

## VI. Experimenteller Teil

### VI.1. Präparative Methoden

Alle metallorganischen Umsetzungen und sämtliche Reaktionen in abs. Lösungsmitteln wurden unter strengem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt.

Die Glasapparaturen wurden vor Versuchsbeginn im Vakuum ausgeheizt und mit Schutzgas belüftet. Wenn nicht anders angegeben, wurde als Schutzgas Argon verwendet. Wenn nicht anders angegeben, wurden sämtliche Reaktionsansätze magnetisch gerührt.

### VI.2. Lösungsmittel

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den gängigen Vorschriften gereinigt, absolutiert und über Molekularsieb 3-4 Å aufbewahrt.

Diethylether wurde über Calciumchlorid vorgetrocknet und mit Lithiumaluminiumhydrid unter Rückflußkühlung erhitzt und abdestilliert.

Dimethylformamid wurde nach mehrstündigen Erhitzen mit Calciumhydrid unter Rückflußkühlung abdestilliert.

Essigsäureethylester wurde über Calciumchlorid getrocknet und im Anschluß destilliert.

Hexan wurde über Calciumchlorid getrocknet und anschließend destilliert.

Methanol und Ethanol wurden nach Zusatz von Magnesiumspänen und deren Auflösung unter Rückflußkühlung erhitzt und dann destilliert.

Methylenchlorid wurde kurz vor Gebrauch an einer mit basischem Aluminiumoxyd der Aktivitätsstufe I gefüllten Säule getrocknet.

Tetrahydrofuran wurde über Kaliumhydroxid vorgetrocknet, über Kalium/Benzophenon unter Rückflußkühlung bis zur bleibenden Blaufärbung erhitzt und destilliert.

Toluol wurde 3 h über kleingeschnittenen Natriumstückchen unter Rückflußkühlung erhitzt und destilliert.

Pyridin wurde über festem Kaliumhydroxid 2 d vorgetrocknet, dieses dann entfernt und mehrere Stunden über frischem Kaliumhydroxid unter Rückflußkühlung erhitzt und destilliert.

Triethylamin wurde über Calciumhydrid unter Rückflußkühlung erhitzt und abdestilliert.

### VI.3. Chemikalien

Ausgangsmaterialien und Feinreagentien wurden von den Firmen Aldrich, Fluka, Janssen, Merck oder ABCR-Feinchemikalien bezogen. Der Fa. Schering wird für eine großzügige Chemikalien-spende an optisch reinem (-)-**30A** und (+)-**30A** gedankt.

Benzylchlorid, Benzoylchlorid, Titan(IV)-isopropylat und die meisten Alkylhalogenide wurden kurz vor Gebrauch destilliert. Natriumhydrid (als 60 oder 80 % Suspension in Mineralöl) wurde mehrmals mit n-Hexan unter Argon gewaschen, abpipettiert und i. Vak. von Lösungsmittelresten befreit.

#### **VI.4. Chromatographische Verfahren**

Die Reaktionen wurden durch Dünnschichtchromatogramme (DC) auf mit Kieselgel-60 beschichteten Aluminiumfolien der Firma Merck (Art. 5554) verfolgt. Als Laufmittel wurden in den überwiegenden Fällen Lösungsmittelgemische aus Essigsäureethylester und Hexan verwendet. Chromatogramme mit polaren Substanzgemischen wurden mit Hexan-Essigester-Methanol-Gemischen entwickelt.

Zum Sichtbarmachen nicht UV-aktiver Substanzen wurde mit Anisaldehyd-Reagenz oder Molybdat-Cer-Reagenz (Usui-Reagenz), in einigen Fällen auch mit Kaliumpermanganat-Lösung (0.05 %) besprüht.

Präparative Säulenchromatographie wurde mit Kieselgel-60 als fester Phase und Lösungsmittelgemischen aus Essigsäureethylester und Hexan als mobile Phase durchgeführt.

Sowohl im analytischen als auch im präparativen Maßstab wurden Trennungen durch Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) durchgeführt. Es wurden Modulsysteme der Firmen Knauer (Pumpe 64, RI- und UV-Detektoren, Säulen, Schreiber), Waters und Millipore (Injektionsysteme) verwendet.

Für die analytische HPLC wurden mit Nucleosil-50 (5  $\mu\text{m}$ ) der Fa. Knauer oder SupersphereSi-60 (4  $\mu\text{m}$ ) der Fa. Merck gefüllte Säulen verwendet (250 x 4 mm).

Die präparativen Trennungen wurden auf Säulen mit gleicher Füllung ausgeführt (108 x 32 mm und 250 x 16 mm).

#### **VI.5. Analytische und spektroskopische Methoden**

$^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie

Alle  $^1\text{H}$ -NMR Spektren wurden mit einem AC 250 bzw. AM 270-Spektrometer der Firma Bruker aufgenommen. Tetramethylsilan wurde als interner Standard verwendet. Alle chemischen Verschiebungen  $\delta$  sind gegen Tetramethylsilan angegeben.

## VI.6. Versuchsbeschreibungen

### VI.6.1. Allgemeine Vorschriften

#### VI.6.1.1. Bariumhydroxid, aktiviert

Das Hydratwasser in Bariumhydroxid-Octahydrat wurde unter Anlegung eines Vakuums bei 120 °C entfernt. Das so gewonnene Präparat wurde unter Schutzgas bei RT gelagert und hatte nach mehrmonatiger Lagerung seine Aktivität für die Horner-Emmons-Reaktionen nicht eingebüßt. Das so gewonnene Präparat enthält kein Kristallwasser mehr oder liegt als Monohydrat vor <sup>[661]</sup>.

Ba(OH)<sub>2</sub>  
(171.4)

---

#### VI.6.1.2. Benzyloxyessigsäure (473) Benzyloxyessigsäurechlorid (474)

Benzyloxyessigsäure wurde durch Kochen einer äquimolaren Menge metallischem Natrium in Toluol zu Natriumbenzylat umgesetzt. Wenn das Natriummetall aufgelöst war, wurde zu der entstandenen Suspension eine äquimolare Menge an Bromessigsäure-Natriumsalz (dargestellt durch vorsichtige Umsetzung bei tiefer Temp. von Bromessigsäure mit NaH in THF) zugegeben und 12 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlung wurde vorsichtig Eiswasser zugefügt, die wäßrige alkalische Lösung einmal mit Ether gewaschen (verworfen). Nach Ansäuerung der wäßrigen Phase (pH 4-5) wurde 4 x mit Ether extrahiert, die vereinigten org. Phasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und filtriert. Nach Abdestillieren des Lsgm. i. Vak. wurde der ölige Rückstand im Wasserstrahlvakuum destilliert. (Vorschrift in Anlehnung an Fischer & Gohlke <sup>[662]</sup>).

Ausbeute: ca. 80 %, farbloses Öl

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>                      ber.    **C** 65.05                      **H** 6.07  
(166.2)

<sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 10.75 (s, br., 1 H, -OH), 7.25-2.15 (m, 5 H), 4.57 (s, 2 H), 4.10 (s, 2 H);

<sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 175.28, 136.54, 128.35, 127.93, 73.15, 66.44;



vat über Celite filtriert und nachgewaschen. Das Lsgm. des Filtrats wurde i. Vak. abdestilliert und der ölige Rückstand i. Vak. über eine Kolonne destilliert.

Ebenso gelingt die Bereitung gemischter Malonester über das Malonhalbestersäurechlorid <sup>[663]</sup>.

Ausbeute: 5.2 g (30 mmol), 75 %

farbloses Öl

$C_8H_{12}O_4$  ber.: **C** 55.81 **H** 7.02  
(172.2)

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 5.75 (m, 1 H), 5.05 (m, 2 H), 4.45 (m, 2 H), 4.02 (q, 2 H), 3.25 (s, 2 H), 1.10 (t, 3 H); Spektroskopische Daten in Übereinstimmung mit Literaturangaben <sup>[663]</sup>.

**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 166.03, 165.85, 131.31, 118.13, 65.52, 61.08, 41.12, 13.65;

---

#### VI.6.1.5. Diallylmalonat (565)

5 g (48 mmol) Malonsäure und 11.2 g (192 mmol) Allylalkohol wurden in 100 ml Dichlormethan gelöst und eine Spatelspitze DMAP hinzugefügt. Nach Kühlung im Eisbad wurde unter gutem Rühren tropfenweise mit 21.6 g (105 mmol) DCC versetzt. Nach 30 min wurde vom ausgefallenen Harnstoffderivat abfiltriert und der Filter mit Methylenchlorid gewaschen. Das Lsgm. des Filtrats wurde i. Vak. abdestilliert und der ölige Rückstand i. Vak. destilliert.

Ausbeute: 7.1 g (38.5 mmol), 80 %

farbloses Öl

$C_9H_{12}O_4$  ber.: **C** 58.69 **H** 6.57  
(184.2)

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 5.95-5.75 (m, 2 H), 5.25 (m, 4 H), 4.55 (m, 4 H), 3.40 (s, 2 H);

**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 165.91, 131.35, 118.55, 65.86, 41.24;

---

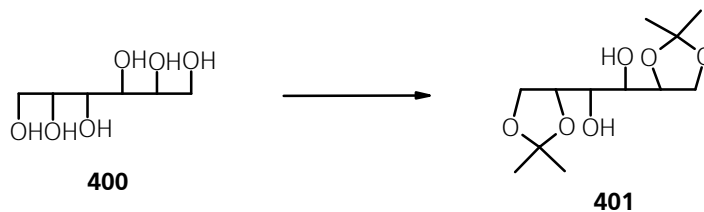
**VI.6.1.6.  
Diazomethan**

Zu einer auf 0 °C gekühlten Mischung aus 150 ml Kalilauge (c = 40 %, w/w) und 600 ml Ether wurden unter Rühren langsam in Portionen 41.2 g (400 mmol) N-Nitrosomethylharnstoff so zugegeben, daß die Innentemperatur 5 ° C nicht überstieg. Nach der letzten Zugabe von N-Nitrosomethylharnstoff wurde noch 15 min nachgerührt und die org. Phase danach abdekantiert. Die kalte org. Phase wurde 3 h bei weiterer Kühlung über festem KOH getrocknet und die Lösung von Diazomethan in den Reaktionen so eingesetzt.

---

## VI.6.2. Synthesevorschriften

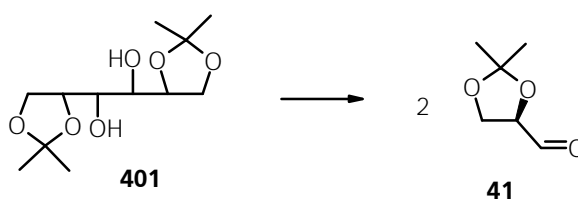
## VI.6.2.1.

**1,2:5,6-Di-O-isopropyliden-D-mannitol (401) [1707-77-3]**

Die Darstellung von **402** erfolgte aus D-Mannitol (**400**) nach Literaturvorschrift <sup>[398d]</sup>.

Spektroskopische Daten und physikalische Eigenschaften waren in Übereinstimmung mit Literaturangaben.

## VI.6.2.2.

**(2R)-2,3-O-Isopropylidenglycerinaldehyd (41) [15186-48-8]**

Die Darstellung von **41** erfolgte aus 1,2:5,6-Di-O-isopropyliden-D-mannitol (**401**) nach Literaturvorschrift <sup>[398d]</sup>.

Aufgrund seiner Instabilität wurde der Aldehyd sofort in der Wittig-Reaktion eingesetzt.

**41**: farbloses Öl

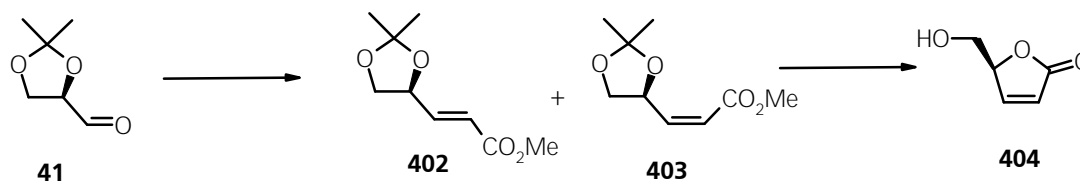
$C_6H_{10}O_3$

ber. **C** 55.37

**H** 7.74

(130.1)

## VI.6.2.3.

**(-)-(4S)-5-(Hydroxymethyl)-furan-2(5H)-one (404) [78508-96-0]**

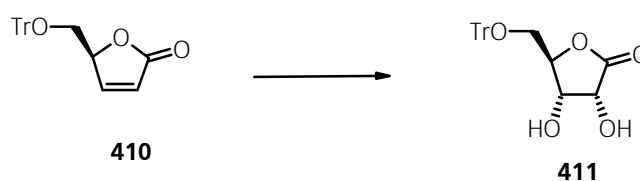




**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.48-7.15 (m, 16 H), 6.20 (m, 1 H), 5.10 (m, 1 H), 3.45 (m, 2 H); Spektroskopische Daten sind in Übereinstimmung mit Literaturangaben <sup>[399b,400c,412b,412c]</sup>.

**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 172.82, 154.17, 143.22, 128.50, 127.94, 127.25, 122.40, 86.97, 82.11, 63.42; Spektroskopische Daten sind in Übereinstimmung mit Literaturangaben <sup>[400c]</sup>.

### VI.6.2.5. 5-O-Triphenylmethyl-D-ribonsäurelacton (**411**)



17.8 g (50 mmol) **410** wurden in einer Mischung aus 150 ml Aceton, 25 ml Wasser und 50 ml THF suspendiert. Man fügte 7.43 g NMO und 130 mg (0.5 mmol, 1 Mol-%) OsO<sub>4</sub>, gelöst in 13 ml tert.-Butanol (c = 1 %), hinzu. Nach Rühren über Nacht zeigte das DC nur sehr wenig Umsatz. Verlängerte Reaktionszeiten (bis zu 4 Tagen) oder erhöhte Reaktionstemperatur (bis ca. 40 °C) führten in kleineren Ansätzen nur zu einer gering verbesserten Ausbeute an Produkt. Es wurde teilweise Abspaltung der Tritylschutzgruppe beobachtet.

Die Suspension wurde von nicht umgesetztem Edukt abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingeeengt. Der Rückstand wurde auf eine Kieselgelsäule gebracht und nach Gradienten-Elution (Hexan-Essigester 3:1 bis 1:1) weiteres Edukt und das Produkt **411** isoliert. **411** ließ sich aus Essigester-Hexan-Gemisch umkristallisieren.

Ausbeute: 1.50 g (3.8 mmol, ca. 8 %)

**411**: Schmp. 171-172 °C;  $[\alpha]_D^{21} = + 51.0^\circ$  (c = 3.0, CHCl<sub>3</sub>)

Die physikalischen Eigenschaften sind in Übereinstimmung mit Literaturangaben <sup>[412b]</sup>.

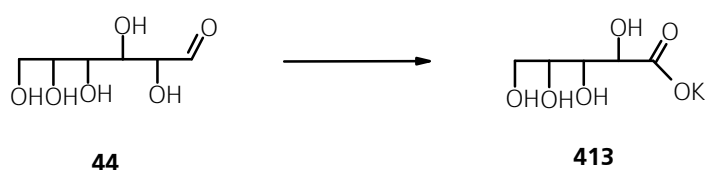
C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>                      ber. **C** 73.83                      **H** 5.68  
(390.4)

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>): δ = 7.50-7.15 (m, 15 H), 5.02 (m, 1 H), 4.75 (m, 1 H), 4.55 (m, 2 H, davon 1 -OH), 3.55 (m, 1 H), 3.25 (m, 1 H), 3.10 (s, br., 1 H, -OH); Spektroskopische Daten sind in Übereinstimmung mit Literaturangaben <sup>[412b]</sup>.

**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>): δ = 176.19, 144.22, 129.26, 128.71, 128.01, 88.10, 84.24, 70.80, 69.72, 63.98;

---

**VI.6.2.6.**  
**Kalium-D-arabinonat (413)**



In einem 4 Literkolben wurde 5 min durch ein Gasfritte Sauerstoff in eine Lsg. von 252 g (4.5 mol) Kaliumhydroxid in 2.0 Liter Methanol und 400 ml Wasser eingeleitet. Nach beginnendem starkem Rühren über einen externen Rührmotor mit Rührwelle wurde innerhalb von 2.5 h eine Lsg. von 270 g (1.50 mol) D-Glucose (**44**) in 400 ml Wasser und 100 ml Methanol zutropft. Anfangs wurde mit warmen Wasser von außen auf etwa 30 °C erwärmt, nach Einsetzen der Reaktion das Wärmebad entfernt und die Lsg. durch zeitweises Eintauchen in ein äußeres Eisbad gerade so gekühlt, daß die Temperatur der Reaktionslsg. zwischen 35 und 40 °C betrug. Nach Beendigung des Zutropfens leitete man noch 2 h Sauerstoff unter starkem Rühren ein, gelegentlich wurde Methanol zum Ausgleich von bereits verdampftem wieder ergänzt. Kaliumarabinonat begann nach einiger Zeit aus der Lsg. auszufallen. Nach etwa 5 Stunden wurde die Lsg. 2 h im Eisbad abgekühlt, das Produkt über eine Fritte abgesaugt und mit wenig kaltem Methanol gewaschen.

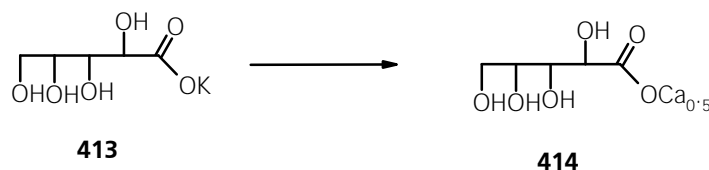
Ausbeute: 208 g (1.02 mol), 68 %

**413:** Schmp. 220-225 °C unter Zersetzung

C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>K                      ber. **C** 29.40                      **H** 4.45                      **K** 19.14  
(204.2)

---

## VI.6.2.7.

Calcium-D-arabinonat (**414**)

204 g (1.00 mol) Kaliumarabinonat (**413**) wurden in einer möglichst kleinen Menge heißem Wasser gelöst. Nach Erwärmen auf 100 °C fügte man eine heiße filtrierte Lsg. von 110 g (0.5 mol) Calciumchlorid-Hexahydrat in 350 ml Wasser hinzu. Beim Abkühlen fiel das Produkt in großen Kristallen aus. Die Kristallisation wurde bei 0 °C und Zufügen von ca. 20 Vol-% an Methanol über Nacht vervollständigt, das Produkt abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser und dann mit Ethanol gewaschen. Das Produkt wurde an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 391 g (0.85 mol), 85 %

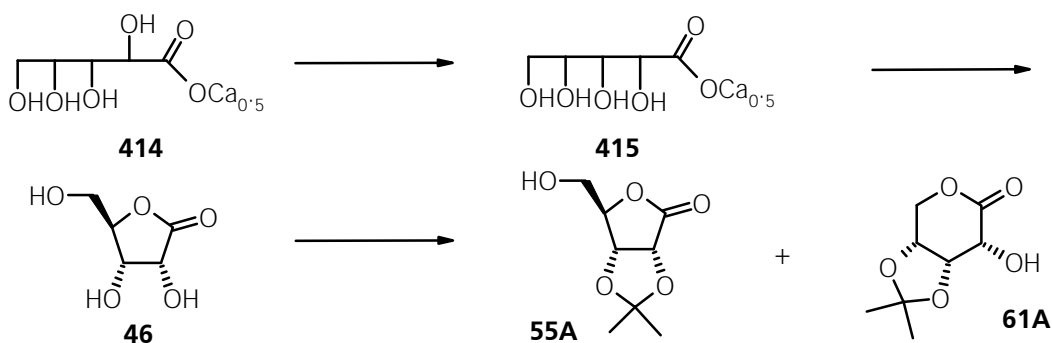
**414**:  $[\alpha]_D^{24} = -3.0^\circ$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ )

$(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_6)_2\text{Ca} \times 5 \text{H}_2\text{O}$       ber. **C** 26.08      **H** 6.14      **Ca** 8.70  
(460.1)

## VI.6.2.8.

**[3aR-(3a $\alpha$ ,6 $\alpha$ ,6a $\alpha$ )]-3a,6a-Dihydro-6-(hydroxymethyl)-2,2-dimethylfuro[3,4-d]-1,3-dioxolane-4(3aH)-one**  
**{synonym: 2,3-O-Isopropyliden-D-ribono- $\gamma$ -lacton; 2,3-O-(1-Methylethyliden)-D-ribonsäure- $\gamma$ -lacton} (55A) [30725-00-9]**

**3,4-O-Isopropyliden-D-ribono- $\delta$ -lacton**  
**{synonym: 3,4-O-(1-Methylethyliden)-D-ribonsäure- $\delta$ -lacton} (61A) [146919-00-8]**



46 g (0.10 mol) Calciumarabinonat-Pentahydrat (**414**) wurden zusammen mit 0.6 g (8 mmol) Calciumhydroxid und 100 ml Wasser in einer Autoklave 5 h bei 137-145 °C unter Rühren behandelt, der Druck betrug dabei etwa 3-4 bar. Nach Abkühlen und Entspannen der Autoklave wurde die braune Lsg. mit etwa 2 g Aktivkohle 20 min auf 80 bis 85 °C erwärmt und heiß filtriert. Das Filtrat hielt man über Nacht bei 4 °C im Kühlschrank und filtrierte die ausgefallenen Kristalle von unverändertem Calciumarabinonat (**414**) ab. Man erhielt etwa 60 bis 65 % der eingesetzten Menge zurück. Das Filtrat wurde gesammelt, der Filtrückstand einer weiteren Epimerisierung unter Einhaltung der Konzentrationsbedingungen unterworfen.

Nach mehrmaliger Wiederholung erhielt man die jeweils gesammelte Mutterlauge als eine bräunlich-klare, wäßrige Lsg., die etwa zu 75 % aus Calciumribonat (**415**) und 25 % Calciumarabinonat (**414**) bestand.

Diese wäßrige Lsg. wurde mit konz. Schwefelsäure auf etwa pH 3 angesäuert. Nach Kühlung auf 0 °C wurde vom ausgefallenen Calciumsulfat abfiltriert und von der sauren Lsg. i. Vak. bei etwa 40-50 °C das Wasser abdestilliert. Man nahm den braunen Sirup nacheinander jeweils zweimal mit Isopropanol, in Toluol und Aceton auf und destillierte das Lsgm. jeweils wieder ab. Eine weitere Fällung von Calciumsulfat wurde durch Filtration entfernt (gelöst in Aceton).

Das so erhaltene technische Lacton als brauner Sirup (11.6 g, 78 mmol) wurde mit 150 ml wasserfreiem Aceton unter Rühren und leichter Erwärmung behandelt. Nach Hinzufügen von 1.5 ml konz. Schwefelsäure ließ man über Nacht bei RT rühren, der Sirup hatte sich ganz aufgelöst. Nach Neutralisation mit wäßriger Ammoniaklsg. (25 %) wurde das Lsgm. i. Vak. bei 40 °C Badtemperatur abdestilliert. Der sirupöse Rückstand wurde gekühlt und ca. 2.5-5 ml Eiswasser hinzugefügt. Nach einiger Zeit bei 0 °C fiel **55A** aus, die Kristallisation konnte durch einige Impfkristalle induziert werden. Das Produkt wurde nach Stehen über Nacht bei 0 °C durch Filtration isoliert und mit wenig kaltem Wasser gewaschen.

Ausbeute: 5.2 g (28 mmol) **55A**, 48 % (berechnet auf 58.5 mmol (75 %) Ribonsäuregehalt von gesamt 78 mmol technischem Lacton).

Bei Wiederholung der Ketalisierung erhält man meist nochmals ein wenig **55A**.

Chromatographische Reinigung der Mutterlauge an Kieselgel erhöht die Gesamtausbeute an **55A** aus technischen Lacton auf etwa 65-70 %. Daneben erhielt man nach chromatographischer Reinigung noch ca. 1.9 g (10 mmol) 18 % **61A** als polarere Komponente.

**55A** und **61A** wurde nach Umkristallisation aus Essigester auf Zusatz von etwas Hexan sehr rein erhalten.

**55A**: Schmp. 138-139 °C;  $[\alpha]_D^{23} = -62.0^\circ$  (c = 0.2, Aceton);

$C_8H_{12}O_5$  ber. **C** 51.05 **H** 6.44  
(188.2)

**$^1H$ -NMR** (250 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 4.85 (d, 1 H,  $^3J$  = 5.6 Hz), 4.80 (d, 1 H,  $^3J$  = 5.6 Hz), 4.60 (t, 1 H,  $^3J$  = 2.3 Hz), 4.05 (ddd, 1 H,  $^3J$  = 2.3 Hz,  $^3J$  = 5.2 Hz,  $^2J$  = 12.3 Hz), 3.80 (ddd, 1 H,  $^3J$  = 2.3 Hz,  $^3J$  = 5.2 Hz,  $^2J$  = 12.3 Hz), 2.75 (s br., 1 H, -OH), 1.40 (s, 3 H), 1.50 (s, 3 H);

**$^{13}C$ -NMR** (62.9 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 175.25, 113.10, 82.91, 78.26, 75.64, 61.81, 26.65, 25.42;  
Spektroskopische Eigenschaften sind in Übereinstimmung mit Literaturangaben <sup>[394a]</sup>.

**61A**: Schmp. 140-142 °C;  $[\alpha]_D^{23} = -150^\circ$  (c = 2.0,  $CHCl_3$ );

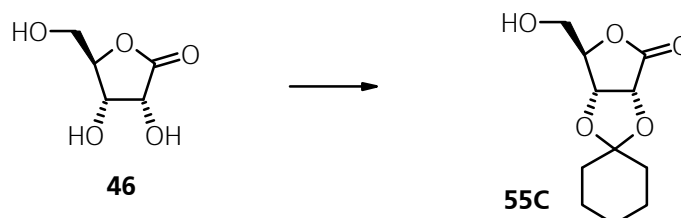
$C_8H_{12}O_5$  ber. **C** 51.05 **H** 6.44  
(188.2)

**$^1H$ -NMR** (250 MHz, Aceton- $d_6$ ):  $\delta$  = 4.85 (dd, 1 H,  $^3J$  = 3.5 Hz,  $^3J$  = 7.8 Hz), 4.65 (d, 1 H,  $^3J$  = 7.8 Hz), 4.55 (d, 1 H,  $^2J$  = 13.2 Hz), 4.40 (d, 1 H,  $^3J$  = 3.5 Hz), 4.25 (dd, 1 H,  $^3J$  = 1.8 Hz,  $^2J$  = 13.2 Hz), 2.90 (s, 1 H, -OH), 1.35 (s, 3 H), 1.25 (s, 3 H);

**$^{13}C$ -NMR** (62.9 MHz, Aceton- $d_6$ ):  $\delta$  = 172.56, 110.00, 76.40, 73.74, 69.33, 67.91, 26.21, 24.29; Spektroskopische Eigenschaften sind in Übereinstimmung mit Literaturangaben <sup>[394a]</sup>.

#### VI.6.2.9.

**[3'aR-(3'α,6'α,6'α)]-3'a,6'a-Dihydro-6'-(hydroxymethyl)-spiro[cyclohexane-1,2'-furo[3,4-d][1,3]dioxolane]-4'(3'aH)-one**  
{synonym: **2,3-O-Cyclohexyliden-D-ribo-γ-lacton**} (**55C**) [27304-20-7]



75 g (506 mmol) D-Ribono- $\gamma$ -lacton (**46**) wurden mit 160 g (1 mol)  $CuSO_4$  und 750 ml trockenem Cyclohexanon 72 h bei RT rühren gelassen. Nach Verdünnung der Lsg. mit 1.5 l Ether wurde das überschüssige Kupfersulfat durch Filtration entfernt und gewaschen. Die etherische

Lsg. wurde mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lsgm. und überschüssiges Cyclohexanon i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wurde aus Essigester nach Zusatz von Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 103.7 g (455 mmol) **55C**, 90 %;

**55C**: Schmp. 129-130 °C;  $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = -55^\circ$  (c = 1.5,  $\text{CHCl}_3$ );

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_5$  ber. **C** 57.89 **H** 7.07  
(228.2)

**$^1\text{H-NMR}$**  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.8$  (d, 1 H, H-2), 4.7 (d, 1 H, H-3), 3.8 (dd, 2 H, H-5a und b), 3.5 (s br., 1 H, OH), 1.3 und 1.5 (2 m, 10 H, Cyclohexyliden-H);

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 175.57, 113.53, 83.10, 77.64, 75.10, 61.36, 36.11, 34.59, 24.52, 23.59, 23.45$ ;

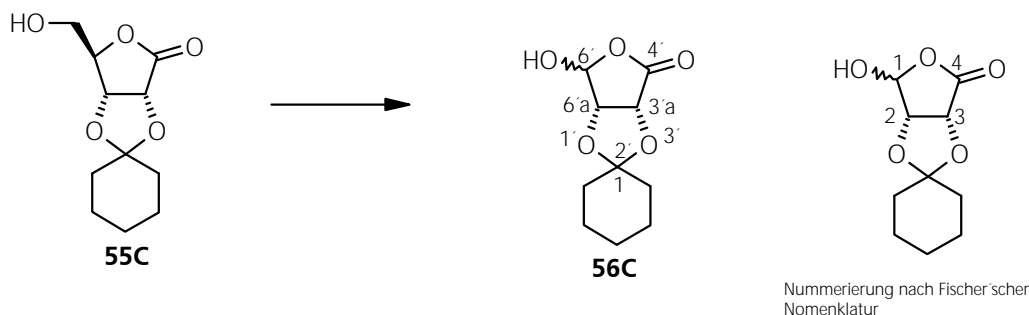
**IR** (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3448 (s), 3009 (w), 2951 (s), 2924 (s), 2901 (m), 2863 (m), 2852 (m), 1767 (vs), 1728 (w), 1472 (w), 1464 (w), 1451 (w), 1440 (w), 1431 (w), 1365 (m), 1358 (m), 1345 (w), 1326 (w), 1289 (m), 1287 (w), 1258 (w), 1233 (m), 1197 (s), 1161 (m), 1126 (vs), 1092 (s), 1059 (m), 1030 (w), 1004 (m), 974 (m), 939 (m), 923 (s), 908 (m), 885 (vw), 854 (w), 829 (w), 800 (w), 780 (w), 765 (w), 710 (w), 640 (m), 604 (w), 585 (w), 530 (w), 488 (w), 463 (w), 447 (vw);

**MS** (EI, 100 °C): m/e (%) = 228 ( $[\text{M}]^+$ , 16.4), 199 (12.8), 185 (100.0), 97 (3.9), 85 (4.5), 83 (7.2), 69 (9.0), 55 (66.1), 43 (9.2), 42 (12.7), 41 (15.2);

---

## VI.6.2.10.

**[3'aR-(3'a $\alpha$ ,6'a $\alpha$ ,6'a $\alpha$ )]-3'a,6'a-Dihydro-6'-hydroxy-spiro[cyclohexane-1,2'-furo[3,4-d][1,3]dioxol]-4'(3'aH)-one**  
 {synonym: 2,3-O-Cyclohexyliden-L-erythruronolacton} (**56C**)  
 [85281-85-2]; [85029-84-1] <sup>[664]</sup>



20.9 g (91.7 mmol) 2,3-O-Cyclohexyliden-D-ribo- $\gamma$ -lacton (**55C**) und 3.67g (1 mol-äqu) Natriumhydroxid wurden in 150 ml Wasser gelöst und nach Kühlung auf 0 °C in Portionen mit 19.63 g (1 mol-äqu) Natriummetaperiodat in 120 ml Wasser versetzt. Während der Zugabe fällt der pH-Wert rasch ab, deshalb wurde jeweils durch Zugabe weiterer NaOH der pH wieder nach oben reguliert. Die Lsg. trübte sich rasch durch ausfallendes Natriumiodat. Nach 10 min wurden der Lsg. 22.5 g (92 mmol) Bariumchlorid-Dihydrat in 100 ml Wasser zugesetzt und durch Celite filtriert. Das Filtrat wurde mit 1 N HCl auf pH 4-5 eingestellt und mit Ethylacetat 6 x extrahiert, die vereinigten org. Phasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Filtrieren wurde das Lsgm. i. Vak. abdestilliert und der Rückstand aus Ether nach Zusatz von Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 16.9 g (79 mmol) **56C**, 86 %;

**56C**: Schmp. 106-107 °C, Literatur: 107-108 °C <sup>[351]</sup>

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>                      ber. **C** 56.07                      **H** 6.59  
 (214.2)

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.90 (s, 1 H), 5.50 (s br., 1 H, -OH), 4.95 (d, 1 H, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz), 4.60 (d, 1 H, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz), 1.75-1.55 (m, 8 H, Cyclohexyliden-H), 1.50-1.35 (m, 2 H, Cyclohexyliden-H);

Bei  $\delta$  = 4.98 und 4.80 (m) finden sich weitere Signale geringerer Intensität, die dem  $\alpha$ -Anomeren zugeordnet werden können. Das  $\alpha/\beta$ -Anomerenverhältnis beträgt laut <sup>1</sup>H-NMR ca. 1:5.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )<sup>[664]</sup>:  $\delta$  = 175.24, 115.18, 99.78, 79.52, 74.40, 36.13, 34.87, 24.53, 23.66, 23.50; Das  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zeigt weitere Signale, die dem  $\alpha$ -Anomeren zugeordnet werden können. Das  $\alpha/\beta$ -Anomerenverhältnis beträgt laut  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ca. 1:5.

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3497 (w), 3364 (s), 3004 (w), 2979 (w), 2966 (m), 2948 (s), 2936 (s), 2863 (m), 2853 (m), 1752 (vs), 1719 (w), 1463 (m), 1453 (m), 1435 (w), 1372 (m), 1347 (w), 1338 (w), 1326 (w), 1299 (w), 1287 (w), 1271 (w), 1247 (w), 1235 (w), 1195 (s), 1158 (m), 1148 (s), 1117 (s), 1077 (w), 1063 (m), 1033 (w), 971 (m), 955 (m), 931 (s), 923 (s), 917 (s), 907 (s), 850 (w), 831 (w), 803 (m), 788 (w), 774 (vw), 753 (vw), 724 (w), 650 (w), 637 (w), 604 (w), 576 (w), 490 (w), 467 (w), 448 (w);

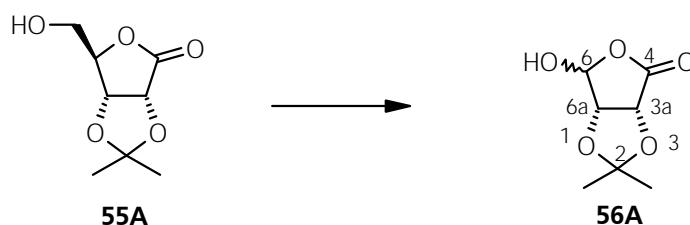
**MS** (EI, 100 °C):  $m/e$  (%) = 214 ( $[\text{M}]^+$ , 16.7), 185 (15.9), 171 (100.0), 140 (4.9), 99 (24.8), 97 (10.7), 81 (14.8), 71 (5.2), 70 (4.4), 55 (68.6), 42 (14.4), 41 (18.2);

#### VI.6.2.11.

**[3aR-(3a $\alpha$ ,6 $\alpha$ ,6a $\alpha$ )]-3a,6a-Dihydro-6-hydroxy-2,2-dimethyl-furo[3,4-d]-1,3-dioxol-4(3aH)-one**

{synonym: **2,3-O-Isopropyliden-L-erythronolacton**} (**56A**)

**[85254-46-2]**<sup>[664]</sup>



In analoger Versuchsdurchführung wie Vorschrift VI.6.2.10 wurde die Glycolspaltung an **55A** durchgeführt.

Ausbeute: 64 % **56A** nach Kristallisation (Essigester-Hexan).

**56A**: Schmp. 102-103 °C, Literatur: 103-104 °C<sup>[351,367]</sup>;

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5$  ber. **C** 48.27 **H** 5.79  
(174.2)

**$^1\text{H-NMR}$**  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 5.80 (s, 1 H), 4.90 (d, 1 H,  $^3J$  = 5.6 Hz), 4.60 (d, 1 H,  $^3J$  = 5.6 Hz), 2.25 (s br., 1 H, -OH), 1.45 (s, 3 H), 1.35 (s, 3 H);



Bei  $\delta = 1.55$  (s) und 4.75 (m) finden sich weitere Signale geringerer Intensität, die dem  $\alpha$ -Anomeren zugeordnet werden können. Das  $\alpha/\beta$ -Anomerenverhältnis beträgt laut  $^1\text{H-NMR}$  ca. 1:5.

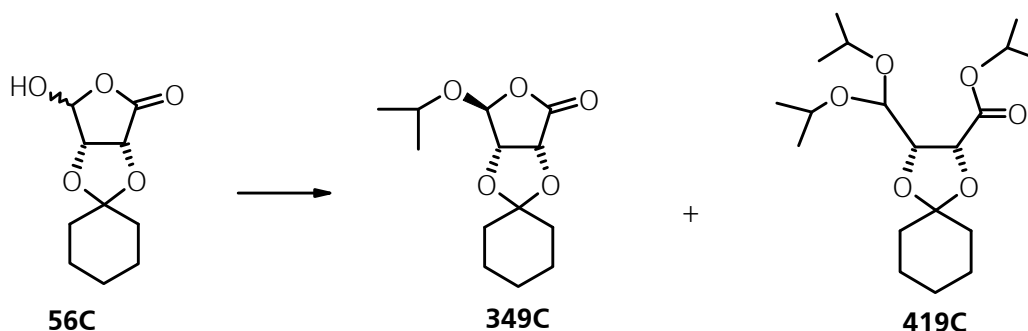
$^{13}\text{C-NMR}$  (62.9 MHz, Aceton- $d_6$ ) <sup>[664]</sup>:  $\delta = 174.49, 114.24, 100.13, 81.20, 75.48, 26.78, 25.99$ ;

Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum finden sich weitere Signale geringerer Intensität, die dem  $\alpha$ -Anomeren zugeordnet werden können. Das  $\alpha/\beta$ -Anomerenverhältnis beträgt laut  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ca. 1:6.

#### VI.6.2.12.

**[3'aR-(3'a $\alpha$ ,6'a $\alpha$ ,6'a $\alpha$ )]-3'a,6'a-Dihydro-6'-(1-methylethoxy)-spiro[cyclohexane-1,2'-furo[3,4-d][1,3]dioxol]-4' (3'aH)-one**  
**{synonym: 2,3-O-Cyclohexyliden- $\beta$ -isopropyl-L-erythruronofuranosid}**  
**(349C) [111005-64-2]**

**(4R-cis)-5-[(Bis(1-methylethoxy)methyl)-spiro[cyclohexane-1,2'-furo[3,4-d][1,3]dioxolane-4-carboxylic acid, 1-methylethylester**  
**{synonym: 2,3-O-Cyclohexyliden-L-erythruronsäureisopropylester-O,O-diisopropylacetal}** (419C) [139589-45-0]



6.0 g (28 mmol) 2,3-O-Cyclohexyliden-L-erythruronolacton (**56C**) wurden mit 0.70 g (2.8 mmol, 10 mol-%) Pyridinium-p-toluolsulfonat (PPTS) in 200 ml abs. Isopropanol gelöst und 1.5 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Überschüssiges Isopropanol wurde i. Vak. abdestilliert, der Rückstand in 200 ml Ether aufgenommen. Anschließend wurde die org. Phase 2 x mit je 100 ml Wasser und einmal mit 100 ml gesättigter NaCl-Lsg. gewaschen, beim Ausschütteln trübte sich die Lsg. etwas. Schließlich wurden die vereinigten org. Phasen über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und filtriert. Das Lsgm. wurde i. Vak. abdestilliert und der Rückstand mit Hexan-Essigester 5:1 an Kieselgel säulenchromatographisch gereinigt.

Ausbeute 4.7 g (18.3 mmol) **349C**, 65 %; (vergleiche Ketalisierung von **56C** mit Methanol <sup>[467]</sup>).



1145 (s), 1109 (vs), 1085 (s), 1069 (s), 1053 (s), 1042 (s), 971 (w), 940 (s), 927 (s), 909 (m), 881 (w), 828 (w), 809 (vw), 777 (vw), 747 (vw), 679 (vw), 653 (vw), 609 (vw), 540 (vw), 502 (w), 465 (w), 449 (vw);

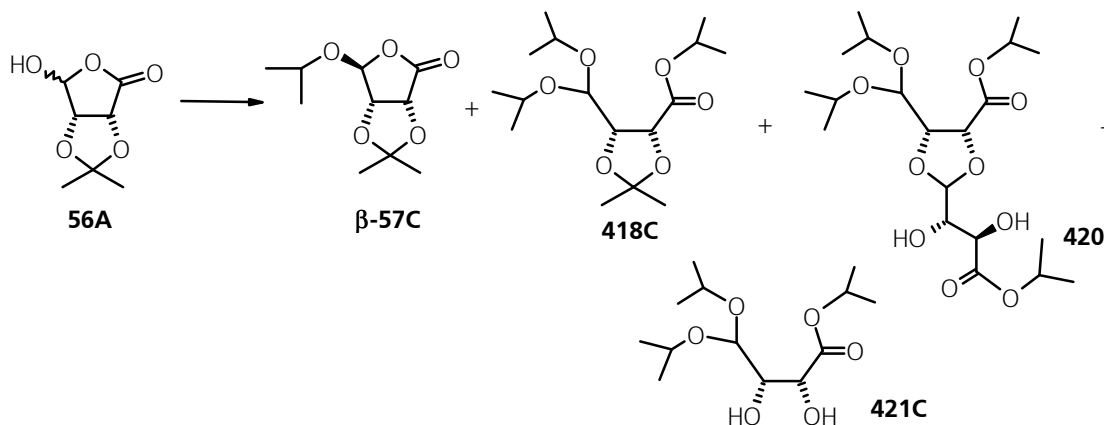
**MS** (EI, 40 °C): m/e (%) = 358 ([M]<sup>+</sup>, 3.0), 299 (2.9), 272 (2.6), 257 (2.0), 229 (2.3), 215 (5.2), 213 (4.9), 189 (4.1), 185 (4.1), 171 (5.3), 159 (5.3), 145 (6.2), 141 (5.3), 131 (55.7), 127 (4.0), 117 (3.7), 115 (9.4), 99 (22.3), 98 (10.3), 89 (100.0), 81 (9.6), 73 (14.8), 55 (17.0), 43 (63.7), 41 (11.5);

### VI.6.2.13.

**[3aR-(3a $\alpha$ ,6a $\alpha$ ,6a $\alpha$ )]-3a,6a-Dihydro-6-(1-methylethoxy)-2,2-dimethyl-furo[3,4-d]-1,3-dioxol-4(3aH)-one**  
**{synonym: 2,3-O-Isopropyliden- $\beta$ -isopropyl-L-erythruronofuranosid}**  
**( $\beta$ -57C)**

**(4R-cis)-5-[(Bis(1-methylethoxy)methyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolane-4-carboxylic acid, 1-methylethylester**  
**{synonym: 2,3-O-Isopropyliden-L-erythruronsäureisopropylester-O,O-diisopropylacetal}** (**418C**) [169218-39-7]

**L-Erythruronsäureisopropylester-O,O-diisopropylacetal (**421C**)**



2.0 g (11.5 mmol) 2,3-O-Isopropyliden-L-erythruronolacton (**56A**) wurden mit 0.2 g (0.8 mmol, 7.5 mol-%) Pyridinium-p-toluolsulfonat (PPTS) in 50 ml abs. Isopropanol gelöst und nach Zusatz von 10 ml Aceton 2.5 h auf etwa 65 °C erwärmt. Überschüssiges Lsgm. wurde i. Vak. abdestilliert, der Rückstand in 200 ml Ether aufgenommen. Die org. Phase wurde 2 x mit 20 ml Wasser und 1 x mit 20 ml gesättigter NaCl-Lsg. gewaschen. Die vereinigten org. Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und filtriert. Nachdem das Lsgm. i. Vak. abdestilliert wurde, konnte der



= 7.5 Hz), 1.55 (s, 3 H), 1.45 (s, 3 H), 1.30 und 1.28 und 1.25 und 1.20 und 1.15 und 1.05 (6 d, 18 H,  $^3J = 7.5$  Hz); Das Spektrum ist in Übereinstimmung mit Literaturangaben <sup>[352]</sup>.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 168.73, 110.64, 97.63, 79.17, 75.97, 69.47, 68.33, 67.84, 26.63, 25.39, 23.28, 22.85, 22.79, 21.69, 21.53, 21.08$ ;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = in Übereinstimmung mit Literaturangaben <sup>[352]</sup>;

**MS** (EI, 80 °C):  $m/e$  (%) = in Übereinstimmung mit Literaturangaben <sup>[352]</sup>;

---

2.0 g (11.5 mmol) 2,3-O-Isopropyliden-L-erythruronolacton (**56A**) wurden mit 0.2 g (0.8 mmol, 7.5 mol-%) Pyridinium-p-toluolsulfonat (PPTS) in 50 ml abs. Isopropanol gelöst und nach Zusatz von 10 ml Aceton 30 h auf etwa 65 °C erwärmt. Überschüssiges Lsgm. wurde i. Vak. abdestilliert und der ölige Rückstand auf eine Kieselgelsäule gebracht. Gradienten-Elution mit Hexan-Essigester 3:1 bis 1:1 erbrachte in der ersten Fraktion **418C** und in der zweiten Fraktion ein Gemisch aus **420**, **421C** und weiteren nicht identifizierten Produkten.

**420** und **421C** wurden mit HPLC getrennt.

Analytik: Bedingungen A: Säulenmaterial : Nucleosil 50-5 (250 x 4 mm), Eluent 15 % Essigester in Hexan, Druck  $p = 11.9$  MPa, flow 2 ml/min, RI-Detektion,

Retentionszeiten: **420**: 14.5 min; **421C**: 17.0 min

Präparative Trennung: Nucleosil 50-5 (108 x 32 mm), ca. 12 % Essigester in Hexan, Druck  $p = 4.9$  MPa, flow 80 ml/min, RI-Detektion

---

**420**: Umkristallisation aus Ether-Pentan bei -10 °C: Schmp. 116-118°C

$\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_{10}$  ber. **C** 55.02      **H** 8.32  
(436.5)

**$^1\text{H-NMR}$**  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.25$  (d, 1 H), 5.10 und 5.05 (2 x hept, 2 H), 4.95 (d, 1 H), 4.45 (d, 1 H), 4.35 (d, 1 H), 4.10 (dd, 1 H), 4.02 (hept, 1 H), 3.80 (hept, 1 H), 3.70 (dd, 1 H), 3.35 und 3.25 (2 s, br., 2 H, -OH), 1.40-1.01 (8 x d, 24 H);

**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 171.33, 170.80, 94.94, 92.04, 76.41, 71.92, 71.41, 71.26, 70.88, 70.17, 69.90, 69.28, 23.30, 23.17, 21.67, 21.37;

**IR** (KBr):  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] = 3411 (s), 2983 (s), 2971 (s), 2937 (m), 2907 (w), 2880 (w), 1715 (vs), 1467 (m), 1414 (m), 1376 (s), 1348 (w), 1338 (m), 1295 (s), 1237 (m), 1209 (s), 1183 (m), 1164 (s), 1146 (s), 1111 (vs), 1093 (m), 1070 (m), 1048 (vs), 1030 (s), 1009 (m), 978 (w), 969 (w), 957 (m), 927 (vw), 898 (w), 871 (vw), 849 (vw), 835 (w), 823 (vw), 808 (vw), 794 (w), 712 (w), 681 (w), 589 (m), 574 (w), 471 (vw);

**MS** (EI, 130 °C): m/e (%) = 419 ([M]<sup>+</sup> - OH, 0.1), 393 (0.1), 377 (2.1), 349 (3.5), 289 (14.9), 259 (6.4), 247 (8.1), 217 (6.3), 205 (12.8), 187 (6.9), 177 (6.1), 175 (6.6), 163 (23.2), 145 (10.2), 135 (14.6), 117 (12.8), 115 (100.0), 89 (14.9), 73 (30.1), 71 (11.3), 43 (45.6);

**pos-FAB** (DMSO/Glycerin): 873 (2 x [M]<sup>+</sup> + H, 0.1), 437 (4.4), 419 (0.1), 377 (94.3), 335 (26.9), 293 (42.9), 275 (20.2), 251 (29.0), 233 (68.9), 215 (48.9), 177 (52.1), 135 (100.0);

**neg-FAB** (DMSO/Glycerin): 527 ([M]<sup>+</sup> + Glyc. - H, 12.5), 435 (0.3), 393 (100.0), 351 (17.9), 175 (32.8), 157 (66.7), 129 (20.3), 115 (31.2);

---

**421C**: farbloses Öl

C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>                      ber. **C** 56.08                      **H** 9.42  
(278.3)

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.10 (hept, 1 H), 4.75 (d, 1 H), 4.25 (d, 1 H), 3.80 (2 x hept, 2 H), 3.70 (dd, 1 H), 3.50 und 3.15 (2 s, br., 2 H, -OH), 1.35-1.01 (6 x d, 18 H);

**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 171.56, 98.48, 73.64, 71.82, 69.77, 68.98, 68.93, 23.00, 22.95, 22.60, 21.47, 21.44, 21.18;

**IR** (KBr):  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] = 3472 (s), 2975 (vs), 2935 (s), 2876 (m), 1734 (vs), 1468 (m), 1456 (m), 1375 (s), 1322 (m), 1285 (s, sh), 1255 (s), 1224 (s, sh), 1181 (s), 1129 (vs), 1106 (vs), 1073 (vs), 1037 (vs), 976 (w), 929 (w), 916 (w), 826 (w), 792 (vw), 737 (vw), 708 (vw), 667 (vw), 641 (w), 593 (vw), 565 (vw), 544 (vw), 480 (vw);

**MS** (EI, 70 °C): m/e (%) = 219 ([M]<sup>+</sup>- C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O, 4.6), 177 (9.9), 159 (0.8), 135 (14.1), 131 (23.6), 117 (3.7), 105 (8.2), 89 (100.0), 43 (16.5);

2.0 g (11.5 mmol) 2,3-O-Isopropyliden-L-erythruronolacton (**56A**) wurden mit 0.2 g (0.8 mmol, 7.5 mol-%) Pyridinium-p-toluolsulfonat (PPTS) in 10 ml abs. Methanol und 5 ml DMP gelöst. Nach Zugabe von Molekularsieb wurde 24 h auf etwa 50 °C erwärmt. Das Molekularsieb wurde abfiltriert und mit Aceton gewaschen. Die Lsg. wurde i. Vak. eingengt und der ölige Rückstand auf eine Kieselgelsäule gebracht. Elution mit Hexan-Ether (1:1) erbrachte etwa 20 % **418A** und 40 % **429A** und ca. 20 % **421A**.

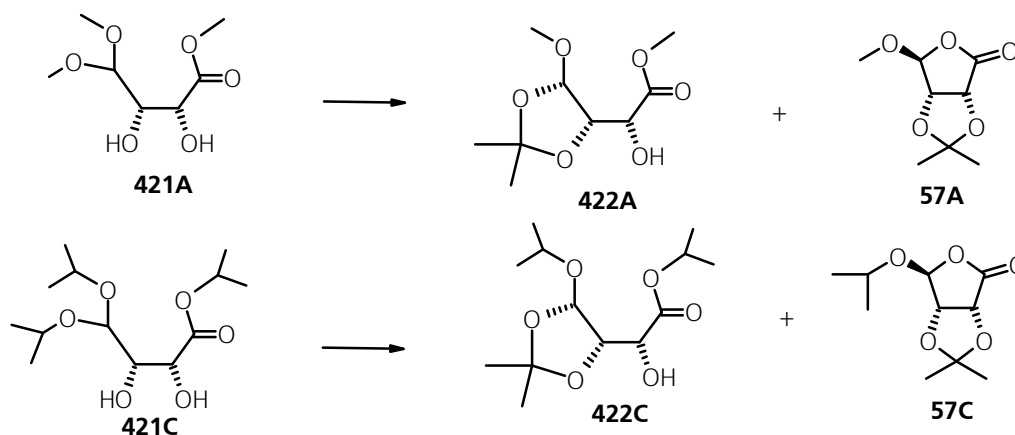
**429A**: farbloses Öl

Spektroskopische Daten von **429A** Eigenschaften siehe VI.6.2.15.

#### VI.6.2.14.

**5-Methoxy-2,2-dimethyl-1,3-dioxolane-4-(2-hydroxy)-acetic acid methyl-ester (422A)**

**5-(1-Methylethoxy)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolane-4-(2-hydroxy)-acetic acid, 1-methylethylester (422C)**



**421C**, erhalten aus Versuch VI.6.2.13 oben, wurde in Aceton gelöst und nach Zugabe eines kleinen Kristalls p-TsOH 30 h bei RT stehen gelassen. Anschließend wurde mit 1 Tropfen Triethylamin neutralisiert und das Lsgm. i. Vak. abdestilliert. Der ölige Rückstand wurde an Kieselgel chromatographisch gereinigt (Gradientenelution mit Hexan-Essigester 3:1 bis 1:1). In der ersten Fraktion erhielt man in ca. 15-20 % Ausbeute **57C**, in einer 2. Fraktion ca. 75-80 % **422C**.

In analoger Versuchsdurchführung wurde auch **421A** mit Aceton in Reaktion gebracht. In gleichem Produktverhältnis erhielt man **57A** und **422A**.

**422C**: farbloses Öl

$C_{13}H_{23}O_6$  ber. **C** 56.71 **H** 8.42  
(275.3)

**$^1H$ -NMR** (250 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 5.25 (d, 1 H), 4.95 (hept, 1 H), 4.40 (m, 1 H), 4.15 (t, 1 H), 3.75 (hept, 1 H), 3.20 (d, 1 H, -OH, mit  $D_2O$  austauschbar), 1.43 (d, 6 H), 1.21 (dd, 6 H), 1.05 (d, 3 H), 0.95 (d, 3 H);

**$^{13}C$ -NMR** (62.9 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 171.10, 110.96, 100.19, 83.49, 70.20, 69.96, 69.62, 27.06, 26.62, 23.24, 21.50;

---

**422A**: farbloses Öl

$C_9H_{16}O_6$  ber. **C** 49.09 **H** 7.32  
(220.2)

**$^1H$ -NMR** (250 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 5.05 (d, 1 H), 4.25 (dd, 1 H), 4.20 (dd, 1 H), 3.80 (s, 3 H), 3.30 (s, 3 H), 2.83 (d, 1 H, -OH, mit  $D_2O$  austauschbar), 1.44 (s, 3 H), 1.40 (s, 3 H);

**$^{13}C$ -NMR** (62.9 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 171.15, 111.81, 103.53, 83.72, 70.70, 55.38, 52.78, 27.35, 26.70;

Spektroskopische Daten von **57C** siehe Vorschrift VI.6.2.13 oben.

Spektroskopische Daten von **57A** siehe Vorschrift VI.6.2.15 unten.

---



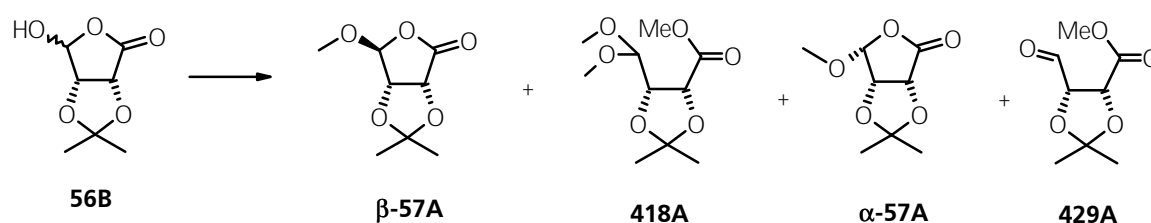
## VI.6.2.15.

**[3aR-(3a $\alpha$ ,6 $\alpha$ ,6a $\alpha$ )]-3a,6a-Dihydro-6-methoxy-2,2-dimethyl-furo[3,4-d]-1,3-dioxol-4(3aH)-one**  
 {synonym: 2,3-O-Isopropyliden- $\beta$ -methyl-L-erythruronofuranosid} ( $\beta$ -57A)

**[3aR-(3a $\alpha$ ,6 $\beta$ ,6a $\alpha$ )]-3a,6a-Dihydro-6-methoxy-2,2-dimethyl-furo[3,4-d]-1,3-dioxol-4(3aH)-one**  
 {synonym: 2,3-O-Isopropyliden- $\alpha$ -methyl-L-erythruronofuranosid} ( $\alpha$ -57A)

**(4R-cis)-5-(Bismethoxy)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolane-4-carboxylic acid-methylester**  
 {synonym: 2,3-O-Isopropyliden-L-erythruronsäuremethylester-O,O-dimethylacetal} (418A)

## 2,3-O-Isopropyliden-L-erythruronsäuremethylester (429A)



0.52 g (3.0 mmol) **56A** wurden in 35 ml Trimethylorthoformiat unter Zusatz eines kleinen Kristalls p-TsOH 7 d bei RT gerührt. Nach Zusatz von 1 Tropfen Triethylamin wurde überschüssiges Reagenz i. Vak. abdestilliert und der ölige Rückstand möglichst schnell an einer Kieselgelsäule chromatographisch gereinigt (Gradienten-Elution mit Hexan-Essigester 3:1 bis 1:1). Es wurden eluiert in der Reihenfolge **418A**,  **$\beta$ -57A** und  **$\alpha$ -57A/429A**.

**$\beta$ -57A**: Schmp. 76–77 °C, Literatur 75–76 °C [326b];

$[\alpha]_D^{22} = +50^\circ$  (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>); Literatur  $[\alpha]_D^{22} = +51^\circ$  [326b];

C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub>	ber. <b>C</b> 51.06	<b>H</b> 6.43
(188.2)	gef. <b>C</b> 50.68	<b>H</b> 6.16

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.40 (s, 1 H), 4.80 (d, 1 H, <sup>3</sup>J = 5.4 Hz), 4.50 (d, 1 H, <sup>3</sup>J = 5.4 Hz), 3.55 (s, 3 H), 1.50 (s, 3 H), 1.40 (s, 3 H);

**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 173.56, 114.38, 105.01, 79.20, 74.38, 57.03, 26.58, 25.63;  
 Spektroskopische Daten in Übereinstimmung mit Literaturangaben [326b].

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2999 (m), 2970 (w), 2952 (w), 2856 (w), 1784 (vs), 1453 (w), 1384 (m), 1366 (m), 1328 (w), 1313 (w), 1285 (m), 1251 (m), 1215 (s), 1186 (vs), 1158 (m), 1126 (vs), 1078 (vs), 1046 (s), 976 (m), 938 (s), 884 (m), 862 (s), 812 (m), 796 (m), 760 (w), 715 (vw), 639 (m), 515 (w), 462 (vw), 445 (vw);

**MS** (EI, 40 °C):  $m/e$  (%) = 173 ( $[\text{M}]^+$  - 15 ( $\text{CH}_3$ ), 11.1), 129 (13.6), 100 (21.9), 85 (100.0), 71 (15.8), 59 (63.4), 57 (19.8), 43 (75.1), 29 (8.5);

---

**418A**: farbloses Öl

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_6$  ber. **C** 51.26      **H** 7.75  
(234.3)

**$^1\text{H-NMR}$**  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 4.72 (d, 1 H), 4.45-4.35 (m, 2 H), 3.80 (s, 3 H), 3.45 (s, 3 H), 3.35 (s, 3 H), 4.50 (d, 1 H,  $^3J$  = 5.4 Hz), 1.65 (s, 3 H), 1.45 (s, 3 H);

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 169.35, 111.30, 101.96, 77.00, 75.27, 54.87, 53.79, 52.04, 27.12, 25.42;

---

**$\alpha$ -57A**: Schmp. 52-53 °C

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$  ber. **C** 51.06      **H** 6.43  
(188.2)      gef. **C** 50.98      **H** 6.24

**$^1\text{H-NMR}$**  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 5.40 (m, 1 H), 4.80 (d, 2 H,  $^3J$  = 5.5 Hz), 3.70 (s, 3 H), 1.50 (s, 3 H), 1.40 (s, 3 H);

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (67.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 173.35, 115.16, 102.31, 77.00, 75.78, 59.05, 26.50, 26.08;

---

**429A** war nicht ganz rein und in geringer Menge mit  **$\alpha$ -57A** verunreinigt. Es konnte nicht ausgeschlossen werden, daß sich  **$\alpha$ -57A** in Lsg. in **429A** umwandelt.

**429A**: farbloses Öl

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$  ber. **C** 51.06      **H** 6.43  
(188.2)



eines ABX<sub>3</sub>-Spinsystem), 1.45 (s, 3 H), 1.35 (s, 3 H), 1.20 (t, 3 H, <sup>3</sup>J = 9.0 Hz, Teil eines ABX<sub>3</sub>-Spinsystem); Der A und B Teil zeigt eine weitere Aufspaltung.

**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 173.29, 114.27, 103.83, 79.37, 74.46, 65.65, 26.56, 25.59, 14.68;

**IR** (KBr): ν [cm<sup>-1</sup>] = 2986 (s), 2940 (m), 2903 (m), 1796 (vs), 1739 (m), 1482 (w), 1457 (m), 1427 (m), 1377 (s), 1358 (m), 1324 (vw), 1301 (w), 1267 (m), 1240 (s), 1218 (s), 1187 (vs), 1154 (m), 1118 (vs), 1100 (vs), 1048 (s), 974 (m), 959 (m), 930 (s), 900 (m), 853 (m), 791 (w), 763 (w), 703 (vw), 645 (w), 612 (vw), 510 (w), 437 (vw), 430 (vw);

**MS** (EI, 40 °C): m/e (%) = 187 ([M]<sup>+</sup> - 15 (CH<sub>3</sub>), 23.0), 173 (4.6), 129 (39.7), 117 (20.8), 100 (100.0), 99 (73.3), 85 (59.9), 83 (16.0), 72 (72.3), 71 (81.3), 60 (11.8), 59 (58.7), 57 (10.8), 56 (48.9), 55 (12.7), 54 (11.7), 47 (10.3), 44 (10.6), 43 (73.3), 41 (11.9), 29 (23.1);

---

**α-57B**: farbloses, zähes Öl

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>  
(202.2)

ber. **C** 53.46

**H** 6.98

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.52 (m, 1 H), 4.75 (d, 2 H, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz), 3.90 (q, 1 H, <sup>3</sup>J = 9.0 Hz, A-Teil eines ABX<sub>3</sub>-Spinsystem), 3.75 (q, 1 H, <sup>3</sup>J = 9.0 Hz, B-Teil eines ABX<sub>3</sub>-Spinsystem), 1.42 (s, 3 H), 1.35 (s, 3 H), 1.25 (t, 3 H, <sup>3</sup>J = 9.0 Hz, Teil eines ABX<sub>3</sub>-Spinsystem); Der A und B Teil zeigt eine weitere Aufspaltung.

**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 172.05, 114.56, 101.14, 76.36, 75.91, 67.47, 26.29, 25.68, 14.65;

**IR** (KBr): ν [cm<sup>-1</sup>] = 2987 (s), 2940 (s), 2906 (m), 1786 (vs), 1739 (m), 1481 (w), 1457 (m), 1427 (m), 1378 (s), 1361 (m), 1317 (vw), 1301 (w), 1266 (m), 1239 (s), 1217 (s), 1179 (vs), 1133 (m), 1095 (vs), 1085 (s), 1044(s), 979 (s), 963 (m), 905 (vs), 861 (m), 841 (w), 801 (m), 776 (m), 762 (m), 692 (vw), 644 (m), 540 (vw), 578 (w), 508 (m), 432 (w);

**MS** (EI, 40 °C): m/e (%) = 187 ([M]<sup>+</sup> - 15 (CH<sub>3</sub>), 42.8), 173 (5.0), 129 (15.2), 117 (6.2), 100 (100.0), 99 (54.8), 85 (65.6), 83 (13.5), 72 (55.9), 71 (80.0), 60 (12.0), 59 (45.2), 57 (7.5), 56 (33.4), 55 (9.3), 54 (9.0), 47 (4.0), 44 (8.4), 43 (71.5), 41 (11.0), 29 (15.9);

---

Obige Reaktion wurde bei 50 °C ausgeführt: Es wurde neben wenig **α-57B** und **β-57B** hauptsächlich **418B** isoliert. **418B** ließ sich von **β-57B** durch Säulenchromatographie nicht abtrennen. Verlängerte Reaktionszeit führte zur Bildung von **418B** allein.

**418B**: farbloses Öl

C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>                      ber. **C** 56.49                      **H** 8.76  
(276.3)

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.45 (d, 1 H), 4.38 (d, 1 H), 4.20 (d, 1 H), 4.10 (q, 1 H, <sup>3</sup>J = 9.0 Hz, A-Teil eines ABX<sub>3</sub>-Spinsystem), 3.92 (q, 1 H, <sup>3</sup>J = 9.0 Hz, B-Teil eines ABX<sub>3</sub>-Spinsystem), 3.50 (3 q als m, 3 H), 3.25 (q, 1 H, <sup>3</sup>J = 9.0 Hz, B-Teil eines ABX<sub>3</sub>-Spinsystem), 1.47 (s, 3 H), 1.25 (s, 3 H), 1.20 und 1.10 und 0.95 (3 t, 9 H, <sup>3</sup>J = 9.0 Hz, Teil eines ABX<sub>3</sub>-Spinsystem); Die A- und B-Teile zeigen eine weitere Aufspaltung.

