99 (t, *J* 5.8 Hz, 1H), 4.94 (t, *J* 5.5 Hz, 1H), 4.71 – 4.59 (m, 8H), 4.03 – 3.97 (m, 4H), 3.96 – 3.90 (m, 2H), 3.89 – 3.83 (m, 1H), 3.79 – 3.72 (m, 3H), 3.66 – 3.55 (m, 2H), 3.35 (d, *J* 5.7 Hz, 2H), 3.33 (d, *J* 5.5 Hz, 2H), 1.24 – 1.20 (m, 6H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 137.69, 137.68, 137.4, 137.3, 128.5 – 127.6 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 101.0, 99.8, 97.0, 95.5, 78.0, 77.8, 73.5, 73.4, 72.5, 72.4, 72.3, 72.2, 71.3, 71.1, 63.5, 62.4, 15.1, 14.8, 6.8, 6.4; IR (film)  $\nu$ : 3029, 2974, 2928, 2886, 1496, 1454, 1120, 1027, 1000, 738, 698 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>22</sub>H<sub>27</sub>O<sub>5</sub>INa [M+Na]<sup>+</sup>: 521.0801; otrzymano: 521.0804.

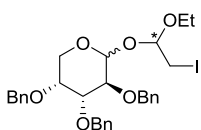


**1-O-(1-Etoksy-2-jodoetylo)-3,5-di-O-benzyl-2-deoksy-D-erythropentofuranaza (152)**; otrzymany zgodnie z procedurą literaturową<sup>162</sup> wychodząc z 3,5-di-O-benzyl-2-deoksy-D-erythropentofuranozy (585 mg, 1.86 mmol); otrzymano 885 mg (90 %) **152** jako mieszaninę anomerów i diastereoizomerów. Analizy podano dla wydzielonego anomeru  $\beta$ .  $[\alpha]_D -67.0$  (c 0.4, CHCl<sub>3</sub>);  $R_f$  0.59 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.35 – 7.26 (m, 10H), 5.46 (dd, *J* 5.3, 3.1 Hz, 1H), 4.72 (dd, *J* 6.1, 4.7 Hz, 1H), 4.54 (s, 2H), 4.50 (d, *J* 4.2 Hz, 2H), 4.26 – 4.21 (m, 1H), 4.17 – 4.13 (m, 1H), 3.80 – 3.74 (m, 1H), 3.58 (dd, *J* 9.9, 6.0 Hz, 1H), 3.54 – 3.47 (m, 2H), 3.26 – 3.19 (m, 2H), 2.26 – 2.19 (m, 2H), 1.17 (t, *J* 7.1 Hz, 3H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 138.2, 138.0, 128.6 – 127.4 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 104.0, 103.5, 82.7, 80.1, 73.3, 71.5 (2x), 63.0, 39.4, 15.1, 8.5; IR (film)  $\nu$ : 3030, 2975, 2902, 2865, 1496, 1454, 1363, 1111, 1053, 1028, 961, 737, 698 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>23</sub>H<sub>29</sub>O<sub>5</sub>INa [M+Na]<sup>+</sup>: 535.0957; otrzymano: 535.0945.



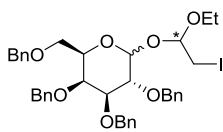
**1-O-(1-Etoksy-2-jodoetylo)-2,3,4,6-tetra-O-benzyl-D-glukopiranoza (153)**; otrzymany zgodnie z procedurą literaturową<sup>162</sup> wychodząc z 2,3,4,6-tetra-O-benzyl-D-glukopiranozy (1.68 g, 3 mmol); otrzymano 2.2 g (100 %) **153** jako anomer  $\alpha$  i dwa diastereoizomery (1:0.7).  $R_f$  0.56 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$ : 7.29 – 7.00\* (m, 34H), 5.11 (d, *J* 3.6 Hz, 0.7H), 5.06\* (d, *J* 3.7 Hz, 1H), 4.95 – 4.89\* (m, 3.4H), 4.79 (d, *J* 11.3 Hz, 0.7H), 4.76\* (d, *J* 11.3 Hz, 1H), 4.71 (dd, *J* 7.2, 3.9 Hz, 0.7H), 4.67\* (t, *J* 5.3 Hz, 1H), 4.59\* (dd, *J*

11.3, 4.0 Hz, 1.7H), 4.46\* (dd, *J* 11.7, 7.5 Hz, 1.7H), 4.42 – 4.33\* (m, 3.4H), 4.30\* (d, *J* 12.1 Hz, 1H), 4.27 – 4.23\* (m, 1.7H), 4.22 – 4.12\* (m, 2.4H), 3.77 (dd, *J* 9.3, 7.1 Hz, 0.7H), 3.74 – 3.68\* (m, 2.7H), 3.66 (dd, *J* 10.6, 4.4 Hz, 0.7H), 3.62\* (dd, *J* 10.6, 1.7 Hz, 1H), 3.57 (dd, *J* 10.6, 1.7 Hz, 0.7H), 3.49\* (dt, *J* 9.7, 5.5 Hz, 2H), 3.43 (dd, *J* 9.8, 3.6 Hz, 0.7H), 3.33 – 3.18\* (m, 3.1H), 3.16\* (dd, *J* 10.4, 4.8 Hz, 1H), 3.03\* (dd, *J* 10.4, 5.7 Hz, 1H), 0.98 – 0.94\* (m, 5.1H); \*sygnały głównego związku; <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ: 139.33\*, 139.25, 138.91, 138.86\*, 138.59\*, 138.55, 138.44, 138.42\*, 128.2 – 127.1\* (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 102.5, 100.6\*, 94.0\*, 92.6, 82.0, 81.9\*, 80.3, 80.2\*, 78.11, 78.06\*, 75.20\*, 75.19, 74.8\*, 74.7, 73.18, 73.17\* (2x), 72.8\*, 71.8, 71.7\*, 69.2, 69.1\*, 63.8, 61.8\*, 14.7\*, 14.5, 6.2, 5.8\*; \*dla głównego związku; IR (film, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ν: 3030, 2919, 2867, 1496, 1454, 1361, 1208, 1100, 1071, 1028, 982, 737, 697 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>38</sub>H<sub>47</sub>O<sub>7</sub>NI [M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>: 756.2397; otrzymano: 756.2391.



**1-O-(1-Etoksy-2-jodoetylo)-2,3,4-tri-O-benzyl-D-arabinopiranoza (154);**

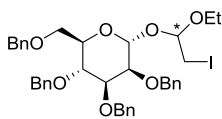
otrzymany zgodnie z procedurą literaturową<sup>162</sup> wychodząc z 2,3,4-tri-O-benzyl-D-arabinopiranozy (1 g, 2.5 mmol); otrzymano 1.14 g (74 %) **154** jako mieszaninę anomerów i diastereoizomerów. Analizy podano dla głównego wydzielonego anomeru i jego diastereoizomerów (1:0.8). *R<sub>f</sub>* 0.5 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ: 7.36 – 7.29 (m, 3H), 7.25 – 7.20 (m, 2H), 7.17 – 7.00 (m, 10H), 5.12 (t, *J* 3.3 Hz, 1H), 4.68 – 4.58 (m, 2H), 4.55 – 4.39 (m, 4H), 4.16 (ddd, *J* 22.5, 9.8, 3.5 Hz, 1H), 3.92 (ddd, *J* 16.1, 9.8, 3.1 Hz, 1H), 3.83 – 3.71 (m, 1H), 3.67 – 3.43 (m, 3H), 3.35 – 3.16 (m, 2H), 3.11 (dd, *J* 10.3, 5.1 Hz, 1H), 3.00 (dd, *J* 10.3, 5.0 Hz, 1H), 1.02 – 0.93 (m, 3H); <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ: 139.5, 139.4, 139.3 (2x), 139.2 (2x), 128.6 – 127.5 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 102.8, 100.3, 96.0, 95.2, 77.9, 77.8, 76.9, 76.7, 74.84, 74.81, 74.0, 73.7, 72.5, 72.4, 72.0, 71.9, 64.1, 61.8, 61.61, 61.58, 15.1, 15.0, 7.0, 6.8; IR (film) ν: 3030, 2975, 2927, 2873, 1496, 1454, 1132, 1100, 1050, 974, 736, 697 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>30</sub>H<sub>35</sub>O<sub>6</sub>INa [M+Na]<sup>+</sup>: 641.1376; otrzymano: 641.1371.



**1-O-(1-Etoksy-2-jodoetylo)-2,3,4,6-tetra-O-benzyl-D-galaktopiranoza (155);**

otrzymany zgodnie z procedurą literaturową<sup>162</sup> wychodząc z 2,3,4,6-tetra-O-benzyl-D-galaktopiranozy (1.6 g, 2.96 mmol); otrzymano 1.3 g (60 %) **155** jako mieszaninę anomerów i diastereoizomerów. *R<sub>f</sub>* 0.36 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); <sup>1</sup>H NMR\* (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ: 7.36 – 7.33 (m, 2H), 7.30 – 7.27 (m, 2H), 7.23 – 7.20 (m, 4H), 7.17 – 7.01 (m, 12H), 5.20 (d, *J* 3.6 Hz, 1H), 5.01 (d, *J* 11.3 Hz, 1H), 4.71 (dd, *J* 6.0, 5.0 Hz, 1H), 4.59 (dd, *J* 11.7, 3.6 Hz, 2H), 4.56 (d, *J* 11.3 Hz, 1H), 4.47 (d, *J* 11.7 Hz, 1H), 4.36 (d, *J* 11.6 Hz, 1H), 4.30 – 4.22 (m, 3H), 4.16 (dd, *J* 10.2, 3.6 Hz, 1H), 4.00 (dd, *J* 10.2, 2.8 Hz, 1H), 3.91 – 3.89 (m, 1H), 3.82 (dq, *J* 9.3, 7.1 Hz, 1H), 3.65 (ddd, *J* 17.9, 9.1, 6.6 Hz, 2H), 3.31 – 3.20 (m, 3H), 0.98 (t, *J* 7.1 Hz, 3H);\* anomer α; <sup>13</sup>C NMR\* (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ: 139.6, 139.4, 139.2, 138.8, 128.6 – 127.6 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 102.8, 94.1, 79.4, 77.2, 76.0, 75.2, 73.8, 73.6, 73.0, 70.9, 69.5, 64.1, 14.9, 7.0;\* anomer α; IR (film, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ν: 3030, 2974, 2915,

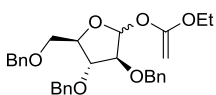
2869, 1496, 1454, 1101, 1062, 1028, 979, 736, 697  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{38}\text{H}_{43}\text{O}_7\text{INa}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 761.1951; otrzymano: 761.1939.



**1-O-(1-Etoksy-2-jodoetylo)-2,3,4-tri-O-benzyl- $\alpha$ -D-mannopiranoza (156a);**

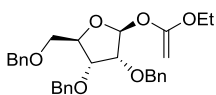
otrzymany zgodnie z procedurą literaturową<sup>162</sup> wychodząc z **106** (1.52 g, 2.8 mmol); otrzymano 0.7 g (34 %) **156a** jako pojedynczy anomer  $\alpha$  i jeden z diastereoizomerów.  $[\alpha]_D^{25} +52.7$  (c 0.61,  $\text{CHCl}_3$ );  $R_f$  0.49 (heksan/AcOEt 4:1 v/v);  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.39 – 7.23 (m, 18H), 7.21 – 7.16 (m, 2H), 5.08 (d,  $J$  1.8 Hz, 1H), 4.88 (d,  $J$  10.9 Hz, 1H), 4.76 (d,  $J$  12.5 Hz, 1H), 4.72 – 4.67 (m, 2H), 4.66 – 4.60 (m, 3H), 4.53 – 4.46 (m, 2H), 4.02 – 3.88 (m, 3H), 3.78 – 3.63 (m, 4H), 3.49 – 3.41 (m, 1H), 3.20 (dd,  $J$  10.6, 5.7 Hz, 1H), 3.15 (dd,  $J$  10.6, 5.2 Hz, 1H), 1.11 (t,  $J$  7.1 Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 138.47, 138.45, 138.3, 138.2, 128.37, 128.36, 128.29, 128.27, 128.1, 127.9, 127.72 (2x), 127.71, 127.59, 127.56, 127.5, 102.2, 95.3, 79.8, 75.0, 74.8, 74.6, 73.4, 72.8, 72.6, 72.4, 69.4, 64.4, 14.9, 6.5; IR (film)  $\nu$ : 3030, 2975, 2911, 2868, 1496, 1454, 1102, 1027, 1005, 972, 737, 698  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{38}\text{H}_{43}\text{O}_7\text{INa}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 761.1951; otrzymano: 761.1946.

**1-O-(1-Etoksy-2-jodoetylo)-2,3,4-tri-O-benzyl- $\alpha$ -D-mannopiranoza (156b);** otrzymany zgodnie z procedurą literaturową<sup>162</sup> wychodząc z **106** (1.52 g, 2.8 mmol); otrzymano 0.96 g (46 %) **156b** jako pojedynczy anomer  $\alpha$  i drugi diastereoizomer.  $[\alpha]_D^{25} +30.5$  (c 1.09,  $\text{CHCl}_3$ );  $R_f$  0.42 (heksan/AcOEt 4:1 v/v);  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.38 – 7.24 (m, 18H), 7.20 – 7.15 (m, 2H), 5.10 (d,  $J$  1.7 Hz, 1H), 4.87 (d,  $J$  10.9 Hz, 1H), 4.79 (d,  $J$  12.4 Hz, 1H), 4.70 – 4.62 (m, 5H), 4.54 – 4.50 (m, 2H), 4.03 – 3.87 (m, 3H), 3.79 – 3.70 (m, 3H), 3.58 – 3.50 (m, 1H), 3.46 – 3.38 (m, 1H), 3.22 – 3.14 (m, 2H), 1.16 (t,  $J$  7.0 Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 138.42, 138.41, 138.3, 138.2, 128.4 – 127.4 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 99.2, 95.5, 79.9, 75.0, 74.8, 74.7, 73.3, 72.9, 72.7, 72.5, 69.2, 63.6, 15.1, 5.9; IR (film)  $\nu$ : 3030, 2974, 2898, 2868, 1496, 1453, 1106, 1026, 1007, 970, 737, 698  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{38}\text{H}_{47}\text{NO}_7\text{I}$   $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ : 756.2397; otrzymano: 756.2392.



**1-O-(1-Etoksyetylenylo)-2,3,5-tri-O-benzyl-D-arabinofuranoza (157);** otrzymany

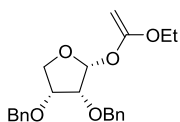
zgodnie z procedurą literaturową<sup>162</sup> wychodząc z **149** (1.0 g, 1.6 mmol); otrzymano 690 mg (88 %) **157** jako mieszaninę anomerów w stosunku 1:0.2.  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.38 – 7.25 (m, 18H), 5.63 (s, 0.2H), 5.51\* (d,  $J$  4.3 Hz, 1H), 4.67\* (d,  $J$  11.8 Hz, 2H), 4.64 – 4.53\* (m, 4.8H), 4.52 – 4.48 (m, 0.4H), 4.35 – 4.31 (m, 0.2H), 4.22 – 4.12\* (m, 3.2H), 4.05 – 4.02 (m, 0.2H), 3.84 – 3.78\* (m, 2.4H), 3.67 – 3.56\* (m, 2.4H), 3.50 (d,  $J$  3.6 Hz, 0.2H), 3.47\* (d,  $J$  3.4 Hz, 1H), 3.27 (d,  $J$  3.6 Hz, 0.2H), 3.24\* (d,  $J$  3.4 Hz, 1H), 1.31\* (dt,  $J$  11.5, 7.0 Hz, 3.6H) \*sygnały głównego anomeru;  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 163.0\*, 162.6, 138.2\*, 138.1\* (2x), 137.8, 137.6\*, 137.4, 128.4 – 127.5 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 103.7, 98.1\*, 88.0, 83.6\*, 83.1, 82.8\*, 81.9, 81.2\*, 73.4\*, 73.3, 72.41\*, 72.38\*, 72.3\*, 72.1, 72.0, 69.2, 64.0, 63.9\*, 61.9\*, 61.3, 14.4, 14.3\*; IR (film)  $\nu$ : 2869, 1652, 1454, 1271, 1014  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{O}_6\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 513.2253; otrzymano: 513.2253.



**1-O-(1-Etoksyetylenylo)-2,3,5-tri-O-benzyl- $\beta$ -D-rybofuranosa (158);** otrzymany

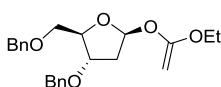
zgodnie z procedurą literaturową<sup>162</sup> wychodząc z **150** (98 mg, 0.2 mmol); otrzymano 44 mg (45 %) **158** jako pojedynczy anomer  $\beta$ .  $R_f$  0.2 (heksan/AcOEt 4:1 v/v);  $[\alpha]_D^{25} +31.7$  (c 1.03,  $\text{CHCl}_3$ );

$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 7.33 – 7.30 (m, 2H), 7.27 – 7.23 (m, 3H), 7.19 – 7.12 (m, 7H), 7.12 – 7.07 (m, 3H), 4.74 (td,  $J$  6.9, 4.7 Hz, 1H), 4.65 (d,  $J$  11.5 Hz, 1H), 4.44 – 4.33 (m, 5H), 4.28 (d,  $J$  12.0 Hz, 1H), 4.04 (dd,  $J$  6.0, 4.6 Hz, 1H), 4.00 (t,  $J$  4.6 Hz, 1H), 3.94 (qd,  $J$  7.1, 2.1 Hz, 2H), 3.47 (dd,  $J$  10.7, 3.7 Hz, 1H), 3.40 (dd,  $J$  10.7, 3.5 Hz, 1H), 3.02 – 2.94 (m, 2H), 0.92 (t,  $J$  7.1 Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 170.0, 137.68, 137.67, 137.4, 127.2 – 126.2 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 79.1, 78.9, 77.2, 75.6, 72.1, 72.1, 71.3, 69.2, 58.8, 34.6, 12.8; IR (film)  $\nu$ : 3030, 2923, 2864, 1731, 1496, 1453, 1151, 1092, 1027, 737, 698  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{O}_6\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 513.2253; otrzymano: 513.2255.

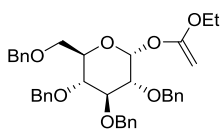


**1-O-(1-Etoksyetenyl)-2,3-di-O-benzyl- $\alpha$ -D-erytrofuranaza (159)**; otrzymany zgodnie z procedurą literaturową<sup>162</sup> wychodząc z **151b** (0.41 g, 0.83 mmol); otrzymano 0.237 g (77 %) **159** jako pojedynczy anomer  $\alpha$ .  $[\alpha]_D$  -3.9 (c 0.14,  $\text{CHCl}_3$ );  $R_f$  0.37

(heksan/AcOEt 4:1 v/v);  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 6.82 – 6.77 (m, 2H), 6.65 – 6.53 (m, 8H), 5.11 (d,  $J$  4.4 Hz, 1H), 4.13 (d,  $J$  12.2 Hz, 1H), 4.01 (d,  $J$  11.9 Hz, 1H), 3.86 – 3.79 (m, 2H), 3.56 (dd,  $J$  9.6, 3.1 Hz, 1H), 3.36 (d,  $J$  2.9 Hz, 1H), 3.16 (dd,  $J$  9.6, 5.9 Hz, 1H), 3.11 – 3.02 (m, 3H), 2.93 (dd,  $J$  5.9, 4.4 Hz, 1H), 2.88 (d,  $J$  2.9 Hz, 1H), 0.47 (t,  $J$  7.0 Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 164.3, 139.3, 138.6, 128.6 – 127.4 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 98.0, 79.6, 74.7, 72.5, 72.4, 72.0, 63.7, 62.0, 14.4; IR (film)  $\nu$ : 3029, 2979, 2938, 2890, 1652, 1454, 1272, 1106, 1042, 1028, 1009, 738, 698  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 393.1678; otrzymano: 393.1674.

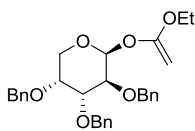


**1-O-(1-Etoksyetenyl)-3,5-di-O-benzyl-2-deoksy- $\beta$ -D-erythropentofuranaza (160)**; otrzymany zgodnie z procedurą literaturową<sup>162</sup> wychodząc z **152** (600 mg, 1.17 mmol); otrzymano 299 mg (67 %) **160** jako pojedynczy anomer  $\beta$  (wychodząc z wydzielonego anomeru  $\beta$  z mieszniny **152**).  $[\alpha]_D$  -99.6 (c 0.22,  $\text{CHCl}_3$ );  $R_f$  0.4 (heksan/AcOEt 4:1 v/v);  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 7.24 – 7.02 (m, 10H), 5.78 (dd,  $J$  5.5, 2.0 Hz, 1H), 4.41 (ddd,  $J$  7.0, 5.4, 3.5 Hz, 1H), 4.32 – 4.18 (m, 4H), 4.13 (ddd,  $J$  6.9, 5.5, 3.5 Hz, 1H), 3.68 (d,  $J$  3.2 Hz, 1H), 3.57 (dd,  $J$  10.0, 5.4 Hz, 1H), 3.51 – 3.42 (m, 3H), 3.22 (d,  $J$  3.2 Hz, 1H), 2.21 (ddd,  $J$  13.7, 6.9, 2.0 Hz, 1H), 2.00 (dt,  $J$  13.7, 5.5 Hz, 1H), 0.97 (t,  $J$  7.0 Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 164.0, 139.0, 138.8, 128.5 – 127.6 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 102.5, 84.2, 80.2, 73.4, 72.0, 71.5, 63.7, 61.1, 39.5, 14.3; IR (film)  $\nu$ : 3030, 2979, 2930, 2868, 1651, 1453, 1272, 1095, 1027, 1005, 737, 698  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_5\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 407.1834; otrzymano: 407.1831.



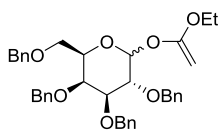
**1-O-(1-Etoksyetenyl)-2,3,4,6-tetra-O-benzyl- $\alpha$ -D-glukopiranoza (161)**; otrzymany zgodnie z procedurą literaturową<sup>162</sup> wychodząc z **153** (0.58 g, 0.79 mmol); otrzymano 0.447 g (93 %) **161** jako pojedynczy anomer  $\alpha$ .  $[\alpha]_D$  +44.3 (c 1.58,  $\text{CHCl}_3$ );  $R_f$  0.46 (heksan/AcOEt 4:1 v/v);  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 7.33 – 7.21 (m, 7H), 7.17 – 7.04 (m, 13H), 5.66 (d,  $J$  3.5 Hz, 1H), 4.96 (dd,  $J$  11.3, 6.8 Hz, 2H), 4.77 (d,  $J$  11.3 Hz, 1H), 4.65 (d,  $J$  11.3 Hz, 1H), 4.48 (s, 2H), 4.42 (d,  $J$  12.0 Hz, 1H), 4.34 – 4.28 (m, 2H), 4.19 (ddd,  $J$  10.1, 3.4, 1.7 Hz, 1H), 3.93 – 3.89 (m, 1H), 3.86 (d,  $J$  3.1 Hz, 1H), 3.74 (dd,  $J$  10.9, 3.6 Hz, 1H), 3.64 (dd,  $J$  11.0, 1.7 Hz, 1H), 3.60

(dd,  $J$  9.6, 3.6 Hz, 1H), 3.54 (q,  $J$  7.0 Hz, 2H), 3.37 (d,  $J$  3.1 Hz, 1H), 1.01 (t,  $J$  7.0 Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 163.3, 139.4, 139.0, 138.6, 138.5, 128.2 – 127.0 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 94.8, 81.8, 80.0, 77.6, 75.2, 74.7, 73.1, 72.5, 71.8, 68.7, 63.6, 62.2, 13.9; IR (film,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\nu$ : 3030, 2927, 2867, 1654, 1454, 1361, 1271, 1090, 1073, 1028, 1008, 737, 697  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{O}_7\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 633.2828; otrzymano: 633.2819.



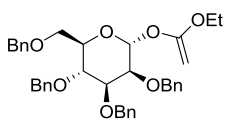
**1-O-(1-Etoksyetyleno)-2,3,4-tri-O-benzyl- $\beta$ -D-arabinopiranoza (162)**; otrzymany zgodnie z procedurą literaturową<sup>162</sup> wychodząc z **154** (0.48 g, 0.78 mmol); otrzymano 0.32 g (83 %) **162** jako pojedynczy anomer  $\beta$  jako biały osad; mp = 61 - 62 °C;  $[\alpha]_{\text{D}}$  -

75.9 (c 1.06,  $\text{CHCl}_3$ );  $R_f$  0.29 (heksan/AcOEt 4:1 v/v);  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.42 – 7.26 (m, 15H), 5.47 (d,  $J$  3.5 Hz, 1H), 4.85 (d,  $J$  12.0 Hz, 1H), 4.80 – 4.70 (m, 4H), 4.66 (d,  $J$  12.0 Hz, 1H), 4.08 (dd,  $J$  9.9, 3.6 Hz, 1H), 3.97 (dd,  $J$  9.9, 3.2 Hz, 1H), 3.87 – 3.72 (m, 5H), 3.49 (d,  $J$  3.4 Hz, 1H), 3.29 (d,  $J$  3.4 Hz, 1H), 1.32 (t,  $J$  7.0 Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 162.9, 138.7, 138.6, 138.2, 128.33, 128.29, 128.26, 127.9, 127.8, 127.61, 127.55 (2x), 127.47, 96.0, 77.1, 75.7, 73.8, 73.4, 72.8, 71.7, 64.0, 62.2, 61.3, 14.3; IR (film)  $\nu$ : 3030, 2979, 2929, 2873, 1653, 1496, 1454, 1270, 1102, 1051, 998, 736, 697  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{O}_6\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 513.2253; otrzymano: 513.2250.



**1-O-(1-Etoksyetyleno)-2,3,4,6-tetra-O-benzyl-D-galaktopiranoza (163)**; otrzymany zgodnie z procedurą literaturową<sup>162</sup> wychodząc z **155** (0.5 g, 0.68 mmol); otrzymano 0.295 g (71 %) **163** jako mieszaninę anomerów w 1:0.4  $\beta/\alpha$ .  $R_f$

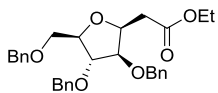
0.31 (heksan/AcOEt 4:1 v/v);  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 7.35 – 7.17 (m, 8H), 7.13 – 6.99 (m, 20H), 5.68 (d,  $J$  3.6 Hz, 0.4H), 5.06\* (d,  $J$  7.8 Hz, 1H), 5.02 – 4.94\* (m, 2.4H), 4.67\* (d,  $J$  11.1 Hz, 1H), 4.60 (d,  $J$  11.8 Hz, 0.4H), 4.53\* (dd,  $J$  11.7, 8.8 Hz, 2.4H), 4.49 (d,  $J$  11.8 Hz, 0.4H), 4.45 – 4.40\* (m, 1.4H), 4.31 – 4.13\* (m, 5H), 4.05 (dd,  $J$  10.1, 2.9 Hz, 0.4H), 3.92 (d,  $J$  1.8 Hz, 0.4H), 3.86\* (d,  $J$  3.1 Hz, 1H), 3.82 (d,  $J$  3.1 Hz, 0.4H), 3.78 (dd,  $J$  8.9, 7.8 Hz, 0.4H), 3.73\* (d,  $J$  2.7 Hz, 1H), 3.68\* (dd,  $J$  9.2, 7.2 Hz, 1H), 3.65 (dd,  $J$  9.1, 5.6 Hz, 0.4H), 3.58\* (dd,  $J$  9.2, 5.7 Hz, 1H), 3.52 – 3.44\* (m, 2.8H), 3.40\* (t,  $J$  6.5 Hz, 1H), 3.32\* (dt,  $J$  6.1, 3.1 Hz, 2.4H), 0.95\* (t,  $J$  7.0 Hz, 4.2H); \*sygnały głównego anomeru;  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 164.0\*, 163.7, 139.3, 139.2\* (2x), 139.1\*, 138.87, 138.85\*, 138.5, 138.42\*, 128.2 – 127.1 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 100.9\*, 95.9, 82.1\*, 79.1\*, 78.8, 76.6, 75.5, 75.0\* (2x), 74.8\*, 74.2\*, 73.8\*, 73.2\*, 73.1, 72.9, 72.73, 72.70\*, 70.6, 68.8, 68.7\*, 63.7\*, 63.5, 62.0, 61.9\*, 14.0, 13.9\*; \*sygnały dla głównego anomeru; IR (film,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\nu$ : 3030, 2979, 2920, 2870, 1655, 1496, 1454, 1272, 1101, 1053, 1029, 735, 697  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{O}_7\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 633.2828; otrzymano: 633.2824.



**1-O-(1-Etoksyetyleno)-2,3,4,6-tetra-O-benzyl- $\alpha$ -D-mannopiranoza (164)**; otrzymany zgodnie z procedurą literaturową<sup>162</sup> wychodząc z **156a** (0.5 g, 0.68 mmol); otrzymano 0.34 g (82 %) **164** jako pojedynczy anomer  $\alpha$ .  $[\alpha]_{\text{D}}$  +35.3 (c 0.87,

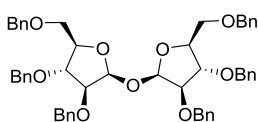
$\text{CHCl}_3$ );  $R_f$  0.39 (heksan/AcOEt 4:1 v/v);  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.40 – 7.23 (m, 18H), 7.18 – 7.15 (m, 2H), 5.50 (d,  $J$  1.8 Hz, 1H), 4.88 (d,  $J$  10.8 Hz, 1H), 4.77 (d,  $J$  12.5 Hz, 1H), 4.74 (d,  $J$  12.5 Hz, 1H), 4.69 (d,  $J$  12.0 Hz, 1H), 4.65 (d,  $J$  11.7 Hz, 1H), 4.61 (d,  $J$  11.7 Hz, 1H), 4.54 – 4.49 (m, 2H), 4.12 – 4.06

(m, 1H), 3.99 (dd,  $J$  9.4, 3.1 Hz, 1H), 3.92 – 3.86 (m, 2H), 3.84 – 3.69 (m, 4H), 3.57 (d,  $J$  3.5 Hz, 1H), 3.25 (d,  $J$  3.5 Hz, 1H), 1.29 (t,  $J$  7.0 Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 162.1, 138.5 (2x), 138.4, 138.1, 128.31 (2x), 128.26, 128.2, 127.9, 127.84, 127.77, 127.6, 127.54, 127.52, 127.50, 127.4, 95.6, 79.9, 75.1, 74.6, 74.2, 73.3, 72.70, 72.69, 72.3, 68.9, 64.0, 62.2, 14.2; IR (film)  $\nu$ : 3030, 2899, 2866, 1653, 1496, 1453, 1267, 1141, 1098, 1049, 1025, 976, 737, 698  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{O}_7\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 633.2828; otrzymano: 633.2832.



**2-C-(2,3,5-Tri-O-benzyl-D-arabinofuranosyl)octan etylu (165)**;<sup>252</sup> otrzymany zgodnie z ogólną procedurą przegrupowania eterów winylowych kwasmi Lewisa

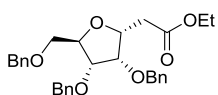
wychodząc z **157** (98 mg, 0.2 mmol); otrzymano 55 mg (56 %) **165** jako pojedynczy anomer  $\beta$ .  $R_f$  0.34 (heksan/AcOEt 4:1 v/v);  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 7.26 – 7.05 (m, 15H), 4.73 (td,  $J$  7.0, 3.9 Hz, 1H), 4.41 (s, 2H), 4.35 – 4.29 (m, 3H), 4.27 (d,  $J$  12.1 Hz, 1H), 4.19 (d,  $J$  11.8 Hz, 1H), 4.10 (d,  $J$  2.3 Hz, 1H), 4.06 (d,  $J$  3.9 Hz, 1H), 3.96 – 3.89 (m, 2H), 3.63 (dd,  $J$  9.8, 5.2 Hz, 1H), 3.56 (dd,  $J$  9.8, 7.3 Hz, 1H), 2.90 (qd,  $J$  16.2, 7.0 Hz, 2H), 0.91 (t,  $J$  7.1 Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 171.2, 138.2, 137.78, 137.76, 128.4, 128.34, 128.30, 127.77, 127.75, 127.71, 127.65, 127.6 (2x), 83.7, 83.0, 82.6, 77.4, 73.3, 71.49, 71.46, 70.5, 60.4, 34.2, 14.2; IR (film)  $\nu$ : 2864, 1731, 1454, 1092  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{O}_6\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 513.2253; otrzymano: 513.2254;  $[\alpha]_D^{+20}$  +30.30 (c 0.98,



$\text{CHCl}_3$ ).

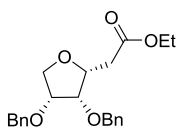
**2,3,5-Tri-O-benzyl- $\beta$ -D-arabinofuranosyl 2,3,5-tri-O-benzyl- $\beta$ -D-arabinofuranosylu (166)**; otrzymany zgodnie z ogólną procedurą

przegrupowania eterów winylowych kwasmi Lewisa wychodząc z **157** (98 mg, 0.2 mmol); otrzymano 5 mg (3 %) **166** jako pojedynczy związek.  $R_f$  0.2 (heksan/AcOEt 4:1 v/v);  $[\alpha]_D^{-20}$  -64.3 (c 0.56,  $\text{CHCl}_3$ );  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.35 – 7.19 (m, 15H), 5.42 (d,  $J$  3.8 Hz, 1H), 4.65 – 4.52 (m, 3H), 4.48 (d,  $J$  11.9 Hz, 1H), 4.31 – 4.24 (m, 2H), 4.13 – 4.07 (m, 3H), 3.55 – 3.49 (m, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 138.2, 138.14, 138.06, 128.3 – 127.5 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 96.8, 83.6, 83.3, 80.5, 72.9, 72.3, 72.2, 71.9; IR (film)  $\nu$ : 3030, 2923, 2859, 1452, 1067, 1025, 982, 734, 696  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{52}\text{H}_{54}\text{O}_9\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 845.3666; otrzymano: 845.3655.



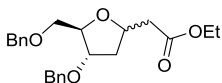
**2-C-(2,3,5-Tri-O-benzyl- $\alpha$ -D-xybofuranosyl)octan etylu (167)**; otrzymany zgodnie z ogólną procedurą przegrupowania eterów winylowych kwasmi Lewisa

wychodząc z **158** (98 mg, 0.2 mmol); otrzymano 44 mg (45 %) **167** jako pojedynczy anomer  $\alpha$ .  $R_f$  0.2 (heksan/AcOEt 4:1 v/v);  $[\alpha]_D^{+20}$  +31.7 (c 1.03,  $\text{CHCl}_3$ );  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 7.33 – 7.30 (m, 2H), 7.27 – 7.23 (m, 3H), 7.19 – 7.12 (m, 7H), 7.12 – 7.07 (m, 3H), 4.74 (td,  $J$  6.9, 4.7 Hz, 1H), 4.65 (d,  $J$  11.5 Hz, 1H), 4.44 – 4.33 (m, 5H), 4.28 (d,  $J$  12.0 Hz, 1H), 4.04 (dd,  $J$  6.0, 4.6 Hz, 1H), 4.00 (t,  $J$  4.6 Hz, 1H), 3.94 (qd,  $J$  7.1, 2.1 Hz, 2H), 3.47 (dd,  $J$  10.7, 3.7 Hz, 1H), 3.40 (dd,  $J$  10.7, 3.5 Hz, 1H), 3.02 – 2.94 (m, 2H), 0.92 (t,  $J$  7.1 Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 170.0, 137.68, 137.67, 137.4, 127.2 – 126.2 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 79.1, 78.9, 77.2, 75.6, 72.1, 72.1, 71.3, 69.2, 58.8, 34.6, 12.8; IR (film)  $\nu$ : 3030, 2923, 2864, 1731, 1496, 1453, 1151, 1092, 1027, 737, 698  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{O}_6\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 513.2253; otrzymano: 513.2255.



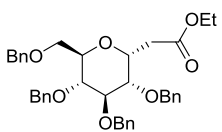
**2-C-(2,3-Di-O-benzylo- $\alpha$ -D-erythrofuranozylo)octan etylu (168);** otrzymany zgodnie z ogólną procedurą przegrupowania eterów winylowych kwasmi Lewisa wychodząc z **159** (74 mg, 0.2 mmol); otrzymano 54 mg (73 %) **168** jako pojedynczy anomer  $\alpha$ . [ $\alpha$ ]<sub>D</sub>

-16.6 (c 0.24, CHCl<sub>3</sub>); R<sub>f</sub> 0.29 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$ : 7.27 – 7.23 (m, 2H), 7.17 – 7.15 (m, 2H), 7.13 – 7.07 (m, 5H), 7.05 – 7.02 (m, 1H), 4.60 – 4.54 (m, 2H), 4.30 (d, *J* 11.6 Hz, 1H), 4.19 (d, *J* 12.1 Hz, 1H), 4.16 (d, *J* 12.1 Hz, 1H), 3.91 – 3.86 (m, 3H), 3.74 – 3.71 (m, 1H), 3.60 – 3.55 (m, 2H), 2.94 (dd, *J* 16.1, 6.6 Hz, 1H), 2.89 (dd, *J* 16.1, 7.3 Hz, 1H), 0.87 (t, *J* 7.1 Hz, 3H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$ : 171.1, 138.6, 138.4, 128.3 – 127.2 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 78.6, 78.5, 76.1, 72.9, 71.9, 68.9, 59.7, 35.8, 13.8; IR (film) v: 3031, 2979, 2935, 2873, 1732, 1454, 1150, 1060, 1029, 738, 698 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 393.1678; otrzymano: 393.1688.



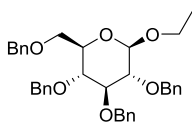
**2-C-(3,5-Di-O-benzylo-2-deoksy-D-erythropentofuranozylo)octan etylu (169);** otrzymany zgodnie z ogólną procedurą przegrupowania eterów winylowych kwasmi

Lewisa wychodząc z **160** (80 mg, 0.2 mmol); otrzymano 70 mg (87 %) **169** jako mieszaninę anomerów w stosunku 1:0.5  $\alpha/\beta$ . R<sub>f</sub> 0.41 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.30 – 7.10\* (m, 15H), 4.77 – 4.72 (m, 0.5H), 4.71 – 4.67\* (m, 1H), 4.39 – 4.36\* (m, 1H), 4.35 – 4.31\* (m, 6H), 4.30 – 4.28 (m, 0.5H), 4.05 – 4.01\* (m, 1.5H), 4.00 – 3.96\* (m, 3H), 3.45 – 3.38\* (m, 1.5H), 3.34 – 3.30\* (m, 1.5H), 2.89\* (dd, *J* 15.2, 7.3 Hz, 1H), 2.65 (dd, *J* 15.1, 7.0 Hz, 0.5H), 2.54\* (dd, *J* 15.2, 6.4 Hz, 1H), 2.39 (dd, *J* 15.1, 5.9 Hz, 0.5H), 2.16 – 2.08\* (m, 1.5H), 1.79\* (ddd, *J* 13.1, 5.1, 3.8 Hz, 1H), 1.55 (ddd, *J* 13.0, 10.3, 6.1 Hz, 0.5H), 0.99 – 0.94\* (m, 4.5H); \*sygnały głównego anomeru; <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 170.9\*, 170.5, 139.00, 138.99\*, 138.96, 138.9\*, 128.6 – 127.6\* (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 84.1, 83.2\*, 81.7, 81.5\*, 75.9\*, 75.4, 73.5\*, 73.4, 71.38\*, 71.37, 71.3\*, 70.9, 60.2, 60.1\*, 41.5\*, 40.8, 38.3, 37.8\*, 14.21\*, 14.20; \*sygnały głównego anomeru; IR (film) v: 3031, 2928, 2863, 1733, 1454, 1365, 1199, 1096, 1028, 738, 698 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 407.1834; otrzymano: 407.1830.



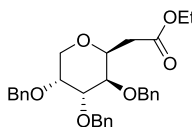
**2-C-(2,3,4,6-Tetra-O-benzylo- $\alpha$ -D-galaktopiranozylo)octan etylu (170);** otrzymany zgodnie z ogólną procedurą przegrupowania eterów winylowych kwasmi Lewisa wychodząc z **161** (122 mg, 0.2 mmol); otrzymano 56 mg (46 %) **170** jako

pojedynczy anomer  $\alpha$ . [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> +39.2 (c 0.98, CHCl<sub>3</sub>); R<sub>f</sub> 0.45 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub> + DMSO)  $\delta$ : 7.23 – 7.15 (m, 18H), 7.08 – 7.06 (m, 2H), 4.77 (d, *J* 11.0 Hz, 1H), 4.67 (dd, *J* 11.0, 2.0 Hz, 2H), 4.56 (s, 2H), 4.51 – 4.47 (m, 1H), 4.45 (d, *J* 12.0 Hz, 1H), 4.41 (d, *J* 11.0 Hz, 1H), 4.37 (d, *J* 12.0 Hz, 1H), 3.97 – 3.94 (m, 2H), 3.65 – 3.61 (m, 2H), 3.59 – 3.55 (m, 2H), 3.52 – 3.49 (m, 1H), 3.46 – 3.42 (m, 1H), 2.62 – 2.60 (m, 2H), 1.10 (t, *J* 7.1 Hz, 3H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub> + DMSO)  $\delta$ : 170.9, 138.7, 138.3, 138.2, 138.1, 128.4 – 127.5 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 81.6, 79.1, 77.8, 74.9, 74.6, 73.1, 72.8, 72.1, 71.1, 69.1, 60.4, 32.5, 14.3; IR (film) v: 3031, 2903, 2869, 1736, 1496, 1454, 1365, 1091, 1028, 737, 698 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>38</sub>H<sub>42</sub>O<sub>7</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 633.2828; otrzymano: 633.2828.



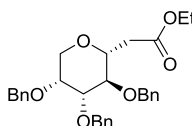
**1-O-Etylo-2,3,4,6-tetra-O-benzyl- $\beta$ -D-glucopiranoza (171)**;<sup>253</sup> otrzymano zgodnie z ogólną procedurą przegrupowania eterów winylowych kwasmi Lewisa wychodząc z **161** (122 mg, 0.2 mmol); otrzymano 10 mg (9 %) **171** jako pojedynczy anomer  $\beta$ .

$[\alpha]_D +6.8$  (c 0.91, CHCl<sub>3</sub>); R<sub>f</sub> 0.57 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.36 – 7.24 (m, 18H), 7.16 – 7.14 (m, 2H), 4.95 (d, *J* 11.0 Hz, 1H), 4.92 (d, *J* 10.9 Hz, 1H), 4.81 (d, *J* 10.8 Hz, 1H), 4.78 (d, *J* 10.9 Hz, 1H), 4.71 (d, *J* 11.0 Hz, 1H), 4.60 (d, *J* 12.2 Hz, 1H), 4.55 (d, *J* 12.2 Hz, 1H), 4.52 (d, *J* 10.8 Hz, 1H), 4.40 (d, *J* 7.8 Hz, 1H), 4.04 – 3.97 (m, 1H), 3.74 (dd, *J* 10.8, 1.9 Hz, 1H), 3.69 – 3.59 (m, 3H), 3.59 – 3.55 (m, 1H), 3.47 – 3.42 (m, 2H), 1.28 (t, *J* 7.1 Hz, 3H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 138.6, 138.5, 138.2, 138.1, 128.4, 128.34, 128.33, 128.31, 128.2, 128.0, 127.9, 127.74, 127.71, 127.62, 127.56, 127.55, 103.5, 84.7, 82.3, 77.9, 75.7, 75.0, 74.83, 74.78, 73.5, 69.0, 65.6, 15.3; IR (film, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\nu$ : 3029, 2897, 2865, 1452, 1361, 1104, 1068, 1028, 733, 698 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>36</sub>H<sub>40</sub>O<sub>6</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 591.2723; otrzymano: 591.2723.



**2-C-(2,3,4-Tri-O-benzyl- $\beta$ -D-arabinopiranozylo)octan etylu (172a)**; otrzymano zgodnie z ogólną procedurą przegrupowania eterów winylowych kwasmi Lewisa wychodząc z **162** (130 mg, 0.27 mmol); otrzymano 75 mg (58 %) **172a** jako pojedynczy anomer  $\beta$ .

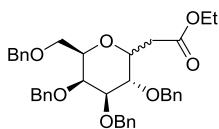
$[\alpha]_D +13.2$  (c 0.86, CHCl<sub>3</sub>); R<sub>f</sub> 0.37 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.35 – 7.27 (m, 12H), 7.18 – 7.15 (m, 3H), 4.72 (d, *J* 12.2 Hz, 1H), 4.58 (d, *J* 12.2 Hz, 1H), 4.50 (q, *J* 12.1 Hz, 2H), 4.43 (d, *J* 11.9 Hz, 1H), 4.34 (d, *J* 11.9 Hz, 1H), 4.21 – 4.15 (m, 1H), 4.13 – 4.04 (m, 2H), 3.86 – 3.71 (m, 4H), 3.48 – 3.44 (m, 1H), 2.61 (dd, *J* 15.8, 7.7 Hz, 1H), 2.39 (dd, *J* 15.8, 6.1 Hz, 1H), 1.22 (t, *J* 7.1 Hz, 3H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 171.2, 138.5, 138.4, 137.7, 128.43, 128.40, 128.36, 128.2, 128.0, 127.8, 127.7 (2x), 127.6, 76.0, 72.9, 72.71, 72.67, 72.0, 71.4, 71.3, 64.5, 60.5, 35.9, 14.2; IR (film)  $\nu$ : 3029, 2977, 2927, 2869, 1732, 1496, 1453, 1094, 1070, 1027, 736, 698 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>30</sub>H<sub>34</sub>O<sub>6</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 513.2253; otrzymano: 513.2254.



**2-C-(2,3,4-Tri-O-benzyl- $\alpha$ -D-arabinopiranozylo)octan etylu (172b)**; otrzymano zgodnie z ogólną procedurą przegrupowania eterów winylowych kwasmi Lewisa wychodząc z **162** (130 mg, 0.27 mmol); obtained 55 mg (42 %) **172b** jako pojedynczy anomer  $\alpha$ .

$[\alpha]_D -34.3$  (c 0.98, CHCl<sub>3</sub>); R<sub>f</sub> 0.17 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.41 – 7.38 (m, 2H), 7.36 – 7.26 (m, 13H), 5.02 (d, *J* 11.0 Hz, 1H), 4.78 (d, *J* 12.5 Hz, 1H), 4.68 – 4.61 (m, 3H), 4.56 (d, *J* 11.8 Hz, 1H), 4.15 – 4.07 (m, 2H), 4.05 (dd, *J* 12.8, 1.9 Hz, 1H), 3.77 (s, 1H), 3.76 – 3.71 (m, 1H), 3.68 (td, *J* 9.0, 3.2 Hz, 1H), 3.59 (dd, *J* 9.0, 3.1 Hz, 1H), 3.31 (d, *J* 12.8 Hz, 1H), 2.82 (dd, *J* 15.5, 3.1 Hz, 1H), 2.53 (dd, *J* 15.5, 8.6 Hz, 1H), 1.21 (t, *J* 7.1 Hz, 3H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 171.3, 138.4, 138.2, 138.1, 128.38, 128.36, 128.3, 128.0, 127.8, 127.68 (2x), 127.65, 127.6, 82.8, 78.0, 76.7, 75.2, 72.5, 71.5, 71.1, 67.0, 60.5, 37.7, 14.2; IR (film)  $\nu$ : 3030, 2979, 2902, 2868, 1735, 1496, 1453, 1325, 1130, 1101, 1027, 737, 698 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>30</sub>H<sub>34</sub>O<sub>6</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 513.2253; otrzymano: 513.2258.

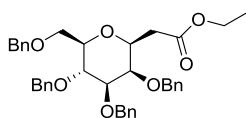




**2-C-(2,3,4,6-Tetra-O-benzyl-D-galactopyranosyl)octan etylu (173a/173b);**

otrzymany zgodnie z ogólną procedurą przegrupowania eterów winylowych kwasmi Lewisa wychodząc z **163** (135 mg, 0.22 mmol); otrzymano 94.5 mg (70 %)

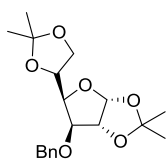
**173a/173b** jako mieszaninę dwóch anomerów w stosunku 1:0.75  $\alpha/\beta$ . Analizy podano dla związku **173a**<sup>254</sup>; otrzymano 54 mg (40 %).  $[\alpha]_D +27.3$  (c 1.02, CHCl<sub>3</sub>); R<sub>f</sub> 0.4 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.34 – 7.23 (m, 20H), 4.74 – 4.60 (m, 4H), 4.58 – 4.49 (m, 4H), 4.44 (d, J 11.9 Hz, 1H), 4.09 – 3.97 (m, 4H), 3.91 (s, 1H), 3.80 – 3.74 (m, 1H), 3.69 – 3.64 (m, 2H), 2.63 (d, J 7.1 Hz, 2H), 1.18 (t, J 7.1 Hz, 3H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 171.3, 138.44, 138.40, 138.30, 138.1, 128.33, 128.31, 128.29, 128.25, 127.9, 127.84, 127.78, 127.7, 127.6, 127.53 (2x), 127.47, 76.7, 75.9, 74.0, 73.4, 73.3, 73.2, 72.8 (2x), 69.0, 67.5, 60.5, 33.8, 14.1; IR (film)  $\nu$ : 3030, 2979, 2923, 2870, 1734, 1496, 1453, 1185, 1098, 1029, 737, 698 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>38</sub>H<sub>42</sub>O<sub>7</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 633.2828; otrzymano: 633.2828.



**2-C-(2,3,4,6-Tetra-O-benzyl- $\beta$ -D-mannopyranosyl)octan etylu (174);**<sup>255</sup>

otrzymany zgodnie z ogólną procedurą przegrupowania eterów winylowych kwasmi Lewisa wychodząc z **164** (122 mg, 0.2 mmol); otrzymano 95 mg (78 %)

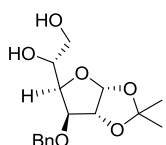
**174** jako pojedynczy anomer  $\beta$ .  $[\alpha]_D +7.4$  (c 0.48, CHCl<sub>3</sub>); lit.<sup>255</sup>  $[\alpha]_D$  0.0 (c 1.0); R<sub>f</sub> 0.34 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.40 – 7.24 (m, 18H), 7.19 – 7.16 (m, 2H), 5.01 (d, J 11.6 Hz, 1H), 4.87 (d, J 10.8 Hz, 1H), 4.79 (d, J 11.7 Hz, 1H), 4.74 (d, J 11.7 Hz, 1H), 4.64 (d, J 11.6 Hz, 1H), 4.61 (d, J 12.1 Hz, 1H), 4.57 – 4.52 (m, 2H), 4.09 – 4.01 (m, 2H), 3.93 – 3.89 (m, 2H), 3.81 – 3.77 (m, 1H), 3.73 (dd, J 11.0, 1.8 Hz, 1H), 3.70 – 3.65 (m, 2H), 3.50 – 3.44 (m, 1H), 2.70 (dd, J 16.3, 6.1 Hz, 1H), 2.59 (dd, J 16.3, 7.4 Hz, 1H), 1.21 (t, J 7.2 Hz, 3H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 171.2, 138.5, 138.4, 138.30, 138.29, 128.5, 128.3, 128.24 (2x), 128.22, 128.0, 127.9, 127.7, 127.60, 127.55, 127.5, 127.4, 85.0, 79.8, 75.2, 75.1, 74.7, 74.6, 74.4, 73.4, 72.6, 69.5, 60.5, 36.1, 14.1; IR (film)  $\nu$ : 3030, 2902, 2867, 1733, 1496, 1454, 1364, 1183, 1095, 1050, 1027, 736, 698 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>38</sub>H<sub>42</sub>O<sub>7</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 633.2828; otrzymano: 633.2826.



**3-O-Benzyl-1,2:5,6-di-O-isopropylideno- $\alpha$ -D-glukofuranoza (175);**<sup>256</sup> otrzymany

zgodnie z procedurą literaturową<sup>173</sup> wychodząc z 1,2:5,6-di-O-isopropylideno- $\alpha$ -D-glukofuranozy (4 g, 15.6 mmol); otrzymano 5.45 g (100 %) **175**.  $[\alpha]_D -25.0$  (c 0.35, CHCl<sub>3</sub>); lit.<sup>256</sup>  $[\alpha]_D$  -26.4 (c 1.2, CHCl<sub>3</sub>); R<sub>f</sub> 0.47 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.36 – 7.27 (m, 5H), 5.90 (d, J 3.7 Hz, 1H), 4.68 (d, J 11.8 Hz, 1H), 4.64 (d, J 11.8 Hz, 1H), 4.58 (d, J 3.7 Hz, 1H), 4.37 (dt, J 7.7, 6.1 Hz, 1H), 4.16 – 4.10 (m, 2H), 4.03 – 3.98 (m, 2H), 1.49 (s, 3H), 1.43 (s, 3H), 1.37 (s, 3H), 1.31 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 137.6, 128.4, 127.8, 127.6, 111.8, 109.0, 105.3, 82.7, 81.7, 81.3, 72.5, 72.4, 67.4, 26.83, 26.77, 26.2, 25.4; IR (film, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\nu$ : 2986,

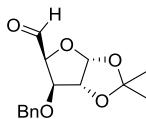
2935, 2892, 1455, 1372, 1216, 1166, 1075, 1025, 849, 739, 698 cm<sup>-1</sup>.



**3-O-Benzyl-1,2-O-isopropylideno- $\alpha$ -D-glukofuranoza (176);**<sup>257</sup> otrzymany zgodnie

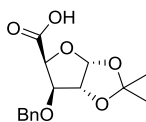
z procedurą literaturową<sup>173</sup> wychodząc z **175** (3 g, 8.6 mmol); otrzymano 2.54 g (100 %)

**176.**  $[\alpha]_D -46.1$  (c 0.75, CHCl<sub>3</sub>); lit.<sup>257</sup>  $[\alpha]_D -58.0$  (c 1.0, CHCl<sub>3</sub>); lit.<sup>258</sup>  $[\alpha]_D -49.9$  (c 1.08, CHCl<sub>3</sub>); R<sub>f</sub> 0.18 (heksan/AcOEt 3:2 v/v); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.40 – 7.32 (m, 5H), 5.94 (d, *J* 3.8 Hz, 1H), 4.73 (d, *J* 11.8 Hz, 1H), 4.63 (d, *J* 3.8 Hz, 1H), 4.55 (d, *J* 11.8 Hz, 1H), 4.14 – 4.08 (m, 2H), 4.06 – 3.98 (m, 1H), 3.81 (dd, *J* 11.5, 3.4 Hz, 1H), 3.69 (dd, *J* 11.5, 5.5 Hz, 1H), 1.49 (s, 3H), 1.32 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 137.1, 128.7, 128.2, 127.8, 111.8, 105.1, 82.0, 81.9, 79.9, 72.1, 69.2, 64.3, 26.7, 26.2.



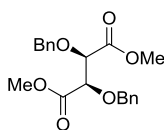
**3-O-Benzyl-1,2-O-izopropylideno-α-D-ksylo-pentodialdo-1,4-furanoza (177);**<sup>259</sup>

otrzymano zgodnie z procedurą literaturową<sup>173</sup> wychodząc z **176** (2.6 g, 8.8 mmol); otrzymano 2.2 g (90 %) **177**.  $[\alpha]_D -75.6$  (c 0.12, CHCl<sub>3</sub>); lit.<sup>259b</sup>  $[\alpha]_D -81.6$  (c 0.85, CHCl<sub>3</sub>); lit.<sup>259a</sup>  $[\alpha]_D -29.3$  (c 3.38, CHCl<sub>3</sub>); lit.<sup>260</sup>  $[\alpha]_D -75.0$  (CHCl<sub>3</sub>); R<sub>f</sub> 0.45 (heksan/AcOEt 3:2 v/v); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 9.68 (d, *J* 1.5 Hz, 1H), 7.37 – 7.28 (m, 3H), 7.27 – 7.23 (m, 2H), 6.12 (d, *J* 3.5 Hz, 1H), 4.64 (d, *J* 3.5 Hz, 1H), 4.61 (d, *J* 11.9 Hz, 2H), 4.57 (dd, *J* 3.8, 1.5 Hz, 1H), 4.49 (d, *J* 11.9 Hz, 1H), 4.34 (d, *J* 3.8 Hz, 1H), 1.47 (s, 3H), 1.33 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 199.9, 136.6, 128.6, 128.2, 127.7, 112.6, 106.2, 84.6, 83.7, 82.2, 72.4, 27.0, 26.4; IR (film, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ν: 2987, 2936, 2870, 1738, 1455, 1375, 1217, 1165, 1077, 1018, 855, 738, 699 cm<sup>-1</sup>.