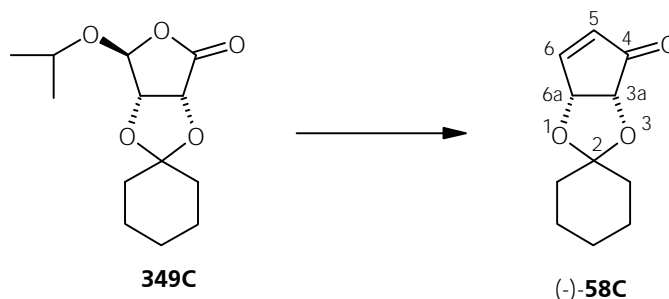
**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 168.72, 110.69, 100.06, 77.45, 75.28, 62.33, 61.76, 60.60, 26.68, 25.14, 15.02, 14.64, 13.69;

**MS** (EI, 40 °C): m/e (%) = 261 ([M]<sup>+</sup> - 15 (CH<sub>3</sub>), 0.0), 231 (0.0), 201 (0.0), 173 (0.0), 145 (0.0),

---

## VI.6.2.17.

**[3'aR-(3'α,6'α)]-3'a,6'a-Dihydro-spiro[cyclohexane-1,2'-[4H]cyclopenta[1,3]dioxolane]-4-one**  
 {synonym: (-)-(2R,3R)-2,3-O-Cyclohexyliden-2,3-dihydroxycyclopent-4-en-1-on} (**58C**) [115509-13-2]



Bei -78 °C wurde unter Schutzgas 5.30 g (43 mmol) Methanphosphonsäuredimethylester mit 33 ml n-Butyllithium in Hexan (43 mmol) tropfenweise versetzt und 45 min bei dieser Temperatur rühren gelassen. Nachdem innerhalb 20 min auf -20 °C aufgetaut wurde, kühlte man erneut auf -78 °C ab. Nun wurden 11 g (42.9 mmol) **349C** auf einmal hinzugefügt und bei -78 °C so lange gerührt bis kein Eduktfleck mehr im DC nachzuweisen war (ca. 1 h). Dann ließ man langsam auf etwa -15 °C auftauen, bis im DC die Bildung von (-)-**58C** zu beobachten war. Man hielt etwa 1 h bei dieser Temp. oder knapp darüber. Die Reaktionslsg. wurde in Wasser gegossen und 3 x mit Ether extrahiert, die vereinigten org. Phasen getrocknet, filtriert und das Lsgm. i. Vak. abdestilliert. Es schloß sich eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel mit Hexan-Essigester (3:1) als Eluent an.

Ausbeute: 4.0 g (20.6 mmol, 48 %) (-)-**58C**;

(-)-**58C**: Schmp. 86 °C (Ether-Hexan), Literatur: 65 °C [326a], 87 °C [355].

$[\alpha]_D^{22} = -73^\circ$  (c = 1, CHCl<sub>3</sub>), Literatur: -74 ° [326a], -73 ° [355].

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>

ber. **C** 68.01

**H** 7.28

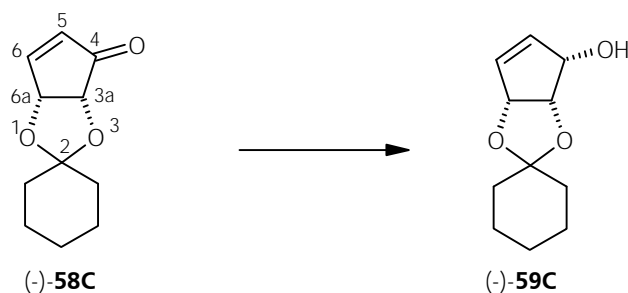
(194.3)

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.60 (dd, 1 H, <sup>3</sup>J = 2.3 Hz, <sup>3</sup>J = 5.7 Hz), 6.15 (d, 1 H, <sup>3</sup>J = 5.7 Hz), 5.20 (dd, 1 H, <sup>3</sup>J = 2.3 Hz, <sup>3</sup>J = 5.4 Hz), 4.40 (d, 1 H, <sup>3</sup>J = 5.4 Hz), 1.65-1.45 (m, 8 H, Cyclohexyliden-H), 1.40-1.30 (m, 2 H, Cyclohexyliden-H); Das Spektrum ist identisch mit Literaturangaben [326a,355].

$^{13}\text{C-NMR}$  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 203.13, 159.77, 134.13, 116.19, 78.10, 76.03, 37.02, 35.47, 24.77, 23.67, 23.48$ ;

### VI.6.2.18.

**[3'aS-(3'a $\alpha$ ,4' $\beta$ ,6'a $\alpha$ )]-3'a,6'a-Dihydro-spiro[cyclohexane-1,2'-[4H]cyclopenta[1,3]dioxolane]-4-ol**  
 {synonym: (-)-(1S,2S,3R)-2,3-O-Cyclohexyliden-2,3-dihydroxycyclopent-4-en-1-ol} (**59C**) [111005-67-5]



4.8 g (24.7 mmol) 2,3-O-Cyclohexyliden-2,3-dihydroxycyclopent-4-en-1-on ((-)-**58C**) und 9.3 g (25 mmol) Cer(III)-chlorid-Heptahydrat wurden in 100 ml Methanol gelöst. Bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  wurde 1.5 g (39 mmol)  $\text{NaBH}_4$  in Portionen hinzugefügt und nach 1 h Rühren tropfenweise mit Salzsäure neutralisiert. Methanol wurde i. Vak. weitgehend abdestilliert (niedrige Badtemp., da Produkt flüchtig!) und der ölige Rückstand 30 min bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  mit 2 N NaOH gerührt (zur Zerstörung möglicher Borester). Nach erneuter Neutralisation wurden weitere 100 ml Wasser hinzugefügt. Nach 5 x Extraktion mit Ether wurden die vereinigten org. Phasen über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und filtriert, das Lsgm. i. Vak. abdestilliert. Der ölige Rückstand wurde mit Hexan-Essigester 2:1 an Kieselgel säulenchromatographisch gereinigt (Anfärbung im DC mit  $\text{KMnO}_4$ -Lsg.).

Ausbeute: 4.1 g (19.8 mmol) **59C**, 80 % ;

**59C**: farbloses Öl

$[\alpha]_{\text{D}}^{22} = -24\text{ }^\circ$  ( $c = 4.0$ , MeOH), Literatur:  $-23.6\text{ }^\circ$  ( $c = 4.45$ , MeOH) <sup>[326a]</sup>;

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$

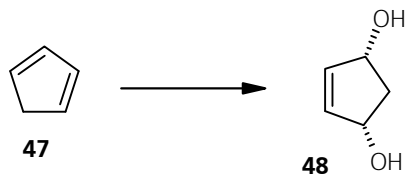
ber. **C** 67.31

**H** 8.23

(196.3)

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.85$  (s, 2 H, H-4 und H-5), 4.95 (d, 1 H,  $^3J = 5.8$  Hz), 4.70 (t, 1 H,  $^3J = 5.8$  Hz), 4.55 (dd, 1 H,  $^3J = 5.8$  Hz), 1.70-1.50 (m, 8 H, Cyclohexyliden-H), 1.45-1.35 (m, 2 H, Cyclohexyliden-H); das Spektrum ist in Übereinstimmung mit Literaturangaben <sup>[326a]</sup>.

## VI.6.2.19.

**cis-Cyclopent-4-en-1,3-diol (48) [29783-26-4]**

Zur Darstellung siehe Literaturvorschrift <sup>[231,266b,343a,282]</sup>.

Thioharnstoff wurde in einem 0.75 - 0.9 molaren Verhältnis zu Cyclopentadien (**47**) eingesetzt. Die zugegebene Menge an Rose-Bengal (Fluka) betrug je nach Ansatzgröße zwischen 0.5 und 0.7 g. Die Lsg. wurde auf  $-30$  bis  $-40$  °C während der Bestrahlung gekühlt um eine Trübung der Lsg. während der Bestrahlungsdauer zu verhindern. Bei einer Ansatzgröße mit 3.5 Liter Methanol als Lsgm. (4-Liter-3-Hals-Kolben) und ca. 165 g (2.5 mol) Cyclopentadien (**47**) (frisch destilliert über eine ca. 30 cm lange Vigreux-Kolonne, Destillat aufgefangen in auf  $-60$  °C gekühlter Vorlage, Dauer der Destillation ca. 3–4 h) wurde die Lsg. etwa 6–7 h bestrahlt. Während der Bestrahlung wurde kontinuierlich Sauerstoffgas in leichtem Strom über eine Gasfritte eingeleitet. Nach Abbruch der Bestrahlung ließ man 24 h bei RT im Dunkeln stehen und destillierte das Lsgm. ab. (Thioharnstoff und **48** haben nahezu gleiche  $R_f$ -Werte (Laufmittel Essig-ester-Methanol 4:1), **48** färbte mit Anisaldehyd braun, Thioharnstoff weiß an. Ein weiterer unpolarer blau anfärbender Fleck ist Dicyclopentadien (**70**) und ein in sehr geringer Menge gebildeter (braun anfärbender) Fleck zeigt **147** an. Der ölige rotbraune Sirup wurde in Wasser aufgenommen und von dem ausgefallenen Schlamm unter Einsatz von großporigem Filterpapier abfiltriert und nachgewaschen. Bei Anwendung von Unterdruck bei der Filtration wurde eine mit Celite gefüllte Filterfritte eingesetzt, um ein Verstopfen der Fritte zu verhindern. Die Celite-Oberfläche wurde dabei meist ebenfalls verschlossen, aber Aufkratzen der verkrusteten Oberfläche mit einem Spatel schaffte erneute Durchgängigkeit. Nach Waschen wurde vom Filtrat das Wasser abdestilliert. Der rote Sirup konnte destillativ i. Vak. gereinigt werden. **48** kristallisierte in der Vorlage und im Kühler bei fortgeschrittener Destillation meist aus und wurde mit einem Heißluftgebläse wieder verflüssigt.

Ausbeute ca. 40 %.

Sdp. 100-102 °C (1.5 Torr), Schmp. 59-60 °C, Literatur: Schmp. 58-60 °C <sup>[228,231,243a]</sup>

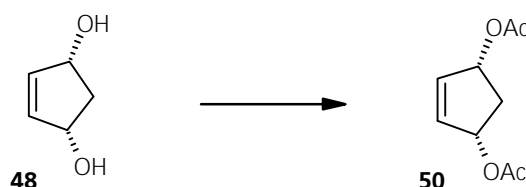
$C_5H_8O_2$   
(110.1)

ber. **C** 59.97

**H** 8.06



**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz; CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.95 (s, 2 H<sub>i</sub>), 4.60 (dd, 2 H, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, <sup>3</sup>J = 3.5 Hz), 3.60 (s, br., 2 H, -OH), 2.65 (dt, 1 H, <sup>2</sup>J = 13.5 Hz, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz), 1.55 (dt, 1 H, <sup>2</sup>J = 13.5 Hz, <sup>3</sup>J = 3.5 Hz); Spektroskopische Daten sind in Übereinstimmung mit Literaturangaben <sup>[231,266b,343a,282]</sup>.

**VI.6.2.20.****cis-Cyclopent-4-en-1,3-diacetat (50) [54664-61-8]**

Zur Darstellung von **50** siehe Literaturvorschrift <sup>[266b,343a,282]</sup>.

Der rote Sirup aus Vorschrift VI.6.2.19 wurde direkt weiter zu **50** verarbeitet. Dazu wurde durch Codestillation mit Methanol das Wasser weitgehend verdrängt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan-Pyridin bei 0 °C mit Acetanhydrid behandelt, die zugegebenen Menge des Acetanhydrids richtete sich nach DC Analyse, ob Monoacetat und/oder Diol vorhanden ist. Diol **48**, mono-Acetate **49** und Diacetat **50** zeigen chromatographisch eine gute Auftrennung. Nach wäßriger Aufarbeitung wie unten beschrieben, kann eine Trennung von **50** und Thioharnstoff-N,N'-diacetamid durch Filtration über Kieselgel erfolgen. Hierzu wurde der rotbraune ölige Rückstand in Hexan-Essigester (5:1) aufgenommen und über eine große mit Kieselgel gefüllte Filterfritte filtriert. **50** wurde mit Hexan-Essigester (5:1) eluiert, während Thioharnstoff-N,N'-diacetamid aufgrund hoher Polarität auf der Säule verbleibt. Eine Abtrennung des Thioharnstoffderivates ist vor Destillation notwendig, da Destillation der Rohmischung aus **50** ein Übergehen des Thioharnstoff-N,N'-diacetamid bewirkt. Das Harnstoffderivat kristallisiert dabei im Kühler und der Vorlage aus.

Das Filtrat wurde vom Lsgm. befreit und das erhaltene gelbliche Öl über eine Kolonne destilliert. Ausbeute an reinem **50** etwa 40-50 % über 2 Stufen.

Gereinigtes **48** wurde wie folgt verarbeitet:

200 g (1.82 mol) **48** wurden in 1 Liter Dichlormethan aufgenommen, nach Zugabe von 200 ml Pyridin und 0.5 g DMAP im Eisbad auf 0 °C gekühlt und langsam 408 g (4.0 mol) Acetanhydrid zugetropft. Sobald die anfänglich exotherme Reaktion abgeklungen war, wurde Acetanhydrid schneller zugetropft und man ließ über Nacht bei RT rühren. DC-Kontrolle (Laufmittel Essigester) sollte kein Diol oder Monoacetat anzeigen, anderenfalls erneute Zugabe von Acetanhydrid.

Nach beendeter Reaktion wurde Wasser zugegeben und die Phasen getrennt. Die wäßrige Phase wurde zweimal mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten org. Phasen werden schnell zweimal mit 1 N Salzsäure, dann mit NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Destillation über eine Kolonne mit einen kleinen Vorlauf an Pyridin und Essigsäure, erzeugte **50**. Ausbeute an **50** bei Anwendung von vorher gereinigtem **48** ca. 95 %.

**50** destilliert bei 78–79 °C (0.1 mm Hg) und erstarrt bei –18 bis –20 °C im Gefrierfach.

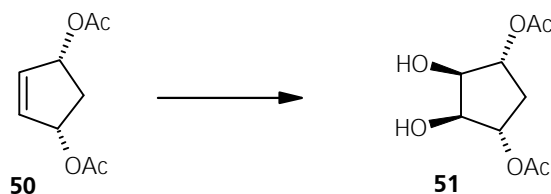
C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>                      ber. **C** 58.69                      **H** 6.57  
(184.2)

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.95 (s, 2 H), 5.30 (dd, 2 H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, <sup>3</sup>J = 3.7 Hz), 2.65 (ddt, 1 H, <sup>2</sup>J = 14.9 Hz, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz), 1.85 (s, 6 H), 1.45 (dt, 1 H, <sup>2</sup>J = 14.9 Hz, <sup>3</sup>J = 3.7 Hz); das Spektrum ist in Übereinstimmung mit Literaturangaben <sup>[231,266b,343a,282]</sup>.

**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 169.99, 134.10, 76.10, 36.64, 20.51;

#### VI.6.2.21.

#### (1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,3 $\beta$ ,4 $\alpha$ )-1,4-Diacetoxycyclopentan-2,3-diol (**51**) [115420-61-6]



Die Darstellung von **51** erfolgte nach Literaturvorschrift <sup>[266b]</sup>

Es wurde mit Erfolg auch N-Methylmorpholin-N-oxid als Oxidationsmittel <sup>[303]</sup> eingesetzt. Nach beendeter Reaktion wurden leicht flüchtige Lsgm. i. Vak. abdestilliert und dann mit 300 ml Wasser versetzt. Die wäßrige Phase wurde (ohne Zusatz von NaHSO<sub>3</sub>) etwa 10 bis 12 x mit je 100 ml Essigester extrahiert. Von der org. Phase wurde das Lsgm. i. Vak. abdestilliert, der Rückstand in Ether aufgenommen und nach Zusatz von MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Filtration wurde das Lsgm. i. Vak. abdestilliert. Der kristalline Rückstand mußte bei Einsatz von N-Methylmorpholin-N-oxid umkristallisiert werden, bei Verwendung von Trimethylamin-N-oxid als Oxidationsmittel war **51** aufgrund der hohen Flüchtigkeit von Trimethylamin für die nächste Stufe meist hinreichend sauber.

Die wäßrige Phase wurde nach Vorschrift VI.6.2.22 bearbeitet.

Ausbeute 89 %;

**51**: Schmp. 97-98 °C

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>  
(218.2)

ber. **C** 49.52      **H** 6.47

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.90 (quin, 2 H, <sup>3</sup>J = 3.8 Hz), 4.15 (m, 2 H), 3.52 (s, br., 2 H), 2.75 (dt, 1 H, <sup>2</sup>J = 15.5 Hz, <sup>3</sup>J = 3.8 Hz), 2.15 (s, 6 H), 1.65 (dt, 1 H, <sup>2</sup>J = 15.5 Hz, <sup>3</sup>J = 4.0 Hz);  
Spektroskopische Daten in Übereinstimmung mit Literaturangaben <sup>[266b]</sup>.

**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 171.29, 78.43, 76.26, 33.93, 20.97;

---

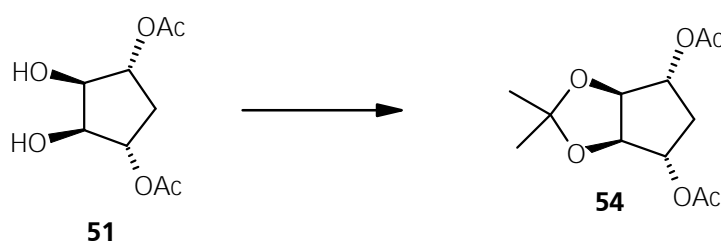
#### VI.6.2.22. Rückgewinnung von Osmiumtetroxid

Die wäßrige Phase von Vorschrift VI.6.2.21 oben wurde mit Thioharnstoff versetzt und mit 15 % Schwefelsäure angesäuert. Die Lsg. wurde nun auf 80 °C für 1 h erwärmt. Nach Kühlung filtrierte man durch eine Glasfilterfritte. Der ockerbraune Frittenrückstand (bestehend aus einem schwerlöslichen Dioxidodithioharnstoffosmiumsulfat <sup>[665]</sup>) wurde nun langsam tropfenweise mit Caro'scher Säure (konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) aus der Fritte gewaschen und mit dest. Wasser nachgespült. Die Lsg. enthielt meist etwas ausgefallenen Schwefel, der nach vorsichtiger Neutralisation der Lsg. abfiltriert wurde. Die so erhaltene wäßrige Lsg. von Osmiumtetroxid konnte wieder in der Osmylierung **50** eingesetzt werden. Der Wasserzusatz in obiger Osmylierung wurde dann entsprechend reduziert.

Diese Methode der Rückgewinnung von Osmium lehnt sich an Literaturbeispielen an <sup>[666]</sup>.

---

#### VI.6.2.23. (3α,4α,6α,6α)-3a,5,6,6a-Tetrahydro-4,6-diacetoxy-2,2-dimethyl-4H-cyclopenta[1,3]dioxolane (**54**) [103904-95-6]



Die Darstellung von **54** erfolgt in Anlehnung an Literaturvorschrift <sup>[266b]</sup>.

Das nach Vorschrift VI.6.2.21 erhaltene **51** wurde in wasserfreiem Aceton gelöst und 50 ml DMP zugesetzt. Nach Zusatz eines Kristalls p-TsOH wurde 12 h bei RT gerührt, danach der Säurekatalysator mit wenigen Tropfen Triethylamin neutralisiert und das Lsgm. i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand kristallisierte bereits bei Destillation des Lsgm. aus. Der Rückstand wurde aus Essigester-Hexan umkristallisiert. Die Mutterlaugen der ersten Kristallfraktion wurden eingeeengt und dann bei 4 °C eine zweite Kristallfraktion erhalten.

Gesamtausbeute 96 %;

**54**: Schmp. 79-80 °C

$C_{12}H_{18}O_6$  ber. **C** 55.79 **H** 7.03  
(258.3)

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz;  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 5.15 (dd, 2 H,  $^3J = 5.8$  Hz,  $^3J = 1.4$  Hz), 4.50 (d, 2 H,  $^3J = 1.4$  Hz), 2.35 (dt, 1 H,  $^2J = 15.6$  Hz,  $^3J = 5.5$  Hz), 2.00 (s, 6 H), 1.92 (dt, 1 H,  $^2J = 15.6$  Hz,  $^3J = 1.5$  Hz); Spektroskopische Eigenschaften in Übereinstimmung mit Literaturangaben <sup>[266b]</sup>.

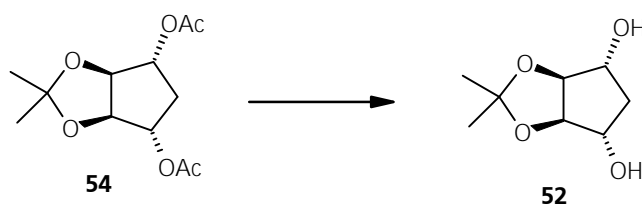
**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 169.85, 111.03, 84.12, 77.49, 34.10, 26.16, 23.80, 20.97;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $cm^{-1}$ ] = 3008 (w), 2992 (w), 2956 (m), 1733 (vs), 1436 (m), 1420 (m), 1379 (s), 1329 (w), 1301 (m), 1253 (vs), 1208 (s), 1163 (m), 1094 (m), 1054 (vs), 1024(m), 979 (w), 928 (w), 916 (m), 858 (m), 825 (w), 811 (w), 776 (w), 635 (m), 608 (w), 519 (m), 497 (w), 433 (vw), 402 (vw);

**MS** (EI, 60 °C):  $m/e$  (%) = 243 ( $[M]^+$  - 15 ( $CH_3$ ), 100.0), 141 (72.0), 140 (25.3), 99 (35.8), 98 (17.9), 81 (16.3), 70 (7.7), 69 (7.4), 59 (7.8), 43 (88.1);

#### VI.6.2.24.

#### (3 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,6 $\alpha$ ,6 $\alpha$ )-3a,5,6,6a-Tetrahydro-2,2-dimethyl-4H-cyclopenta[1,3]dioxolane-4,6-diol (**52**) [16329-11-6]



Die Darstellung von **52** erfolgte nach Literaturvorschrift <sup>[266b]</sup>.

**52**: Schmp. 135-136 °C

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>  
(174.2)

ber. **C** 55.14      **H** 8.10

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.65 (d, 2 H, <sup>3</sup>J = 1.8 Hz), 4.25 (dd, 2 H, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, <sup>3</sup>J = 4.5 Hz), 2.60 (d, 2 H, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz), 2.15 (dt, 1 H, <sup>2</sup>J = 14.8 Hz, <sup>3</sup>J = 4.5 Hz), 1.90 (dt, 1 H, <sup>2</sup>J = 14.8 Hz, <sup>3</sup>J = 1.8 Hz), 1.45 (s, 3 H), 1.30 (s, 3 H); Spektroskopische Eigenschaften in Übereinstimmung mit Literaturangaben <sup>[266b]</sup>.

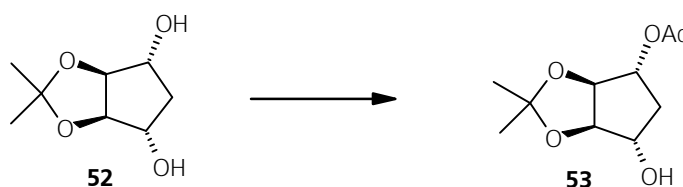
**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 110.32, 86.12, 77.54, 37.14, 26.12, 23.60;

**IR** (KBr): ν [cm<sup>-1</sup>] = 3304 (vs), 3262 (vs), 2987 (m), 2975 (m), 2940 (m), 2917 (m), 2902 (m), 1467 (w), 1411 (w), 1386 (s), 1374 (s), 1354 (w), 1298 (w), 1284 (w), 1265 (m), 1226 (m), 1202 (s), 1164 (s), 1095 (vs), 1072 (vs), 1042 (vs), 985 (m), 970 (m), 929 (w), 869 (s), 821 (vw), 806 (w), 792 (w), 763 (w), 669 (vw), 630 (vw), 521 (w), 471 (vw), 437 (vw), 418 (vw);

**MS** (EI, 60 °C): m/e (%) = 174 ([M]<sup>+</sup>, 0.7), 159 ([M]<sup>+</sup> - 15 (CH<sub>3</sub>), 100.0), 99 (16.3), 73 (58.3), 71 (16.7), 59 (59.3), 44 (11.9), 43 (40.1), 29 (53.6);

#### VI.6.2.25.

**(±)-(3α,4α,6α,6α)-3a,5,6,6a-Tetrahydro-6-acetoxy-2,2-dimethyl-cyclopenta[1,3]dioxolane-4-ol**  
{synonym: **(1R\*,5R\*,6R\*,8R\*S)-6-Acetoxy-3,3-dimethyl-2,4-dioxabicyclo[3.3.0]octan-8-ol**} (**53**)



0.5 g (2.9 mmol) **52** wurden in Pyridin die Lsg. auf 0 °C gekühlt und 1.1 Äquivalente Acetylchlorid in THF zugegeben. Danach ließ man langsam auf RT auftauen und ließ über Nacht bei RT rühren, versetzte mit NH<sub>4</sub>Cl-Lsg., extrahierte 3 x mit je 50 ml Ether. Die vereinigte org. Phase wurde über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und nach Abdestillieren des Lsgm. i. Vak. wurde der

ölige Rückstand an einer Kieselgelsäule vorgereinigt (Eluent Hexan-Essigester 1:1). Das mono-Acetat **53** und Diol **52** haben sehr ähnliche Polarität.

Trennung von **53** und **52** erfolgte durch HPLC.

Analytik: Säulenmaterial Nucleosil 50-5 (250 x 4 mm), Eluent 10 % iso-Propanol in Hexan, Druck  $p = 11.6$  MPa, flow 2 ml/min, RI-Detektion

Retentionszeiten: Diol **52**: 3.0 min, Monoacetat **53**: 4.3 min

Präparative Trennung: Säulenmaterial Nucleosil 50-5 (108 x 32 mm), Eluent ca. 8 % iso-Propanol in Hexan, Druck  $p = 5.8$  MPa, flow 70 ml/min, RI-Detektion

Retentionszeiten: Diol **52**: 3.0 min, Monoacetat **53**: 4.0 min

**53**: Schmp. 68–69 °C

$C_{10}H_{16}O_5$  ber. **C** 55.53      **H** 7.46  
(216.2)

**$^1H$ -NMR** (250 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 5.25$  (d, 1 H), 4.70 (dd, 2 H), 4.25 (d, 1 H), 2.40 (dt, 1 H), 2.20 (s, br., 1 H, OH), 2.10 (s, 3 H), 1.80 (dt, 1 H), 1.45 (s, 3 H), 1.30 (s, 3 H);

**MS** (EI, 60 °C):  $m/e$  (%) = 201 ( $[M]^+$  - 15 ( $CH_3$ ), 100.0), 156 (7.2), 81 (17.5), 73 (13.8), 70 (14.0), 58 (33.0), 43 (84.0);

---

#### VI.6.2.26.

#### Enzymatische selektive Verseifung von **54**

Verwendete Enzyme: siehe Anhang, Seite 467

Bedingungen der Screening-Ansätze:

5 mg Enzym, 2 ml Phosphatpuffer pH 7 und 2 mg **54** (gelöst in 100  $\mu$ l DMF) wurden bei 28 °C und 165 Upm auf der Schüttelmaschine geschüttelt.

Nach 24 h bzw. 72 h wurden aus den Proben jeweils 5  $\mu$ l (bzw. 10  $\mu$ l) entnommen und auf ein DC gebracht. Das DC wurde mit Hexan-Essigester (3:7) entwickelt und mit Usui-Reagenz (Molybdat-Cer-Reagenz) angefärbt. Durch DC Vergleich wurde festgestellt, ob ein Umsatz zum gewünschten Produkt stattgefunden hatte oder nicht. Proben, die im gewünschten Sinne reagiert hatten, wurden wiederholt.

Bedingungen der präparativen Ansätze:

100 mg **54** wurden in 0.4 ml DMF gelöst und mit 40 ml Phosphatpuffer pH 7 vereinigt. Nach Zugabe von 40 mg Enzym wurde 24 h bei 28 °C geschüttelt. Die Lsg. wurde 3 mal mit 10 ml Methylisobutylketon extrahiert, die vereinigten org. Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert, und das Lsgm. i. Vak. bei 50 °C abdestilliert. Der Rückstand wurde an Kieselgel chromatographisch gereinigt (Eluent Hexan-Essigester 3:7). Ausbeute 17.9 mg öliges Produkt, von dem der ee bestimmt wurde.

2.0 g **54** wurden in 5 ml DMF gelöst und mit 800 ml Phosphatpuffer pH 7 vereinigt. Nach Zugabe von 800 mg Enzym wurde 24 h bei 28 °C geschüttelt. Die Lsg. wurde 3 x mit 50 ml Methylisobutylketon extrahiert, die vereinigten org. Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert, und das Lsgm. i. Vak. bei 50 °C abdestilliert. Der Rückstand wurde an Kieselgel chromatographisch gereinigt (Eluent Hexan-Essigester 3:7). Ausbeute 730 mg Monoacetat **53**, von dem die optische Reinheit bestimmt wurde.

---

#### **VI.6.2.27. Stereospezifische Acetylierung an 52**

Enzyme: siehe Anhang, Seite 471

Screening-Ansätze:

1 mg **52** wurden in 1 ml Vinylacetat gelöst, mit 5 mg Enzym versetzt und bei 28 °C und 165 Upm auf der Schüttelmaschine geschüttelt.

Nach 24 h, 72 h bzw. 144 h wurden aus den Proben jeweils 10 µl entnommen und auf ein DC gebracht. Das DC wurde mit Hexan-Essigester (3:7) entwickelt und mit Usui-Reagenz (Molybdat-Cer-Reagenz) angefärbt. Die 144 h Proben wurde nicht mehr dokumentiert, da kein signifikanter Unterschied zur 72 h Probe erkennbar war. Durch DC Vergleich wurde festgestellt, ob ein Umsatz zum gewünschten Produkt stattgefunden hatte oder nicht. Proben, die im gewünschten Sinne reagiert hatten, wurden wiederholt.

präparativer Ansatz:

200 mg **52** wurden in 4 ml Vinylacetat gelöst und nach Zugabe von 130 mg Enzym 18 h bei 28 °C geschüttelt. Die Lsg. wurde filtriert und das Lsgm. i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wurde an Kieselgel chromatographisch gereinigt (Eluent Hexan-Essigester 3:7). Ausbeute 150 mg öliges Produkt, von dem der ee bestimmt wurde.

---

### VI.6.2.28. Mikrobiologische Verseifung von **54**

Mikroorganismen: siehe Anhang, Seite 473 und 474

Bedingungen:

100 ml Nähmedium 99 und 100 ml Nährmedium 100 wurde mit 10 % Mikroorganismen beimpft.

**54** wurde in einer Konzentration von 200 mg/l in DMF als Lsgm. nach 6 h zugegeben. bei 28 °C und 165 Upm wurde geschüttelt. Nach jeweils 48 h und 96 h wurde ein DC erstellt, dieses mit Hexan-Essigester (v:v = 3:7) entwickelt und mit Usui-Reagenz (Molybdat-Cer-Reagenz) angefärbt.

Die optische Reinheit wurde gaschromatographisch bestimmt. Als GC-Vergleich diente (±)-**53**. Dazu wurde das Racemat (±)-**53** nach Vorschrift VI.6.2.25 dargestellt.

### VI.6.2.29. (-)-(3aR-cis)-3a,6a-Dihydro-2,2-dimethyl-4H-cyclopenta[1,3]dioxolane-4-one one {synonym: (-)-(2R,3R)-2,3-O-Isopropyliden-2,3-dihydroxycyclopent-4-en-1-on} ((-)-**58B**) [115509-13-2]



Die Darstellung von (-)-**58B** erfolgte nach Vorschrift VI.6.2.17 unter Verwendung von **57A** bzw. **57C**.

Ausbeuten zwischen 35 und 45 %.

(-)-**58B**: Schmp. 65-66 °C, Literatur: 66-67 °C <sup>[326b,352]</sup>, 69-70 °C <sup>[311]</sup>,

$[\alpha]_D^{22} = -70^\circ$  (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>), Literatur:  $-70.7^\circ$  (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>) <sup>[326b]</sup>,  $-79.0^\circ$  (c = 2.7, CHCl<sub>3</sub>) <sup>[352]</sup>,

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>  
(154.2)

ber. **C** 62.31

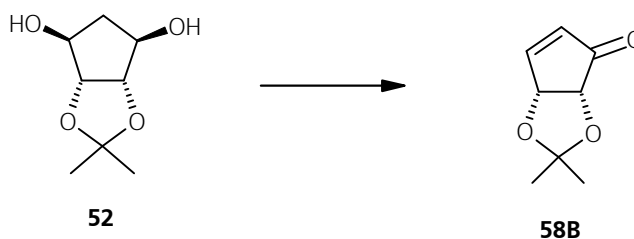
**H** 6.54



$^1\text{H-NMR}$  und  $^{13}\text{C-NMR}$  siehe ( $\pm$ )-**58B**.

**VI.6.2.30.**

( $\pm$ )-**cis-3a,6a-Dihydro-2,2-dimethyl-4H-cyclopenta[1,3]dioxolane-4-one**  
 {synonym: ( $\pm$ )-(**2R**\***S**,**3R**\***S**)-**2,3-O-Isopropyliden-2,3-dihydroxycyclopent-4-en-1-on**} ( $\pm$ )-**58B** [103904-94-5]



Die Darstellung von ( $\pm$ )-**58B** erfolgte aus **52** nach Literaturangaben <sup>[266b]</sup>.

**58B**: Schmp. 37–38 °C

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$   
 (154.2)

ber. **C** 62.31

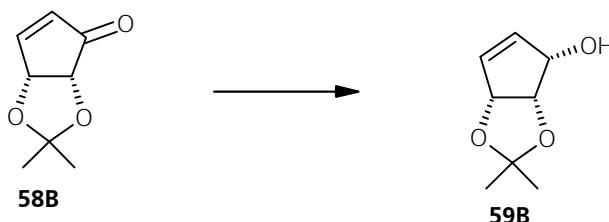
**H** 6.54

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.65 (dd, 1 H,  $^3J$  = 6.0 Hz,  $^3J$  = 2.5 Hz), 6.05 (dd, 1 H,  $^3J$  = 6.0 Hz,  $^3J$  = 0.5 Hz), 5.20 (ddd, 1 H,  $^3J$  = 5.5 Hz,  $^3J$  = 2.5 Hz,  $^3J$  = 0.5 Hz), 4.27 (d, 1 H,  $^3J$  = 5.5 Hz), 1.32 (s, 3 H), 1.31 (s, 3 H); das Spektrum ist identisch mit Literaturangaben <sup>[266b,352]</sup> (Spektrum des Antipoden <sup>[343a]</sup>).

$^{13}\text{C-NMR}$  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 202.78, 159.53, 133.99, 115.16, 78.36, 76.24, 27.14, 25.88;

## VI.6.2.31.

**(±)-cis-3a,6a-Dihydro-2,2-dimethyl-4*H*-cyclopenta[1,3]dioxolane-4-ol**  
 {synonym: (±)-(1*RS*\*,2*RS*\*,3*R*\**S*)-2,3-O-Isopropyliden-2,3-dihydroxy-  
 cyclopent-4-en-1-ol} ((±)-**59B**)



Die Darstellung von (±)-**59B** erfolgte in Anlehnung an die Reduktion von (-)-**58C** nach Vorschrift VI.6.2.18 <sup>[326a]</sup>. (±)-**59B** ist leicht flüchtig. Destillation von Lsgm. bei möglichst geringer Badtemp.. (±)-**59B** konnte auch dargestellt werden durch DIBAH-Reduktion von (±)-**58B**. Die Reduktion erfolgte in Anlehnung der Bedingungen der Reduktion des 4-Methylanaloga von **59B** <sup>[326d]</sup>. Die Anwendung von Lsgm. mit hohem Siedepunkt (bzw. einer Lsg. von DIBAH in Toluol) ist hier nicht vorteilhaft, da das Produkt merklich mit dem Lsgm. abdestilliert.

Es eignet sich deshalb nur eine DIBAH-Lsg. in Dichlormethan. Die Reaktion wurde bei tiefer Temperatur mit 1/10 Volumen Wasser bezüglich des Volumens an zugegebener DIBAH-Lsg. abgebrochen und danach über Nacht bei RT rühren gelassen. Die Aluminate hatten sich meist als feinkristalliner Niederschlag abgesetzt. Nach Filtration über eine G4-Filterfritte wurde mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> nachgewaschen und das Lsgm. vorsichtig i. Vak. bei niedriger Badtemp. abdestilliert. Nochmalige Reinigung über eine kurze Kieselgelsäule (Eluent Ether-Pentan).

(±)-**59B**: farbloses Öl

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>

ber. **C** 61.5

**H** 7.75

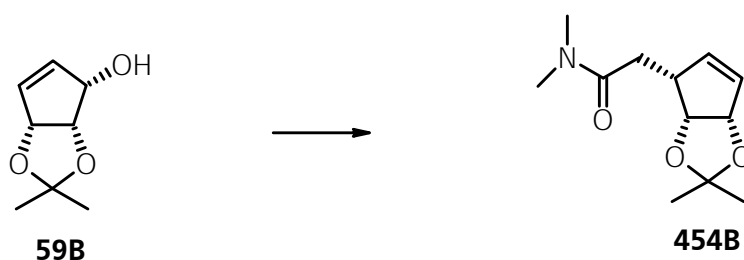
(156.2)

<sup>1</sup>H-NMR (250 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.95 (s, 2 H), 5.05 (d, 1 H), 4.78 (dd, 1 H), 4.52 (dd, 1 H), 2.75 (d, 1 H), 1.60 (s, br., 1 H, -OH), 1.45 (s, 3 H), 1.40 (s, 3 H);

## VI.6.2.32.

(±)-(3 $\alpha$ ,4 $\beta$ ,6 $\alpha$ )-4,6a-Dihydro-2,2,N,N-tetramethyl-3aH-cyclopenta[1,3]dioxolane-4-acetamide

{synonym: (±)-(3R\*S,4R\*S,5RS\*)-4,5-O-Isopropylidene-4,5-dihydroxycyclopentene-3-N,N-dimethylacetamide; (±)-(3R\*S,4R\*S,5RS\*)-4,5-O-Methylethyliden-4,5-dihydroxycyclopentene-3-N,N-dimethylacetamide} (454B)



2.5 g (16 mmol) **59B** wurde in Xylol auf 100 °C erhitzt und 7.0 ml (6.4 g, 48 mmol,  $d = 0.91 \text{ g cm}^{-3}$ , 3 Mol-äqu.) DMA-DMA zugegeben und insgesamt 50 h Erhitzen zum Sieden unter Rückflußkühlung erhitzt. Nach 24 h wurde nochmals 1 Mol-äqu. (2.13 g, 2.35 ml, 16 mmol) DMA-DMA hinzugefügt. Das Lsgm. wurde i. Vak. abdestilliert und der ölige Rückstand an einer Kieselgelsäule gereinigt (Eluent Hexan-Essigester 1:1). Umkristallisation aus Essigester auf Zusatz von Hexan.

Ausbeute: 2.96 g (13.2 mmol) **454B**, 83 %;

**454B**: Schmp. 70-71 °C

$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$	ber. <b>C</b> 63.98	<b>H</b> 8.50	<b>N</b> 6.22
(225.3)	gef. <b>C</b> 63.84	<b>H</b> 8.37	<b>N</b> 6.14

**$^1\text{H-NMR}$**  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.75\text{-}5.60$  (m, 2 H), 5.10 (m, 1 H), 4.80 (m, 1 H), 3.25 (m, 1 H), 3.00 (s, 3 H), 2.95 (s, 3 H), 2.65 (dd, 1 H,  $^2J = 16.3 \text{ Hz}$ ,  $^3J = 9.4 \text{ Hz}$ ), 2.40 (dd, 1 H,  $^2J = 16.3 \text{ Hz}$ ,  $^3J = 7.3 \text{ Hz}$ ), 1.45 (s, 3 H), 1.40 (s, 3 H);

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 171.75, 136.41, 130.12, 110.96, 85.17, 78.83, 43.94, 37.07, 35.31, 32.17, 27.27, 25.76$ ;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3064 (w), 3048 (w), 2985 (m), 2943 (m), 2888 (w), 1655 (vs), 1494 (w), 1451 (w), 1400 (m), 1380 (m), 1367 (m), 1341 (w), 1312 (vw), 1268 (m), 1233 (s), 1217 (s), 1159 (s), 1131 (m), 1058 (vs), 1020 (w), 1000 (w), 975 (m), 941 (m), 899 (w), 882 (m), 866 (m), 843 (vw), 806 (w), 790 (vw), 757 (w), 725 (m), 619 (w), 596 (w), 560 (w), 510 (w);

**MS** (EI, 60 °C): m/e (%) = 225 ([M]<sup>+</sup>, 31), 210 (48), 168 (33), 167 (24), 123 (27), 95 (38), 72 (100), 46 (32);

### VI.6.2.33.

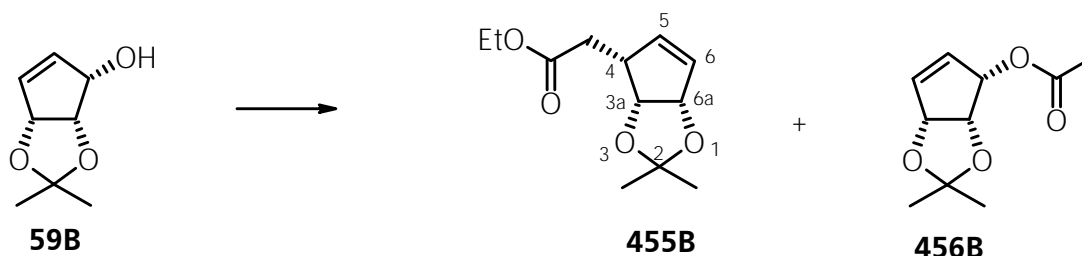
**(±)-(3α,4β,6α)-4,6a-Dihydro-2,2-dimethyl-3aH-cyclopenta[1,3]dioxolane-4-acetic acid-ethylester**

{synonym: (±)-(3R\*S,4R\*S,5RS\*)-4,5-O-Isopropyliden-4,5-dihydroxy-cyclopenten-3-essigsäureethylester;

synonym: (±)-(3R\*S,4R\*S,5RS\*)-4,5-O-Methylethyliden-4,5-dihydroxy-cyclopenten-3-essigsäureethylester} (455B)

**(±)-(3α,4β,6α)-4-Acetoxy-3a,6a-dihydro-2,2-dimethyl-4H-cyclopenta[1,3]dioxolane**

{synonym: (±)-(1RS\*,2RS\*,3R\*S)-1-Acetoxy-2,3-O-isopropyliden-2,3-dihydroxycyclopent-4-en} (456B)



2.4 g (15.4 mmol) **59B** wurden in 25 ml Triethylorthoacetat gelöst und nach Zugabe von 1 Tropfen Propionsäure 48 h unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt. Während der Reaktion wurde ein leichter Strom von Stickstoff über die Lsg. streifen gelassen. Nach jeweils 12 h wurde 1 Tropfen Propionsäure zusätzlich hinzugefügt. Überschüssiges Reagenz wurde abdestilliert und der ölige Rückstand an einer Kieselgelsäule chromatographisch gereinigt (Eluent Hexan-Essigester 3:1).

Ausbeute: 2.3 g (10.3 mmol) **455B**, 67 %;

**455B**: farbloses Öl

$C_{12}H_{18}O_4$	ber. <b>C</b> 63.70	<b>H</b> 8.02
(226.3)	gef. <b>C</b> 63.47	<b>H</b> 7.69

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 5.95-5.85 (m, 2 H), 5.15 (m, 1 H), 5.15 (m, 1 H), 4.75 (t, 1 H,  $^3J$  = 8.0 Hz), 4.20 (q, 2 H,  $^3J$  = 8.25 Hz), 3.10 (m, 1 H), 2.60 (dd, 1 H,  $^2J$  = 16.5 Hz,  $^3J$  = 8.5 Hz), 2.40 (dd, 1 H,  $^2J$  = 16.5 Hz,  $^3J$  = 7.5 Hz), 1.30 (s, 3 H), 1.25 (s, 3 H), 1.15 (t, 3 H,  $^3J$  = 8.25 Hz);

$^{13}\text{C-NMR}$  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 172.53, 135.48, 130.51, 110.30, 85.07, 78.53, 60.12, 43.69, 33.52, 27.11, 25.74, 14.08$ ;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3046 (w), 2985 (s), 2935 (s), 1736 (vs), 1616 (w), 1457 (w), 1448 (w), 1414 (w), 1372 (s), 1315 (w), 1267 (s), 1233 (s), 1208 (s), 1177 (s), 1160 (s), 1129 (m), 1059 (s), 1038 (m), 1005 (w), 973 (w), 943 (w), 876 (m), 812 (vw), 734 (m), 512 (w);

Als zweite Fraktion erhielt man **456B** als farbloses Öl, 610 mg (3.1 mmol), 20 % Ausbeute:

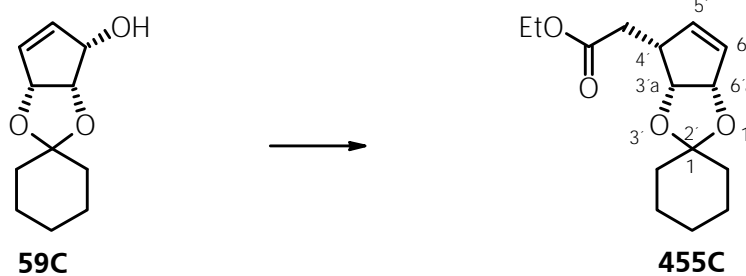
$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$	ber. <b>C</b> 60.59	<b>H</b> 7.12
(198.2)	gef. <b>C</b> 60.15	<b>H</b> 6.78

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.25$  (m, 1 H), 6.0 (m, 1 H), 5.45 (m, 1 H), 5.10 (m, 1 H), 4.90 (t, 1 H,  $^3J = 7.8$  Hz), 2.15 (s, 3 H), 1.30 (s, 3 H), 1.28 (s, 3 H);

$^{13}\text{C-NMR}$  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 170.46, 134.68, 131.90, 112.63, 83.29, 76.63, 75.67, 27.31, 26.57, 20.76$ ;

#### VI.6.2.34.

**(+)-(3'aR-(3'a $\alpha$ ,4' $\beta$ ,6'a $\alpha$ )-4,6'a-Dihydro-spiro[cyclohexane-1,2'(3'aH)-cyclopenta[1,3]dioxolane]-4'-acetic acid ethylester**  
**{synonym: (+)-(3R,4R,5S)-4,5-O-Cyclohexyliden-4,5-dihydroxycyclopenten-3-essigsäureethylester} (455C)**



300 mg (1.5 mmol) **59C** wurden in 50 ml Triethylorthoacetat gelöst und mit einem Tropfen Propionsäure versetzt. Die Lsg. wurde 60 h unter Rückflußkühlung und einem leichten Strom von Stickstoff zum Sieden erhitzt. Jeweils nach 12 h wurde ein weiterer Tropfen Propionsäure hinzugefügt. Obwohl DC keinen vollständigen Umsatz anzeigte, wurde das Lsgm. i. Vak. abde-

stilliert und der ölige Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent Hexan-Essigester 3:1).

Ausbeute: 152 mg (0.57 mmol) **455C**, 38 %;

**455C**: farbloses Öl;

$[\alpha]_D^{22} = +11^\circ$  ( $c = 2.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_4$	ber. <b>C</b> 67.65	<b>H</b> 8.33
(266.3)	gef. <b>C</b> 67.21	<b>H</b> 8.13

**$^1\text{H-NMR}$**  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.84$  (m, 1 H), 5.70 (m, 1 H), 5.15 (m, 1 H), 4.80 (t, 1 H,  $^3J = 8.0$  Hz), 4.20 (q, 2 H,  $^3J = 8.25$  Hz), 3.15 (m, 1 H), 2.60 (dd, 1 H,  $^2J = 16.5$  Hz,  $^3J = 8.5$  Hz), 2.40 (dd, 1 H,  $^2J = 16.5$  Hz,  $^3J = 7.5$  Hz), 1.55 (m, 8 H), 1.40 (m, 2 H), 1.25 (t, 3 H,  $^3J = 8.25$  Hz);

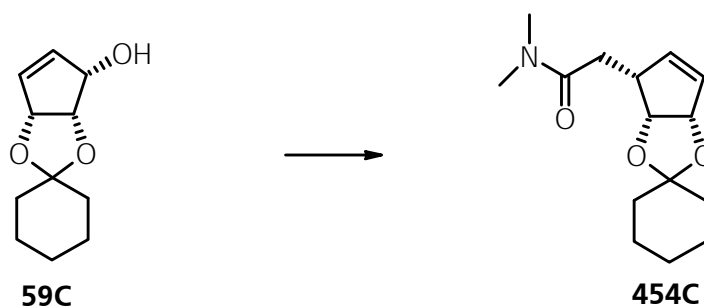
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 172.80$ , 135.57, 130.84, 110.10, 84.82, 78.15, 60.27, 43.95, 37.05, 35.43, 33.84, 25.12, 23.95, 23.84, 14.23;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2935 (vs), 2861 (m), 1736 (vs), 1618 (vw), 1464 (m), 1449 (m), 1369 (s), 1268 (s), 1243 (s), 1164 (s), 1130 (m), 1107 (s), 1070 (m), 1046 (s), 970 (w), 946 (m), 909 (w), 849 (w), 734 (w), 492 (vw);

**MS** (EI, 40 °C):  $m/e$  (%) = 266 ( $[\text{M}]^+$ , 43), 238 (14), 223 (69), 195 (36), 183 (14), 177 (13), 123 (40), 99 (39), 81 (34), 69 (23), 55 (100);

### VI.6.2.35.

**(+)-(3'aR-(3'α,4'β,6'α)-4',6'a-Dihydro-spiro[cyclohexane-1,2'(3aH)-cyclopenta[1,3]dioxolane]-4'-N,N-dimethylacetamide**  
**{synonym: (+)-(3R,4R,5S)-4,5-O-Cyclohexylidene-4,5-dihydroxycyclopentene-3-N,N-dimethylacetamide}** (**454C**)



4.1 g (20.9 mmol) **59C** wurden in 80 ml trockenem Xylol gelöst und mit 9.2 ml (63 mmol, 8.4 g,  $d = 0.91 \text{ gcm}^{-3}$ , 3 Mol-äqu,) DMA-DMA auf 100 °C erwärmt. Dann erhitzte man die gelbe Lsg. unter Schutzgasatmosphäre und Rückflußkühlung zum Sieden. Nach 20 h fügte man nochmals 3.0 ml (21 mmol, 2.8 g) DMA-DMA hinzu. Nach insgesamt 45 h Erhitzen war kein Edukt mehr im DC nachweisbar und das Lsgm. wurde i. Vak. abdestilliert. Der ölige Rückstand wurde auf eine Kieselgelsäule gebracht und das Produkt mit Hexan-Essigester (1:1) eluiert. Man erhielt **454C** als leicht gefärbtes Öl, das sich beim Stehen bei RT verfestigte.

Ausbeute: 4.4 g (16.7 mmol) **454C**, 80 %;

**454C**: Schmp. 50 °C;

$[\alpha]_D^{22} = + 2.5^\circ$  ( $c = 2.2$ ,  $\text{CHCl}_3$ )

$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}$	ber. <b>C</b> 67.90	<b>H</b> 8.74	<b>N</b> 5.28
(265.4)	gef. <b>C</b> 67.78	<b>H</b> 8.47	<b>N</b> 5.32

**$^1\text{H-NMR}$**  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.60\text{-}5.50$  (m, 2 H), 4.90 (m, 1 H), 4.60 (m, 1 H), 3.10 (m, 1 H), 2.90 (s, 3 H), 2.85 (s, 3 H), 2.55 (dd, 1 H,  $^2J = 16.3 \text{ Hz}$ ,  $^3J = 9.4 \text{ Hz}$ ), 2.20 (dd, 1 H,  $^2J = 16.3 \text{ Hz}$ ,  $^3J = 7.3 \text{ Hz}$ ), 1.45 (m, 8 H), 1.15 (m, 2 H);

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 171.59$ , 136.08, 130.18, 110.33, 84.59, 78.10, 43.94, 36.88, 35.14, 35.06, 31.93, 24.83, 23.73, 23.51;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3061 (w), 3042 (w), 2934 (s), 2860 (m), 1649 (vs), 1495 (m), 1449 (m), 1410 (m), 1397 (s), 1368 (m), 1331 (w), 1282 (m), 1269 (m), 1248 (w), 1227 (w), 1164 (s), 1145 (m), 1127 (m), 1107 (s), 1072 (m), 1045 (s), 971 (w), 946 (m), 929 (w), 909 (w), 849 (w), 755 (m), 730 (m), 603 (w), 492 (vw);

**MS** (EI, 50 °C):  $m/e$  (%) = 265 ( $[\text{M}]^+$ , 30), 222 (39), 209 (18), 168 (15), 167 (18), 150 (15), 95 (17), 72 (100), 55 (20);

---

## VI.6.2.36.

**(-)-(3aR-(3a $\alpha$ ,6 $\beta$ ,6a $\alpha$ )-6-Hydroxy-3,3a,6,6a-tetrahydro-2H-cyclopenta[b]furan-2-one**

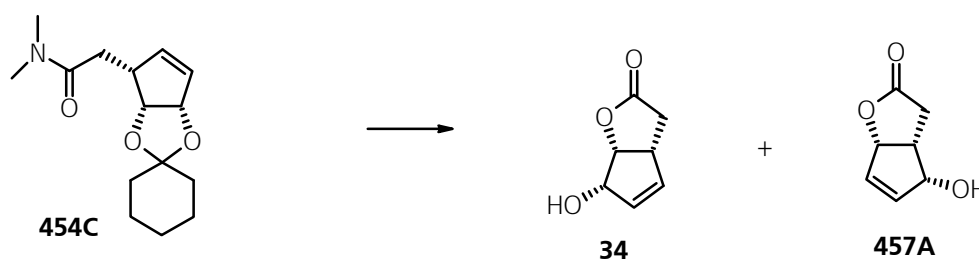
**{synonym: (-)-(1R,5R,8S)-8-Hydroxy-2-oxabicyclo[3.3.0]oct-6-en-3-on}**  
**((-)-34)**

**( $\pm$ )-(3a $\alpha$ ,6 $\beta$ ,6a $\alpha$ )-6-Hydroxy-3,3a,6,6a-tetrahydro-2H-cyclopenta[b]furan-2-one**

**{synonym: ( $\pm$ )-(1R\*S,5R\*S,8RS\*)-8-Hydroxy-2-oxabicyclo[3.3.0]oct-6-en-3-on}**  
**(( $\pm$ )-34)**

**( $\pm$ )-(3a $\alpha$ ,4 $\beta$ ,6a $\alpha$ )-4-Hydroxy-3,3a,4,6a-tetrahydro-2H-cyclopenta[b]furan-2-one**

**{synonym: ( $\pm$ )-(1R\*S,5R\*S,6RS\*)-6-Hydroxy-2-oxabicyclo[3.3.0]oct-6-en-3-on}**  
**(( $\pm$ )-457A)**



4.6 g (17.3 mmol) (+)-**454C** wurden in 75 ml Methanol und 5 ml Wasser unter Rühren gelöst und mit 5 ml konzentrierter Salzsäure im Wasserbad auf etwa 50 °C erwärmt, bis DC kein Produkt anzeigt (Edukt und Produkt haben annähernd gleiche  $R_f$ -Werte, jedoch färben sie unterschiedlich mit Anisaldehyd-Sprühreagenz an). Nach vorsichtiger Neutralisation mit Natronlauge wurde das Lsgm. i. Vak. abdestilliert. Zur Entfernung von Wasser wurde 2 x in Methanol aufgenommen und jeweils das Lsgm. i. Vak. abdestilliert. Man nahm in Methanol auf und filtrierte von den Salzen ab. Das Filtrat wurde i. Vak. vom Lsgm. befreit und der Rückstand an einer kurzen Kieselgelsäule gereinigt (Gradienten-Elution mit Hexan-Essigester 2:1 bis 1:2). Das Produkt kristallisierte meist bereits beim Abdestillieren des Lösungsmittels aus, ansonsten beim Anreiben in Essigester. Umkristallisation aus Essigester auf Zusatz von Hexan.

Ausbeute: 2.20 g (15.7 mmol) (-)-**34**, 91 %;

Das racemische ( $\pm$ )-**34** wurde analog aus ( $\pm$ )-**454C** durch Hydrolyse im Sauren gebildet.

( $\pm$ )-**34**: Schmp. 90-91 °C (racemisch); (-)-**34**: Schmp. 123-124 °C (enantiomerenrein);

$[\alpha]_D^{22} = -53.5^\circ$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ )



---

$C_7H_8O_3$	ber. <b>C</b> 60.00	<b>H</b> 5.75
(140.4)	gef. <b>C</b> 60.04	<b>H</b> 5.78

**$^1H$ -NMR** (250 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 5.90 (m, 1 H, H-6), 5.80 (m, 1H, H-7), 5.10 (t, 1 H, H-1,  $^3J$  = 5 Hz), 4.85 (m, 1H, H-8), 3.50 (m, 1 H, H-5), 2.80 (dd, 1 H, H-4A,  $^2J$  = 17.5 Hz,  $^3J$  = 12 Hz), 2.60 (s br., 1 H, -OH), 2.50 (dd, 1 H, H-4B,  $^2J$  = 17.5 Hz,  $^3J$  = 2.5 Hz) ( **$^1H$ -NMR** siehe Abbildung 10, Seite 131).

**$^{13}C$ -NMR** (62.9 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 175.71, 134.33, 131.96, 81.47, 76.99, 43.43, 34.67;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $cm^{-1}$ ] = 3426 (s), 3068 (w), 2979 (m), 2911 (w), 1746 (vs), 1718 (m), 1617 (vw), 1428 (s), 1359 (m), 1345 (m), 1306 (m), 1294 (w), 1275 (vw), 1249 (m), 1230 (m), 1150 (s), 1175 (s), 1125 (s), 1067 (m), 1062 (s), 1044 (m), 1034 (m), 1002 (m), 914 (s), 911 (s), 872 (w), 843 (w), 811 (m), 793 (m), 740 (s), 616 (m), 599 (m), 560 (w), 544 (w), 502 (vw), 432 (w);

**MS** (EI, 80 °C):  $m/e$  (%) = 140 ( $[M]^+$ , 23), 122 (12), 111 (23), 98 (85), 97 (54), 83 (37), 81 (100), 70 (46), 69 (24), 55 (42), 43 (25), 42 (49), 39 (28);

---

**457A**: Öl (racemisch);

$C_7H_8O_3$	ber. <b>C</b> 60.00	<b>H</b> 5.75
(140.4)		

**$^1H$ -NMR** (270 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 6.15 (m, 1 H), 6.05 (m, 1 H), 5.25 (dd, 1 H), 4.87 (d, 1 H), 3.25 (m, 1 H), 2.85 (dd, 1 H), 2.52 (dd, 1 H), 1.30, (s, br., 1 H, -OH) ( **$^1H$ -NMR** siehe Abbildung 10, Seite 131);

---

## VI.6.2.37.

(±)-(3α,6α,6α)-6-Chloracetoxy-3,3a,6,6a-tetrahydro-2*H*-cyclopenta[b]furan-2-one

{synonym: (±)-(1*R*\**S*,5*R*\**S*,8*R*\**S*)-8-Chloracetoxy-2-oxabicyclo[3.3.0]oct-6-en-3-on} (469)

(±)-(3α,4α,6α)-4-Chloracetoxy-3,3a,4,6a-tetrahydro-2*H*-cyclopenta[b]furan-2-one

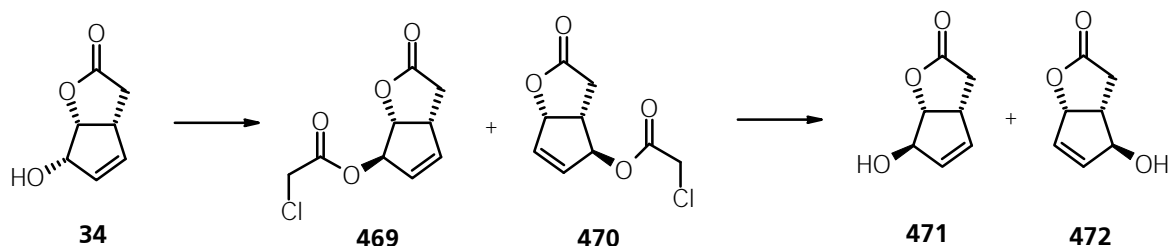
{synonym: (±)-(1*R*\**S*,5*R*\**S*,6*R*\**S*)-6-Chloracetoxy-2-oxabicyclo[3.3.0]oct-7-en-3-on} (470)

(±)-(3α,6α,6α)-6-Hydroxy-3,3a,6,6a-tetrahydro-2*H*-cyclopenta[b]furan-2-one

{synonym: (±)-(1*R*\**S*,5*R*\**S*,8*R*\**S*)-8-Hydroxy-2-oxabicyclo[3.3.0]oct-6-en-3-on} (471)

(±)-(3α,4α,6α)-4-Hydroxy-3,3a,4,6a-tetrahydro-2*H*-cyclopenta[b]furan-2-one

{synonym: (±)-(1*R*\**S*,5*R*\**S*,6*R*\**S*)-6-Hydroxy-2-oxabicyclo[3.3.0]oct-6-en-3-on} (472)



500 mg (3.5 mmol) (±)-**34** wurde in 50 ml THF gelöst und 2.7 g (10.5 mmol, 3 mol-äqu.)  $\text{PPh}_3$  und 992 mg (10.5 mmol, 3 mol-äqu.) Chloressigsäure zugegeben. Bei 0 °C wurde tropfenweise eine Lsg. von 1.8 g (10.5 mmol, 3 mol-äqu.) DEAD in 15 ml THF zugesetzt. DC zeigte kein Edukt an, deshalb wurde das Lsgm. i. Vak. weitgehend abdestilliert und der ölige Rückstand mit Hexan-Essigester (3:1) versetzt und im Eisbad 3 h unter Eisbadkühlung gerührt. Vom ausgefallenen  $\text{PPh}_3\text{O}$  wurde abfiltriert und das Filtrat i. Vak. vom Lsgm. befreit. Der ölige Rückstand wurde an einer Kieselgelsäule chromatographisch gereinigt (Gradienten-Elution Hexan-Essigester 3:1 bis 1:1). Geringe Mengen an  $\text{PPh}_3$  wurde in der ersten Fraktion erhalten und verworfen. Die Fraktion, die **469/470** enthielt, konnte wegen gleichen  $R_f$ -Werten nicht vom Hydrazindicarbonsäurediester abgetrennt werden. Deshalb wurde **469/470** im Gemisch mit dem Hydrazindicarbonsäurediester NMR-spektroskopisch charakterisiert.

Das Substanzgemisch wurde in 60 ml Methanol aufgenommen und nach Zusatz von 3 g Kaliumcarbonat 24 h bei RT gerührt. Danach wurde mit konz. HCl auf pH 2 eingestellt und 3 h bei

RT gerührt. DC zeigte nun unpolare Flecke des entstandenen Hydrazindicarbonsäuredimethylesters und **471/472** an.

100 ml Wasser wurde hinzugefügt und nach Extraktion mit 5 x je 40 ml Essigester wurden die vereinigten org. Phasen getrocknet, filtriert und das Lsgm. i. Vak. abdestilliert. Das rückständige Öl wurde an Kieselgel chromatographisch gereinigt (Gradienten-Elution Hexan-Essigester 3:1 bis 1:2). Bei vorsichtiger Chromatographie konnte das etwas unpolare **472** abgetrennt werden.

Ausbeute : 350 mg (2.5 mmol) **471**, 70 %

**469**: im Gemisch mit Hydrazindicarbonsäurediester

$C_9H_9O_4Cl$  ber. **C** 49.90 **H** 4.19 **Cl** 16.37  
(216.6)

**$^1H$ -NMR** (250 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 6.05 (m, 1 H), 5.95 (m, 1 H), 5.65 (m, 1 H), 4.95 (d, 1 H,  $^3J$  = 5.5 Hz), 4.00 (s, 2 H), 3.75 (m, 1 H), 2.75 (dd, 1 H,  $^2J$  = 17.5 Hz,  $^3J$  = 9.5 Hz), 2.45 (dd, 1 H,  $^2J$  = 17.5 Hz,  $^3J$  = 3.7 Hz);

**$^{13}C$ -NMR** (62.9 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 175.21, 167.43, 139.92, 134.05, 84.92, 83.84, 43.78, 40.59, 32.05;

Im Spektrum von **469** kann man einen doppelten Signalsatz erkennen mit einem Verhältnis von **469** und **470** von ca. 9:1.

**471**: farbloses Öl

$C_7H_8O_3$  ber. **C** 60.00 **H** 5.75  
(140.4) gef. **C** 59.80 **H** 5.67

**$^1H$ -NMR** (250 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 5.90 (m, 2 H), 4.90 (m, 2 H), 3.70 (m, 1 H), 3.55 (s br., 1 H, -OH), 2.80 (dd, 1 H,  $^2J$  = 17.5 Hz,  $^3J$  = 10 Hz), 2.40 (dd, 1 H,  $^2J$  = 17.5 Hz,  $^3J$  = 2.5 Hz);

**$^{13}C$ -NMR** (62.9 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 176.49, 136.51, 131.97, 88.43, 79.91, 43.38, 32.42;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $cm^{-1}$ ] = 3358 (m, br.), 3060 (w), 2962 (w), 2932 (w), 1778 (vs), 1438 (m), 1417 (w), 1358 (w), 1342 (w), 1297 (vw), 1242 (w), 1227 (w), 1176 (s), 1161 (s), 1121 (s), 1071 (w), 1056 (m), 1036 (s), 1007 (m), 941 (w), 896 (w), 872 (w), 809 (w), 789 (vw), 757 (m), 724 (s), 696 (m), 542 (s), 503 (vw);

**MS** (EI, 60 °C):  $m/e$  (%) = 140 ( $[M]^+$ , 19), 122 (9), 111 (20), 98 (85), 97 (48), 83 (34), 81 (100), 70 (50), 69 (17), 55 (43), 43 (50), 42 (62), 39 (26);

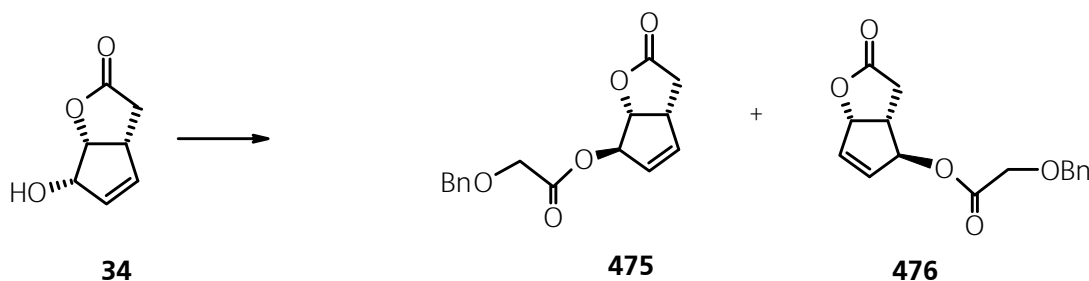
### VI.6.2.38.

**(±)-(3 $\alpha$ ,6 $\alpha$ ,6 $\alpha$ )-6-(2-O-Benzoyloxyacetoxy)-3,3 $\alpha$ ,6,6 $\alpha$ -tetrahydro-2H-cyclopenta[b]furan-2-one**

**{synonym: (±)-(1R\*S,5R\*S,8R\*S)-8-(2-O-Benzoyloxyacetoxy)-2-oxabicyclo[3.3.0]oct-6-en-3-on}** (**475**)

**(±)-(3 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,6 $\alpha$ )-4-(2-O-Benzoyloxyacetoxy)-3,3 $\alpha$ ,4,6 $\alpha$ -tetrahydro-2H-cyclopenta[b]furan-2-one**

**{synonym: (±)-(1R\*S,5R\*S,6R\*S)-6-(2-O-Benzoyloxyacetoxy)-2-oxabicyclo[3.3.0]oct-6-en-3-on}** (**476**)



350 mg (2.5 mmol) **34** wurden in 20 ml THF gelöst und 3 Mol-äqu.  $\text{PPh}_3$  und 3 Mol-äqu. Benzoyloxyessigsäure (**473**, siehe Vorschrift VI.6.1.2, Seite 223) zugegeben. Bei 0 °C wurde tropfenweise eine Lsg. von 3 Mol-äqu. DEAD in 15 ml THF zugesetzt. DC zeigte kaum mehr Edukt an, das Lsgm. wurde i. Vak. weitgehend abdestilliert und der ölige Rückstand mit Hexan-Essigester (3:1) versetzt und im Eisbad 3 h unter Eisbadkühlung gerührt. Vom ausgefallenen  $\text{PPh}_3\text{O}$  wurde abfiltriert und das Filtrat i. Vak. vom Lsgm. befreit. Der ölige Rückstand wurde an einer Kieselgelsäule chromatographisch gereinigt (Gradienten-Elution Hexan-Essigester 3:1 bis 1:1). Die Fraktion, die **475/476** enthielt, konnte wegen gleichen  $R_f$ -Werten nicht vom Hydrazindicarbonsäurediester abgetrennt werden. Es erfolgte eine Reinigung mit HPLC.

Ausbeute : 620 mg (2.15 mmol) **475/476** im Gemisch, 86 %; **475/476** = 9:1;

**475**: farbloses Öl

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_5$   
(288.3)

ber. **C** 65.21

**H** 5.84

**$^1\text{H-NMR}$**  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.45 (m, 5 H, arom.-H), 6.00 (m, 1 H, H-4), 5.93 (m, 1 H, H-5), 5.73 (m, 1 H, H-6), 4.83 (m, 1 H, H-6a), 4.60 (s, 2 H, benzyl.  $-\text{CH}_2-$ ), 4.10 (s, 2 H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 3.68 (m, 1 H, H-3a), 2.75 (m, 1 H, H-2B), 2.40 (m, 1 H, H-2B);

<b>NOEDS</b> (250 MHz, $\text{CDCl}_3$ )									
	Beobachteter NOE [%]								
Eingestrahlt bei	H-4	H-5	H-6	H-6a	H-benzyl.	$-\text{OCH}_2-$	H-3a	H-3B	H-3A
H-4	-100	+	0.25				<b>3.8 !</b>	- 0.7	3.3
H-5	+	-100	6.2				0.4		
H-6		6.6	-100	5		0.5			
H-6a		0.8	4.7	-100		0.6	<b>7.1 !</b>	0.7	
H-benzyl.			0.3		- 100	2.6	0.1		
H- $\text{OCH}_2-$	0.1	0.2	0.8	0.7	4.1	-100			
H-3a	4.8	0.6		9.4			-100	11.5	0.7
H-3B	- 1.2			1.5			15.7	-100	29.7
H-3A	5.8	0.5	0.5				1.1	26.9	-100

Die gemessenen Zuwächse für {H-6} H-6a (5 %) sind für einen *trans*-Zuwachs zwar relativ hoch, doch durchaus noch im Bereich des Möglichen. Da dieser Wert auch auf eine *cis*-Anordnung hinweisen könnte, kann hier keine genaue Aussage über die Stellung gemacht werden. Eine Konfigurationsbestimmung ist nur im Vergleich mit der NOEDS-NMR-Messung an **493** möglich (vgl. NOEDS-Messung an **493** unter Vorschrift VI.6.2.41).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (67.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 175.01, 169.31, 139.35, 136.86, 128.49, 128.39, 127.94, 85.09, 82.53, 73.32, 66.98, 43.68, 32.02;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3266 (w), 3087 (w), 3064 (w), 3032 (w), 2989 (w), 2964 (w), 2937 (w), 2870 (w), 1781 (vs), 1757 (vs), 1533 (w), 1497 (w), 1455 (m), 1418 (m), 1393 (w), 1369 (m), 1350

(w), 1322 (w), 1302 (m), 1256 (s), 1228 (s), 1194 (vs), 1176 (vs), 1160 (vs), 1125 (vs), 1082 (m), 1034 (s), 979 (s), 910 (w), 867 (w), 809 (w), 757 (s), 700 (s), 606 (vw), 545 (vw), 501 (vw);

**MS** (EI, 120 °C): m/e (%) = 288 ([M]<sup>+</sup>, 0.4), 182 (8.0), 165 (97.7), 107 (40.8), 91 (100.0);

**476:** farbloses Öl

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>

ber. **C** 65.21

**H** 5.84

(288.3)

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.38 (m, 5 H, arom.-H), 6.25 (m, 1 H, H-6), 6.15 (m, 1 H, H-5), 5.65 (m, 1 H, H-6a), 5.55 (m, 1 H, H-4), 4.63 (s, 2 H, benzyl. -CH<sub>2</sub>-), 4.12 (s, 2 H, -OCH<sub>2</sub>-), 2.97 (m, 1 H, H-3a), 2.93 (m, 1 H, H-2B), 2.58 (m, 1 H, H-2B);

<b>NOEDS</b> (250 MHz, CDCl <sub>3</sub> )									
	Beobachteter NOE [%]								
Eingestrahlt bei	H-6	H-5	H-6a	H-4	H-benzyl.	-OCH <sub>2</sub> -	H-3a	H-3B	H-3A
H-6	-100	(↓) +	4.9			0.6			
H-5	(↓)	-100	1	3.8		0.6			
H-6a	3.6	(1.7)	-100	(↓) -8		0.4	5.8		
H-4		5.9	(↓) -15	-100			1.9	6.2	
H-benzyl.					-100	2.5			
H-OCH <sub>2</sub> -				0.5	3.6	-100	0.5		
H-3a			10.5				-100	(↓) ~ -20	8.9
H-3B			(2.3)				(↓) ~ -20	-100	19.9
H-3A				9.4			28.7		-100

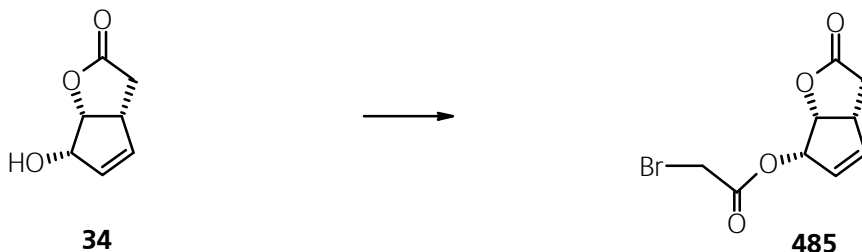
  

**<sup>13</sup>C-NMR** (67.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 171.01, 167.20, 136.10, 134.57, 128.54, 128.15, 128.08, 87.07, 84.70, 73.58, 67.14, 42.82, 32.89;

## VI.6.2.39.

**(±)-(3 $\alpha$ ,6 $\beta$ ,6 $\alpha$ )-6-Bromacetoxy-3,3 $\alpha$ ,6,6 $\alpha$ -tetrahydro-2H-cyclopenta[b]furan-2-one**

**{synonym: (±)-(1R\*S,5R\*S,8RS\*)-8-Bromacetoxy-2-oxabicyclo[3.3.0]oct-6-en-3-on} (485)**



0.5 g (3.5 mmol) **34** wurden in 20 ml trockenem THF gelöst. Nach Kühlung auf -10 °C wurden 0.50 ml (0.45g, 4.5 mmol,  $d = 0.91\text{gcm}^{-3}$ ) Triethylamin und anschließend 0.35 ml (0.8 g, 3.9 mmol,  $d = 2.32\text{gcm}^{-3}$ ) Bromacetyl bromid hinzugefügt. Innerhalb 10 h ließ man auf RT auftauen, dann verdünnte man mit 50 ml Ether und 40 ml Wasser, extrahierte die wäßrige Phase 3 x mit je 30 ml Ether und trocknete die vereinigten org. Phasen über  $\text{MgSO}_4$ . Nach Filtration und Entfernung des Lsgm. i. Vak. wurde der ölige Rückstand an Kieselgel säulenchromatographisch gereinigt (Eluent Hexan-Essigester 1:1).

Ausbeute 0.75 g (2.9 mmol) **485**, 82 %;

**485**: farbloses Öl

$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{Br}$

ber. **C** 41.41

**H** 3.47

**Br** 30.61

(261.1)

**$^1\text{H-NMR}$**  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.90$  (m, 1 H), 5.75 (m, 1 H), 5.55 (m, 1 H), 5.15 (t, 1 H,  $^3J = 5.5$  Hz), 3.85 (s, 2 H), 3.45 (m, 1 H), 2.75 (dd, 1 H,  $^2J = 17.5$  Hz,  $^3J = 10$  Hz), 2.45 (dd, 1 H,  $^2J = 17.5$  Hz,  $^3J = 4.0$  Hz);

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 175.56, 166.46, 135.80, 128.69, 78.96, 78.87, 43.43, 33.58, 25.44$ ;

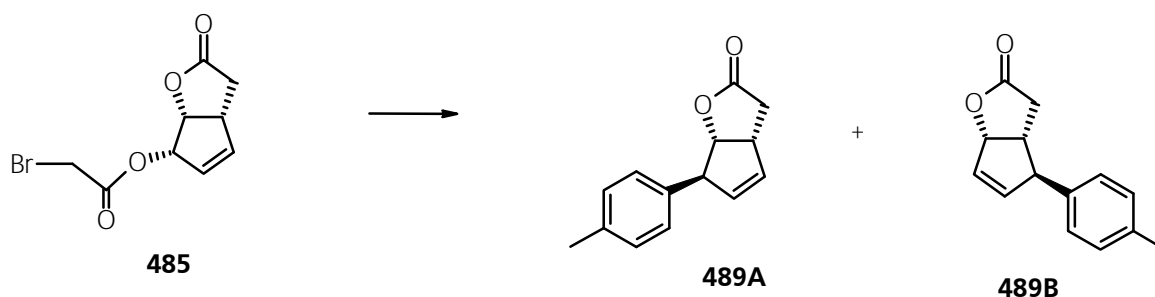
**MS** (EI, 80 °C):  $m/e$  (%) = 384 ( $[\text{M}]^+ + \cdot\text{Bromacetyl}$ , 1.57), 382 ( $[\text{M}]^+ + \cdot\text{Bromacetyl}$ , 3.15), 380 ( $[\text{M}]^+ + \cdot\text{Bromacetyl}$ , 1.53), 304 (0.53), 302 (0.59), 262 ( $[\text{M}]^+$ , 0.30), 260 ( $[\text{M}]^+$ , 0.28), 233 (0.51), 231 (0.56), 220 (1.20), 218 (1.27), 209 (1.8), 165 (0.82) 163 (0.86), 140 (100), 123 (22.5), 121 (20.9), 111 (5.2), 95 (14.9), 81 (17.3);

## VI.6.2.40.

(±)-(3 $\alpha$ ,6 $\alpha$ ,6 $\alpha$ )-6-(4'-Methylphenyl)-3,3a,6,6a-tetrahydro-2H-cyclopenta[b]furan-2-one

{synonym: (±)-(1R\*S,5R\*S,8R\*S)-8-(4'-Methylphenyl)-2-oxabicyclo[3.3.0]oct-6-en-3-on} (489A)

(±)-(3 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,6 $\alpha$ )-4-(4'-Methylphenyl)-3,3a,4,6a-tetrahydro-2H-cyclopenta[b]furan-2-one (489B)



0.25 g (3.8 mmol) Zinkstaub und 150 mg Trimethylchlorsilan wurden in Toluol unter einer Argonathmosphäre auf 120 °C erwärmt. Dann tropfte man 105 mg (0.4 mmol) **485**, in 2 ml Toluol gelöst, hinzu. DC-Kontrolle im Abstand von 15 min zeigte eine unpolare UV-aktive Substanz an, deren Menge ständig zunahm. Nach etwa 1.5 h Erhitzen unter Rückflußkühlung zum Sieden war kein Edukt mehr im DC erkennbar. Man ließ erkalten und fügte 10 ml Wasser und 5 ml 20 %-ige Salzsäure hinzu bis das Zink aufgelöst ist. Nach Zugabe von 40 ml Ether wurden die Schichten getrennt und die wäßrige Phase noch 2 x mit jeweils 20 ml Ether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden nach Trocknen über MgSO<sub>4</sub> filtriert und das Lsgm. i. Vak. abdestilliert. Der gelbliche Rückstand wurde an Kieselgel säulenchromatographisch gereinigt (Eluent Hexan-Essigester 1: 1). Man erhielt **489A** und **489B** im Gemisch.

Ausbeute 0.65 g (0.3 mmol) **489A/489B**, 80 %;

**489A/489B**: leicht gelbliches Öl

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>                      ber. C 78.48                      H 6.59  
(214.3)

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.15 (d, 2 H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz), 7.00 (d, 2 H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz), 5.95-5.85 (m, 2 H), 4.95 (d, 1 H, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz), 4.15 (s, 1 H), 3.55 (m, 1 H), 2.75 (dd, 1 H, <sup>2</sup>J = 17.5 Hz, <sup>3</sup>J = 10 Hz), 2.45 (dd, 1 H, <sup>2</sup>J = 17.5 Hz, <sup>3</sup>J = 3.5 Hz), 2.30 (s, 3 H);

**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 176.21, 136.97, 136.72, 133.52, 132.12, 129.51, 127.29, 89.64, 57.47, 44.86, 32.86, 20.99;



Mindermengenisomer

$C_{14}H_{14}O_2$

(214.3)

**$^1H$ -NMR** (250 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 7.20 (d, 2 H,  $^3J$  = 7.5 Hz), 6.95 (d, 2 H,  $^3J$  = 7.5 Hz), 5.95 (m, 2 H), 4.85 (d, 1 H,  $^3J$  = 5.5 Hz), 4.40 (s, 1 H), 3.55 (m, 1 H), 2.75 (dd, 1 H,  $^2J$  = 17.5 Hz,  $^3J$  = 10 Hz), 2.45 (dd, 1 H,  $^2J$  = 17.5 Hz,  $^3J$  = 3.5 Hz), 2.40 (s, 3 H);

**$^{13}C$ -NMR** (62.9 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 176.35, 137.79, 136.39, 132.90, 132.80, 130.78, 126.11, 88.90, 54.26, 44.74, 32.86, 19.75;

**489A/489B** im Gemisch:

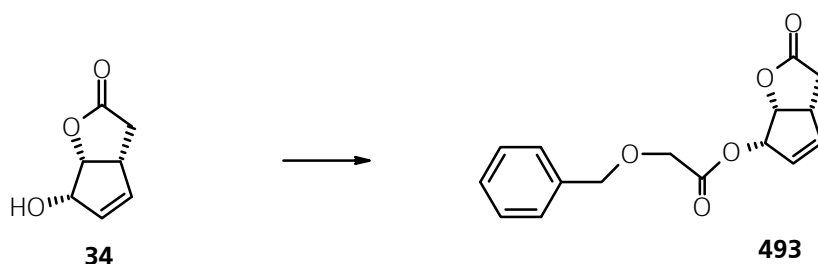
**IR** (KBr):  $\nu$  [ $cm^{-1}$ ] = 3054 (w), 3021 (w), 2955 (m), 2925 (m), 2869 (w), 1776 (vs), 1513 (m), 1487 (w), 1461 (w), 1417 (w), 1361 (w), 1347 (w), 1293 (w), 1224 (m), 1176 (s), 1158 (s), 1061 (w), 1018 (m), 1006 (m), 902 (m), 888 (w), 870 (vw), 846 (vw), 809 (w), 785 (w), 744 (m), 725 (w), 548 (vw), 517 (w), 501 (vw), 456 (vw), 442 (vw);

**MS** (EI, 70 °C):  $m/e$  (%) = 214 ( $[M]^+$ , 100), 185 (18.7), 172 (73.3), 169 (22.2), 157 (45.8), 156 (11.5), 155 (19.6), 154 (14.2), 153 (12.7), 144 (26.4), 143 (45.5), 142 (42.4), 141 (40.7), 130 (16.2), 129 (93.0), 128(62.8), 127 (16.9), 119 (19.4), 117 (10.5), 116 (15.5), 115 (41.8), 105 (15.9), 91 (23.7), 77 (10.8), 65 (9.5);

#### VI.6.2.41.

**( $\pm$ )-(3 $\alpha$ ,6 $\beta$ ,6 $\alpha$ )-6-(2-O-Benzoyloxyacetoxy)-3,3a,6,6a-tetrahydro-2H-cyclopenta[b]furan-2-one**

**{synonym: ( $\pm$ )-(1R\*S,5R\*S,8RS\*)-8-(2-O-Benzoyloxyacetoxy)-2-oxabicyclo[3.3.0]oct-6-en-3-on}** (493)



200 mg (1.4 mmol) **34** wurden in 10 ml trockenem THF und 3 ml trockenem Pyridin gelöst. Nach Kühlung auf 0 °C wurden eine Spatelspitze DMAP und anschließend 0.32 ml (0.37 g, 2.0 mmol,  $d = 1.17 \text{ g cm}^{-3}$ ) Benzyloxyacetylchlorid (**474**, siehe Vorschrift VI.6.1.2, Seite 223) hinzugefügt. Innerhalb 10 h ließ man auf RT auftauen, verdünnte mit 50 ml Ether und 40 ml Wasser, extrahierte die wäßrige Phase 3 x mit je 30 ml Ether. Nach Trocknen der vereinigten org. Phasen über  $\text{MgSO}_4$  wurde filtriert und das Lsgm. i. Vak. abdestilliert. Pyridin wurde durch wiederholtes Verdampfen mit wenig Toluol i. Vak. entfernt. Der ölige Rückstand wurde an Kieselgel säulenchromatographisch gereinigt (Eluent Hexan-Essigester 1:1)

Ausbeute 355 mg (1.2 mmol) **493**, 88 %;

**493**: Schmp. 44-45 °C

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_5$  ber. **C** 65.21 **H** 5.84  
(288.3) gef. **C** 65.56 **H** 6.07

**$^1\text{H-NMR}$**  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.25$  (m, 5 H, arom.-H), 5.90 (m, 1 H, H-4), 5.75 (m, 1 H, H-5), 5.65 (m, 1 H, H-6), 5.20 (m, 1 H, H-6a), 4.55 (d, 2 H, benzyl.  $-\text{CH}_2-$ ), 4.05 (s, 2 H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 3.40 (m, 1 H, H-3a), 2.75 (m, 1 H, H-2B), 2.30 (m, 1 H, H-2B);

<b>NOEDS</b> (250 MHz, $\text{CDCl}_3$ )									
	Beobachteter NOE [%]								
Eingestrahlt bei	H-4	H-5	H-6	H-6a	H-benzyl.	$-\text{OCH}_2-$	H-3a	H-3B	H-3A
H-4	-100	~ 3	0.6				<b>4.8 !</b>		3.1
H-5	~ 3	-100	~ 4		0.4	0.4	0.5		
H-6		<b>3.7 !</b>	-100	<b>11.6 !</b>	0.3	0.5	0.5		
H-6a			<b>13.6 !</b>	-100			<b>12.5 !</b>	0.5	
H- $\text{OCH}_2-$	0.3	0.5	0.7	0.3	4.5	-100			
H-3a	<b>5.2 !</b>	0.7	0.7	<b>12.7 !</b>			-100	7.1	
H-3B	-0.7			0.7			9	-100	30.3
H-3A	4.2	0.5	0.2				0.8	28.6	-100

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 175.44, 169.63, 136.86, 135.32, 128.93, 128.20, 127.89, 127.71, 79.03, 77.58, 73.04, 66.63, 43.32, 33.52$ ;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3268 (w), 3062 (w), 3034 (w), 2990 (vw), 2949 (w), 2935 (w), 2866 (w), 1768 (vs), 1750 (s, sh), 1497 (w), 1454 (w), 1431 (w), 1412 (w), 1394 (w), 1371 (w), 1347 (w), 1315 (w), 1299 (w), 1269 (w), 1189 (vs), 1175 (vs), 1130 (vs), 1059 (s), 1040 (w), 1026 (m), 1006 (m), 959 (w), 944 (w), 926 (w), 897 (w), 874 (vw), 856 (w), 815 (w), 786 (w), 773 (w), 742 (s), 718 (vw), 610 (w), 578 (w), 542 (w), 478 (vw), 433 (vw);

**MS** (EI, 100 °C):  $m/e$  (%) = 288 ( $[\text{M}]^+$ , 3.5), 182 (15.8), 165 (51.8), 123 (21.5), 107 (33.2), 91 (100.0);

#### VI.6.2.42.

**( $\pm$ )-(3 $\alpha$ ,6 $\alpha$ ,6 $\alpha$ )-5-Acetoxy-4-hydroxy-cyclopent-6-en-3-essigsäuremethylester (503)**

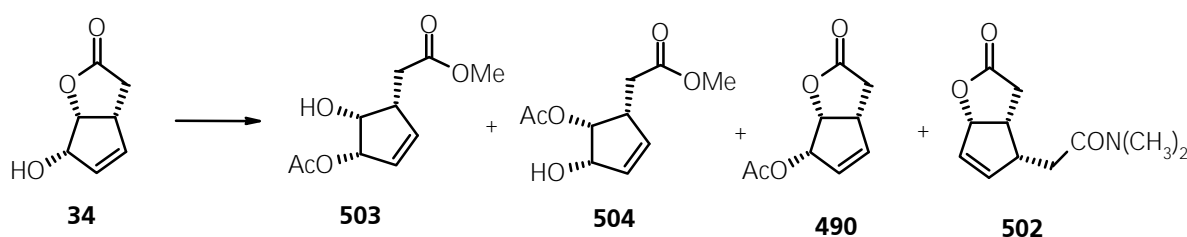
**( $\pm$ )-(3 $\alpha$ ,6 $\alpha$ ,6 $\alpha$ )-4-Acetoxy-5-hydroxy-cyclopent-6-en-3-essigsäuremethylester (504)**

**( $\pm$ )-(3 $\alpha$ ,6 $\beta$ ,6 $\alpha$ )-6-Acetoxy-3,3a,6,6a-tetrahydro-2H-cyclopenta[b]furan-2-one**

**{synonym: ( $\pm$ )-(1R\*S,5R\*S,8RS\*)-8-Acetoxy-2-oxabicyclo[3.3.0]oct-6-en-3-on} (490)**

**( $\pm$ )-(3 $\alpha$ ,4 $\beta$ ,6 $\alpha$ )-3,3a,4,6a-Tetrahydro-2H-cyclopenta[b]furan-2-one-4-N,N-dimethylacetamide**

**{synonym: ( $\pm$ )-(1R\*S, 5RS\*,6RS\*)-(2-Oxabicyclo[3.3.0]oct-7-en-3-on)-6-N,N-dimethylacetamid} (502)**



500 mg (3.5 mmol) **34** wurden in trockenem Xylol gelöst und auf 100 °C erwärmt. Man fügte 0.82 ml (0.75 g,  $d = 0.91 \text{ g cm}^{-3}$ , 5.6 mmol) DMA-DMA hinzu und destillierte das anfangs gebildete Methanol ab. Nach 20 h wird erneut 0.9 ml DMA-DMA hinzugefügt. Schließlich wurde die Lsg. weitere 52 h unter Schutzgasatmosphäre und Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren des Lsgm. i. Vak. wurde das zurück gebliebene gelbe Öl auf eine mit Hexan-Essig-

ester (1:1) aufgezogene Kieselgelsäule gebracht und **503**, **504** und **490** als Gemisch gesammelt (335 mg, ca. 45 %). **502** wurde mit reinem Essigester aus der Säule eluiert. Man erhielt 100 mg (0.5 mmol) **502** als ein gelbliches Öl, das nach Zugabe von wenig Diethylether kristallisierte.

Nach Umkristallisation erhielt man 73 mg (0.35 mmol) **502**, in 10 % Ausbeute, gelbliche Kristalle.

**502**: Schmp. 83-84.5 °C

$C_{11}H_{15}O_3N$	ber. <b>C</b> 63.14	<b>H</b> 7.23	<b>N</b> 6.69
(209.2)	gef. <b>C</b> 62.90	<b>H</b> 6.98	<b>N</b> 6.33

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 5.95 (m, 1 H), 5.85 (m, 1 H), 5.45 (m, 1 H), 3.40 (m, 2 H), 2.95 (s, 3 H), 2.90 (s, 3 H), 2.60-2.45 (m, 2 H), 2.40-2.20 (m, 2 H);

**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 176.97, 170.39, 140.10, 128.67, 88.92, 42.65, 39.29, 37.06, 35.39, 34.35, 29.87;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $cm^{-1}$ ] = 3049 (w), 2978 (m), 2945 (m), 2898 (m), 1756 (vs), 1651 (s), 1637 (s), 1496 (m), 1439 (m), 1417 (m), 1408 (m), 1398 (m), 1351 (m), 1319 (w), 1288 (w), 1266 (w), 1242 (vw), 1204 (w), 1177 (s), 1156 (m), 1134 (w), 1094 (w), 1062 (vw), 1027 (s), 1001 (s), 952 (w), 936 (w), 897 (m), 864 (w), 840 (w), 784 (m), 767 (m), 720 (m), 698 (m), 621 (vw), 583 (w), 556 (vw), 512 (vw);

**MS** (EI, 210 °C):  $m/e$  (%) = 209 ( $[M]^+$ , 1), 191 (1), 165 (52), 87 (22), 72 (100), 45 (20);

Das in der ersten Fraktion erhaltene Gemisch aus **503**, **504** und **490** wurde mit HPLC getrennt.

Analytik: Laufmittel: 50 % Essigester in Hexan; Säule Nucleosil 50-5, 250 x 4 mm;

$p$  = 11.5 MPa, flow 2.0 ml/min, RI-Detektion;

Retentionszeiten: **504**: 4.0 min; **490**: 4.7 min; **503**: 5.5 min;

Präparative Trennung: Laufmittel: ca. 40 % Essigester in Hexan, Säule: Nucleosil 50-5, 108 x 32 mm;  $p$  = 5.6 MPa, flow = 70 ml/min, RI-Detektion;

**504**: farbloses Öl

$C_{10}H_{14}O_5$	ber. <b>C</b> 56.07	<b>H</b> 6.59
(214.2)	gef. <b>C</b> 55.64	<b>H</b> 6.30

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.00 (m, 1 H), 5.75 (m, 1 H), 5.40 (m, 1 H), 4.40 (t, 1 H, <sup>3</sup>J = 6.2 Hz), 3.60 (s, 3 H), 3.05 (m, 1 H), 2.60 (dd, 1 H, <sup>2</sup>J = 17.5 Hz, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz), 2.55 (s, br., 1 H, -OH), 2.35 (dd, 1 H, <sup>2</sup>J = 17.5 Hz, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz), 2.00 (s, 3 H);

**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 173.41, 170.76, 138.58, 128.15, 77.62, 71.26, 51.60, 43.83, 34.22, 20.94;

**IR** (KBr):  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] = 3486 (m, br.), 3064 (vw), 2991 (w), 2954 (m), 1736 (vs), 1438 (s), 1418 (m), 1374 (s), 1315 (m), 1243 (vs), 1201 (m), 1170 (s), 1138 (m), 1124 (m), 1082 (m), 1060 (s), 1021 (s), 942 (w), 926 (w), 902 (vw), 865 (w), 818 (vw), 776 (vw), 749 (w), 700 (vw), 606 (w), 544 (vw), 470 (vw);

**MS** (EI, 80 °C): m/e (%) = 197 ([M]<sup>+</sup> - OH, 0.4), 183 (2), 171 (1.6), 154 (50), 139 (15), 123 (20), 111 (18), 95 (50), 94 (51), 81 (73), 67 (34), 55 (22), 43 (100);

---

**490:** farbloses Öl

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>                      ber. **C** 59.34                      **H** 5.43  
(182.2)

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.90 (m, 1 H), 5.75 (m, 1 H), 5.60 (m, 1 H), 5.10 (t, 1 H, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz), 3.45 (m, 1 H), 2.75 (dd, 1 H, <sup>2</sup>J = 17.5 Hz, <sup>3</sup>J = 10 Hz), 2.45 (dd, 1 H, <sup>2</sup>J = 17.5 Hz, <sup>3</sup>J = 3.7 Hz), 2.05 (s, 3 H);

**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 175.71, 170.38, 134.90, 129.66, 79.41, 77.33, 43.48, 33.81, 20.59;

**IR** (KBr):  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] = ist bei Vorschrift VI.6.2.47 angegeben.

**MS** (EI, 60 °C): m/e (%) = 225 ([M]<sup>+</sup> + Acetyl, 0.5), 182 ([M]<sup>+</sup>, 0.2), 140 (67.1), 122 (4.1), 95 (24.3), 94 (11.5), 83 (8.9), 81 (26.5), 80 (6.3), 43 (100.0);

---

**503:** farbloses Öl

$C_{10}H_{14}O_5$  ber. **C** 56.07 **H** 6.59

(214.2) gef. **C** 55.41 **H** 6.12

**$^1H$ -NMR** (250 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 5.95 (m, 2 H), 5.25 (t, 1 H,  $^3J$  = 6.3 Hz), 4.75 (m, 1 H), 3.60 (s, 3 H), 3.15 (m, 1 H), 2.60 (dd, 1 H,  $^2J$  = 17.5 Hz,  $^3J$  = 7.5 Hz), 2.50 (dd, 1 H,  $^2J$  = 17.5 Hz,  $^3J$  = 7.3 Hz), 2.40 (s, br., 1 H, -OH), 2.10 (s, 3 H);

**$^{13}C$ -NMR** (62.9 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 172.74, 170.66, 135.19, 132.07, 74.52, 73.95, 51.61, 42.30, 34.54, 20.62;

#### VI.6.2.43.

**( $\pm$ )-(3 $\alpha$ ,4 $\beta$ ,6 $\alpha$ )-3,3a,4,6a-Tetrahydro-2H-cyclopenta[b]furan-2-one-4-acetic acid-ethylester**

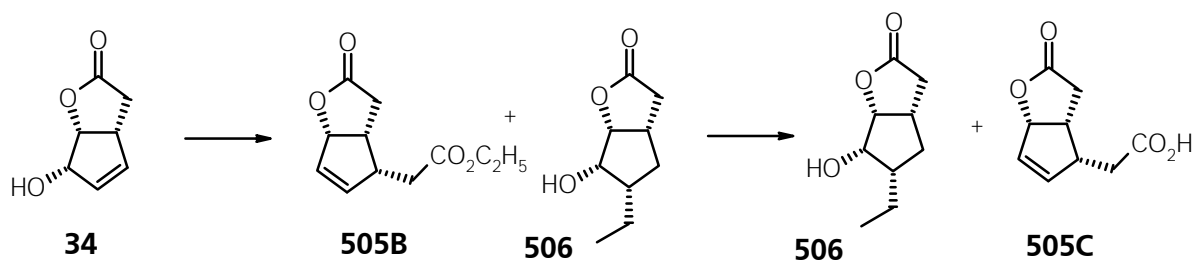
{synonym: ( $\pm$ )-(1R\*S, 5RS\*,6RS\*)-(2-Oxabicyclo[3.3.0]oct-7-en-3-on)-6-essigsäureethylester} (**505B**)

**( $\pm$ )-(3 $\alpha$ ,4 $\beta$ ,6 $\alpha$ )-3,3a,4,6a-Tetrahydro-2H-cyclopenta[b]furan-2-one-4-acetic acid**

{synonym: ( $\pm$ )-(1R\*S, 5RS\*,6RS\*)-(2-Oxabicyclo[3.3.0]oct-7-en-3-on)-6-essigsäure (**505C**) [117109-90-7]}

**( $\pm$ )-(3 $\alpha$ ,5 $\beta$ ,6 $\beta$ ,6 $\alpha$ )-Hexahydro-6-hydroxy-2H-cyclopenta[b]furan-2-one-5-ethane**

{synonym: ( $\pm$ )-(1R\*S,5RS\*,7RS\*,8RS\*)-(8-Hydroxy-2-oxabicyclo[3.3.0]octan-3-on)-7-ethan} (**506**)



100 mg (0.71 mmol) **34** wurden in 25 ml Triethylorthoacetat und einem Tropfen Propionsäure 60 h unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt. Alle 12 h wurde jeweils ein weiterer Tropfen Propionsäure hinzugefügt. Überschüssiges Reagenz wurde i. Vak. abdestilliert und der gelbliche Rückstand an Kieselgel säulenchromatographisch gereinigt (Eluent Hexan-Essigester 2:1). Man erhielt mehrere Mischfraktionen aus verschiedenen, nicht identifizierten Verbindungen. Eine

Mischfraktion aus 2 Komponenten, in der **505B** das Hauptprodukt war, wurde wie unten stehend behandelt.

**505B**: farbloses Öl, Ausbeute ca. 20 %.

$C_{11}H_{14}O_4$	ber. <b>C</b> 62.82	<b>H</b> 6.71
(210.2)	gef. <b>C</b> 63.08	<b>H</b> 6.39

**$^1H$ -NMR** (250 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 5.85 (m, 1 H), 5.75 (m, 1 H), 5.35 (m, 1 H), 4.00 (q, 2 H,  $^3J$  = 7.5 Hz), 3.25 (m, 2 H), 2.55-2.10 (m, 4 H), 1.10 (t, 3 H,  $^3J$  = 7.5 Hz);

**$^{13}C$ -NMR** (62.9 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 176.40, 171.38, 138.43, 128.96, 88.40, 60.47, 42.24, 39.24, 35.20, 29.24, 13.89;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $cm^{-1}$ ] = entspricht dem von **505A**, vgl. Vorschrift VI.6.2.54, Seite 303.

Mischfraktionen aus **505B** und **506** wurden mit methanolischer Kalilauge behandelt. Die Lsg. von **505B** wurde nach Verseifung mit HCl auf pH 2 eingestellt. Nach 2 h bei RT wurde mit  $NaHCO_3$  neutralisiert, das Lsgm. i. Vak. abdestilliert und zweimal mit je 30 ml Toluol verdampft, um Wasser azeotrop zu entfernen. Der Rückstand wurde in Methanol suspendiert und filtriert. Nach Entfernen des Lsgm. wurde der ölige Rückstand an einer Kieselgelsäule gereinigt (Eluent Hexan-Essigester 2:1). Die erste Fraktion bestand aus **506**, das aus wenig Ether-Pentan bei 0 °C kristallisierte. **505C** wurde mit Methanol-Essigester (1:1) eluiert.

**506**: Schmp. 70-72 °C

$C_9H_{14}O_3$	ber. <b>C</b> 63.51	<b>H</b> 8.29
(170.2)	gef. <b>C</b> 63.30	<b>H</b> 7.93

**$^1H$ -NMR** (250 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 4.80 (m, 1 H), 4.20 (m, 1 H), 2.95-2.75 (2 m, 2 H), 2.40 (m, 1 H), 2.23 (m, 1 H), 2.02 (s, br., 1 H), 1.75-1.55 (m, 2 H), 1.50-1.40 (m, 2 H), 0.95 (t, 3 H);

**$^{13}C$ -NMR** (62.9 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 178.58, 85.32, 72.17, 45.21, 36.55, 36.48, 35.12, 21.41, 12.60;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3416 (vs), 2958 (vs), 2937 (s), 2874 (m), 2860 (m), 1754 (vs), 1469 (m), 1452 (m), 1413 (w), 1380 (w), 1359 (s), 1342 (m), 1318 (s), 1285 (m), 1254 (m), 1209 (vs), 1190 (vs), 1164 (m), 1138 (m), 1122 (w), 1084 (s), 1070 (s), 1048 (s), 1032 (s), 1021 (s), 997 (w), 927 (m), 897 (w), 865 (w), 845 (w), 813 (m), 800 (m), 777 (w), 706 (m), 611 (m), 543 (m), 499 (w), 450 (w), 393 (w), 323 (w);

**MS** (EI, 70 °C):  $m/e$  (%) = 170 ( $[\text{M}]^+$ , 44.4), 152 (18.2), 141 (19.1), 124 (22.5), 110 (68.6), 95 (49.8), 81 (35.5), 72 (72.6), 67 (31.3), 57 (100.0), 43 (48.4), 41 (55.3), 29 (34.8);

**505C**: Schmp. 113-114 °C; Literatur: 114-115 °C <sup>[522a,522c]</sup>.

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$  (182.2)                      ber. **C** 59.34                      **H** 5.53

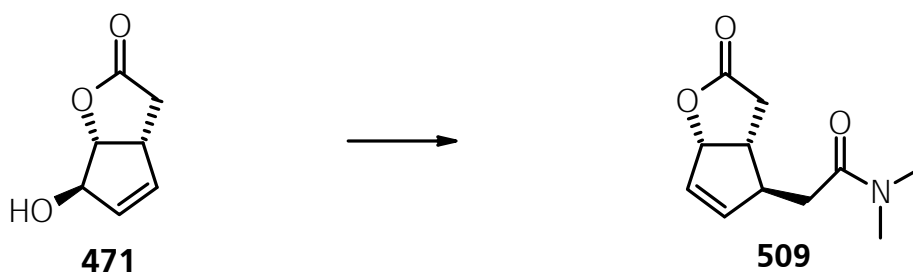
**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, Aceton- $d_6$ ):  $\delta$  = 5.85 (m, 1 H), 5.75 (m, 1 H), 5.35 (m, 1 H), 3.25 (m, 2 H), 2.55-2.10 (m, 4 H); spektroskopische Eigenschaften in Übereinstimmung mit Literaturangaben <sup>[522c]</sup>.

**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz, Aceton- $d_6$ ):  $\delta$  = 176.40, 172.85, 138.40, 129.02, 88.56, 42.65, 39.54, 34.87, 29.34; spektroskopische Eigenschaften in Übereinstimmung mit Literaturangaben <sup>[522c]</sup>.

#### VI.6.2.44.

**(±)-(3 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,6 $\alpha$ )-3,3a,4,6a-Tetrahydro-2H-cyclopenta[b]furan-2one-4-N,N-dimethylacetamide**

**{synonym: (±)-(1R\*S, 5RS\*,6R\*S)-(2-Oxabicyclo[3.3.0]oct-7-en-3-on)-6-N,N-dimethylacetamid} (509)**



110 mg (0.78 mmol) **471** werden in trockenem Xylol gelöst und auf 100 °C erwärmt. Man fügte 0.5 ml (0.46 g,  $d = 0.91 \text{ gcm}^{-3}$ , 4.5 mmol) N,N-Dimethylacetamid-dimethylacetal hinzu und destillierte das anfangs gebildete Methanol ab. Schließlich wurde die Lsg. 12 h unter Schutzgas-



atmosphäre und Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren des Lsgm. i. Vak. wird das zurück gebliebene gelbe Öl auf eine mit Hexan-Essigester (2:1) aufgezugene Kieselgelsäule gebracht und unpolarere Verunreinigungen abgetrennt. Das Produkt wird mit reinem Essigester aus der Säule eluiert. Man erhält ein gelbliches Öl, das nach Zugabe von wenig Diethylether kristallisierte.

Nach Umkristallisation erhielt man 110 mg (0.53 mmol, Ausbeute 68 %) **509** in leicht gelblichen Kristallen.

**509**: Schmp. 78-79 °C

$C_{11}H_{15}O_3N$	ber. <b>C</b> 63.14	<b>H</b> 7.23	<b>N</b> 6.69
(209.2)	gef. <b>C</b> 62.81	<b>H</b> 7.18	<b>N</b> 6.38

**$^1H$ -NMR** (250 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 6.10 (m, 1 H), 5.90 (m, 1 H), 5.50 (m, 1 H), 3.25 (m, 1 H), 3.03 (s, 3 H), 3.01 (s, 3 H), 2.75 (m, 1 H), 2.55-2.45 (m, 2 H), 2.40-2.25 (m, 2 H);

**$^{13}C$ -NMR** (62.9 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 177.22, 170.70, 141.07, 129.08, 88.73, 49.63, 42.28, 38.69, 37.00, 35.60, 35.27;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $cm^{-1}$ ] = 3064 (vw), 2946 (w), 2971 (w), 2928 (w), 2878 (w), 1756 (vs), 1635 (vs), 1501 (w), 1456 (w), 1416 (m), 1399 (m), 1366 (w), 1351 (m), 1339 (m), 1301 (vw), 1266 (w), 1214 (w), 1173 (s), 1149 (s), 1120 (w), 1068 (vw), 1042 (vw), 1020 (m), 984 (s), 959 (w), 936 (s), 890 (m), 877 (w), 816 (w), 804 (w), 764 (s), 686 (vw), 607 (m), 536 (m), 505 (w), 407 (w);

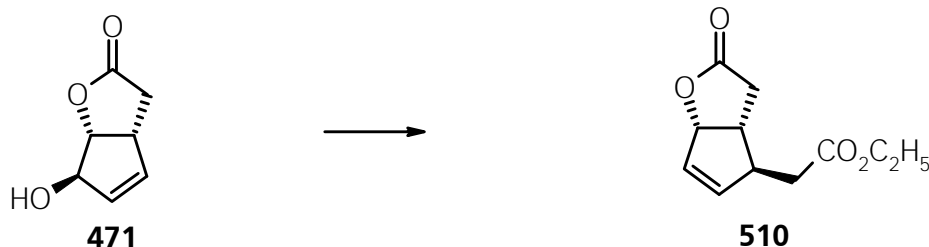
**MS** (EI, 50 °C): m/e (%) = 209 ( $[M]^+$ , 1.2), 191 (1), 165 (20), 87 (31), 72 (100), 45 (32);

---

## VI.6.2.45.

(±)-(3α,4α,6α)-3,3a,4,6a-Tetrahydro-2H-cyclopenta[b]furan-2-one-4-acetic acid-ethylester

{synonym: (±)-(1R\*S,5RS\*,6R\*S)-(2-Oxabicyclo[3.3.0]oct-7-en-3-on)-6-essigsäureethylester} (**510**)



100 mg (0.71 mmol) **471** wurden in 25 ml Triethylorthoacetat und einem Tropfen Propionsäure 10 h unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt. Überschüssiges Reagenz wurde i. Vak. abdestilliert und der ölige Rückstand an Kieselgel säulenchromatographisch gereinigt (Eluent Hexan-Essigester 2:1).

Ausbeute: 107 mg (0.51 mmol) **510**, 72 %

**510**: farbloses Öl

$C_{11}H_{14}O_4$	ber. <b>C</b> 62.82	<b>H</b> 6.71
(210.2)	gef. <b>C</b> 62.71	<b>H</b> 6.43

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 6.10 (m, 1 H), 5.85 (m, 1 H), 5.50 (m, 1 H), 4.20 (q, 2 H,  $^3J$  = 6.25 Hz), 3.10 (m, 1 H), 2.75 (m, 1 H), 2.55-2.45 (m, 2 H), 2.40-2.25 (m, 2 H), 1.25 (t, 3 H,  $^3J$  = 6.25 Hz);

**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 176.76, 171.61, 140.17, 129.65, 88.79, 60.73, 49.53, 41.97, 39.50, 35.44, 14.22;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $cm^{-1}$ ] = 3064 (vw), 2960 (m), 2930 (m), 2854 (w), 1776 (vs), 1732 (vs), 1619 (vw), 1543 (w), 1465 (w), 1446 (w), 1417 (w), 1392 (w), 1374 (m), 1339 (m), 1269 (m), 1260 (s), 1226 (m), 1173 (vs), 1115 (w), 1022 (s), 938 (w), 895 (w), 861 (w), 810 (vw), 760 (m), 535 (w);

**MS** (EI, 60 °C):  $m/e$  (%) = 210 ( $[M]^+$ , 4.4), 192 (12), 164 (65), 136 (61), 123 (24), 93 (78), 92 (68), 91 (100), 79 (51), 78 (41), 77 (61), 67 (35), 55 (25), 41 (33), 29 (88);



p = 11.5 MPa, flow 2.0 ml/min, RI-Detektion;

Retentionszeiten: **514**: 6.0 min; **513**: 6.7 min; **512**: 12 min;

Präparative Trennung: Laufmittel: ca. 3 % iso-Propanol in Hexan, Säule: Nucleosil 50-5, 240 x 16 mm; p = 4.2 MPa, flow = 10 ml/min, RI-Detektion;

**511**: leicht gelbliches Öl

Ausbeute: 216 mg (1.3 mmol), 52 %

$C_9H_{10}O_3$  ber. **C** 65.05 **H** 6.07  
(166.2)

**$^1H$ -NMR** (250 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 9.65 (s, 1 H), 5.95 (m, 1 H), 5.75 (m, 1 H), 5.40 (m, 1 H), 2.90 (m, 1 H), 2.60 (m, 1 H), 2.75-2.30 (m, 4 H);

**$^{13}C$ -NMR** (62.9 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 200.16, 176.59, 140.04, 129.08, 88.46, 48.66, 46.67, 41.74, 35.02;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $cm^{-1}$ ] = 3065 (w), 2942 (m), 2895 (m), 2849 (w), 2733 (w), 1768 (vs), 1719 (vs), 1415 (m), 1388 (m), 1368 (m), 1342 (m), 1290 (w), 1254 (w), 1175 (vs), 1123 (m), 1078 (m), 1022 (s), 979 (m), 968 (m), 812 (m), 870 (w), 812 (w), 758 (m), 607 (vw), 535 (w), 514 (vw);

**MS** (EI, 60 °C): m/e (%) = 166 ( $[M]^+$ , 4), 148 (55), 138 (38), 137 (33), 120 (35), 93 (100), 79 (50), 78 (49), 77 (50), 67 (25), 55 (22), 53 (22);

---

**514**: farbloses Öl

$C_{11}H_{16}O_4$  ber. **C** 62.25 **H** 7.60  
(212.2)

**$^1H$ -NMR** (270 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 5.85 (s, 2 H, H-5 und H-6), 4.95 (d,  $^3J=6.8$  Hz, 1 H, H-3a), 4.77 (q, 1 H,  $^3J=6.3$  Hz, H-2,  $CH_3-CH-O$ ), 4.65 (m, 1 H, H-6a), 3.73 (m, 2 H, H-4 als X-Teil eines  $ABX_3$ -Spinsystems und 1 H als A-Teil des  $ABX_3$ -Spinsystems,  $^3J = 7.8$  Hz), 3.45 (m, 1 H als B-Teil des  $ABX_3$ -Spinsystems,  $^3J = 7.8$  Hz), 2.75 (dd, 1 H, H-2B, B-Teil eines  $ABX$ -Spinsystems), 2.28 (dd, 1 H, H-2A, A-Teil eines  $ABX$ -Spinsystems), 1.35 (d, 3 H,  $^3J=6.3$  Hz,  $CH_3-CH-O$ ), 1.20 (t, 3 H,  $^3J=7.8$  Hz,  $CH_3-CH_2-O$ -, X-Teil des  $ABX_3$ -Spinsystems);

**<sup>13</sup>C-NMR** (67.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 175.72, 136.67, 130.66, 99.84, 87.10, 83.18, 61.53, 43.46, 32.44, 20.36, 15.09;

**IR** (KBr):  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] = 3064 (w), 2980 (s), 2834 (m), 2890 (m), 1781 (vs), 1739 (m), 1484 (vw), 1446 (m), 1419 (m), 1388 (m, sh), 1369 (m), 1343 (m), 1301 (w), 1230 (m), 1176 (vs), 1159 (vs), 1127 (vs), 1092 (s), 1085 (s), 1056 (vs), 1032 (vs), 1012 (s), 992 (m), 949 (m), 867 (m), 859 (m), 807 (w), 756 (m), 687 (vw), 547 (w), 502 (vw);

**MS** (EI, 60 °C): m/e (%) = 197 ([M]<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub><sup>-</sup>, 1.2), 167 (4.9), 123 (29.6), 95 (16.8), 81 (7.2), 73 (100.0), 45 (58.8);

---

**513**: farbloses Öl

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>                      ber. **C** 62.25                      **H** 7.60  
(212.2)

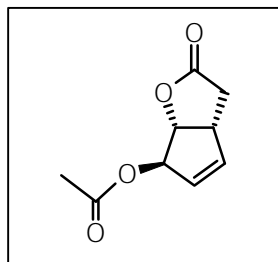
**<sup>1</sup>H-NMR** (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.80 (s, 2 H, H-5 und H-6), 4.78 (d, <sup>3</sup>J=6.8 Hz, 1 H, H-3a), 4.75 (q, 1 H, <sup>3</sup>J=6.3 Hz, H-2, CH<sub>3</sub>-CH-O), 4.71 (m, 1 H, H-6a), 3.60 (m, 1 H, H-4, Teil eines AB-Spinsystems), 3.55 (m, 1 H als A-Teil des ABX<sub>3</sub>-Spinsystems, <sup>3</sup>J=7.8 Hz), 3.47 (m, 1 H als B-Teil des ABX<sub>3</sub>-Spinsystems, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz), 2.63 (dd, 1 H, H-2B, B-Teil eines AB-Spinsystems), 2.25 (dd, 1 H, H-2A, A-Teil eines AB-Spinsystems), 1.23 (d, 3 H, <sup>3</sup>J=6.3 Hz, CH<sub>3</sub>-CH-O), 1.08 (t, 3 H, <sup>3</sup>J=7.8 Hz, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-O-, Teil des ABX<sub>3</sub>-Spinsystems);

**<sup>13</sup>C-NMR** (67.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 175.74, 136.50, 131.18, 99.46, 86.72, 83.54, 60.93, 43.52, 32.41, 20.44, 15.19;

**IR** (KBr):  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] = identisch mit **514**

**MS** (EI, 60 °C): m/e (%) = 197 ([M]<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub><sup>-</sup>, 2.9), 167 (8.1), 123 (51.9), 95 (27.5), 81 (11.6), 73 (100.0), 45 (81.4);

---



**512:** farbloses Öl

$C_9H_{10}O_4$   
(182.2)

ber. **C** 59.34

**H** 5.43

**$^1H$ -NMR** (270 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 5.95-5.85 (m, 2 H), 5.60 (s, 1 H), 4.95 (d, 1 H,  $^3J$  = 5.5 Hz), 3.65 (m, 1 H), 2.80 (dd, 1 H,  $^2J$  = 17.5 Hz,  $^3J$  = 10 Hz), 2.45 (dd, 1 H,  $^2J$  = 17.5 Hz,  $^3J$  = 3.5 Hz), 2.0 (s, 3 H);

**$^{13}C$ -NMR** (67.9 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 175.18, 169.89, 138.80, 129.03, 85.37, 82.10, 43.71, 32.21, 20.83;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $cm^{-1}$ ] = 3069 (w), 2971 (m), 2937 (m), 2859 (w), 1780 (vs), 1736 (vs), 1419 (m), 1367 (s), 1303 (w), 1235 (vs), 1176 (vs), 1160 (vs), 1114 (w), 1082 (m), 1026 (s), 990 (m), 970 (m), 909 (m), 868 (m), 854 (w), 809 (w), 793 (vw), 759 (m), 693 (w), 645 (vw), 605 (w), 552 (w), 536 (w);

**MS** (EI, 60 °C):  $m/e$  (%) = 182 ( $[M]^+$ , 1.2), 140 (100.0), 122 (17.6), 95 (24.3), 94 (11.5), 83 (13.4), 81 (30.3), 80 (11.7), 73 (10.8), 43 (83.5);

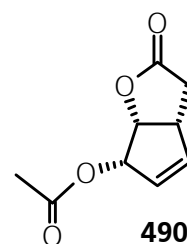
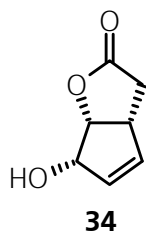
#### VI.6.2.47.

**(±)-(3 $\alpha$ ,6 $\beta$ ,6 $\alpha$ )-6-Acetoxy-3,3a,6,6a-tetrahydro-2H-cyclopenta[b]furan-2-one**

{synonym: (±)-(1R\*S,5R\*S,8S\*R)-8-Acetoxy-2-oxabicyclo[3.3.0]oct-6-en-3-on} ((±)-490)

**(-)-[3aR-(3 $\alpha$ ,6 $\beta$ ,6 $\alpha$ )]-6-Acetoxy-3,3a,6,6a-tetrahydro-2H-cyclopenta[b]furan-2-one**

{synonym: (-)-(1R,5R,8S)-8-Acetoxy-2-oxabicyclo[3.3.0]oct-6-en-3-on} ((-)-490)



500 mg (3.6 mmol) **34** wurden in 50 ml trockenem THF gelöst und 1.0 ml (0.73 g, 7.2 mmol,  $d = 0.726 \text{ g cm}^{-3}$ ) Triethylamin zugegeben. Nach Kühlen auf 0 °C wurden 1.4 Mol-äqu. Acetylchlorid (395 mg) zugegeben. und über Nacht bei RT rühren gelassen. Die Lsg. wurde mit 100 ml Ether und 50 ml Wasser versetzt. Nach Trennen der Phasen wurde die wäßrige Phase 3 x mit 25 ml Ether extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten org. Phasen über  $\text{MgSO}_4$  wurde filtriert und das Lsgm. i. Vak. abdestilliert. Der ölige Rückstand wurde an einer kurzen Kieselgelsäule mit Hexan-Essigester (1:1) chromatographisch gereinigt.

Ausbeute: 580 mg (3.2 mmol) **490**, 90 %

(±)-**490**: farbloses Öl (racemisch); (-)-**490**: Schmp. 68 °C (enantiomerenrein)

$[\alpha]_{\text{D}}^{22} = -140^\circ$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ )

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$	ber. <b>C</b> 59.34	<b>H</b> 5.43
(182.2)	gef. <b>C</b> 59.28	<b>H</b> 5.26

**$^1\text{H-NMR}$**  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.90$  (m, 1 H), 5.75 (m, 1 H), 5.60 (m, 1 H), 5.10 (t, 1 H,  $^3J = 5.5$  Hz), 3.45 (m, 1 H), 2.75 (dd, 1 H,  $^2J = 17.5$  Hz,  $^3J = 10$  Hz), 2.45 (dd, 1 H,  $^2J = 17.5$  Hz,  $^3J = 3.7$  Hz), 2.05 (s, 3 H);

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 175.71$ , 170.38, 134.90, 129.66, 79.41, 77.33, 43.48, 33.81, 20.59;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3070 (w), 2984 (m), 2938 (m), 1774 (vs), 1735 (vs), 1643 (m), 1418 (m), 1368 (s), 1295 (m), 1255 (vs), 1232 (vs), 1175 (vs), 1160 (vs), 1126 (s), 1064 (s), 1047 (s), 1033 (s), 922 (s), 902 (s), 872 (m), 846 (w), 812 (s), 742 (s), 703 (vw), 645 (w), 616 (m), 601 (m), 542 (m), 516 (vw), 437 (vw);

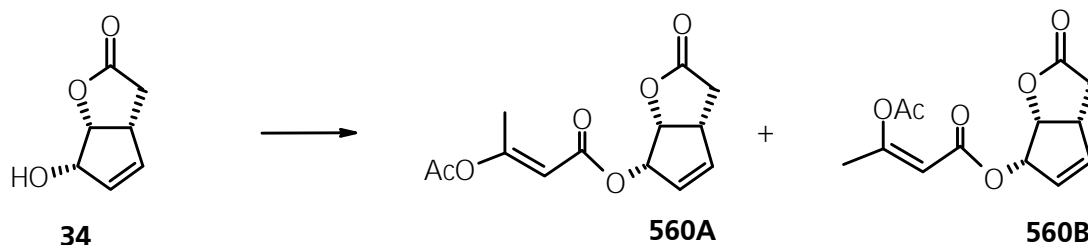
**MS** (EI, 60 °C):  $m/e$  (%) = 225 ( $[\text{M}]^+ + \text{Acetyl}$ , 0.5), 182 ( $[\text{M}]^+$ , 0.2), 140 (67.1), 122 (4.1), 95 (24.3), 94 (11.5), 83 (8.9), 81 (26.5), 80 (6.3), 43 (100.0);

---

## VI.6.2.48.

(±)-(2E,3α,6β,6α)-6-[(3-Acetoxy-3-methylprop-2-enyl-1-oxo)oxy]-3,3a,6,6a-tetrahydro-2H-cyclopenta[b]furan-2-one (560A)

(±)-(2Z,3α,6β,6α)-6-[(3-Acetoxy-3-methylprop-2-enyl-1-oxo)oxy]-3,3a,6,6a-tetrahydro-2H-cyclopenta[b]furan-2-one (560B)



In einem Versuch, die Acetylierung von **34** gemäß Vorschrift VI.6.2.47 oben, Seite 290 bei höheren Temperaturen (ca. 50 °C) und größerem Überschuß an Reagentien eine Beschleunigung der Reaktion zu erzielen, führte zur Bildung von  $\beta$ -Ketocarbonsäuren (Esterkondensation in einer Claisen-Kondensation) an der Acetylgruppe, die in Form ihrer Enolacetate (E/Z-Gemisch, trennbar mit HPLC) isoliert werden konnten.

E: **560A**: farbloses Öl

$C_{13}H_{14}O_6$	ber. <b>C</b> 58.65	<b>H</b> 5.30
(266.3)	gef. <b>C</b> 58.17	<b>H</b> 5.21

**$^1H$ -NMR** (250 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 5.80 (m, 2 H), 5.70 (s, 1 H), 5.65 (m, 1 H), 5.23 (m, 1 H), 3.45 (m, 1 H), 2.75 (dd, 1 H,  $^2J$  = 17.5 Hz,  $^3J$  = 10 Hz), 2.35 (dd, 1 H,  $^2J$  = 17.5 Hz,  $^3J$  = 3.7 Hz), 2.30 (s, 3 H), 2.05 (s, 3 H);

**$^{13}C$ -NMR** (62.9 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 175.62, 167.82, 166.11, 164.74, 134.75, 129.60, 109.05, 79.51, 77.23, 43.50, 33.71, 20.91, 18.13;

Z: **560B**: farbloses Öl

$C_{13}H_{14}O_6$	ber. <b>C</b> 58.65	<b>H</b> 5.30
(266.3)	gef. <b>C</b> 58.29	<b>H</b> 5.13



**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.90 (m, 2 H), 5.70 (m, 1 H), 5.68 (s, 1 H), 5.20 (t, 1 H, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz), 3.45 (m, 1 H), 2.75 (dd, 1 H, <sup>2</sup>J = 17.5 Hz, <sup>3</sup>J = 10 Hz), 2.40 (dd, 1 H, <sup>2</sup>J = 17.5 Hz, <sup>3</sup>J = 3.7 Hz), 2.25 (s, 3 H), 2.05 (s, 3 H);

**<sup>13</sup>C-NMR** (67.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 175.73, 167.79, 162.97, 161.28, 134.60, 130.00, 107.51, 79.63, 77.01, 43.63, 33.91, 21.71, 20.89;

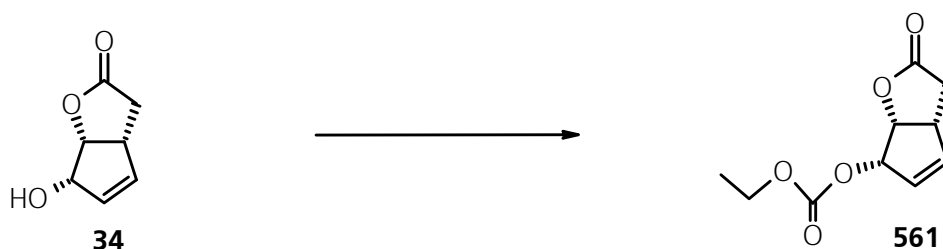
#### VI.6.2.49.

**(±)-(3α,6β,6α)-6-Ethylloxycarbonyloxy-3,3a,6,6a-tetrahydro-2H-cyclopenta[b]furan-2-one**

**{synonym: (±)-(1R\*S,5R\*S,8S\*R)-8-Ethylloxycarbonyloxy-2-oxabicyclo[3.3.0]oct-6-en-3-on} ((±)-561)**

**(-)-[(3aR-(3α,6β,6α)]-6-Ethylloxycarbonyloxy-3,3a,6,6a-tetrahydro-2H-cyclopenta[b]furan-2-one**

**{synonym: (-)-(1R,5R,8S)-8-Ethylloxycarbonyloxy-2-oxabicyclo[3.3.0]oct-6-en-3-on} ((-)-561)**



1.0 g (7.1 mmol) (-)-**34** wurden in 25 ml trockenem THF und 5 ml trockenem Pyridin gelöst und zu der auf 0 °C gekühlten Lsg. unter Rühren 1.5 mol-äqu. Chlorameisensäureethylester getropft. DC-Kontrolle nach 2 h Rühren bei RT zeigte noch Edukt. Deshalb wurde nochmals so lange Chlorameisensäureethylester zugesetzt bis fast vollständiger Umsatz erzielt werden konnte. Die Reaktion wurde in 100 ml ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. gegossen und 4 x mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden getrocknet (MgSO<sub>4</sub>), filtriert und das Lsgm. i. Vak. abdestilliert. Überschüssiges Pyridin wurde i. Vak. durch wiederholtes Verdampfen mit Toluol vollständig entfernt. Das so erhaltene Öl (Rohausbeute 1.4 g, 95 %) ist für weitere Umsetzungen genügend rein und kristallisiert in der racemischen Reihe meist beim Anreiben mit Essigester-Hexan aus.

In der enantiomerenreinen Reihe kann (-)-**561** nur nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel und nachfolgender Kristallisation aus Ether/Pentan bei -10 °C kristallisiert werden. Es fällt hier als amorphe Kristallmasse an.

Für analytische Zwecke wurde eine Probe aus wenig Diethylether nach Zusatz von Hexan bei 0 °C umkristallisiert.