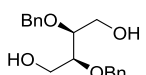
**Kwas 3-O-benzyl-1,2-O-izopropylideno-α-D-ksylofuranouronowy (178);**<sup>261</sup> otrzymano

zgodnie z procedurą literaturową utleniania aldehydów wychodząc z **177** (0.54 g, 1.9 mmol); otrzymano 0.51 g (91 %) **178** jako biały osad. t.t. = 139 – 140 °C; lit.<sup>261a</sup> t.t. = 140 – 141 °C;  $[\alpha]_D -45.5$  (c 0.11, CHCl<sub>3</sub>); lit.<sup>261a</sup>  $[\alpha]_D$  (26 °C) -54.5 (c 1.76, CHCl<sub>3</sub>); lit.<sup>261b</sup>  $[\alpha]_D -27.0$  (c 3.0, AcOEt); lit.<sup>262</sup>  $[\alpha]_D -48.6$  (c 1.0, CHCl<sub>3</sub>); R<sub>f</sub> 0.06 (heksan/AcOEt 3:2 v/v); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 8.40 (s, 1H), 7.38 – 7.23 (m, 5H), 6.08 (d, *J* 3.4 Hz, 1H), 4.87 (d, *J* 3.6 Hz, 1H), 4.62 (d, *J* 11.9 Hz, 1H), 4.60 (d, *J* 3.4 Hz, 1H), 4.58 (d, *J* 11.9 Hz, 1H), 4.32 (d, *J* 3.5 Hz, 1H), 1.48 (s, 3H), 1.32 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 171.0, 136.5, 128.5, 128.1, 127.8, 112.9, 105.9, 82.3, 82.0, 79.7, 72.8, 27.0, 26.3; IR (film, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ν: 3492, 3033, 2988, 2937, 2874, 1745, 1455, 1376, 1218, 1164, 1077, 1034, 853, 742, 699 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 317.1001; otrzymano: 317.0999.



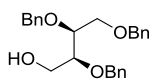
**2,3-Di-O-benzyl-L-winian dimetylu (180);** otrzymano zgodnie z procedurą

literaturową<sup>174a</sup> wychodząc z (+)-L-winianu dimetylu (2 g, 11 mmol); otrzymano 2.38 g (60 %) **180**.  $[\alpha]_D +108.8$  (c 0.37, CHCl<sub>3</sub>); lit.<sup>263</sup>  $[\alpha]_D +121.0$  (c 3.5, CHCl<sub>3</sub>); R<sub>f</sub> 0.73 (heksan/AcOEt 3:2 v/v); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.34 – 7.24 (m, 5H), 4.87 (d, *J* 12.1 Hz, 1H), 4.42 (d, *J* 12.1 Hz, 1H), 4.38 (s, 1H), 3.65 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 169.5, 136.8, 128.4, 128.3, 128.0, 78.1, 73.2, 52.1.

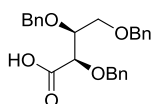


**2,3-Di-O-benzyl-L-treitol (181);** otrzymano zgodnie z procedurą literaturową<sup>174a</sup>

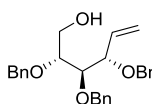
wychodząc z **180** (2 g, 5.58 mmol); otrzymano 1.28 g (76 %) **181**.  $[\alpha]_D +7.5$  (c 0.31, CHCl<sub>3</sub>); lit.<sup>264</sup>  $[\alpha]_D +10.8$  (c 1.0, CHCl<sub>3</sub>); lit.<sup>174a</sup>  $[\alpha]_D +17.3$  (c 0.1, CHCl<sub>3</sub>); R<sub>f</sub> 0.14 (heksan/AcOEt 3:2 v/v); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.36 – 7.28 (m, 5H), 4.64 (d, *J* 1.1 Hz, 2H), 3.83 – 3.79 (m, 1H), 3.73 – 3.67 (m, 2H), 2.38 (s, 1H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 137.9, 128.5, 128.0, 127.9, 78.9, 72.6, 60.8.



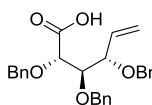
**2,3,4-Tri-O-benzyl-L-treitol (182)**; otrzymany zgodnie z procedurą literaturową<sup>174b</sup> wychodząc z **181** (1.28 g, 4.2 mmol); otrzymano 1.53 g (93 %) **182**.  $[\alpha]_D +13.6$  (c 0.55, CHCl<sub>3</sub>); R<sub>f</sub> 0.69 (heksan /AcOEt 3:2 v/v); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.35 – 7.26 (m, 15H), 4.72 (d, J 11.8 Hz, 1H), 4.65 – 4.59 (m, 3H), 4.54 – 4.50 (m, 2H), 3.80 (dd, J 9.5, 5.1 Hz, 1H), 3.77 – 3.73 (m, 1H), 3.71 – 3.61 (m, 4H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 138.23, 138.22, 137.9, 128.41, 128.39, 128.36, 128.0, 127.9, 127.8, 127.73, 127.68 (2x), 79.1, 78.5, 73.5, 72.9, 72.8, 69.5, 61.5; IR (film) ν: 3453, 3030, 2922, 2868, 1453, 1094, 1028, 737, 698 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 415.1885; otrzymano: 415.1878.



**Kwas (2R,3S)-2,3,4-tris(benzylloxy)butanowy (183)**; Do mieszaniny **182** (1.3 g; 3.3 mmol) w acetonie (28 ml) w temperaturze pokojowej, wkraplano odczynnik Jones'a do momentu, gdy mieszanina reakcyjna przestała się odbarwiać i pozostawiono ją w temperaturze pokojowej na noc. Postęp reakcji monitorowano płytkami tlc (heksan/AcOEt 3:2 v/v). Aceton odparowano z dodatkiem toluenu. Następnie, mieszaninę reakcyjną przesączono przez ciekłą warstwę celitu, wyekstrahowano Et<sub>2</sub>O, suszono znad bezwodnego Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a rozpuszczalnik odparowano. Otrzymano 0.94 g (71 %) **183**.  $[\alpha]_D +12.4$  (c 0.69, CHCl<sub>3</sub>); R<sub>f</sub> 0.11 (heksan/AcOEt 3:2 v/v); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.34 – 7.21 (m, 15H), 4.78 (d, J 11.7 Hz, 1H), 4.65 (d, J 11.6 Hz, 1H), 4.59 (d, J 11.6 Hz, 1H), 4.49 (d, J 11.7 Hz, 1H), 4.46 (d, J 11.8 Hz, 1H), 4.43 (d, J 11.8 Hz, 1H), 4.24 (d, J 3.2 Hz, 1H), 4.07 (td, J 6.2, 3.2 Hz, 1H), 3.83 (dd, J 5.4, 4.4 Hz, 1H), 3.67 – 3.62 (m, 1H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 171.7, 137.7, 137.5, 136.6, 128.5 – 127.6 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 77.9, 77.6, 73.7, 73.6, 73.4, 68.3; IR (film, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ν: 3300, 3087, 3063, 3031, 2918, 2871, 1718, 1453, 1318, 1285, 1100, 1075, 1027, 738, 699 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 429.1678; otrzymano: 429.1673.

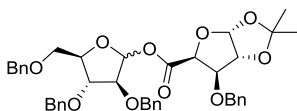


**3,4,5-Tri-O-benzyl-1,2-dideoksy-D-ksylo-heks-1-enitol (185)**; otrzymany zgodnie z procedurą literaturową<sup>175</sup> wychodząc z 5-deoksy-D-ksylopiranozy (2 g, 4.8 mmol); otrzymano 1.898 g (95 %) **185** jako pojedynczy związek.  $[\alpha]_D +5.9$  (c 0.77, CHCl<sub>3</sub>); R<sub>f</sub> 0.62 (heksan/AcOEt 3:2 v/v); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.38 – 7.26 (m, 15H), 5.89 (ddd, J 17.8, 10.5, 7.4 Hz, 1H), 5.36 – 5.27 (m, 2H), 4.77 – 4.60 (m, 5H), 4.38 (d, J 11.7 Hz, 1H), 4.10 (dd, J 7.4, 4.4 Hz, 1H), 3.72 (dd, J 11.7, 4.2 Hz, 1H), 3.69 – 3.64 (m, 2H), 3.56 (dd, J 11.7, 3.8 Hz, 1H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 138.4, 138.3, 138.0, 135.1, 128.40, 128.37 (2x), 128.3, 128.0, 127.9, 127.8, 127.68, 127.66, 118.9, 81.7, 80.4, 79.5, 74.8, 72.8, 70.7, 61.5; IR (film) ν: 3438, 3030, 2923, 2871, 1496, 1454, 1090, 1066, 1028, 736, 698 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 441.2042; otrzymano: 441.2036.



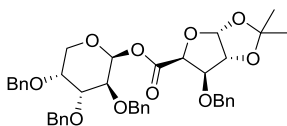
**Kwas 2,3,4-tri-O-benzyl-5,2-dideoksy-D-ksylo-heks-5-enowy (186)**; otrzymany zgodnie z ogólną procedurą utleniania odczynnikami Jones'a wychodząc z **185** (135 mg, 0.32 mmol); otrzymano 105 mg (76 %) **186**. R<sub>f</sub> 0.3 (heksan/AcOEt 3:2 v/v); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 11.00 (s, 1H), 7.36 – 7.16 (m, 15H), 5.75 (ddd, J 17.8, 10.4, 7.8 Hz, 1H), 5.32 – 5.18 (m, 2H), 4.86 (d, J 11.3 Hz, 1H), 4.76 (d, J 11.3 Hz, 1H), 4.66 (d, J 11.3 Hz, 1H), 4.60 (d, J 11.5 Hz, 1H), 4.47

– 4.35 (m, 2H), 4.22 (t, *J* 7.5 Hz, 1H), 4.16 (d, *J* 3.1 Hz, 1H), 3.95 (dd, *J* 7.2, 3.1 Hz, 1H); <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 175.4, 138.1, 137.7, 136.7, 134.5, 129.5 – 127.3 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 119.9, 81.7, 81.4, 78.2, 75.4, 73.4, 71.1; IR (film) ν: 3442, 3032, 2922, 1710, 1454, 1276, 1071, 1026, 738, 713, 698 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>27</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 455.1834; otrzymano: 455.1824.



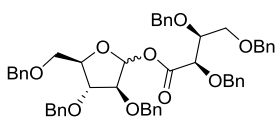
**3-O-Benzyl-1,2-O-isopropylideno- $\alpha$ -D-ksylofuranouronian 2,3,5-tri-O-benzyl-D-arabinofuranosylu (188)**; otrzymano według standardowej procedury acylowania: do mieszaniny handlowo dostępnej 2,3,5-tri-O-

benzyl-D-arabinofuranosy (1 ekwiw.; 1.9 g; 4.5 mmol) w suchej pirydynie (7.2 ml) w temperaturze pokojowej, dodano chlorek **179** (1.5 ekwiw.; 2.2 g; 6.8 mmol) i mieszano przez noc w temperaturze pokojowej. Postęp reakcji monitorowano za pomocą płytek tlc (heksan/AcOEt 3:2 v/v). Pirydynę odparowano z toluenem. Produkt oczyszczano poprzez chromatografię kolumnową na żelu krzemionkowym (heksan/Et<sub>2</sub>O 85:15 v/v); otrzymano 2.79 g (89 %) **188** jako mieszaninę anomerów w stosunku 1:0.2  $\alpha/\beta$ . R<sub>f</sub> 0.71 (heksan/AcOEt 3:2 v/v); <sup>1</sup>H NMR\* (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.33 – 7.24 (m, 20H), 6.51 (d, *J* 4.3 Hz, 1H), 6.06 (d, *J* 3.6 Hz, 1H), 4.82 (d, *J* 3.8 Hz, 1H), 4.64 (dd, *J* 11.6, 9.7 Hz, 2H), 4.59 (d, *J* 11.8 Hz, 1H), 4.55 – 4.52 (m, 2H), 4.50 – 4.46 (m, 4H), 4.24 (dd, *J* 6.8, 4.4 Hz, 1H), 4.19 – 4.14 (m, 3H), 3.54 (d, *J* 5.3 Hz, 2H), 1.48 (s, 3H), 1.32 (s, 3H); \*sygnały podane głównego anomeru; <sup>13</sup>C NMR\* (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 166.6, 137.7, 137.6, 136.9, 136.8, 128.3, 128.19, 128.18, 128.15, 127.9, 127.8, 127.6, 127.53, 127.52, 127.48, 127.42, 127.38, 112.2, 105.6, 95.2, 83.5, 82.9, 81.8, 81.7, 81.1, 79.4, 73.1, 73.0, 72.5, 72.3, 70.9, 26.8, 26.2; \*sygnały podane głównego anomeru; IR (film, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ν: 3031, 2934, 2867, 1769, 1455, 1374, 1209, 1078, 1028, 1003, 738, 698 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>41</sub>H<sub>44</sub>O<sub>10</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 719.2832; otrzymano: 719.2827.



**3-O-Benzyl-1,2-O-isopropylideno- $\alpha$ -D-ksylofuranouronian 2,3,4-tri-O-benzyl- $\beta$ -D-arabinopiranosylu (189)**; otrzymano według standardowej procedury jak dla związku **188** wychodząc z 2,3,4-tri-O-benzyl-D-

arabinopiranozy (1 ekwiw.; 2.3 g; 5.5 mmol) i chlorku kwasowego **179** (1.5 ekwiw.; 2.6 g; 8.3 mmol); otrzymano 2.8 g (74 %) **189** jako biały osad jako pojedynczy anomer  $\beta$ . t.t. = 113 – 114 °C; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> -94.3 (c 1.24, CHCl<sub>3</sub>); R<sub>f</sub> 0.74 (heksan/AcOEt 3:2 v/v); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.35 – 7.23 (m, 20H), 6.47 (d, *J* 3.5 Hz, 1H), 6.09 (d, *J* 3.6 Hz, 1H), 4.89 (d, *J* 3.9 Hz, 1H), 4.74 – 4.70 (m, 3H), 4.68 (d, *J* 2.4 Hz, 2H), 4.65 – 4.62 (m, 2H), 4.60 (d, *J* 11.8 Hz, 1H), 4.50 (d, *J* 11.8 Hz, 1H), 4.26 (d, *J* 3.9 Hz, 1H), 4.15 (dd, *J* 9.7, 3.5 Hz, 1H), 3.80 (dd, *J* 9.7, 3.1 Hz, 1H), 3.74 (s, 1H), 3.64 (dd, *J* 12.6, 2.5 Hz, 1H), 3.54 (d, *J* 11.9 Hz, 1H), 1.50 (s, 3H), 1.33 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 169.1, 141.1, 140.7, 140.6, 139.4, 131.1, 131.04 (2x), 131.00, 130.8, 130.6, 130.5, 130.42, 130.38, 130.31, 130.25, 130.2, 115.1, 108.3, 95.1, 85.8, 84.4, 82.1, 79.4, 77.8, 76.2, 75.9, 75.2, 75.0, 74.4, 65.1, 29.7, 29.0; IR (film) ν: 3029, 2929, 2884, 1757, 1454, 1377, 1209, 1110, 1086, 1041, 1026, 990, 735, 697 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>41</sub>H<sub>44</sub>O<sub>10</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 719.2832; otrzymano: 719.2817.

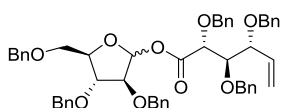


**(2R,3S)-2,3,4-Tris(benzyloksy)butanian**

**2,3,5-tri-O-benzylo-D-**

**arabinofuranozylu (190)**; otrzymany według standardowej procedury jak dla związku **188** wychodząc z 2,3,5-tri-O-benzylo-D-arabinofuranozy (1 ekwiw.;

0.64 g; 1.53 mmol) i chlorku kwasowego **184** (1.5 ekwiw.; 0.98 g; 2.3 mmol); otrzymano 0.99 g (80 %) **190** jako mieszaninę anomerów.  $[\alpha]_D^{25}$  -6.5 (c 0.7, CHCl<sub>3</sub>); \*podane głównego anomeru  $\alpha$ .  $R_f$  0.79 (heksan/AcOEt 3:2 v/v); <sup>1</sup>H NMR\* (600 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$ : 7.07 – 7.04 (m, 2H), 6.98 – 6.88 (m, 13H), 6.85 – 6.74 (m, 15H), 6.35 (d, *J* 4.2 Hz, 1H), 4.55 (d, *J* 11.5 Hz, 1H), 4.38 (d, *J* 11.8 Hz, 1H), 4.32 (d, *J* 11.8 Hz, 1H), 4.29 (s, 2H), 4.17 (d, *J* 11.5 Hz, 1H), 4.05 – 4.00 (m, 4H), 4.00 – 3.91 (m, 6H), 3.78 (dd, *J* 7.0, 4.1 Hz, 1H), 3.48 – 3.44 (m, 1H), 3.41 – 3.37 (m, 1H), 3.35 – 3.29 (m, 2H); \*sygnały podane głównego anomeru; <sup>13</sup>C NMR\* (151 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$ : 169.0, 137.9, 137.51, 137.46, 137.4, 137.1, 136.6, 127.3 – 126.2 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 94.3, 83.4, 81.4, 80.9, 78.1, 77.8, 72.1, 72.0, 71.9, 71.8, 71.7, 71.0, 70.6, 68.3; \*sygnały podane głównego anomeru; IR (film, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\nu$ : 3031, 2934, 2867, 1769, 1455, 1374, 1209, 1078, 1028, 1003, 738, 698 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>41</sub>H<sub>44</sub>O<sub>10</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 719.2832; otrzymano: 719.2827.

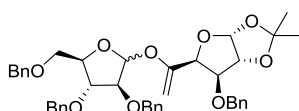


**2,3,4-Tri-O-benzylo-5,2-dideoksy-D-ksylo-heks-5-enian**

**2,3,5-tri-O-**

**benzylo-D-arabinofuranozylu (191)**; otrzymany według standardowej procedury jak dla związku **188** wychodząc z 2,3,5-tri-O-benzylo-D-

arabinofuranozy (1.14 g; 2.72 mmol) i chlorku kwasowego **187** (1.5 ekwiw.; 1.84 g; 4.08 mmol); otrzymano 0.54 g (24 %) **191** jako mieszaninę dwóch anomerów w stosunku 1:0.8  $\alpha/\beta$  (nierozdzielalna mieszanina związków).  $R_f$  0.54 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); wybrane sygnały <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 6.45 (d, *J* 4.2 Hz, 1H,  $\alpha$ ), 6.44 (d, *J* 4.2 Hz, 1H,  $\alpha$ ), 6.32 (s, 1H,  $\beta$ ), 6.31 (s, 1H,  $\beta$ ); wybrane sygnały <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 101.3, 101.1, 95.5, 95.4; IR (film)  $\nu$ : 3031, 2867, 1749, 1496, 1454, 1366, 1206, 1094, 1028, 999, 737, 698 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>53</sub>H<sub>54</sub>O<sub>9</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 857.3666; otrzymano: 857.3646.

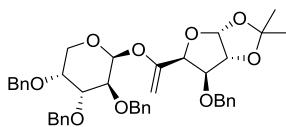


**3-O-Benzylo-6-deoksy-1,2-O-izopropylideno-5-O-(2,3,5-tri-O-benzylo-D-**

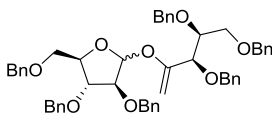
**arabinofuranozylu)- $\alpha$ -D-ksylo-heks-5-enofuranoza (192)**; otrzymany

według ogólnej metody metylenowania odczynnikiem Tebbe'ego

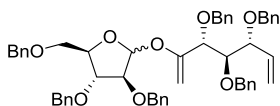
wychodząc z **188** (0.99 g; 1.4 mmol); otrzymano 0.55 g (55 %) **192** mieszaninę dwóch anomerów w stosunku 1:0.38  $\alpha/\beta$ .  $R_f$  0.47 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); wybrane sygnały <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 6.08 (d, *J* 3.6 Hz, 0.38H), 5.96\* (d, *J* 3.9 Hz, 1H), 5.63 (s, 0.38H), 5.48\* (d, *J* 4.3 Hz, 1H), 3.62 (dd, *J* 6.6, 4.6 Hz, 0.76H), 3.49 – 3.46\* (m, 2H), 1.47\* (s, 3H), 1.31\* (s, 3H); \*sygnały podane głównego anomeru; <sup>13</sup>C NMR\* (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 155.6, 138.03, 138.01, 137.8, 137.5, 128.5 – 127.3 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 112.0, 104.8, 99.1, 83.7, 83.3, 82.8, 82.0, 80.7, 79.8, 73.1, 72.5, 72.43, 72.40, 72.30, 72.2, 27.0, 26.4; \*sygnały podane głównego anomeru; IR (film, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\nu$ : 3031, 2934, 2868, 1651, 1455, 1373, 1215, 1078, 1027, 737, 698 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>42</sub>H<sub>46</sub>O<sub>9</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 717.3040; otrzymano: 717.3031.



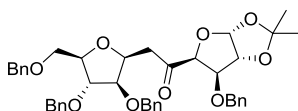
**3-O-Benzylo-6-deoksy-1,2-O-izopropylideno-5-O-(2,3,4-tri-O-benzylo- $\beta$ -D-arabinopiranozylo)- $\alpha$ -D-ksylo-heks-5-enofuranoza (193)**; otrzymany według ogólnej metody metylenowania odczynnikiem Tebbe'ego wychodząc z **189** (0.51 g; 0.73 mmol); otrzymano 0.41 g (80 %) **193** jako pojedynczy anomer  $\beta$ .  $[\alpha]_D$  -69.8 (c 0.46, CHCl<sub>3</sub>);  $R_f$  0.44 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.39 – 7.27 (m, 15H), 7.23 – 7.17 (m, 5H), 5.99 (d, *J* 3.8 Hz, 1H), 5.40 (d, *J* 3.4 Hz, 1H), 4.78 (d, *J* 11.9 Hz, 1H), 4.75 – 4.72 (m, 2H), 4.70 (d, *J* 12.5 Hz, 1H), 4.67 – 4.64 (m, 4H), 4.63 – 4.61 (m, 2H), 4.56 (d, *J* 11.7 Hz, 1H), 4.37 (d, *J* 11.7 Hz, 1H), 4.12 (d, *J* 3.5 Hz, 1H), 4.06 (dd, *J* 9.7, 3.4 Hz, 1H), 3.73 (dd, *J* 9.7, 3.2 Hz, 1H), 3.56 (s, 1H), 3.49 (dd, *J* 12.6, 2.5 Hz, 1H), 3.38 (dd, *J* 12.6, 0.9 Hz, 1H), 1.52 (s, 3H), 1.34 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 155.2, 138.6, 138.5, 138.2, 137.5, 128.4 – 127.6 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 112.0, 104.8, 96.5, 88.0, 82.4, 82.1, 79.4, 76.5, 76.1, 73.5, 73.1, 72.6, 72.1, 71.6, 60.7, 27.0, 26.4; IR (film, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\nu$ : 3030, 2931, 2871, 1648, 1453, 1374, 1213, 1078, 1027, 735, 698 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>42</sub>H<sub>46</sub>O<sub>9</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 717.3040; otrzymano: 717.3034.



**1-O-[2-(3,4,5-Tri-O-benzylo)pent-1-en-2-yl]-2,3,5-tri-O-benzylo-D-arabinofuranoza (194)**; otrzymany według ogólnej metody metylenowania odczynnikiem Tebbe'ego wychodząc z **190** (0.96 g; 1.18 mmol); otrzymano 0.53 g (59 %) **194** mieszaninę dwóch anomerów w stosunku 0.5:1  $\alpha/\beta$ .  $R_f$  0.5 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); wybrane sygnały <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 5.46 (d, *J* 4.1 Hz, 0.5H), 5.43\* (d, *J* 3.3 Hz, 1H), 3.52\* (d, *J* 6.0 Hz, 2H), 3.48 (d, *J* 6.0 Hz, 1H); \*sygnały podane głównego anomeru; <sup>13</sup>C NMR\* (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 156.8, 139.1, 138.5, 138.2, 138.1, 138.0, 137.6, 128.4 – 127.2 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 98.5, 90.6, 83.7, 83.0, 81.2, 80.5, 78.9, 73.6, 73.3, 73.2, 72.3, 72.1, 72.0, 71.4, 70.8; \*sygnały podane głównego anomeru; IR (film)  $\nu$ : 3030, 2925, 2865, 1639, 1496, 1454, 1365, 1208, 1097, 1028, 736, 697 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>52</sub>H<sub>54</sub>O<sub>8</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 829.3716; otrzymano: 829.3715.

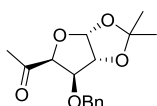


**1-O-[(3R,4R,5R)-3,4,5-Tris(benzyloksy)hepta-1,6-dien-2-yl]-2,3,5-tri-O-benzylo-D-arabinofuranoza (195)**; otrzymany według ogólnej metody metylenowania odczynnikiem Tebbe'ego wychodząc z **191** (530 mg, 0.635 mmol); otrzymano 83 mg (16 %) **195** jako nierozdzielalną mieszaninę anomerów.  $R_f$  0.6 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); wybrane sygnały <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$ : 5.73 (s, 1H), 5.69 (s, 1H), 5.46 (d, *J* 4.4 Hz, 1H), 5.35 (d, *J* 4.4 Hz, 1H); wybrane sygnały <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$ : 107.0, 106.5, 101.0, 101.5; IR (film)  $\nu$ : 3030, 2927, 2866, 1639, 1453, 1279, 1092, 1073, 1027, 736, 697 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>54</sub>H<sub>56</sub>O<sub>8</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 855.3873; otrzymano: 855.3869.



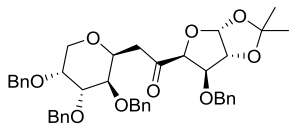
**(6R)-3,6-Anhydro-4,5-di-O-benzylo-1-[(3aR,5S,6R,6aR)-6-(benzyloksy)-2,2-dimetylotetrahydrofuro[2,3-d][1,3]dioksol-5-ilo]-6-[(benzyloksy)metylo]-2-deoksy-D-ksylo-heksoza (196)**; otrzymany zgodnie z ogólną procedurą przegrupowania eterów winylowych kwasmi Lewisa wychodząc z **192** (139 mg; 0.2 mmol); otrzymano 81 mg (58 %) **196** jako pojedynczy anomer  $\beta$ .  $[\alpha]_D$  -21.8 (c 0.48, CHCl<sub>3</sub>);  $R_f$  0.31 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.34 – 7.23 (m, 16H), 7.20 – 7.15 (m, 4H),

6.04 (d, *J* 3.6 Hz, 1H), 4.69 (d, *J* 3.7 Hz, 1H), 4.55 (d, *J* 3.4 Hz, 1H), 4.53 (d, *J* 3.0 Hz, 1H), 4.50 (d, *J* 6.7 Hz, 1H), 4.49 – 4.46 (m, 4H), 4.44 (d, *J* 12.0 Hz, 1H), 4.35 (d, *J* 11.7 Hz, 1H), 4.28 (s, 1H), 4.27 (d, *J* 8.1 Hz, 1H), 4.05 (td, *J* 6.1, 3.1 Hz, 1H), 3.96 (d, *J* 3.9 Hz, 1H), 3.89 (d, *J* 3.0 Hz, 1H), 3.57 (dd, *J* 10.1, 5.8 Hz, 1H), 3.47 (dd, *J* 10.1, 6.4 Hz, 1H), 3.07 (dd, *J* 18.2, 6.1 Hz, 1H), 2.95 (dd, *J* 18.2, 6.9 Hz, 1H), 1.42 (s, 3H), 1.30 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 204.7, 138.2, 137.83, 137.81, 136.8, 128.5, 128.4, 128.29, 128.27, 128.0, 127.72, 127.70, 127.61, 127.59, 127.58 (2x), 127.5, 112.2, 105.7, 85.4, 83.8, 83.3, 83.2, 82.4, 81.7, 76.4, 73.2, 72.2, 71.5, 71.4, 70.5, 39.8, 26.9, 26.3; IR (film, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ν: 3031, 2928, 2865, 1720, 1454, 1377, 1214, 1076, 1027, 737, 698 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>42</sub>H<sub>46</sub>O<sub>9</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 717.3040; otrzymano: 717.3036.