(±)-**561**: Schmp. 78 °C (racemisch); (-)-**561**: Schmp. 45-46 °C (enantiomerenrein)

$C_{10}H_{12}O_5$	ber. <b>C</b> 56.70	<b>H</b> 5.51
(212.2)	gef. <b>C</b> 56.53	<b>H</b> 5.32

**<sup>1</sup>H-NMR** (270 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 6.90 (m, 1 H), 6.80 (m, 1 H), 5.5 (m, 1 H), 5.20 (t, 1 H,  $^3J$  = 5 Hz), 4.25 (q, 2 H,  $^3J$  = 6.5 Hz), 3.45 (m, 1 H), 2.75 (dd, 1 H,  $^2J$  = 17.5 Hz,  $^3J$  = 12 Hz), 2.45 (dd, 1 H,  $^2J$  = 17.5 Hz,  $^3J$  = 2.5 Hz), 1.30 (t, 3 H,  $^3J$  = 6.5 Hz);

**<sup>13</sup>C-NMR** (67.9 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 175.44, 154.27, 135.37, 129.19, 80.04, 79.21, 64.34, 43.44, 33.70, 14.05;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $cm^{-1}$ ] = 3004 (w), 2986 (w), 2939 (w), 2917 (w), 2849 (vw), 1777 (s), 1742 (vs), 1482 (w), 1445 (w), 1411 (w), 1370 (m), 1350 (w), 1338 (m), 1308 (w), 1295 (w), 1261 (s), 1238 (s), 1178 (m), 1163 (m), 1157 (m), 1134 (w), 1122 (vw), 1081 (vw), 1044 (m), 1018 (m), 1006 (m), 987 (m), 954 (vw), 930 (w), 908 (m), 871 (w), 844 (w), 813 (m), 792 (m), 741 (m), 549 (vw), 514 (vw), 411 (vw);

**MS** (EI, 100 °C):  $m/e$  (%) = 212 ( $[M]^+$ , 1.5), 168 (4), 140 (100), 123 (37), 111 (15), 98 (40), 95 (58), 81 (95), 70 (26), 55 (13), 42 (14), 29 (52);

---

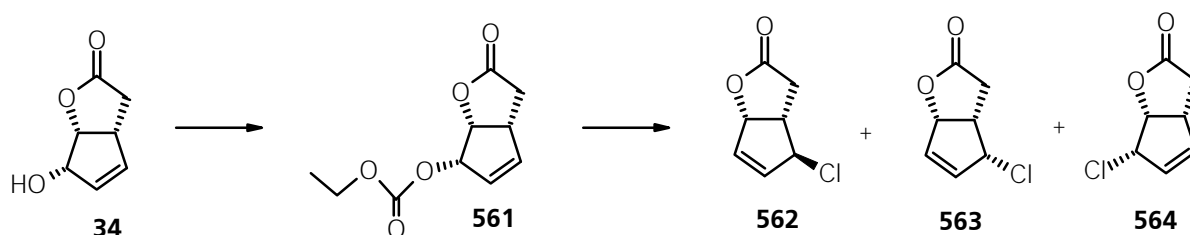
## VI.6.2.50.

(±)-(3α,4α,6α)-4-Chlor-3,3a,4,6a-tetrahydro-2H-cyclopenta[b]furan-2-one

{synonym: (±)-(1RS\*,5RS\*,6S\*R)-6-*exo*-Chlor-2-oxabicyclo[3.3.0]oct-7-en-3-on} (562)

(±)-(3α,4β,α)-4-Chlor-3,3a,4,6a-tetrahydro-2H-cyclopenta[b]furan-2-one

{synonym: (±)-(1RS\*,5RS\*,6SR\*)-6-*endo*-Chlor-2-oxabicyclo[3.3.0]oct-7-en-3-on} (563)



Wurde die Reaktion nach Vorschrift VI.6.2.49 in Dichlormethan mit Triethylamin als Base bei 0 °C unter Erwärmung auf RT durchgeführt, so konnte man nach einiger Zeit unter Gasentwicklung auch die Bildung von **562** und **563**, sowie geringe Mengen an **564** im DC beobachten. Nach wäßriger Aufarbeitung und chromatographischer Trennung der Produkte erhielt man als Hauptfraktion **562** und **563**.

**562**: farbloses Öl

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Cl                      ber. **C** 53.02                      **H** 4.45                      **Cl** 22.36  
(158.5)

**<sup>1</sup>H-NMR** (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.90 (m, 1 H), 5.75 (m, 1 H), 5.0 (d, 1 H, H-6a), 4.80 (s, br. H-4), 3.72 (m, 1 H, H-3a), 2.75 (dd, 1 H, H-3B), 2.40 (dd, 1 H, H-3A);

Die angegebene Konfiguration ergibt sich aus dem Kopplungsmuster, sowie der chemischen Verschiebung.

**<sup>13</sup>C-NMR** (67.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 174.57, 136.43, 130.92, 87.66, 64.35, 43.54, 31.94;

**MS** (EI, 40 °C): m/e (%) = 158 ([M]<sup>+</sup>, 48.2), 129 (30.8), 123 (19.7), 114 (11.6), 101 (9.1), 95 (24.1), 81 (100.0), 79 (20.8), 77 (15.9), 67 (12.8), 65 (17.7);

**563:** farbloses Öl

$C_7H_7O_2Cl$  ber. **C** 53.02 **H** 4.45 **Cl** 22.36

(158.5) gef. **C** 53.25 **H** 4.45

**$^1H$ -NMR** (250 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 6.20 (m, 2 H, H-5 und H-6), 5.42 (d, 1 H, H-6a, weitere Kopplung zu den allylischen Protonen), 5.10 (d, 1 H, H-4, weitere Kopplung zu den allylischen Protonen), 3.45 (m, 1 H, H-3a), 2.98 (dd, 1 H, H-3B), 2.75 (dd, 1 H, H-3A);

<b>NOEDS</b> (250 MHz, $CDCl_3$ )							
	Beobachteter NOE [%]						
Eingestrahlt bei	H-6	H-5	H-6a	H-4	H-3a	H-3B	H-3A
H-6 links	-100	(↓) -17		1.5		- 0.8 ?	0.9 ?
H-5 rechts	(↓) -16	-100	1.7			- 1.4 ?	1.1 ?
H-6a	0.6	1.1	-100	0.2	2.5	- 0.2	0.5
H-4	1.7	0.4		-100	3.3		0.3
H-3a			2.7	3.8	-100		2.7
H-3B				0.4		-100	9.1
H-3A			0.2		2.9	10.6	-100

Die mit Fragezeichen versehenen Zuwächse ließen sich nicht eindeutig erklären oder zuweisen.

Die Zuwächse an **563** sind nicht charakteristisch, eine eindeutige Bestimmung der Konfiguration konnte durch NOEDS nicht getroffen werden. Das Kopplungsmuster der Protonen an C-3a, C-4 und C-6 deutet daraufhin, daß **563** die angegebene Konfiguration aufweist. Das Kopplungsmuster der Protonen in **563** weist auf eine symmetrische Umgebung der Protonen hin, während bei **564** eine unsymmetrische Umgebung vorhanden ist (**564** ist dem  $^1H$ -NMR-Spektrum von **34** sehr ähnlich). Das gleiche Kopplungsmuster wie bei **563** findet sich auch in **457**, daher ist die angegebene Konfiguration für **563** wahrscheinlich.

**$^{13}C$ -NMR** (67.9 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 175.47, 137.92, 131.31, 85.90, 62.98, 41.30, 31.66;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3076 (w), 2953 (m), 1777 (vs), 1414 (m), 1362 (s), 1336 (m), 1291 (m), 1238 (s), 1164 (vs), 1118 (m), 1095 (m), 1072 (m), 1034 (s), 1003 (m), 988 (m), 975 (s), 897 (m), 871 (m), 812 (s), 759 (m), 718 (vw), 730 (w), 681 (w), 611 (w), 573 (vw), 545 (w), 512 (w), 458 (w);

**MS** (EI, 80 °C):  $m/e$  (%) = 158 ( $[M]^+$ , 6.3), 123 (5.7), 102 (5.0), 95 (7.1), 79 (100.0), 77 (16.2);

### VI.6.2.51.

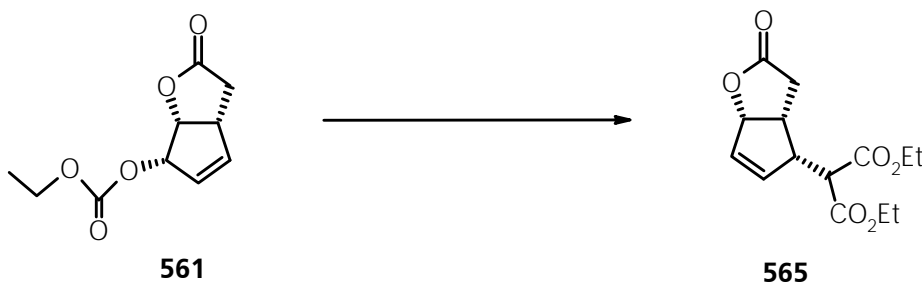
**(±)-(3 $\alpha$ ,4 $\beta$ ,6 $\alpha$ )-2-(3,3a,4,6a-Tetrahydro-2H-cyclopenta[b]furan-2-one-4-yl)-malonsäurediethylester**

**{synonym: (±)-(1R<sup>\*</sup>,5R<sup>\*</sup>S,6R<sup>\*</sup>S)-6-Dicarbethoxymethyl-2-oxabicyclo[3.3.0]oct-7-en-3-on;**

**synonym: (±)-6-endo-Dicarbethoxymethyl-2-oxabicyclo[3.3.0]oct-7-en-3-on} ((±)-565)**

**(+)-[(3aR-(3 $\alpha$ ,4 $\beta$ ,6 $\alpha$ )]-2-(3,3a,4,6a-Tetrahydro-2H-cyclopenta[b]furan-2-one-4-yl)-malonsäurediethylester**

**{synonym: (+)-(1S,5R,6R)-6-Dicarbethoxymethyl-2-oxabicyclo[3.3.0]oct-7-en-3-on} ((+)-565)**



1.6 g (7.5 mmol) (±)-**561**, erhalten in Rohausbeute, und 0.30 g (0.26 mmol, 3 Mol-%)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  wurden in 75 ml trockenem THF unter Rühren und Schutzgasatmosphäre gelöst. Nach etwa 5 min Rühren bei RT beobachtete man eine Trübung und fügte 100 mg  $\text{PPh}_3$  hinzu. Eine Lsg. von 1.5 Mol-äqu. Natriummalonsäurediethylester, bereitet aus 1.8 g (11 mmol) Malonsäurediethylester und 253 mg (11 mmol) Natriumhydrid (80 % in Mineralöl) in trockenem THF, wurde auf einmal zugegeben. Die Lsg. wurde dabei klar, trübte sich aber unter weiterer Gelbfärbung nach einiger Zeit wieder ein. Nach vollständigem Umsatz (DC-Kontrolle, etwa nach 1 h Rühren bei ca. 30 °C) wurde die Reaktionslsg. in Wasser gegossen und 3 x mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert und das Lsgm. i. Vak. abdestilliert. Nach chromatographischer Reinigung (Eluent Hexan-Essigester 5:1) an einer Kieselgelsäule erhielt man (±)-**565** als farbloses Öl, jedoch bei Verwendung enantiomerenreinen (-)-**561** kristallisierte (+)-**565** nach vollständigem Entfernen des Lsgm. i. Vak. bei RT aus. Durch Umkristallisation aus Ether/Pentan bei 0 °C erhielt man eine analysenreine Probe.

Ausbeute: 1.9 g (6.7 mmol) **565**, 89 %

(±)-**565**: farbloses Öl (racemisch); (+)-**565**: Schmp. 53 °C (Ether/Pentan, enantiomerenrein);

$[\alpha]_D^{22} = +67^\circ$  (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>).

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub> ber. C 59.57 H 6.43  
(282.3) gef. C 59.45 H 6.24

**<sup>1</sup>H-NMR** (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.90 (m, 2 H, H-5, H-6), 5.45 (dd, 1 H, H-6a), 4.20 (m, 4 H, OCH<sub>2</sub>-), 3.55 (m, 1 H, H-4), 3.42 (m, 1 H, H-3a), 3.32 (d, <sup>3</sup>J = 11.6 Hz, H-2), 2.45 (dd, <sup>2</sup>J = 18.2 Hz, <sup>3</sup>J = 9.8 Hz, H-3B) 2.25 (dd, <sup>2</sup>J = 18.2 Hz, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, H-3A), 1.25 (t, 6 H, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, -CH<sub>3</sub>);

NOEDS (250 MHz, CDCl <sub>3</sub> )									
	beobachteter NOE [%]								
Eingestrahlt bei	H-5 H-6	H-6a	OCH <sub>2</sub> -	H-4	H-3a	H-2	H-3B	H-3A	-CH <sub>3</sub>
H-5, H-6	- 200	6.1	1.1	5.3		2.5			0.7
H-6a	<b>6.1 !</b>	- 100			<b>~ 8 !</b>				
OCH <sub>2</sub> -	0.3		- 100			0.2			5.3
H-4	6.4	1.7		-100	+				
H-3a		<b>10.5 !</b>		+	- 100		6.5	0.7	
H-2	2.5		0.9		(↓) - 10	- 100		<b>10.6 !</b>	
H-3B		-0.3	0.6				- 100	15.6	
H-3A		0.5		1.3	~ 8	<b>18.4 !</b>	20.5	- 100	

**<sup>13</sup>C-NMR** (67.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 175.89, 167.68, 167.49, 135.66, 130.28, 87.74, 61.67, 52.86, 45.57, 39.46, 29.45, 13.78;

**IR** (KBr): ν [cm<sup>-1</sup>] = 3074 (vw), 2979 (w), 2937 (w), 1785 (vs), 1750 (m, sh), 1694 (vw), 1418 (m), 1360 (m), 1341 (m), 1249 (m), 1246 (m), 1230 (m), 1207 (m), 1173 (s), 1155 (s), 1113 (w),

1066 (m), 1026 (s), 1010 (m), 954 (vw), 900 (s), 877 (s), 815 (s), 788 (m), 772 (m), 741 (w), 650 (w), 548 (w), 499 (vw), 449 (w);

**MS** (EI, 100 °C):  $m/e$  (%) = 282 ( $[M]^+$ , 0.5), 264 (38), 245 (16), 236 (100), 213 (17), 163 (44), 163 (76), 145 (54), 135 (51), 113 (45), 91 (36), 79 (17), 29 (37);

### VI.6.2.52.

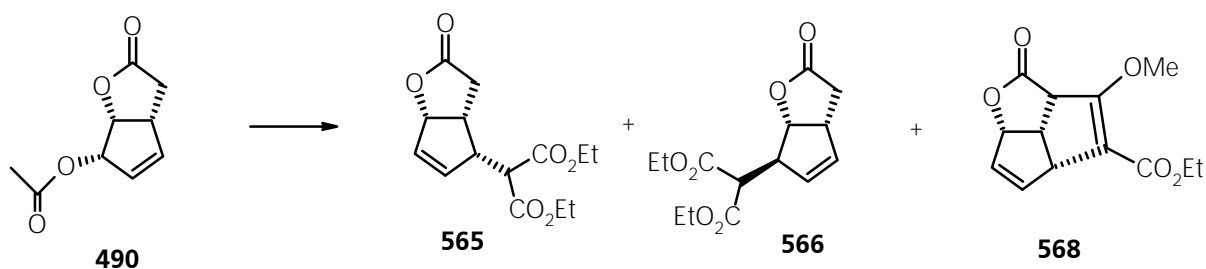
**(±)-(3 $\alpha$ ,4 $\beta$ ,6 $\alpha$ )-2-(3,3a,4,6a-Tetrahydro-2H-cyclopenta[b]furan-2-one-4-yl)-malonsäurediethylester (565)**

**(±)-(3 $\alpha$ ,6 $\alpha$ ,6 $\alpha$ )-2-(3,3a,6,6a-Tetrahydro-2H-cyclopenta[b]furan-2-one-4-yl)-malonsäurediethylester**

**{synonym: (±)-(1R\*S,5R\*S,8RS\*)-8-Dicarbethoxymethyl-2-oxabicyclo[3.3.0]oct-6-en-3-on**

**synonym: (±)-8-exo-Dicarbethoxymethyl-2-oxabicyclo[3.3.0]oct-6-en-3-on}** (566)

**(±)-(2 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,6 $\alpha$ ,6 $\beta$ )-2a,4a,6a,6b-Tetrahydro-3-methoxy-pentaleno[1,6-bc]-furan-2-one-4-carbonsäureethylester (568)**



Setzt man gemäß Vorschrift VI.6.2.51 oben (Seite 297) anstelle des Carbonats **561** das Acetat **490** für diese Reaktion als Substrat ein, so findet selbst nach mehreren Stunden Rühren bei RT nur wenig Umsatz statt. Temperaturerhöhung auf 55 °C führt nach 8 h Reaktionsdauer zu einem Produktgemisch. DC zeigt zwar kaum mehr Edukt, doch neben **565** und wenig **566** einen hohen Anteil eines stark polaren UV-aktiven Fleckes. Diese Substanzen wurden auch beobachtet, wenn das Carbonat **561** bei erhöhter Temperatur umgesetzt wurde.

450 mg (2.1 mmol) **490**, und 72 mg (0.06 mmol, 3 Mol-%)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  wurden in 10 ml trockenem THF unter Rühren und Schutzgasatmosphäre gelöst. Eine Lsg. von 2 Mol-äqu. Natriummalonsäurediethylester, bereitet aus 1.0 g (6.2 mmol) Malonsäurediethylester und 185 mg (6.4 mmol) Natriumhydrid (80 % in Mineralöl) in trockenem THF, wurde auf einmal zugegeben. Die Lsg. wurde in einem Wasserbad auf 55 °C erwärmt. Unter Gasentwicklung setzt die Reaktion ein. Edukt setzt sich langsam um, DC zeigte **565** und mit zunehmender Reaktionsdauer die Zunahme eines polarerer Produktes an (stark UV-aktiver Fleck). Nach Abkühlen auf RT wurde die

Reaktion mit wenig Methanol verdünnt und tropfenweise mit 10 % Salzsäure auf pH 5 eingestellt. Die Lsg. wurde durch eine mit Celite gefüllte Glasfilternutsche abgesaugt und das Lsgm. i. Vak. weitgehend entfernt. Man nahm in Methanol auf und fügte 10-15 ml einer etherischen Diazomethan-Lsg. (bereitet nach Vorschrift VI.6.1.6) in Portionen zu. Der UV aktive Fleck wurde dabei teilweise zersetzt, gleichzeitig hatte sich ein etwas unpolarer UV-aktiver Fleck gebildet. Nach Zugabe von 50 ml Wasser wurden die Phasen getrennt und die wäßrige Phase noch 3 x mit Ether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden nach Trocknen ( $\text{MgSO}_4$ ) und Filtrieren i. Vak. vom Lsgm. befreit. Das erhaltene Öl wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Gradienten-Elution mit Hexan-Essigester (2:1) erbrachte 205 mg (35 %) als Gemisch von **565** und **566**. Durch weitere Elution mit Hexan-Essigester (1:1) erhielt man 50 mg **568** als gelbliches Öl.

Analytische HPLC: Säulenmaterial Nucleosil 50-5, 250 x 4 mm; Eluent 2 % iso-Propanol in Hexan; p = 11.0 MPa, flow = 2.0 ml/min, RI-Detektion;  
Retentionszeiten: **566**: 10.4 min, **565**: 17.5 min.

Präparative HPLC: Säulenmaterial Nucleosil 50-5, 108 x 32 mm; Eluent 2 % iso-Propanol in Hexan; p = 6.8 MPa, flow = 70.0 ml/min, RI-Detektion;

Spektroskopische Eigenschaften von **565** siehe unter Vorschrift VI.6.2.51;

**566**: farbloses Öl

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_6$	ber. <b>C</b> 59.57	<b>H</b> 6.43
(282.3)	gef. <b>C</b> 59.19	<b>H</b> 5.96

**$^1\text{H-NMR}$**  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 5.70 (m, 2 H, H-4, H-5), 5.25 (m, 1 H, H-6a), 4.20 (m, 4 H,  $\text{OCH}_2$ -), 3.65 (d, 1 H,  $^3\text{J} = 3.5$  Hz, H-2), 3.55 (m, 2 H, H-6, H-3a), 2.70 (dd,  $^2\text{J} = 17.5$  Hz,  $^3\text{J} = 9.2$  Hz, H-3B), 2.45 (dd,  $^2\text{J} = 17.5$  Hz,  $^3\text{J} = 1.5$  Hz, H-3A), 1.30 (t, 3 H,  $^3\text{J} = 6.5$  Hz,  $-\text{CH}_3$ ), 1.28 (t, 3 H,  $^3\text{J} = 6.5$  Hz,  $-\text{CH}_3$ );

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (67.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 175.64, 168.67, 168.07, 132.16, 131.03, 83.23, 61.70, 51.39, 49.03, 45.25, 33.51, 14.07, 13.99;

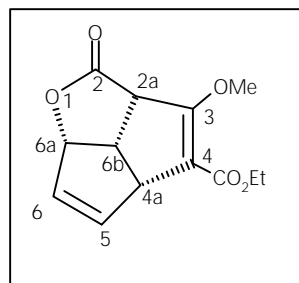
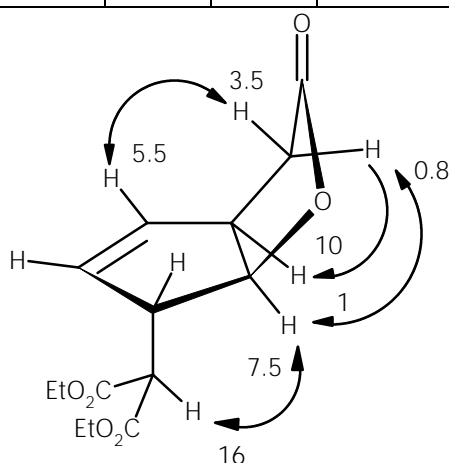


**IR** (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3060 (vw), 2983 (s), 2936 (s), 2853 (w), 1784 (vs), 1748 (vs), 1730 (vs), 1466 (m), 1447 (m), 1419 (m), 1392 (m), 1370 (s), 1340 (m), 1298 (s), 1273 (s), 1238 (s), 1176 (s), 1156 (s), 1111 (m), 1097 (m), 1070 (m), 1083 (s), 1001 (m), 967 (w), 950 (w), 930 (w), 904 (m), 876 (m), 861 (m), 810 (w), 751 (w), 727 (m), 703 (vw), 684 (vw), 600 (w), 548 (w), 449 (vw);

**MS** (EI, 100 °C):  $m/e$  (%) = 282 ( $[\text{M}]^+$ , 63), 237 (49), 210 (53), 209 (75), 208 (81), 191 (30), 181 (28), 179 (33), 163 (100), 135 (39), 119 (20), 107 (23), 91 (31), 79 (41), 29 (60);

**NOEDS** (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

Eingestrahlt bei	beobachteter NOE [%]									
	H-4	H-5	H-6a	OCH <sub>2</sub> -	H-2	H-6	H-3a	H-3B	H-3A	-CH <sub>3</sub>
H-4, H-5	- 100	- 100		1.1	9.6	5.3			3.5	0.7
H-6a			- 100		<b>16.4 !</b>	9.8		0.8		
H-2	5.1		7.8	0.7	- 100	(↓)	(↓)	(0.9)		
H-6, H-3a	5.4		8.9		(↓)	-100		5.1	1.4	
H-3B	-1.3		<b>1.2 !</b>				<b>10.3 !</b>	- 100	31.7	
H-3A		<b>5.8 !</b>				0.9		31.3	- 100	



**568**: gelblich gefärbtes Öl

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_5$   
(250.3)

ber. **C** 62.39  
gef. **C** 61.95

**H** 5.64  
**H** 5.44

**<sup>1</sup>H-NMR** (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.49 (ddd, 1 H, H-5), 5.80 (ddd, 1 H, H-6), 5.45 (ddd, 1 H, H-6a), 4.25 (2 q, 2 H, -OCH<sub>2</sub>-, diastereotop), 4.15 (s, 3 H, -OCH<sub>3</sub>), 4.10 (d, 1 H, H-2a), 4.03 (m, 1 H, H-4a), 3.70 (dt, 1 H, H-6b), 1.25 (t, 3 H, -CH<sub>3</sub>);

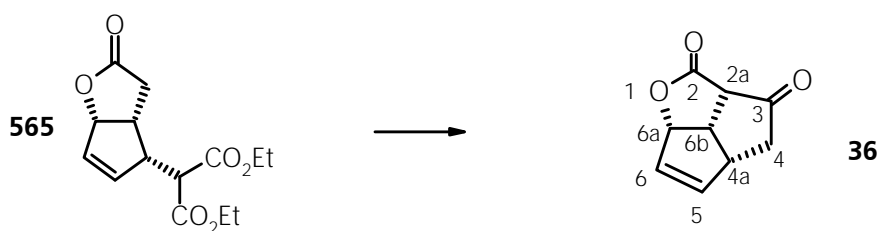
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (67.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 173.41, 163.59, 160.90, 142.42, 127.97, 110.54, 86.94, 60.04, 59.51, 53.53, 48.90, 40.90, 14.31;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3065 (w), 2956 (s), 2928 (s), 2856 (m), 1784 (vs), 1749 (vs), 1710 (vs), 1684 (vs), 1629 (vs), 1613 (s), 1465 (m), 1399 (m), 1377 (s), 1350 (s), 1336 (s), 1281 (s), 1249 (s), 1231 (s), 1204 (s), 1165 (s), 1105 (m), 1060 (s), 1047 (s), 1019 (s), 989 (m), 952 (m), 928 (m), 904 (m), 885 (w), 868 (w), 819 (m), 764 (m), 747 (m), 702 (vw), 649 (m), 690 (w), 543 (vw), 508 (vw), 479 (vw);

**MS** (EI, 120 °C):  $m/e$  (%) = 250 ( $[\text{M}]^+$ , 65.4), 206 (87.4), 177 (17.6), 149 (24.6), 145 (46.7), 133 (100.0), 118 (18.1), 105 (12.5), 91 (10.3), 90 (16.5), 89 (13.7), 87 (15.3), 77 (14.3);

### VI.6.2.53.

#### ( $\pm$ )-(2 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,6 $\alpha$ ,6 $\beta$ )-2a,4a,6a,6b-Tetrahydro-2aH-pentaleno[1,6-bc]-furan-2,3-dione (**36**)



120 mg (0.43 mmol) **565** wurden mit 300 mg KCN in 20 ml DMSO in ein auf 140 °C vorgeheiztes Bad getaucht. DC-Kontrolle zeigte schnellen Umsatz zu mehreren stark polaren Produkten an. Es wurde ca. 10 min bei 140 °C gehalten, nach Abkühlung wurde 150 ml Wasser und 50 ml Essigester hinzugefügt. Es wurde noch 3 x mit Essigester extrahiert, die vereinigte org. Phase über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und filtriert. Nach Entfernung des Lsgm. verblieb ein öliger Rückstand der direkt auf eine Kieselgelsäule gebracht wurde und mit Hexan-Essigester-Methanol (4:4:1 v/v/v) als Eluent eluiert wurde. Die erste Fraktion der unpolaren Produkte bestand aus **36**, das auskristallisierte. Andere Produkte konnten wegen der hohen Polarität und zu geringer Menge nicht aus der Säule eluiert werden (Verlust durch Adsorption am Trägermaterial).

Ausbeute: 21 mg (0.13 mmol) **36**, 30 %;

**36**: Schmp. 129-131 °C

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$	ber. <b>C</b> 65.85	<b>H</b> 4.91
(164.2)	gef. <b>C</b> 65.71	<b>H</b> 4.82

**<sup>1</sup>H-NMR** (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.10 (ddd, 1 H, H-5), 6.00 (ddd, 1 H, H-6), 5.60 (ddd, 1 H, H-6a), 3.85 (dt, 1 H, H-6b), 3.55 (m, 1 H, H-4a), 3.50 (d, 1 H, H-2a), 2.75 (dd, 1 H, H-4B), 2.38 (dd, 1 H, H-4A);

**<sup>13</sup>C-NMR** (125.8 Hz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 206.40, 169.49, 140.04, 130.17, 88.14, 53.65, 45.03, 43.54, 43.40;

**IR** (KBr): ν [cm<sup>-1</sup>] = 3057 (vw), 2958 (m), 2930 (m), 2855 (vw), 1781 (vs), 1732 (s), 1406 (w), 1383 (w), 1362 (m), 1349 (m), 1313 (w), 1296 (vw), 1285 (vw), 1221 (m), 1176 (s), 1151 (s), 1112 (m), 1056 (m), 1007 (s), 975 (m), 960 (m), 929 (w), 915 (w), 887 (w), 855 (w), 794 (m), 768 (m), 730 (vw), 598 (w), 544 (w), 475 (vw);

**MS** (EI, 120 °C): m/e (%) = 164 ([M]<sup>+</sup>, 43.8), 120 (19.1), 107 (6.9), 94 (14.1), 91 (33.2), 78 (100.0), 66 (10.5);

#### VI.6.2.54.

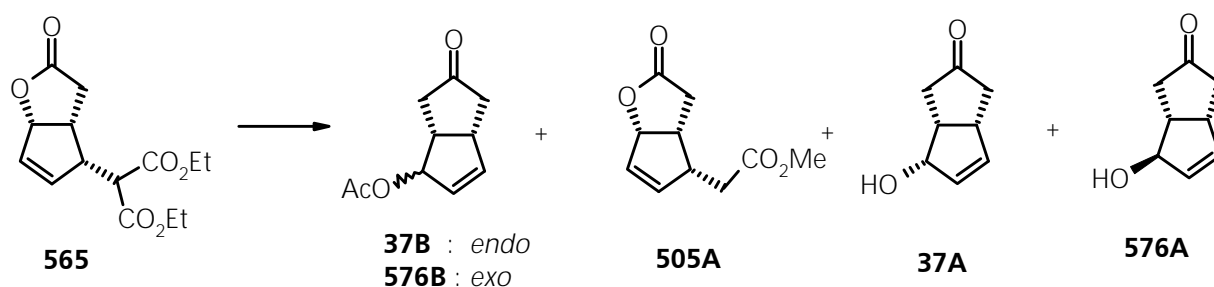
(±)-(3α,4β,6α)-2-Acetoxy-3,3a,4,6a-tetrahydro-2(1H)-pentalenone  
{synonym: (±)-(1R\*S,4R\*S\*,5R\*S)-4-Acetoxy-bicyclo[3.3.0]oct-2-en} (37B)

(±)-(3α,4α,6α)-2-Acetoxy-3,3a,4,6a-Tetrahydro-2(1H)-pentalenone  
{synonym: (±)-(1R\*S,4R\*S\*,5R\*S)-4-Acetoxy-bicyclo[3.3.0]oct-2-en} (576B)

(±)-(3α,4β,6α)-3,3a,4,6a-Tetrahydro-2H-cyclopenta[b]furan-2-one-4-acetic acid methylester (505A) [136768-30-4]

(±)-(3α,4β,6α)-3,3a,4,6a-Tetrahydro-2(1H)-pentalenone-4-ol  
{synonym: (±)-(1R\*S,4R\*S\*,5R\*S)-Bicyclo[3.3.0]oct-2-en-4-ol} (37A)

(±)-(3α,4α,6α)-3,3a,4,6a-Tetrahydro-2(1H)-pentalenone-4-ol  
{synonym: (±)-(1R\*S,4R\*S\*,5R\*S)-Bicyclo[3.3.0]oct-2-en-4-ol} (576A)



280 mg (1 mmol) **565** wurden in 50 ml absolutem Methanol zusammen mit 1 g Kaliumcarbonat 30 h bei RT gerührt. Es wurde mit Salzsäure neutralisiert und in 100 ml Wasser gegossen. Nach

Extraktion 3 x mit je 30 ml Ether wurden die vereinigten org. Phasen über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und filtriert. Eine Charakterisierung der erhaltenen Substanz (UV-aktiver Fleck im DC) scheiterte, auch der Versuch der Reinigung durch Säulenchromatographie (Eluent Hexan-Essigester 1:1) brachte kein Ergebnis, da sich die Substanz schnell zersetzte.

In einen weiteren Versuch wurde nach obiger Aufarbeitung der Etherextrakt und die wäßrige Phase getrennt verarbeitet.

Verarbeitung der org. Phase:

Die org. Phase wurde i. Vak. vom Lsgm. befreit, der ölige Rückstand in Essigsäure-Wasser (4:1, v/v) aufgenommen und 24 h auf etwa 85 °C erwärmt. DC zeigte 4 Substanzen an. Die Reaktions-Lsg. wurde in ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. gegossen und 4 x mit 50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden nach Trocknen über  $\text{MgSO}_4$  filtriert und der ölige Rückstand an Kieselgel säulenchromatographisch getrennt (Gradienten-Elution mit Hexan-Essigester 2:1 bis 1:1 und Hexan-Essigester-Methanol 4:4:1). In der ersten Fraktion wurden die Acetate **37B/576B** (ca. 15 %) als Gemisch gesammelt. In einer 2. Fraktion wurde wenig **505A** (ca. 4 %), in der 3. Fraktion **37A** und in der 4. Fraktion **576A** erhalten (**37A/576A** ca. 25 %).

Verarbeitung der wäßrigen Phase:

Die wäßrige Phase nach Ether-Extraktion wurde mit Essigsäure versetzt und 5 h zum Sieden erhitzt. Danach wurde die Hauptmenge der Essigsäure i. Vak. abdestilliert und mit  $\text{NaHCO}_3$  neutralisiert. Es wurde 4 x mit 25 ml Ether extrahiert, die vereinigten org. Phasen über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und filtriert. (DC zeigte geringe Mengen von **37B/576B**, **37A**, **576A** sowie hauptsächlich **505A** an). Nach Entfernen des Lsgm. i. Vak. wurde der ölige Rückstand an Kieselgel säulenchromatographisch gereinigt. Man erhielt den Methylester **505A** als Hauptprodukt (ca. 30 % Ausbeute).

**37B/576B** wurden mit HPLC analysiert.

Analytische HPLC: Säulenmaterial Nucleosil 50-5, 250 x 4 mm; Eluent 0.5 % iso-Propanol in Hexan;  $p = 11.4$  MPa, flow = 2.0 ml/min, RI-Detektion;

Retentionszeiten: **37B**: 3.2 min, **576B**: 4.0 min.

Andere Lösungsmittelgemische mit Essigester-Hexan zeigten keine Auftrennung von **37B/576B**. Wegen des geringen Unterschieds in den Retentionszeiten mißlang eine Umsetzung in den präparativen Maßstab.

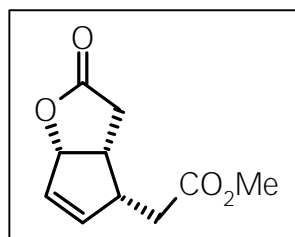
Strukturbeweis von **37B/576B** wurde erzielt durch Verseifung in Methanol mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Es war **37A** und **576A** entstanden. **37A/576A** ließen sich auch gut mit HPLC trennen und reinigen:

Analytische HPLC: Säulenmaterial Nucleosil 50-5, 250 x 4 mm; Eluent 10 % iso-Propanol in Hexan; p = 11.4 MPa, flow = 2.0 ml/min, RI-Detektion;

Retentionszeiten: **37A**: 5.9 min, **576A**: 10.2 min.

Präparative Trennung: Säulenmaterial Nucleosil 50-5, 250 x 16 mm; Eluent 10 % iso-Propanol in Hexan; p = 5.0 MPa, flow = 20.0 ml/min, RI-Detektion;

Retentionszeiten: **37A**: 4.1 min, **576A**: 7.2 min.



**505A**: farbloses Öl

$[\alpha]_D^{22} = +81^\circ$  (c = 0.5, CHCl<sub>3</sub>)

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>  
(196.2)

ber. C 61.22

H 6.16

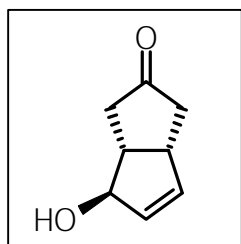
**<sup>1</sup>H-NMR** (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.85 (m, 2 H), 5.48 (m, 1 H), 3.70 (s, 3 H), 3.30 (m, 2 H), 2.50-2.20 (m, 4 H); das Spektrum ist in Übereinstimmung mit Literaturangaben <sup>[522c]</sup>.

**<sup>13</sup>C-NMR** (67.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 176.51, 172.06, 138.50, 129.36, 88.58, 51.86, 42.43, 39.48, 35.16, 29.47; das Spektrum ist in Übereinstimmung mit Literaturangaben <sup>[522c]</sup>.

**IR** (KBr): ν [cm<sup>-1</sup>] = 3064 (w), 2955 (m), 1776 (vs), 1734 (vs), 1438 (s), 1415 (m), 1368 (s), 1342 (s), 1266 (s), 1173 (vs), 1099 (w), 1027 (s), 1015 (s), 950 (w), 920 (vw), 897 (w), 864 (w), 839 (vw), 784 (w), 709 (w), 687 (w), 649 (vw), 578 (w), 548 (w), 508 (w), 426 (w); das Spektrum ist in Übereinstimmung mit Literaturangaben <sup>[522c]</sup>.

**MS** (EI, 60 °C): m/e (%) = 196 ([M]<sup>+</sup>, 1.7), 178 (45.9), 165 (41.4), 164 (48.5), 150 (100.0), 136 (79.4), 123 (30.6), 93 (39.4), 91 (68.1), 79 (26.9), 77 (19.1); das Spektrum ist in Übereinstimmung mit Literaturangaben <sup>[522c]</sup>, von Crombie wurde nicht der Molekularpeak bei 196, sondern der Dehydratationspeak bei 178 angegeben.

**37A**: leicht gelbliches Öl, erwies sich identisch mit **37A**, erhalten nach Vorschrift VI.6.2.55, spektroskopische Eigenschaften von **37A** siehe unter Vorschrift VI.6.2.55.



**576A:** leicht gefärbtes Öl

$C_8H_{10}O_2$   
(138.2)

ber. **C** 69.55

gef. **C** 69.23

**H** 7.30

**H** 7.12

**$^1H$ -NMR** (250 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 5.80 (m, 2 H, H-5 und H-6), 4.52 (m, 1 H, H-4), 3.55 (m, 1 H, H-3a), 2.65 (m, 1 H, H-6a), 2.60 (s, br., 1 H, -OH), 2.50 (m, 1 H, H-1B), 2.40 (m, 1 H, H-3B), 2.15 (m, 1 H, H-3A), 1.87 (m, 1 H, H-1A);

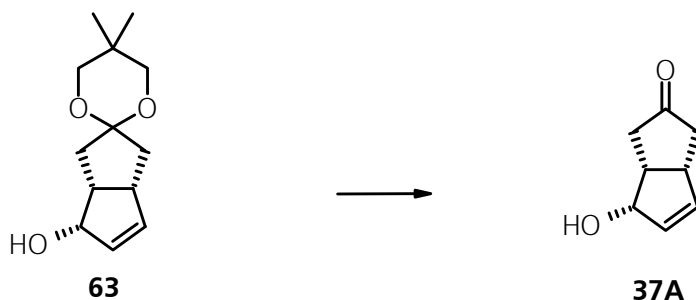
**$^{13}C$ -NMR** (62.9 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 218.8, 139.14, 132.56, 82.94, 46.53, 44.49, 41.79, 41.64;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $cm^{-1}$ ] = 3397 (s), 3052 (m), 2953 (s), 2906 (s), 1738 (vs), 1611 (w), 1400 (s), 1354 (m), 1327 (m), 1295 (m), 1276 (m), 1167 (s), 1120 (m), 1014 (s), 948 (w), 922 (m), 895 (w), 825 (w), 799 (m), 778 (m), 749 (s), 683 (m), 612 (w), 532 (w), 480 (m);

**MS** (EI, 40 °C):  $m/e$  (%) = 138 ( $[M]^+$ , 77.5), 120 (4.7), 109 (38.8), 95 (100), 93 (31.8), 91 (20.7), 81 (36.8), 79 (57.9), 77 (26.6), 60 (56.7);

#### VI.6.2.55.

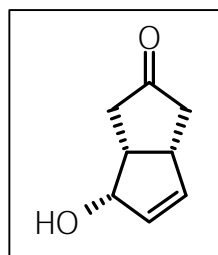
( $\pm$ )-(3 $\alpha$ ,4 $\beta$ ,6 $\alpha$ )-3,3a,4,6a-Tetrahydro-2(1*H*)-pentalenone-4-ol  
{synonym: ( $\pm$ )-(1*R*\**S*,4*R*\**S*,5*R*\**S*)-Bicyclo[3.3.0]oct-2-en-4-ol} (**37A**)



150 mg (0.7 mmol) **63** wurde in 30 ml trockenem Aceton gelöst und unter Rühren ein kleiner Kristall *p*-TsOH zugegeben. Nach Rühren über Nacht bei RT war **63** im DC nicht mehr nachweisbar. Es wurde mit einem Tropfen Triethylamin neutralisiert und das Lsgm. i. Vak. abdestilliert. Das rückständige Öl wurde an einer Kieselgelsäule chromatographisch gereinigt (Elution mit Hexan-Essigester-Methanol 8:8:1).

Ausbeute: 85 (0.62 mmol) **37A**, 92 %

Alle spektroskopischen und chromatographischen Daten sind identisch mit **37A**, das aus Versuch VI.6.2.54 isoliert wurde.



**37A**: leicht gelblich gefärbtes Öl

$C_8H_{10}O_2$   
(138.2)

ber. **C** 69.55

**H** 7.30

gef. **C** 69.14

**H** 7.08

**$^1H$ -NMR** (250 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 5.90 (m, 1 H, H-5), 5.78 (m, 1 H, H-6), 4.90 (m, 1 H, H-4), 3.25 (m, 1 H, H-6a), 3.02 (m, 1 H, H-3a), 2.60 (m, 1 H, H-3B), 2.45 (m, 1 H, H-1B), 2.50 (s br., 1 H, -OH), 2.35 (m, 1 H, H-3A), 2.05 (m, 1 H, H-1A);

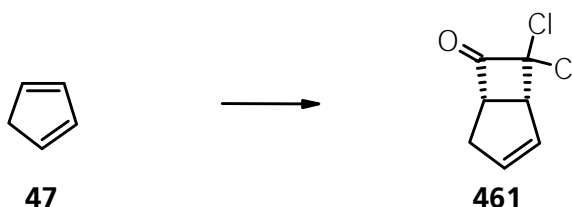
**$^{13}C$ -NMR** (62.9 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 219.88, 136.84, 133.87, 76.86, 44.80, 43.75, 42.85, 37.45;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $cm^{-1}$ ] = 3419 (vs), 3054 (m), 2943 (s), 2908 (s), 1734 (vs), 1613 (w), 1400 (s), 1350 (m), 1332 (m), 1297 (m), 1280 (m), 1246 (m), 1168 (s), 1122 (s), 1087 (m), 1064 (s), 1015 (m), 973 (s), 934 (w), 877 (w), 847 (m), 781 (m), 749 (m), 735 (m), 681 (vw), 646 (w), 595 (vw), 573 (vw), 514 (vw), 495 (w), 417 (w);

**MS** (EI, 50 °C):  $m/e$  (%) = 138 ( $[M]^+$ , 19.2), 120 (2.6), 109 (12.1), 95 (41.8), 93 (49.5), 91 (38.4), 81 (18.6), 79 (66.1), 77 (42.3), 60 (100.0);

#### VI.6.2.56.

#### (±)-(1R<sup>\*</sup>,5R<sup>\*</sup>S)-7,7-Dichlorbicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (**461**)



Die Darstellung von **461** erfolgte nach der Vorschrift von Minns<sup>[577]</sup>. Neben **461** als einziges Reaktionsprodukt, war Dicyclopentadien (**70**) im DC als Nebenprodukt erkennbar. Nachdem das Lsgm. i. Vak. abdestilliert wurde, konnte **461** durch Destillation im Wasserstrahlvakuum isoliert werden.

Ausbeute: 85 %

farbloses Öl

$C_7H_5O_2Cl_2$  ber. **C** 47.77      **H** 2.86      **Cl** 40.28  
(176.0)

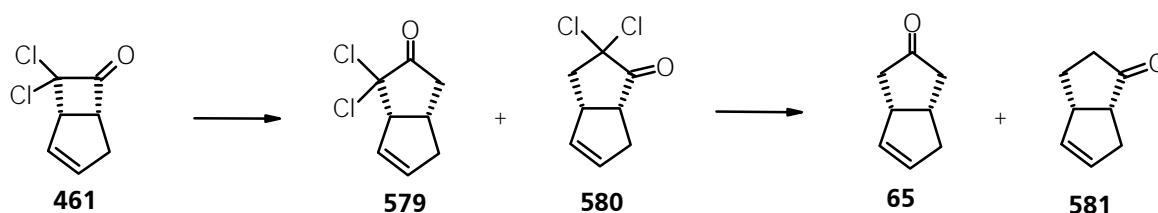
$^1H$ -NMR (250 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 5.90 (m, 2 H), 4.10 (m, 2 H), 2.70 (m, 2 H);

### VI.6.2.57.

**( $\pm$ )-(1R\*,5R\*)-8,8-Dichlorbicyclo[3.3.0]oct-2-en-7-on (579)**

**( $\pm$ )-(3aR\*,6aR\*)-3,3a,6,6a-Tetrahydro-2(1H)-pentalenone**  
**{synonym: ( $\pm$ )-(1R\*,5R\*)-Bicyclo[3.3.0]oct-2-en-7-on} (65)**

**( $\pm$ )-(3aR\*,6aR\*)-3,3a,6,6a-Tetrahydro-1(2H)-pentalenone**  
**{synonym: ( $\pm$ )-(1R\*,5R\*)-Bicyclo[3.3.0]oct-2-en-6-on} (581)**



Die Darstellung von **579** erfolgte nach der Vorschrift von Greene <sup>[578c]</sup>.

30 g (169 mmol) **579** wurden in 400 ml Methanol in einem 2-l-Erlenmeyerkolben gelöst und im Eisbad gekühlt. Unter Rühren wurde eine kalte Lsg. von Diazomethan in 1.0 Liter Diethylether (hergestellt aus 0.5 mol (3 Mol-äqu.) N-Nitrosomethylharnstoff und 40 %-iger Kalilauge nach allgemeiner Vorschrift VI.6.1.6) in Portionen von 300 ml innerhalb 15 Min zugegeben. Man beobachtete ein mäßiges Schäumen. Nach Entfernung des Kältebades ließ man langsam auf RT auftauen, dabei nahm die Stickstoffentwicklung zum Teil stark zu. Nach etwa 40 min Rühren war kaum mehr Edukt erkennbar. **579** färbte braun (Anisaldehyd) an, **65** dagegen violett. Im DC war ein wenig polarerer Fleck erkennbar, der auch violett anfärbte (**581**). Schließlich wurde tropfenweise mit Essigsäure versetzt, dabei war anfangs heftige Stickstoffentwicklung bemerkbar. Bei Nachlassen des Schäumens wurden 5 ml Essigsäure zugegeben und 2 h bei RT gerührt. Das Lsgm. wurde i. Vak. abdestilliert und das rückständige Öl in 500 ml Eisessig aufgenommen.

Die methanolisch-essigsäure Lsg. von **579** wurde auf ca. 70 °C im Wasserbad erwärmt. Insgesamt 35 g (550 mmol) Zinkpulver wurden in Portionen hinzugefügt. Da die Dehalogenierung

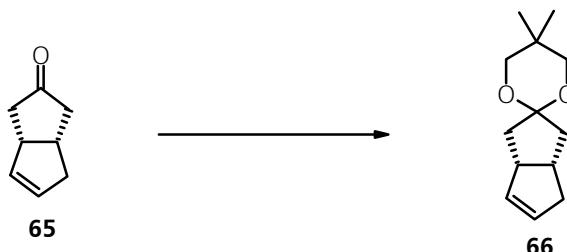




## VI.6.2.58.

(±)-(3'α,6'α)-3',3'a,6',6'a-Tetrahydro-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(1'H)-pentalene]

{synonym: (±)-(1RS\*,5RS\*)-7,7-(2,2-Dimethyl-1,3-propylendioxy)-bicyclo[3.3.0]oct-2-en} (**66**)



30.5 g (250 mmol) **65** wurden mit 75.1 g (625 mmol, 2.5 Mol-äqu.) 2,2-Dimethylpropan-1,3-diol (Neopentylglycol) und 3.0 g (28.3 mmol) Trimethylorthoformiat gemischt. Unter Rühren wurde 100 mg p-TsOH zugegeben. Die Kristalle des Diols lösten sich unter Abkühlung des Kolbeninhaltes auf. Nach 5 h bei RT wurde mit wenig Kaliumcarbonat die Säure neutralisiert und das Öl mit 400 ml Wasser und 300 ml Ether versetzt. Nach Trennung der Phasen wurde die wäßrige Phase noch 2 x mit Ether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und nach Filtrieren das Lsgm. i. Vak. abdestilliert. Das rückständige Öl wurde auf eine Kieselgelsäule gebracht und mit Hexan-Essigester (10:1) eluiert. Die erste Fraktion bestand aus dem gewünschten Produkt in hoher Reinheit. **66** kristallisierte beim Stehen an RT aus.

Eine analytisch saubere Probe wurde durch Umkristallisation aus Ether nach Zusatz von Cyclohexan bei  $-25\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten.

Ausbeute 48.9 g **66** (235 mmol), 94 %

**66**: Schmp. 36-37  $^\circ\text{C}$

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$  ber. **C** 74.96 **H** 9.68  
(208.3)

**$^1\text{H-NMR}$**  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 5.55-5.45 (m, 2 H), 3.45 (s, 2 H), 3.38 (s, 2 H), 3.03 (m, 1 H), 2.65-2.55 (m, 1 H), 2.50-2.40 (m, 1 H), 2.30-2.20 (m, 2 H), 2.05-1.95 (m, 1 H), 1.55-1.40 (m, 2 H), 0.85 (s, 6 H);

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 134.27, 128.28, 108.96, 72.50, 71.25, 47.17, 40.50, 38.92, 38.83, 37.47, 29.86, 22.36, 22.31;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3047 (m), 2987 (s), 2953 (s), 2942 (s), 2897 (m), 2864 (m), 2854 (m), 1613 (w), 1471 (m), 1448 (m), 1395 (m), 1362 (m), 1329 (m), 1314 (m), 1301 (m), 1285 (w), 1249 (m), 1232 (m), 1214 (s), 1190 (w), 1179 (w), 1112 (vs), 1081 (m), 1051 (m), 1038 (s), 1018 (m), 1001 (s), 990 (s), 946 (w), 925 (w), 909 (m), 895 (m), 873 (w), 795 (w), 785 (w), 754 (w), 725 (m), 684 (w), 668 (w), 593 (vw), 560 (vw), 537 (m), 507 (m), 464 (vw), 437 (w), 424 (w);

**MS** (EI, 40 °C):  $m/e$  (%) = 208 ( $[M]^+$ , 63.4), 193 (11.8), 167 (6.2), 154 (5.2), 138 (12.6), 128 (100.0), 122 (25.2), 94 (15.1), 79 (45.4), 69 (31.2);

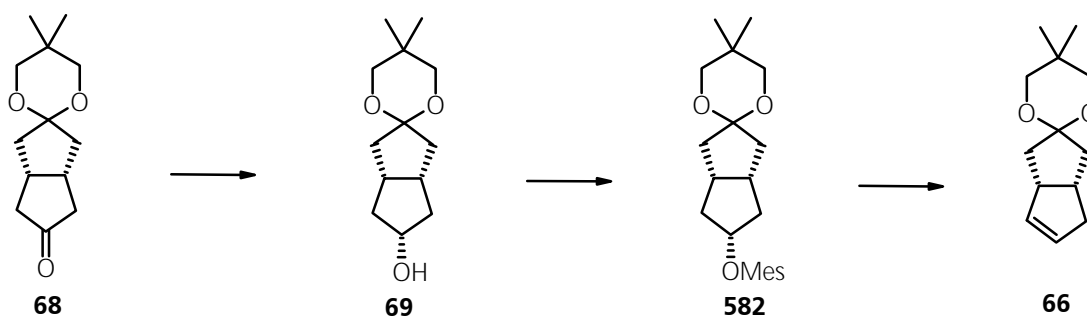
### VI.6.2.59.

**Tetrahydro-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(1'H)-pentalene]-5'(3'H)-one** {synonym: (1*RS*\*,5*RS*\*)-3,3-(2,2-Dimethyl-1,3-propylendioxy)-bicyclo[3.3.0]oct-7-on} (**68**) *cis*-[92007-37-9]

**(3'α,5'β,6'α)-Hexahydro-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(1'H)-pentalene]-5'-ol**  
{synonym: (1*RS*\*,5*RS*\*)-3,3-(2,2-Dimethyl-1,3-propylendioxy)-endo-7-hydroxy-bicyclo[3.3.0]octan} (**69**) [92007-39-1]

**(3'α,5'β,6'α)-Hexahydro-5'-methylsulfonyloxy-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(1'H)-pentalene]**  
{synonym: (1*RS*\*,5*RS*\*)-3,3-(2,2-Dimethyl-1,3-propylendioxy)-7-methylsulfonyloxy bicyclo[3.3.0]octan} (**582**) [92007-40-4]

**(±)-(3'α,6'α)-3',3'a,6',6'a-Tetrahydro-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(1'H)-pentalene]**  
{synonym: (±)-(1*RS*\*,5*RS*\*)-7,7-(2,2-Dimethyl-1,3-propylendioxy)-bicyclo[3.3.0]oct-2-en} (**66**)  
[92007-44-8]; *cis*-(±)-[99523-53-2]



8.0 g (35.6 mmol) **68** wurden in 50 ml THF gelöst und nach Kühlung auf -20 °C mit 15 ml (15 mmol,  $c = 1$  mol/l) einer  $\text{LiAlH}_4$ -Lsg. in THF versetzt. DC zeigte schnelle Reduktion zu **69** an. Die Reaktionslsg. wurde tropfenweise mit Isopropanol versetzt, bis keine Wasserstoffentwicklung mehr beobachtet wurde, anschließend wurde 1 ml Wasser hinzugefügt und auf 0 °C aufgetaut.

Die Aluminate schieden sich beim Rühren über Nacht feinkristallin ab, die Suspension wurde über einer Fritte filtriert und gewaschen. Das Lsgm. des Filtrats wurde i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand (Ausbeute an **69** 35.4 mmol, 99 %) kristallisierte dabei aus und wurde ohne weitere Reinigung sofort weiter umgesetzt.

**69** wurde in 150 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  mit 5.9 ml (4.3 g, 42.5 mmol,  $d = 0.726\text{ gcm}^{-3}$ , 1.2 mol-äqu.) Triethylamin und tropfenweise mit 3.0 ml (4.5 g, 38.9 mmol,  $d = 1.47\text{ gcm}^{-3}$ , 1.1 mol-äqu.) versetzt. Die Lsg. wurde durch ausgefallenes Triethylamin-Hydrochlorid trübe. Nach 1 h wurde 50 ml Eiswasser hinzugefügt, die Phasen getrennt. Die wäßrige Phase wurde 1 x mit 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigte org. Phase wurde nacheinander mit 30 ml 0.05 mol Salzsäure, dann ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg und Brine gewaschen. Nach Trocknen über  $\text{MgSO}_4$  wurde filtriert und das Lsgm. i. Vak. abdestilliert. Der ölige Rückstand wurde in Hexan/EE (5:1) aufgenommen und über eine kurze mit Kieselgel gefüllte Fritte filtriert. Nach Entfernen des Lsgm. erhielt man das Mesylat **582** in ausreichend reiner Form. Ausbeute 9.2 g **582** (30.4 mmol), 86 %.

Das Mesylat **582** wurde unter Standardbedingungen mit basischem Aluminiumoxid <sup>[580]</sup> zu **66** eliminiert. Die Reaktionslsg. wurde filtriert und nach Entfernen des Lsgm. i. Vak. der Rückstand einer chromatographischen Reinigung an Kieselgel (Eluent Hexan-EE (8:1) unterworfen.

Ausbeute 4.7 g **66** (22.8 mmol), 75 %.

Spektroskopische Daten von **66** siehe VI.6.2.58 oben.

---

**69**: farblose Kristalle

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_3$  ber. **C** 68.98 **H** 9.80  
(226.3)

**$^1\text{H-NMR}$**  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.02$  (m, 1 H), 3.45 (s, 2 H), 3.41 (s, 2 H), 2.97 (s br., 1 H, -OH), 2.45 (m, 2 H), 2.20 (m, 2 H), 1.95 (m, 2 H), 1.75 (m, 2 H), 1.44 (m, 2 H), 0.95 (s, 3 H), 0.94 (s, 3 H);

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 110.28, 75.48, 72.04, 71.59, 42.06, 40.98, 38.13, 29.87, 22.34$ ;

---

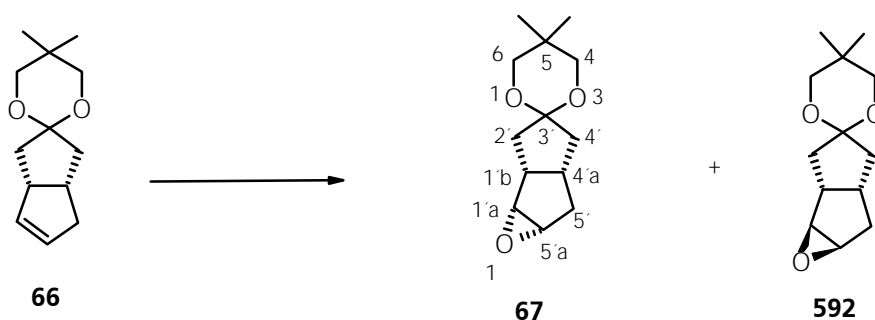
**582**

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{S}$  ber. **C** 55.61 **H** 7.33 **S** 10.60  
(302.4)

## VI.6.2.60.

(±)-(1'α,1'bβ,4'aβ,5'α)-Hexahydro-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,3'(1'aH)-pentaleno[1,2-b]oxirene]  
(**67**, endo) [92007-19-5]; [100761-35-1]

(±)-(1'α,1'bα,4'aα,5'α)-Hexahydro-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,3'(1'aH)-pentaleno[1,2-b]oxirene]  
(**592**, exo) [92007-42-6]; [100761-34-0]



14 g (67.2 mmol) **66** wurden in 200 ml Dichlormethan gelöst und auf 0 °C gekühlt. Unter Rühren fügte man innerhalb 30 min in Portionen 25 g (130 mmol) techn. MCPBA (90 %, angefeuchtet mit Wasser) hinzu. Nach etwa 1 h bei 0 °C war kein Edukt mehr erkennbar. Man fügte weitere 250 ml Dichlormethan und 500 ml NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. hinzu und trennte die Schichten. Die wäßrige Phase wurde noch 2 x mit je 100 ml Dichlormethan extrahiert und die vereinigten org. Phasen einmal mit NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. gewaschen. Nach Trocknen über MgSO<sub>4</sub> wurde filtriert und das Lsgm. i. Vak. abdestilliert. Das zurückgebliebene Öl wurde an einer Kieselgelsäule (Eluent Hexan-Essigester 5:1) durch Flash-Chromatographie gereinigt. Das erhaltene Produktgemisch aus **67** und **592** erstarrte im Gefrierfach bei -25 °C, beim Auftauen verflüssigte sich das Gemisch. Beim Stehen einer konzentrierten Lsg. des Gemisches aus **67/592** in Ether bei 0 °C kristallisierte das Minderdiastereomer **67** teilweise aus. **67** ließ sich aus Ether/Pentan bei 4 °C umkristallisieren und wies keinen scharfen Schmelzpunkt auf.

Trennung von **67** und **592** durch HPLC.

Analytik: Säulenmaterial Nucleosil 50-5 (250 x 4 mm), Eluent 12 % Essigester in Hexan, Druck p = 11.8 MPa, flow 2 ml/min, RI-Detektion;

Retentionszeiten: **67**: 10.7 min, **592**: 12.4 min;

Die Verhältnisbestimmung erfolgte durch Integration der Peakflächen auf analytischer HPLC:  
**67:592** = 1:2.6;

Präparative Trennung von **67** und **592**: Nucleosil 50-5 (108 x 32 mm), ca. 7 % Essigester in Hexan, Druck p = 5.2 MPa, flow 80 ml/min, RI-Detektion;

Retentionszeiten: Diastereomer **67**: 5.5 min; Diastereomer **592**: 6.4 min;

**67**: Schmelzbereich 122-131 °C

$C_{13}H_{20}O_3$  ber. **C** 69.61 **H** 8.99  
(224.3)

**$^1H$ -NMR** (250 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 3.60 (m, 1 H), 3.48 (s, 2 H), 3.45 (s, 2 H), 3.40 (m, 1 H), 2.40 (m, 1.5 H), 2.35-2.15 (m, 2.5 H), 1.75 (m, 3 H), 1.25 (m, 1 H), 0.90 (s, 3 H), 0.85 (s, 3 H);

**$^{13}C$ -NMR** (62.9 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 109.68, 72.50, 70.56, 63.43, 62.43, 40.59, 40.38, 38.34, 33.72, 31.72, 29.66, 22.15, 21.98;

---

**592**: farbloses Öl

$C_{13}H_{20}O_3$  ber. **C** 69.61 **H** 8.99  
(224.3)

**$^1H$ -NMR** (250 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 3.35 (s, 2 H), 3.30 (s, 2 H), 3.35-3.25 (m, 2 H), 2.75 (m, 1 H), 2.25-1.90 (m, 5 H), 1.65-1.40 (m, 2 H), 0.90 (s, 3 H), 0.87 (s, 3 H);

**$^{13}C$ -NMR** (62.9 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 109.76, 71.68, 71.62, 61.01, 59.07, 42.40, 39.31, 36.76, 35.56, 34.69, 29.58, 22.08, 21.98;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $cm^{-1}$ ] = 3051 (m), 2953 (vs), 2956 (s), 1726 (w), 1472 (m), 1448 (m), 1434 (m), 1395 (s), 1362 (m), 1351 (m), 1335 (m), 1300 (m), 1283 (m), 1220 (m), 1180 (w), 1108 (vs), 1083 (m), 1043 (m), 1018 (m), 1008 (m), 983 (m), 948 (w), 926 (w), 908 (m), 877 (w), 838 (s), 803 (w), 792 (w), 736 (m), 701 (w), 685 (w), 611 (w), 575 (w), 537 (w), 507 (w), 471 (w);

**MS** (EI, 40 °C):  $m/e$  (%) = 224 (46.5), 195 (5.9), 183 (21.2), 168 (18.8), 154 (100), 139 (21.4), 128 (23.1), 97 (14.9), 81 (28.5), 69 (37.4), 55 (11.2), 41 (14.5);

---

## VI.6.2.61.

(±)-(3'α,4'β,5'α,6'α)-Hexahydro-5,5-dimethyl-5'-vinyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(1'H)-pentalene]-4'-ol

{synonym: (±)-(1R<sup>\*</sup>,2R<sup>\*</sup>,3R<sup>\*</sup>,5R<sup>\*</sup>S)-3-Vinyl-7,7-(2,2-dimethyl-1,3-propylendioxy)-bicyclo[3.3.0]octan-2-ol} (604)

(±)-(3'α,4'α,5'β,6'α)-5'-Brom-hexahydro-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(1'H)-pentalene]-4'-ol

{synonym: (±)-(1R<sup>\*</sup>,2R<sup>\*</sup>,3R<sup>\*</sup>,5R<sup>\*</sup>S)-3-Brom-7,7-(2,2-dimethyl-1,3-propylendioxy)-bicyclo[3.3.0]octan-2-ol} (605)

(±)-(3'α,4'β,5'α,6'α)-4'-Brom-hexahydro-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(1'H)-pentalene]-5'-ol

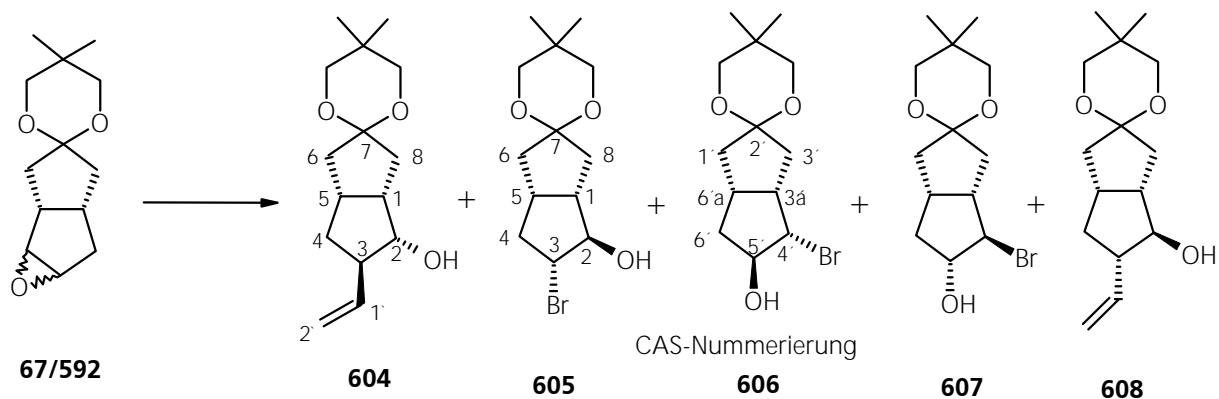
{synonym: (±)-(1R<sup>\*</sup>,2R<sup>\*</sup>,3R<sup>\*</sup>,5R<sup>\*</sup>S)-2-Brom-7,7-(2,2-dimethyl-1,3-propylendioxy)-bicyclo[3.3.0]octan-3-ol} (606)

(±)-(3'α,4'α,5'β,6'α)-4'-Brom-hexahydro-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(1'H)-pentalene]-5'-ol

{synonym: (±)-(1R<sup>\*</sup>,2R<sup>\*</sup>,3R<sup>\*</sup>,5R<sup>\*</sup>S)-2-Brom-7,7-(2,2-dimethyl-1,3-propylendioxy)-bicyclo[3.3.0]octan-3-ol} (607)

(±)-(3'α,4'α,5'β,6'α)-Hexahydro-5,5-dimethyl-5'-vinyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(1'H)-pentalene]-4'-ol

{synonym: (±)-(1R<sup>\*</sup>,2R<sup>\*</sup>,3R<sup>\*</sup>,5R<sup>\*</sup>S)-3-Vinyl-7,7-(2,2-dimethyl-1,3-propylendioxy)-bicyclo[3.3.0]octan-2-ol} (608)



5 ml einer Methyllithium-Lsg. (7.5 mmol,  $c = 1.5 \text{ mol/l}$  in Ether) wurden zu 20 ml THF zugetropft und bei  $-70 \text{ }^\circ\text{C}$  2.0 g (22.5 mmol, 3 mol-äqu.) CuCN zugegeben. Man ließ auf  $-40 \text{ }^\circ\text{C}$  auftauen und kühlte dann erneut auf  $-70 \text{ }^\circ\text{C}$  ab. Man fügte 30 ml (30 mmol,  $c = 1 \text{ mol/l}$  in THF, 4 mol-äqu.) Vinylmagnesiumbromid-Lsg. hinzu und entfernte erneut das Kühlbad. Die gelbe Suspension ließ man auf etwa  $-30 \text{ }^\circ\text{C}$  auftauen und hielt dann 30 min zwischen  $-30$  und  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ , dabei wurde die Lsg. braunviolett. 1.6 g (7.1 mmol) Epoxid **67/592** wurden in 10 ml THF gelöst und zu der braunvioletten Lsg. bei  $-70 \text{ }^\circ\text{C}$  zugetropft. Nach Rühren über Nacht, bei der die Lsg.

auf RT auftaute, zeigte DC-Kontrolle nur sehr wenig Umsatz. Es wurde für 8 h auf 30–35 °C im Wasserbad erwärmt, danach nochmals 48 h bei RT rühren gelassen.

Die Reaktion wurde mit 100 ml Eiswasser abgebrochen und 3 x mit je 50 ml Ether extrahiert. Die org. Phase wurde getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ), filtriert und das Lsgm. i. Vak. abdestilliert. Das rückständige Öl wurde an Kieselgel (Eluent Hexan-Essigester 3:1) chromatographisch gereinigt und nicht umgesetztes Epoxid wieder gesammelt (ca. 56 % zurückgewonnen). Die polarere Produktfraktion wurde gesammelt und mit HPLC getrennt.

Das Verhältnis der Epoxide **67/592** betrug im eingesetzten Gemisch 1:2.6, das Verhältnis der Epoxide im zurückgewonnenen Gemisch betrug 1:5.8. Die Verhältnisbestimmung erfolgte durch Integration der Peakflächen auf der analytischen HPLC (selbe Bedingungen wie unter VI.6.2.60 oben angegeben).

Analytik der Produktfraktion: Säulenmaterial Nucleosil 50-5 (250 x 4 mm), Eluent 15 % Essigester in Hexan, Druck  $p = 11.9$  MPa, flow 2 ml/min, RI-Detektion

Retentionszeiten: eine kleine Vorfraktion bestehend aus dem Öffnungsprodukten von **67/592** mit Methyllithium: 12.3 min (Stereo- und Regiochemie nicht bestimmt);

**604**: 14.9 min; **605**: 20.2 min; **606**: 21.0 min.

Verhältnis von **604:607:605:606**: beträgt ca. 0.38:0.27:1:0.5, dabei **605:606** ca. 2:1. Mit einer Retentionszeit von 19.2 und 19.7 min wurden zwei weitere Verbindungen detektiert, deren Struktur nicht vollständig aufgeklärt wurde, doch sind die angegebenen Strukturen für **607** und **608** wahrscheinliche Strukturvorschläge.

In der ersten präparativen Trennung wurde **605/606/607/608** als Gemisch von **604** abgetrennt.

Bedingungen: Säulenmaterial Nucleosil 50-5 (108 x 32 mm), Eluent ca. 12 % Essigester in Hexan, Druck  $p = 4.8$  MPa, flow 70 ml/min, RI-Detektion;

In der zweiten Trennung wurde das Gemisch **605/606/607/608** getrennt.

Analytik: Säulenmaterial Nucleosil 50-5 (250 x 4 mm), Eluent 1.5 % Isopropanol in Hexan, Druck  $p = 11.8$  MPa, flow 2 ml/min, RI-Detektion;

Retentionszeiten: **607**: 25.0 min; **605**: 25.8 min (+ **608**); **606**: 26.9 min.

Das Verhältnis von **607:608:605:606** beträgt etwa 1.8:1:10:5.

Präparative Trennung: Säulenmaterial Nucleosil 50-5 (250 x 16 mm), Eluent ca. 1.5 % Isopropanol in Hexan, Druck  $p = 4.8$  MPa, flow 15 ml/min, RI-Detektion;

Retentionszeiten: **607**: 14.5 min; **605**: 17.3 min; **606**: 20.5 min.

Wegen der geringen Empfindlichkeit des RI-Detektors konnte keine gute Trennung erzielt werden.



Reinheitskontrolle der erhaltenen Fraktionen der zweiten Trennung mittels analytischer HPLC zeigte unvollständige Trennung. **605** konnte nur als eine unsaubere Fraktion erhalten werden: Das Rohspektrum von **605** deutet an, daß es sich bei einer der Verbindungen um ein Vinylcuprat-Additionsprodukt handelt, dessen Konfiguration aber nicht aufgeklärt werden konnte. Nach Kristallisation der Fraktion mit **605** aus Ether/Pentan bei 4 °C konnte **605** sauber erhalten werden, so daß die Konfiguration von **605** durch NOEDS-NMR-Messung bestimmt wurde. **606** kristallisierte leicht aus Ether/Pentan bei RT.

---

**604**: farbloses Öl

$C_{15}H_{24}O_3$  ber. **C** 71.39      **H** 9.59  
(252.4)

**$^1H$ -NMR** (250 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 5.70 (m, 1 H, H-1'), 5.05 (m, 2 H, H-2'A, H-2'-B), 3.75 (t, 1 H, H-2), 3.45 (m, 4 H, O-CH<sub>2</sub>-), 2.65 (m, 1 H, H-1), 2.55-2.40 (m, 2 H, H-3, H-5), 2.20 (m, 1 H, H-6B), 2.08 (m, 1 H, H-8B), 1.80 (m, 1 H, H-8A), 1.60-1.45 (m, 3 H, H-6A, H-4A und H-4B), 1.10 (d, 1 H, -OH), 0.97 (2 s, 6 H, CH<sub>3</sub>);

**$^{13}C$ -NMR** (62.9 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 139.55, 115.52, 109.36, 78.18, 72.40, 71.76, 49.25, 43.12, 40.87, 37.02, 35.01, 33.72, 30.02, 22.42;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $cm^{-1}$ ] = 3451 (s), 3077 (w), 2952 (vs), 2867 (vs), 2751 (vw), 2732 (vw), 2693 (vw), 1787 (vw), 1727 (m), 1640 (m), 1597 (vw), 1572 (vw), 1473 (s), 1450 (m), 1435 (m), 1395 (m), 1363 (m), 1313 (m), 1331 (s), 1313 (s), 1284 (m), 1270 (m), 1239 (m), 1223 (m), 1177 (m), 1112 (vs), 1078 (s), 1052 (s), 1036 (s), 1006 (s), 971 (m), 946 (w), 908 (s), 874 (w), 830 (vw), 792 (w), 775 (w), 734 (w), 695 (w), 664 (vw), 649 (vw), 620 (vw), 581 (vw), 563 (vw), 511 (w), 448 (vw), 421 (vw);

**MS** (EI, 70 °C):  $m/e$  (%) = 252 ( $[M]^+$ , 52.9), 234 (12.7), 209 (10.2), 193 (44.6), 181 (40.9), 168 (57.0), 155 (26.1), 141 (35.9), 137 (23.0), 128 (100.0), 120 (39.8), 107 (36.7), 95 (59.0), 79 (71.9);

NOEDS (250 MHz, CDCl <sub>3</sub> )														
	Beobachteter NOE [%]													
Eingestrahlt bei	H-1'	H-2'	H-2	-OCH <sub>2</sub> -	H-1	H-3	H-5	H-6B	H-8B	H-8A	H-6A	H-4	H-2-OH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
H-1'	-100	3.3 rechts	<b>3.2 !</b>			2.7						2.2		
H-2'	2.8	-100	0.2			2.8						0.3		
H-2	<b>5.5 !</b>	0.5 links	-100		<b>9.7 !</b>							1.9		
H-1	0.5		<b>10 !</b>		-100				4.3			0.6		
H-3,5 mitte	4.1	5.1			(+)	-200	(+)			4.7	11.1			
H-3,5 rechts	1.9	2.1				-100				2.5	3			
H-6B				4		4.9		-100		0.5	24.6			0.7
H-8B				7	9			(↓)	-120	21.4	1.1			0.6
H-8A			0.8	1.2		<b>7.8 !</b>			21.5	-100	0.9			
H-4B,6A	1.8		1.1	1.6	-1	9.2		14.7		1	-100			
H-4A	0.4				2.3	4.9		1.1			(+)	-100		
H-2-OH			0.7							0.4			-100	

**605:** Schmp. 83-84 °C

C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>Br

(305.2)

ber. **C** 51.16

gef. **C** 50.91

**H** 6.94

**H** 6.82

**Br** 26.18

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.98 (m, 1 H, H-2), 3.70 (m, 1 H, H-3), 3.50 (s, 2 H, O-CH<sub>2</sub>-), 3.45 (s, 2 H, O-CH<sub>2</sub>-), 2.60 (m, 2 H, H-5 und -OH), 2.45 (m, 1 H, H-4B), 2.30 (m, 1 H, H-1), 2.10 (m, 1 H, H-8B), 2.05 (m, 1 H, H-8A), 2.00 (m, 1 H, H-6B), 1.80 (m, 1 H, H-6A), 1.70 (m, 1 H, H-4A), 0.95 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 0.93 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>);

**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 109.59, 84.82, 72.11, 71.35, 54.95, 44.64, 39.95, 39.75, 37.12, 35.97, 29.77, 22.29;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3150 (s), 3981 (m), 2940 (vs), 2952 (s), 2858 (s), 2787 (vw), 1473 (m), 1453 (w), 1433 (w), 1396 (m), 1364 (m), 1353 (m), 1340 (m), 1312 (s), 1283 (w), 1258 (s), 1226 (m), 1211 (w), 1182 (s), 1133 (s), 1117 (vs), 1091 (s), 1077 (s), 1051 (w), 1035 (s), 1020 (m), 1003 (m), 959 (s), 938 (vw), 910 (w), 870 (m), 827 (vw), 735 (s), 714 (w), 678 (w), 589 (w), 569 (vw), 526 (w), 495 (m);

**MS** (EI, 90 °C):  $m/e$  (%) = 306 ( $[\text{Br-M}]^+$ , 0.7), 304 ( $[\text{Br-M}]^+$ , 0.7), 252 (0.3), 225 (100.0), 221 (4.9), 219 (5.0), 169 (9.9), 141 (1.8), 139 (7.8), 128 (2.2), 121 (3.7), 111 (3.6), 109 (2.1), 97 (4.4), 95 (4.7), 81 (4.4), 79 (5.5), , 69 (21.0), 57 (7.7), 55 (7.8);

<b>NOEDS</b> (250 MHz, $\text{CDCl}_3$ )													
	Beobachteter NOE [%]												
Eingestrahlt bei	H-2	H-3	(-OCH <sub>2</sub> -) B	(-OCH <sub>2</sub> -) A	H-2-OH	H-5	H-4B	H-1	H-8	H-6B	H-6A	H-4A	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
H-2	-100	(↓) -12	1		11.6			2.2	<b>4.7 !</b>	2		5	
H-3	(↓) -7	-100			<b>2.8 !</b>	<b>3.3 !</b>	5.2	<b>2.8 !</b>					
H-2-OH	11.3	5.2	1.6	3	-100			<b>2.5 !</b>	1				5
H-5	0.7	<b>3.6 !</b>			(↓) -3	-100		~ 6		~ 4	~ 1.5	~ 1	
H-4B		8.5				(↓) -10	-100	(↓) -3		2.3		28.9	
H-1	2.5	<b>3.5 !</b>				~ 8		-100		2.9			
H-8	<b>5 !</b>	1	1.9	2.9				6	-100	(↓) -6			
H-6B				2.3	(↓) -6	6.1	2.4	0.7	~ 5	-100	+		
H-6A		1.1	2.3	2.2	(↓) -16	1.7				+	-100		
H-4A	6					~ 3	30.3					-100	

**606:** Schmp. 106-107 °C

$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{Br}$   
(305.2)

ber. **C** 51.16

**H** 6.94

**Br** 26.18

gef. **C** 51.01

**H** 6.77

**$^1\text{H-NMR}$**  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 4.35 (m, 1 H, H-3), 4.05 (m, 1 H, H-2), 3.55-3.40 (m, 4 H, O-CH<sub>2</sub>-), 2.85 (m, 1 H, H-1), 2.65 (m, 1 H, H-5), 2.48 (m, 1 H, H-6B), 2.25 (m, 2 H, H-8B und -OH),

1.85 (m, 1 H, H-4B), 1.78 (m, 1 H, H-8A), 1.65 (m, 1 H, H-4A), 1.55 (m, 1 H, H-6A), 1.00 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 0.92 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>);

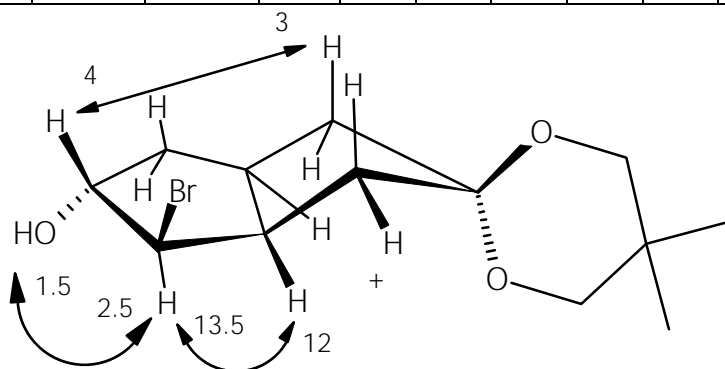
<sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 107.61, 76.82, 72.86, 71.33, 61.01, 42.72, 42.24, 37.65, 36.80, 34.93, 30.03, 22.46, 22.29;

IR (KBr): ν [cm<sup>-1</sup>] = 3426 (m), 3383 (m), 2973 (s), 2957 (vs), 2928 (v), 2902 (m), 2868 (s), 1468 (s), 1447 (m), 1435 (w), 1395 (m), 1364 (s), 1332 (s), 1314 (s), 1283 (w), 1255 (w), 1239 (m), 1223 (s), 1201 (m), 1168 (vw), 1114 (vs), 1100 (s), 1075 (m), 1056 (m), 1039 (m), 1018 (s), 1007 (s), 986 (s), 947 (vw), 928 (vw), 909 (w), 892 (vw), 879 (m), 862 (w), 795 (w), 777 (m), 686 (vw), 668 (vw), 587 (w), 514 (w), 506 (w), 498 (vw);

MS (EI, 100 °C): m/e (%) = 306 ([<sup>81</sup>Br-M]<sup>+</sup>, 7.0), 304 ([<sup>79</sup>Br-M]<sup>+</sup>, 7.1), 263 (1.7), 261 (1.7), 225 (100.0), 221 (10.3), 219 (10.5), 207 (13.4), 181 (7.4), 155 (33.7), 139 (14.9), 129 (15.1), 128 (13.6), 121 (13.7), 111 (5.4), 97 (14.1), 93 (18.5), 81 (12.2), 79 (15.6), 69 (53.4), 57 (11.9), 56 (12.0);

**NOEDS** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

Eingestrahlt bei	Beobachteter NOE [%]													
	H-3	H-2	(-OCH <sub>2</sub> -) BB'	(-OCH <sub>2</sub> -) AA'	H-1	H-5	H-6B	H-8B	H-3 -OH	H-4B	H-8A	H-4A	H-6A	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
H-3	-100								7.6	8	5.9			
H-2	0.4	-100			<b>12.1 !</b>	1			1.5					
H-1	0.5	<b>13.9 !</b>			-100	2.9		4.7						
H-5		0.9			3.5	-100								
H-6B			1.2	4.1			-100	(↓)-7		1.4				27.2
H-8B			~ 7	0.6	~ 9		(↓)-	-100	(↓)		~ 20			
H-3-OH	10.6	2.7							-100					
H-4B	4.4	0.9							(-4)	-100		13	5.9	
H-4B/H-8A	12.5							20.9	(-2)	-200				6.1
H-4A	6.9	5.3	2.3		1.6	8.2			(↓) -50	14		-100		
H-6A	4.3					2.2	25.7			6				-100



**607:** farbloses Öl

C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>Br  
(305.2)

ber. **C** 51.16

**H** 6.94

**Br** 26.18

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.20 (m, 1 H), 3.85 (m, 1 H), 3.48 (s, 2 H), 3.45 (s, 2 H), 2.80-2.50 (m, 2 H), 2.25 (m, 1 H), 2.10-1.90 (m, 3 H), 1.75 (m, 1 H), 1.55 (m, 1 H), 1.25 (m, 1 H), 1.00 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 0.99 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>);

**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 109.44, 80.01, 72.46, 71.67, 62.85, 47.96, 40.08, 37.80, 37.46, 35.83, 30.05, 22.49 (2 x);

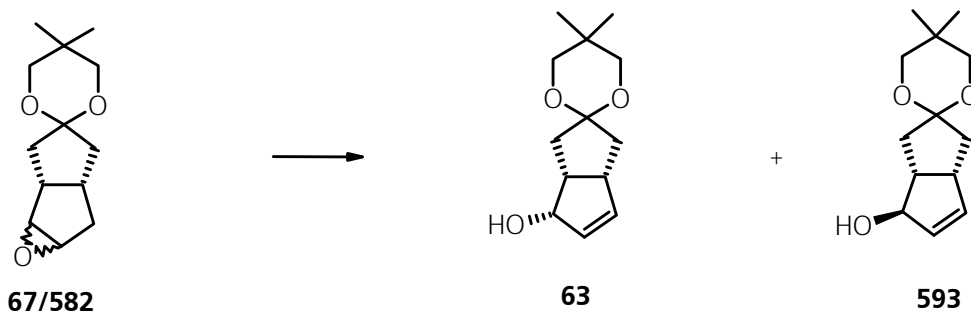
#### VI.6.2.62.

(±)-(3'α,4'β,6'α)-3',3'a,4',6'a-Tetrahydro-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(1'H)-pentalene]-4'-ol

{synonym: (±)-(1R\*S,4R\*S,5R\*S)-7,7-(2,2-Dimethyl-1,3-propylendioxy)-bicyclo[3.3.0]oct-2-en-4-ol} (**63**) [100761-36-2]

(±)-(3'α,4'α,6'α)-3',3'a,4',6'a-Tetrahydro-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(1'H)-pentalene]-4'-ol

{synonym: (±)-(1R\*S,4R\*S,5R\*S)-7,7-(2,2-Dimethyl-1,3-propylendioxy)-bicyclo[3.3.0]oct-2-en-4-ol} (**593**) [100761-37-3]



4.0 g (17.8 mmol) **67/592**, gelöst in 10 ml HMPT, wurden mit Hilfe von Septumtechnik zu einer Lsg. von 3.5 Mol-äqu. LDA (bereitet durch Zutropfen bei 0 °C von 41.7 ml nBuLi-Lsg. (62.5 mmol, c = 1.5 mol/l in Hexan) zu 8.90 ml (6.30 g, d = 0.71 gcm<sup>-3</sup>, 62.5 mmol) Diisopropylamin in 30 ml HMPT) zugegeben. Dabei färbte sich die Lsg. braun. Man ließ 12 h bei RT rühren und goß die Lsg. vorsichtig auf 150 g Eis. Nach Verdünnen mit 50 ml NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. wurde 5 x mit je 100 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten org. Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und filtriert. Nach Eindampfen der Lsg. i. Vak. wurde das zurück gebliebene gelbliche Öl an Kieselgel

chromatographisch gereinigt (Gradienten-Elution Hexan-Essigester 2:1 bis 1:1). Gesamtausbeute an **63** und **593** 53 %.

In der ersten Produktfraktion erhielt man **63**.

Ausbeute: 580 mg (2.6 mmol) **63**, 15 %; leicht gefärbtes Öl, erstarrt in reinem Zustand bei Lagerung bei 4 °C im Kühlschrank, ließ sich nicht umkristallisieren.

$C_{13}H_{20}O_3$	ber. <b>C</b> 69.61	<b>H</b> 8.99
(224.3)	gef. <b>C</b> 69.47	<b>H</b> 8.84

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 5.75 (m, 1 H), 5.63 (m, 1 H), 4.60 (m, 1 H), 3.45 (s, 2 H), 3.35 (s, 2 H), 3.15 (m, 1 H), 2.95 (s br., 1 H), 2.75 (m, 1 H), 2.30-2.15 (m, 2 H), 1.90 (m, 1 H), 1.75 (m, 1 H), 1.00 (s, 3 H), 0.75 (s, 3 H);

**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 136.27, 133.50, 109.31, 77.53, 72.72, 70.91, 47.29, 41.17, 36.30, 35.97, 29.91, 22.63, 22.00;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $cm^{-1}$ ] = 3461 (s), 3050 (w), 2953 (vs), 2868 (s), 1683 (vw), 1640 (w), 1621 (vw), 1472 (s), 1447 (m), 1433 (m), 1395 (s), 1362 (m), 1352 (m), 1336 (m), 1326 (m), 1313 (m), 1269 (m), 1242 (m), 1221 (m), 1206 (m), 1178 (w), 1112 (vs), 1075 (m), 1056 (s), 1025 (s), 1017 (s), 994 (s), 972 (m), 948 (w), 925 (vw), 906 (w), 886 (vw), 875 (vw), 854 (vw), 840 (vw), 803 (w), 770 (vw), 754 (w), 738 (w), 701 (vw), 685 (vw), 671 (vw), 585 (vw), 563 (vw), 549 (vw), 534 (vw), 505 (w), 449 (vw), 421 (vw);

**MS** (EI, 55 °C):  $m/e$  (%) = 224 ( $[M]^+$ , 11.9), 207 (3.0), 167 (11.3), 154 (9.4), 138 (7.2), 129 (21.2), 128 (100.0), 121 (10.2), 109 (7.8), 96 (5.6), 93 (7.2), 91 (8.8), 82 (8.4), 79 (5.7), 69 (32.8), 55 (13.1);

---

In der zweiten Fraktion erhielt man 1.53 g (6.8 mmol) **593**, 38 %.

Durch Umkristallisation aus Ether-Pentan bei -20 °C erhielt man eine analytisch saubere Probe

**593**: Schmp. 54-55 °C, farblose Nadeln

$C_{13}H_{20}O_3$	ber. <b>C</b> 69.61	<b>H</b> 8.99
(224.3)	gef. <b>C</b> 69.42	<b>H</b> 8.80

**$^1\text{H-NMR}$**  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 5.85 (m, 1 H), 5.60 (m, 1 H), 4.50 (m, 1 H), 3.45-3.25 (m, 1 H), 3.45 (s, 2 H), 3.35 (s, 2 H), 2.50 (m, 1 H), 2.40-2.15 (m, 2 H), 2.05 (s br., 1 H), 1.65-1.50 (m, 2 H), 0.90 (s, 3 H), 0.85 (s, 3 H);

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 139.56, 131.24, 109.01, 83.55, 72.32, 71.64, 48.78, 46.06, 37.74, 37.45, 29.98, 22.46, 22.39;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3268 (s), 3057 (w), 2979 (m), 2956 (s), 2920 (m), 2895 (m), 2867 (m), 1686 (vw), 1621 (vw), 1468 (m), 1444 (w), 1394 (w), 1359 (m), 1330 (s), 1312 (m), 1298 (w), 1262 (w), 1244 (m), 1210 (m), 1147 (w), 1112 (vs), 1095 (m), 1044 (s), 1018 (s), 1005 (s), 978 (m), 950 (w), 926 (vw), 906 (w), 884 (w), 819 (vw), 799 (vw), 745 (w), 699 (vw), 675 (vw), 629 (vw), 579 (vw), 537 (w), 506 (w), 451 (vw), 420 (vw);

**MS** (EI, 40 °C):  $m/e$  (%) = 224 ( $[\text{M}]^+$ , 7.1), 207 (3.2), 167 (14.4), 154 (8.8), 139 (10.0), 138 (11.4), 129 (32.8), 128 (100.0), 121 (2.8), 109 (6.3), 96 (6.6), 93 (6.6), 91 (7.8), 81 (15.2), 79 (10.8), 69 (25.8), 57 (10.2), 55 (17.5);

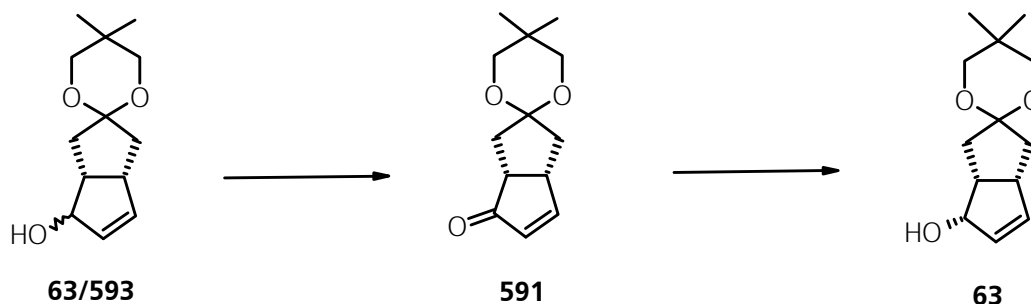
#### VI.6.2.63.

**( $\pm$ )-(3 $\alpha$ ,6 $\alpha$ )-1',3',3'a,6'a-Tetrahydro-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(4'H)-pentalene]-4'-one**

**{synonym: ( $\pm$ )-(1R\*S,5R\*S)-7,7-(2,2-Dimethyl-1,3-propylendioxy)-bicyclo[3.3.0]oct-3-en-2-on} (591) [92007-44-8]; cis-( $\pm$ )-[99523-53-2]**

**( $\pm$ )-(3 $\alpha$ ,4 $\beta$ ,6 $\alpha$ )-3',3'a,4',6'a-Tetrahydro-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(1'H)-pentalene]-4'-ol**

**{synonym: ( $\pm$ )-(1R\*S,4R\*S\*,5R\*S)-7,7-(2,2-Dimethyl-1,3-propylendioxy)-bicyclo[3.3.0]oct-2-en-4-ol} (63) [100761-36-2]**



Die Darstellung von **591** erfolgte gemäß der von Serratosa <sup>[142]</sup> beschriebenen Methode.

**591** kristallisierte aus (Röntgenstrukturanalyse von **591** siehe <sup>[585]</sup>).

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>  
(222.3)

ber. **C** 70.23

**H** 8.17

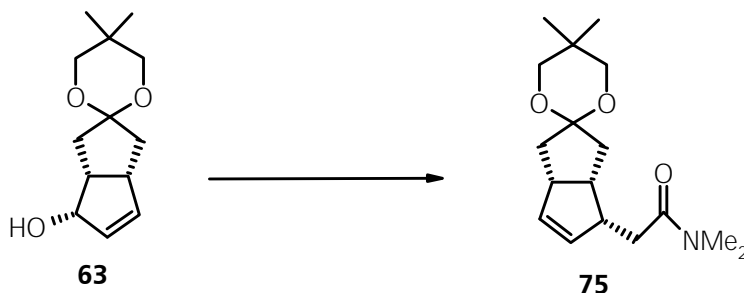
**591** wurde unter Luche-Bedingungen <sup>[482]</sup> zu **63** reduziert (-20 °C, MeOH, NaBH<sub>4</sub>, CeCl<sub>3</sub> x 7 H<sub>2</sub>O).

Ausbeute: 85 % **63**;

spektroskopische Daten von **63** siehe unter Vorschrift VI.6.2.62 oben.

#### VI.6.2.64.

(±)-(3'α,4'β,6'α)-3',3'a,4',6'a-Tetrahydro-5,5,N,N-tetramethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(1'H)-pentalene]-4'-acetamide  
{synonym: (±)-(1'RS\*,4'R\*S,5'RS\*)-7',7'-(2,2-Dimethyl-1,3-propylendioxy)-bicyclo[3.3.0]oct-2'-en-4'-N,N-dimethylacetamid} (**75**)



100 mg (0.45 mmol) **63** wurden in 25 ml trockenem Xylol gelöst und auf 120 °C erwärmt. Man fügte 0.33 ml (0.30 g,  $d = 0.91 \text{ g cm}^{-3}$ , 2.2 mmol, 5 Mol-äqu.) DMA-DMA hinzu und erhitze die Lsg. 30 h unter Schutzgas und Rückflußkühlung zum Sieden. Nach Abdestillieren des Lsgm. i. Vak. wurde das gelbe Öl an Kieselgel säulenchromatographisch gereinigt (Eluent Hexan-Essigester-Methanol 8:8:1).

Ausbeute: 104 mg (0.35 mmol) **75**, 79 %;

**75**: leicht gefärbtes Öl

C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>3</sub>  
(293.4)

ber. **C** 69.59

**H** 9.28

**N** 4.77

gef. **C** 69.49

**H** 8.64

**N** 4.88

<sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 5.65$  (m, 1 H, H-6'), 5.48 (m, 1 H, H-5'), 3.50 (s, 2 H, O-CH<sub>2</sub>-, H-4), 3.43 (s, 2 H, O-CH<sub>2</sub>-, H-6), 3.35 (m, 1 H, H-4), 3.20 (m, 1 H, H-6'a), 3.02 (s, 3 H, N-CH<sub>3</sub>),



2.97 (s, 3 H, N-CH<sub>3</sub>), 2.90 (m, 1 H, H-3'a), 2.45 (m, 1 H, H-1'B), 2.40 (m, 2 H, H-2), 2.05 (m, 1 H, H-3'B), 1.60-1.45 (m, 2 H, H-1'A und H-3'A), 1.00 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>-B), 0.93 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>-A);

<sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 172.01, 134.62, 132.05, 109.03, 72.82, 70.98, 47.05, 43.13, 41.80, 38.49, 37.10, 35.25, 34.69, 33.98, 29.95, 22.30, 22.28;

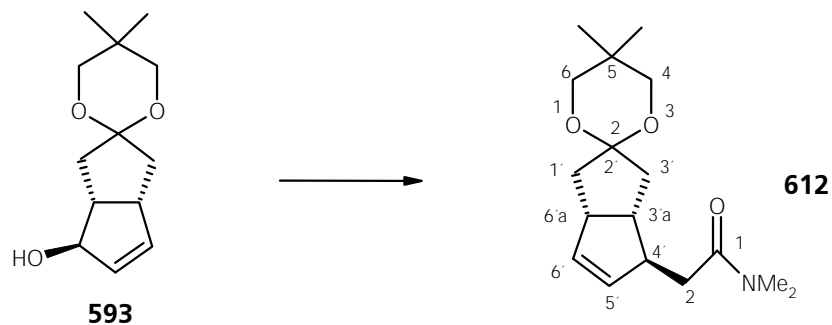
IR (KBr): ν [cm<sup>-1</sup>] = 3441 (m), 2975 (s), 2952 (s), 2930 (s), 2893 (s), 2861 (s), 1639 (vs), 1496 (w), 1472 (m), 1455 (w), 1432 (w), 1415 (s), 1393 (s), 1365 (w), 1315 (s), 1290 (w), 1264 (w), 1248 (w), 1224 (m), 1210 (w), 1191 (vw), 1179 (w), 1135 (s), 1108 (vs), 1058 (w), 1045 (s), 1019 (m), 999 (s), 979 (w), 949 (vw), 929 (vw), 906 (w), 884 (w), 852 (w), 771 (w), 751 (s), 694 (w), 680 (vw), 610 (vw), 540 (w), 507 (w), 466 (vw), 444 (vw), 405 (vw);

NOEDS (250 MHz, CDCl <sub>3</sub> )															
	Beobachteter NOE [%]														
Eingestrahlt bei	H-5'	H-6'	H-4	H-6	H-4'	H-6'a	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H-3'a	H-1'B	H-2 (CH <sub>2</sub> )	H-3'B	H-1'A	H-3'A	CH <sub>3</sub> -B	CH <sub>3</sub> -A
H-5'	-100	8.2				<b>4.6 !</b>							2.8		
H-6'	9.9	-100			<b>4.3 !</b>					1.9					
H-4			-100	(↓) -10				4.4	3.9		3.2		-1.3	2.9	3.8
H-6			(↓)-6	-100					0.9		1.2		2.2	2.8	3.4
H-4'					-100			<b>++ !</b>		3.3					
H-6'a	4.9					-100		+	5.9						
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		0.2					-100	(↓)		1			(0.2)		
H-3'a			7		<b>9 !</b>	5.1	(↓)	-100					2.6		
H-1'B	-0.7					6.8			-100				-1.2 ?	26.7	
H-2 (CH <sub>2</sub> )		3.1	(0.9)		4.4	(3.1)	8.2	~ (-30)		-80	0.2		<b>10.4 !</b>		
H-3'B			4.1	2.2				+			-100				~25
H-1'A				+		(+)			++				↓		(↓)
H-3'A									+		++		(↓)		↓
CH <sub>3</sub> -B			1.7	1.9			0.4			0.1	0.2			-100	
CH <sub>3</sub> -A			2.3	2.2			0.3		0.1						-100

## VI.6.2.65.

(±)-(3'α,4'α,6'aα)-3',3'a,4',6'a-Tetrahydro-5,5,N,N-tetramethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(1'H)-pentalene]-4'-acetamide

{synonym: (±)-(1'RS\*,4'RS\*,5'RS\*)-7',7'-(2,2-Dimethyl-1,3-propylendioxy)-bicyclo[3.3.0]oct-2'-en-4'-N,N-dimethylacetamid} (612)



900 mg (4.0 mmol) **593** wurden in trockenem Xylol gelöst und auf 120 °C erwärmt. Man fügte 2.93 ml (2.66 g,  $d = 0.91 \text{ g cm}^{-3}$ , 20 mmol, 5 Mol-äqu.) DMA-DMA hinzu. Die Lsg. wurde 10 h unter Schutzgas und Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren des Lsgm. i. Vak. wurde das gelbe Öl an einer Kieselgelsäule chromatographisch gereinigt (Eluent Hexan-Essigester-Methanol 8:8:1). Man erhielt 1.08 g (3.7 mmol, 92 %) als leicht gefärbtes Öl, das nach Anreiben mit Ether kristallisierte.

Ein für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristall wurde aus Diethylether auf Zusatz von Pentan erhalten (Strukturdaten siehe Anhang, Seite 443).

Ausbeute (nach Kristallisation): 938 mg (3.2 mmol) **612**, 80 %;

**612**: Schmp. 107-109 °C, farblose Kristalle

$\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{NO}_3$	ber. <b>C</b> 69.59	<b>H</b> 9.28	<b>N</b> 4.77
(293.4)	gef. <b>C</b> 69.39	<b>H</b> 9.05	<b>N</b> 4.65

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.70$  (m, 1 H, H-5'), 5.55 (m, 1 H, H-6'), 3.55 (m, 2 H, H-4B und H-6B), 3.40 (m, 2 H, H-4A und H-6A), 3.25 (m, 1 H, H-6'a), 3.00 (s, 3 H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.97 (s, 3 H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.95 (m, 1 H, H-4'), 2.45 (m, 1 H, H-3'B), 2.40-2.25 (m, 4 H, H-3'a und H-2 und H-1'B), 1.75 (m, 1 H, H-3'A), 1.60 (m, 1 H, H-1'A), 1.03 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ -B), 0.80 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ -A);

**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 171.93, 134.82, 132.58, 108.90, 72.59, 71.46, 48.72, 46.10, 45.44, 39.93, 39.48, 38.64, 37.17, 35.25, 30.01, 22.61, 22.24$ ;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3441 (m), 2975 (s), 2952 (s), 2930 (s), 2893 (s), 2861 (s), 1639 (vs), 1496 (w), 1472 (m), 1455 (w), 1432 (w), 1415 (s), 1393 (s), 1365 (w), 1315 (s), 1290 (w), 1264 (w), 1248 (w), 1224 (m), 1210 (w), 1191 (vw), 1179 (w), 1135 (s), 1108 (vs), 1058 (w), 1045 (s), 1019 (m), 999 (s), 979 (w), 949 (vw), 929 (vw), 906 (w), 884 (w), 852 (w), 771 (w), 751 (s), 694 (w), 680 (vw), 610 (vw), 540 (w), 507 (w), 466 (vw), 444 (vw), 405 (vw);

**MS** (EI, 95 °C):  $m/e$  (%) = 293 ( $[\text{M}]^+$ , 100.0), 221 (14.4), 208 (24.9), 207 (59.6), 206 (73.9), 165 (18.6), 164 (32.1), 162 (10.1), 135 (9.3), 129 (39.7), 128 (42.1), 121 (13.6), 120 (20.7), 93 (19.7), 91 (20.5), 87 (31.9), 79 (16.5), 77 (15.1), 72 (45.4), 69 (34.3), 45 (13.5);

NOEDS (250 MHz, $\text{CDCl}_3$ )															
	Beobachteter NOE [%]														
Eingestrahlt bei	H-5'	H-6'	H-4B H-6B	H-4A H-6A	H-6'a	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	H-4'	H-3'B	H-2 ( $\text{CH}_2$ )	H-3'a	H-1'B	H-3'A	H-1'A	$\text{CH}_3$ -B	$\text{CH}_3$ -A
H-5'	-100	(+)			4.5						-0.5		2.8		
H-6'	(+)	-100				5.1			2						
H-4B/H-6B			-100	24.5				4.4				1.4		0.3	4
H-4A/H-6A			21.5	-100							2.5		0.5	3.6	0.9
H-6'a	5.2				-100					16					
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$		0.8				-100	( $\downarrow$ )		2			0.7			
H-4'		8				( $\downarrow$ )	-100		6.7			<b>8.2 !</b>			
H-3'B			7					-100					28		
H-2 ( $\text{CH}_2$ ) H-3'a		+			+	+	+			$\downarrow$					
H-1'B				2	6.9					16 ?	-100		18.3		
H-3'A			2			<b>11.4 !</b>		21.6	5.2			-100			
H-1'A	5.4										25.4		-100		
$\text{CH}_3$ -B			0.4	3.5										-100	1.5
$\text{CH}_3$ -A			3.2	0.9				0.2						1.7	-100

## VI.6.2.66.

(±)-(3'α,3'β,6'αβ,7'α,7'α)-Octahydro-7'-iodo-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,5'(2'H)-pentaleno[2,1-b]furan]-2'-one (613)

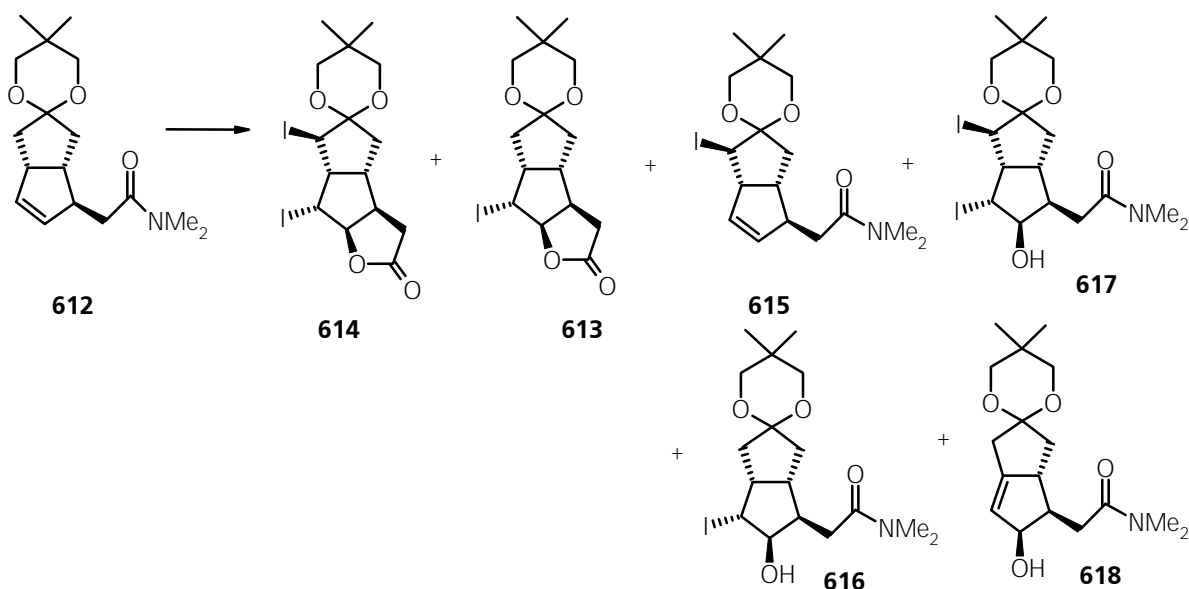
(±)-(3'α,3'β,6'β,6'αβ,7'α,7'α)-Octahydro-6',7'-diiodo-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,5'(2'H)-pentaleno[2,1-b]furan]-2'-one (614)

(±)-(1'α,3'α,4'α,6'α)-3',3'a,4',6'a-Tetrahydro-1'-iodo-5,5,N,N-tetramethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(1'H)-pentalene]-4'-acetamide  
{synonym: (±)-(1'R\*S,4'R\*S,5'R\*S,8'R\*S)-8'-Iodo-7',7'-(2,2-dimethyl-1,3-propylendioxy)-bicyclo[3.3.0]oct-2'-en-4'-N,N-dimethylacetamid} (615)

(±)-(1'α,3'α,4'α,5'α,6'β,6'α)-Hexahydro-5'-hydroxy-1',6'-diiodo-5,5,N,N-tetramethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(1'H)-pentalene]-4'-acetamide  
{synonym: (±)-(1'R\*S,2'R\*S,3'R\*S,4'R\*S,5'R\*S,8'R\*S)-2',8'-Diiodo-7',7'-(2,2-dimethyl-1,3-propylendioxy)-bicyclo[3.3.0]octan-3'-ol-4'-N,N-dimethylacetamid} (617)

(±)-(3'α,4'α,5'α,6'β,6'α)-Hexahydro-5'-hydroxy-6'-iodo-5,5,N,N-tetramethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(1'H)-pentalene]-4'-acetamide  
{synonym: (±)-(1'R\*S,2'R\*S,3'R\*S,4'R\*S,5'R\*S)-2'-Iodo-7',7'-(2,2-dimethyl-1,3-propylendioxy)-bicyclo[3.3.0]octan-3'-ol-4'-N,N-dimethylacetamid} (616)

(±)-(3'α,4'α,6'α)-3',3'a,4',5'-Tetrahydro-5,5,N,N-tetramethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(1'H)-pentalene]-4'-acetamide (618)



0.60 g (2 mmol) **612** wurden in 20 ml THF gelöst und auf 0 °C gekühlt. Unter Rühren fügte man 10 ml ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg., sowie 830 mg (5 mmol, 2.5 Mol-äqu.) KI und 1.27 g (5 mmol, 2.5 Mol-äqu.) I<sub>2</sub> hinzu. Ein anfänglich schneller Umsatz kam nach etwa 2 h zum Erliegen, Rühren über Nacht bei RT zeigte im DC immer noch Edukt an (Laufmittel Hexan-Essigester-Methanol

8:8:1). DC-Analyse zeigte neben Edukt 6 weitere Produkte. Man fügte Natriumthiosulfat bis zum Verschwinden der Iodfarbe hinzu, schließlich 50 ml Essigester und trennte die Schichten. Die wäßrige Phase wurde 3 x mit Essigester extrahiert, die vereinigte org. Phase über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Chromatographische Trennung erfolgte an einer Kieselgelsäule. In der Reihenfolge **614**, **613**, **615**, **617**, **616** und **618** wurden die Produkte eluiert (Gradienten-Elution mit Hexan-Essigester 3:1 bis 1:1 für **614** bis **615**, dann Hexan-Essigester-Methanol 8:8:1 für die restlichen Produkte). Man erhielt etwa 20 % Edukt zurück, das zwischen **617** und **616** eluiert wurde.

In der ersten Fraktion wurde **614** in unsauberer Form als Öl isoliert.

Wegen der nicht exakten Signalzuordnung werden hier keine spektroskopische Daten angegeben.

---

In der 2. Fraktion (Hauptprodukt der Reaktion) wurde **613** isoliert.

Ausbeute: 376 mg (0.96 mmol, 48 %) **613**; Kristallisation aus Ether-Pentan bei 4 °C

**613**: Schmp. 114-115 °C

C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> O <sub>4</sub>	ber. <b>C</b> 45.93	<b>H</b> 5.40	<b>I</b> 32.35
(392.3)	gef. <b>C</b> 45.92	<b>H</b> 5.27	

**<sup>1</sup>H-NMR** (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.10 (m, 1 H), 4.30 (m, 1 H), 3.30 (m, 4 H), 2.80-2.55 (m, 3 H), 2.30-2.10 (m, 4 H), 2.00-1.80 (m, 2 H), 0.90 (s, 3 H), 0.85 (s, 3 H);

**<sup>13</sup>C-NMR** (67.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 175.81, 108.70, 93.61, 72.44, 71.57, 46.93, 46.41, 43.65, 42.09, 35.50, 33.75, 29.94, 22.37, 22.28;

**IR** (KBr): ν [cm<sup>-1</sup>] = 2961 (s), 2949 (s), 2868 (m), 1778 (vs), 1468 (m), 1444 (w), 1418 (w), 1395 (w), 1359 (w), 1334 (m), 1316 (w), 1293 (m), 1261 (w), 1221 (m), 1201 (m), 1178 (m), 1148 (s), 1126 (s), 1117 (s), 1098 (m), 1083 (w), 1064 (w), 1039 (w), 1015 (m), 1003 (s), 975 (s), 944 (vw), 922 (w), 904 (w), 883 (s), 863 (w), 800 (w), 790 (vw), 718 (vw), 686 (vw), 658 (w), 603 (vw), 581 (vw), 561 (vw), 541 (vw), 516 (vw), 507 (vw), 479 (vw), 457 (vw);

**MS** (EI, 130 °C): m/e (%) = 392 ([M]<sup>+</sup>, 10.5), 307 (5.4), 265 (100.0), 183 (5.9), 179 (8.9), 167 (14.8), 151 (7.3), 137 (3.8), 128 (17.6), 105 (7.6), 91 (7.8), 81 (8.0), 69 (17.9), 55 (6.6);

---

In der 3. Fraktion wurde **615** isoliert.

Ausbeute: 90 mg (0.21 mmol, 11 %) **615**; Kristallisation aus Ether-Pentan bei 4 °C,

**615**: Schmp. 116-117 °C

$C_{17}H_{26}INO_3$	ber. <b>C</b> 48.70	<b>H</b> 6.29	<b>N</b> 3.34	<b>I</b> 30.27
(419.3)	gef. <b>C</b> 48.55	<b>H</b> 6.03	<b>N</b> 2.78	

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 5.85 (m, 1 H), 5.45 (m, 1 H), 4.20 (d, 1 H), 3.60-3.40 (m, 4 H), 3.25-3.00 (m, 2 H), 2.97 (s, 3 H), 2.94 (s, 3 H), 2.60-2.48 (m, 2 H), 2.25 (m, 1 H), 1.65-1.45 (m, 2 H), 1.00 (s, 3 H), 0.90 (s, 3 H);

**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 169.92, 137.75, 129.52, 108.21, 72.68, 71.54, 57.74, 45.97, 39.17, 38.96, 37.84, 36.32, 30.07, 28.83, 22.60, 22.33;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $cm^{-1}$ ] = 3046 (w), 2953 (vs), 2866 (s), 1782 (w), 1649 (vs), 1472 (s), 1447 (m), 1433 (m), 1395 (s), 1362 (w), 1326 (m), 1312 (m), 1256 (m), 1216 (m), 1192 (w), 1157 (w), 1112 (vs), 1048 (m), 1017 (m), 1005 (m), 948 (w), 926 (vw), 907 (w), 879 (w), 787 (w), 771 (w), 736 (s), 701 (w), 680 (vw), 621 (vw), 610 (vw), 585 (vw), 562 (vw), 540 (vw), 507 (vw), 457 (vw), 422 (vw);

**MS** (EI, 140 °C): m/e (%) = 419 ( $[M]^+$ , 4.8), 292 (100.0), 247 (3.9), 219 (8.8), 206 (56.7), 178 (6.0), 161 (15.9), 129 (20.2), 128 (21.1), 119 (8.6), 105 (6.4), 91 (16.7), 72 (45.1)

Die 4. Fraktion enthielt **617**: 58 mg (0.10 mmol, 5 %) **617**, Kristallisation aus Ether-Pentan;

**617**: Schmp. 173-174 °C (Zers.)

$C_{17}H_{27}I_2NO_4$	ber. <b>C</b> 36.25	<b>H</b> 4.83	<b>N</b> 2.49	<b>I</b> 45.06
(563.2)	gef. <b>C</b> 36.15	<b>H</b> 4.63	<b>N</b> 2.14	

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 4.75 (m, 1 H), 4.65 (d, 1 H), 4.50 (m, 1 H), 3.45 (s, 2 H), 3.42 (s, 2 H), 3.20 (m, 1 H), 3.02 (s, 3 H), 2.95 (s, 3 H), 2.70 (m, 1 H), 2.50-2.30 (m, 3 H), 1.95-1.65 (m, 2 H), 1.60 (s, br., 1 H, -OH), 0.94 (s, 6 H);

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 169.84, 110.07, 86.08, 72.82, 71.32, 51.31, 45.17, 43.93, 43.59, 42.63, 41.47, 38.03, 36.68, 30.13, 22.46, 22.42, 21.89$ ;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3329 (s), 2978 (m), 2952 (s), 2942 (s), 2858 (s), 1707 (vw), 1631 (vs), 1471 (m), 1444 (w), 1408 (m), 1394 (w), 1359 (w), 1351 (w), 1330 (m), 1313 (w), 1288 (w), 1253 (m), 1238 (m), 1218 (m), 1198 (vw), 1188 (vw), 1149 (w), 1117 (vs), 1099 (s), 1079 (m), 1057 (m), 1039 (s), 1013 (m), 1000 (m), 990 (m), 963 (w), 942 (w), 925 (vw), 907 (w), 880 (m), 829 (vw), 803 (w), 765 (vw), 734 (vw), 694 (w), 647 (vw), 626 (vw), 607 (m), 573 (vw), 564 (vw), 540 (vw), 507 (vw), 464 (vw), 446 (vw);

**MS** (EI, 165 °C):  $m/e$  (%) = 563 ( $[\text{M}]^+$ , 0.7), 478 (3.2), 460 (0.7), 436 (100.0), 418 (12.0), 350 (32.6), 332 (4.0), 308 (70.4), 290 (50.9), 254 (62.1), 238 (25.5), 223 (21.8), 222 (43.8), 206 (10.9), 205 (14.4), 204 (16.4), 183 (10.7), 177 (14.8), 128 (40.9), 127 (29.5), 126 (19.8), 124 (15.1), 97 (11.6), 81 (20.0), 72 (70.1), 55 (20.2);

---

In einer 5. Fraktion zwischen **617** und **616** erhielt man 120 mg **612** (0.40 mmol, 20 %) zurück; umkristallisiert aus Ether-Pentan bei 4 °C, Schmp. 107-109 °C.

---

In der 6. Fraktion wurde **616** erhalten.

Ausbeute: 70 mg (0.16 mmol) **616**, 8 %; Kristallisation aus Ether-Pentan bei 4 °C,

**616**: Schmp. 128-129 °C, feine verfilzte Nadeln

$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{INO}_4$	ber. <b>C</b> 46.69	<b>H</b> 6.45	<b>N</b> 3.20	<b>I</b> 29.02
(437.3)	gef. <b>C</b> 46.35	<b>H</b> 6.17	<b>N</b> 2.78	

**$^1\text{H-NMR}$**  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.50$  (m, 1 H, H-3), 4.30 (t, 1 H, H-2), 4.02 (d, 1 H, -OH), 3.45 (m, 4 H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ), 3.02 (s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.95 (s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.75-2.50 (m, 3 H, H-1, H-4'B, H-6B), 2.50-2.25 (m, 4 H, H-4, H-5, H-8B, H-4'A), 1.80-1.65 (m, 2 H, H-8A, H-6A), 0.95 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 0.90 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ );

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 172.96, 108.13, 80.27, 72.81, 71.37, 43.93, 43.36, 42.86, 42.44, 42.03, 38.40, 37.49, 35.60, 33.01, 30.01, 22.40, 22.31$ ;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3204 (s), 2954 (s), 2935 (s), 2858 (m), 1610 (vs), 1503 (m), 1472 (m), 1448 (w), 1411 (m), 1394 (m), 1362 (w), 1354 (w), 1334 (m), 1314 (w), 1285 (vw), 1253 (w), 1235

(w), 1221 (m), 1196 (w), 1174 (w), 1156 (vw), 1131 (m), 1112 (vs), 1068 (m), 1038 (m), 1017 (m), 997 (w), 953 (vw), 905 (w), 881 (w), 783 (vw), 722 (w), 677 (m), 630 (w), 597 (w), 557 (vw), 540 (vw), 514 (vw);

**MS** (EI, 180 °C): m/e (%) = 437 ([M]<sup>+</sup>, 0.7), 419 (0.7), 395 (3.5), 392 (3.4), 309 (21.6), 282 (41.0), 265 (26.4), 254 (6.2), 223 (35.1), 197 (19.2), 167 (33.0), 128 (100.0), 86 (78.7), 84 (85.2), 73 (66.5), 69 (40.9), 56 (100.0);

**NOEDS** von **616** siehe nächste Seite

---

In der 7. und letzten Fraktion wurde **618** isoliert. Ausbeute: 13 mg (0.04 mmol) **618**, 2 %;

**618**: gelbliches Öl

C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>4</sub>                      ber. **C** 65.98                      **H** 8.80                      **N** 4.53  
(309.4)

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.62 (dd, 1 H), 4.75 (dd, 1 H), 3.55 (m, 1 H), 3.45 (m, 2 H), 3.40 (s, 2 H), 3.05 (s, 3 H), 2.95 (s, 3 H), 2.75-2.55 (m, 2 H), 2.50-2.25 (m, 4 H), 1.95-1.85 (m, 2 H), 1.03 (s, 3 H), 0.90 (s, 3 H);

**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 169.78, 148.06, 145.79, 108.85, 83.60, 72.13, 71.96, 48.60, 44.80, 39.45, 37.00, 35.66, 34.09, 30.02, 22.56, 22.26;

---



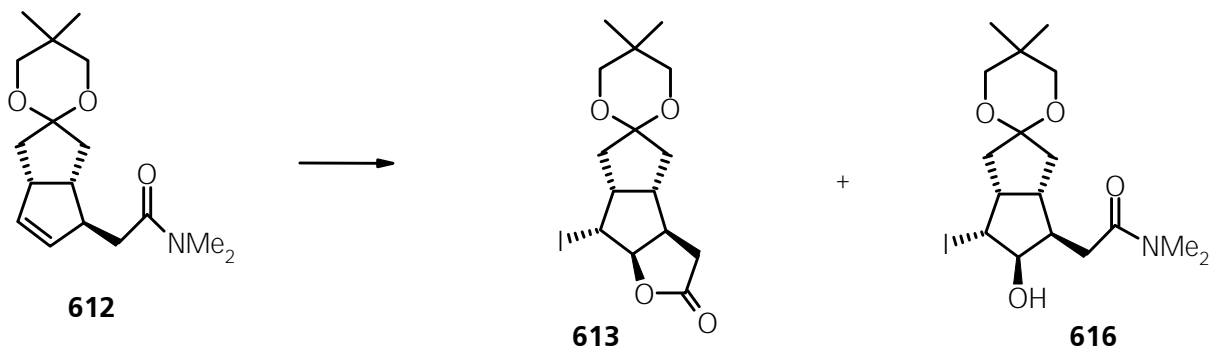
NOEDS (250 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) von <b>616</b>																	
	Beobachteter NOE [%]																
Eingestrahlt bei	H-3	H-2	-CH <sub>2</sub> O- /BB	-CH <sub>2</sub> O- /AA	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /B	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /A	H-1	H-4'B	H-6B	H-4	H-5	H-8B	H-4'A	H-8A	H-6A	-CH <sub>3</sub> B	CH <sub>3</sub> A
H-3	-100	0.8								~ 8 !				<b>7.2 !</b>			
H-2		-100					~ 12 !	~ 3									
-CH <sub>2</sub> O- /BB			-100	(↓) -6								2.9		1.2		2	5
-CH <sub>2</sub> O- /AA			(↓) -15	-100				2.9				1			0.5	3.4	2.2
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /B					-100	(↓) -19		0.6					1.4				
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /A					(↓) -18	-100		0.1					0.4				
H-1	0.6	<b>11.4 !</b>					-100	(↓) -6			9.8						
H-4'B		<b>6 !</b>			3.5			-100									
H-6B	-0.9			5.3	0.9			(↓)	-100						22.1		
H-4'A	0.7				3.6	1.1	(~ 5)	~ 18			(↓)		-100		0.2		
H-8A	<b>6.4 !</b>		0.9									~ 30		-100			
H-6A	2.8								~ 33	+					-100		
-CH <sub>3</sub> /B			(+)	~ 3												-100	(↓) -3
-CH <sub>3</sub> /A			~ 3	(+)													-100

## VI.6.2.67.

(±)-(3'α,3'bβ,6'aβ,7'α,7'α)-Octahydro-7'-iodo-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,5'(2'H)-pentaleno[2,1-b]furan]-2'-one (**613**)

(±)-(3'α,4'α,5'α,6'β,6'α)-Hexahydro-5'-hydroxy-6'-iodo-5,5,N,N-tetramethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(1'H)-pentalene]-4'-acetamide

{synonym: (±)-(1'R\*S,2'R\*S,3'R\*S,4'R\*S,5'R\*S)-3'-Hydroxy-2'-iodo-7',7'-(2,2-dimethyl-1,3-propylendioxy)-bicyclo[3.3.0]octan-4'-N,N-dimethyl-acetamid} (**616**)



1.17 g (4 mmol) **612** wurden in 100 ml Dichlormethan gelöst und auf  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Unter Rühren fügte man 3.14 g (14 mmol, 3.5 Mol-äqu.) NIS und 10 Tropfen ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. hinzu. Nach etwa 8 h bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  war kein Edukt im DC erkennbar, aber ein unpolarer Fleck von **613** und ein polarerer Fleck von **616**, der von Succinimid überlagert war, daneben noch NIS ( $R_f$  wie **616**, Laufmittel Hexan-Essigester-Methanol 8:8:1). Man ließ über Nacht bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  im Gefrierfach stehen. Dann wurde Natriumthiosulfat-Lsg. und Dichlormethan hinzugefügt. Nach Trennen der Phasen wurde die wäßrige Phase noch 3 x mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten org. Phasen über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Filtrieren wurde das Lsgm. i. Vak. abdestilliert, und der Rückstand an Kieselgel chromatographisch gereinigt (Gradienten-Elution mit Hexan-Essigester 1:1 für **613**, dann Hexan-Essigester-Methanol 8:8:1 für **616**). Aus der Fraktion mit **613** (45 % Ausbeute) kristallisierte dieses nach Abdestillieren des Lsgm. aus. **613** wurde aus Ether-Pentan bei  $4\text{ }^{\circ}\text{C}$  umkristallisiert. In einer weiteren Fraktion wurde **616** in Mischung mit Succinimid erhalten.

Eine Abtrennung von **616** von Succinimid gelingt nicht durch präparative Säulenchromatographie. Deshalb wurde versucht, die Reaktionsmischung gemäß Vorschrift VI.6.2.68 radikalisch zu dehalogenieren.

Spektroskopische Daten von **613** und **616** siehe unter Vorschrift VI.6.2.66.

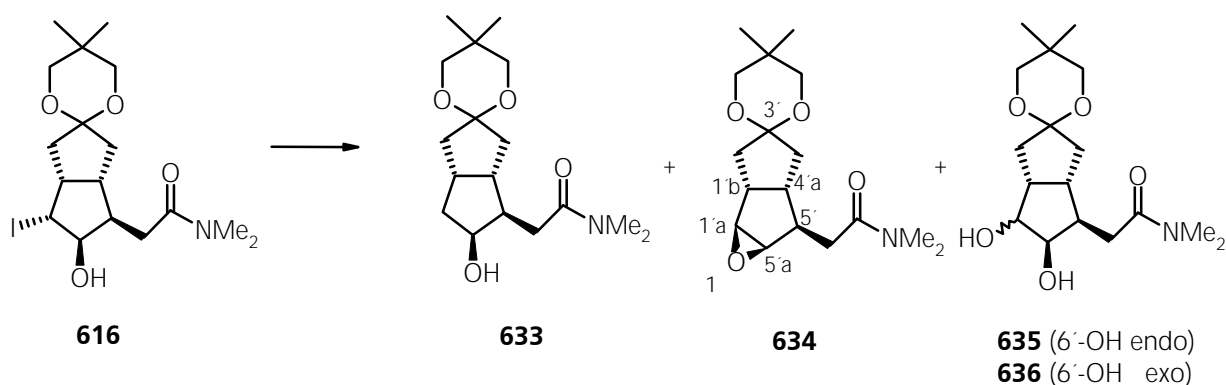
## VI.6.2.68.

(±)-(3'α,4'α,5'α,6'α)-Hexahydro-5'-hydroxy-5,5,N,N-tetramethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(1'H)-pentalene]-4'-acetamide  
 {synonym: (±)-(1'R\*S,3'RS\*,4'R\*S,5'RS\*)-7',7'-(2,2-Dimethyl-1,3-propylendioxy)-bicyclo[3.3.0]octan-3'-ol-4'-N,N-dimethylacetamid} (633)

(±)-(1'α,1'β,4'α,5'α,5'α)-Hexahydro-5,5,N,N-tetramethyl-spiro[1,3-dioxane-2,3'(1'aH)-pentaleno[1,2-b]oxirene]-5'-acetamide (634)

(±)-(3'α,4'α,5'α,6'β,6'α)-Hexahydro-5',6'-dihydroxy-5,5,N,N-tetramethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(1'H)-pentalene]-4'-acetamide  
 {synonym: (±)-(1'R\*S,2'R\*S,3'R\*S,4'R\*S,5'RS\*)-7',7'-(2,2-Dimethyl-1,3-propylendioxy)-bicyclo[3.3.0]octan-2',3'-diol-4'-N,N-dimethylacetamid} (635)

(±)-(3'α,4'α,5'α,6'α,6'α)-Hexahydro-5',6'-dihydroxy-5,5,N,N-tetramethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(1'H)-pentalene]-4'-acetamide  
 {synonym: (±)-(1'R\*S,2'RS\*,3'R\*S,4'R\*S,5'RS\*)-7',7'-(2,2-Dimethyl-1,3-propylendioxy)-bicyclo[3.3.0]octan-2',3'-diol-4'-N,N-dimethylacetamid} (636)



Die Versuchsdurchführung erfolgte gemäß der Vorschrift VI.6.2.69 unten. 900 mg (2.06 mmol) **616** wurde (in Mischung mit Succinimid) in die Reaktion eingesetzt. Es wurde mehrmals AIBN als Radikalstarter zugesetzt und längere Reaktionszeit war erforderlich.

Eine Analyse der Reaktionsprodukte erfolgte durch DC-Vergleich mit den Produkten, die aus Versuch VI.6.2.66 oben und Vorschrift VI.6.2.69 unten erhalten wurden.

Es wurde nur wenig Dehalogenierungsprodukt **633** beobachtet, als Hauptprodukt wurde **634** erhalten. Nachdem alles Edukt umgesetzt war, wurde überschüssiges Lsgm. i. Vak. abdestilliert und der ölige Rückstand chromatographisch an Kieselgel gereinigt (Gradienten-Elution mit Hexan-Essigester 5:1 unpolare Anteile wie Bu<sub>3</sub>SnH, anschließend mit Hexan-Essigester 1:1 **633**, dann Hexan-Essigester-Methanol 8:8:1 für **634**). Da das Lösungsmittel geringe Mengen Sauerstoff enthielt, wurden in geringen Mengen auch Sauerstoffsubstitutionsprodukte **635/636** gefunden (Elution mit Hexan-Essigester-Methanol 4:4:1).

Mit der ersten Fraktion erhielt man 64 mg (0.205 mmol, 10 %) **633**.