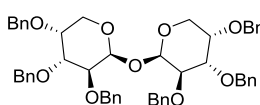
**3-O-Benzylo-6-deoxy-1,2-O-izopropylideno-α-D-ksylo-heksofuranozo-5-uloza (197)**;<sup>265</sup> otrzymany zgodnie z ogólną procedurą przegrupowania eterów winylowych kwasmi Lewisa wychodząc z **192** (139 mg; 0.2 mmol); otrzymano 25 mg (42 %) **197** jako

pojedynczy anomer β. [α]<sub>D</sub> -89.4 (c 0.87, CHCl<sub>3</sub>); lit.<sup>265</sup> [α]<sub>D</sub> -89.5 (c 1.04, CHCl<sub>3</sub>); R<sub>f</sub> 0.47 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.36 – 7.27 (m, 3H), 7.25 – 7.22 (m, 2H), 6.08 (d, *J* 3.6 Hz, 1H), 4.63 (d, *J* 3.7 Hz, 1H), 4.61 – 4.57 (m, 2H), 4.48 (d, *J* 11.8 Hz, 1H), 4.27 (d, *J* 3.7 Hz, 1H), 2.23 (s, 3H), 1.47 (s, 3H), 1.33 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 206.7, 136.8, 128.5, 128.0, 127.6, 112.3, 105.9, 85.4, 83.6, 81.8, 72.4, 28.2, 26.9, 26.3; IR (film, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ν: 3031, 2987, 2933, 2868, 1718, 1454, 1375, 1217, 1077, 1024, 737, 698 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 315.1208; otrzymano: 315.1207.



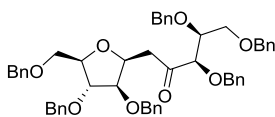
**1-((3aR,5S,6R,6aR)-6-(Benzyloksy)-2,2-dimetylotetrahydrofuro[2,3-d][1,3]dioksol-5-ilo)-2-((2S,3R,4R,5R)-3,4,5-tris(benzyloksy)tetrahydro-2H-piran-2-ylo)etanon (198)**; otrzymany zgodnie z ogólną procedurą

przegrupowania eterów winylowych kwasmi Lewisa wychodząc z **193** (198 mg; 0.284 mmol); otrzymano 129 mg (65 %) **198** jako pojedynczy anomer β. [α]<sub>D</sub> -35.8 (c 0.13, CHCl<sub>3</sub>); R<sub>f</sub> 0.63 (heksan/AcOEt 3:2 v/v); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, pirydyna) δ: 7.53 – 7.50 (m, 2H), 7.42 – 7.23 (m, 18H), 6.26 (d, *J* 3.6 Hz, 1H), 5.05 (d, *J* 3.7 Hz, 1H), 4.90 (d, *J* 11.8 Hz, 1H), 4.87 (d, *J* 3.7 Hz, 1H), 4.81 (d, *J* 12.1 Hz, 1H), 4.79 – 4.77 (m, 1H), 4.66 (d, *J* 11.8 Hz, 1H), 4.57 – 4.53 (m, 5H), 4.49 (d, *J* 11.7 Hz, 1H), 4.25 – 4.21 (m, 1H), 4.13 (ddd, *J* 10.3, 4.9, 2.7 Hz, 1H), 4.06 (t, *J* 10.3 Hz, 1H), 4.00 (dd, *J* 10.1, 4.6 Hz, 1H), 3.86 (dd, *J* 4.0, 1.6 Hz, 1H), 3.48 (dd, *J* 17.9, 7.0 Hz, 1H), 3.15 (dd, *J* 17.9, 5.4 Hz, 1H), 1.47 (s, 3H), 1.31 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, pirydyna) δ: 205.2, 139.3, 139.1, 138.8, 137.7, 128.6, 128.54, 128.51, 128.49, 128.1, 128.00, 127.95, 127.9, 127.8, 127.74, 127.67, 127.66, 112.0, 106.1, 85.9, 83.9, 81.9, 77.7, 73.4, 73.0, 72.9, 72.8, 72.0, 71.0, 70.4, 64.5, 41.8, 26.8, 26.2; IR (film) ν: 3031, 2929, 2870, 1720, 1455, 1370, 1214, 1075, 1028, 738, 699 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>42</sub>H<sub>46</sub>O<sub>9</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 717.3040; otrzymano: 717.3035.



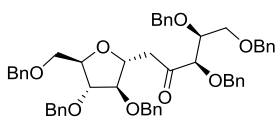
**2,3,4-Tri-O-benzylo-β-D-arabinopiranozyd arabinopiranozylu (199)**; otrzymany zgodnie z ogólną procedurą przegrupowania eterów winylowych kwasmi Lewisa wychodząc z **193** (198 mg; 0.284 mmol); otrzymano 7.5 mg (3 %) **199** jako pojedynczy anomer. [α]<sub>D</sub> -105.2 (c 0.63, CHCl<sub>3</sub>); R<sub>f</sub> 0.26 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); <sup>1</sup>H

NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.36 – 7.23 (m, 30H), 5.23 (d, *J* 3.5 Hz, 2H), 4.76 (d, *J* 11.6 Hz, 2H), 4.69 – 4.64 (m, 8H), 4.60 (d, *J* 11.8 Hz, 2H), 4.05 (dd, *J* 10.0, 3.5 Hz, 2H), 3.95 (d, *J* 12.2 Hz, 2H), 3.88 (dd, *J* 9.9, 3.2 Hz, 2H), 3.74 (s, 2H), 3.58 (dd, *J* 12.5, 1.9 Hz, 2H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 138.7, 138.6, 138.3, 128.3, 128.23, 128.21, 127.9, 127.7, 127.6, 127.48, 127.45, 127.4, 94.7, 76.3, 73.8, 73.3, 72.2, 71.7, 60.7; IR (film, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ν: 3030, 2925, 2870, 1496, 1453, 1127, 1101, 1047, 1028, 983, 737, 698 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>52</sub>H<sub>54</sub>O<sub>9</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 845.3666; otrzymano: 845.3652.



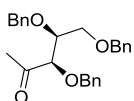
**1-C-[(3R,4S)-3,4,5-Tris(benzyloxy)]-2,3,5-tri-O-benzylo-β-D-arabinofuranosyl]pentan-2-on (200a)**; otrzymano zgodnie z ogólną procedurą przegrupowania eterów winylowych kwasmi Lewisa wychodząc

z **194** (157 mg; 0.195 mmol); otrzymano 42 mg (27 %) **200a** jako pojedynczy anomer β. [α]<sub>D</sub> +28.7 (c 1.2, CHCl<sub>3</sub>); R<sub>f</sub> 0.42 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, pirydyna) δ: 6.27 – 6.01 (m, 30H), 3.65 – 3.62 (m, 1H), 3.57 – 3.53 (m, 2H), 3.51 – 3.44 (m, 4H), 3.35 – 3.26 (m, 6H), 3.23 (d, *J* 3.7 Hz, 1H), 3.19 – 3.14 (m, 3H), 3.09 (d, *J* 3.0 Hz, 1H), 2.67 (dd, *J* 9.7, 6.2 Hz, 1H), 2.64 (dd, *J* 9.7, 5.8 Hz, 1H), 2.57 (dd, *J* 9.9, 5.8 Hz, 1H), 2.52 (dd, *J* 9.9, 6.5 Hz, 1H), 2.42 (dd, *J* 18.0, 6.4 Hz, 1H), 2.18 (dd, *J* 18.0, 6.8 Hz, 1H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ: 209.3, 138.6, 138.5, 138.4, 138.3, 138.2, 138.0, 128.3 – 127.2 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 85.3, 84.0, 83.9, 82.5, 79.4, 77.4, 73.3, 73.1, 72.98, 72.97, 71.4, 71.1, 70.8, 69.0, 40.4; IR (film, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ν: 3029, 2913, 2862, 1713, 1495, 1453, 1206, 1092, 1072, 1027, 735, 696 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>52</sub>H<sub>54</sub>O<sub>8</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 829.3716; otrzymano: 829.3712.



**1-C-[(3R,4S)-3,4,5-Tris(benzyloxy)]-2,3,5-tri-O-benzylo-α-D-arabinofuranosyl]pentan-2-on (200b)**; otrzymano zgodnie z ogólną procedurą przegrupowania eterów winylowych kwasmi Lewisa wychodząc

z **194** (157 mg; 0.195 mmol); otrzymano 43.5 mg (28 %) **200b** jako pojedynczy anomer α. [α]<sub>D</sub> -25.9 (c 1.38, CHCl<sub>3</sub>); R<sub>f</sub> 0.42 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.35 – 7.16 (m, 30H), 5.41 (d, *J* 4.0 Hz, 1H), 4.64 – 4.44 (m, 10H), 4.28 (d, *J* 5.0 Hz, 1H), 4.13 – 4.00 (m, 4H), 3.90 (d, *J* 3.0 Hz, 1H), 3.67 (d, *J* 4.7 Hz, 1H), 3.59 – 3.47 (m, 4H), 3.18 (dd, *J* 18.3, 5.9 Hz, 1H), 3.01 (dd, *J* 18.3, 7.5 Hz, 1H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 208.8, 138.2, 138.14, 138.05, 137.84, 137.79, 137.78, 128.4 – 127.5 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 96.8, 83.6, 83.3, 83.0, 82.4, 80.5, 73.3, 72.9, 72.7, 72.3, 71.9, 71.5, 70.5, 70.4, 39.1; IR (film) ν: 3030, 2916, 2864, 1719, 1496, 1453, 1207, 1099, 1028, 987, 737, 698 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>52</sub>H<sub>54</sub>O<sub>8</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 829.3716; otrzymano: 829.3702.

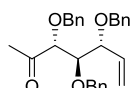


**(3R,4S)-3,4,5-Tris(benzyloxy)pentan-2-on (201)**; otrzymano zgodnie z ogólną procedurą przegrupowania eterów winylowych kwasmi Lewisa wychodząc z **194** (157 mg; 0.195

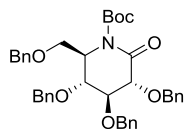
mmol); otrzymano 50 mg (63 %) **201** jako pojedynczy związek. [α]<sub>D</sub> +30.4 (c 0.5, CHCl<sub>3</sub>); R<sub>f</sub> 0.46 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.36 – 7.24 (m, 15H), 4.67 (d, *J* 11.8 Hz, 1H), 4.64 (d, *J* 11.7 Hz, 1H), 4.52 (d, *J* 11.7 Hz, 1H), 4.46 – 4.42 (m, 3H), 4.00 – 3.97 (m, 2H), 3.64 – 3.60 (m, 2H), 2.15 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 210.5, 137.9, 137.8, 137.2, 128.44, 128.36, 128.30, 128.27, 128.1, 128.0, 127.8, 127.7 (2x), 84.7, 78.8, 73.7, 73.33, 73.32, 68.8, 27.8; IR (film) ν: 3031, 2916, 2865,



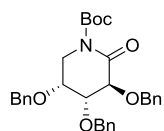
1714, 1496, 1453, 1352, 1209, 1095, 1028, 737, 698 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 427.1885; otrzymano: 427.1884.



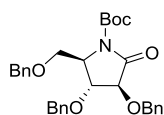
**(3R,4R,5R)-3,4,5-Tris(benzyloksy)hept-6-en-2-on (202)**; otrzymano zgodnie z ogólną procedurą przegrupowania eterów winylowych kwasmi Lewisa wychodząc z **195** (83 mg, 0.1 mmol); otrzymano 16.5 mg (38 %) **202** jako mieszaninę dwóch związków w stosunku 1:0.4. R<sub>f</sub> 0.56 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); analizy podane głównego związku: <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.37 – 7.21 (m, 15H), 5.76 (ddd, *J* 17.3, 10.4, 7.8 Hz, 1H), 5.29 – 5.22 (m, 2H), 4.80 (d, *J* 11.3 Hz, 1H), 4.62 – 4.49 (m, 3H), 4.37 (dd, *J* 11.4, 6.5 Hz, 2H), 4.17 (dd, *J* 7.6, 7.1 Hz, 1H), 3.89 (d, *J* 3.4 Hz, 1H), 3.83 (dd, *J* 6.8, 3.4 Hz, 1H), 2.09 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 210.6, 138.2, 138.0, 137.1, 134.8, 128.44, 128.39, 128.3, 128.2 (2x), 128.0, 127.9, 127.7, 127.5, 119.6, 84.6, 82.7, 81.6, 75.0, 73.5, 71.0, 27.7; IR (film) ν: 3031, 2924, 2866, 1714, 1496, 1454, 1352, 1214, 1089, 1072, 1028, 736, 698 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>28</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 453.2042; otrzymano: 453.2038.



**(2R,3R,4S,5R)-3,4,5-Tris(benzyloksy)-2-(benzyloksymetylo)-6-oksopiperidyno-1-karboksylan tert-butylu (207)**;<sup>266</sup> otrzymano według procedury literaturowej<sup>177</sup> wychodząc z laktamu **203** (4 g; 7.44 mmol); otrzymano 4.74 g (100 %) **207**. [α]<sub>D</sub> +25.9 (c 0.28, CHCl<sub>3</sub>); R<sub>f</sub> 0.63 (heksan/AcOEt 3:2 v/v); widma NMR są zgodne z literaturowymi: <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.41 – 7.38 (m, 2H), 7.33 – 7.21 (m, 18H), 5.07 (d, *J* 11.4 Hz, 1H), 4.72 (d, *J* 11.4 Hz, 1H), 4.66 – 4.62 (m, 1H), 4.60 (d, *J* 11.4 Hz, 1H), 4.58 – 4.53 (m, 3H), 4.45 (d, *J* 11.8 Hz, 1H), 4.40 (d, *J* 11.8 Hz, 1H), 4.21 (d, *J* 8.5 Hz, 1H), 3.91 (dd, *J* 4.4, 2.6 Hz, 1H), 3.85 (ddd, *J* 8.5, 4.4, 0.7 Hz, 1H), 3.62 (dd, *J* 9.7, 6.2 Hz, 1H), 3.49 (dd, *J* 9.7, 4.8 Hz, 1H), 1.51 (s, 9H); <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 169.5, 152.0, 138.0, 137.9, 137.51, 137.50, 128.41, 128.36, 128.30, 128.25, 128.2, 127.89, 127.85, 127.83, 127.77, 127.68, 127.65, 127.6, 83.6, 81.8, 79.6, 76.2, 74.1, 73.5, 73.2, 71.7, 69.6, 57.8, 28.0.

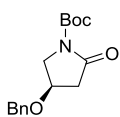


**(3S,4R,5R)-3,4,5-Tris(benzyloksy)-2-oksopiperidyno-1-karboksylan tert-butylu (208)**;<sup>180</sup> otrzymano według procedury literaturowej<sup>177</sup> wychodząc z laktamu **204** (3.5 g; 8.39 mmol); otrzymano 3 g (69 %) **208**. R<sub>f</sub> 0.50 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); [α]<sub>D</sub> -39.3 (c 0.56, CHCl<sub>3</sub>); widma NMR są zgodne z literaturowymi: <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.41 – 7.21 (m, 15H), 5.05 (d, *J* 11.3 Hz, 1H), 4.72 – 4.58 (m, 5H), 4.26 (d, *J* 7.1 Hz, 1H), 4.08 – 4.00 (m, 1H), 3.88 (dd, *J* 13.0, 6.2 Hz, 1H), 3.80 (dd, *J* 7.1, 2.3 Hz, 1H), 3.47 (dd, *J* 13.0, 3.4 Hz, 1H), 1.52 (s, 9H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 169.4, 152.3, 137.9, 137.73, 137.67, 128.5, 128.4, 128.3, 128.2, 127.9, 127.8, 127.74, 127.70, 127.69, 83.4, 79.2, 77.5, 74.5, 72.6, 71.8, 71.4, 45.5, 28.0.

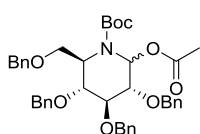


**(2R,3R,4S)-3,4-Bis(benzyloksy)-2-(benzyloksymetylo)-5-oksopiperolidyno-1-karboksylan tert-butylu (209)**;<sup>267</sup> otrzymano według procedury literaturowej<sup>177</sup> wychodząc z laktamu **205** (1 g; 2.4 mmol); otrzymano 1.24 g (100 %) **209**. R<sub>f</sub> 0.81 (heksan/AcOEt 3:2 v/v); [α]<sub>D</sub> -68.5 (c 0.24, CHCl<sub>3</sub>); lit.<sup>267</sup> [α]<sub>D</sub> -73.7 (c 0.6, CHCl<sub>3</sub>); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.49 – 6.93 (m, 15H), 4.94 (d, *J* 11.8 Hz, 1H), 4.72 (d, *J* 11.8 Hz, 1H), 4.56 – 4.43 (m, 4H), 4.15 – 4.10 (m, 1H), 4.10 – 4.00 (m, 2H), 3.75 – 3.58 (m, 2H), 1.49 (s, 9H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 170.7, 149.6, 137.8, 137.23, 137.15, 128.5, 128.42, 128.37, 128.2 (2x), 128.0, 127.9, 127.7, 127.6, 83.6,

80.6, 76.6, 73.2, 72.4, 71.6, 67.9, 61.2, 28.0; IR (film)  $\nu$ : 3031, 2931, 2868, 1790, 1719, 1455, 1306, 1154, 1102, 738, 698  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{31}\text{H}_{35}\text{NO}_6\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 540.2362; otrzymano: 540.2359.

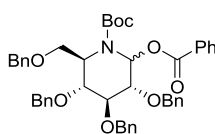


**(R)-4-(Benzyloksy)-2-oksopolidyno-1-karboksylan tert-butylu (210);**<sup>268</sup> otrzymany według procedury literaturowej<sup>177</sup> wychodząc z laktamu **206** (1.9 g; 9.94 mmol); otrzymano 2.87 g (99 %) **210**.  $R_f$  0.4 (heksan/AcOEt 3:2 v/v);  $[\alpha]_D +8.0$  (c 0.12,  $\text{CHCl}_3$ );  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.37 – 7.27 (m, 5H), 4.52 (q,  $J$  11.8 Hz, 2H), 4.14 (td,  $J$  7.1, 4.0 Hz, 1H), 3.85 (d,  $J$  4.0 Hz, 2H), 2.72 (dd,  $J$  17.7, 6.3 Hz, 1H), 2.65 (dd,  $J$  17.7, 3.1 Hz, 1H), 1.51 (s, 9H);  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 171.7, 149.9, 137.2, 128.6, 128.0, 127.7, 83.1, 70.9, 69.4, 52.4, 39.8, 28.0; IR (film)  $\nu$ : 3031, 2979, 2932, 2871, 1784, 1714, 1455, 1318, 1153, 1092, 743, 698  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_4\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 314.1368; otrzymano: 314.1364.



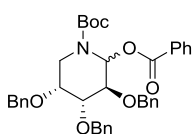
**(3R,4S,5R,6R)-2-Acetoksy-3,4,5-tris(benzyloksy)-6-(benzyloksymetylo)piperydino-1-karboksylan tert-butylu (215);** otrzymany zgodnie ze standardowo stosowaną procedurą acylowania wychodząc z **211** (0.3 g,

0.47 mmol); otrzymano 0.32 g (100%) **215** jako mieszaninę anomerów w stosunku 1:0.9  $\alpha/\beta$ .  $R_f$  0.47 (heksan/AcOEt 4:1 v/v);  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.39 – 7.19\* (m, 38H), 6.63\* (s, 1H), 6.40 (s, 0.9H), 4.85 – 4.68\* (m, 5.6H), 4.64 – 4.40\* (m, 12.4H), 4.36 (d,  $J$  11.9 Hz, 0.9H), 4.10 (s, 0.9H), 4.06\* (s, 1H), 3.96\* (s, 1H), 3.91 (s, 0.9H), 3.73\* (t,  $J$  9.1 Hz, 1.9H), 3.65 (dd,  $J$  9.2, 6.7 Hz, 0.9H), 3.57\* (dd,  $J$  9.2, 6.5 Hz, 1H), 2.09\* (s, 5.7H), 1.49 (s, 8.1H), 1.46\* (s, 9H); \*sygnały głównego anomeru;  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 176.3 (2x), 152.7, 152.3, 140.1, 138.9, 138.6, 138.4, 138.3, 138.2, 137.9, 137.8, 137.10, 137.08, 128.7 – 126.9 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 105.9, 104.5, 81.03, 81.00, 73.1, 72.9, 72.8, 72.6, 72.2, 72.1, 71.9, 71.4, 71.1, 70.9, 70.1, 69.8, 66.9, 66.4, 52.5 (2x), 50.7 (2x), 28.3 (2x), 20.6 (2x); IR (film)  $\nu$ : 3031, 2977, 2867, 1752, 1698, 1454, 1367, 1168, 1097, 1071, 1027, 737, 698  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{41}\text{H}_{47}\text{NO}_8\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 704.3199; otrzymano: 704.3176.



**(3R,4S,5R,6R)-2-(Benzoiloksy)-3,4,5-tris(benzyloksy)-6-(benzyloksymetylo)piperydino-1-karboksylan tert-butylu (216);** otrzymany zgodnie ze standardowo stosowaną procedurą benzoilowania wychodząc z **211**

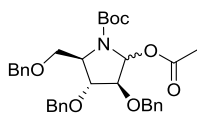
(0.3 g; 0.47 mmol); otrzymano 0.35 g (100 %) **216**.  $R_f$  0.48 (heksan/AcOEt 4:1 v/v);  $[\alpha]_D -30.6$  (c 0.35,  $\text{CHCl}_3$ ); ze względu na nieczytelność i obecność poszerzonych sygnałów spowodowane zahamowaną rotacją opis widm NMR pominięłam; IR (film)  $\nu$ : 3032, 2929, 2869, 1789, 1695, 1453, 1368, 1214, 1173, 1098, 1071, 1027, 738, 698  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{46}\text{H}_{49}\text{NO}_8\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 766.3356; otrzymano: 766.3337.



**(3S,4R,5R)-2-(Benzoiloksy)-3,4,5-tris(benzyloksy)piperydino-1-karboksylan tert-butylu (218);** otrzymany zgodnie ze standardowo stosowaną procedurą benzoilowania wychodząc z **212** (295 mg; 0.57 mmol); otrzymano 294 mg (83 %) **218**

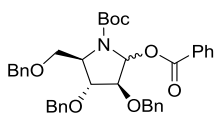
jako pojedynczy anomer.  $R_f$  0.67 (heksan/AcOEt 4:1 v/v);  $[\alpha]_D +10.6$  (c 0.29,  $\text{CHCl}_3$ );  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz, toluen, 80 °C)  $\delta$ : 8.04 – 8.00 (m, 2H), 7.29 (s, 1H), 7.26 – 6.94 (m, 23H), 4.73 (d,  $J$  11.9 Hz, 1H), 4.63 (d,  $J$

11.6 Hz, 1H), 4.51 (d, *J* 11.9 Hz, 1H), 4.45 – 4.37 (m, 3H), 4.33 (d, *J* 11.9 Hz, 1H), 4.04 (s, 1H), 3.97 (ddd, *J* 11.1, 4.8, 2.7 Hz, 1H), 3.93 – 3.88 (m, 1H), 3.74 (t, *J* 11.8 Hz, 1H), 1.39 (s, 9H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, toluen, 80 °C) δ: 164.9, 154.1, 138.8, 138.7, 138.0, 132.7 – 123.8 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 80.3, 77.6, 75.6, 75.3, 73.6, 73.2, 72.2, 71.0, 38.4, 27.8; IR (film) ν: 3031, 2977, 2930, 2869, 1709, 1454, 1368, 1157, 1096, 1026, 738, 698 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>38</sub>H<sub>41</sub>NO<sub>7</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 646.2781; otrzymano: 646.2773.



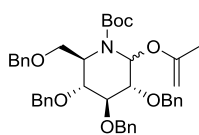
**(3S,4R,5R)-2-Acetoksy-3,4-bis(benzyloksy)-5-(benzyloksymetylo)pirolidyno-1-karboksylan *tert*-butylu (219)**; otrzymany zgodnie ze standardowo stosowaną procedurą acylowania wychodząc z **213** (1.08 g; 2.08 mmol); otrzymano 1.1 g (94 %)

**219** jako mieszaninę dwóch anomerów w stosunku 1:0.8 α/β; R<sub>f</sub> 0.41 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, toluen, 70 °C) δ: 7.28 – 6.96\* (m, 27H), 6.88\* (s, 1H), 6.65 (s, 0.8H), 4.64 – 4.54\* (m, 3.6H), 4.53 – 4.28\* (m, 8.8H), 4.24\* (s, 1H), 4.12 (s, 0.8H), 4.07 (s, 0.8H), 4.02 – 3.95\* (m, 1H), 3.89 – 3.79\* (m, 2.8H), 3.61\* (dd, *J* 10.1, 9.0 Hz, 1H), 1.75 (s, 2.4H), 1.73\* (s, 3H), 1.40 (s, 7.2H), 1.37\* (s, 9H); \*sygnały głównego anomeru; <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, toluen, 70 °C) δ: 169.1, 168.6, 153.1, 152.6, 139.0 – 126.6 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 86.1, 85.0, 83.1, 83.0, 82.7, 80.3, 80.0, 79.7, 73.0, 72.9 (2x), 72.3, 71.7, 70.9, 69.10, 69.08, 64.0, 60.6, 27.9 (2x), 20.1, 20.0; IR (film) ν: 3031, 2930, 2869, 1741, 1711, 1455, 1391, 1366, 1205, 1169, 1104, 1015, 738, 698 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>33</sub>H<sub>39</sub>NO<sub>7</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 584.2624; otrzymano: 584.2626.



**(3S,4R,5R)-2-(Benzoiloksy)-3,4-bis(benzyloksy)-5-(benzyloksymetylo)pirolidyno-1-karboksylan *tert*-butylu (220)**; otrzymany zgodnie ze standardowo stosowaną procedurą benzoilowania wychodząc z **213**

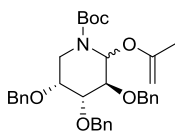
(1.32 g; 2.54 mmol); otrzymano 1.58 g (100 %) **220** jako mieszaninę dwóch anomerów w stosunku 1:0.9 α/β; R<sub>f</sub> 0.48 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, toluen, 80 °C) δ: 8.10 – 8.08 (m, 1.8H), 8.06 – 8.01\* (m, 2H), 7.24 – 6.95\* (m, 35.1H), 6.93\* (s, 1H), 4.67 – 4.58\* (m, 4.7H), 4.54 – 4.41\* (m, 5.6H), 4.37 – 4.32\* (m, 2.9H), 4.29\* (s, 1H), 4.18\* (s, 1.9H), 4.06 – 3.98 (m, 1.8H), 3.93\* (dd, *J* 7.1, 5.1 Hz, 1H), 3.85 (dd, *J* 9.3, 2.7 Hz, 0.9H), 3.71 – 3.64\* (m, 1H), 1.37\* (s, 9H), 1.29 (s, 8.1H); \*sygnały głównego anomeru; <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, toluen, 80 °C) δ: 165.0, 161.9, 153.2, 152.6, 139.3 – 126.5 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 86.5, 85.3, 83.0, 82.69, 82.66, 80.43, 80.37, 80.2, 73.2, 73.0, 72.9, 72.4, 71.9, 71.0, 69.2, 69.1, 64.3, 60.7, 27.8, 27.7; IR (film) ν: 3032, 2931, 2869, 1789, 1710, 1453, 1390, 1365, 1213, 1103, 1017, 701 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>38</sub>H<sub>41</sub>NO<sub>7</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 646.2781; otrzymano: 646.2778.