**633**: farbloses Öl

$C_{17}H_{29}NO_4$	ber. <b>C</b> 65.57	<b>H</b> 9.39	<b>N</b> 4.56
(311.4)	gef. <b>C</b> 65.87	<b>H</b> 9.67	<b>N</b> 4.39

**$^1H$ -NMR** (250 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 4.10 (m, 1 H), 3.60 (s, br., 1 H, -OH), 3.30 (s, 4 H), 3.00 (s, 3 H), 2.90 (s, 3 H), 2.65 (m, 1 H), 2.40 (m, 2 H), 2.25 (m, 1 H), 2.02-1.85 (m, 4 H), 1.60-1.45 (m, 2 H), (m, 1 H), 0.90 (s, 3 H), 0.86 (s, 3 H);

**$^{13}C$ -NMR** (62.9 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 173.32, 110.12, 75.61, 71.83, 71.67, 48.35, 44.55, 40.83, 39.48, 38.58, 37.89, 37.61, 35.31, 33.08, 29.80, 22.35, 22.27;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $cm^{-1}$ ] = 3427 (s), 2952 (vs), 2867 (s), 1627 (vs), 1500 (m), 1473 (s), 1448 (m), 1434 (m), 1396 (s), 1362 (m), 1352 (m), 1342 (m), 1330 (m), 1313 (m), 1286 (m), 1262 (s), 1240 (m), 1220 (s), 1185 (w), 1172 (w), 1116 (vs), 1041 (s), 1018 (m), 1004 (m), 981 (w), 974 (w), 959 (vw), 927 (vw), 907 (w), 882 (w), 859 (vw), 820 (vw), 792 (vw), 781 (w), 751 (w), 734 (w), 683 (vw), 656 (vw), 602 (vw), 583 (vw), 562 (vw), 508 (w), 498 (vw), 455 (vw);

**MS** (EI, 130 °C):  $m/e$  (%) = 311 ( $[M]^+$ , 65.0), 296 (4.5), 294 (7.4), 224 (77.3), 207 (100.0), 183 (12.5), 180 (11.5), 141 (12.2), 128 (22.1), 121 (16.7), 87 (39.3), 72 (25.2), 46 (16.2), 45 (21.8);

Als Hauptprodukt der Reaktion wurde in einer zweiten Produktfraktion 370 mg (1.2 mmol, 58 %) **634** erhalten.

**634**: gelbliches Öl

$C_{17}H_{27}NO_4$	ber. <b>C</b> 65.99	<b>H</b> 8.80	<b>N</b> 4.53
(309.4)	gef. <b>C</b> 65.46	<b>H</b> 8.46	<b>N</b> 3.98

**$^1H$ -NMR** (270 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 3.40-3.10 (m, 6 H), 2.75 (s, 3 H), 2.65 (s, 3 H), 2.53 (m, 1 H), 2.40-2.15 (m, 3 H), 1.95-1.75 (m, 3 H), 1.67 (m, 1 H), 1.48 (m, 1 H), 0.75 (s, 3 H), 0.62 (s, 3 H);

**$^{13}C$ -NMR** (67.9 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 171.62, 109.68, 71.87, 71.80, 61.58, 60.89, 43.83, 43.36, 42.89, 38.07, 37.04, 36.62, 35.11, 34.64, 29.75, 22.39, 22.08;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3007 (w), 2951 (vs), 2868 (s), 1648 (vs), 1496 (m), 1473 (s), 1448 (m), 1434 (w), 1396 (s), 1362 (m), 1351 (m), 1315 (m), 1285 (m), 1267 (m), 1240 (m), 1217 (m), 1188 (w), 1126 (s), 1111 (vs), 1047 (m), 1009 (m), 994 (m), 956 (vw), 926 (vw), 909 (vw), 877 (w), 862 (m), 840 (s), 804 (w), 784 (vw), 792 (vw), 733 (m), 698 (w), 653 (vw), 645 (vw), 615 (w), 603 (w), 577 (w), 528 (vw), 509 (w), 475 (w);

**MS** (EI, 80 °C):  $m/e$  (%) = 309 ( $[M]^+$ , 64.4), 291 (65.7), 279 (8.5), 265 (7.0), 252 (11.4), 239 (38.8), 223 (100), 219 (77.7), 206 (12.1), 183 (21.8), 168 (98.7), 128 (43.6), 105 (27.8), 87 (69.2), 84 (48.3), 72 (64.3), 69 (65.5), 55 (30.4);

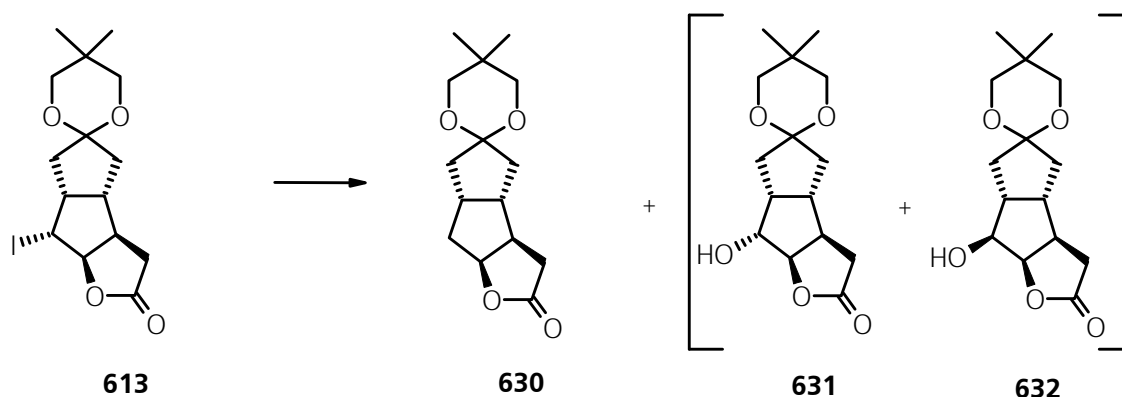
In weiteren Fraktionen wurden die Sauerstoffsstitutionsprodukte **635** und **636** isoliert (zusammen etwa 18 % Ausbeute).

#### VI.6.2.69.

**(±)-(3'α,3'bβ,6'aβ,7'α)-(+)-Octahydro-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,5'(2'H)-pentaleno[2,1-b]furan]-2'-one (630)**

**(±)-(3'α,3'bβ,6'aβ,7'α,7'α)-Octahydro-7'-hydroxy-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,5'(2'H)-pentaleno[2,1-b]furan]-2'-one (631)**

**(±)-(3'α,3'bβ,6'aβ,7'β,7'α)-Octahydro-7'-hydroxy-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,5'(2'H)-pentaleno[2,1-b]furan]-2'-one (632)**



500 mg (1.27 mmol) **613** wurden in 50 ml Benzol gelöst und bei RT mit 1.0 ml (1.1 g, 3.8 mmol,  $d = 1.098 \text{ g cm}^{-3}$ , 3 Mol-äqu.) Tributylzinnhydrid versetzt. Unter Schutzgas wurde eine kleine Spatelspitze AIBN zugesetzt und danach die Lsg. für 20 min auf ca. 65 °C erwärmt. Man ließ langsam auf RT abkühlen, danach wurde das Lsgm. i. Vak. abdestilliert und der ölige Rückstand an einer Kieselgelsäule chromatographisch gereinigt (Gradienten-Elution mit Hexan-Essigester 5:1 unpolare Anteile wie  $\text{Bu}_3\text{SnH}$ , danach mit Hexan-Essigester 1:1 das Produkt.

(War das Lsgm. nicht sorgfältig von Sauerstoff befreit, so fand man in geringen Mengen auch **631** und **632**, die sich mit Hexan-Essigester-Methanol 8:8:1 chromatographisch trennen ließen). In der ersten Produktfraktion wurde **630** isoliert. Ein für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristall wurde aus Diethylether auf Zusatz von Pentan erhalten (Strukturdaten siehe Anhang, Seite 460). Nach Umkristallisation von **630** erhielt man 265 mg (1.0 mmol, Ausbeute 78 %) farblose Kristalle.

Ausbeute: (roh) 280 mg (1.05 mmol) **630**, 83 %;

**630**: Schmp. 101-102 °C

$C_{15}H_{22}O_4$	ber. <b>C</b> 67.65	<b>H</b> 8.33
(266.3)	gef. <b>C</b> 67.44	<b>H</b> 8.23

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 4.97 (m, 1 H), 3.45 (s, 4 H), 2.80-2.60 (m, 3 H), 2.45-2.05 (m, 5 H), 1.80-1.60 (m, 3 H), 0.97 (s, 3 H), 0.93 (s, 3 H);

**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 177.15, 109.88, 88.77, 72.20, 71.89, 48.65, 45.92, 40.73, 40.02, 39.34, 39.11, 36.65, 30.02, 22.45, 22.35;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $cm^{-1}$ ] = 2969 (s), 2958 (s, sh), 2921 (m), 2869 (m), 1763 (vs), 1479 (m), 1435 (w), 1418 (m), 1397 (w), 1358 (m), 1335 (m), 1314 (w), 1299 (w), 1275 (vw), 1244 (w), 1222 (m), 1196 (m), 1171 (s), 1139 (m), 1113 (vs), 1097 (s), 1067 (w), 1038 (w), 1025 (s), 1010 (s), 968 (m), 946 (vw), 932 (w), 913 (w), 902 (w), 877 (m), 833 (vw), 818 (w), 792 (vw), 767 (vw), 696 (w), 669 (w), 644 (vw), 587 (vw), 541 (w), 522 (vw), 494 (vw), 449 (vw), 419 (vw);

**MS** (EI, 120 °C):  $m/e$  (%) = 266 ( $[M]^+$ , 100.0), 251 (6.0), 193 (4.2), 181 (78.5), 168 (30.9), 167 (26.8), 155 (6.0), 141 (11.5), 128 (93.4), 107 (6.6), 95 (11.0), 82 (12.4), 81 (14.3), 79 (12.6), 69 (33.0), 56 (22.7), 55 (22.2), 54 (20.3), 41 (37.3);

In einer zweiten Fraktion (Eluent Hexan-Essigester-Methanol 8:8:1) wurden etwa 15 mg (0.05 mmol, 4 %) **631** isoliert.

**631**: Schmp. 147-148 °C

$C_{15}H_{22}O_5$	ber. <b>C</b> 63.81	<b>H</b> 7.85
(282.3)	gef. <b>C</b> 63.23	<b>H</b> 7.62

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.75 (m, 1 H), 4.25 (m, 1 H), 3.51 (s, 2 H), 3.46 (s, 2 H), 2.95 (m, 1 H), 2.80-2.65 (m, 2 H), 2.45 (m, 2 H), 2.25 (m, 1 H), 2.10-1.95 (m, 3 H), 1.50 (s, br. 1 H, -OH), 1.03 (s, 3 H), 0.95 (s, 3 H);

**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 176.47, 110.05, 92.72, 76.74, 72.56, 71.97, 48.35, 44.65, 44.47, 38.86, 36.57, 34.77, 30.07, 22.48, 22.18;

**IR** (KBr):  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] = 3394 (vs), 2959 (s), 2945 (s, sh), 2870 (w), 2853 (m), 1794 (vs), 1753 (w), 1475 (m), 1456 (w), 1410 (w), 1396 (w), 1362 (w), 1322 (w), 1314 (w), 1289 (vw), 1245 (vw), 1221 (m), 1189 (s), 1159 (s), 1118 (s), 1103 (s), 1082 (w), 1065 (w), 1038 (s), 1025 (m, sh), 1010 (s), 1002 (s, sh), 945 (w), 919 (m), 898 (vw), 871 (m), 843 (vw), 792 (w), 761 (vw), 730 (vw), 694 (vw), 679 (vw), 667 (vw), 602 (w), 572 (vw), 555 (vw), 537 (w), 505 (w);

**MS** (EI, 150 °C): m/e (%) = 282 ([M]<sup>+</sup>, 90.7), 267 (4.2), 253 (18.9), 197 (57.7), 179 (11.3), 167 (36.7), 141 (13.1), 128 (100.0), 95 (10.3), 69 (41.5), 57 (22.9), 55 (25.9);

In einer dritten Fraktion (Eluent Hexan-Essigester-Methanol 8:8:1) wurden 25 mg (0.09 mmol, 7 %) **632** isoliert.

**632**: Schmp. 139-140 °C

C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>5</sub>	ber. <b>C</b> 63.81	<b>H</b> 7.85
(282.3)	gef. <b>C</b> 63.42	<b>H</b> 7.64

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.90 (m, 1 H), 4.10 (m, 1 H), 3.50 (m, 4 H), 2.80-2.50 (m, 2 H), 2.45-3.30 (m, 2 H), 2.20-2.00 (m, 4 H), 1.80 (m, 1 H), 1.60 (s, br. 1 H, -OH), 1.00 (s, 3 H), 0.90 (s, 3 H);

**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 177.01, 109.37, 86.88, 79.41, 72.21, 72.03, 47.87, 45.56, 43.39, 41.77, 36.88, 36.48, 30.03, 22.48, 22.35;

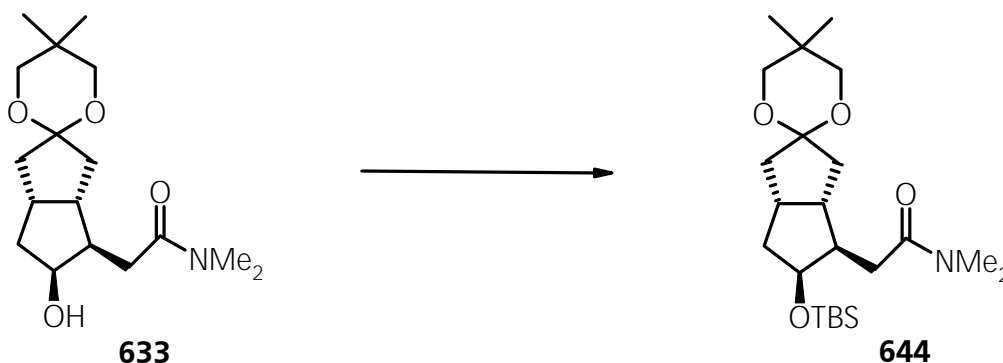
**IR** (KBr):  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] = 3479 (vs), 2977 (m), 2956 (vs), 2936 (s), 2869 (m), 2855 (m), 1794 (vs), 1741 (w), 1469 (m), 1433 (w), 1413 (m), 1396 (w), 1362 (m), 1336 (m), 1316(w), 1286 (w), 1272 (w), 1258 (w), 1237 (m), 1208 (m), 1187 (s), 1167 (s), 1154 (m), 1126 (s), 1111 (s), 1097 (s), 1075 (w), 1059 (w), 1035 (s), 1010 (m), 1003 (m), 971 (m), 950 (w), 935 (vw), 911 (m), 870 (w), 818

(w), 802 (vw), 768 (vw), 715 (w), 684 (vw), 667 (vw), 589 (w), 565 (m), 548 (w), 511 (w), 496 (w), 463 (vw);

**MS** (EI, 150 °C):  $m/e$  (%) = 282 ( $[M]^+$ , 78.5), 267 (2.7), 253 (2.8), 197 (32.8), 179 (5.2), 167 (17.7), 141 (10.6), 128 (100.0), 95 (4.9), 69 (28.4), 57 (4.7), 55 (11.7);

### VI.6.2.70.

**(±)-(3'α,4'α,5'α,6'α)-Hexahydro-5'-(tert.-butyldimethylsilyloxy)-5,5,N,N-tetramethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(1'H)-pentalene]-4'-acetamide**  
**{synonym: (±)-(1'R\*S,3'RS\*,4'R\*S,5'RS\*)-7',7'-(2,2-Dimethyl-1,3-propylendioxy)-bicyclo[3.3.0]octan-3'-(tert.-butyldimethylsilyloxy)-4'-N,N-dimethylacetamid}** (**644**)



621 mg (1.9 mmol) **633** in 20 ml THF wurden bei 0 °C mit 265 mg (3.8 mmol, 2 Mol-äqu.) Imidazol und 430 mg (2.85 mmol, 1.5 mol-äqu.) TBSCl versetzt und 24 h bei RT gerührt. Nach Verdünnung mit wenig Methanol wurde Wasser und 50 ml Ether hinzugefügt, die Schichten getrennt. Die wäßrige Phase wurde noch 2 x mit Ether extrahiert, die vereinigten org. Phasen nach Trocknen ( $MgSO_4$ ) i. Vak. vom Lsgm. befreit und der ölige Rückstand an Kieselgel chromatographisch gereinigt (Elution mit Hexan-Essigester 2:1).

Ausbeute: 728 mg (1.7 mmol), **644**, 90 %;

**644**: farbloses Öl

$C_{23}H_{43}NO_4Si$	ber. <b>C</b> 64.90	<b>H</b> 10.19	<b>N</b> 3.29	<b>Si</b> 6.58
(425.7)	gef. <b>C</b> 65.23	<b>H</b> 10.34	<b>N</b> 3.08	

**$^1H$ -NMR** (250 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 4.30 (m, 1 H), 3.45 (2 s, 4 H), 2.98 (s, 3 H), 2.90 (s, 3 H), 2.65 (m, 1 H), 2.45 (m, 2 H), 2.30-2.00 (m, 5 H), 1.73 (m, 1 H), 1.65-1.45 (m, 2 H), 0.85 (s, 3 H), 0.79 (s, 3 H), 0.76 (s, 9 H); -0.05 (s, 3 H); -0.06 (s, 3 H);



**$^{13}\text{C-NMR}$**  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 172.53, 110.46, 76.88, 71.89, 71.86, 48.18, 44.12, 42.03, 40.27, 37.80, 37.64, 37.00, 35.16, 32.65, 29.94, 25.64, 22.51, 22.39, 17.86, -4.79, -5.39;

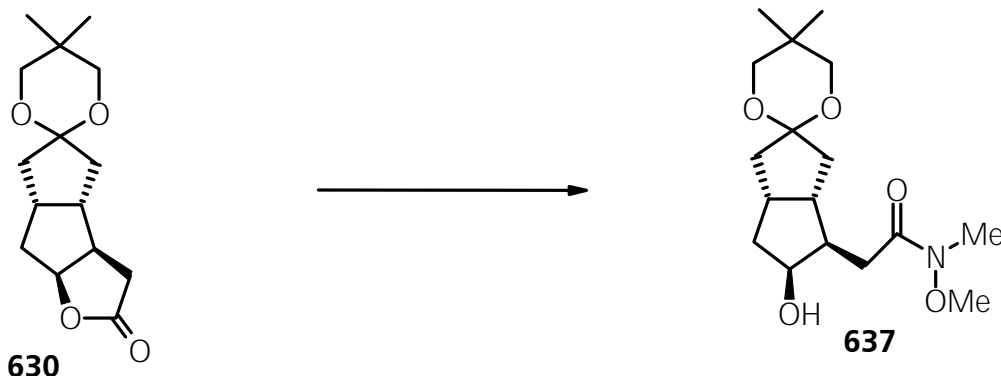
**IR** (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2954 (vs), 2931 (vs), 2904 (s), 2856 (vs), 1654 (vs), 1492 (m), 1472 (s), 1663 (s, sh), 1448 (m), 1410 (s), 1395 (s), 1361 (m), 1332 (m), 1313 (m), 1287 (m), 1254 (s), 1219 (m), 1186 (w), 1170 (w), 1125 (vs), 11010 (vs, sh), 1054 (vs), 1022 (m), 994 (s), 938 (w), 907 (w), 837 (vs), 809 (m), 776 (s), 733 (vw), 719 (vw), 697 (w), 681 (w), 658 (vw), 629 (vw), 600 (vw), 565 (vw), 509 (w), 497 (w), 456 (vw), 434 (vw);

**MS** (EI, 120 °C):  $m/e$  (%) = 425 ( $[\text{M}]^+$ , 5.5), 410 (1.1), 382 (1.6), 386 (100.0), 338 (4.4), 293 (2.5), 282 (7.2), 207 (12.5), 102 (2.1), 87 (4.2);

### VI.6.2.71.

**( $\pm$ )-(3 $\prime\alpha$ ,4 $\prime\alpha$ ,5 $\prime\alpha$ ,6 $\prime\alpha$ )-Hexahydro-5 $\prime$ -hydroxy-N-methoxy-N,5,5-trimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2 $\prime$ (1 $\prime H$ )-pentalene]-4 $\prime$ -acetamide**

**{synonym: ( $\pm$ )-(1 $\prime R^*S$ ,3 $\prime RS^*$ ,4 $\prime R^*S$ ,5 $\prime RS^*$ )-7 $\prime$ ,7 $\prime$ -(2,2-Dimethyl-1,3-propylendioxy)-bicyclo[3.3.0]octan-3 $\prime$ -ol-4 $\prime$ -N-methyl-N-methoxy-acetamid}**  
**(637)**



650 mg (6.6 mmol, 3 mol-äqu.) N,O-Dimethylhydroxylamin-Hydrochlorid wurden in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  suspendiert und bei -20 °C 3.25 ml einer Hexan-Lsg. von Trimethylaluminium (6.5 mmol,  $c = 2.0 \text{ mol/l}$ ) zutropft. Man ließ 45 min bei -10 °C rühren, ließ auf 0 °C auftauen. Nach erneuter Kühlung auf -20 °C wurde 580 mg (2.18 mmol) **630** - gelöst in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  - tropfenweise zugegeben. Nach 5 h bei -20 °C ließ man auf RT auftauen und goß die Reaktions-Lsg. in kalte  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg.. Nach Phasentrennung wurde die wäßrige Phase 4 x mit je 50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ), filtriert und das Lsgm. i. Vak. abdestilliert. Der ölige Rückstand wurde an Kieselgel chromatographisch gereinigt (Eluent Hexan-Essigester-Methanol 4:4:1).

Ausbeute: 607 mg (1.85 mmol) **637**, 85 %;

**637**: farbloses Öl

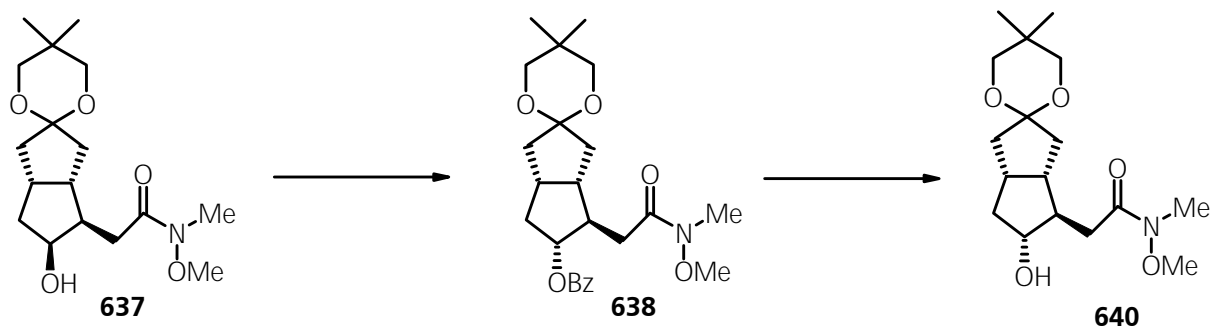
$C_{17}H_{29}NO_5$  ber. **C** 62.35      **H** 8.93      **N** 4.28  
(327.4)

**$^1H$ -NMR** (250 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 3.95 (m, 1 H), 3.50 (s, 3 H), 3.40 (s, br., 1 H, -OH), 3.25 (s, 4 H), 3.35-3.15 (m, 1 H), 2.97 (s, 3 H), 2.60 (m, 1 H), 2.45 (m, 2 H), 2.15 (m, 1 H), 1.95-1.70 (m, 4 H), 1.55-1.35 (m, 2 H), 0.75 (s, 3 H), 0.72 (s, 3 H);

**$^{13}C$ -NMR** (62.9 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 174.00, 109.92, 75.39, 71.53, 71.39, 60.87, 47.78, 44.14, 40.75, 39.69, 37.69, 37.46, 35.67, 29.55, 22.11, 22.08;

#### VI.6.2.72.

( $\pm$ )-(3 $\prime\alpha$ ,4 $\prime\alpha$ ,5 $\prime\beta$ ,6 $\prime\alpha$ )-Hexahydro-5 $\prime$ -hydroxy-N-methoxy-N,5,5-trimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2 $\prime$ (1 $\prime H$ )-pentalene]-4 $\prime$ -acetamide  
{synonym: ( $\pm$ )-(1 $\prime R^*S$ ,3 $\prime R^*S$ ,4 $\prime R^*S$ ,5 $\prime RS^*$ )-7 $\prime$ ,7 $\prime$ -(2,2-Dimethyl-1,3-propylendioxy)-bicyclo[3.3.0]octan-3 $\prime$ -ol-4 $\prime$ -(N-methyl-N-methoxy-acetamid)}  
(**640**)



530 mg (1.6 mmol) **637** wurden in 40 ml THF gelöst und 1.27 g (4.85 mmol, 3 Mol-äqu.)  $PPh_3$  und 0.58 g (4.85 mmol, 3 Mol-äqu.) Benzoesäure zugegeben. Bei 0 °C wurde tropfenweise eine Lsg. von 0.48 g (4.85 mmol, 3 Mol-äqu.) DEAD in 5 ml THF zugesetzt. DC zeigte noch Edukt an, deshalb wurden noch 2 x mit je 3 Mol-äqu.  $PPh_3$ , Benzoesäure und DEAD die Inversion wiederholt, bis im DC kaum noch **637** erkennbar war. Das Lsgm. wurde i. Vak. weitgehend abdestilliert und der ölige Rückstand mit Hexan-Essigester (3:1) versetzt und im Eisbad 5 h unter Eisbadkühlung gerührt. Vom ausgefallenen  $PPh_3O$  wurde abfiltriert und das Filtrat i. Vak. vom Lsgm. befreit. Der ölige Rückstand wurde auf einer Kieselgelsäule chromatographisch gereinigt (Gradienten-Elution Hexan-Essigester 5:1 bis 2:1). Die Fraktion, die **638** enthielt, konnte wegen gleichen

R<sub>f</sub>-Werten nicht vom Hydrazindicarbonsäurediester abgetrennt werden (**638** wurde nicht spektroskopisch charakterisiert). Das Substanzgemisch wurde in 60 ml Methanol aufgenommen und nach Zusatz von 3 g Kaliumcarbonat 30 h bei RT gerührt. DC zeigte nun einen unpolaren Fleck des entstandenen Methylesters **639** und einen polareren Fleck von **640** an.

Es wurde vorsichtig mit verdünnter Salzsäure neutralisiert und 100 ml Wasser hinzugefügt. Nach Extraktion (5 x 50 ml Ether) wurden die vereinigten org. Phasen getrocknet, filtriert und das Lsgm. i. Vak. abdestilliert. Das rückständige Öl wurde an Kieselgel chromatographisch gereinigt (Gradienten-Elution Hexan-Essigester 3:1 bis 1:1, dann **640** mit Hexan-Essigester-Methanol 8:8:1).

**639** wurde als farbloses Öl in 10 % Ausbeute erhalten.

C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub>                      ber. **C** 62.90              **H** 9.16  
(286.4)

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.25 (m, 1 H), 3.70 (m, 1 H), 3.55 (s, 3 H), 3.38 (s, 2 H), 3.40 (s, 2 H), 3.10 (s, 1 H, -OH), 2.45-2.30 (m, 2 H), 2.26-1.85 (m, 3 H), 1.75-1.57 (m, 2 H), 1.45 (m, 1 H), 1.27 (m, 2 H), 0.85 (s, 3 H), 0.82 (s, 3 H);

**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 174.43, 110.05, 78.64, 71.90, 71.78, 61.93, 51.62, 49.68, 44.01, 40.93, 39.85, 37.66, 35.45, 29.89, 22.36;

---

Ausbeute: 255 mg (0.8 mmol) **640**, 50 %;

**640**: farbloses Öl.

C<sub>17</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>5</sub>                      ber. **C** 62.35              **H** 8.93              **N** 4.28  
(327.4)

**<sup>1</sup>H-NMR** (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.25 (m, 1 H), 3.65 (m, 1 H), 3.55 (s, 2 H), 3.53 (s, 3 H), 3.52 (s, 2 H), 3.38 (s, 3 H), 3.12 (m, 2 H), 2.40-1.85 (m, 6 H), 1.75 (m, 1 H), 1.48 (m, 1 H), 1.18 (m, 2 H), 0.85 (s, 3 H), 0.82 (s, 3 H);

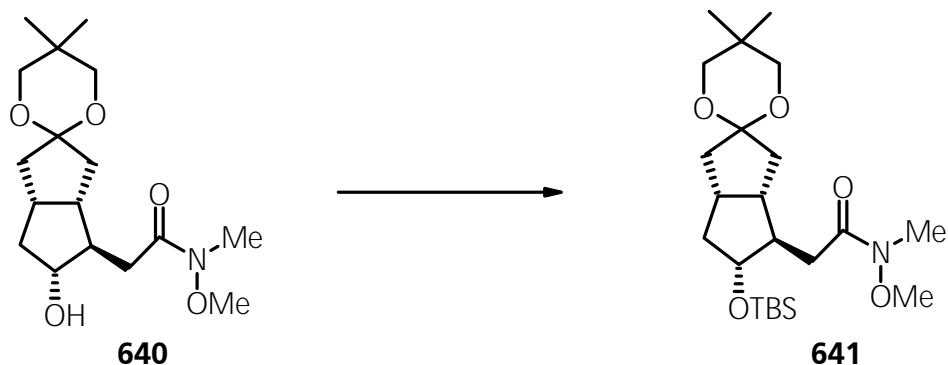
**<sup>13</sup>C-NMR** (67.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 174.61, 110.05, 78.83, 71.79, 71.61, 60.99, 52.72, 48.97, 44.24, 40.75, 39.59, 39.09, 35.47, 31.89, 29.75, 22.24, 22.15;

---

## VI.6.2.73.

(±)-(3'α,4'α,5'β,6'α)-Hexahydro-5'-tert-butyl-dimethylsilyloxy-N-methoxy-N,5,5-trimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(1'H)-pentalene]-4'-acetamide

{synonym: (±)-(1'R\*S,3'R\*S,4'R\*S,5'RS\*)-7',7'-(2,2-Dimethyl-1,3-propylendioxy)-bicyclo[3.3.0]octan-3'-tert-butyl-dimethylsilyloxy-4'-N-methyl-N-methoxy-acetamid} (641)



Zur Anbringung der Silylschutzgruppe wurden 255 mg (0.8 mmol) **640** gemäß der Vorschrift VI.6.2.70 mit 3 mol-äqu. Imidazol und 2-3 mol-äqu. TBSCl umgesetzt, die Reaktionszeit auf 48 h bei RT erhöht.

Ausbeute: 300 mg (0.68 mmol) **641**, 85 %;

**641**: farbloses Öl

C<sub>23</sub>H<sub>43</sub>NO<sub>5</sub>Si      ber.    **C** 62.54      **H** 9.82      **N** 3.17      **Si** 6.34  
(441.7)

<sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.75 (m, 1 H), 3.54 (s, 3 H), 3.45-3.35 (m, 5 H), 3.10 (s, 3 H), 2.45-2.00 (m, 7 H), 1.80 (m, 1 H), 1.60 (m, 1 H), 1.30 (m, 1 H), 0.90 (s, 3 H), 0.87 (s, 3 H), 0.75 (s, 9 H), -0.03 (s, 3 H), -0.05 (s, 3 H);

<sup>13</sup>C-NMR (67.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 174.51, 110.10, 79.22, 72.13, 71.57, 61.07, 50.12, 43.33, 41.55, 40.93, 38.17, 35.65, 32.16, 29.99, 25.83, 25.61, 22.42, 22.32, 17.88, -4.31, -5.12;

## VI.6.2.74.

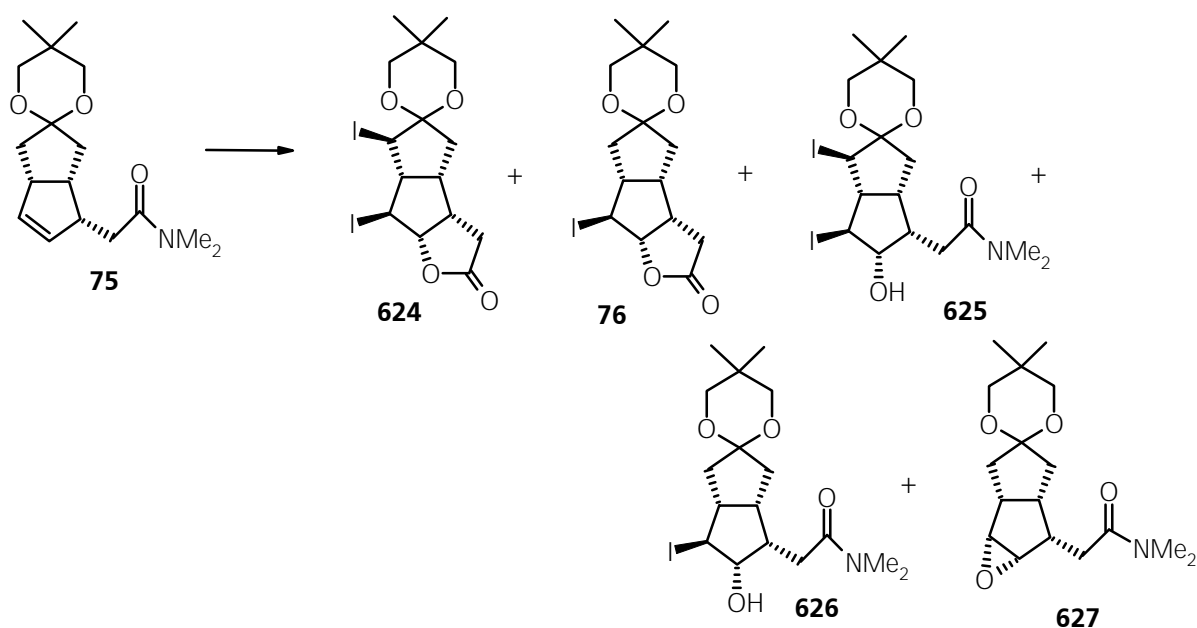
(±)-(3'α,3'β,6'α,6'α,7'α,7'α)-Octahydro-6',7'-diiodo-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,5'(2'H)-pentaleno[2,1-b]furan]-2'-one (624)

(±)-(3'α,3'β,6'α,7'α,7'α)-Octahydro-7'-iodo-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,5'(2'H)-pentaleno[2,1-b]furan]-2'-one (76) [68750-63-0]

(±)-(1'α,3'α,4'β,5'β,6'α,6'α)-Hexahydro-5'-hydroxy-1',6'-diiodo-5,5,N,N-tetramethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(1'H)-pentalene]-4'-acetamide  
{synonym: (±)-(1'R\*S,2'RS\*,3'RS\*,4'RS\*,5'R\*S,8'R\*S)-2',8'-Diiodo-7',7'-(2,2-dimethyl-1,3-propylendioxy)-bicyclo[3.3.0]octan-3'-ol-4'-N,N-dimethylacetamid} (625)

(±)-(3'α,4'β,5'β,6'α,6'α)-Hexahydro-5'-hydroxy-6'-iodo-5,5,N,N-tetramethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(1'H)-pentalene]-4'-acetamide  
{synonym: (±)-(1'R\*S,2'RS\*,3'RS\*,4'RS\*,5'R\*S)-3'-Hydroxy-2'-iodo-7',7'-(2,2-dimethyl-1,3-propylendioxy)-bicyclo[3.3.0]octan-4'-N,N-dimethylacetamid} (626)

(±)-(1'αβ,1'β,4'α,5'β,5'αβ)-Hexahydro-5,5,N,N-tetramethyl-spiro[1,3-dioxane-2,3'(1'aH)-pentaleno[1,2-b]oxirene]-5'-acetamide (627)



Die Halolactonisierung von **75** wurde in Analogie zu Umsetzung VI.6.2.67 mit 400 mg (1.36 mmol) **75** bei 0 °C durchgeführt. Nach wäßriger Aufarbeitung mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lsg. und chromatographischer Trennung der Produkte erhielt man 5 Produktfraktionen (Gradienten Elution mit Hexan-Essigester 3:1, 1:1 bis Hexan-Essigester-Methanol 8:8:1).

In der ersten Fraktion wurde **624** in ca. 5 % Ausbeute erhalten (Verunreinigungen enthaltend).

Wegen des unsaubereren Spektrums aufgrund von Verunreinigungen werden keine spektroskopischen Daten von **624** angegeben

In der zweiten Fraktion wurde **76** erhalten.

Ausbeute: 337 mg (0.86 mmol) **76**, 63 %;

**76**: gelbliches Öl

$C_{15}H_{21}IO_4$  ber. **C** 45.93      **H** 5.40      **I** 32.35  
(392.3)

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 5.05 (m, 1 H), 4.05 (m, 1 H), 3.42 (m, 1 H), 3.40 (m, 4 H), 3.15 (m, 1 H), 3.00-2.65 (m, 2 H), 2.51 (m, 1 H), 2.10-1.80 (m, 3 H), 1.70 (m, 1 H), 0.93 (s, 3 H), 0.86 (s, 3 H);

**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 176.04, 108.73, 94.10, 72.03, 71.98, 54.10, 41.09, 40.01, 37.20, 36.60, 31.19, 30.62, 29.89, 22.34, 22.12;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $cm^{-1}$ ] = 2954 (vs), 2867 (s), 1781 (vs), 1473 (s), 1448 (m), 1435 (m), 1418 (m), 1395 (s), 1363 (m), 1352 (m), 1327 (s), 1313 (m), 1300 (m), 1256 (m), 1238 (m), 1215 (s), 1164 (vs), 1127 (s), 1109 (vs), 1051 (s), 1014 (s), 985 (s), 964 (w), 936 (w), 908 (w), 882 (w), 872 (w), 848 (m), 811 (vw), 792 (vw), 705 (m), 655 (vw), 615 (w), 597 (w), 576 (vw), 541 (w), 509 (m), 423 (vw);

**MS** (EI, 120 °C):  $m/e$  (%) = 392 ( $[M]^+$ , 7.3), 307 (4.9), 265 (100.0), 183 (4.1), 179 (17.8), 167 (16.8), 151 (8.0), 137 (7.8), 128 (10.5), 105 (9.2), 91 (10.1), 81 (9.9), 69 (24.8), 55 (9.3);

In einer dritten Fraktion wurde **625** erhalten, das aus Ether-Pentan kristallisierte.

Ausbeute: 61 mg (0.10 mmol) **625**, 8 %;

**625**: Schmp. 184-185 °C (Zers.)

$C_{17}H_{27}I_2NO_4$  ber. **C** 36.25      **H** 4.83      **N** 2.49      **I** 45.06  
(563.2)      gef. **C** 36.12      **H** 4.63      **N** 2.39

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.65 (d, 1 H), 4.50 (m, 1 H), 4.10 (m, 1 H), 3.48 (s, 4 H), 3.45 (m, 1 H), 3.05-2.80 (m, 2 H), 2.98 (s, 3 H), 2.90 (s, 3 H), 2.45-2.25 (m, 2 H), 2.20 (s, br., 1 H, -OH), 2.00-1.75 (m, 2 H), 1.00 (s, 3 H), 0.90 (s, 3 H);

**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 170.14, 108.87, 83.45, 72.75, 71.58, 52.80, 49.07, 44.22, 40.10, 37.72, 37.19, 36.61, 36.41, 30.08, 22.47, 22.32, 19.51;

**IR** (KBr):  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] = 3346 (s), 2973 (m), 2955 (s), 2926 (m), 2854 (m), 1641 (vs), 1625 (vs), 1496 (w), 1468 (m), 1444 (w), 1420 (m), 1402 (m), 1359 (m), 1348 (m), 1329 (s), 1310 (w), 1280 (w), 1258 (m), 1247 (m), 1225 (m), 1212 (w), 1200 (m), 1190 (m), 1169 (w), 1134 (m), 1109 (vs), 1065 (s), 1028 (m), 1005 (m), 977 (w), 942 (vw), 908 (vw), 884 (vw), 809 (m), 780 (vw), 766 (vw), 751 (vw), 714 (vw), 683 (vw), 649 (w), 613 (w), 571 (w), 559 (w), 515 (w), 450 (vw);

**MS** (EI, 200 °C): m/e (%) = 563 ([M]<sup>+</sup>, 1.8), 518 (2.4), 478 (2.3), 446 (2.0), 436 (100.0), 391 (17.2), 350 (26.7), 310 (13.9), 309 (24.9), 308 (51.8), 290 (10.9), 265 (26.6), 254 (72.2), 238 (9.7), 223 (11.8), 222 (30.7), 206 (8.1), 204 (9.4), 183 (11.4), 177 (9.0), 167 (11.3), 128 (58.6), 127 (37.9), 126 (19.7), 124 (15.9), 105 (10.4), 97 (8.6), 81 (16.9), 72 (48.3), 55 (18.6);

Mit der vierten Fraktion wurde **626** erhalten, das aus Ether-Pentan kristallisierte. Eine Abtrennung von Succinimid ist sehr erschwert. Eine analysenreine Probe wurde mittels HPLC-Trennung und Kristallisation erhalten.

Ausbeute: 61 mg (0.14 mmol) **626**, 10 %;

**626**: Schmp. 121-122 °C (Zers.)

C <sub>17</sub> H <sub>28</sub> INO <sub>4</sub>	ber. <b>C</b> 46.69	<b>H</b> 6.45	<b>N</b> 3.20	<b>I</b> 29.02
(437.3)	gef. <b>C</b> 46.43	<b>H</b> 6.32	<b>N</b> 3.02	

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.45 (m, 1 H, H-3), 4.05 (t, 1 H, H-2), 3.80 (d, 1 H, -OH), 3.42 (m, 4 H, -CH<sub>2</sub>O-), 3.05 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 2.98 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 2.95 (m, 1 H), 2.75-2.50 (m, 2 H), 2.50-2.30 (m, 2 H), 2.00-1.70 (m, 3 H), 0.95 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 0.90 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>);

**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 173.04, 108.78, 84.07, 72.61, 71.32, 52.00, 42.10, 39.16, 38.90, 37.51, 37.10, 36.40, 35.62, 30.00, 29.51, 22.38, 22.23;

In einer weiteren Fraktion wurde **627** erhalten, das beim Anreiben mit Ether-Pentan kristallisierte.

Ausbeute: 34 mg (0.1 mmol) **627**, 8 %;

**627**: Schmp. 133-134 °C (Zers.)

$C_{17}H_{27}NO_4$	ber. <b>C</b> 65.99	<b>H</b> 8.80	<b>N</b> 4.53
(309.4)	gef. <b>C</b> 66.39	<b>H</b> 8.92	<b>N</b> 4.33

**$^1H$ -NMR** (250 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 3.58 (m, 1 H), 3.45-3.35 (m, 5 H), 2.98 (s, 3 H), 2.90 (s, 3 H), 2.67 (m, 1 H), 2.57-2.47 (m, 3 H), 2.43-2.25 (m, 2 H), 1.97-1.85 (m, 2 H), 1.48 (m, 1 H), 0.96 (s, 3 H), 0.95 (s, 3 H);

**$^{13}C$ -NMR** (62.9 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 171.64, 109.81, 72.92, 70.91, 64.81, 61.18, 44.99, 40.28, 37.71, 37.10, 36.48, 35.34, 33.77, 30.87, 30.00, 22.36, 22.29;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $cm^{-1}$ ] = 3031 (w), 2957 (s), 2924 (s), 2871 (m), 2848 (m), 1633 (vs), 1495 (w), 1469 (m), 1423 (m), 1363 (w), 1352 (w), 1326 (m), 1300 (w), 1266 (w), 1246 (w), 1222 (w), 1199 (w), 1171 (w), 1149 (m), 1104 (vs), 1066 (w), 1035 (vw), 1013 (m), 994 (m), 955 (w), 937 (vw), 907 (w), 890 (m), 859 (m), 815 (w), 789 (w), 773 (w), 735 (w), 639 (w), 611 (w), 568 (w), 547 (w), 535 (w), 507 (w), 469 (w);

**MS** (EI, 120 °C):  $m/e$  (%) = 309 ( $[M]^+$ , 27.9), 291 (5.9), 265 (2.0), 252 (2.4), 239 (16.6), 224 (10.6), 219 (11.6), 206 (5.5), 183 (6.3), 168 (100.0), 128 (13.7), 105 (4.3), 87 (6.6), 84 (6.7), 82 (13.6), 72 (44.2), 69 (24.0), 55 (11.5);

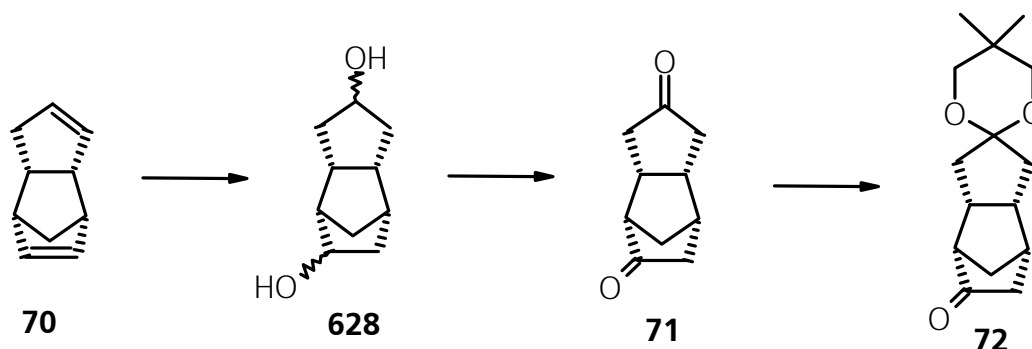
---



## VI.6.2.75.

(±)-(3 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,7 $\alpha'$ )-Tetrahydro-4,7-methano-1*H*-indene-2,5-(3*H*,4*H*)-dione  
{synonym: *endo*-Tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decane-4,8-dione} (**71**) [31824-15-4]

(±)-(3' $\alpha$ ,4' $\alpha$ ,7' $\alpha$ ,7' $\alpha'$ )-Hexahydro-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'-  
[4,7]methano-[2*H*]-inden]-5'(4'*H*)-one (**72**) [31824-17-6]; (±)-[109008-67-5]



**628** wurde aus Dicyclopentadien (**70**) durch Oxymymercurierung gemäß der Vorschrift von Serratos et al. dargestellt <sup>[608a,608b]</sup>. Die Demercurierung zu **628** erfolgte durch NaBH<sub>4</sub> in Natronlauge (Vorsicht: starkes Schäumen mit Verzögerung bei Einsatz von Natriumlaurat) bei 0 °C. Das ausgefallene Quecksilber wurde durch Filtration durch eine mit Celite gefüllte Filterfritte entfernt und mit Essigester gewaschen. Die org. Phase des Filtrats wurde abgetrennt und die wäßrige Phase noch 3 x mit Essigester extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden getrocknet (MgSO<sub>4</sub>), filtriert, und das Lsgm. i. Vak. abdestilliert.

Der ölige Rückstand wurde gemäß Serratos mit PCC in Dichlormethan bei 0 °C zu **71** oxidiert <sup>[608a]</sup>. Nach Filtration über eine mit Celite gefüllte Filterfritte wurde das Lsgm. des Filtrats i. Vak. abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel chromatographisch gereinigt. Nach der Abtrennung von unpolaren Substanzen (regioisomere Ketone) wurde **71** erhalten.

**71** wurde gemäß der Vorschrift von Deslongchamps mit 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol zu **72** ketalisiert <sup>[137]</sup>. DC zeigte hauptsächlich **72** an, während das Diketal kaum gebildet wurde.

**72**: Schmp. 126-127 °C

C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> ber. C 71.95 H 8.86  
(250.3)

<sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.47 (s, 2 H), 3.40 (s, 2 H), 2.65-2.48 (m, 4 H), 2.20-2.02 (m, 3 H), 2.00-2.75 (m, 3 H), 1.45 (m, 1 H), 1.02 (m, 1 H), 0.95 (s, 3 H), 0.852 (s, 3 H);

$^{13}\text{C-NMR}$  (67.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 217.14, 114.33, 72.64, 71.14, 54.57, 41.43, 41.03, 40.14, 37.48, 34.21, 33.91, 29.99, 22.53, 22.30;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2976 (s), 2954 (vs), 2905 (m), 2871 (s), 1736 (vs), 1475 (w), 1451 (w), 1441 (w), 1408 (vw), 1395 (w), 1351 (w), 1332 (s), 1310 (w), 1272 (m), 1253 (w), 1238 (m), 1212 (w), 1203 (w), 1160 (m), 1139 (w), 1112 (vs), 1075 (m), 1047 (w), 1006 (s), 987 (w), 949 (vw), 938 (w), 926 (vw), 909 (vw), 891 (vw), 868 (m), 839 (vw), 806 (vw), 792 (vw), 770 (m), 738 (w), 688 (vw), 673 (vw), 621 (vw), 594 (vw), 568 (vw), 547 (w), 511 (w), 496 (vw), 450 (w);

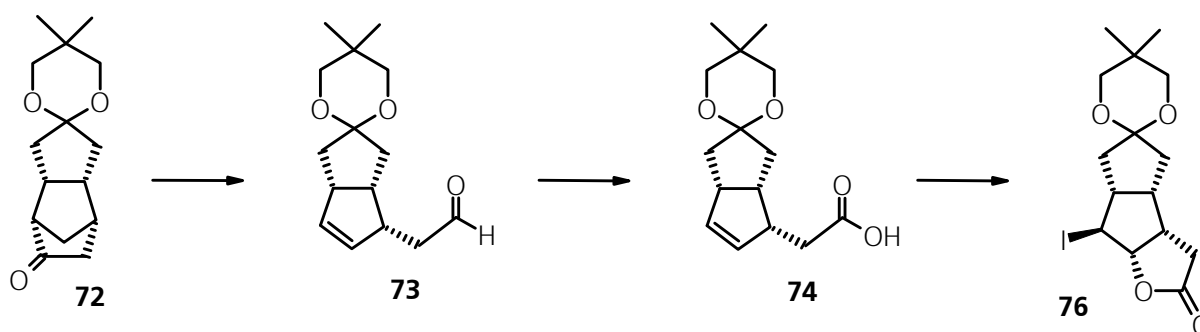
**MS** (EI, 80 °C):  $m/e$  (%) = 250 ( $[\text{M}]^+$ , 56.1), 181 (14.1), 167 (100.0), 155 (10.9), 154 (32.7), 141 (25.7), 128 (96.4), 93 (11.2), 91 (10.3), 83 (18.7), 82 (12.4), 81 (25.9), 79 (21.2), 77 (11.8), 69 (35.5), 55 (24.0), 54 (19.1), 41 (22.1);

#### VI.6.2.76.

(±)-(3'α,4'β,6'α)-3',3'a,4',6'a-Tetrahydro-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(1'H)-pentalene]-4'-acetaldehyde (**73**) [68750-56-1]

(±)-(3'α,4'β,6'α)-3',3'a,4',6'a-Tetrahydro-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(1'H)-pentalene]-4'-acetic acid (**74**) [68750-58-3]

(±)-(3'α,3'β,6'α,7'α,7'α)-Octahydro-7'-iodo-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,5'(2'H)-pentaleno[2,1-b]furan]-2'-one (**76**) [68750-63-0]



1.0 g (4.0 mmol) **72** wurde gemäß der Vorschrift von Deslongchamps<sup>[137]</sup> in 400 ml tert.-Butanol gelöst und in einer Belichtungsapparatur ca. 6 h unter einer Schutzgasatmosphäre unter Umwälzung bestrahlt. DC zeigte hauptsächlich **73** an, daneben noch etwas Edukt.

Nach Abstellen der Lampe wurde das Lsgm. i. Vak. abdestilliert und **73** – ohne Isolierung oder weitere Aufarbeitung – gemäß der Vorschrift von Deslongchamps mit  $\text{AgNO}_3$  in alkalischer Lsg. zu **74** oxidiert. DC zeigte vollständigen Umsatz des Aldehyds an.

Ohne weitere Aufarbeitung wurde die Lsg. von **74** vorsichtig mit Kohlendioxid neutralisiert (ca. pH 8) und die Lsg. mit 5 Mol-äqu. KI versetzt. Überschüssiges Silber(I) fiel als AgI aus. Die Lsg. wurde über eine Glasfilterfritte von den Silbersalzen und reduziertem Silber abfiltriert.

Das Filtrat wurde nach Kühlung auf 0 °C mit 3 Mol-äqu. Iod versetzt und 4 h unter Lichtausschluß im Eisbad gerührt. Überschüssiges Jod wurde mit Natriumthiosulfat-Lsg. reduziert, dann das Produkt mit Ether extrahiert. Nach Verdampfen des Lsg. wurde **76** an einer kurzen Kieselgelsäule chromatographisch gereinigt. Nebenprodukte, die während der Halolactonisierung des Amids **653** beobachtet wurden (Versuch VI.6.2.74), traten hier nicht auf.

Ausbeute: 1.1 g (2.8 mmol) **76**, 70 % über 3 Stufen, farbloses Öl.

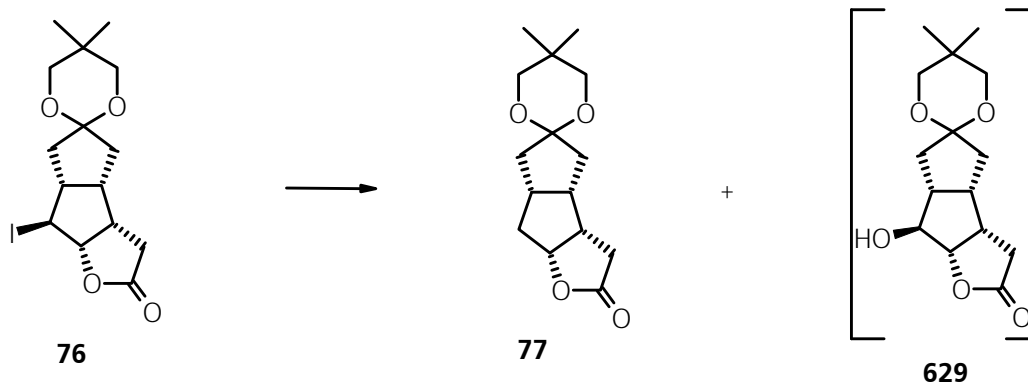
Die spektroskopischen Eigenschaften von **76** sind unter Vorschrift VI.6.2.74 angegeben.

Eine Dehalogenierung von **76** mit dem Rohextrakt, der noch nicht vollständig umgesetztes Edukt **72** als Verunreinigung enthielt, kann ohne Trennung gemäß Versuch VI.6.2.77 erfolgen. **72** ließ sich auf der nächsten Stufe problemlos chromatographisch abtrennen.

#### VI.6.2.77.

(±)-(3'α,3'β,6'α,7'α)-Octahydro-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,5'(2'H)-pentaleno[2,1-b]furan]-2'-one (**77**) [68750-64-1]

(±)-(3'α,3'β,6'α,7'α,7'α)-Octahydro-7'-hydroxy-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,5'(2'H)-pentaleno[2,1-b]furan]-2'-one (**629**)



Die Umsetzung von 1.0 g (2.5 mmol) **76** wurde analog Versuch VI.6.2.69 ausgeführt. Ein für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristall von **77** wurde aus Diethylether auf Zusatz von Pentan bei 4 °C erhalten (Strukturdaten von **77** siehe Anhang, Seite 453).

Ausbeute: 610 mg (2.3 mmol), 90 % **77**;

**77**: Schmp. 84-86 °C, Literatur: 85-87 °C <sup>[137]</sup>

$C_{15}H_{22}O_4$  ber. **C** 67.65 **H** 8.33  
(266.3)

**$^1H$ -NMR** (250 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 4.95 (m, 1 H), 3.45 (s, 2 H), 3.41 (s, 2 H), 2.98 (m, 1 H), 2.80-2.48 (m, 4 H), 2.40-2.20 (m, 3 H), 1.90-1.75 (m, 2 H), 1.58 (m, 1 H), 0.96 (s, 3 H), 0.95 (s, 3 H); das Spektrum ist in Übereinstimmung mit Literaturangaben eines 60 MHz-Spektrums ( $CDCl_3$ )  
[137].

**$^{13}C$ -NMR** (62.9 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 177.44, 109.75, 88.35, 72.46, 71.57, 43.60, 41.48, 40.09, 37.90, 35.97, 32.31, 29.94, 22.32;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $cm^{-1}$ ] = 2980 (s), 2954 (s), 2931 (s), 2867 (m), 1748 (vs), 1467 (m), 1450 (m), 1432 (w), 1418 (w), 1394 (w), 1359 (m), 1339 (m), 1313 (m), 1287 (w), 1251 (m), 1218 (w), 1200 (m), 1156 (vs), 1133 (m), 1112 (vs), 1091 (m), 1079 (s), 1064 (m), 1036 (s), 1017 (s), 996 (m), 973 (m), 960 (w), 943 (w), 922 (vw), 906 (s), 879 (w), 850 (vw), 810 (m), 685 (w), 671 (w), 597 (w), 569 (w), 538 (vw), 526 (vw), 508 (w), 446 (vw);

**MS** (EI, 100 °C):  $m/e$  (%) = 266 ( $[M]^+$ , 66.3), 251 (3.6), 222 (1.5), 193 (2.3), 181 (55.7), 168 (21.8), 167 (29.8), 163 (14.3), 155 (5.8), 141 (14.3), 128 (100.0), 107 (5.2), 95 (9.6), 93 (12.1), 82 (10.8), 81 (14.9), 79 (11.3), 69 (32.3), 56 (10.5), 55 (20.9), 54 (13.2), 41 (9.8);

---

In einer kleinen zweiten Fraktion (Elution mit Hexan-Essigester-Methanol 4:4:1) wurde **629** erhalten. Ausbeute: 35 mg (0.125 mmol) **629**, 5 %;

$C_{15}H_{22}O_5$  ber. **C** 63.81 **H** 7.85  
(282.3)

**$^1H$ -NMR** (250 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 4.80 (m, 1 H), 4.55 (m, 1 H), 3.48 (s, 2 H), 3.46 (s, 2 H), 3.00 (m, 1 H), 2.65 (m, 1 H), 2.25-1.95 (m, 4 H), 1.80-1.65 (m, 2 H), 1.45-1.15 (m, 2 H), 0.80 (s, 3 H), 0.75 (s, 3 H);

**$^{13}C$ -NMR** (62.9 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 177.37, 118.94, 92.80, 85.93, 72.88, 70.79, 54.68, 44.95, 43.89, 36.73, 35.56, 35.29, 29.57, 22.38, 22.31;

---

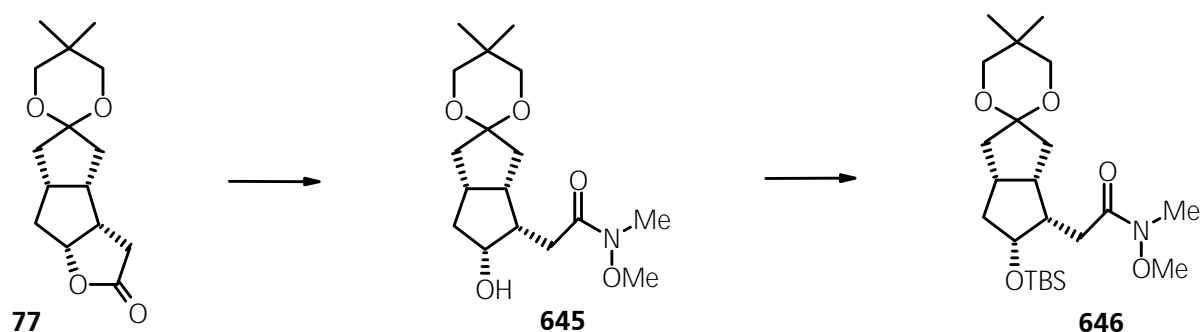
## VI.6.2.78.

(±)-(3'α,4'β,5'β,6'α)-Hexahydro-5'-hydroxy-N-methoxy-N,5,5-trimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(1'H)-pentalene]-4'-acetamide

{synonym: (±)-(1'R\*S,3'R\*S,4'RS\*,5'RS\*)-7',7'-(2,2-Dimethyl-1,3-propylendioxy)-bicyclo[3.3.0]octan-3'-ol-4'-N-methyl-N-methoxy-acetamid} (645)

(±)-(3'α,4'β,5'β,6'α)-6'a-Hexahydro-5'-tert.-butyldimethylsilyloxy-N-methoxy-N,5,5-trimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(1'H)-pentalene]-4'-acetamide

{synonym: (±)-(1'R\*S,3'R\*S,4'RS\*,5'RS\*)-7',7'-(2,2-Dimethyl-1,3-propylendioxy)-bicyclo[3.3.0]octan-3'-tert.-butyldimethylsilyloxy-4'-N-methyl-N-methoxy-acetamid} (646)



Die Darstellung von **645** erfolgte in analoger Weise zu Vorschrift VI.6.2.71 mit 1.0 g (3.75 mmol) **77**.

Ausbeute: 1.09 g (3.3 mmol) **645**, 88 %.

**645**: farbloses Öl, bei längerem Stehen bei RT teilweise Kristallbildung.

$C_{17}H_{29}NO_5$	ber. <b>C</b> 62.36	<b>H</b> 8.93	<b>N</b> 4.28
(327.4)	gef. <b>C</b> 61.93	<b>H</b> 8.65	<b>N</b> 3.96

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 3.95 (m, 1 H), 3.50 (s, 3 H), 3.40 (s, br., 1 H, -OH), 3.25 (s, 4 H), 3.35-3.15 (m, 1 H), 2.97 (s, 3 H), 2.60 (m, 1 H), 2.45 (m, 2 H), 2.15 (m, 1 H), 1.95-1.70 (m, 4 H), 1.55-1.35 (m, 2 H), 0.75 (s, 3 H), 0.71 (s, 3 H);

**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 175.83, 109.51, 76.20, 72.31, 70.88, 60.91, 43.05, 42.65, 40.57 (2 x), 38.50, 35.45, 31.75, 29.68, 28.56, 22.15, 22.09;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $cm^{-1}$ ] = 3470 (s), 2953 (vs), 2868 (vs), 1655 (vs), 1473 (s), 1450 (m), 1437 (m), 1395 (s), 1362 (m), 1352 (m), 1329 (m), 1312 (m), 1283 (w), 1252 (m), 1237 (m), 1216 (m), 1173 (s),

1113 (vs), 1039 (s), 1010 (s), 991 (s), 947 (w), 927 (w), 918 (w), 908 (m), 882 (w), 851 (vw), 829 (vw), 811 (vw), 792 (w), 733 (w), 694 (w), 681 (w), 618 (w), 592 (w), 562 (vw), 583 (vw), 509 (w), 473 (vw), 447 (vw);

**MS** (EI, 120 °C): m/e (%) = 327 ([M]<sup>+</sup>, 16.7), 278 (27.3), 267 (28.7), 266 (41.8), 224 (24.6), 192 (11.2), 181 (100.0), 168 (16.9), 167 (22.0), 163 (52.7), 141 (14.2), 135 (30.5), 128 (69.2), 121 (20.2), 107 (12.2), 95 (12.4), 93 (27.0), 82 (10.1), 81 (17.9), 79 (17.6), 69 (50.5), 67 (10.6), 61 (19.6), 55 (27.1);

Zum Anbringen der Silylschutzgruppe wurde 0.90 g (2.75 mmol) **645** analog Vorschrift VI.6.2.70 in 20 ml THF gelöst und mit 0.83 g (5.5 mmol) TBSCl und 0.56 g (8.75 mmol) Imidazol 36 h bei RT rühren gelassen. Nach wäßriger Aufarbeitung, Extraktion und chromatographischer Reinigung an Kieselgel erhielt man **646**. Der Überschuß an TBSCl ist notwendig, um vollständigen Umsatz zu gewährleisten und um die unter diesen Bedingungen beobachtete teilweise Re-lactonisierung von **645** zu **77** zurückzudrängen. **77** konnte durch chromatographische Reinigung an Kieselgel abgetrennt werden.

Ausbeute: 887 mg (2.01 mmol) **646**, 73 %

**646**: farbloses, viskoses Öl

C <sub>23</sub> H <sub>43</sub> NO <sub>5</sub> Si	ber. <b>C</b> 62.54	<b>H</b> 9.82	<b>N</b> 3.17	<b>Si</b> 6.34
(441.7)	gef. <b>C</b> 62.26	<b>H</b> 9.62	<b>N</b> 2.94	

**<sup>1</sup>H-NMR** (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.20 (m, 1 H), 3.57 (s, 3 H), 3.42 (s, 2 H), 3.38 (s, 2 H), 3.03 (s, 3 H), 2.60-2.10 (m, 6 H), 1.98-1.45 (m, 5 H), 0.80 (s, 3 H), 0.77 (s, 3 H), 0.65 (s, 9 H), -0.10 (s, 3 H), -0.15 (s, 3 H);

**<sup>13</sup>C-NMR** (67.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 174.15, 109.39, 77.92, 76.96, 70.90, 60.92, 42.44, 42.41, 40.83, 40.71, 38.25, 35.39, 32.21, 29.97, 28.78, 25.69, 22.43, 17.79, -4.68, -5.53;

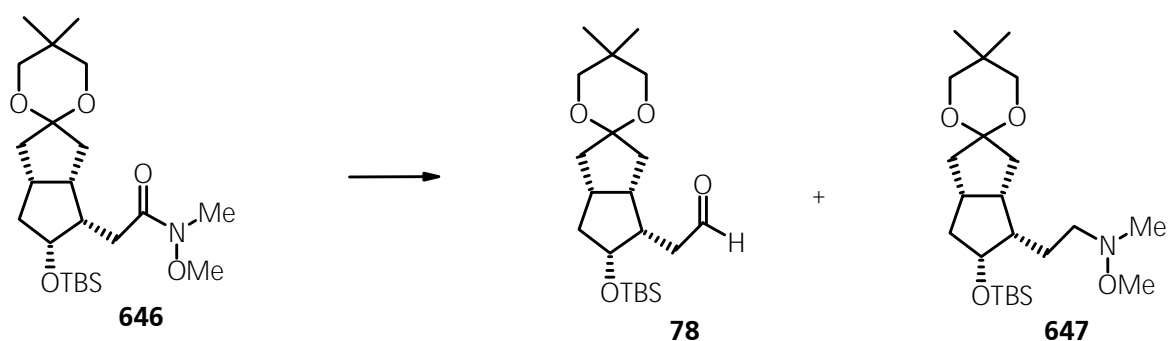
**IR** (KBr): ν [cm<sup>-1</sup>] = 2952 (vs), 2934 (vs), 2903 (s), 2856 (vs), 1671 (vs), 1472 (s), 1463 (s), 1439 (m), 1413 (m), 1385 (m), 1361 (m), 1351 (m), 1330 (m), 1310 (m), 1283 (w), 1254 (s), 1231 (m), 1212 (m), 1187 (m), 1151 (w), 1114 (vs), 1093 (s), 1046 (s), 1029 (m), 998 (s), 950 (s), 923 (w), 907 (w), 885 (w), 873 (w), 857 (m), 836 (s), 803 (m), 775 (s), 737 (vw), 709 (w), 694 (w), 679 (w), 652 (vw), 620 (vw), 595 (vw), 562 (vw), 508 (w), 469 (vw), 434 (w);

**MS** (EI, 90 °C):  $m/e$  (%) = 441 ( $[M]^+$ , 14.5), 426 (3.7), 410 (5.6), 384 (100.0), 338 (7.1), 298 (61.0), 278 (24.6), 224 (4.2), 207 (19.2), 163 (15.3), 135 (8.1), 128 (5.4), 121 (9.2), 93 (6.8), 75 (20.3), 73 (27.9), 69 (14.8);

### VI.6.2.79.

(±)-(3'α,4'β,5'β,6'α)-Hexahydro-5'-tert.-butyldimethylsilyloxy-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(1'H)-pentalene]-4'-acetaldehyde  
 {synonym: (±)-(1'R\*S,3'R\*S,4'RS\*,5'RS\*)-7',7'-(2,2-Dimethyl-1,3-propylendioxy)-bicyclo[3.3.0]octan-3'-tert.-butyldimethylsilyloxy-4'-acetaldehyde} (**78**)

(±)-(3'α,4'β,5'β,6'α)-Hexahydro-5'-tert.-butyldimethylsilyloxy-N-methoxy-N,5,5-trimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(1'H)-pentalene]-4'-(2-ethaneamine)  
 {synonym: (±)-(1'R\*S,3'R\*S,4'RS\*,5'RS\*)-7',7'-(2,2-Dimethyl-1,3-propylendioxy)-bicyclo[3.3.0]octan-3'-tert.-butyldimethylsilyloxy-4'-N-methyl-N-methoxy-2-ethanamine} (**647**)



1.0 g (2.26 mmol) **646**, gelöst in 20 ml THF, wurden bei -78 °C mit DIBAH-Lsg. (Überschuß erforderlich) behandelt. Die Reduktion setzte sehr langsam ein, deshalb ließ man auf 0 °C erwärmen. Nachdem das Edukt verbraucht war, wurde bei -50 °C überschüssiges DIBAH mit Isopropanol tropfenweise zerstört und etwas  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. zugesetzt. Nach Rühren bei RT über Nacht hatte sich Aluminiumoxid feinkristallin abgesetzt. Es wurde über eine Filterfritte abgesaugt und gewaschen. Das Lsgm. des Filtrats wurde i. Vak. abdestilliert und der ölige Rückstand an Kieselgel chromatographisch gereinigt (Eluent Hexan-Essigester 5:1). Die erste Produktfraktion enthielt **78**, in der zweiten Fraktion erhielt man **647**.

Ausbeute: 450 mg (1.17 mmol) **78**, 52 %;

**78**: farbloses Öl

$\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{O}_4\text{Si}$	ber. <b>C</b> 65.92	<b>H</b> 10.02	<b>Si</b> 7.32
(382.6)	gef. <b>C</b> 66.34	<b>H</b> 9.67	

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 9.75 (s, 1 H), 4.20 (m, 1 H), 3.38 (s, 2 H), 3.45 (s, 2 H), 2.70-2.25 (m, 5 H), 2.15 (m, 1 H), 1.97-1.45 (m, 5 H), 0.80 (s, 6 H), 0.72 (s, 9 H), -0.07 (s, 3 H), -1.15 (s, 3 H);

**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 201.70, 109.10, 77.45, 72.78, 70.77, 42.24, 41.50, 41.05, 40.84, 40.61, 38.05, 34.92, 29.82, 25.57, 22.30, 17.66, -4.69, -5.50;

**IR** (KBr): ν [cm<sup>-1</sup>] = 2953 (vs), 2930 (vs), 2895 (s), 2857 (s), 1726 (vs), 1472 (s), 1438 (m), 1406 (m), 1394 (s), 1362 (m), 1351 (m), 1330 (m), 1310 (m), 1295 (w), 1283 (w), 1254 (vs), 1236 (m), 1216 (m), 1195 (w), 1151 (w), 1113 (vs), 1093 (s), 1046 (s), 1018 (s), 999 (s), 972 (w), 947 (vw), 936 (w), 911 (m), 879 (vw), 854 (m), 836 (vs), 807 (w), 775 (vs), 708 (w), 679 (w), 563 (vw), 509 (w), 447 (vw), 419 (w);

**MS** (EI, 65 °C): m/e (%) = 382 ([M]<sup>+</sup>, 5.5), 354 (19.1), 325 (39.5), 297 (22.3), 239 (100.0), 224 (13.6), 221 (21.0), 211 (35.4), 195 (7.8), 167 (18.8), 147 (29.8), 128 (12.7), 119 (24.5), 105 (26.8), 79 (8.7), 75 (34.3), 73 (30.2), 69 (26.0), 55 (11.4);

---

Ausbeute: 385 mg (0.90 mmol) **647**, 40 %, farbloses Öl

C<sub>23</sub>H<sub>45</sub>NO<sub>4</sub>Si            ber. **C** 64.59            **H** 10.61            **N** 3.28            **Si** 6.55  
(427.7)

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.05 (m, 1 H), 3.40 (s, 5 H), 3.25 (m, 2 H), 2.65-2.25 (m, 8 H), 1.95 (m, 2 H), 1.75-1.35 (m, 6 H), 0.80 (s, 3 H), 0.76 (s, 3 H), 0.70 (s, 9 H), -0.10 (s, 6 H);

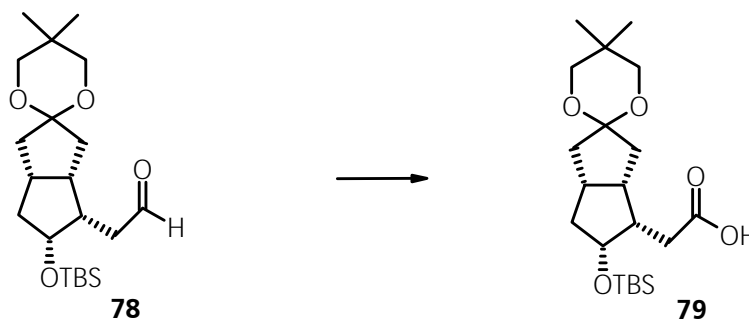
**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 109.32, 78.07, 72.74, 70.79, 59.78, 45.47, 45.04, 42.05, 40.81, 40.57, 38.26, 34.80, 29.84, 25.58, 24.35, 22.34, 17.69, -4.59, -5.47;

---



## VI.6.2.80.

(±)-(3'α,4'β,5'β,6'α)-Hexahydro-5'-tert.-butyldimethylsilyloxy-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(1'H)-pentalene]-4'-acetic acid  
 {synonym: (±)-(1'R\*S,3'R\*S,4'RS\*,5'RS\*)-7',7'-(2,2-Dimethyl-1,3-propyl-endoxy)-bicyclo[3.3.0]octan-3'-tert.-butyldimethylsilyloxy-4'-acetic acid}  
 (79)



450 mg (1.17 mmol) **78** wurden in 25 ml Aceton-H<sub>2</sub>O (5:1) in Lsg. gebracht und tropfenweise bei RT in Portionen innerhalb 4 h mit einer KMnO<sub>4</sub>-Lsg. versetzt, bis die violette Farbe nach einiger Zeit bestehen blieb. DC zeigte vollständigen Umsatz. Es wurde mit THF auf das doppelte Volumen aufgefüllt, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und über Celite filtriert. Das Lsgm. des Filtrats wurde i. Vak. eingengt und der Rückstand an Kieselgel chromatographisch gereinigt (Eluent Hexan-Essigester 1:1).

Ausbeute: 419 mg (1.05 mmol) **79**, 90 %;

**79**: Schmp. 103-105 °C

C <sub>21</sub> H <sub>38</sub> O <sub>5</sub> Si	ber. <b>C</b> 63.28	<b>H</b> 9.62	<b>Si</b> 7.02
(398.6)	gef. <b>C</b> 62.84	<b>H</b> 9.27	

**<sup>1</sup>H-NMR** (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.28 (m, 1 H), 3.45 (s, 2 H), 3.40 (s, 2 H), 2.75-2.30 (m, 5 H), 2.20-1.60 (m, 6 H), 1.50 (m, 1 H), 0.90 (s, 3 H), 0.85 (s, 3 H), 0.75 (s, 9 H), -0.10 (s, 3 H), -0.15 (s, 3 H);

**<sup>13</sup>C-NMR** (67.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 179.25, 109.49, 77.59, 72.97, 71.00, 43.22, 42.51, 41.19, 40.84, 38.26, 34.76, 31.47, 30.05, 25.75, 22.49, 22.45, 17.86, -4.53, -5.51;

**IR** (KBr): ν [cm<sup>-1</sup>] = 3050 (s), 2953 (vs), 2855 (vs), 2707 (m), 1732 (s), 1708 (vs), 1471 (s), 1463 (m), 1437 (m), 1407 (m), 1394 (s), 1361 (s), 1351 (m), 1330 (vs), 1306 (s), 1282 (m), 1254 (vs),

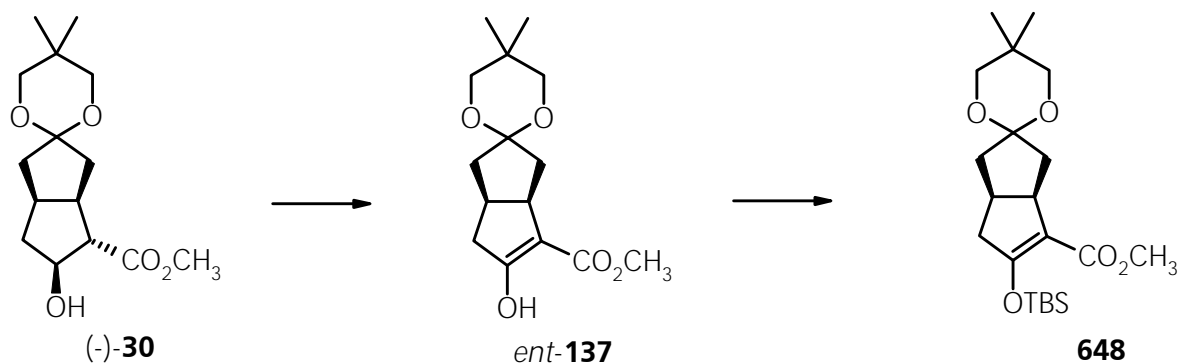
1216 (s), 1194 (s), 1144 (m), 1114 (vs), 1094 (vs), 1029 (s), 1013 (s), 998 (vs), 969 (m), 952 (vs), 927 (m), 906 (m), 885 (m), 873 (m), 855 (s), 835 (vs), 809 (m), 775 (vs), 739 (s), 707 (w), 679 (m), 645 (w), 596 (vw), 562 (vw), 507 (w), 437 (vw), 401 (vw), 367 (m);

**MS** (EI, 130 °C): m/e (%) = 398 ([M]<sup>+</sup>, 40.2), 341 (54.9), 255 (81.1), 237 (100), 211 (25.5), 163 (22.0), 75 (29.9), 18 (29.4);

---

## VI.6.2.81.

**[3 $\prime$ aS-(3 $\prime$  $\alpha$ ,6 $\prime$  $\alpha$ )]-Tetrahydro-5 $\prime$ -tert.-butyldimethylsilyloxy-5,5-dimethylspiro[1,3-dioxane-2,2 $\prime$ (1 $\prime$ H)-pentalene]-4 $\prime$ -carbonsäuremethylester  
{synonym: (1R,5S)-7,7-(2 $\prime$ ,2 $\prime$ -Dimethyl-1 $\prime$ ,3 $\prime$ -propylendioxy)-3-tert-butylsilyloxy-bicyclo[3.3.0]oct-2-en-2-carbonsäuremethylester} (**648**)**



Die Oxidation von **(-)-30A** zu **ent-137** erfolgte nach Standardbedingungen der Swern-Oxidation, wie von Kaselow <sup>[166]</sup> beschrieben. Als Nebenprodukt der Oxidation wurde **32** nachgewiesen.

500 mg (1.77 mmol) **ent-137** wurden in 20 ml THF gelöst und bei -78 °C mit 2.5 Mol-äqu. (0.67 g) TBSCl versetzt. Nach Zugabe von 2.7 Mol-äqu. KH ließ man langsam auftauen. Bei etwa -40 °C setzte die Reaktion ein und hielt 1 h bei dieser Temp.. Die Lsg. wurde in kalte NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. gegossen und 3 x mit 20 ml Ether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden getrocknet (MgSO<sub>4</sub>), filtriert und das Lsgm. i. Vak. abdestilliert. Der ölige Rückstand wurde an Kieselgel chromatographisch gereinigt (Eluent Hexan-Essigester 5:1).

Ausbeute: 456 mg **648** (1.15 mmol), 65 %

**648**: Schmp. 57-58 °C

C<sub>21</sub>H<sub>36</sub>O<sub>5</sub>Si                      ber. **C** 63.60                      **H** 9.15  
(396.6)

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.65 (s, 3 H), 3.55-3.30 (m, 5 H), 3.46 (s, 2 H), 2.80-2.45 (m, 3 H), 2.30-2.15 (m, 2 H), 1.80-1.60 (m, 2 H), 1.05 (s, 3 H), 1.00 (s, 9 H), 0.90 (s, 3 H), 0.15 (s, 6 H);

**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 165.54, 163.69, 111.92, 108.60, 72.48, 71.60, 50.47, 43.98, 42.59, 42.13, 37.98, 32.51, 30.06, 25.40, 22.67, 22.28, 18.14, -4.10;

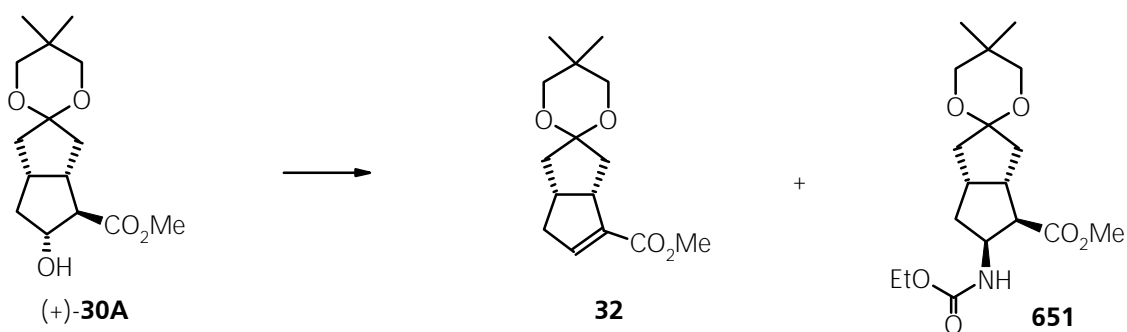
**IR** (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2985 (m), 2954 (s), 2929 (s), 2913 (m), 2886 (m), 2859 (m), 1711 (vs), 1622 (vs), 1472 (m), 1446 (w), 1435 (m), 1394 (w), 1365 (m), 1330 (m), 1314 (w), 1283 (w), 1260 (s), 1225 (vs), 1192 (s), 1165 (w), 1116 (s), 1083 (m), 1041 (s), 1018 (m), 1003 (m), 988 (w), 948 (m), 926 (m), 906 (vw), 875 (w), 858 (m), 841 (s), 832 (s), 780 (s), 699 (w), 677 (vw), 573 (vw), 514 (vw);

**MS** (EI, 80 °C):  $m/e$  (%) = 396 ( $[\text{M}]^+$ , 2.2), 381 (6.9), 365 (8.4), 339 (100.0), 307 (24.1), 279 (14.2), 253 (69.6), 221 (26.3), 211 (20.8), 196 (20.3), 151 (11.6), 128 (14.7), 105 (10.7), 91 (13.4), 89 (50.5), 73 (64.9), 69 (34.5), 59 (30.2), 57 (17.3), 55 (22.1);

### VI.6.2.82.

**[3'aS-(3'α,6'α)]-3',3'a,6',6'a-Tetrahydro-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(1'H)-pentalene]-4'-carbonsäuremethylester**  
**{synonym: (1S,5R)-7,7-(2',2'-Dimethyl-1',3'-propylendioxy)-bicyclo[3.3.0]oct-2-en-2-carbonsäuremethylester} (32)**

**[3'aS-(3'α,4'α,5'α,6'α)]-Hexahydro-5'-(N-ethoxycarbonylamino)-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(1'H)-pentalene]-4'-carbonsäuremethylester**  
**{synonym: (1S,2R,3S,5S)-7,7-(2',2'-Dimethyl-1',3'-propylendioxy)-3-ethylformylamino-bicyclo[3.3.0]octan-2-carbonsäuremethylester} (651)**



Zu einer Lsg. von 76.0 g (290 mmol) Triphenylphosphin in 500 ml getrocknetem THF tropfte man bei 0 °C unter Schutzgas eine Lsg. von 50.5 g (290 mmol) Azodicarbonsäurediethylester in 50 ml trockenem THF innerhalb 15 min zu. Nach etwa 15 min wurde der Kolbeninhalt fest und das Eisbad wurde entfernt. Schließlich fügte man in Portionen 43.4 g (500 mmol) Lithiumbromid hinzu, der Niederschlag begann sich dabei aufzulösen. Sobald eine gelblich gefärbte, klare Lsg. entstanden war, wurde eine Lsg. von 14.2 g (50 mmol) (+)-**30A** in 50 ml trockenem THF zuge-  
 tropft.

Nach 24 h bei RT wurde mit 500 ml Diethylether und 300 ml Wasser versetzt. Die wäßrige Phase wurde 3 x mit je 200 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden

über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert und das Lsgm. i. Vak. abdestilliert. Der ölige Rückstand wurde mit 400 ml Essigester versetzt und bis zur beginnenden Kristallisation des  $\text{PPh}_3\text{O}$  gerührt. Danach fügte man etwa das doppelte Volumen an Hexan hinzu und ließ über Nacht bei RT rühren.

Die überstehende Lsg. wurde vom  $\text{PPh}_3\text{O}$  dekantiert und der Kristallbrei in 250 ml Hexan-Essigester (3:1) aufgeschlämmt und über eine mit Kieselgel gefüllte Glasfilterfritte filtriert (Eluent Hexan-Essigester 5:1). Das Eluat und die dekantierte Lsg. wurden vereinigt und das Lsgm. i. Vak. abdestilliert.

Der ölige Rückstand wurde an Kieselgel mit Hexan-Essigester (5:1) chromatographisch gereinigt. Mischfraktionen des eluierten **32** mit Triphenylphosphin, welches als unpolare Komponente voranläuft, brauchen für die weitere Umsetzung nicht getrennt werden, da Triphenylphosphin in der weiteren Umsetzung nicht stört. Mischfraktionen aus Produkts und unpolaren Anteilen wurden nochmals an Kieselgel chromatographisch gereinigt.

Für analytische Zwecke kann das ölige Produktgemisch aus **32** und **651** an einer Kieselgelsäule (Gradienten-Elution mit Hexan-Essigester 7:1 bis 2:1) chromatographisch getrennt werden.

Ausbeute: 12.0 g (45 mmol) **32**, 90 %.

**32**: farbloses Öl, das sich beim Stehen unterhalb RT allmählich zu einem pastösen Kristallbrei verfestigt, Schmp. 28 °C.

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_4$  ber. **C** 8.33 **H** 67.65  
(266.3)

**$^1\text{H-NMR}$**  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.70 (m, 1 H), 3.75 (s, 3 H), 3.55-3.48 (m, 4 H), 3.44 (m, 1 H), 2.95-2.70 (m, 2 H), 2.55-2.45 (m, 1 H), 2.25-2.15 (m, 2 H), 1.75 (dd, 1 H, A-Teil eines ABX-Spinsystems), 1.55 (dd, 1 H, B-Teil eines ABX-Spinsystems), 1.00 (s, 3 H), 0.90 (s, 3 H);

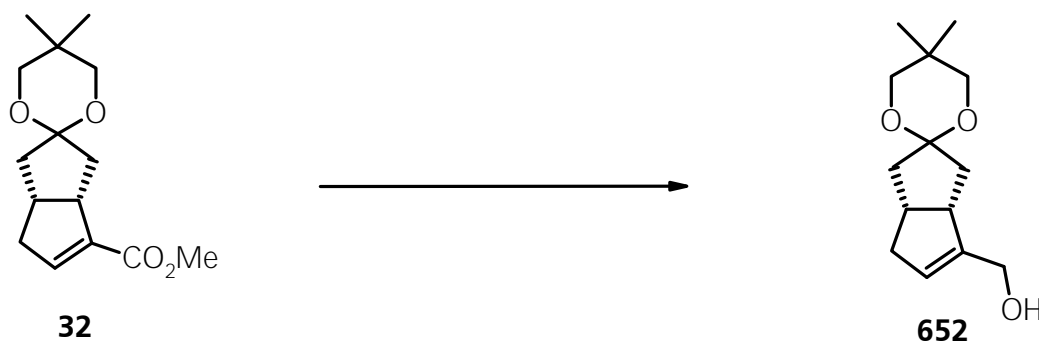
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 165.08, 142.12, 138.47, 108.58, 72.21, 71.33, 50.93, 46.38, 41.76, 39.17, 37.41, 37.25, 29.76, 22.31, 22.07;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2951 (s), 2907 (m), 2867 (m), 1718 (vs), 1629 (w), 1473 (m), 1437 (s), 1395 (w), 1362 (m), 1328 (m), 1308 (m), 1272 (s), 1251 (m), 1235 (m), 1210 (s), 1113 (vs), 1080 (w), 1051 (w), 1025 (m), 1002 (m), 961 (vw), 946 (vw), 908 (w), 869 (vw), 780 (vw), 751 (m), 697 (vw), 679 (vw);



## VI.6.2.83.

**[3'aS-(3'α,6'α)]-3',3'a,6',6'a-Tetrahydro-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(1'H)-pentalene]-4'-methanol**  
 {synonym: (1S,5R)-3,3-(2',2'-Dimethyl-1',3'-propylendioxy)-6-(hydroxymethyl)-bicyclo[3.3.0]oct-6-en} (**652**)



26.6 g (100 mmol) **32** wurden in 100 ml getrocknetem Toluol gelöst und unter Schutzgas bei -70 °C unter Rühren mit 46 g (323 mmol) DIBAH (15 % in Toluol, 327 ml) innerhalb 5 min versetzt. Nach 15 min Rühren bei -70 °C wurde überschüssiges DIBAH vorsichtig tropfenweise mit 5 ml iso-Propanol zerstört bei tiefer Temperatur 35 ml Wasser hinzugefügt. Man beobachtete die Bildung einer kolloiden Lsg. von Aluminaten, ließ nun auf RT auftauen und über Nacht rühren. Die Suspension (bei Abstellen des Rührens fällt ein feinkristalliner Niederschlag aus) wurde von den Aluminaten über eine G4-Filterfritte abgesaugt und 5 x mit erwärmtem Essigester gewaschen. Das Lsgm. des Filtrats wurde i. Vak. abdestilliert, der Rückstand kristallisierte aus und ist für die weiteren Umsetzungen hinreichend sauber.

War **32** vor der Reaktion noch mit PPh<sub>3</sub> verunreinigt, so kann **652** an einer Kieselgelsäule (Gradienten-Elution mit Hexan-Essigester 3:1 bis 1:1) chromatographisch oder durch Umkristallisation aus Toluol auf Zusatz von Hexan gereinigt werden.

Ausbeute: 22.6 g (94.8 mmol) **652**, 95 %.

**652**: Schmp. 88-89 °C.

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>                      ber. **C** 70.54                      **H** 9.31  
 (238.3)

**<sup>1</sup>H-NMR** (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.50 (m, 1 H), 4.23 (m, 2 H), 3.50 (s, 3 H), 3.47 (s, 3 H), 3.20 (m, 1 H), 2.85 (m, 1 H), 2.60 (m, 1 H), 2.45-2.35 (m, 2 H), 2.15 (m, 1 H), 1.85 (s, br., 1 H, -OH), 1.65 (m, 1 H), 1.55 (m, 1 H);, 0.95 (s, 6 H);

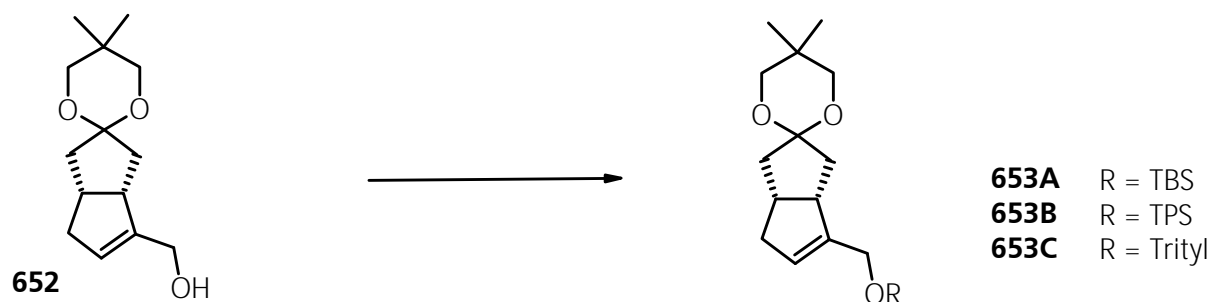
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 145.96, 124.30, 109.47, 72.61, 71.61, 60.99, 47.33, 41.11, 38.46, 37.64, 30.05, 22.43;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3429 (vs), 3055 (w), 2978 (s), 2954 (s), 2898 (m), 2881 (s), 2839 (m), 2804 (w), 1463 (m), 1448 (m), 1437 (m), 1398 (m), 1366 (m), 1354 (m), 1331 (s), 1317 (m), 1304 (m), 1284 (w), 1253 (m), 1222 (s), 1181 (w), 1157 (m), 1101 (vs), 1051 (s), 1018 (s), 1001 (m), 986 (s), 968 (m), 948 (w), 921 (w), 904 (m), 866 (w), 818 (w), 788 (m), 765 (w), 711 (vw), 687 (w), 662 (w), 629 (w), 570 (w), 552 (vw), 512 (w);

**MS** (EI, 70 °C):  $m/e$  (%) = 238 ( $[\text{M}]^+$ , 11), 220 (73), 207 (10), 151 (10), 128 (100), 93 (14), 79 (12), 69 (29), 55 (14), 43 (12), 41 (12);

#### VI.6.2.84.

**[3'aS-(3'α,6'α)]-3',3'a,6',6'a-Tetrahydro-4'-(tert-butyl-dimethylsilyloxymethyl)-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(1'H)-pentalene]**  
**{synonym: (1S,5R)-3,3-(2',2'-Dimethyl-1',3'-propylendioxy)-6-(tert-butyl-dimethylsilyloxymethyl)bicyclo[3.3.0]oct-6-en}** (**653A**)



10 g (42 mmol) **652** wurden in 200 ml THF und 15 ml Pyridin gelöst. Bei 0 °C wurden 6.9 g (46 mmol, 1.1 Mol-äqu.) TBSCl und eine Spatelspitze DMAP hinzugefügt. Nach 8 h bei RT wurde 50 ml Wasser und 200 ml Diethylether zugegeben und die Schichten getrennt. Die org. Phase wurde mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. und Brine gewaschen. Nach Trocknen über  $\text{MgSO}_4$  wurde filtriert und das Lsgm. i. Vak. abdestilliert. Der ölige Rückstand wurde an einer Kieselgelsäule mit Hexan-Essigester (8:1) chromatographisch gereinigt.

Ausbeute: 14.1 g (39 mmol), 95 % **653A**;

farbloses Öl, das im Gefrierfach erstarrt

$\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{SiO}_3$

ber. **C** 68.13

**H** 10.30

**Si** 7.94

(352.6)



**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.40 (m, 1 H), 4.15 (m, 2 H), 3.48 (s, 2 H), 3.42 (s, 2 H), 3.10 (m, 1 H), 2.80-2.70 (m, 1 H), 2.55-2.45 (m, 1 H), 2.35-2.20 (m, 2 H), 2.15-2.00 (m, 1 H), 1.60-1.50 (dd, 1 H), 1.50-1.40 (dd, 1 H), 0.95 (s, 3 H), 0.90 (s, 3 H), 0.89 (s, 9 H), 0.05 (s, 6 H);

**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 145.88, 123.00, 109.45, 72.73, 71.42, 61.34, 46.86, 40.81, 38.32, 38.24, 37.64, 30.00, 25.87, 25.61, 22.46, 22.43, 18.31, -5.41, -5.44;

**IR** (KBr): ν [cm<sup>-1</sup>] = 2954 (vs), 2930 (vs), 2895 (s), 2855 (vs), 1472 (s), 1463 (s), 1447 (w), 1433 (vw), 1394 (m), 1361 (m), 1351 (w), 1328 (m), 1312 (w), 1297 (vw), 1284 (vw), 1252 (s), 1221 (m), 1183 (w), 1157 (m), 1113 (vs), 1075 (s), 1019 (m), 1005 (m), 971 (vw), 938 (vw), 926 (vw), 907 (w), 856 (s), 837 (s), 815 (m), 776 (s), 679 (vw), 667 (vw);

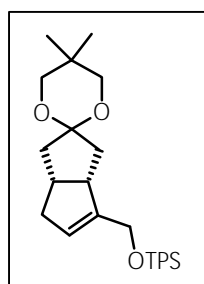
**MS** (EI, 60 °C): m/e (%) = 352 ([M]<sup>+</sup>, 3.6), 295 (8.7), 220 (17.2), 209 (100.0), 165 (10.7), 151 (20.6), 135 (14.9), 134 (17.8), 128 (41.0), 117 (17.2), 115 (10.5), 105 (16.1), 93 (16.0), 91 (16.9), 79 (13.4), 77 (10.6), 75 (80.6), 73 (32.8), 69 (30.1), 57 (11.6), 55 (15.0), 43 (13.0), 41 (15.1);

#### VI.6.2.85.

**[3<sup>′</sup>aS-(3<sup>′</sup>αα,6<sup>′</sup>αα)]-3<sup>′</sup>,3<sup>′</sup>a,6<sup>′</sup>,6<sup>′</sup>a-Tetrahydro-4<sup>′</sup>-(tert-butyl-diphenylsilyl-oxymethyl)-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2<sup>′</sup>(1<sup>′</sup>H)-pentalene]**  
**{synonym: (1S,5R)-3,3-(2<sup>′</sup>,2<sup>′</sup>-Dimethyl-1<sup>′</sup>,3<sup>′</sup>-propylendioxy)-6-(tert-butyl-diphenylsilyloxymethyl)-bicyclo[3.3.0]oct-6-en}** (**653B**)

Analog nach Vorschrift VI.6.2.84 erhielt man aus 8.9 g (37 mmol) **652** und 11.3 g (41 mmol) tert.-Butyldiphenylchlorsilan und einer Spatelspitze DMAP in einem Gemisch aus 100 ml THF und 20 ml Pyridin nach 40 h Rühren bei RT.

Ausbeute 17.1 g (36 mmol), 97 % **653B**.



**653B**: Viskoses Öl

C<sub>30</sub>H<sub>40</sub>SiO<sub>3</sub>  
(476.7)

ber. **C** 75.59

**H** 8.46

**Si** 5.87

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.70-7.60 (m, 4 H), 7.45-7.35 (m, 6 H), 5.50 (m, 1 H), 4.20 (m, 2 H), 3.49 (s, 2 H), 3.45 (s, 2 H), 3.10 (m, 1 H), 2.80-2.70 (m, 1 H), 2.60-2.50 (m, 1 H), 2.45-2.30 (m, 1 H), 2.20-2.05 (m, 2 H), 1.55-1.45 (m, 2 H), 1.05 (s, 9 H), 0.95 (s, 3 H), 0.90 (s, 3 H);

**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 145.55, 135.55, 134.78, 129.58, 127.61, 123.21, 109.52, 72.73, 71.49, 62.23, 47.15, 41.62, 38.40, 38.27, 36.94, 30.05, 26.83, 26.54, 22.55, 19.24;

**IR** (KBr):  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] = 3071 (w), 3048 (w), 2954 (s), 2931 (s), 2894 (m), 2856 (s), 1589 (vw), 1473 (m), 1446 (w), 1428 (m), 1393 (w), 1361 (w), 1327 (w), 1312 (vw), 1297 (vw), 1284 (vw), 1249 (w), 1221 (w), 1184 (w), 1156 (w), 1112 (vs), 1072 (m), 1007 (m), 971 (vw), 925 (vw), 907 (vw), 863 (vw), 823 (m), 784 (w), 740 (m), 703 (s), 612 (m), 505 (s), 487 (m);

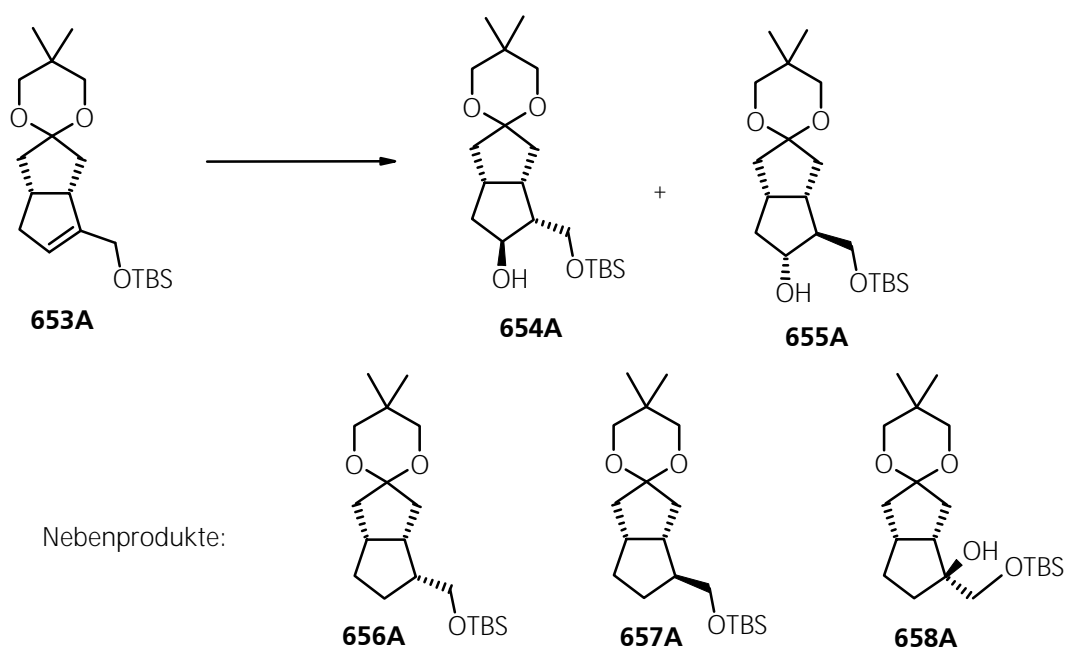
**MS** (EI, 200 °C): m/e (%) = 476 ([M]<sup>+</sup>, 1.2), 419 (15), 333 (79), 275 (10), 255 (6), 220 (16), 199 (100), 183 (14), 139 (16), 135 (21), 128 (23), 107 (6), 105 (9), 93 (12), 91 (17), 79 (10), 69 (29), 57 (11);

---

## VI.6.2.86.

**[3<sup>′</sup>aS-(3<sup>′</sup>αα,4<sup>′</sup>β,5<sup>′</sup>α,6<sup>′</sup>αα)]-Hexahydro-5<sup>′</sup>-hydroxy-4<sup>′</sup>-(tert-butyl-dimethylsilyloxymethyl)-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2<sup>′</sup>(1<sup>′</sup>H)-pentalene]**  
 {synonym: (1S,2S,3S,5R)-7,7-(2<sup>′</sup>,2<sup>′</sup>-Dimethyl-1<sup>′</sup>,3<sup>′</sup>-propylendioxy)-2-(tert-butyl-dimethylsilyloxymethyl)-3-hydroxybicyclo[3.3.0]octan} (654A)

**[3<sup>′</sup>aS-(3<sup>′</sup>αα,4<sup>′</sup>α,5<sup>′</sup>β,6<sup>′</sup>αα)]-Hexahydro-5<sup>′</sup>-hydroxy-4<sup>′</sup>-(tert-butyl-dimethylsilyloxymethyl)-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2<sup>′</sup>(1<sup>′</sup>H)-pentalene]**  
 {synonym: (1S,2R,3R,5R)-7,7-(2<sup>′</sup>,2<sup>′</sup>-Dimethyl-1<sup>′</sup>,3<sup>′</sup>-propylendioxy)-2-(tert-butyl-dimethylsilyloxymethyl)-3-hydroxybicyclo[3.3.0]octan} (655A)



22.9 g (65 mmol) **653A** wurden in 450 ml trockenem THF gelöst und mit 48 ml einer  $\text{BH}_3$ -Lsg. in THF (53 mmol,  $c = 1 \text{ mol/l}$ ) bei  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$  versetzt. Innerhalb 2 h ließ man auf  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  auftauen. Nach 1 h bei  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  ist kein Edukt mehr nachweisbar (DC-Kontrolle, Laufmittel Hexan-Essigester 5:1). Das als Nebenprodukt entstandene **656A** läuft mit etwa demselben  $R_f$ -Wert wie das Edukt (etwas polarer), doch färbt Anisaldehyd leicht unterschiedlich an (Edukt: blauschwarz, **656A**: violett).

Schließlich kühlte man erneut auf  $-10 \text{ }^\circ\text{C}$  ab und zersetzte überschüssiges Boran vorsichtig mit 10 ml Isopropanol, fügte 10 ml Wasser hinzu. Nach 10 min wurde 25 ml Natronlauge (75 mmol,  $c = 3 \text{ mol/l}$ ) und 6 ml 30 % Wasserstoffperoxid zugesetzt, das Kühlbad entfernt und 15 min rühren gelassen. Die Lsg. wurde zwischen 100 ml Wasser und 200 ml Diethylether verteilt, die Schichten getrennt und die wäßrige Phase 4 x mit je 150 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert, das Lsgm. i. Vak. abdestilliert. Chromatographische Reinigung des öligen Rückstands an Kieselgel (Gradienten-Elution mit Hexan-Essigester 5:1 bis 1:1).

Als erste Produktfraktion erhielt man **656A** und **657A** als 10:1-Gemisch, Ausbeute zusammen 11 %.

Als zweite Fraktion erhielt man **658A**, Ausbeute: 4.8 g (13 mmol), 20 %. Beim Stehen bei RT kristallisierte **658A** zu einer pastösen Kristallmasse.

In der dritten Fraktion erhielt man **654A** und **655A** als Gemisch, Ausbeute: 16.8 g (63 %).

Auf dieser Stufe ist eine Trennung von **654A** und **655A** mit HPLC möglich:

Analytik: Bedingungen A: Säulenmaterial Nucleosil 50-5 (250 x 4 mm), Eluent 4 % iso-Propanol in Hexan, Druck  $p = 11.5$  MPa, flow 2 ml/min, RI-Detektion,

Retentionszeiten: **655A**: 2.3 min (Mindermengenisomer), **654A**: 2.9 min (Hauptmengenisomer).

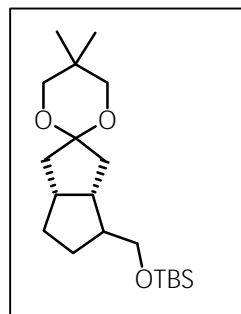
Bedingungen B: Säulenmaterial Merck Supersphere Si 60-4 (250 x 4 mm), Eluent 15 % Essigester in Hexan, Druck  $p = 15.0$  MPa, flow 2 ml/min; RI-Detektion;

Retentionszeiten: **655A**: 8.3 min (Mindermengenisomer), **654A**: 9.4 min (Hauptmengenisomer).

Präparative Trennung: Nucleosil 50-5 (108 x 32 mm), ca. 2 % Iso-Propanol in Hexan, Druck  $p = 8.9$  MPa, flow 80 ml/min, RI-Detektion;

Retentionszeiten: **655A**: 4.2 min (Mindermengenisomer), **654A**: 4.9 min (Hauptmengenisomer).

Verhältnis: **654A:655A** = 10:1.



**656A/657A** : farbloses Öl im Gemisch

$C_{20}H_{38}SiO_3$   
(354.6)

ber. **C** 67.75

**H** 10.81

**Si** 7.90

**$^1H$ -NMR** (250 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 3.55$  (d, 2 H), 3.45 (s, 2 H), 3.40 (s, 2 H), 2.55-2.35 (m, 2 H), 2.20-1.95 (m, 2 H), 1.60-1.50 (m, 2 H), 1.40-1.15 (m, 5 H), 0.95 (s, 6 H), 0.90 (s, 9 H), 0.02 (s, 6 H);

**$^{13}C$ -NMR** (62.9 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 109.22, 73.03, 71.18, 64.08, 45.79, 41.23, 40.94, 39.09, 33.45, 32.09, 30.01, 26.63, 25.88, 22.48, 18.20, -5.41$ ;

Angabe der NMR-Daten nur für das Hauptdiastereomer **656A**.



**IR** (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3460 (m), 2953 (vs), 2932 (s), 2903 (m), 2884 (m), 2858 (s), 1472 (m), 1450 (w), 1435 (vw), 1394 (m), 1362 (w), 1351 (w), 1329 (m), 1312 (w), 1276 (vw), 1255 (m), 1224 (w), 1205 (vw), 1190 (vw), 1111 (vs), 1055 (m), 1018 (m), 1007 (m), 990 (m), 939 (w), 907 (w), 837 (s), 814 (w), 776 (s), 757 (m), 688 (vw), 666 (w), 587 (vw), 517 (vw), 507 (vw);

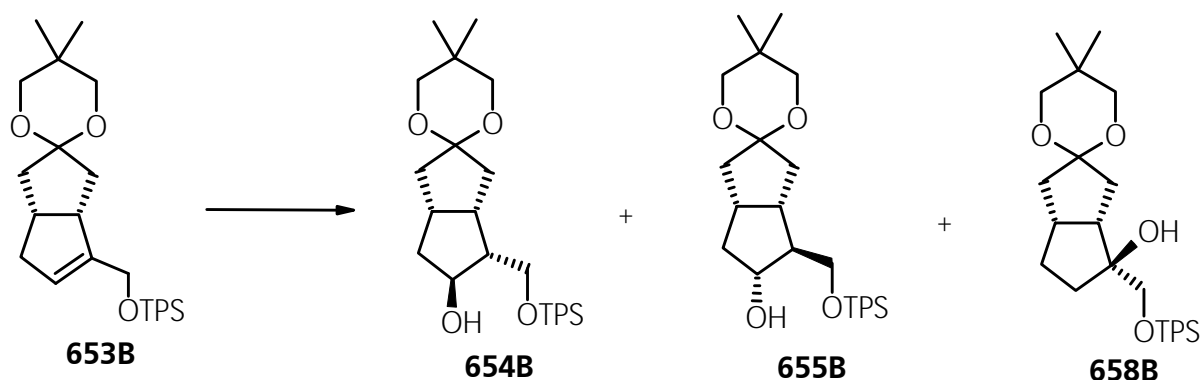
**MS** (EI, 80 °C):  $m/e$  (%) = 370 ( $[\text{M}]^+$ , 5), 313 (54), 238 (10), 227 (93), 221 (19), 209 (100), 183 (22), 153 (12), 135 (81), 128 (24), 107 (39), 105 (13), 93 (41), 79 (10), 75 (70), 73 (28), 69 (42), 55 (10), 41 (16);

### VI.6.2.87.

**[3'aS-(3'α,4'β,5'α,6'α)]-Hexahydro-5'-hydroxy-4'-(tert-butyl-diphenyl-silyloxymethyl)-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(1'H)-pentalene]**  
 {synonym: (1S,2S,3S,5R)-7,7-(2',2'-Dimethyl-1',3'-propylendioxy)-2-(tert-butyl-diphenylsilyloxymethyl)-3-hydroxybicyclo[3.3.0]octan} (**654B**)

**[3'aS-(3'α,4'α,5'β,6'α)]-Hexahydro-5'-hydroxy-4'-(tert-butyl-diphenyl-silyloxymethyl)-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(1'H)-pentalene]**  
 {synonym: (1S,2R,3R,5R)-7,7-(2',2'-Dimethyl-1',3'-propylendioxy)-2-(tert-butyl-diphenylsilyloxymethyl)-3-hydroxybicyclo[3.3.0]octan} (**655B**)

**[3'aS-(3'α,4'α,6'α)]-Hexahydro-4'α-hydroxy-4'β-(tert-butyl-diphenyl-silyloxymethyl)-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(1'H)-pentalene]**  
 {synonym: (1S,2R,5R)-7,7-(2',2'-Dimethyl-1',3'-propylendioxy)-2-(tert-butyl-diphenylsilyloxymethyl)-2-hydroxybicyclo[3.3.0]octan} (**658B**)



Eine Lsg. von 17.1 g (36 mmol) **653B** in 200 ml trockenem THF wurden mit 26 ml einer 1 mol/l  $\text{BH}_3$ -Lsg. in THF bei -10 °C versetzt und nach Auftauen auf 0 °C 6 h bei dieser Temp. gerührt (DC-Kontrolle). Mit iso-Propanol wurde unter Kühlung überschüssiges Boran zerstört und durch Zugabe von 12 ml NaOH ( $c = 6 \text{ mol/l}$ ) und 10 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 %) etwa 30 min gerührt. Man verdünnte mit 300 ml Diethylether und 200 ml Wasser, trennte die Schichten und extrahierte die wäßrige Phase 3 x mit je 200 ml Diethylether. Die vereinigten org. Phasen wurden nach Trock-

nen über  $\text{MgSO}_4$  filtriert und das Lsgm. i. Vak. abdestilliert. Das verbleibende Öl wurde an einer Kieselgelsäule chromatographisch gereinigt (Gradienten-Elution mit Hexan-Essigester 5:1 bis 2:1).

Man erhält in der ersten Fraktion **656B** und **657B** im Gemisch der Diastereomeren. In einer zweiten Fraktion erhält man 3.5 g (7 mmol), 20 % **658B** als farbloses Öl.

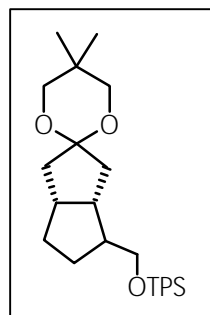
In einer dritten Fraktion: **654B** und **655B**: 11.8 g (23.8 mmol), 66 %

Trennung von **654B**, **655B** durch HPLC möglich:

Analytik: Säulenmaterial Nucleosil 50-5 (250 x 4 mm), Eluent 10 % Essigester in Hexan, Druck  $p = 11.0$  MPa, flow 2 ml/min; UV-Detektion, 254 nm,

Retentionszeiten: **655B**: 5.9 min (Mindermengenisomer); **654B**: 8.9 min (Hauptmengenisomer).

Integration der Peakflächen zeigt ein Verhältnis von **654B** und **655B** von ca. 12:1. Die präparative Trennung wurde auf dieser Stufe nicht durchgeführt.



**656B/657B** viskoses Öl

$\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{SiO}_3$   
(478.7)

ber. **C** 75.27

**H** 8.85

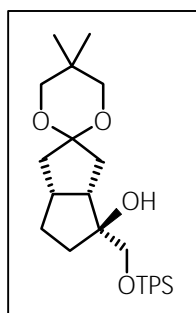
**Si** 5.85

**$^1\text{H-NMR}$**  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.75$  (m, 4 H), 7.40 (m, 6 H), 3.60 (m, 2 H), 3.45 (s, 2 H), 3.40 (s, 2 H), 2.60-2.35 (m, 2 H), 2.20-1.95 (m, 2 H), 1.60-1.50 (m, 2 H), 1.40-1.15 (m, 5 H), 1.10 (s, 9 H), 0.95 (s, 3 H), 0.90 (s, 3 H);

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 135.53, 134.77, 129.58, 129.48, 127.66, 127.56, 109.25, 73.03, 71.20, 64.95, 45.75, 41.56, 41.43, 38.94, 32.94, 32.14, 30.05, 26.83, 22.56, 22.41, 19.24, 18.97, 15.22$ ;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3434 (m), 3070 (m), 3049 (w), 2954 (vs), 2931 (vs), 2896 (s), 2857 (vs), 1589 (w), 1472 (m), 1428 (m), 1392 (w), 1362 (w), 1329 (w), 1313 (w), 1251 (w), 1218 (w), 1089 (w), 1112 (vs), 1066 (m), 1031 (w), 1008 (m), 999 (m), 937 (vw), 907 (vw), 861 (m), 822 (m), 801 (m), 740 (m), 702 (vs), 694 (m), 608 (m), 505 (s), 490 (m), 431 (vw);

**MS** (EI, 120 °C):  $m/e$  (%) = 478 ( $[M]^+$ , 0.4), 421 (14.0), 335 (44.4), 256 (4.4), 199 (100.0), 181 (7.4), 137 (21.8), 128 (10), 95 (6.9), 77 (15.1), 69 (13.1);



**658B**: farbloses Öl

$[\alpha]_D^{22} = -5.8^\circ$  ( $c = 2.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ ), tert. Alkohol

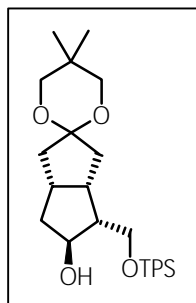
$\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{O}_4\text{Si}$	ber. <b>C</b> 72.83	<b>H</b> 8.56
(494.7)	gef. <b>C</b> 73.09	<b>H</b> 8.75

**$^1\text{H-NMR}$**  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.75$  (m, 4 H), 7.45 (m, 6 H), 3.75 (s br., 2 H), 3.50 (s br., 1 H, -OH), 3.45 (s, 2 H), 3.40 (s, 2 H), 2.80-2.60 (m, 2 H), 2.50-2.30 (m, 2 H), 2.20-2.05 (m, 2 H), 1.60-1.50 (m, 2 H), 1.40-1.30 (m, 2 H), 1.10 (s, 9 H), 0.85 (s, 3 H), 0.80 (s, 3 H);

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 135.25$ , 132.82, 132.75, 129.52, 127.40, 108.76, 83.62, 72.55, 70.91, 67.82, 59.92, 49.96, 40.23, 38.08, 35.16, 32.78, 29.89, 29.67, 26.64, 22.23, 22.15, 19.01;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3572 (m), 3486 (m), 3071 (w), 3049 (w), 2955 (s), 2857 (s), 1740 (m), 1659 (w), 1589 (w), 1472 (m), 1428 (m), 1394 (m), 1362 (m), 1328 (m), 1313 (m), 1249 (m), 1221 (m), 1113 (vs), 1071 (s), 1024 (m), 1005 (m), 943 (vw), 921 (vw), 807 (vw), 893 (vw), 863 (vw), 824 (m), 795 (w), 741 (m), 704 (s), 610 (m), 506 (s), 490 (m);

**MS** (EI, 200 °C):  $m/e$  (%) = 494 ( $[M]^+$ , 8), 437 (33), 351 (23), 333 (26), 273 (94), 221 (35), 199 (100), 139 (18), 135 (48), 135 (31), 128 (10), 107 (9), 93 (12), 69 (16), 57 (12), 55 (14);



**654B**: farbloses Öl

$[\alpha]_D^{22} = +10.5^\circ$  ( $c = 3.1$ ,  $\text{CHCl}_3$ )

$\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{O}_4\text{Si}$	ber. <b>C</b> 72.83	<b>H</b> 8.56
(494.7)	gef. <b>C</b> 73.17	<b>H</b> 8.89

**$^1\text{H-NMR}$**  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.75$  (m, 4 H), 7.45 (m, 6 H), 4.25 (m, 1 H), 3.80 (m, 2 H), 3.45 (s, 4 H), 3.00 (s br., 1 H, -OH), 2.65-2.55 (m, 2 H), 2.45-2.30 (m, 1 H), 2.20-2.05 (m, 1 H), 2.00-1.60 (m, 3 H), 1.40-1.25 (m, 2 H), 1.10 (s, 9 H), 0.85 (s, 3 H), 0.80 (s, 3 H);



**$^{13}\text{C-NMR}$**  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 135.50, 132.99, 132.89, 129.80, 127.77, 108.66, 75.51, 72.91, 71.21, 65.67, 50.26, 41.34, 40.39, 39.59, 35.59, 34.50, 30.01, 26.79, 22.43, 22.35, 19.01;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3453 (m), 3071 (m), 3049 (m), 3011 (m), 2999 (m), 2953 (vs), 2858 (vs), 1589 (w), 1473 (s), 1449 (m), 1428 (s), 1394 (m), 1363 (m), 1350 (m), 1329 (m), 1312 (m), 1282 (w), 1250 (m), 1238 (m), 1223 (m), 1189 (m), 1156 (w), 1112 (vs), 1050 (s), 1041 (m), 1008 (m), 941 (w), 907 (w), 873 (w), 824 (m), 794 (w), 757 (s), 742 (s), 703 (s), 666 (w), 613 (m), 505 (s), 489 (m);

**MS** (EI, 200 °C):  $m/e$  (%) = 494 ( $[\text{M}]^+$ , 0.4), 437 (20), 316 (14), 273 (32), 167 (100), 139 (14), 135 (31), 128 (14), 107 (11), 93 (13), 81 (8), 69 (24), 55 (9);

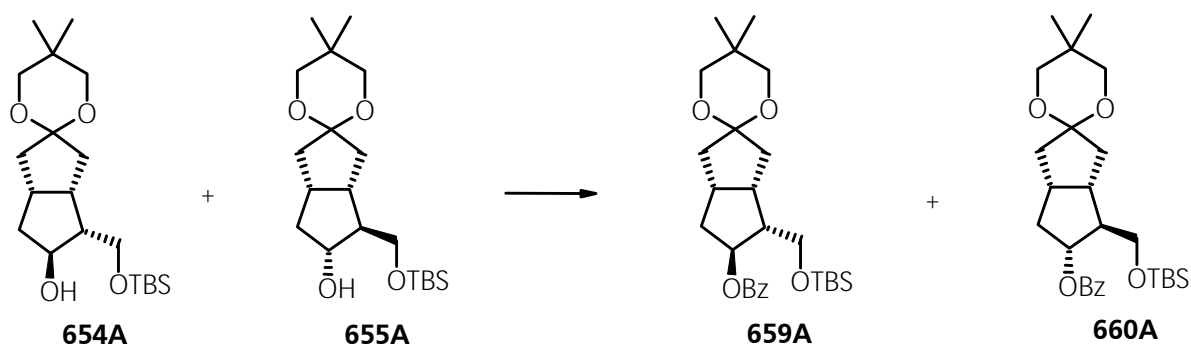
#### VI.6.2.88.

**[3 $\prime$ aS-(3 $\prime$  $\alpha$ ,4 $\prime$  $\beta$ ,5 $\prime$  $\alpha$ ,6 $\prime$  $\alpha$ )]-5 $\prime$ -(Benzoyloxy)-hexahydro-4 $\prime$ -(tert-butyl-dimethylsilyloxymethyl)-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2 $\prime$ (1 $\prime$ H)-pentalene]**

**{synonym: (1S,2S,3S,5R)-7,7-(2 $\prime$ ,2 $\prime$ -Dimethyl-1 $\prime$ ,3 $\prime$ -propylendioxy)-2-(tert-butyl-dimethylsilyloxymethyl)-3-(benzoyloxy)-bicyclo[3.3.0]octan}** (659A)

**[3 $\prime$ aS-(3 $\prime$  $\alpha$ ,4 $\prime$  $\alpha$ ,5 $\prime$  $\beta$ ,6 $\prime$  $\alpha$ )]-5 $\prime$ -(Benzoyloxy)-hexahydro-4 $\prime$ -(tert-butyl-dimethylsilyloxymethyl)-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2 $\prime$ (1 $\prime$ H)-pentalene]**

**{synonym: (1S,2R,3R,5R)-7,7-(2 $\prime$ ,2 $\prime$ -Dimethyl-1 $\prime$ ,3 $\prime$ -propylendioxy)-2-(tert-butyl-dimethylsilyloxymethyl)-3-(benzoyloxy)-bicyclo[3.3.0]octan}** (660A)



6.5 g (17.5 mmol) **654A/655A** wurden in 50 ml trockenem THF und 15 ml Pyridin gelöst und bei 0 °C mit 2.6 ml (22.8 mmol, 3.2 g,  $d = 1.21 \text{ g cm}^{-3}$ ) Benzoylchlorid versetzt. Nach 5 h Rühren bei RT wurde die Reaktion durch vorsichtige Zugabe von 50 ml ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg abgebrochen und nach Nachlassen der  $\text{CO}_2$ -Gasentwicklung mit weiteren 50 ml Wasser und 200 ml Diethylether versetzt. Nach Trennen der Phasen wurde die wäßrige Phase noch 3 x mit je 100 ml

Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert und das Lsgm. i. Vak. abdestilliert. Nach chromatographische Reinigung an Kieselgel (Eluent Hexan-Essigester 10:1) konnten 7.5 g (15.8 mmol) **659A/660A** in 90 % Ausbeute isoliert werden.

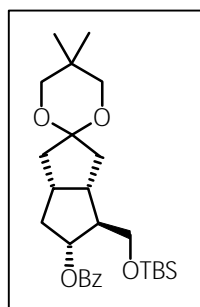
**659A** und **660A** wurden mit HPLC getrennt:

Analytik: Säulenmaterial Nucleosil 50-5 (250 x 4 mm), Eluent 3.5 % Essigester in Hexan, Druck  $p = 10.2$  MPa, flow 2 ml/min, UV-Detektion, 254 nm,

Retentionszeiten: **660A**: 5.5 min, **659A**: 5.75 min.

Präparative Trennung: Nucleosil 50-5 (108 x 32 mm), Eluent ca. 2 % Essigester in Hexan, Druck  $p = 6.8$  MPa, flow 80 ml/min, UV-Detektion, 254 nm

Retentionszeiten: **660A**: 8.6 min, **659A**: 9.3 min



**660A**: farbloses Öl

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -28.5^\circ \quad (c = 0.4, \text{CHCl}_3)$$

$\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}_5\text{Si}$   
(474.7)

ber. **C** 68.31

**H** 8.92

**Si** 5.90

**$^1\text{H-NMR}$**  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.00$  (m, 2 H, H-aromat.), 7.55 (m, 1 H, H-aromat.), 7.45 (m, 2 H, H-aromat.), 5.10 (m, 1 H, H-3), 3.65-3.55 (m, 2 H,  $-\text{CH}_2\text{OSiR}_3$ ), 3.50 (s, 2 H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 3.49 (s, 2 H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 2.60-2.50 (m, 1 H, H-5), 2.50-2.35 (m, 2 H, H-1 und H-4B), 2.35-2.20 (m, 3 H, H-8B, H-2, H-6B), 2.05-1.95 (m, 1 H, H-8A), 1.85-1.75 (m, 1 H, H-6A), 1.60-1.50 (m, 1 H, H-4A), 1.00 (s, 3 H,  $-\text{CH}_3$ ), 0.98 (s, 3 H,  $-\text{CH}_3$ ), 0.90 (s, 9 H, t-Bu), 0.01 (s, 6 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ );

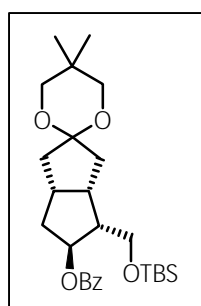
**$^1\text{H-NOEDS}$**  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von **660A** siehe nächste Seite.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 166.12, 132.82, 130.36, 129.40, 128.30, 110.00, 78.13, 72.15, 71.74, 63.33, 53.28, 40.23, 39.77, 37.92, 36.90, 34.22, 29.92, 25.82, 22.47, 18.94, -5.56, -5.65$ ;

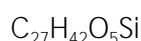
NOEDS (250 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) von <b>660A</b>												
	Beobachteter NOE [%]											
Eingestrahlt bei	H-3	-CH <sub>2</sub> OSiR <sub>3</sub>	H-1' H-3'	H-5	H-1 H-4B	H-8B H-2 H-6B	H-8A	H-6A	H-4A	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	t-Bu	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
H-3	-100	<b>3.3 !</b>		<b>2.7 !</b>	H-4B: <b>7.8 !</b>	H-2: 3.4			0.6		1.4	1.1
-CH <sub>2</sub> OSiR <sub>3</sub>	<b>5.3 !</b>	-100 !			H-1: <b>4.4 !</b>	H-2: 8.8					1.9	4.1
H-1', H-3' -CH <sub>2</sub> O-			-100			H-6B: 3 H-8B:	0.8	0.8		5.9		
H-5	<b>3.9 !</b>			-100	(↓) -2				(1.2)			
H-8A			2.3		H-4B: 3.5	H-8B: 33.7 H-6B:	-100					
H-6A			2.2	0.7		H-6B: 28.6		-100	3.6			
H-4A	1.5			2.8	H-1: 18.8	H-8B: 2.7		3.2	-100			
-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>			3.9							-100		

**659A:** farbloses Öl



$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = + 52^\circ \quad (c = 1.6, \text{CHCl}_3)$$



(474.7)

ber. **C** 68.31

gef. **C** 68.02

**H** 8.92

**H** 8.44

**Si** 5.90

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.95 (m, 2 H, H-aromat.), 7.55 (m, 1 H, H-aromat.), 7.40 (m, 2 H, H-aromat.), 5.20 (m, 1 H, H-3), 3.80-3.60 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>OSiR<sub>3</sub>), 3.45 (s, 4 H, -OCH<sub>2</sub>-), 2.80-2.55 (m, 2 H, H-1 und H-5), 2.45-2.30 (m, 2 H, H-2 und H-6B), 2.25-2.15 (m, 1 H, H-8B), 2.05-1.95 (m, 1 H, H-4B), 1.90-1.80 (m, 1 H, H-4A), 1.60 (m, 1 H, H-8A), 1.45 (m, 1 H, H-6A), 0.96 (s, 3 H, -CH<sub>3</sub>), 0.95 (s, 3 H, -CH<sub>3</sub>), 0.80 (s, 9 H, t-Bu), -0.02 (s, 6 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>);

**NOEDS** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>) von **659A** siehe übernächste Seite.

**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 166.22, 132.72, 130.47, 129.48, 128.21, 109.10, 76.71, 72.82, 71.38, 62.07, 49.41, 40.94, 39.87, 38.18, 36.29, 34.22, 30.01, 25.82, 22.47, 18.13, -5.49, -5.58;

**IR** (KBr):  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] = 2954 (vs), 2931 (s), 2901 (m), 2857 (s), 1719 (vs), 1603 (vw), 1584 (vw), 1472 (m), 1451 (m), 1394 (w), 1362 (w), 1329 (w), 1314 (m), 1277 (vs), 1754 (s), 1227 (w), 1176 (w), 1111 (vs), 1070 (m), 1057 (m), 1043 (m), 1027 (m), 1016 (m), 984 (w), 947 (vw), 907 (vw), 837 (s), 814 (w), 776 (s), 712 (s), 688 (w), 666 (vw);

**MS** (EI, 150 °C): m/e (%) = 474 ([M]<sup>+</sup>, 0.9), 417 (13.1), 369 (1.1), 352 (2.9), 331 (6.7), 295 (9.4), 221 (22.3), 209 (52.2), 179 (100.0), 135 (18.6), 128 (10.3), 105 (42.1), 93 (7.8), 73 (8.7), 69 (8.8);

NOEDS (250 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) von <b>659A</b>															
	Beobachteter NOE [%]														
Eingestrahlt bei	H-3	-CH <sub>2</sub> OSiR <sub>3</sub>	H-1' H-3'	H-1	H-5	H-2	H-6B	H-8B	H-4B	H-4A	H-8A	H-6A	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	t-Bu	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
H-3	-100	<b>3.4 !</b>				2.4		-0.9	<b>5.4 !</b>		<b>4.5 !</b>	1.8		1.4	1.4
-CH <sub>2</sub> OSiR <sub>3</sub>	<b>4.5 !</b>	-100				5.8					3.5			1.9	4.1
H-1', H-3' -CH <sub>2</sub> O-			-100				2.0	2.0					6.0		
H-1				-100	+	<b>18.7 !</b>		<b>4.8 !</b>							
H-5				+	-100		<b>3.7 !</b>				<b>6.3 !</b>				
H-2	2.9	4.1		<b>5.1 !</b>	<b>6.5 !</b>	-100	(↓)			1.7		1.7			
H-6B		1.2	4.8	<b>5.0 !</b>	<b>3.7 !</b>		-100					23.9			
H-8B	-1.4	1.5	5.8	9 !			(↓) -3	-100			23				
H-4B	<b>9.3 !</b>	0.7			-1.3	3.7			-100	18.8		<b>3.5 !</b>			
H-4A	1.6			2.4	<b>8.3 !</b>				14.4	-100	(↓)	(↓)			
H-8A	<b>8.2 !</b>	<b>5.8 !</b>		3.1	-2.5 ?			21.3			-100				
H-6A	<b>3.7 !</b>			3.1 ?	-7.1 ?		34.9		<b>5.4 !</b>	-0.8		-100			
-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>			3.5										-100	(↓)	-2

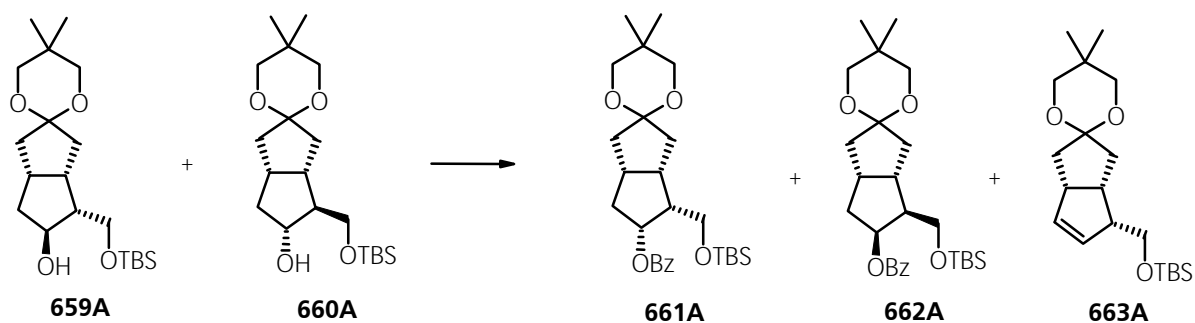
## VI.6.2.89.