**(2R,3R,4S,5R)-3,4,5-Tris(benzyloksy)-2-(benzyloksymetylo)-6-(prop-1-en-2-yloksy)piperidyno-1-karboksylan *tert*-butylu (221)**; otrzymany zgodnie z ogólną procedurą metylenowania odczynnikami Tebbe'ego wychodząc z **215** (0.4 g, 0.587

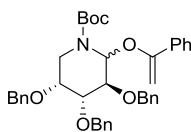
mmol); otrzymano 398 mg (100 %) **221** jako pojedynczy anomer. [α]<sub>D</sub> +4.9 (c 0.2, CHCl<sub>3</sub>); R<sub>f</sub> 0.68 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); ze względu na zahamowaną rotację widma NMR są trudne do analizy; <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, pirydyna, 80 °C) δ: 7.54 – 7.25 (m, 20H), 6.41 (s, 1H), 5.02 – 4.95 (m, 1H), 4.92 – 4.84 (m, 4H),

4.81 – 4.74 (m, 1H), 4.71 – 4.60 (m, 4H), 4.41 (dd,  $J$  8.2, 6.5 Hz, 1H), 4.21 (s, 1H), 4.15 (dd,  $J$  5.3, 2.0 Hz, 1H), 4.06 (dd,  $J$  9.9, 6.2 Hz, 1H), 4.01 (dd,  $J$  8.2, 5.3 Hz, 1H), 3.93 (dd,  $J$  9.9, 4.8 Hz, 1H), 1.88 (s, 3H), 1.52 (s, 9H); pomijam opis  $^{13}\text{C}$  NMR ze względu na poszerzone nieczytelne sygnały. IR (film)  $\nu$ : 3031, 2976, 2867, 1700, 1453, 1367, 1162, 1090, 1071, 1043, 737, 697  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{42}\text{H}_{49}\text{NO}_7\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 702.3407; otrzymano: 702.3398.



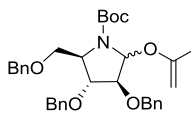
**(3S,4R,5R)-3,4,5-Tris(benzyloksy)-2-(prop-1-en-2-yloksy)piperydyno-1-karboksylan tert-butylu (222)**; otrzymany zgodnie z ogólną procedurą metylenowania odczynnikiem Tebbe'ego wychodząc z **217** (160 mg; 0.285 mmol); otrzymano 28.2 mg

(18 %) **222** jako mieszaninę dwóch anomerów lub rotamerów w stosunku 1:0.9.  $R_f$  0.58 (heksan/AcOEt 4:1 v/v);  $[\alpha]_D$  -5.9 (c 0.16,  $\text{CHCl}_3$ );  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz, toluen)  $\delta$ : 7.40 – 7.01\* (m, 28.5H), 6.54\* (d,  $J$  3.4 Hz, 1H), 6.06 (d,  $J$  3.4 Hz, 0.9H), 4.71 – 4.61\* (m, 4.8H), 4.56 – 4.35\* (m, 9.4H), 4.17\* (dd,  $J$  9.9, 3.7 Hz, 1H), 4.11 – 4.02\* (m, 3.8H), 3.93 – 3.87\* (m, 1.9H), 3.47\* (d,  $J$  10.3 Hz, 1.9H), 2.82\* (d,  $J$  14.1 Hz, 1H), 2.69 (d,  $J$  14.2 Hz, 0.9H), 1.83 (s, 2.7H), 1.82\* (s, 3H), 1.41\* (s, 9H), 1.38 (s, 8.1H); \*sygnały głównego związku;  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz, toluen)  $\delta$ : 157.3, 156.6, 153.6, 153.1, 139.5, 139.4, 139.1, 139.0, 138.93, 138.85, 128.8 – 126.7 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 85.5, 85.0, 80.5, 79.9, 79.6, 78.8, 78.6, 78.4, 76.9, 76.1, 74.1, 73.3, 72.9, 72.7, 72.3, 72.0, 71.4, 70.9, 40.6, 38.8, 27.9; IR (film)  $\nu$ : 3030, 2976, 2927, 2871, 1699, 1454, 1367, 1115, 1070, 1028, 737, 697  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{34}\text{H}_{41}\text{NO}_6\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 582.2832; otrzymano: 582.2820.



**(3S,4R,5R)-3,4,5-Tris(benzyloksy)-2-(1-fenylowinylloksy)piperydyno-1-karboksylan tert-butylu (223)**; otrzymany zgodnie z ogólną procedurą metylenowania odczynnikiem Tebbe'ego wychodząc z **218** (0.29 g; 0.465 mmol);

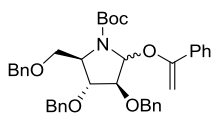
otrzymano 122 mg (42 %) **223** jako pojedynczy związek.  $R_f$  0.69 (heksan/AcOEt 4:1 v/v);  $[\alpha]_D$  -16.0 (c 0.35,  $\text{CHCl}_3$ ); ze względu na nieczytelność i obecność poszerzonych sygnałów spowodowane zahamowaną rotacją opis widm NMR pominięłam; IR (film)  $\nu$ : 3030, 2975, 2929, 2868, 1699, 1453, 1367, 1158, 1116, 1028, 737, 698  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{39}\text{H}_{43}\text{NO}_6\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 644.2988; otrzymano: 644.2980.



**(2R,3R,4S)-3,4-Bis(benzyloksy)-2-(benzyloksymetylo)-5-(prop-1-en-2-yloksy)pirolidyno-1-karboksylan tert-butylu (224)**; otrzymany zgodnie z ogólną procedurą metylenowania odczynnikiem Tebbe'ego wychodząc z **219** (0.3 g; 0.53

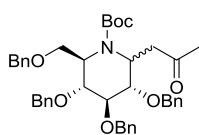
mmol); otrzymano 0.21 g (72 %) **224** jako mieszaninę anomerów w stosunku 1:1  $\alpha/\beta$ ;  $R_f$  0.68 (heksan/AcOEt 4:1 v/v);  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz, toluen, 80 °C)  $\delta$ : 7.25 – 6.95 (m, 30H), 5.90 (s, 1H), 5.73 (s, 1H), 4.77 – 4.59 (m, 2H), 4.54 – 4.22 (m, 13H), 4.15 – 4.08 (m, 3H), 4.04 (s, 2H), 3.93 – 3.83 (m, 4H), 3.72 – 3.67 (m, 1H), 3.59 – 3.53 (m, 1H), 1.75 (s, 3H), 1.74 (s, 3H), 1.40 (s, 9H), 1.37 (s, 9H); ze względu na zahamowaną rotację, sygnały są poszerzone i nie obserwuję wszystkich na widmie  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz, toluen, 80 °C)  $\delta$ : 158.08, 158.07, 139.2 – 126.5 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 90.2, 85.7, 84.5, 84.4, 83.9, 83.0, 82.9, 81.6, 80.0, 79.5, 73.0, 72.9, 72.3, 72.2, 71.5, 71.0, 70.8, 69.4, 63.6,

61.1, 27.9, 27.8, 20.6, 20.5; IR (film)  $\nu$ : 3031, 2976, 2867, 1708, 1655, 1454, 1389, 1365, 1170, 1101, 737, 698  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{34}\text{H}_{41}\text{NO}_6\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 582.2832; otrzymano: 582.2841.



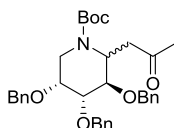
**(2R,3R,4S)-3,4-Bis(benzyloksy)-2-(benzyloksymetylo)-5-(1-fenylowinyl)pirolidyno-1-karboksylan tert-butylu (225)**; otrzymany zgodnie

z ogólną procedurą metylenowania odczynnikami Tebbe'ego wychodząc z **220** (0.5 g; 0.8 mmol); otrzymano 174 mg (35 %) **225** jako mieszaninę anomerów i rotamerów.  $R_f$  0.51 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); pominięto opis widm NMR ze względu na nieczytelność i obecność poszerzonych sygnałów spowodowane zahamowaną rotacją; IR (film)  $\nu$ : 3031, 2976, 2929, 2867, 1706, 1623, 1454, 1389, 1365, 1112, 1078, 1028, 738, 698  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{39}\text{H}_{43}\text{NO}_6\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 644.2988; otrzymano: 644.2982.



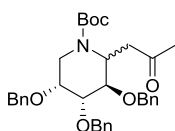
**(2R,3R,4R,5S)-3,4,5-Tris(benzyloksy)-2-(benzyloksymetylo)-6-(2-oksopropyl)piperidyno-1-karboksylan tert-butylu (226)**; otrzymany zgodnie z procedurą przegrupowania eterów winylowych kwasem Lewisa wychodząc z **221**

(135 mg, 0.2 mmol); otrzymano 101 mg (75 %) **226** jako mieszaninę dwóch anomerów w stosunku 1:0.4  $\alpha/\beta$ .  $R_f$  0.45 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); wybrane sygnały głównego anomeru:  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz, toluen)  $\delta$ : 5.15 – 4.98 (m, 1H), 4.16 (d,  $J$  2.3 Hz, 1H), 3.84 – 3.78 (m, 2H), 3.08 (dd,  $J$  16.5, 7.6 Hz, 1H), 2.64 (d,  $J$  16.5 Hz, 1H), 1.82 (s, 3H), 1.47 (s, 9H); wybrane sygnały głównego anomeru:  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz, toluene)  $\delta$  206.7, 157.2, 83.5, 83.0, 78.6, 51.0, 47.4, 32.5, 30.7; IR (film)  $\nu$ : 3031, 2974, 2868, 1712, 1690, 1453, 1366, 1168, 1089, 1072, 1027, 737, 698  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{42}\text{H}_{49}\text{NO}_7\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 702.3407; otrzymano: 702.3408.



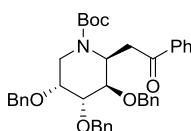
**(3R,4R,5R)-3,4,5-Tris(benzyloksy)-2-(2-oksopropyl)piperidyno-1-karboksylan tert-butylu (227a)**; otrzymany zgodnie z procedurą przegrupowania eterów winylowych kwasem Lewisa wychodząc z **222** (28 mg; 0.05 mmol); otrzymano 12.2 mg (44 %)

**227a** jako jeden anomer  $\beta$  mieszaninę dwóch rotamerów w stosunku 1:0.8.  $R_f$  0.17 (heksan/AcOEt 4:1 v/v);  $[\alpha]_D -27.2$  (c 0.1,  $\text{CHCl}_3$ ); wybrane sygnały dla obu związków:  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz, toluen, 80  $^\circ\text{C}$ )  $\delta$ : 5.96 (s, 1H), 5.24 (s, 0.8H), 4.10 (dd,  $J$  9.9, 6.2 Hz, 0.8H), 3.97 (dd,  $J$  9.6, 3.8 Hz, 1H), 3.68 (dd,  $J$  9.6, 3.0 Hz, 1H), 3.54 (s, 1H), 3.47 (s, 0.8H), 3.29 (dd,  $J$  9.9, 3.1 Hz, 0.8H), 2.99 (d,  $J$  14.2 Hz, 0.8H), 2.71 (dd,  $J$  14.5, 5.2 Hz, 1H), 2.22 – 2.16 (m, 1H), 1.40 (s, 7.2H), 1.40 (s, 9H); w opisie widma  $^{13}\text{C}$  NMR ze względu na nieczytelność i obecność poszerzonych sygnałów spowodowane zahamowaną rotacją podano tylko wybrane sygnały dla obu rotamerów:  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz, toluen, 80  $^\circ\text{C}$ )  $\delta$ : 154.2 (2x), 139.2, 139.1, 138.9, 138.83, 138.80, 138.6, 79.5, 79.3, 79.0, 78.5, 77.3, 75.9, 73.6, 73.5, 73.3, 73.0, 72.0 (2x), 71.9, 71.33, 71.28, 71.25, 40.3, 39.9, 27.91, 27.89; IR (film)  $\nu$ : 3030, 2975, 2926, 2871, 1696, 1454, 1366, 1112, 1028, 737, 698  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{34}\text{H}_{41}\text{NO}_6\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 582.2832; otrzymano: 582.2831.



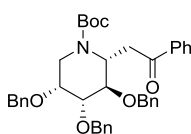
**(3R,4R,5R)-3,4,5-Tris(benzyloksy)-2-(2-oksopropyl)piperidyno-1-karboksylan tert-butylu (227b)**; otrzymany zgodnie z procedurą przegrupowania eterów winylowych kwasem Lewisa wychodząc z **222** (28 mg; 0.05 mmol); otrzymano 9.1 mg (33 %) **227b**

jako anomer  $\alpha$  i mieszanina dwóch rotamerów w stosunku 1:0.8.  $R_f$  0.37 (heksan/AcOEt 4:1 v/v);  $[\alpha]_D$  -24.4 (c 0.77, CHCl<sub>3</sub>); w opisie widm NMR ze względu na nieczytelność i obecność poszerzonych sygnałów spowodowane zahamowaną rotacją podano tylko wybrane sygnały dla obu rotamerów: <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 4.81 – 4.37 (m, 10.8H), 4.08 (d,  $J$  10.1 Hz, 0.8H), 4.00 – 3.59 (m, 8H), 3.25 – 3.02 (m, 3.6H), 2.81 – 2.63 (m, 2H), 2.01 (s, 3H), 1.42 (s, 7.2H), 1.38 (s, 2.4H), 1.37 (s, 9H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, toluen)  $\delta$ : 205.1 (2x), 28.01, 27.95; <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 156.6 (2x), 139.74, 139.72, 139.64, 139.62, 139.3, 139.2, 129.7 – 128.4 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 81.9, 81.7, 76.9, 76.8, 76.6, 76.4, 75.8, 74.5, 74.3, 73.7, 73.1 (2x), 72.28, 72.25, 72.23, 72.21, 44.1, 44.0, 40.1, 38.6, 30.9, 30.3, 28.63, 28.61; IR (film)  $\nu$ : 3030, 2976, 2927, 2871, 1689, 1453, 1366, 1100, 1073, 1027, 736, 697 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla C<sub>34</sub>H<sub>41</sub>NO<sub>6</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 582.2832; otrzymano: 582.2826.



**(2S,3R,4R,5R)-3,4,5-Tris(benzyloksy)-2-(2-okso-2-fenyletylo)piperidyno-1-karboksylan tert-butylu (228a)**; otrzymany zgodnie z procedurą przegrupowania eterów winylowych kwasem Lewisa wychodząc z **223** (110 mg; 0.18 mmol);

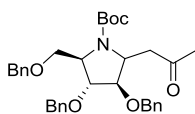
otrzymano 52 mg (47 %) **228a** jako pojedynczy anomer  $\beta$ .  $R_f$  0.26 (heksan/AcOEt 4:1 v/v);  $[\alpha]_D$  -36.0 (c 0.11, CHCl<sub>3</sub>); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, toluen, 80 °C)  $\delta$ : 7.89 – 7.74 (m, 2H), 7.43 – 7.28 (m, 3H), 7.26 – 6.92 (m, 15H), 5.34 (s, 1H), 4.77 – 4.29 (m, 7H), 4.18 (dd,  $J$  9.8, 6.2 Hz, 1H), 3.55 (s, 1H), 3.46 (ddd,  $J$  12.9, 12.1, 3.8 Hz, 2H), 2.67 (dd,  $J$  14.3, 9.4 Hz, 9H), 1.29 (s, 9H); <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, toluen, 80 °C)  $\delta$ : 196.6, 154.3, 139.2, 138.90, 138.88, 137.6, 131.8, 128.8 – 126.9 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 79.2, 79.1, 76.1, 73.54, 73.48, 71.8, 71.2, 51.8, 40.1, 35.3, 27.7; IR (film)  $\nu$ : 3030, 2976, 2929, 2871, 1694, 1453, 1365, 1165, 1111, 1027, 737, 697 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla C<sub>39</sub>H<sub>43</sub>NO<sub>6</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 644.2988; otrzymano: 644.2981.



**(2R,3R,4R,5R)-3,4,5-Tris(benzyloksy)-2-(2-okso-2-fenyletylo)piperidyno-1-karboksylan tert-butylu (228b)**; otrzymany zgodnie z procedurą przegrupowania eterów winylowych kwasem Lewisa wychodząc z **223** (110 mg; 0.18 mmol);

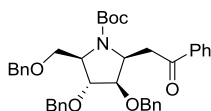
otrzymano 37 mg (34 %) **228b** jako pojedynczy anomer  $\alpha$  i mieszanina dwóch rotamerów w stosunku 1:0.7.  $R_f$  0.46 (heksan/AcOEt 4:1 v/v);  $[\alpha]_D$  -11.2 (c 0.12, CHCl<sub>3</sub>); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, toluen)  $\delta$ : 7.79 – 7.71\* (m, 3.4H), 7.40 – 7.31\* (m, 3.4H), 7.26 – 6.92\* (m, 27.2H), 5.62 (d,  $J$  9.1 Hz, 0.7H), 5.35\* (dd,  $J$  9.4, 3.6 Hz, 1H), 4.97 (d,  $J$  11.6 Hz, 0.7H), 4.85\* (d,  $J$  12.0 Hz, 1H), 4.73\* (dd,  $J$  12.6, 4.4 Hz, 1H), 4.68\* (d,  $J$  11.5 Hz, 1H), 4.61 – 4.52\* (m, 2.4H), 4.42\* (d,  $J$  11.8 Hz, 1H), 4.37 – 4.21\* (m, 4.8H), 4.12 – 3.94\* (m, 4.4H), 3.91\* (s, 1.7H), 3.82 (s, 0.7H), 3.46 – 3.39 (m, 0.7H), 3.32\* (t,  $J$  12.0 Hz, 1H), 2.90 – 2.80\* (m, 1.7H), 1.47 (s, 6.3H), 1.45\* (s, 9H); \*sygnały głównego związku; <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, toluen)  $\delta$ : 197.6, 197.5\*, 154.8\*, 154.7, 139.4 – 124.1\* (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 79.1\*, 79.0, 77.0\*, 76.7, 76.3\*, 75.2, 74.0\*, 73.8, 73.7\*, 73.4, 71.1, 70.9\*, 70.7, 49.1\*, 47.8, 39.5, 38.6\*, 38.2, 38.0\*, 28.1, 28.0\*; \*sygnały głównego związku; IR (film)  $\nu$ : 3030, 2975, 2928, 2899, 1691, 1452, 1367, 1159, 1099,

1027, 750, 697  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{39}\text{H}_{43}\text{NO}_6\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 644.2988; otrzymano: 644.2979.



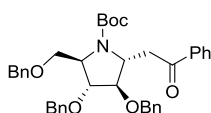
**(2R,3R,4R)-3,4-Bis(benzyloksy)-2-(benzyloksymetylo)-5-(2-oksopropylo)pirolidyno-1-karboksylan tert-butylu (229)**; otrzymany zgodnie z procedurą przegrupowania eterów winylowych kwasem Lewisa wychodząc z **224**

(112 mg; 0.2 mmol); otrzymano 93.4 mg (83 %) **229** jako pojedynczy anomer.  $R_f$  0.3 (heksan/AcOEt 4:1 v/v);  $[\alpha]_D -10.2$  (c 0.36,  $\text{CHCl}_3$ ); ze względu na zahamowaną rotację, sygnały są poszerzone i nie można określić konfiguracji oraz opisać sygnałów węglowych;  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz, toluen, 75  $^\circ\text{C}$ )  $\delta$ : 7.22 – 6.94 (m, 15H), 4.76 – 4.69 (m, 1H), 4.51 – 4.44 (m, 2H), 4.40 – 4.30 (m, 2H), 4.29 – 4.19 (m, 3H), 4.18 – 4.11 (m, 2H), 3.74 (s, 1H), 3.69 – 3.63 (m, 1H), 2.98 (s, 1H), 2.84 – 2.58 (m, 1H), 1.74 (s, 3H), 1.40 (s, 9H); IR (film)  $\nu$ : 3031, 2974, 2928, 2866, 1713, 1694, 1454, 1392, 1365, 1164, 1096, 1028, 738, 698  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{34}\text{H}_{41}\text{NO}_6\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 582.2832; otrzymano: 582.2838.



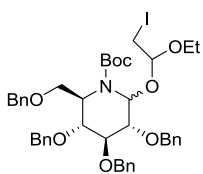
**(2R,3R,4R,5S)-3,4-Bis(benzyloksy)-2-(benzyloksymetylo)-5-(2-okso-2-fenyletylo)pirolidyno-1-karboksylan tert-butylu (230a)**; otrzymany zgodnie z procedurą przegrupowania eterów winylowych kwasem Lewisa wychodząc z **225**

(99 mg; 0.16 mmol); otrzymano 56.8 mg (57 %) **230a** jako pojedynczy anomer  $\beta$ .  $R_f$  0.49 (heksan/AcOEt 4:1 v/v);  $[\alpha]_D +8.1$  (c 0.71,  $\text{CHCl}_3$ );  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, toluen, 70  $^\circ\text{C}$ )  $\delta$ : 7.84 – 7.79 (m, 2H), 7.24 – 6.95 (m, 18H), 5.07 – 4.97 (m, 1H), 4.55 – 4.45 (m, 2H), 4.37 (s, 2H), 4.32 – 4.20 (m, 5H), 3.88 (s, 1H), 3.78 – 3.69 (m, 1H), 3.59 (s, 1H), 3.50 – 3.37 (m, 1H), 1.38 (s, 9H);  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz, toluen, 70  $^\circ\text{C}$ )  $\delta$ : 197.6, 154.4, 138.7, 138.5, 137.9, 137.8, 131.8, 128.1 – 127.1 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 83.0, 80.7, 79.1, 73.1, 72.6, 71.4, 69.3, 62.4, 57.2, 38.9, 28.0; IR (film)  $\nu$ : 3031, 2973, 2927, 2864, 1693, 1452, 1391, 1365, 1173, 1095, 738, 697  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{39}\text{H}_{43}\text{NO}_6\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 644.2988; otrzymano: 644.2989.



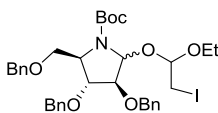
**(2R,3R,4R,5R)-3,4-Bis(benzyloksy)-2-(benzyloksymetylo)-5-(2-okso-2-fenyletylo)pirolidyno-1-karboksylan tert-butylu (230b)**; otrzymany zgodnie z procedurą przegrupowania eterów winylowych kwasem Lewisa wychodząc z **225**

(99 mg; 0.16 mmol); otrzymano 15.7 mg (16 %) **230b** jako pojedynczy anomer  $\alpha$  i mieszanina rotamerów w stosunku 1:0.7.  $R_f$  0.55 (heksan/AcOEt 4:1 v/v);  $[\alpha]_D -50.9$  (c 0.19,  $\text{CHCl}_3$ );  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz, toluen)  $\delta$ : 7.90 – 7.80\* (m, 3.4H), 7.28 – 6.96\* (m, 30.6H), 4.94\* (dd,  $J$  11.0, 2.8 Hz, 1H), 4.87 (dd,  $J$  10.4, 2.8 Hz, 0.7H), 4.72 – 4.65\* (m, 1.7H), 4.61 (dd,  $J$  10.6, 4.2 Hz, 0.7H), 4.58 – 4.52\* (m, 1.7H), 4.50 – 4.32\* (m, 8.2H), 4.31 – 4.24\* (m, 2.7H), 4.16\* (s, 1H), 4.13\* (dd,  $J$  16.8, 3.2 Hz, 1H), 4.06 (s, 0.7H), 3.99\* (dd,  $J$  8.5, 4.2 Hz, 1H), 3.84 – 3.74\* (m, 1.7H), 3.70 (dd,  $J$  17.4, 10.5 Hz, 0.7H), 3.52 (dd,  $J$  17.4, 3.1 Hz, 0.7H), 3.47\* (dd,  $J$  16.8, 11.2 Hz, 1H), 1.42\* (s, 9H), 1.36 (s, 6.3H); \*sygnały głównego związku;  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz, toluen)  $\delta$ : 201.0, 200.6, 156.12, 156.10, 141.8 – 127.0 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 87.8, 86.8, 86.1, 85.7, 81.9 (2x), 75.53, 75.49, 73.8, 73.73, 73.70, 73.65, 71.6, 70.8, 65.94, 65.86, 63.2, 62.7, 43.2, 41.9, 30.7, 30.7; IR (film)  $\nu$ : 3031, 2972, 2925, 2855, 1690, 1453, 1391, 1365, 1173, 1096, 738, 697  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{39}\text{H}_{43}\text{NO}_6\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 644.2988; otrzymano: 644.2987.



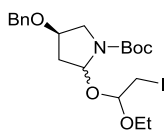
**(2R,3R,4S,5R)-3,4,5-Tris(benzyloksy)-2-(benzyloksymetylo)-6-(1-etoksy-2-jodoetoksy)piperydyno-1-karboksylan tert-butylu (231)**; otrzymano zgodnie z procedurą literaturową<sup>162</sup> wychodząc z **211** (0.98 g; 1.53 mmol); otrzymano 1.14 g (89 %) **231** jako mieszaninę diastereoizomerów i rotamerów.  $R_f$  0.59 (heksan/AcOEt

4:1 v/v); wybrane sygnały:  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz, toluen, 75 °C)  $\delta$ : 6.06 (s, 1H), 5.88 (s, 1H), 5.00 – 4.97 (m, 1H), 4.89 (dd,  $J$  6.5, 3.6 Hz, 1H), 3.57 – 3.47 (m, 1H), 3.45 – 3.36 (m, 1H), 3.31 (dd,  $J$  10.3, 3.6 Hz, 1H), 3.25 (dd,  $J$  10.3, 6.6 Hz, 1H), 3.14 (dd,  $J$  10.5, 3.9 Hz, 1H), 3.09 (dd,  $J$  10.5, 5.9 Hz, 1H), 1.39 (s, 9H), 1.39 (s, 9H), 1.15 (t,  $J$  7.0 Hz, 3H), 1.09 (t,  $J$  7.0 Hz, 3H); w opisie widma  $^{13}\text{C NMR}$  ze względu na nieczytelność i obecność poszerzonych sygnałów spowodowane zahamowaną rotacją podano tylko wybrane sygnały:  $^{13}\text{C NMR}$  (151 MHz, toluen)  $\delta$ : 102.6, 101.1, 81.7, 81.6, 80.6, 80.5, 80.43, 80.35, 79.7 (2x), 78.4, 78.1, 73.1 – 72.0 (10x), 69.2, 69.1, 62.3, 61.4, 55.2, 55.0, 27.9, 27.8, 14.8, 14.7; IR (film)  $\nu$ : 3030, 2975, 2871, 1698, 1454, 1367, 1169, 1096, 990, 737, 698  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{43}\text{H}_{52}\text{NO}_8\text{NaI}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 860.2635; otrzymano: 860.2619.



**(2R,3R,4S)-3,4-Bis(benzyloksy)-2-(benzyloksymetylo)-5-(1-etoksy-2-jodoetoksy)pirolidyno-1-karboksylan tert-butylu (232)**; otrzymano zgodnie z procedurą literaturową<sup>162</sup> wychodząc z **213** (1 g; 1.9 mmol); otrzymano 1.25 g (94

%) **232** jako mieszaninę anomerów, diastereoizomerów i rotamerów.  $R_f$  0.43 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); w opisie widm NMR ze względu na nieczytelność i obecność poszerzonych sygnałów spowodowane zahamowaną rotacją podano tylko wybrane sygnały:  $^1\text{H NMR}$  (600 MHz, toluen, 85 °C)  $\delta$ : 5.61 (s, 1H), 5.49 (s, 2H), 5.11 (s), 5.08 – 5.02 (m), 4.97 (s), 4.92 (dd,  $J$  6.4, 3.9 Hz), 4.74 – 4.56 (m), 4.56 – 4.29 (m), 4.28 – 4.23 (m), 4.14 (s), 4.08 (s), 4.01 (d,  $J$  17.9 Hz), 3.87 – 3.06 (m), 1.41 – 1.35 (m), 1.14 – 1.02 (m);  $^{13}\text{C NMR}$  (151 MHz, toluen, 25 °C)  $\delta$ : 154.2, 154.1, 153.9, 153.6, 103.2, 102.3, 101.5, 101.1, 28.1, 27.93, 27.87, 27.8, 7.0, 6.6, 6.4, 5.8; IR (film)  $\nu$ : 3030, 2975, 2868, 1702, 1454, 1365, 1170, 1102, 1027, 998, 737, 698  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{35}\text{H}_{44}\text{NO}_7\text{NaI}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 740.2060; otrzymano: 740.2056; Analizę obliczono dla  $\text{C}_{35}\text{H}_{44}\text{O}_7\text{N}$ : C, 58.58; H, 6.18; I, 17.68; N, 1.95. Otrzymano: C, 58.51; H, 6.22; I, 17.77; N, 1.85.

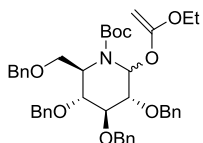


**(4R)-4-(Benzyloksy)-2-(1-etoksy-2-jodoetoksy)pirolidyno-1-karboksylan tert-butylu (233)**; otrzymano zgodnie z procedurą literaturową<sup>162</sup> wychodząc z **214** (0.5 g; 1.7

mmol); otrzymano 0.59 g (71 %) **233** jako mieszaninę anomerów, diastereoizomerów i rotamerów (1:1:0.5:0.5).  $R_f$  0.48 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); w opisie widm NMR ze względu na nieczytelność i obecność poszerzonych sygnałów spowodowane zahamowaną rotacją podano tylko wybrane sygnały:  $^1\text{H NMR}$  (600 MHz, toluen)  $\delta$ : 5.63 (d,  $J$  5.3 Hz, 1H), 5.43 (d,  $J$  5.4 Hz, 1H), 5.36 (d,  $J$  4.5 Hz, 0.5H), 5.28 (d,  $J$  5.0 Hz, 0.5H), 5.16 (t,  $J$  5.0 Hz, 1H), 5.00 (t,  $J$  5.0 Hz, 1H), 4.97 – 4.92 (m, 0.5H), 4.84 – 4.80 (m, 0.5H), 1.49 (s, 4.5H), 1.47 (s, 4.5H), 1.43 (s, 9H), 1.40 (s, 9H), 1.15 (t,  $J$  7.0 Hz, 3H), 1.13 – 1.06 (m, 6H);  $^{13}\text{C NMR}$  (151 MHz, toluen)  $\delta$ : 154.5, 154.1, 153.0 (2x), 101.0, 100.9, 100.4, 99.6, 86.2, 85.5, 84.9 (2x), 80.0, 79.9, 79.5, 79.4, 76.6, 76.5, 75.9, 75.7, 71.2 (2x), 71.12, 71.07, 62.7, 62.0, 61.7, 60.5, 50.7 (2x), 50.23, 50.18, 40.3, 39.9, 38.9, 38.8, 28.1, 28.0 (2x), 27.9, 15.1, 14.9 (2x), 14.8, 7.0, 6.8,

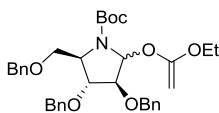


5.9, 5.3; IR (film)  $\nu$ : 3032, 2976, 2892, 1699, 1455, 1390, 1366, 1168, 1117, 1017, 996, 738, 698  $\text{cm}^{-1}$ ;  
 HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{NO}_5\text{NaI}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 514.1066; otrzymano:  
 514.1061.



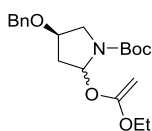
**(2R,3R,4S,5R)-3,4,5-Tris(benzyloksy)-2-(benzyloksymetylo)-6-[(1-etoksyetenilo)oksy]piperidyno-1-karboksylan tert-butylu (234)**; otrzymany

zgodnie z procedurą literaturową<sup>162</sup> wychodząc z **231** (0.478 g; 0.57 mmol); otrzymano 0.26 g (64 %) **234** jako mieszaninę dwóch związków.  $R_f$  0.45 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); wybrane sygnały:  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, toluen, 75 °C)  $\delta$ : 6.43 (s, 1H), 5.81 (s, 0.15H), 4.10 (dd,  $J$  8.1, 5.4 Hz, 1H), 3.95 – 3.85 (m, 2H), 3.80 (dd,  $J$  9.9, 5.0 Hz, 1H), 3.77 – 3.70 (m, 1H), 3.67 – 3.57 (m, 1H), 3.28 (d,  $J$  3.0 Hz, 1H), 1.11 (t,  $J$  6.9 Hz, 3H), 0.98 (t,  $J$  7.1 Hz, 0.45H); pominięto opis widm  $^{13}\text{C}$  NMR ze względu na nieczytelność i obecność poszerzonych sygnałów spowodowane zahamowaną rotacją; IR (film)  $\nu$ : 3030, 2978, 2868, 1705, 1655, 1454, 1366, 1261, 1165, 1073, 1027, 736, 697  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{43}\text{H}_{51}\text{NO}_8\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 732.3512; otrzymano: 732.3497.



**(2R,3R,4S)-3,4-Bis(benzyloksy)-2-(benzyloksymetylo)-5-[(1-etoksyetenilo)oksy]pirolidyno-1-karboksylan tert-butylu (235)**; otrzymany

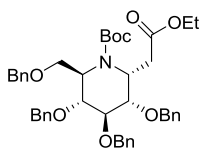
zgodnie z procedurą literaturową<sup>162</sup> wychodząc z **232** (1.56 g; 2.17 mmol); otrzymano 1.12 g (87 %) **235** jako mieszaninę anomerów w stosunku 0.8:1  $\beta/\alpha$ .  $R_f$  0.37 (heksan/AcOEt 4:1 v/v);  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz, toluen, 85 °C)  $\delta$ : 7.30 – 6.93\* (m, 27H), 6.09\* (s, 1H), 5.89 (s, 0.8H), 4.70 – 4.58\* (m, 2.8H), 4.52 – 4.29\* (m, 9.6H), 4.26\* (s, 1H), 4.21 (s, 0.8H), 4.17 – 4.03\* (m, 1.8H), 3.94 – 3.87\* (m, 1H), 3.85\* (dd,  $J$  6.9, 4.9 Hz, 1H), 3.79 – 3.71\* (m, 1.8H), 3.69 – 3.54\* (m, 4.6H), 3.41 (s, 0.8H), 3.27\* (dd,  $J$  9.3, 2.7 Hz, 1.8H), 1.42 (s, 7.2H), 1.38\* (s, 9H), 1.10\* (t,  $J$  7.0 Hz, 3H), 1.05 (t,  $J$  7.0 Hz, 2.4H); \*sygnały głównego anomeru; ze względu na nieczytelność i obecność poszerzonych sygnałów spowodowane zahamowaną rotacją brak wszystkich sygnałów na  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz, toluen, 85 °C)  $\delta$ : 163.2, 163.1, 139.6 – 122.9 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 90.3, 84.7, 84.6, 83.6, 83.5, 82.2, 79.9, 79.8, 73.0, 72.9, 72.2, 72.1, 71.6, 70.92, 70.90, 69.3, 63.8, 63.6, 63.4, 62.8, 61.3, 61.0, 27.9, 27.8, 13.92, 13.85; IR (film)  $\nu$ : 3031, 2978, 2869, 1709, 1656, 1455, 1365, 1258, 1170, 1101, 1028, 737, 698  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{35}\text{H}_{43}\text{NO}_7\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 612.2937; otrzymano: 612.2924.



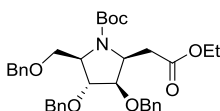
**(R)-4-(Benzyloksy)-2-[(1-etoksyetenilo)oksy]pirolidyno-1-karboksylan tert-butylu (236)**; otrzymany zgodnie z procedurą literaturową<sup>162</sup> wychodząc z **233** (0.47 g; 0.95 mmol); otrzymano 0.2 g (58 %) **236** jako mieszaninę dwóch związków w stosunku 1:0.8.

$R_f$  0.38 (heksan/AcOEt 4:1 v/v);  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 7.12 – 6.99\* (m, 9H), 6.13 (d,  $J$  4.9 Hz, 0.8H), 5.80\* (d,  $J$  5.1 Hz, 1H), 4.14 – 4.08 (m, 0.8H), 4.05 – 3.91\* (m, 4.6H), 3.68 – 3.63 (m, 0.8H), 3.62 – 3.34\* (m, 7.2H), 3.30\* (d,  $J$  2.3 Hz, 1H), 3.26 (d,  $J$  1.7 Hz, 0.8H), 3.16\* (d,  $J$  2.3 Hz, 1H), 2.18\* (td,  $J$  13.0, 6.4 Hz, 1.8H), 1.90 – 1.82\* (m, 1H), 1.70 – 1.62 (m, 0.8H), 1.43\* (s, 9H), 1.36 (s, 7.2H), 1.02 (t,  $J$  6.9 Hz, 2.4H), 0.96\* (t,  $J$  7.0 Hz, 3H); \*sygnały głównego anomeru;  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 163.6 (2x), 153.5 (2x), 138.70, 138.66, 128.5 – 127.7 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 86.5, 86.2, 79.9, 79.8, 76.8, 75.7, 71.6, 71.5, 63.9, 63.6, 62.1, 61.2, 51.3, 50.9, 39.7, 38.5, 28.3, 27.9, 14.41, 14.37; IR

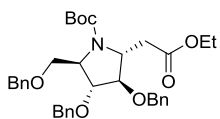
(film)  $\nu$ : 3032, 2979, 2890, 1709, 1654, 1455, 1392, 1366, 1263, 1164, 1013, 738, 698  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{NO}_5\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 386.1943; otrzymano: 386.1936.



**(2R,3R,4R,5S,6R)-3,4,5-Tris(benzyloksy)-2-(benzyloksymetylo)-6-(2-etoksy-2-oksoetylo)piperidyno-1-karboksylan tert-butylu (237)**; otrzymano zgodnie z procedurą przegrupowania eterów winylowych kwasem Lewisa wychodząc z **234** (140 mg; 0.2 mmol); otrzymano 126.1 mg (90 %) **237** jako anomer  $\alpha$ .  $R_f$  0.51 (heksan/AcOEt 4:1 v/v);  $[\alpha]_D^{25} +35.6$  (c 0.1,  $\text{CHCl}_3$ );  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz, toluen)  $\delta$ : 7.38 – 7.30 (m, 2H), 7.25 – 7.00 (m, 18H), 5.10 (s, 1H), 4.79 – 4.61 (m, 3H), 4.58 – 4.50 (m, 1H), 4.42 – 4.26 (m, 5H), 4.14 (d,  $J$  2.0 Hz, 1H), 3.95 – 3.87 (m, 3H), 3.83 (dd,  $J$  7.7, 5.7 Hz, 1H), 3.77 – 3.71 (m, 1H), 3.60 – 3.49 (m, 1H), 3.22 (dd,  $J$  15.8, 8.3 Hz, 1H), 2.81 (d,  $J$  15.5 Hz, 1H), 1.49 (s, 9H), 0.95 (t,  $J$  7.1 Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz, toluen)  $\delta$ : 171.3, 154.5, 139.0 – 124.2 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 81.0, 80.5, 79.8, 75.8, 72.7, 72.1, 71.6, 70.6, 70.0, 59.6, 53.7, 49.1, 36.1, 28.1, 13.8; IR (film)  $\nu$ : 3031, 2977, 2869, 1733, 1694, 1454, 1367, 1173, 1073, 1029, 737, 698  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{43}\text{H}_{51}\text{NO}_8\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 732.3512; otrzymano: 732.3511.

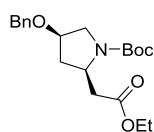


**(2R,3R,4R,5S)-3,4-Bis(benzyloksy)-2-(benzyloksymetylo)-5-(2-etoksy-2-oksoetylo)pirolidyno-1-karboksylan tert-butylu (238a)**; otrzymano zgodnie z procedurą przegrupowania eterów winylowych kwasem Lewisa wychodząc z **235** (0.7 g; 1.22 mmol); otrzymano 0.42 g (60 %) **238a** jako pojedynczy anomer  $\beta$ .  $R_f$  0.31 (heksan/AcOEt 4:1 v/v);  $[\alpha]_D^{25} -9.6$  (c 0.93,  $\text{CHCl}_3$ );  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz, toluen, 85  $^\circ\text{C}$ )  $\delta$ : 7.19 – 6.96 (m, 15H), 4.79 – 4.69 (m, 1H), 4.49 – 4.42 (m, 2H), 4.38 – 4.29 (m, 4H), 4.25 – 4.21 (m, 1H), 4.21 – 4.10 (m, 2H), 3.98 – 3.87 (m, 2H), 3.75 – 3.69 (m, 1H), 3.66 (dd,  $J$  9.3, 4.2 Hz, 1H), 3.07 (d,  $J$  12.6 Hz, 1H), 2.80 (dd,  $J$  16.0, 9.3 Hz, 1H), 1.39 (s, 9H), 0.97 (t,  $J$  7.1 Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz, toluen, 85  $^\circ\text{C}$ )  $\delta$ : 170.9, 154.3, 138.7, 138.5, 138.1, 128.7 – 127.0 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 83.2, 81.2, 79.1, 73.0, 72.5, 71.4, 69.4, 62.3, 59.3, 56.8, 34.8, 28.0, 13.7; IR (film)  $\nu$ : 3031, 2977, 2868, 1732, 1695, 1454, 1366, 1169, 1095, 1029, 737, 698  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{35}\text{H}_{43}\text{NO}_7\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 612.2937; otrzymano: 612.2918.

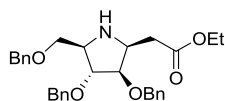


**(2R,3R,4R,5R)-3,4-Bis(benzyloksy)-2-(benzyloksymetylo)-5-(2-etoksy-2-oksoetylo)pirolidyno-1-karboksylan tert-butylu (238b)**; otrzymano zgodnie z procedurą przegrupowania eterów winylowych kwasem Lewisa wychodząc z **235** (0.7 g; 1.22 mmol); otrzymano 166 mg (24 %) **238b** jako pojedynczy anomer  $\alpha$  i mieszanina rotamerów w stosunku 1:0.8.  $R_f$  0.44 (heksan/AcOEt 4:1 v/v);  $[\alpha]_D^{25} -45.6$  (c 1.0,  $\text{CHCl}_3$ );  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.35 – 7.20\* (m, 27H), 4.66 – 4.41\* (m, 10.8H), 4.32\* (dd,  $J$  11.2, 3.3 Hz, 1H), 4.20 – 4.07\* (m, 7H), 4.03 – 3.98\* (m, 1.8H), 3.95\* (s, 1H), 3.94 (s, 0.8H), 3.76\* (dd,  $J$  8.8, 4.1 Hz, 1H), 3.57 – 3.46\* (m, 1.8H), 3.19\* (dd,  $J$  16.5, 3.5 Hz, 1H), 2.86 (dd,  $J$  16.2, 3.3 Hz, 0.8H), 2.76 (dd,  $J$  16.2, 11.0 Hz, 1H), 2.64\* (dd,  $J$  16.5, 11.2 Hz, 1H), 1.46 (s, 7.2H), 1.40\* (s, 9H), 1.23\* (t,  $J$  7.1 Hz, 5.4H); \*sygnały głównego rotametu;  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 171.8, 171.7, 153.7, 153.6, 138.6, 138.3, 138.0, 137.9, 137.8 (2x), 128.5 – 127.4 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 84.9, 83.6, 83.5, 82.1, 80.2, 80.1, 73.00, 72.95,

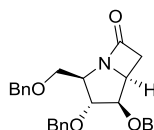
71.3, 71.04 (3x), 68.7, 67.9, 62.7, 62.5, 60.4, 60.3, 60.1, 59.8, 36.3, 34.8, 28.5, 28.4, 14.22, 14.19; IR (film)  $\nu$ : 3031, 2976, 2871, 1730, 1694, 1453, 1366, 1173, 1096, 1028, 737, 698  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{35}\text{H}_{43}\text{NO}_7\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 612.2937; otrzymano: 612.2935.



**(2R,4R)-4-(Benzyloksy)-2-(2-etoksy-2-oksoetylo)pirolidyno-1-karboksylan tert-butylu (239)**; otrzymany zgodnie z procedurą przegrupowania eterów winylowych kwasem Lewisa wychodząc z **236** (180 mg; 0.5 mmol); otrzymano 155 mg (86 %) **239** jako pojedynczy anomer  $\beta$ .  $R_f$  0.36 (heksan/AcOEt 4:1 v/v);  $[\alpha]_D -10.4$  (c 1.15,  $\text{CHCl}_3$ );  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz, toluen, 75 °C)  $\delta$ : 7.16 – 6.95 (m, 5H), 4.31 – 4.17 (m, 2H), 4.14 (d,  $J$  11.9 Hz, 1H), 3.93 (q,  $J$  7.1 Hz, 2H), 3.69 – 3.56 (m, 1H), 3.42 (s, 1H), 3.09 (s, 2H), 2.77 – 2.63 (m, 1H), 1.99 (d,  $J$  13.7 Hz, 1H), 1.80 (ddd,  $J$  13.7, 8.2, 5.5 Hz, 1H), 1.43 (s, 9H), 0.98 (t,  $J$  7.1 Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz, toluen, 75 °C)  $\delta$ : 170.8, 153.5, 138.4, 128.0, 127.2, 127.1, 78.6, 77.3, 70.7, 59.3, 53.6, 52.0, 39.3, 35.9, 28.1, 13.7; IR (film)  $\nu$ : 3031, 2977, 2873, 1732, 1695, 1455, 1396, 1365, 1172, 1098, 738, 698  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{NO}_5\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 386.1943; otrzymano: 386.1940.

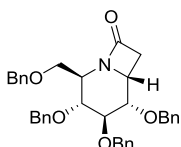


**2-((2S,3R,4R,5R)-3,4-bis(benzyloksy)-5-(benzyloksymetylo)pirolidyno-2-ylo)octan etylu (240)**; otrzymany z **238a** (57.5 mg; 0.1 mmol); otrzymano 46.7 mg (96 %) **240** jako pojedynczy anomer  $\beta$ .  $R_f$  0.14 (heksan/AcOEt 3:2 v/v);  $[\alpha]_D +32.6$  (c 0.54,  $\text{CHCl}_3$ );  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.35 – 7.22 (m, 15H), 4.55 – 4.46 (m, 5H), 4.36 (d,  $J$  11.8 Hz, 1H), 4.10 – 4.04 (m, 2H), 3.93 (d,  $J$  4.4 Hz, 1H), 3.87 (d,  $J$  3.8 Hz, 1H), 3.74 (dd,  $J$  11.3, 6.7 Hz, 1H), 3.60 (dd,  $J$  9.5, 5.6 Hz, 1H), 3.55 (dd,  $J$  9.5, 5.4 Hz, 1H), 3.43 (dd,  $J$  9.6, 5.4 Hz, 1H), 2.72 (dd,  $J$  16.6, 6.6 Hz, 1H), 2.67 (dd,  $J$  16.6, 7.0 Hz, 1H), 1.20 (t,  $J$  7.1 Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 172.1, 138.0, 137.83, 137.76, 128.4, 128.34, 128.33, 127.9, 127.7, 127.66, 127.65, 127.63, 127.61, 83.9, 83.4, 73.2, 71.7, 71.3, 70.4, 63.6, 60.5, 57.6, 33.7, 14.1; IR (film)  $\nu$ : 3031, 2987, 2871, 1729, 1678, 1453, 1203, 1134, 1026, 722, 699  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $m/z$  obliczono dla  $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{NO}_5$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 490.2593; otrzymano: 490.2592.



**(2R,3R,4R,5S)-3,4-bis(benzyloksy)-2-(benzyloksymetylo)-1-azabicyclo[3.2.0]heptan-7-on (241)**; Do roztworu **240** (89.7 mg; 0.183 mmol) w mieszaninie MeOH/ $\text{H}_2\text{O}$  (4:1 v/v; 5.5 ml), dodano w jednej porcji LiOH· $\text{H}_2\text{O}$  (41 mg; 1 mmol) w temperaturze pokojowej i zostawiono w tej temperaturze na noc. Postęp reakcji monitorowano płytkami tlc ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  9:1 v/v). Po zakończeniu reakcji, dodano do niej buforu fosforowego o pH7, następnie przeprowadzono ekstrakcję mieszaniną  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{iPrOH}$  4:1, warstwę organiczną suszono nad bezwodnego  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , zatężono i bez oczyszczania dano do kolejnego etapu. Otrzymany aminokwas (84.5 mg; 0.183 mmol) rozpuszczono w acetonitrylu (43.7 ml) i wkraplano przez około godzinę za pomocą pompy strzykawkowej do roztworu jodku 2-chloro-1-metylopirydyniowego (246 mg; 0.96 mmol), *N,N*-diizopropylloetyloaminy (0.455 ml; 2.61 mmol) w acetonitrylu (43.7 ml) w temperaturze 60 °C. Po zakończeniu wkraplania, pozostawiono mieszaninę reakcyjną w temperaturze pokojowej na noc. Następnie, odparowano rozpuszczalnik, rozpuszczono w  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  i ekstrahowano wodą oraz solanką, połączone warstwy organiczne suszono nad bezwodnego  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , zatężono i oczyszczano metodą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym (eluent: heksan/AcOEt 4:1 v/v); otrzymano 36.5 mg

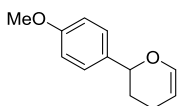
(45 %) **241** jako pojedynczy związek.  $R_f$  0.57 (heksan/AcOEt 3:2 v/v);  $[\alpha]_D +4.8$  (c 1.1, CHCl<sub>3</sub>); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.33 – 7.17 (m, 13H), 7.13 – 7.09 (m, 2H), 4.58 – 4.53 (m, 2H), 4.44 – 4.34 (m, 3H), 4.32 (d, *J* 12.1 Hz, 1H), 4.26 – 4.21 (m, 2H), 3.82 (d, *J* 3.9 Hz, 1H), 3.81 – 3.77 (m, 1H), 3.60 (dd, *J* 10.1, 4.2 Hz, 1H), 3.58 – 3.50 (m, 1H), 2.99 (dd, *J* 15.0, 1.8 Hz, 1H), 2.80 (dd, *J* 15.0, 4.0 Hz, 1H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ: 172.4, 138.0, 137.5, 137.2, 128.4 – 127.0 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 87.6, 79.6, 72.9, 70.89, 70.87, 66.5, 64.9, 54.3, 34.7; IR (film) ν: 3030, 2924, 2865, 1759, 1454, 1098, 1070, 1028, 737, 697 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>28</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>4</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 466.1994; otrzymano: 466.1996.



**(2R,3R,4R,5S,6R)-3,4,5-Tris(benzyloksy)-2-(benzyloksymetylo)-1-**

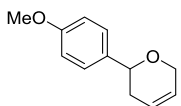
**azabicyklo[4.2.0]oktan-8-on (242)**; otrzymany według procedury opisanej dla **241**;

otrzymano 26 mg (58 %) **242** jako pojedynczy związek.  $R_f$  0.36 (heksan/AcOEt 3:2 v/v);  $[\alpha]_D -17.9$  (c 1.02, CHCl<sub>3</sub>); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ: 7.27 – 7.08 (m, 20H), 4.63 (d, *J* 11.8 Hz, 1H), 4.59 (d, *J* 11.8 Hz, 1H), 4.42 (d, *J* 12.0 Hz, 1H), 4.39 (d, *J* 11.7 Hz, 1H), 4.36 (d, *J* 11.7 Hz, 1H), 4.32 (d, *J* 12.0 Hz, 1H), 4.25 (d, *J* 12.0 Hz, 1H), 4.23 – 4.19 (m, 1H), 4.17 (d, *J* 12.0 Hz, 1H), 3.96 (t, *J* 6.0 Hz, 1H), 3.81 (dd, *J* 5.9, 4.5 Hz, 1H), 3.69 (dd, *J* 9.6, 5.4 Hz, 1H), 3.52 (dd, *J* 9.6, 4.0 Hz, 1H), 3.51 – 3.48 (m, 1H), 3.47 – 3.45 (m, 1H), 3.06 (dd, *J* 14.3, 1.9 Hz, 1H), 2.61 (dd, *J* 14.3, 5.0 Hz, 1H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ: 167.9, 138.7, 138.5, 138.4, 138.2, 128.4 – 127.0 (sygnały pierścieni aromatycznych pominięto), 79.4, 75.1, 74.8, 73.01, 72.96, 72.8, 71.5, 69.2, 52.6, 47.0, 38.6; IR (film) ν: 3030, 2866, 1753, 1453, 1096, 1072, 1027, 737, 698 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>36</sub>H<sub>37</sub>NO<sub>5</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 586.2569; otrzymano: 586.2559.



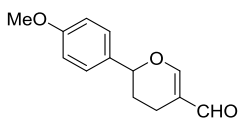
**2-(4-Metoksyfenylo)-3,4-dihydro-2H-piran (243a)**;<sup>183</sup> otrzymany z 4-jodoanizolu (3 g;

12.8 mmol) i 3,4-dihydro-2H-piranu (13 ekwiw.; 15 ml; 164 mmol); otrzymano 2.24 g (92 %) **243a**;  $R_f$  0.69 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ: 6.77 – 6.73 (m, 2H), 6.36 – 6.31 (m, 2H), 6.14 – 6.09 (m, 1H), 4.23 (dd, *J* 9.8, 2.7 Hz, 1H), 4.21 – 4.13 (m, 1H), 2.84 (s, 3H), 1.57 – 1.45 (m, 1H), 1.42 – 1.24 (m, 3H); <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ: 159.3, 144.4, 134.4, 127.1, 113.7, 100.1, 76.6, 54.4, 30.4, 20.3.



**2-(4-Metoksyfenylo)-3,6-dihydro-2H-piran (243b)**;<sup>183</sup> otrzymany z 4-jodoanizolu (3 g;

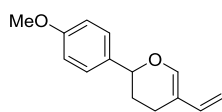
12.8 mmol) i 3,4-dihydro-2H-piranu (13 ekwiw.; 15 ml; 164 mmol); otrzymano 0.077 g (3 %) **243a**;  $R_f$  0.57 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ: 7.34 – 7.21 (m, 2H), 6.83 – 6.67 (m, 2H), 5.71 – 5.59 (m, 1H), 5.54 – 5.37 (m, 1H), 4.36 (dd, *J* 10.2, 3.3 Hz, 1H), 4.21 – 4.03 (m, 2H), 3.27 (s, 3H), 2.34 – 2.17 (m, 1H), 2.03 – 1.87 (m, 1H); <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ: 159.1, 135.3, 127.0, 126.6, 124.3, 113.6, 74.9, 66.1, 54.4, 33.2.



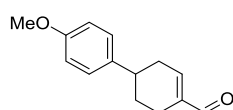
**2-(4-Metoksyfenylo)-3,4-dihydro-2H-pirano-5-karboaldehyd (244)**; otrzymany

z **243a** (1 g; 5.26 mmol); otrzymano 0.517 g (45 %) **244**.  $R_f$  0.23 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ: 9.12 (s, 1H), 6.95 – 6.90 (m, 2H), 6.78 – 6.68 (m, 3H), 4.37 (dd, *J* 10.4, 2.5 Hz, 1H), 3.25 (s, 3H), 2.30 (ddd, *J* 16.7, 4.9, 2.8 Hz, 1H), 1.96 (dddd, *J* 16.7, 11.0, 6.1, 1.4 Hz, 1H), 1.46 (ddt, *J* 14.0, 6.1, 2.8 Hz, 1H), 1.36 (dtd, *J* 14.0, 11.0, 5.3 Hz, 1H); <sup>13</sup>C

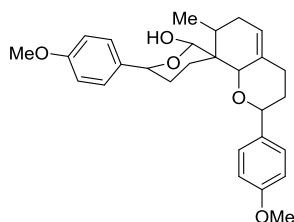
NMR (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ: 188.6, 163.5, 159.7, 131.9, 127.2, 119.4, 113.8, 79.5, 54.4, 27.9, 17.3; IR (film) v: 2963, 2934, 2907, 2836, 1663, 1626, 1515, 1249, 1193, 1178, 1160, 1031, 830 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 241.0841; otrzymano: 241.0836.



**2-(4-Metoksyfenylo)-5-winylo-3,4-dihydro-2H-piran (245)**; otrzymany z **244** (0.5 g; 2.29 mmol); otrzymano 0.36 g (72 %) **245**. R<sub>f</sub> 0.67 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ: 7.13 – 7.09 (m, 2H), 6.76 – 6.72 (m, 2H), 6.63 (s, 1H), 6.23 (dd, *J* 17.3, 10.7 Hz, 1H), 4.93 (dd, *J* 17.3, 0.8 Hz, 1H), 4.84 (dd, *J* 10.7, 1.1 Hz, 1H), 4.59 – 4.52 (m, 1H), 3.25 (s, 3H), 2.04 – 1.95 (m, 2H), 1.75 – 1.65 (m, 2H); <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ: 159.8, 146.7, 136.1, 134.0, 127.5, 114.1, 114.0, 107.0, 77.7, 54.8, 29.7, 20.2; IR (film) v: 2965, 2948, 2928, 2898, 1637, 1614, 1518, 1445, 1244, 1145, 1029, 885, 832 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 217.1229; otrzymano: 217.1223.



**4-(4-Metoksyfenylo)cykloheks-1-enokarbalddehyd (246)**; otrzymany z **245** (21 mg; 0.1 mmol); otrzymano 3 mg (14 %) **246**. R<sub>f</sub> 0.4 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ: 9.34 (s, 1H), 6.93 – 6.84 (m, 2H), 6.84 – 6.74 (m, 2H), 6.04 (d, *J* 2.6 Hz, 1H), 3.35 (s, 3H), 2.57 – 2.46 (m, 1H), 2.42 – 2.32 (m, 1H), 2.14 – 2.01 (m, 2H), 1.95 – 1.84 (m, 1H), 1.72 – 1.62 (m, 1H), 1.42 – 1.21 (m, 3H); <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ: 192.6, 158.8, 148.9, 141.5, 138.1, 128.3, 114.3, 54.8, 39.1, 34.7, 29.1, 22.3; IR (film) v: 2993, 2932, 2919, 2834, 1681, 1646, 1511, 1247, 1179, 1031, 831, 686 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 239.1048; otrzymano: 239.1043.



**2,6'-Bis(4-metoksyfenylo)-7-metylo-3,4,5',6,6',8a-heksahydro-2H,4'H,7'H-spiro[chromeno-8,3'-piran]-2'-ol (247)**; otrzymany z **245** (43 mg; 0.2 mmol); otrzymano 23.4 mg (26 %) **247**. R<sub>f</sub> 0.3 (heksan/AcOEt 4:1 v/v); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ: 7.53 – 7.49 (m, 2H), 7.25 – 7.21 (m, 2H), 6.89 – 6.85 (m, 2H), 6.73 – 6.68 (m, 2H), 6.39 (d, *J* 12.0 Hz, 1H), 5.35 (d, *J* 5.8 Hz, 1H), 4.93 (d, *J* 12.0 Hz, 1H), 4.83 (d, *J* 5.0 Hz, 1H), 4.48 (s, 1H), 4.23 (dd, *J* 11.6, 2.8 Hz, 1H), 3.35 (s, 3H), 3.35 (s, 3H), 2.60 – 2.52 (m, 1H), 2.21 – 2.12 (m, 1H), 2.07 – 2.02 (m, 1H), 1.95 – 1.89 (m, 1H), 1.88 – 1.79 (m, 1H), 1.75 – 1.69 (m, 1H), 1.64 – 1.55 (m, 1H), 1.37 – 1.28 (m, 1H), 1.28 – 1.19 (m, 1H), 1.18 – 1.08 (m, 1H), 0.99 (d, *J* 6.9 Hz, 3H); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ: 159.1, 158.8, 136.6, 134.9, 131.2, 128.6, 127.9, 120.9, 114.0, 113.3, 101.9, 77.9, 74.6, 71.7, 54.42, 54.36, 40.2, 31.2, 30.8, 30.1, 29.0, 28.2, 22.7, 14.1; IR (film) v: 3412, 2935, 2835, 1611, 1513, 1462, 1249, 1180, 1063, 1033, 814, 593 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI) *m/z* obliczono dla C<sub>28</sub>H<sub>34</sub>O<sub>5</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 473.2304; otrzymano: 473.2299.

## Cytowana literatura:

- (1) (a) Crivello, J. V.; Löhden, G. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1996**, *34*, 1015-1024(b) Crivello, J. V.; Löhden, G. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1996**, *34*, 2051-2062(c) Kim, W. G.; Ahn, H. K.; Lee, H. W.; Kim, S. H.; Crivello, J. V. *Opt. Mater.* **2003**, *21*, 343-347(d) Sangermano, M.; Malucelli, G.; Bongiovanni, R.; Priola, A.; Annby, U.; Rehnberg, N. *Eur. Polym. J.* **2002**, *38*, 655-659.
- (2) (a) Kukharev, B. F.; Stankevich, V. K.; Klimenko, G. R. *Rus. Chem. Rev.* **1995**, *64*, 523-540(b) Shostakovskii, M. F.; Trofimov, B. A.; Atavin, A. S.; Lavrov, V. I. *Russ. Chem. Rev.* **1968**, *37*, 907-919(c) Winterheimer, D. J.; Shade, R. E.; Merlic, C. A. *Synthesis* **2010**, *15*, 2497-2511.
- (3) (a) Cookson, R. C.; Singh, P. *J. Chem. Soc. C* **1971**, 1477-1481(b) Gassman, P. G.; Burns, S. J. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 5574-5576(c) Kakinuma, K.; Ōtake, N.; Yonehara, H. *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 167-168(d) Meerwin, H. In *Methoden der Organische Chemie*; Muller, E., Ed.; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 1965; Vol. 6/3(e) Schank, K.; Pack, W. *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 1892-1903(f) Wohl, R. A. *Synthesis* **1974**, 38-40.
- (4) (a) Watanabe, W. H.; Conlon, L. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2828-2833(b) Yuki, H.; Hatada, K.; Nagata, K.; Kajiyama, K.-I. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1969**, *42*, 3546-3550.
- (5) Okimoto, Y.; Sakaguchi, S.; Ishii, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1590-1591.
- (6) Handerson, S.; Schlaf, M. *Organic Letters* **2002**, *4*, 407-409.
- (7) Weintraub, P. M.; King, C.-H. R. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1560-1562.
- (8) Bosch, M.; Schlaf, M. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 5225-5227.
- (9) Nakamura, A.; Tokunaga, M. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 3729-3732.
- (10) (a) McKeon, J. E.; Fitton, P. *Tetrahedron* **1972**, *28*, 233-238(b) McKeon, J. E.; Fitton, P.; Griswold, A. A. *Tetrahedron* **1972**, *28*, 227-232.
- (11) Dujardin, G.; Rossignol, S.; Brown, E. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 1653-1656.
- (12) (a) Sato, M.; Takai, K.; Oshima, K.; Nozaki, H. *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 1609-1612(b) Takai, K.; Oshima, K.; Nozaki, H. *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 2531-2534.
- (13) Charbonnier, F.; Moyano, A.; Greene, A. E. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 2303-2306.
- (14) Fuwa, H.; Sasaki, M. *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 1849-1853.
- (15) Allain, L.; Bégué, J.-P.; Bonnet-Delpon, D.; Bouvet, D. *Synthesis* **1998**, 847-850.
- (16) Rossi, R.; Bellina, F.; Carpita, A. *Synlett* **1996**, 356-358.
- (17) Andersson, C. M.; Hallberg, A. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1502-1505.
- (18) (a) Mo, J.; Xiao, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4152-4157(b) von Schenck, H.; Åkermark, B.; Svensson, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3503-3508.
- (19) Hekking, K. F. W.; Moelands, M. A. H.; van Delft, F. L.; Rutjes, F. P. J. T. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6444-6450.
- (20) Lee, A.-L.; Malcolmson, S. J.; Puglisi, A.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5153-5157.
- (21) Giessert, A. J.; Snyder, L.; Markham, J.; Diver, S. T. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1793-1796.
- (22) Stephen Clark, J.; P. Trevitt, G.; Boyall, D.; Stammen, B. *Chem. Commun.* **1998**, 2629-2630.
- (23) Lunazzi, L.; Ingold, K. U. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5560-5561.
- (24) Evans, D. A.; Andrews, G. C.; Buckwalter, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5560-5561.
- (25) Duval, E.; Zoltobroda, G.; Langlois, Y. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 337-339.

- (26) Sageot, O.; Monteux, D.; Langlois, Y. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7019-7022.
- (27) Su, C.; Williard, P. G. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5378-5381.
- (28) Aloui, M.; Chambers, D. J.; Cumpstey, I.; Fairbanks, A. J.; Redgrave, A. J.; Seward, C. M. P. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2608-2621.
- (29) Crivello, J. V.; Kong, S. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6745-6748.
- (30) (a) Nelson, S. G.; Bungard, C. J.; Wang, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13000-13001(b) Nelson, S. G.; Wang, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4232-4233.
- (31) (a) Schmidt, B. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 816-819(b) Sutton, A. E.; Seigal, B. A.; Finnegan, D. F.; Snapper, M. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13390-13391.
- (32) Sugimura, H.; Takei, H. *Chem. Lett.* **1985**, 351.
- (33) Sosa, J. R.; Tudjarian, A. A.; Minehan, T. G. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 5091-5094.
- (34) Roche, C.; Delair, P.; Greene, A. E. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1741-1744.
- (35) Cabezas, J. A.; Oehlschlager, A. C. *Synthesis* **1994**, 432-442.
- (36) Andrews, I. P.; Kwon, O. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 7097-7099.
- (37) (a) Kuwata, S.; Shigemitsu, Y.; Odaira, Y. *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 3803-3805(b) McElvain, S. M.; Fajardo-Pinzón, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 650-653.
- (38) Mizuno, K.; Kimura, Y.; Otsuji, Y. *Synthesis* **1979**, 688.
- (39) (a) Helmboldt, H.; Hiersemann, M. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 4031-4038(b) Hiersemann, M. *Synthesis* **2000**, *9*, 1279-1290(c) Pollex, A.; Hiersemann, M. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5705-5708.
- (40) Park, H.-G.; Kim, D.-H.; You, M.; Park, M.-K.; Jew, S.-S. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 4579-4582.
- (41) (a) McGarvey, G. J.; Bajwa, J. S. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4091-4092(b) McGarvey, G. J.; Kimura, M.; Kucerovy, A. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 1419-1422.
- (42) Maeda, K.; Shinokubo, H.; Oshima, K.; Utimoto, K. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2262-2263.
- (43) Rollin, P.; Bencomo, V.; Sinay, P. *Synthesis* **1984**, 134-135.
- (44) (a) Carey, F. A.; Sundberg, R. J. *Advanced organic chemistry*; 5th ed.; Springer: New York, 2007(b) Kürti, L.; Czakó, B. *Strategic applications of named reactions in organic synthesis : background and detailed mechanisms*; Elsevier Academic Press: Amsterdam ; Boston, 2005.
- (45) Lakhrissi, M.; Chapleur, Y. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 750-752.
- (46) Sabitha, G.; Reddy, M. M.; Srinivas, D.; Yadov, J. S. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 165-166.
- (47) Tsunoda, T.; Takagi, H.; Takaba, D.; Kaku, H.; Itô, S. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 235-237.
- (48) (a) Kulkarni, M. G.; Dhondge, A. P.; Borhade, A. S.; Gaikwad, D. D.; Chavhan, S. W.; Shaikh, Y. B.; Nigdale, V. B.; Desai, M. P.; Birhade, D. R.; Shinde, M. P. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *2009*, 3875-3877(b) Li, Y.; Zhang, Q.; Wittlin, S.; Jin, H.-X.; Wu, Y. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 6972-6985.
- (49) Paquet, F.; Sinay, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 8313-8315.
- (50) Kleinbeck, F.; Carreira, E. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 578-581.
- (51) Gilbert, J. C.; Weerasooriya, U. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 448-453.
- (52) (a) Ager, D. J. In *Organic Reactions*; John Wiley & Sons, Inc., 2004(b) Peterson, D. J. *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 780-784.
- (53) Magnus, P.; Roy, G. *Organometallics* **1982**, *1*, 553-559.
- (54) (a) Blakemore, P. R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2002**, 2563-2585(b) Wang, Z. In *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*; John Wiley & Sons, Inc., 2010.

- (55) Surprenant, S.; Chan, W. Y.; Berthelette, C. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4851-4854.
- (56) Bourdon, B.; Corbet, M.; Fontaine, P.; Goekjian, P. G.; Gueyrard, D. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 747-749.
- (57) Tebbe, F. N.; Parshall, G. W.; Reddy, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3611-3613.
- (58) (a) Borrelly, S.; Paquette, L. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 727-740(b) Kinney, W. A.; Coghlan, M. J.; Paquette, L. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7352-7360(c) Paquette, L. A.; Wang, T. Z.; Vo Nha, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1676-1683.
- (59) Petasis, N. A.; Bzowej, E. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6392-6394.
- (60) (a) Petasis, N. A.; Bzowej, E. I. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1327-1330(b) Petasis, N. A.; Bzowej, E. I. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 943-946(c) Scholz, J.; Schlegel, M.; Thiele, K.-H. *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1369-1374.
- (61) Okazoe, T.; Takai, K.; Oshima, K.; Utimoto, K. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4410-4412.
- (62) (a) Takeda, T.; Shimane, K.; Ito, K.; Saeki, N.; Tsubouchi, A. *Chem. Commun.* **2002**, 1974-1975(b) Takeda, T.; Shono, T.; Ito, K.; Sasaki, H.; Tsubouchi, A. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 7897-7900.
- (63) (a) Hart, S. L.; McCamley, A.; Taylor, P. C. *Synlett* **1990**, 90-92(b) Petasis, N. A.; Akritopoulou, I. *Synlett* **1992**, 665-667.
- (64) Kwon, M. S.; Woo, S. K.; Na, S. W.; Lee, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1733-1735.
- (65) Edwards, G. L.; Muldoon, C. A.; Sinclair, D. J. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 7779-7788.
- (66) Hudrlik, P. F.; Hudrlik, A. M. *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 4254-4258.
- (67) (a) Alcázar, E.; Pletcher, J. M.; McDonald, F. E. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3877-3880(b) McDonald, F. E. *Chem. Eur. J* **1999**, *5*, 3103-3106(c) McDonald, F. E.; Bowman, J. L. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4675-4678(d) McDonald, F. E.; Connolly, C. B.; Gleason, M. M.; Towne, T. B.; Treiber, K. D. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6952-6953(e) McDonald, F. E.; Reddy, K. S.; Díaz, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4304-4309.
- (68) Wang, Z.; Lin, X.; Luck, R. L.; Gibbons, G.; Fang, S. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 2643-2648.
- (69) Danishefsky, S. J.; DeNinno, M. P.; Chen, S. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3929-3940.
- (70) Rossi, R.; Bellina, F.; Mannina, L. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 1025-1044.
- (71) Willis, M. C.; Taylor, D.; Gillmore, A. T. *Chem. Commun.* **2003**, 2222-2223.
- (72) (a) Guram, A. S.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7901-7902(b) Paul, F.; Patt, J.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5969-5970.
- (73) (a) Keegstra, M. A. *Tetrahedron* **1992**, *48*, 2681-2690(b) Whitesides, G. M.; Sadowski, J. S.; Lilburn, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2829-2835.
- (74) Wan, Z.; Jones, C. D.; Koenig, T. M.; Pu, Y. J.; Mitchell, D. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 8257-8259.
- (75) Nordmann, G.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4978-4979.
- (76) (a) Chan, D. M. T.; Lam, P. Y. S. In *Boronic Acids*; Hall, D. G., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2006(b) Chan, D. M. T.; Monaco, K. L.; Wang, R.-P.; Winters, M. P. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2933-2936(c) Evans, D. A.; Katz, J. L.; West, T. R. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2937-2940(d) Lam, P. Y. S.; Clark, C. G.; Saubern, S.; Adams, J.; Winters, M. P.; Chan, D. M. T.; Combs, A. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2941-2944.
- (77) Lam, P. Y. S.; Vincent, G.; Bonne, D.; Clark, C. G. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 4927-4931.
- (78) Quach, T. D.; Batey, R. A. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1381-1384.
- (79) (a) Shade, R. E.; Hyde, A. M.; Olsen, J.-C.; Merlic, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1202-1203(b) Winternheimer, D. J.; Merlic, C. A. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2508-2510.
- (80) Tamao, K.; Kakui, T.; Kumada, M. *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 4105-4108.



- (81) (a) Corey, E. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1650-1667(b) Nicolaou, K. C.; Snyder, S. A.; Montagnon, T.; Vassilikogiannakis, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1668-1698.
- (82) Ziegler, F. E. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1423-1452.
- (83) (a) Fürstner, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3012-3043(b) Grubbs, R. H.; Chang, S. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4413-4450(c) Nicolaou, K. C.; Bulger, P. G.; Sarlah, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4490-4527.
- (84) (a) Kim, J.-M.; Shin, J.; Shum, P.; Thompson, D. H. *J. Dispersion Sci. Technol.* **2001**, *22*, 399-407(b) Reyntjens, W. G. S.; Goethals, E. J. *Polym. Adv. Technol.* **2001**, *12*, 107-122.
- (85) (a) Posner, G. H.; Wettlaufer, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7373-7377(b) Posner, G. H.; Wettlaufer, D. G. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 667-670.
- (86) (a) de Bie, J. F. M.; van Strijdonck, G. P. F.; Seerden, J. P.; Beurskens, G.; Scheeren, J. W. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 7233-7236(b) Rieger, R.; Breitmaier, E. *Synthesis* **1990**, 697-701.
- (87) (a) Aspinall, I. H.; Cowley, P. M.; Stoodley, R. J.; Mitchell, G. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 3397-3400(b) Beagley, B.; Larsen, D. S.; Pritchard, R. G.; Stoodley, R. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1990**, 3113-3127(c) Gupta, R. C.; Harland, P. A.; Stoodley, R. J. *Tetrahedron* **1984**, *40*, 4657-4667(d) Gupta, R. C.; Larsen, D. S.; Stoodley, R. J.; Slawin, A. M. Z.; Williams, D. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1989**, 739-749(e) Gupta, R. C.; Raynor, C. M.; Stoodley, R. J.; Slawin, A. M. Z.; Williams, D. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1988**, 1773-1785(f) Larsen, D. S.; Stoodley, R. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1989**, 1841-1852(g) Lubineau, A.; Queneau, Y. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 1001-1007(h) Lubineau, A.; Queneau, Y. *Tetrahedron* **1989**, *45*, 6697-6712.
- (88) Bird, C. W.; Lewis, A. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 6227-6228.
- (89) (a) Boger, D. L.; Weinreb, S. M. In *Hetero Diels-Alder Methodology in Organic Synthesis*; Academic Press: San Diego, 1987(b) Weinreb, S. M. In *Comprehensive Organic Synthesis*; Paquette, L. A., Ed.; Pergamon: Oxford, 1991; Vol. 5.
- (90) (a) Bauer, T.; Chapuis, C.; Kozak, J.; Jurczak, J. *Helv. Chim. Acta* **1989**, *72*, 482-486(b) Červinka, O.; Svatošb, A.; Trška, P.; Pech, P. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1990**, *55*, 230-244(c) Jurczak, J.; Zamojski, A. *Tetrahedron* **1972**, *28*, 1505-1516.
- (91) (a) David, S.; Eustache, J.; Lubineau, A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1974**, 2274-2278(b) David, S.; Lubineau, A.; Thieffry, A. *Tetrahedron* **1978**, *34*, 299-304.
- (92) (a) Amii, H.; Kobayashi, T.; Terasawa, H.; Uneyama, K. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3103-3105(b) Bednarski, M.; Danishefsky, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3716-3717(c) Bednarski, M.; Danishefsky, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7060-7067(d) Danishefsky, S. *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 400-406(e) Danishefsky, S.; Kitahara, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7807-7808(f) Danishefsky, S.; Uang, B. J.; Quallich, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1285-1293(g) Danishefsky, S. J.; Pearson, W. H.; Harvey, D. F.; Maring, C. J.; Springer, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1256-1268(h) Han, G.; LaPorte, M. G.; Folmer, J. J.; Werner, K. M.; Weinreb, S. M. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6293-6306(i) Josephohn, N. S.; Snapper, M. L.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4018-4019(j) Kozmin, S. A.; Rawal, V. H. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 5252-5253.
- (93) (a) Kunz, H.; Pfengle, W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1067-1068(b) Waldmann, H.; Braun, M. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4444-4451.
- (94) (a) Bromidge, S.; Wilson, P. C.; Whiting, A. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 8905-8908(b) Kobayashi, S.; Kusakabe, K.-i.; Ishitani, H. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1225-1227(c) Yao, S.; Saaby, S.; Hazell, R. G.; Jørgensen, K. A. *Chem. Eur. J* **2000**, *6*, 2435-2448.

- (95) (a) Schmidt, R. R.; Maier, M. *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 2065-2068(b) Tietze, L.-F.; Glüsenkamp, K.-H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 887-888.
- (96) (a) Tietze, L. F.; Montenbruck, A.; Schneider, C. *Synlett* **1994**, 509-510(b) Tietze, L. F.; Schneider, C. *Synlett* **1992**, 755-756(c) Tietze, L. F.; Schneider, C.; Grote, A. *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 139-148(d) Tietze, L. F.; Schneider, C.; Montenbruck, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 980-982(e) Tietze, L. F.; Schulz, G. *Liebigs Ann. Chem.* **1995**, 1995, 1921-1924.
- (97) Dujardin, G.; Rossignol, S.; Molato, S.; Brown, E. *Tetrahedron* **1994**, 50, 9037-9050.
- (98) Audrain, H.; Thorhauge, J.; Hazell, R. G.; Jørgensen, K. A. *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 4487-4497.
- (99) Zhuang, W.; Thorhauge, J.; Jørgensen, K. A. *Chem. Commun.* **2000**, 459-460.
- (100) (a) Arnold, T.; Orschel, B.; Reissig, H.-U. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1033-1035(b) Arnold, T.; Reissig, H.-U. *Synlett* **1990**, 514-516.
- (101) (a) *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*; Padwa, A. ed.; Wiley: New York, 1984(b) Torrsell, K. B. G. *Nitrile Oxides, Nitrones and Nitronates in Organic Synthesis*; VCH: Weinheim, 1988.
- (102) (a) Grzeszczyk, B.; Poławska, K.; Shaker, Y. M.; Stecko, S.; Mames, A.; Woźnica, M.; Chmielewski, M.; Furman, B. *Tetrahedron* **2012**, 68, 10633-10639(b) Jurczak, M.; Rabczko, J.; Socha, D.; Chmielewski, M.; Cardona, F.; Goti, A.; Brandi, A. *Tetrahedron: Asymmetry* **2000**, 11, 2015-2022(c) Maciejko, M.; Stecko, S.; Staszewska-Krajewska, O.; Jurczak, M.; Furman, B.; Chmielewski, M. *Synthesis* **2012**, 2825-2839(d) Pańniczek, K.; Socha, D.; Jurczak, M.; Frelek, J.; Suszczyńska, A.; Urbańczyk-Lipkowska, Z.; Chmielewski, M. *J. Carbohydr. Res.* **2003**, 22, 613-629(e) Socha, D.; Jurczak, M.; Frelek, J.; Klimek, A.; Rabczko, J.; Urbańczyk-Lipkowska, Z.; Suwińska, K.; Chmielewski, M.; Cardona, F.; Goti, A.; Brandi, A. *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, 12, 3163-3172(f) Stecko, S.; Jurczak, M.; Urbańczyk-Lipkowska, Z.; Solecka, J.; Chmielewski, M. *Carbohydr. Res.* **2008**, 343, 2215-2220(g) Stecko, S.; Mames, A.; Furman, B.; Chmielewski, M. *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 3094-3100(h) Stecko, S.; Pańniczek, K.; Jurczak, M.; Urbańczyk-Lipkowska, Z.; Chmielewski, M. *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, 17, 68-78(i) Stecko, S.; Pieczykolan, M.; Ulikowski, A.; Kabala, K.; Wołosewicz, K.; Maciejko, M.; Grzeszczyk, B.; Jurczak, M.; Chmielewski, M.; Furman, B. *Curr. Org. Chem.* **2014**, 18, 1716-1730(j) Stecko, S.; Solecka, J.; Chmielewski, M. *Carbohydr. Res.* **2009**, 344, 167-176.
- (103) DeShong, P.; Dicken, C. M.; Leginus, J. M.; Whittle, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 5598-5602.
- (104) Carruthers, W.; Coggins, P.; Weston, J. B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 117-118.
- (105) Seerden, J.-P. G.; Boeren, M. M. M.; Scheeren, H. W. *Tetrahedron* **1997**, 53, 11843-11852.
- (106) Simonsen, K. B.; Bayón, P.; Hazell, R. G.; Gothelf, K. V.; Jørgensen, K. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3845-3853.
- (107) Simonsen, K. B.; Gothelf, K. V.; Jørgensen, K. A. *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 7536-7538.
- (108) Jensen, K. B.; Hazell, R. G.; Jørgensen, K. A. *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 2353-2360.
- (109) (a) Pihko, P. M. *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2110-2113(b) Schreiner, P. R. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, 32, 289-296(c) Taylor, M. S.; Jacobsen, E. N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1520-1543.
- (110) (a) Rueping, M.; Antonchick, A. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4562-4565(b) Uraguchi, D.; Terada, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5356-5357.
- (111) Jiao, P.; Nakashima, D.; Yamamoto, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 2411-2413.
- (112) Boa, A. N.; Dawkins, D. A.; Hergueta, A. R.; Jenkins, P. R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1994**, 953-960.
- (113) Rück-Braun, K.; Kunz, H. In *Chiral Auxiliaries in Cycloadditions*; Wiley-VCH Verlag GmbH, 2007.

- (114) (a) Charette, A. B.; Marcoux, J. F. *Synlett* **1995**, 1198(b) Simmons, H. E.; Cairns, T. L.; Vladuchick, S. A.; Hoiness, C. M. In *Org. React.*; John Wiley & Sons, Inc., 2004.
- (115) (a) Simmons, H. E.; Smith, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5323-5324(b) Simmons, H. E.; Smith, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4256-4264.
- (116) (a) Sugimura, T.; Futagawa, T.; Tai, A. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 5775-5778(b) Sugimura, T.; Futagawa, T.; Yoshikawa, M.; Tai, A. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 3807-3810.
- (117) (a) Furukawa, J.; Kawabata, N.; Nishimura, J. *Tetrahedron* **1968**, *24*, 53-58(b) Furukawa, J.; Kawabata, N.; Nishimura, J. *Tetrahedron Lett.* **1966**, *7*, 3353-3354(c) Furukawa, J.; Kawabata, N.; Nishimura, J. *Tetrahedron Lett.* **1968**, *9*, 3495-3498(d) Nishimura, J.; Furukawa, J.; Kawabata, N.; Kitayama, M. *Tetrahedron* **1971**, *27*, 1799-1806.
- (118) (a) De Azevedo, M. B. M.; Murta, M. M.; Greene, A. E. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4567-4569(b) Greene, A. E.; Charbonnier, F. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 5525-5528(c) Greene, A. E.; Charbonnier, F.; Luche, M. J.; Moyano, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4752-4753(d) Whitesell, J. K.; Chen, H. H.; Lawrence, R. M. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 4663-4664.
- (119) Ganz, I.; Kunz, H. *Synthesis* **1994**, 1353-1358.
- (120) (a) Chmielewski, M.; Kaluza, Z.; Furman, B. *Chem. Commun.* **1996**, 2689-2696(b) Chmielewski, M.; Kaluza, Z. *Carbohydr. Res.* **1987**, *167*, 143-152(c) Chmielewski, M.; Kaluza, Z. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2395-2397(d) Chmielewski, M.; Kaluza, Z.; Belzecki, C.; Salański, P.; Jurczak, J.; Adamowicz, H. *Tetrahedron* **1985**, *41*, 2441-2449(e) Furman, B.; Kaluza, Z.; Chmielewski, M. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 6019-6024(f) Furman, B.; Krajewski, P.; Kaluza, Z.; Thurmer, R.; Voelter, W.; Kozerski, L.; Williamson, M. P.; Chmielewski, M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1999**, 217-224(g) Kaluza, Z.; Chmielewski, M.; Salański, P.; Jurczak, J. *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 265-267(h) Kaluza, Z.; Abramski, W.; Belzecki, C.; Grodner, J.; Mostowicz, D.; Urbański, R.; Chmielewski, M. *Synlett* **1994**, 539-541(i) Kaluza, Z.; Fudong, W.; Belzecki, C.; Chmielewski, M. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5171-5172(j) Kaluza, Z.; Furman, B.; Chmielewski, M. *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, *6*, 1719-1730(k) Kaluza, Z.; Furman, B.; Patel, M.; Chmielewski, M. *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, *5*, 2179-2186(l) Kaluza, Z.; Park, S.-H. *Synlett* **1996**, 895-896(m) Łysek, R.; Furman, B.; Cierpucha, M.; Grzeszczyk, B.; Matyjasek, Ł.; Chmielewski, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, *2002*, 2377-2384(n) Łysek, R.; Grzeszczyk, B.; Furman, B.; Chmielewski, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, *2004*, 4177-4187(o) Łysek, R.; Kaluza, Z.; Furman, B.; Chmielewski, M. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 14065-14080.
- (121) (a) Hiersemann, M.; Abraham, L. *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, *2002*, 1461-1471(b) Martin Castro, A. M. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2939-3002(c) Nubbemeyer, U. *Synthesis* **2003**, 961-1008.
- (122) (a) Carroll, M. F. *J. Chem. Soc.* **1940**, 704(b) Carroll, M. F. *J. Chem. Soc.* **1940**, 1266(c) Carroll, M. F. *J. Chem. Soc.* **1941**, 507(d) Kimel, W.; Cope, A. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, *65*, 1992.
- (123) (a) Felix, D.; Gschwend-Steen, K.; Wick, A. E.; Eschenmoser, A. *Helv. Chim. Acta* **1969**, *52*, 1030-1042(b) Wick, A. E.; Felix, D.; Steen, K.; Eschenmoser, A. *Helv. Chim. Acta* **1964**, *47*, 2425-2429.
- (124) Johnson, W. S.; Werthemann, L.; Bartlett, W. R.; Brocksom, T. J.; Li, T.-T.; Faulkner, D. J.; Petersen, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 741-743.
- (125) Ireland, R. E.; Mueller, R. H.; Willard, A. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2868-2877.
- (126) (a) Guz, N. R.; Lorenz, P.; Stermitz, F. R. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 6491-6494(b) Ito, H.; Taguchi, T. *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 43-50(c) Li, X.; Ovaska, T. V. *Organic Lett.* **2007**, *9*, 3837-3840(d) Majumdar, K. C.; Alam, S.; Chattopadhyay, B. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 597-643(e) Penner, M.; Rauniyar, V.; Kaspar, L. T.; Hall, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14216-14217.
- (127) Wang, K.; Bungard, C. J.; Nelson, S. G. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2325-2328.

- (128) Wei, X.; Lorenz, J. C.; Kapadia, S.; Saha, A.; Haddad, N.; Busacca, C. A.; Senanayake, C. H. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 4250-4253.
- (129) Friesen, R. W. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2001**, 1969-2001.
- (130) (a) Paul, R.; Tchelitcheff, S. *Bull. Chem. Soc. Fr.* **1952**, *19*, 808(b) Paul, R.; Tchelitcheff, S. *C. R. Acad. Sci., Paris, Ser. C.* **1951**, 232, 2230(c) Paul, R.; Tchelitcheff, S. *C. R. Acad. Sci., Paris, Ser. C.* **1952**, 235, 1226.
- (131) (a) Baldwin, J. E.; Hoefle, G. A.; Lever, O. W., Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7125-7127(b) Schöllkopf, U.; Hänßle, P. *Liebigs Ann. Chem.* **1972**, *763*, 208-210.
- (132) (a) Gschwend, H. W.; Rodriguez, H. R. *Org. React.* **1979**, *26*, 1(b) Lever Jr, O. W. *Tetrahedron* **1976**, *32*, 1943-1971.
- (133) (a) Bao, R.; Valverde, S.; Herradón, B. *Synlett* **1992**, 217-219(b) Tamao, K.; Nakagawa, Y.; Arai, H.; Higuchi, N.; Ito, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3712-3714(c) Uyehara, T.; Suzuki, I.; Yamamoto, Y. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 4275-4278.
- (134) (a) Baldwin, S. W.; Mazzuckelli, T. J.; Gross, P. M. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 5975-5978(b) Chavdarian, C. G.; Heathcock, C. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3822-3823(c) Ghosh, S.; Patra, D.; Saha, G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 783-784(d) Kanda, Y.; Saito, H.; Fukuyama, T. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5701-5704(e) Krausa, G. A.; Krolskia, M. E. *Synth. Commun.* **1982**, *12*, 521-525(f) Modi, S. P.; Michael, M. A.; Archer, S.; Carey, J. J. *Tetrahedron* **1991**, *47*, 6539-6548(g) Nomura, K.; Hori, K.; Ishizuka, M.; Yoshii, E. *Heterocycles* **1987**, *25*, 167-173(h) Patra, D.; Ghosh, S. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2526-2531(i) Takahashi, T.; Yamada, H.; Tsuji, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5259-5261(j) Wiseman, J. R.; French, N. I.; Hallmark, R. K.; Chiong, K. G. *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 3765-3768.
- (135) Barrett, A. G. M.; Lebold, S. A. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5818-5820.
- (136) (a) Brimacombe, J. S.; Hanna, R.; Mather, A. M.; Weakley, T. J. R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1980**, 273-276(b) Brimacombe, J. S.; Mather, A. M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1980**, 269-272(c) Brimacombe, J. S.; Mather, A. M. *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 1167-1170(d) Brimacombe, J. S.; Mather, A. M.; Hanna, R. *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 1171-1172(e) Holton, R. A.; Juo, R. R.; Kim, H. B.; Williams, A. D.; Harusawa, S.; Lowenthal, R. E.; Yogai, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6558-6560(f) Hoppe, I.; Hoppe, D.; Wolff, C.; Egert, E.; Herbst, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 67-69(g) Jacobsen, E. J.; Levin, J.; Overman, L. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4329-4336(h) Overman, L. E.; Goldstein, S. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5360-5361.
- (137) Baldwin, J. E.; Lever, O. W.; Tzodikov, N. R. *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 2874-2877.
- (138) Shimano, M.; Meyers, A. I. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 7727-7730.
- (139) Angelastro, M. R.; Peet, N. P.; Bey, P. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3913-3916.
- (140) (a) Boeckman Jr, R. K.; Bruza, K. J. *Tetrahedron* **1981**, *37*, 3997-4006(b) Boeckman Jr, R. K.; Bruza, K. J. *Tetrahedron Lett.* **1977**, *18*, 4187-4190(c) Denmark, S. E.; Habermas, K. L.; Hite, G. A. *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 168-194(d) Kocienski, P. J.; Pritchard, M.; Wadman, S. N.; Whitby, R. J.; Yeates, C. L. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1992**, 3419-3429(e) Kociński, P. J.; Love, C. J.; Richard J, W.; Costello, G.; Roberts, D. A. *Tetrahedron* **1989**, *45*, 3839-3848(f) Lebouc, A.; Delaunay, J.; Riobé, O. *Synthesis* **1979**, 610-613.
- (141) Parker, K. A.; Coburn, C. A.; Johnson, P. D.; Aristoff, P. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5547-5550.
- (142) Kurth, M. J.; Brown, E. G.; Hendra, E.; Hope, H. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1115-1117.
- (143) (a) Paquette, L. A.; Andrews, J. F. P.; Vanucci, C.; Lawhorn, D. E.; Negri, J. T.; Rogers, R. D. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3956-3965(b) Paquette, L. A.; Oplinger, J. A. *Tetrahedron* **1989**, *45*, 107-124.

- (144) (a) Maleczka, R. E.; Paquette, L. A. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6538-6546(b) Paquette, L. A.; Maleczka, R. E. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 912-913.
- (145) Meek, S. J.; Harrity, J. P. A. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 3081-3092.
- (146) (a) Ferrier, R. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1979**, 1455-1458(b) Ferrier, R. J.; Middleton, S. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2779-2831.
- (147) (a) Petasis, N. A.; Lu, S.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6394-6395(b) Petasis, N. A.; Lu, S.-P. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 141-144.
- (148) (a) Smith, A. B.; Fox, R. J.; Vanecko, J. A. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3099-3102(b) Smith, A. B.; Mesaros, E. F.; Meyer, E. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5292-5299(c) Smith, A. B.; Minbiole, K. P.; Verhoest, P. R.; Schelhaas, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10942-10953(d) Smith, A. B.; Razler, T. M.; Ciavarrri, J. P.; Hirose, T.; Ishikawa, T. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4399-4402(e) Smith, A. B.; Safonov, I. G.; Corbett, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11102-11113(f) Smith, A. B.; Sfougataki, C.; Gotchev, D. B.; Shirakami, S.; Bauer, D.; Zhu, W.; Doughty, V. A. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3637-3640(g) Smith, A. B.; Simov, V. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3315-3318.
- (149) (a) Tayama, E.; Horikawa, K.; Iwamoto, H.; Hasegawa, E. *Tetrahedron* **2013**, *69*, 2745-2752(b) Terada, M.; Toda, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6354-6355.
- (150) Koziol, A.; Grzeszczyk, B.; Koziol, A.; Staszewska-Krajewska, O.; Furman, B.; Chmielewski, M. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 6990-6993.
- (151) (a) Berliner, M. A.; Belecki, K. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 9618-9621(b) Hurd, C. D.; Green, F. O. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 2201-2204.
- (152) Stevens, D. R.; Till, C. P.; Whiting, D. A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1992**, 185-190.
- (153) (a) Jautze, S.; Peters, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9284-9288(b) Watahiki, T.; Oriyama, T. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 8959-8962.
- (154) (a) Frauenrath, H. *Synthesis* **1989**, 721-734(b) Liu, W. G.; Goswami, A.; Steffek, R. P.; Chapman, R. L.; Sariaslani, F. S.; Steffens, J. J.; Rosazza, J. P. N. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 5700-5704(c) Menicagli, R.; Malanga, C.; Guidi, M.; Lardicci, L. *Tetrahedron* **1987**, *43*, 171-177(d) Menicagli, R.; Malanga, C.; Lardicci, L. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 2288-2291.
- (155) (a) Meerwein, H.; Schmidt, R. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1925**, *444*, 221-238(b) Ponndorf, W. *Angewandte Chemie* **1926**, *39*, 138-143.
- (156) (a) Evans, D. A.; Bender, S. L.; Morris, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2506-2526(b) Himanen, J. A.; Pihko, P. M. *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *2012*, 3765-3780.
- (157) (a) Crabtree, R. *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 331-337(b) Crabtree, R. H.; Morris, G. E. *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 395-403.
- (158) Krel, M.; Lallemand, J.-Y.; Guillou, C. *Synlett* **2005**, 2043-2046.
- (159) Ishihara, K.; Kubota, M.; Yamamoto, H. *Synlett* **1996**, 1045-1046.
- (160) Ghilagaber, S.; Hunter, W. N.; Marquez, R. *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 97-102.
- (161) Cossy, J.; Bouzbouz, S.; Caille, J. C. *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 3859-3862.
- (162) Middleton, D. S.; Simpkins, N. S. *Synth. Commun.* **1989**, *19*, 21-29.
- (163) Zhang, Y.; Reynolds, N. T.; Manju, K.; Rovis, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9720-9721.
- (164) Gansäuer, A.; Fielenbach, D.; Stock, C.; Geich-Gimbel, D. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 1017-1030.
- (165) (a) Barrientos, Á. G.; de la Fuente, J. M.; Rojas, T. C.; Fernández, A.; Penadés, S. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1909-1921(b) Hou, D.; Taha, H. A.; Lowary, T. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12937-12948(c) Mach, M.;

- Schlueter, U.; Mathew, F.; Fraser-Reid, B.; Hazen, K. C. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 7345-7354(d) Yu, X.-J.; Li, G.-X.; Qi, X.-X.; Deng, Y.-Q. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2005**, *15*, 683-685.
- (166) Matwiejuk, M.; Thiem, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *2011*, 5860-5878.
- (167) Zeng, J.; Vedachalam, S.; Xiang, S.; Liu, X.-W. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 42-45.
- (168) Zhuang, J.-J.; Ye, J.-L.; Zhang, H.-K.; Huang, P.-Q. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 1750-1755.
- (169) (a) Ayala, L.; Lucero, C. G.; Romero, J. A. C.; Tabacco, S. A.; Woerpel, K. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15521-15528(b) Chamberland, S.; Ziller, J. W.; Woerpel, K. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5322-5323(c) Krumper, J. R.; Salamant, W. A.; Woerpel, K. A. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 8039-8050(d) Larsen, C. H.; Ridgway, B. H.; Shaw, J. T.; Smith, D. M.; Woerpel, K. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10879-10884(e) Larsen, C. H.; Ridgway, B. H.; Shaw, J. T.; Woerpel, K. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 12208-12209(f) Lucero, C. G.; Woerpel, K. A. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2641-2647(g) Romero, J. A. C.; Tabacco, S. A.; Woerpel, K. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 168-169(h) Smith, D. M.; Tran, M. B.; Woerpel, K. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14149-14152(i) Yang, M. T.; Woerpel, K. A. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 545-553.
- (170) (a) Brown, D. S.; Bruno, M.; Davenport, R. J.; Ley, S. V. *Tetrahedron* **1989**, *45*, 4293-4308(b) Brown, D. S.; Ley, S. V.; Bruno, M. *Heterocycles* **1989**, *28*, 773-777.
- (171) (a) Murata, S.; Noyori, R. *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 2601-2602(b) Murata, S.; Suzuki, M.; Noyori, R. *Tetrahedron* **1988**, *44*, 4259-4275.
- (172) (a) Beau, J. M.; Gallagher, T. *Top. Curr. Chem.* **1997**, *187*, 1-54(b) Nicotra, F. *Top. Curr. Chem.* **1998**, *187*, 55.
- (173) (a) Ireland, R. E.; Norbeck, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3279-3285(b) K. Mann, R.; G. Parsons, J.; A. Rizzacasa, M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 1283-1294.
- (174) (a) Carreño, M. C.; Hernández-Torres, G.; Urbano, A.; Colobert, F. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5517-5520(b) Giner, J.-L. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2479-2482.
- (175) Chan, T.-H.; Chang, Y.-F.; Hsu, J.-J.; Cheng, W.-C. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, *2010*, 5555-5559.
- (176) (a) Cossy, J.; Cases, M.; Gomez Pardo, D. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 6153-6166(b) Hoos, R.; Naughton, A. B.; Vasella, A. *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 1802-1807(c) Overkleeft, H. S.; van Wiltenburg, J.; Pandit, U. K. *Tetrahedron* **1994**, *50*, 4215-4224(d) Szcześniak, P.; Stecko, S.; Maziarz, E.; Staszewska-Krajewska, O.; Furman, B. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 10487-10503(e) Szcześniak, P.; Stecko, S.; Staszewska-Krajewska, O.; Furman, B. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 1880-1888.
- (177) Hansen, M. M.; Harkness, A. R.; Scott Coffey, D.; Bordwell, F. G.; Zhao, Y. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 8949-8952.
- (178) Sawada, D.; Takahashi, H.; Shiro, M.; Ikegami, S. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 2399-2403.
- (179) Dieter, R. K.; Li, S. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7726-7735.
- (180) Wang, D.; Li, Y.-H.; Wang, Y.-P.; Gao, R.-M.; Zhang, L.-H.; Ye, X.-S. *Bioorg. Med. Chem.* **2011**, *19*, 41-51.
- (181) Staszewska-Krajewska, O.; Bocian, W.; Maciejko, M.; Szcześniak, P.; Szymczak, K.; Chmielewski, M.; Furman, B. *ARCIVOC* **2014**, *3*, 143-153.
- (182) (a) Inui, M.; Hosokawa, S.; Nakazaki, A.; Kobayashi, S. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 3245-3248(b) Suzuki, T.; Inui, M.; Hosokawa, S.; Kobayashi, S. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 3713-3716.
- (183) Machado, A. H. L.; de Sousa, M. A.; Patto, D. C. S.; Azevedo, L. F. S.; Bombonato, F. I.; Correia, C. R. D. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 1222-1225.
- (184) Perrin, D. D.; Amarego, W. L. *Purification of Laboratory Chemicals*; Pergamon Press, 1988.

- (185) Horton, A. D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 185-187.
- (186) Miller, J. A.; Stewart, D. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1977**, 2416-2422.
- (187) Schubert, U.; Fischer, E. O. *Chem. Ber.* **1973**, 106, 3882-3892.
- (188) Hon, Y.-S.; Lu, L.; Chang, R.-C.; Lin, S.-W.; Sun, P.-P.; Lee, C.-F. *Tetrahedron* **2000**, 56, 9269-9279.
- (189) Zoretic, P. A.; Soja, P.; Conrad, W. E. *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 2962-2963.
- (190) (a) Duveen, D. I.; Kenyon, J. *J. Chem. Soc.* **1939**, 1697-1701(b) Francisco, A. M.; Marcos, A. O.; Gustavo, F.; Beatriz Helena, L. N. S. M.; Andersson, B.; Cesar, A. L.; Palimecio, G. G. *Letters in Organic Chemistry* **2011**, 8, 696-700.
- (191) Kitching, W.; Sakakiyama, T.; Rappoport, Z.; Sleezer, P. D.; Winstein, S.; Young, W. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 2329-2335.
- (192) (a) Hon, Y.-S.; Wong, Y.-C.; Wu, K.-J. *J. Chin. Chem. Soc.* **2008**, 55, 896-914(b) Trost, B. M.; Rao, M.; Dieskau, A. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 18697-18704.
- (193) Murugan, K.; Srimurugan, S.; Chen, C. *Tetrahedron* **2011**, 67, 5621-5629.
- (194) Katsunori, Y.; Akio, B.; Haruo, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, 65, 66-70.
- (195) Godage, H. Y.; Fairbanks, A. J. *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 7589-7593.
- (196) (a) Miura, T.; Masaki, Y. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1995**, 2155-2158(b) Soga, T.; Takenoshita, H.; Yamada, M.; Mukaiyama, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, 63, 3122-3131.
- (197) McDougal, P. G.; Rico, J. G. *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 5977-5980.
- (198) Tang, S.; Wu, X.; Liao, W.; Liu, K.; Liu, C.; Luo, S.; Lei, A. *Org. Lett.* **2014**, 16, 3584-3587.
- (199) Cowan, D. O.; Baum, A. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 1153-1162.
- (200) Keck, G. E.; Wager, C. A. *Org. Lett.* **2000**, 2, 2307-2309.
- (201) (a) Onodera, G.; Toeda, T.; Toda, N.-n.; Shibagishi, D.; Takeuchi, R. *Tetrahedron* **2010**, 66, 9021-9031(b) Zhang, M.; Wang, Y.; Yang, Y.; Hu, X. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, 354, 981-985.
- (202) Tiecco, M.; Testaferri, L.; Tingoli, M.; Chianelli, D.; Bartoli, D. *Tetrahedron* **1988**, 44, 2261-2272.
- (203) Alcaide, B.; Almendros, P.; Quirós, M. T.; López, R.; Menéndez, M. I.; Sochacka-Ćwikła, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 898-905.
- (204) (a) Gathirwa, J. W.; Maki, T. *Tetrahedron* **2012**, 68, 370-375(b) Phillips, E. M.; Riedrich, M.; Scheidt, K. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 13179-13181.
- (205) Murata, S.; Suzuki, M.; Noyori, R. *Tetrahedron* **1988**, 44, 4259-4275.
- (206) Li, C.; Breit, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 862-865.
- (207) Liu, M. T. H.; Romashin, Y. N.; Venkatachalam, T. K. *Can. J. Org. Chem.* **1994**, 72, 1961-1965.
- (208) Maziarz, E.; Furman, B. *Tetrahedron* **2014**, 70, 1651-1658.
- (209) Kiyooka, S.-i. *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, 14, 2897-2910.
- (210) Chalopin, T.; Jebali, K.; Gaulon-Nourry, C.; Dénès, F.; Lebreton, J.; Mathé-Allainmat, M. *Tetrahedron* **2016**, 72, 318-327.
- (211) Zeng, R.; Sheng, H.; Zhang, Y.; Feng, Y.; Chen, Z.; Wang, J.; Chen, M.; Zhu, M.; Guo, Q. *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 9246-9252.
- (212) Zhang, C.; Feng, P.; Jiao, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 15257-15262.
- (213) Harada, N.-a.; Nishikata, T.; Nagashima, H. *Tetrahedron* **2012**, 68, 3243-3252.
- (214) Reilly, S. W.; Box, H. K.; Kuchenbeiser, G. R.; Rubio, R. J.; Letko, C. S.; Cousineau, K. D.; Hollis, T. K. *Tetrahedron Lett.* **2014**, 55, 6738-6742.

- (215) Wang, H.; Li, Y.; Zhang, R.; Jin, K.; Zhao, D.; Duan, C. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 4849-4853.
- (216) Xing, C.-H.; Hu, Q.-S. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 924-927.
- (217) Srihari, P.; Bhunia, D. C.; Sreedhar, P.; Yadav, J. S. *Synlett* **2008**, 1045-1049.
- (218) Cookson, R. C.; Wallis, S. R. *J. Chem. Soc. B* **1966**, 1245-1256.
- (219) Li, J.; Zhang, X.; Shen, H.; Liu, Q.; Pan, J.; Hu, W.; Xiong, Y.; Chen, C. *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 3115-3120.
- (220) Yu, J.-L.; Wang, H.; Zou, K.-F.; Zhang, J.-R.; Gao, X.; Zhang, D.-W.; Li, Z.-T. *Tetrahedron* **2013**, *69*, 310-315.
- (221) Walborsky, H. M.; Pitt, C. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4831-4838.
- (222) Krompiec, S.; Bujak, P.; Malarz, J.; Krompiec, M.; Skórka, Ł.; Pluta, T.; Danikiewicz, W.; Kania, M.; Kusz, J. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 6018-6031.
- (223) Xing, C.; Sun, H.; Zhang, J.; Li, G.; Chi, Y. R. *Chem. Eur. J* **2011**, *17*, 12272-12275.
- (224) Curtin, D. Y.; Hurwitz, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 5381-5387.
- (225) Susanto, W.; Chu, C.-Y.; Ang, W. J.; Chou, T.-C.; Lo, L.-C.; Lam, Y. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 2729-2742.
- (226) Yang, J.; Dudley, G. B. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 7887-7889.
- (227) Concellón, J. M.; Rodríguez-Solla, H. *Chem. Eur. J* **2001**, *7*, 4266-4271.
- (228) Kunig, J.; Lönnecke, P.; Hey-Hawkins, E. *Carbohydrate Research* **2011**, *346*, 1154-1160.
- (229) Ishikawa, H.; Suzuki, T.; Hayashi, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1304-1307.
- (230) Shimizu, M.; Kimura, M.; Tamaru, Y. *Chem. Eur. J* **2005**, *11*, 6629-6642.
- (231) Mereyala, H. B.; Reddy Lingannagar, S. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 17501-17512.
- (232) Marra, A.; Esnault, J.; Veyrieres, A.; Sinay, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6354-6360.
- (233) Francisco, C. G.; Herrera, A. J.; Suárez, E. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 7439-7445.
- (234) Gelas, J.; Horton, D. *Carbohydrate Research* **1978**, *67*, 371-387.
- (235) Asaoka, S.; Horiguchi, H.; Wada, T.; Inoue, Y. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2000**, 737-747.
- (236) Lee, Y. J.; Lee, K.; Jung, E. H.; Jeon, H. B.; Kim, K. S. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3263-3266.
- (237) (a) Ginisty, M.; Gravier-Pelletier, C.; Le Merrer, Y. *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, *17*, 142-150(b)  
Mukaiyama, T.; Kobayashi, S.; Shoda, S.-i. *Chem. Lett.* **1984**, *13*, 907-910.
- (238) Adamo, M. F. A.; Pergoli, R. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4443-4446.
- (239) Schmidt, R. R.; Michel, J. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4787-4788.
- (240) Gould, N. D.; Liana Allen, C.; Nam, B. C.; Schepartz, A.; Miller, S. J. *Carbohydrate Research* **2013**, *382*, 36-42.
- (241) Leroux, J.; Perlin, A. S. *Carbohydrate Research* **1978**, *67*, 163-178.
- (242) Thomann, J.-S.; Monneaux, F.; Creusat, G.; Spanedda, M. V.; Heurtault, B.; Habermacher, C.; Schuber, F.; Bourel-Bonnet, L.; Frisch, B. *Eur. J. Med. Chem.* **2012**, *51*, 174-183.
- (243) Mao, J.; Chen, H.; Zhang, J.; Cai, M. *Synth. Commun.* **1995**, *25*, 1563-1565.
- (244) Tamura, J.-i.; Horito, S.; Yoshimura, J.; Hashimoto, H. *Carbohydrate Research* **1990**, *207*, 153-165.
- (245) Gervay, J.; Hadd, M. J. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6961-6967.
- (246) Li, Z.-J.; Huang, H.-Q.; Cai, M.-S. *Journal of Carbohydrate Chemistry* **1996**, *15*, 501-506.
- (247) Araki, Y.; Watanabe, K.; Kuan, F.-H.; Itoh, K.; Kobayashi, N.; Ishido, Y. *Carbohydrate Research* **1984**, *127*, C5-C9.
- (248) Mukaiyama, T.; Kobayashi, S.; Shoda, S.-i. *Chem. Lett.* **1984**, *13*, 1529-1530.



- (249) Narasaka, K.; Ichikawa, Y.-i.; Kubota, H. *Chem. Lett.* **1987**, *16*, 2139-2142.
- (250) Koto, S.; Inada, S.; Zen, S. *Chem. Lett.* **1980**, *9*, 183-184.
- (251) Panek, J. S.; Sparks, M. A. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2034-2038.
- (252) Chu, C. K.; Reichman, U.; Watanabe, K. A.; Fox, J. J. *J. Med. Chem.* **1978**, *21*, 96-100.
- (253) Ślusarczyk; Sieron; Szeja *Pol. J. Chem.* **2001**, *75*, 49-54.
- (254) Xie, J.; Molina, A.; Czernecki, S. *Journal of Carbohydrate Chemistry* **1999**, *18*, 481-498.
- (255) Allevi, P.; Ciuffreda, P.; Colombo, D.; Monti, D.; Speranza, G.; Manitto, P. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1989**, 1281-1283.
- (256) Lichtenthaler, F. W.; Kläres, U.; Szurmai, Z.; Werner, B. *Carbohydrate Research* **1997**, *305*, 293-303.
- (257) Barroca, N.; Jacquinet, J.-C. *Carbohydrate Research* **2000**, *329*, 667-679.
- (258) Fleet, G. W. J.; Witty, D. R. *Tetrahedron: Asymmetry* **1990**, *1*, 119-136.
- (259) (a) Anderson, R. C.; Fraser-Reid, B. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 4781-4786(b) Li, Y.-L.; Sun, X.-L.; Wu, Y.-L. *Tetrahedron* **1994**, *50*, 10727-10738.
- (260) Inch, T. D. *Carbohydrate Research* **1967**, *5*, 53-61.
- (261) (a) Chincholkar, P. M.; Puranik, V. G.; Deshmukh, A. R. A. S. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 9179-9187(b) Jarosz, S. *Carbohydrate Research* **1992**, *224*, 73-81.
- (262) Dhavale, D. D.; Tagliavini, E.; Trombini, C.; Umani-Ronchi, A. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 6163-6165.
- (263) Fowler, P. A.; Haines, A. H.; Taylor, R. J. K.; Chrystal, E. J. T.; Gravestock, M. B. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1993**, 1003-1005.
- (264) Zeng, J.; Zhang, Q.; Zhang, H.-K.; Chen, A. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 20298-20307.
- (265) Hanaya, T.; Sugiyama, K.-i.; Kawamoto, H.; Yamamoto, H. *Carbohydrate Research* **2003**, *338*, 1641-1650.
- (266) Granier, T.; Vasella, A. *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 865-880.
- (267) Zhou, X.; Liu, W.-J.; Ye, J.-L.; Huang, P.-Q. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 6346-6357.
- (268) Yoda, H.; Egawa, T.; Takabe, K. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 1643-1646.

B. Org. 387/16



Biblioteka Instytutu Chemii Organicznej PAN

**O-B.387/16**



**90000000194115**