**[3'aS-(3'aα,4'β,5'β,6'aα)]-5'-(Benzoyloxy)-hexahydro-4'-(tert-butyl-dimethylsilyloxymethyl)-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(1'H)-pentalene]**

{synonym: (1S,2S,3R,5R)-7,7-(2',2'-Dimethyl-1',3'-propylendioxy)-2-(tert-butyl-dimethylsilyloxymethyl)-3-(benzoyloxy)-bicyclo[3.3.0]octan} (**661A**)

**[3'aS-(3'aα,4'α,5'α,6'aα)]-5'-(Benzoyloxy)-hexahydro-4'-(tert-butyl-dimethylsilyloxymethyl)-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(1'H)-pentalene]**

{synonym: (1S,2R,3S,5R)-7,7-(2',2'-Dimethyl-1',3'-propylendioxy)-2-(tert-butyl-dimethylsilyloxymethyl)-3-(benzoyloxy)-bicyclo[3.3.0]octan} (**662A**)



10.9 g (29.3 mmol) **659A/660A**, 10.7 g (88 mmol) Benzoesäure und 23.1 g (88 mmol) Triphenylphosphin wurden in 300 ml trockenem THF gelöst und unter Rühren bei 0 °C langsam eine Lsg. von 15.3 g (88 mmol) Azodicarbonsäurediethylester in 50 ml trockenem THF zuge-  
tropft. Das Lsgm. wurde i. Vak. abdestilliert und der ölige Rückstand mit 150 ml Hexan-Essig-  
ester (3:1) unter Rühren versetzt. Nach beginnender Kristallisation des Triphenylphosphinoxids  
setzte man nochmals 100 ml Hexan zu und ließ über Nacht rühren. Die Lsg. wurde dekantiert  
und die zurück gebliebenen Kristalle mit Hexan-Essigester (5:1) auf eine kurze mit Kieselgel ge-  
füllte Glasfilterfritte gebracht und mit ca. 500 ml Hexan-Essigester (5:1) unter Anlegung eines  
Vakuums nachgewaschen, bis das Eluat kein Produkt mehr enthielt. Von den vereinigten Lösun-  
gen wurde das Lsgm. i. Vak. abdestilliert und der ölige Rückstand an einer Kieselgelsäule chro-  
matographisch gereinigt (Eluent Hexan-Essigester (10:1)). In einer ersten Fraktion wurde **663A**  
vom Gemisch **661A/662A** abgetrennt. **663A** wurde erst nach Abspaltung der Silylschutzgruppe  
charakterisiert (siehe Vorschrift VI.6.2.95 unten).

Ausbeute 11.8 g (24.8 mmol) **661A/662A**, 85 % (im Gemisch).

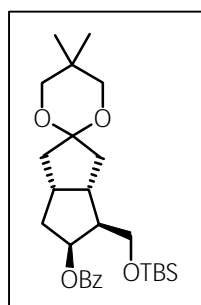
**661A** und **662A** wurden mit HPLC getrennt:

Analytik: Säulenmaterial Merck SupersphereSi 60-4 (250 x 4 mm), Eluent 5 % Essigester in  
Hexan, Druck  $p = 15.0$  MPa, flow 2 ml/min, UV-Detektion, 254 nm;

Retentionszeiten: **662A**: 8.2 min, **661A**: 10.8 min.

Präparative Trennung: Merck SupersphereSi 60-4 (250 x 32 mm), Eluent ca. 2 % iso-Propylmethylether in Hexan, Druck  $p = 6.9$  MPa, flow 80 ml/min, UV-Detektion, 254 nm;

Retentionszeiten: **662A**: 10.6 min, **661A**: 14.5 min



**662A**: farbloses Öl

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = + 71^{\circ} \quad (c = 2.0, \text{CHCl}_3)$$

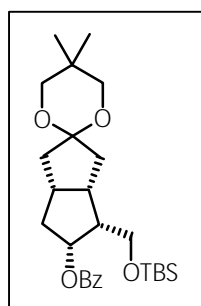
$\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}_5\text{Si}$	ber. <b>C</b> 68.31	<b>H</b> 8.92	<b>Si</b> 5.90
(474.7)	gef. <b>C</b> 67.96	<b>H</b> 8.68	

**$^1\text{H-NMR}$**  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.95$  (m, 2 H), 7.55 (m, 1 H), 7.45 (m, 2 H), 5.55 (m, 1 H), 3.85-3.55 (m, 2 H), 3.48 (s, 2 H), 3.47 (s, 2 H), 2.80-2.70 (m, 1 H), 2.55-2.45 (m, 1 H), 2.35-2.05 (m, 4 H), 1.97-1.90 (m, 1 H), 1.80-1.60 (m, 2 H), 1.00 (s, 6 H), 0.75 (s, 9 H), - 0.02 (s, 3 H), - 0.05 (s, 3 H);

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 165.83, 132.69, 130.88, 129.41, 128.27, 110.48, 79.52, 72.26, 71.85, 62.43, 53.24, 42.27, 39.50, 38.96, 38.33, 30.07, 25.84, 22.56, 18.17, - 5.54$ ;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2954 (vs), 2931 (vs), 2903 (m), 2856 (s), 1720 (vs), 1602 (vw), 1585 (vw), 1472 (m), 1451 (m), 1393 (w), 1362 (w), 1340 (w), 1313 (m), 1275 (vs), 1754 (s), 1219 (m), 1158 (m), 1112 (vs), 1071 (m), 1050 (m), 1026 (m), 1004 (m), 961 (w), 937 (vw), 908 (w), 855 (m), 837 (s), 813 (w), 776 (s), 711 (s), 687 (w), 668 (vw);

**MS** (EI, 120 °C):  $m/e$  (%) = 474 ( $[\text{M}]^+$ , 1.4), 417 (8.6), 352 (2.9), 221 (28.4), 209 (29.4), 179 (100.0), 135 (17.9), 105 (36.9), 93 (7.9), 69 (10.3);



**661A**: farbloses Öl

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = - 19.6^{\circ} \quad (c = 1.4, \text{CHCl}_3)$$

$\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}_5\text{Si}$	ber. <b>C</b> 68.31	<b>H</b> 8.92	<b>Si</b> 5.90
(474.7)	gef. <b>C</b> 67.92	<b>H</b> 8.57	

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.95 (m, 2 H), 7.55 (m, 1 H), 7.45 (m, 2 H), 5.60 (m, 1 H), 3.90-3.70 (m, 2 H), 3.50 (s, 2 H), 3.49 (s, 2 H), 2.90-2.70 (m, 2 H), 2.55-2.48 (m, 1 H), 2.40-2.25 (m, 2 H), 2.15-2.00 (m, 2 H), 1.90-1.80 (m, 1 H), 1.60-1.50 (m, 1 H), 1.05 (s, 3 H), 0.95 (s, 3 H), 0.80 (s, 9 H), -0.02 (s, 3 H), -0.03 (s, 3 H);

**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 165.73, 130.34, 132.59, 129.34, 128.28, 109.41, 79.25, 73.08, 70.93, 59.69, 49.06, 40.85, 40.35, 38.73, 38.42, 35.41, 29.94, 25.65, 22.40, 22.27, 17.94, -5.69;

**IR** (KBr): ν [cm<sup>-1</sup>] = 2953 (vs), 2930 (vs), 2857 (s), 1720 (vs), 1602 (vw), 1584 (vw), 1472 (m), 1451 (m), 1394 (w), 1361 (w), 1331 (w), 1313 (m), 1274 (vs), 1755 (s), 1213 (m), 1176 (w), 1157 (vw), 1110 (vs), 1072 (m), 1040 (w), 1024 (m), 1004 (w), 975 (w), 948 (vw), 925 (vw), 906 (vw), 854 (m), 837 (s), 813 (w), 776 (s), 711 (s), 687 (w), 668 (w);

**MS** (EI, 120 °C): m/e (%) = 474 ([M]<sup>+</sup>, 1.4), 459 (0.4), 417 (17.4), 331(4.8), 295 (4.6), 221 (22.8), 209 (75.2), 179 (100.0), 135 (15.3), 105 (53.3), 93 (6.6), 73 (12.6), 69 (12.4);

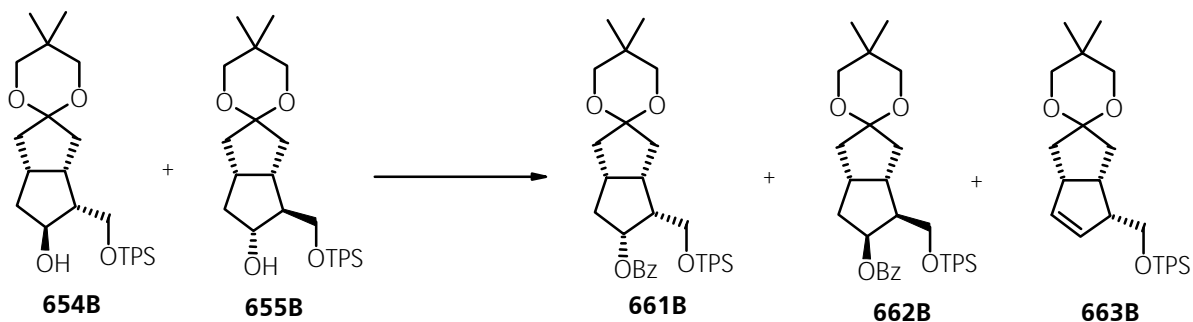
#### VI.6.2.90.

**[3'aS-(3'α,4'β,5'β,6'α)]-5'-(Benzoyloxy)-hexahydro-4'-(tert-butylidiphenylsilyloxymethyl)-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(1'H)-pentalene]**

{synonym: (1S,2S,3R,5R)-7,7-(2',2'-Dimethyl-1',3'-propylendioxy)-2-(tert-butylidiphenylsilyloxymethyl)-3-(benzoyloxy)-bicyclo[3.3.0]octan} (661B)

**[3'aS-(3'α,4'α,5'α,6'α)]-5'-(Benzoyloxy)-hexahydro-4'-(tert-butylidiphenylsilyloxymethyl)-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(1'H)-pentalene]**

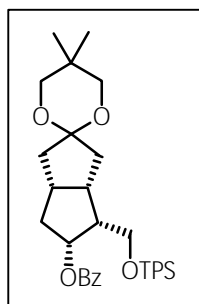
{synonym: (1S,2R,3S,5R)-7,7-(2',2'-Dimethyl-1',3'-propylendioxy)-2-(tert-butylidiphenylsilyloxymethyl)-3-(benzoyloxy)-bicyclo[3.3.0]octan} (662B)





11.8 g (23.8 mmol) **654B/655B**, 8.7 g (71.4 mmol) Benzoesäure und 18.7 g (71.4 mmol) Triphenylphosphin wurden unter Rühren in 250 ml trockenem THF gelöst. Nach Kühlung auf 0 °C tropfte man langsam eine Lsg. von 12.4 g (71.4 mmol) Azodicarbonsäurediethylester in 50 ml trockenem THF innerhalb 15 min zu. Die Lsg. wurde i. Vak. auf etwa ein Drittel eingengt und das verbleibende Öl mit 250 ml Hexan-Essigester (1:1) bis zur einsetzenden Kristallisation des Ph<sub>3</sub>PO gerührt. Man ergänzte mit weiteren 100 ml Hexan und ließ über Nacht bei RT rühren. Die überstehende Lsg. wurde dekantiert und die Kristalle mit Hexan-Essigester (3:1) auf eine mit Kieselgel gefüllte Glasfilterfritte gebracht und gewaschen. Das Eluat und die dekantierte Lsg. wurden vereinigt und das Lsgm. i. Vak. abdestilliert. Der ölige Rückstand wurde an Kieselgel (Hexan-Essigester 10:1) säulenchromatographisch gereinigt. In einer ersten Fraktion wurde **663B** vom Gemisch **661B/662B** teilweise abgetrennt. **663B** wurde erst nach Abspaltung der Silylschutzgruppe charakterisiert (siehe Vorschrift VI.6.2.95 unten).

Ausbeute: 12.2 g **661B** und **662B** (20.4 mmol, 86 %) im Gemisch.



**661B**: farbloses Öl;

$[\alpha]_D^{22} = -11.8^\circ$  (c = 1.25, CHCl<sub>3</sub>)

C<sub>37</sub>H<sub>46</sub>O<sub>5</sub>Si  
(598.9)

ber. **C** 74.21

**H** 7.74

gef. **C** 73.87

**H** 7.53

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.05 (m, 2 H), 7.80 (m, 2 H), 7.60-7.10 (m, 11 H), 5.70 (m, 1 H), 3.95-3.75 (m, 2 H), 3.50 (s, 2 H), 3.48 (s, 2 H), 2.80-2.70 (m, 2 H), 2.50-2.40 (m, 2 H), 2.25-1.80 (m, 4 H), 1.60-1.50 (m, 1 H), 1.10 (s, 9 H), 0.95 (s, 3 H), 0.85 (s, 3 H);

**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 165.52, 135.22, 135.14, 133.37, 133.08, 132.45, 130.35, 129.33, 128.18, 127.41, 127.29, 109.23, 79.08, 72.89, 70.75, 60.42, 48.83, 40.92, 40.67, 38.67, 38.38, 34.97, 29.77, 26.53, 22.24, 18.85;

**IR** (KBr): ν [cm<sup>-1</sup>] = 3070 (w), 3048 (w), 3011 (w), 2953 (s), 2931 (s), 2892 (m), 2857 (m), 1718 (vs), 1472 (m), 1450 (m), 1427 (m), 1393 (w), 1361 (m), 1330 (m), 1313 (m), 1273 (vs), 1234 (w), 1214 (w), 1189 (vw), 1176 (vw), 1157 (vw), 1111 (vs), 1070 (m), 1041 (w), 1025 (w), 999 (vw), 976 (vw), 947 (vw), 925 (vw), 907 (vw), 888 (vw), 868 (vw), 840 (w), 823 (m), 789 (w), 758 (m), 742 (m), 705 (s), 688 (m), 668 (vw), 615 (m), 505 (s), 489 (m);

**MS** (EI, 200 °C):  $m/e$  (%) = 598 ( $[M]^+$ , 3), 541 (56), 455 (27), 419 (33), 377 (37), 333 (78), 303 (100), 259 (43), 243 (74), 232 (38), 221 (66), 199 (44), 191 (55), 135 (79), 128 (44), 105 (99), 93 (47), 77 (41), 69 (76), 55 (39), 41 (47);

### VI.6.2.91.

**[3 $\prime$ aS-(3 $\prime$  $\alpha$ ,4 $\prime$  $\beta$ ,5 $\prime$  $\alpha$ ,6 $\prime$  $\alpha$ )]-Hexahydro-5 $\prime$ -hydroxy-4 $\prime$ -(triphenylmethoxy-methyl)-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2 $\prime$ (1 $\prime$ H)-pentalene]**  
**{synonym: (1S,2S,3S,5R)-7,7-(2 $\prime$ ,2 $\prime$ -Dimethyl-1 $\prime$ ,3 $\prime$ -propylendioxy)-2-triphenylmethoxymethyl-3-hydroxybicyclo[3.3.0]octan} (654C)**

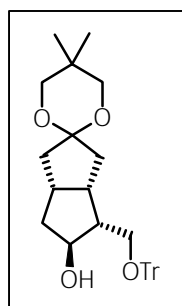
**653C** wurde analog nach Vorschrift VI.6.2.87 umgesetzt und die Produktfraktion aus **654C** und **655C** durch präparative Säulenchromatographie an Kieselgel isoliert. **654C** und **655C** ließen sich im präparativen Maßstab durch Säulenchromatographie besser trennen als **654A/655A** oder **654B/655B**.

**654C/655C** wurde auf analytischer HPLC getrennt.

Analytik: Säulenmaterial Nucleosil 50-5 (250 x 4 mm), Eluent 15 % Essigester in Hexan, Druck  $p = 11.0$  MPa, flow 2 ml/min, UV-Detektion, 254 nm

Retentionszeiten: **655C**: 2.5 min, **654C**: 5.1 min.

Verhältnis von **654C** und **655C** von ca. 13:1 (Integration der Peakflächen). Die präparative Trennung wurde auf dieser Stufe nicht durchgeführt.



**654C**: farbloses Öl

$[\alpha]_D^{22} = -18.5^\circ$  ( $c = 0.8$ ,  $\text{CHCl}_3$ )

$\text{C}_{33}\text{H}_{38}\text{O}_4$

ber. **C** 79.47

**H** 7.69

(498.7)

**$^1\text{H-NMR}$**  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.50$  (m, 6 H), 7.25 (m, 9 H), 4.05 (m, 1 H), 3.45 (m, 2 H), 3.35 (s, 2 H), 3.25 (s, 2 H), 2.80 (s br., 1 H, -OH), 2.65-2.50 (m, 2 H), 2.45-2.35 (m, 1 H), 2.25-2.10 (m, 1 H), 1.85-1.60 (m, 3 H), 1.35-1.05 (m, 2 H), 0.90 (s, 3 H), 0.85 (s, 3 H);

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 143.67$ , 128.48, 127.81, 127.00, 108.46, 87.01, 75.06, 72.75, 71.16, 64.69, 48.77, 41.13, 40.40, 39.80, 35.44, 34.50, 29.94, 22.34;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3446 (m), 3085 (w), 3057 (w), 3022 (w), 2950 (s), 2867 (m), 1738 (w), 1596 (w), 1491 (m), 1472 (m), 1449 (s), 1395 (m), 1372 (vw), 1362 (w), 1352 (w), 1328 (m), 1313 (m), 1279 (vw), 1238 (m), 1224 (m), 1183 (vw), 1154 (vw), 1110 (vs), 1089 (s), 1071 (s), 1034 (m), 1018 (w), 1001 (w), 985 (w), 945 (vw), 927 (vw), 899 (w), 873 (vw), 763 (m), 747 (m), 708 (s), 650 (w), 633 (m);

**MS** (EI, 300 °C):  $m/e$  (%) = 498 ( $[M]^+$ , 0.4), 421 (0.3), 335 (0.4), 255 (100.0), 243 (77.2), 183 (7.8), 165 (32.3), 151 (15.2), 105 (22.3), 81 (11.4), 69 (41.9);

**655C**: farbloses Öl

$\text{C}_{33}\text{H}_{38}\text{O}_4$  ber. **C** 79.47 **H** 7.69  
(498.7)

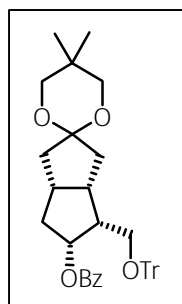
**$^1\text{H-NMR}$**  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.45 (m, 6 H), 7.20 (m, 9 H), 3.85 (m, 1 H), 3.48 (s, 2 H), 3.45 (s, 2 H), 3.40 (m, 2 H), 2.90 (s, br., 1 H, -OH), 2.45-2.35 (m, 1 H), 2.35-1.95 (m, 5 H), 1.85-1.75 (m, 2 H), 1.55-1.45 (m, 1 H), 0.95 (s, 3 H), 0.90 (s, 3 H);

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 143.86, 128.59, 127.85, 127.04, 110.30, 87.13, 78.36, 72.05, 67.04, 53.50, 40.82, 40.70, 40.02, 39.37, 36.02, 30.03, 22.54;

#### VI.6.2.92.

**[3 $\prime$ aS-(3 $\prime$  $\alpha$ ,4 $\prime$  $\beta$ ,5 $\prime$  $\beta$ ,6 $\prime$  $\alpha$ )]-5 $\prime$ -(Benzoyloxy)-hexahydro-4 $\prime$ -(triphenylmethyloxymethyl)-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2 $\prime$ (1 $\prime$ H)-pentalene]**  
{synonym: (1S,2S,3R,5R)-7,7-(2 $\prime$ ,2 $\prime$ -Dimethyl-1 $\prime$ ,3 $\prime$ -propylendioxy)-2-triphenylmethyloxymethyl-3-(benzoyloxy)-bicyclo[3.3.0]octan} (**661C**)

**661C** wurde analog der Vorschrift VI.6.2.90 unter Verwendung von **654C** erhalten. Das eliminierte Nebenprodukt **663C** ließen sich weitgehend durch präparative Säulenchromatographie an Kieselgel abtrennen.



**661C**: farbloses Öl

$\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{O}_5$  ber. **C** 79.69 **H** 7.03  
(602.8)

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.75 (m, 2 H), 7.55 (m, 1 H), 7.40 (m, 6 H), 7.25 (m, 2 H), 7.20 (m, 9 H), 5.75 (m, 1 H), 3.45 (s, 2 H), 3.40 (s, 2 H), 3.40 (m, 1 H), 3.20 (m, 1 H), 2.80-2.55 (m, 2 H), 2.50-2.40 (m, 2 H), 2.25-2.05 (m, 1 H), 2.00-1.90 (m, 1 H), 1.80-1.50 (m, 2 H), 1.55-1.40 (m, 1 H), 0.95 (s, 3 H), 0.85 (s, 3 H);

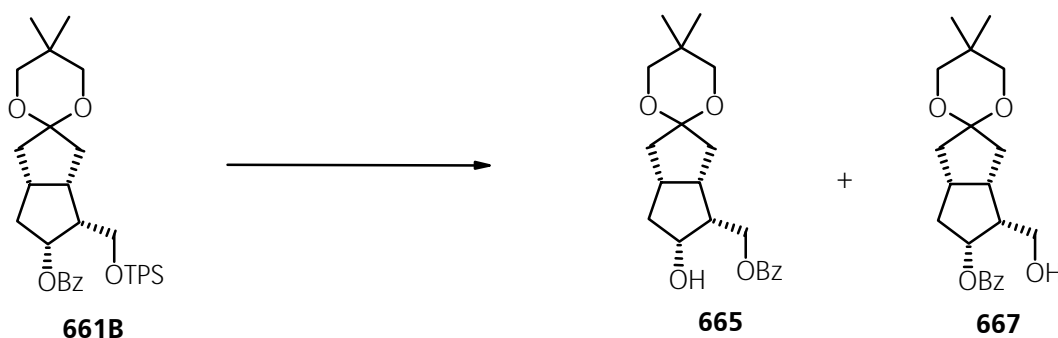
**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 165.3, 143.98, 133.77, 132.64, 130.39, 129.57, 128.85, 128.58, 128.31, 127.61, 126.76, 109.39, 86.33, 79.58, 73.14, 71.07, 59.96, 46.83, 41.54, 40.25, 38.94, 38.45, 35.42, 30.06, 22.50, 22.39;

Zur Abspaltung der Tritylschutzgruppe an **661C** wurde die Methode von Köster und Sinha angewandt <sup>[626]</sup>. Die bei -20 °C durchgeführte Abspaltung mit Diethylchloraluminium vollzog sich rasch, bei höheren Temperaturen wurde auch teilweise Abspaltung der Ketalschutzgruppe beobachtet. Aufgearbeitet wurde, indem die Reaktionslsg. in kaltes, mit NaHCO<sub>3</sub> gesättigtes Wasser gegossen wurde. (Spektroskopische Daten für **667** siehe unter Vorschrift VI.6.2.95).

#### VI.6.2.93.

**[3'aS-(3'α,4'β,5'β,6'α)]-4'-(Benzoyloxymethyl)-hexahydro-5'-hydroxy-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(1'H)-pentalene]**  
 {synonym: (1S,2S,3R,5R)-7,7-(2',2'-Dimethyl-1',3'-propylendioxy)-2-(benzoyloxymethyl)-3-hydroxybicyclo[3.3.0]octan} (**665**)

**[3'aS-(3'α,4'β,5'β,6'α)]-5'-(Benzoyloxy)-hexahydro-4'-(hydroxymethyl)-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(1'H)-pentalene]**  
 {synonym: (1S,2S,3R,5R)-7,7-(2',2'-Dimethyl-1',3'-propylendioxy)-3-(benzoyloxymethyl)-2-(hydroxymethyl)-bicyclo[3.3.0]octan} (**667**)



12.2 g (20.4 mmol) **661B** wurden in 250 ml getrocknetem THF gelöst und eine mit Essigsäure (100 %) auf pH 6 eingestellte Lsg. von 19.3 g (61.2 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid-Trihydrat in 50 ml THF hinzugefügt. Unter Schutzgas wurde ca. 40 h bei etwa 60 °C gehalten. DC zeigte vollständigen Umsatz an. Die Reaktionslsg. wurde in 100 ml ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. gegossen

und 5 x mit je 150 ml Ether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden nach Trocknen über  $\text{MgSO}_4$  filtriert und das Lsgm. i. Vak. abdestilliert. Der ölige Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Gradienten-Elution mit Hexan-Essigester 2:1 bis 1:1). **665** konnte von **667** durch vorsichtige Chromatographie abgetrennt werden.

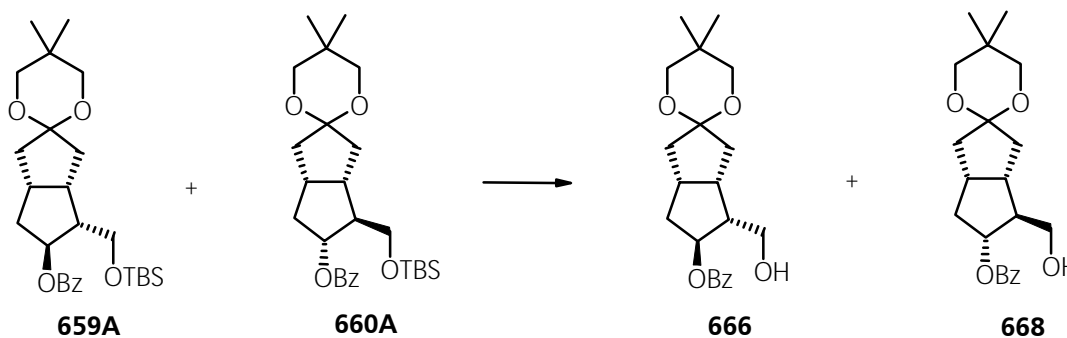
Die Hauptfraktion wurde aus Ether-Hexan-Gemisch bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  umkristallisiert.

Spektroskopische Eigenschaften von **665** und **667** siehe unter Vorschrift VI.6.2.95 und VI.6.2.96.

#### VI.6.2.94.

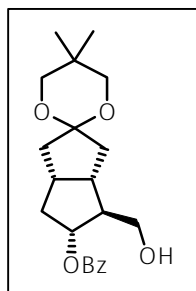
**[3'aS-(3'α,4'β,5'β,6'α)]-5'-(Benzoyloxy)-hexahydro-4'-(hydroxymethyl)-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(1'H)-pentalene]**  
 {synonym: (1S,2R,3R,5R)-7,7-(2',2'-Dimethyl-1',3'-propylendioxy)-3-(benzoyloxy)-2-(hydroxymethyl)-bicyclo[3.3.0]octan} (**666**)

**[3'aS-(3'α,4'β,5'α,6'α)]-5'-(Benzoyloxy)-hexahydro-4'-(hydroxymethyl)-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(1'H)-pentalene]**  
 {synonym: (1S,2S,3S,5R)-7,7-(2',2'-Dimethyl-1',3'-propylendioxy)-3-(benzoyloxy)-2-(hydroxymethyl)-bicyclo[3.3.0]octan} (**668**)



7.2 g (15.2 mmol) **659A/660A** wurden in 150 ml THF gelöst und 3 ml Essigsäure (100 %) versetzt. Zu dieser Lsg. wurde eine mit 100 % Essigsäure auf pH 5.5 bis pH 6 eingestellte Lsg. von 9.6 g (30.4 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid-Trihydrat in 50 ml THF zugefügt und man ließ 24 h bei RT rühren (DC-Kontrolle). Nach vollständigem Umsatz goß man die Lsg. in  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. und extrahierte 4 x mit je 150 ml Diethylether. Die vereinigten org. Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert und das Lsgm. i. Vak. abdestilliert. Der ölige Rückstand wurde an einer Kieselgelsäule chromatographisch gereinigt (Eluent Hexan-Essigester 2:1).

Ausbeute: 4.9 g (89 %)



**668:** Schmp. 92-93 °C

$$[\alpha]_D^{23} = +10.5^\circ \quad (c = 2.1, \text{CHCl}_3)$$

$\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_5$

ber. **C** 69.96

**H** 7.84

(360.5)

gef. **C** 69.74

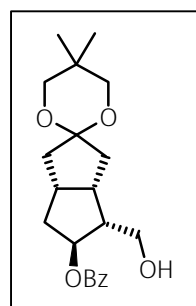
**H** 7.56

**$^1\text{H-NMR}$**  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.00 (m, 2 H), 7.60 (m, 1 H), 7.45 (m, 2 H), 5.25 (td, 1 H,  $^3J = 8.75$  Hz,  $^3J = 7.60$  Hz), 3.75-3.70 (m, 2 H), 3.49 (s, 2 H), 3.48 (s, 2 H), 2.75 (s br., 1 H, -OH), 2.60-2.30 (m, 3 H), 2.20-2.00 (m, 3 H), 1.98-1.75 (m, 3 H), 1.00 (s, 3 H), 0.98 (s, 3 H);

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 167.06, 133.04, 129.98, 129.61, 128.32, 110.05, 77.27, 72.09, 71.99, 61.90, 53.69, 40.45, 40.07, 38.86, 37.66, 36.08, 30.03, 22.48, 22.45;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3448 (s), 3071 (vw), 3059 (vw), 3032 (vw), 2960 (s), 2906 (m), 2886 (s), 2870 (s), 1715 (vs), 1601 (w), 1584 (w), 1471 (m), 1452 (m), 1432 (w), 1398 (w), 1384 (w), 1367 (m), 1316 (s), 1286 (vs), 1219 (m), 1194 (w), 1176 (m), 1128 (vs), 1107 (s), 1093 (s), 1052 (m), 1025 (m), 1009 (s), 982 (m), 969 (w), 946 (w), 922 (w), 908 (w), 870 (m), 830 (vw), 795 (w), 758 (w), 709 (s), 685 (m), 606 (vw), 572 (vw), 529 (vw), 507 (w);

**MS** (EI, 120 °C):  $m/e$  (%) = 360 ( $[\text{M}]^+$ , 100.0), 329 (8.9), 287 (13.5), 255 (23.8), 239 (50.5), 238 (36.3), 207 (34.7), 183 (25.6), 168 (12.2), 167 (10.8), 153 (11.5), 135 (10.0), 128 (61.2), 123 (12.7), 105 (85.2), 93 (13.8), 81 (12.2), 79 (12.5), 69 (36.1), 55 (12.9), 41 (19.9);



**666:** Schmp. 57-59 °C

$$[\alpha]_D^{23} = +23.3^\circ \quad (c = 1.0, \text{CHCl}_3)$$

$\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_5$

ber. **C** 69.96

**H** 7.84

(360.5)

gef. **C** 69.70

**H** 7.72

**$^1\text{H-NMR}$**  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.00 (m, 2 H), 7.65 (m, 1 H), 7.45 (m, 2 H), 5.25 (m, 1 H), 3.80-3.65 (m, 2 H), 3.50 (s, 2 H), 3.48 (s, 2 H), 3.00 (s br., 1 H, -OH), 2.95-2.70 (m, 2 H), 2.45-2.20 (m, 3 H), 2.02-1.85 (m, 2 H), 1.75-1.63 (m, 1 H), 1.60-1.50 (m, 1 H), 1.00 (s, 3 H), 0.95 (s, 3 H);

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 166.61, 132.82, 129.95, 129.35, 128.13, 108.92, 76.93, 72.54, 71.23, 61.38, 49.53, 40.93, 40.12, 37.80, 36.22, 33.84, 29.85, 22.29, 22.18;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3473 (m), 3063 (w), 3033 (vw), 2953 (s), 2869 (s), 1717 (vs), 1602 (w), 1584 (w), 1492 (vw), 1473 (m), 1451 (m), 1435 (w), 1395 (m), 1362 (m), 1353 (m), 1329 (m), 1315 (s), 1281 (vs), 1228 (m), 1177 (m), 1121 (vs), 1070 (s), 1040 (m), 1027 (s), 982 (m), 945 (w), 908 (w), 870 (w), 807 (vw), 782 (vw), 732 (m), 714 (s), 688 (w), 647 (vw), 617 (vw), 563 (vw), 501 (w);

**MS** (EI, 120 °C):  $m/e$  (%) = 360 ( $[\text{M}]^+$ , 100.0), 329 (10.3), 287 (11.8), 255 (21.2), 239 (44.5), 238 (39.7), 207 (34.8), 183 (22.7), 168 (10.7), 167 (10.8), 153 (12.2), 135 (10.8), 128 (55.5), 123 (12.5), 105 (84.2), 93 (11.2), 81 (9.0), 77 (21.5), 69 (31.4), 55 (13.5), 41 (13.5);

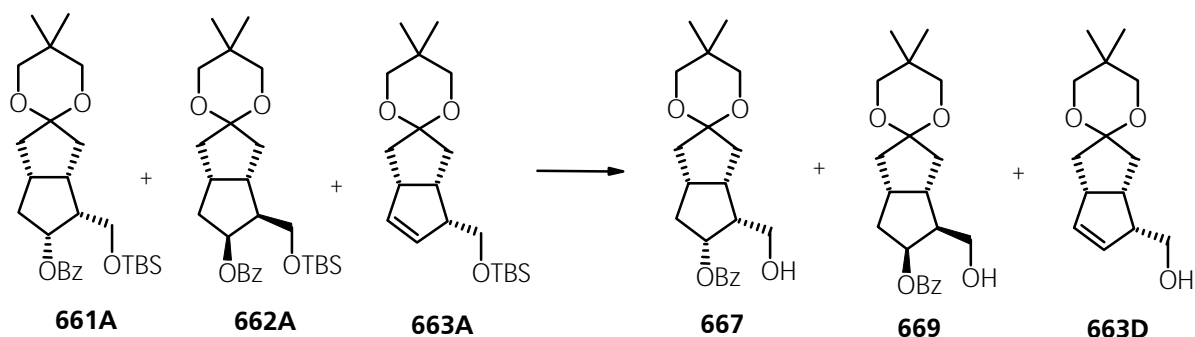
### VI.6.2.95.

**[3'aS-(3'α,4'β,5'β,6'α)]-5'-(Benzoyloxy)-hexahydro-4'-(hydroxymethyl)-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(1'H)-pentalene]**

{synonym: (1S,2S,3R,5R)-7,7-(2',2'-Dimethyl-1',3'-propylendioxy)-3-(benzoyloxy)-2-(hydroxymethyl)-bicyclo[3.3.0]octan} (**667**)

**[3'aS-(3'α,4'α,5'α,6'α)]-5'-(Benzoyloxy)-hexahydro-4'-(hydroxymethyl)-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(1'H)-pentalene]**

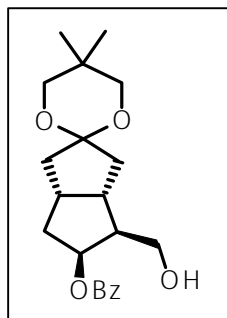
{synonym: (1S,2R,3S,5R)-7,7-(2',2'-Dimethyl-1',3'-propylendioxy)-3-(benzoyloxy)-2-(hydroxymethyl)-bicyclo[3.3.0]octan} (**669**)



4.45 g (9.4 mmol) **661A/662A** wurden analog der obigen Vorschrift VI.6.2.94 mit 3 Mol-äqu. TBAF x 3 H<sub>2</sub>O 24 h bei RT gerührt.

Sofern das Gemisch aus **661A/662A** noch mit **663A** verunreinigt war, ist eine Abtrennung von **663D** auf dieser Stufe schwieriger, da **663D** einen  $R_f$ -Wert zwischen **669** und **667** aufweist.

Ausbeute: 3.21 g (8.9 mmol) **667/669**, 95 %



**669**: Schmp. 109-110 °C;

$[\alpha]_D^{23} = +23.6^\circ$  (c = 1.2, CHCl<sub>3</sub>)

C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub>  
(360.5)

ber. **C** 69.96

**H** 7.84

gef. **C** 69.65

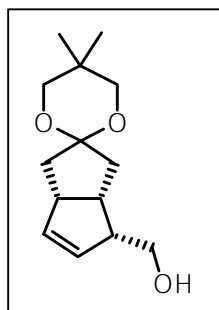
**H** 7.54

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.00 (m, 2 H), 7.60 (m, 1 H), 7.45 (m, 2 H), 5.55 (m, 1 H), 3.65-3.40 (m, 2 H), 3.51 (s, 2 H), 3.50 (s, 2 H), 3.25 (s br., 1 H, -OH), 2.95-2.90 (m, 1 H), 2.35-2.20 (m, 3 H), 2.15-1.95 (m, 2 H), 1.95-1.75 (m, 3 H), 1.00 (s, 3 H), 0.95 (s, 3 H);

**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 167.42, 133.22, 129.86, 129.66, 128.39, 110.34, 79.93, 72.39, 71.74, 61.26, 54.51, 40.74, 39.71, 39.18, 38.28, 37.78, 30.06, 22.54, 22.45;

**IR** (KBr):  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] = 3470 (s), 3073 (vw), 2997 (w), 2974 (m), 2959 (m), 2934 (m), 2915 (m), 2888 (w), 2864 (m), 1710 (vs), 1602 (w), 1583 (w), 1470 (m), 1453 (m), 1400 (w), 1358 (m), 1341 (m), 1316 (m), 1276 (vs), 1251 (m), 1178 (m), 1118 (vs), 1070 (m), 1055 (w), 1033 (s), 1017 (m), 999 (s), 980 (m), 959 (m), 910 (w), 877 (w), 841 (w), 823 (vw), 749 (w), 730 (w), 709 (s), 687 (w), 674 (vw), 580 (vw), 546 (vw), 510 (vw);

**MS** (EI, 120 °C): m/e (%) = 360 ([M]<sup>+</sup>, 76.8), 329 (6.9), 287 (6.9), 255 (15.6), 239 (39.5), 238 (35.9), 209 (10.1), 207 (29.3), 183 (21.6), 168 (11.6), 167 (12.1), 155 (7.9), 135 (7.9), 128 (54.2), 123 (10.9), 105 (100.0), 93 (15.9), 81 (14.7), 79 (14.5), 77 (26.3), 69 (54.8), 57 (12.3), 55 (19.3), 41 (23.3);



**663D**: Schmp. 58-59 °C

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>  
(238.3)

ber. **C** 70.54

**H** 9.31

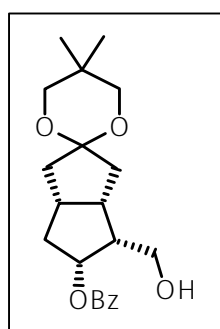
**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.75 (m, 1 H), 5.50 (m, 1 H), 3.65-3.55 (m, 2 H), 3.50 (s, 2 H), 3.45 (s, 2 H), 3.20 (s br., 1 H, -OH), 3.15-2.95 (m, 2 H), 2.85-2.75 (m, 1 H), 2.45-2.30 (m, 1 H), 2.20-2.05 (m, 1 H), 1.70-1.55 (m, 2 H), 0.95 (s, 6 H);



**$^{13}\text{C-NMR}$**  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 135.48, 129.37, 109.33, 72.54, 70.99, 62.43, 49.87, 47.21, 40.14, 38.38, 33.33, 29.84, 22.23, 22.20$ ;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3397 (s), 3042 (m), 2952 (vs), 2903 (s), 2868 (vs), 1473 (m), 1446 (m), 1395 (m), 1363 (m), 1351 (m), 1326 (m), 1312 (m), 1283 (w), 1239 (m), 1223 (m), 1206 (m), 1151 (w), 1109 (vs), 1070 (m), 1038 (s), 1018 (s), 999 (s), 946 (vw), 924 (w), 907 (m), 888 (vw), 847 (vw), 823 (vw), 782 (w), 739 (m), 709 (s), 687 (w), 660 (w), 647 (vw), 565 (vw), 543 (vw), 507 (vw);

**MS** (EI, 50 °C):  $m/e$  (%) = 238 ( $[\text{M}]^+$ , 42.4), 220 (8.7), 297 (74.8), 128 (100.0), 122 (16.3), 93 (21.8), 91 (11.2), 86 (25.4), 84 (44.2), 79 (19.1), 77 (15.1), 69 (33.2), 55 (9.9);



**667**: Schmp. 83 °C (Ether-Hexan);

$[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -7.5^\circ$  ( $c = 1.0, \text{CHCl}_3$ )

$\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_5$

ber. **C** 69.96

**H** 7.84

(360.5)

gef. **C** 70.13

**H** 7.67

**$^1\text{H-NMR}$**  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.00$  (m, 2 H), 7.65 (m, 1 H), 7.45 (m, 2 H), 5.75 (m, 1 H), 3.75-3.50 (m, 2 H), 3.48 (s, 2 H), 3.45 (s, 2 H), 2.95 (s br., 1 H, -OH), 2.80-2.60 (m, 2 H), 2.60-2.50 (m, 1 H), 2.45-2.35 (m, 1 H), 2.20-2.05 (m, 2 H), 1.95-1.75 (m, 3 H), 1.02 (s, 3 H), 0.95 (s, 3 H);

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 167.28, 133.27, 129.75, 129.58, 128.57, 109.39, 79.79, 73.26, 71.08, 59.20, 50.20, 41.62, 41.12, 38.47, 38.36, 34.21, 30.11, 22.48, 22.33$ ;

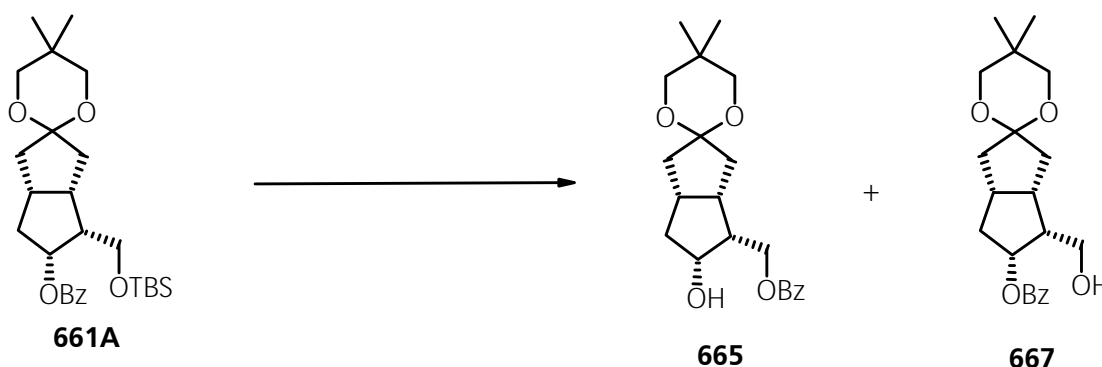
**IR** (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3434 (m), 3066 (vw), 2979 (m), 2950 (s), 2863 (m), 2870 (s), 1722 (vs), 1602 (w), 1583 (w), 1472 (m), 1447 (m), 1395 (w), 1362 (m), 1331 (m), 1311 (m), 1279 (vs), 1235 (m), 1212 (m), 1195 (w), 1174 (w), 1158 (w), 1108 (vs), 1084 (s), 1069 (m), 1056 (w), 1040 (m), 1017 (s), 978 (w), 946 (w), 910 (w), 888 (w), 862 (w), 822 (vw), 790 (w), 715 (s), 688 (w), 669 (vw), 566 (vw), 542 (vw), 507 (vw);

**MS** (EI, 120 °C):  $m/e$  (%) = 360 ( $[\text{M}]^+$ , 75.1), 329 (10.9), 287 (9.3), 255 (18.9), 239 (49.2), 238 (34.0), 209 (14.0), 207 (37.5), 183 (29.3), 168 (14.3), 167 (12.9), 153 (12.4), 135 (11.1), 128

(56.9), 123 (14.3), 105 (100.0), 93 (13.1), 81 (13.1), 79 (11.1), 77 (24.2), 69 (41.7), 55 (13.9), 41 (15.7);

### VI.6.2.96.

**[3'aS-(3'α,4'β,5'β,6'α)]-4'-(Benzoyloxymethyl)-hexahydro-5'-hydroxy-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(1'H)-pentalene]**  
 {synonym: (1S,2S,3R,5R)-7,7-(2',2'-Dimethyl-1',3'-propylendioxy)-2-(benzoyloxymethyl)-3-hydroxybicyclo[3.3.0]octan} (**665**)



Die Reaktion zur Abspaltung der Silylschutzgruppe an **661A** wurde gemäß der obigen Vorschrift VI.6.2.94 ohne Zusatz von Essigsäure durchgeführt. Es entstand eine 70:30-Mischung aus **665** und **667**, die sich leicht chromatographisch trennen ließen.

Spektroskopische Eigenschaften von **667** siehe VI.6.2.95.

**665**: Schmp. 129-130 °C;  $[\alpha]_D^{20} = +18.5^\circ$  ( $c = 1.6$ ,  $\text{CHCl}_3$ )

$\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_5$	ber. <b>C</b> 69.96	<b>H</b> 7.84
(360.5)	gef. <b>C</b> 69.64	<b>H</b> 7.68

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.05$  (m, 2 H), 7.60 (m, 1 H), 7.45 (m, 2 H), 4.75 (dd, 1 H,  $^2J = 11.25$  Hz,  $^3J = 9.40$  Hz), 4.45 (dd, 1 H,  $^2J = 11.25$  Hz,  $^3J = 6.30$  Hz), 4.25 (td, 1 H,  $^3J = 3.7$  Hz,  $^3J = 0.8$  Hz), 3.50 (s, 2 H), 3.49 (s, 2 H), 3.10 (s br., 1 H, -OH), 2.75-2.55 (m, 2 H), 2.40-1.80 (m, 6 H), 1.80-1.70 (m, 1 H), 1.01 (s, 3 H), 0.98 (s, 3 H);

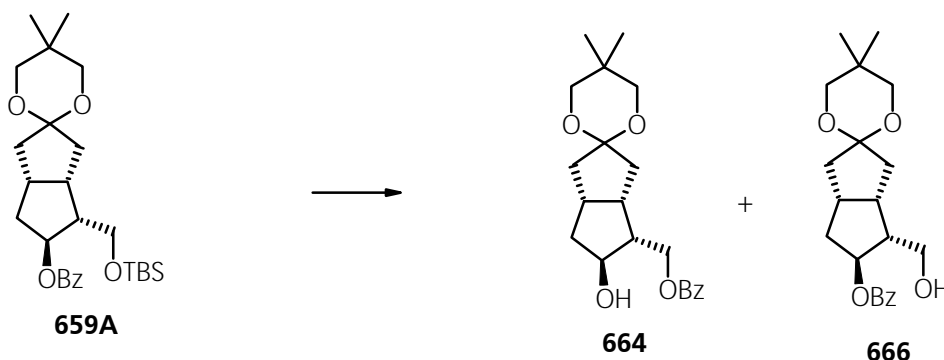
**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 167.17$ , 132.99, 130.16, 129.64, 128.34, 110.15, 75.25, 72.61, 71.61, 62.95, 47.54, 41.66, 41.10, 40.63, 39.30, 35.58, 30.09, 22.52, 22.42;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3418 (s), 2961 (s), 2934 (m), 2900 (m), 2876 (w), 2856 (w), 1717 (vs), 1601 (vw), 1475 (w), 1450 (w), 1394 (w), 1356 (w), 1346 (w), 1331 (m), 1313 (m), 1278 (vs), 1252 (m), 1221 (w), 1195 (vw), 1174 (w), 1140 (w), 1108 (vs), 1069 (w), 1049 (w), 1010 (m), 996 (w), 981 (w), 965 (w), 943 (vw), 910 (vw), 881 (w), 852 (w), 799 (w), 764 (vw), 711 (s), 687 (w), 674 (vw);

**MS** (EI, 120 °C):  $m/e$  (%) = 360 ( $[M]^+$ , 88.2), 287 (9.4), 275 (10.2), 255 (15.2), 239 (32.5), 238 (35.6), 225 (17.5), 195 (11.6), 194 (12.2), 183 (27.1), 181 (22.2), 168 (15.2), 167 (18.2), 155 (11.2), 153 (16.8), 141 (14.4), 128 (66.5), 105 (100.0), 83 (34.3), 69 (54.5), 55 (19.0), 41 (21.2);

### VI.6.2.97.

**[3 $\prime$ aS-(3 $\prime$  $\alpha$ ,4 $\prime$  $\beta$ ,5 $\prime$  $\alpha$ ,6 $\prime$  $\alpha$ )]-4 $\prime$ -(Benzoyloxymethyl)-hexahydro-5 $\prime$ -hydroxy-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2 $\prime$ (1 $\prime$ H)-pentalene]**  
**{synonym: (1S,2S,3S,5R)-7,7-(2 $\prime$ ,2 $\prime$ -Dimethyl-1 $\prime$ ,3 $\prime$ -propylendioxy)-2-(benzoyloxymethyl)-3-hydroxybicyclo[3.3.0]octan} (664)**



Die Reaktion zur Abspaltung der Silylschutzgruppe an **659A** wurde gemäß obiger Vorschrift VI.6.2.94 ohne Zusatz von Essigsäure durchgeführt. Es entstand eine 95:5 Mischung aus **664** und **666** (sehr ähnliche  $R_f$ -Werte). **664** kristallisierte nach chromatographischer Trennung aus der Mischung aus. Umkristallisation aus Ether-Hexan bei 0 °C.

Spektroskopische Eigenschaften von **666** siehe unter Vorschrift VI.6.2.94.

**664**: Schmp. 106-107 °C (Ether-Hexan);

$[\alpha]_D^{20} = + 43.5^\circ$  ( $c = 1.1$ ,  $\text{CHCl}_3$ )

$\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_5$	ber. <b>C</b> 69.96	<b>H</b> 7.84
(360.5)	gef. <b>C</b> 69.69	<b>H</b> 7.46

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.00 (m, 2 H), 7.65 (m, 1 H), 7.45 (m, 2 H), 4.50 (dd, 1 H, <sup>2</sup>J = 11.25 Hz, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz), 4.45 (dd, 1 H, <sup>2</sup>J = 11.25 Hz, <sup>3</sup>J = 5.3 Hz), 3.49 (s, 2 H), 3.47 (s, 2 H), 2.80-2.55 (m, 2 H), 2.50 (s, br., 1 H, -OH), 2.48-2.10 (m, 3 H), 1.95-1.75 (m, 2 H), 1.60-1.50 (m, 1 H), 1.45-1.35 (m, 1 H), 0.95 (s, 6 H);

**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 166.76, 132.96, 130.04, 129.52, 128.36, 108.52, 73.40, 72.85, 71.34, 64.90, 48.64, 41.02, 40.74, 39.89, 35.33, 35.04, 30.03, 22.39, 22.38;

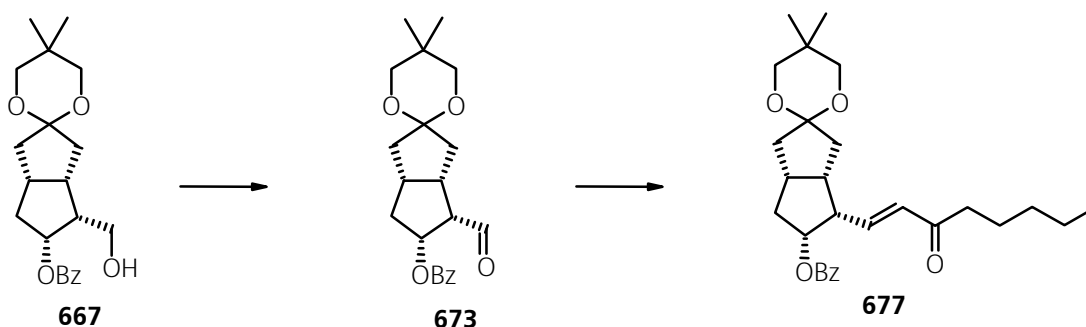
**IR** (KBr): ν [cm<sup>-1</sup>] = 3271 (m), 2954 (s), 2903 (m), 2867 (m), 1714 (vs), 1601 (vw), 1471 (m), 1451 (m), 1393 (w), 1354 (w), 1346 (w), 1331 (m), 1315 (m), 1278 (vs), 1255 (m), 1225 (w), 1212 (vw), 1176 (vw), 1164 (w), 1112 (vs), 1097 (m), 1071 (m), 1057 (w), 1038 (w), 1027 (w), 1009 (w), 991 (w), 942 (vw), 931 (vw), 907 (vw), 870 (vw), 714 (s), 689 (w), 678 (vw);

**MS** (EI, 150 °C): m/e (%) = 360 ([M]<sup>+</sup>, 73.0), 287 (7.9), 275 (6.3), 255 (15.5), 239 (30.2), 238 (29.0), 225 (16.3), 195 (8.9), 194 (10.3), 183 (27.3), 181 (22.3), 168 (14.8), 167 (16.1), 155 (10.2), 153 (12.7), 141 (12.1), 128 (46.1), 105 (100.0), 81 (15.1), 69 (57.9), 55 (19.5), 41 (16.8);

#### VI.6.2.98.

**[3'aS-(3'α,4'β(E),5'β,6'α)]-5'-(Benzoyloxy)-hexahydro-4'-(3-oxo-1-octenyl)-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(1'H)-pentalene]**  
 {synonym: (5S)-3,3-(2',2'-Dimethyl-1',3'-propylendioxy)-7α-(benzoyloxy)-6α-(3'-oxo-trans-1'-octenyl)-bicyclo[3.3.0]octan} (677)

**[3'aS-(1E,3'α,6'α)]-3',3'a,6',6'a-Tetrahydro-4'-(3-oxo-1-octenyl)-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(1'H)-pentalene]** (672)



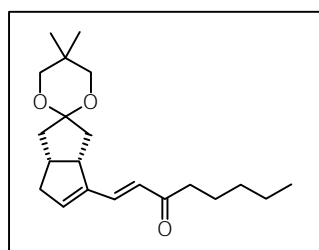
5.67 g (15.7 g) **667**, gelöst in 25 ml trockenem Dichlormethan, wurden zu einer Lsg. von 25.6 g Collins-Reagenz <sup>[160]</sup> in 300 ml trockenem Dichlormethan gegeben. Nach etwa 5 min Rühren bei RT ist der Umsatz komplett und man verdünnte mit 300 ml Ether-Hexan (1:1). Man gab etwa 3 g Celite hinzu und ließ 5 min rühren, so daß sich die Suspension nach Abstellen des Rühren so-

fort absetzte und man eine klare Lsg. erhielt. Dann filtrierte man die Lsg. über eine kurze mit Celite gefüllte Glasfilterfritte und wusch gründlich mit Ether-Hexan nach, bis sich im Filtrat kein Aldehyd mehr nachweisen ließ. Vom Eluat wurde das Lsgm. bei niedriger Temp. (max. 35 °C) i. Vak. abdestilliert. In größeren Ansätzen kristallisierte der Aldehyd **673** (Schmp. 75-77 °C) bei Entfernung des Lsgm. i. Vak. bereits aus. Meist erhielt der Rückstand Pyridin und war ölig, Pyridin mußte nicht entfernt werden.

4.18 g (18.8 mmol) Ketophosphonat **186** und 2.9 g (17.3 mmol) Ba(OH)<sub>2</sub> (bereitet nach der allgemeinen Vorschrift VI.6.1.1) wurden in einem 250 ml Kolben verrührt. Man beobachtete Erwärmung. Dann fügte man etwa 100 ml trockenes THF hinzu und ließ die Suspension 45 min bei RT rühren.

Die Phosphonat-Lsg. wurde auf 0 °C gekühlt. und der Aldehyd, gelöst in wenig getrocknetem THF, zugetropft. Die Lsg. wurde dabei viskos und erwärmte sich. Nach 15-30 min bei 0 °C, war meist nur noch sehr wenig Aldehyd nachweisbar. Unter kräftigem Rühren tropfte man vorsichtig konz. Salzsäure bis zur Neutralisation der Lsg. hinzu, die Viskosität der Suspension nahm stark ab. Man verdünnte auf das doppelte Volumen mit Diethylether und fügte MgSO<sub>4</sub> zum Trocknen hinzu. Es wurde über eine kurze mit Kieselgel gefüllte Glasfilterfritte filtriert, mit Ether nachgewaschen und das Lsgm. i. Vak. abdestilliert. Das rückständige Öl wurde an einer Kieselgelsäule chromatographisch gereinigt (Eluent Hexan-Essigester 5:1).

In einer ersten Fraktion wurde **672** in Ausbeuten von ca. 10-15 % als Nebenprodukt erhalten.



**672**: gelbliches Öl

C<sub>21</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub>  
(332.5)

ber. **C** 75.86

**H** 9.70

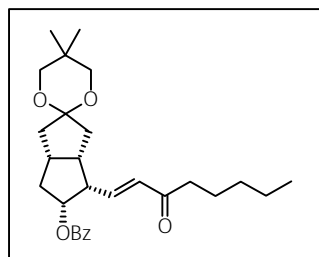
**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.30 (m, 1 H), 6.05 (m, 1 H), 5.98 (m, 1 H), 3.55 (s, 2 H), 3.44 (s, 2 H), 3.25 (m, 1 H), 2.90-2.70 (m, 2 H), 2.60 (t, 2 H), 2.50-2.20 (m, 3 H), 1.70-1.50 (m, 4 H), 1.30 (m, 4 H), 1.00 (s, 3 H), 0.95 (s, 3 H), 0.85 (t, 3 H);

**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 245.10, 144.52, 140.07, 138.14, 126.87, 109.24, 72.69, 71.64, 45.73, 41.06, 40.15, 39.80, 38.33, 38.18, 31.49, 30.11, 24.16, 22.46, 22.45, 13.92;

**MS** (EI, 150 °C): m/e (%) = 332 ([M]<sup>+</sup>, 64.8), 246 (100.0), 233 (11.6), 175 (13.5), 168 (11.4), 147 (25.4), 128 (29.1), 99 (15.2), 84 (24.4);

In einer zweiten Fraktion wurde **677** erhalten.

Ausbeute: 5.30 g (11.6 mmol), 74 %



**677**: farbloses Öl

$[\alpha]_D^{22} = -40^\circ$  (c = 3.6, CHCl<sub>3</sub>)

C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>O<sub>5</sub>  
(454.6)

ber. C 73.96

H 8.44

gef. C 73.45

H 8.27

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.05 (m, 2 H, H-aromat.), 7.60 (m, 1 H, H-aromat.), 7.45 (m, 2 H, H-aromat.), 6.95 (dd, 1 H, <sup>3</sup>J = 16.3 Hz, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, H-1''), 6.25 (d, 1 H, <sup>3</sup>J = 16.3 Hz, H-2''), 5.60 (td, 1 H, <sup>3</sup>J = 2.5 Hz, <sup>3</sup>J = 1.25 Hz, H-3), 3.50 (s, 2 H, -OCH<sub>2</sub>-), 3.49 (s, 2 H, -OCH<sub>2</sub>-), 3.10-2.70 (m, 3 H, H-2, H-1, H-5), 2.52 (m, 1 H, H-6B), 2.45 (t, 2 H, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, H-4''), 2.38-2.05 (m, 3 H, H-8B, H-4B, H-8A), 1.90 (m, 1 H, H-4A), 1.70 (m, 1 H, H-6A), 1.55 (m, 2 H, H-5''), 1.20 (m, 4 H, H-6'', H-7''), 1.00 (s, 6 H, (-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.90 (t, 3 H, <sup>3</sup>J = 8.75 Hz, H-8'');

**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 200.40, 165.83, 142.81, 132.99, 132.12, 129.87, 129.48, 128.45, 109.16, 80.74, 73.06, 71.10, 48.85, 44.16, 41.12, 40.11, 38.77, 38.47, 35.85, 31.26, 30.03, 23.88, 22.34, 22.31, 22.25, 13.77;

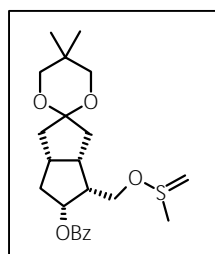
**IR** (KBr):  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] = 3063 (vw), 3010 (w), 2955 (vs), 2934 (s), 2867 (m), 1719 (vs), 1672 (s), 1627 (m), 1601 (w), 1584 (vw), 1470 (m), 1451 (m), 1395 (w), 1362 (m), 1331 (m), 1314 (m), 1273 (vs), 1232 (m), 1177 (m), 1113 (vs), 1082 (m), 1068 (m), 1038 (m), 1016 (w), 984 (m), 907 (vw), 869 (vw), 792 (vw), 756 (s), 714 (s), 686 (vw), 667 (w), 616 (vw), 508 (vw);

**MS** (EI, 130 °C): m/e (%) = 454 ([M]<sup>+</sup>, 18.4), 398 (11.8), 355 (46.0), 333 (34.5), 332 (11.1), 247 (10.6), 246 (8.6), 245 (4.3), 191 (17.8), 167 (8.2), 154 (9.3), 128 (35.6), 105 (100.0), 99 (8.2), 69 (20.1), 55 (5.2), 43 (10.6), 41 (5.2);

NOEDS (250 MHz, CDCl <sub>3</sub> )															
	Beobachteter NOE [%]														
Eingestrahlt bei	H-1''	H-2''	H-3	-OCH <sub>2</sub> -	H-2	H-1	H-5	H-6B	H-4''	H-8B	H-4B	H-8A	H-4A	H-6A	H-5''
H-1''	-100	1.2	1.4		1.2	1			9.6			4.2	0.8		0.9
H-2''	0.8	-100	0.5		5.5	1			4.7						1.1
H-3	1.6	0.9	-100		<b>9.3 !</b>	1.4					6.3		1.4		
H-2	4	16.2	<b>15.9 !</b>		-100	(↓) -10	5.1				1.8				
H-1	1.8	2.9	1.8		(↓) -5	-100	(↓) -17			4.3					
H-5					3.3	(↓) -6	-100	1.8			3.9				
H-8B		2.2		5.5		9			(↓) -10	-100		21.6			
H-8A	6.5					1.9				~ 15	(↓) -20	-100	(↓) -4	1.8	

Wurde die oben beschriebene Oxidationsreaktion des Alkohols **667** unter Standardbedingungen der Swern-Oxidation ausgeführt, konnte als Nebenprodukt **670** isoliert werden. **670** wurde gemeinsam mit dem Aldehyd **671** in einer Fraktion nach chromatographischer Reinigung gesammelt. **670** und **671** wurden mittels präparativer HPLC getrennt.



**670**: gelbliches Öl

C<sub>23</sub>H<sub>32</sub>O<sub>5</sub>S

(420.6)

ber. **C** 65.69

**H** 7.67

**S** 7.62

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = δ = 8.15 (m, 2 H, H-aromat.), 7.75 (m, 1 H, H-aromat.), 7.45 (m, 2 H, H-aromat.), 5.70 (m, 1 H), 4.50 (s, 2 H), 3.90 (m, 1 H), 3.60 (m, 1 H), 3.55-3.40 (m, 5

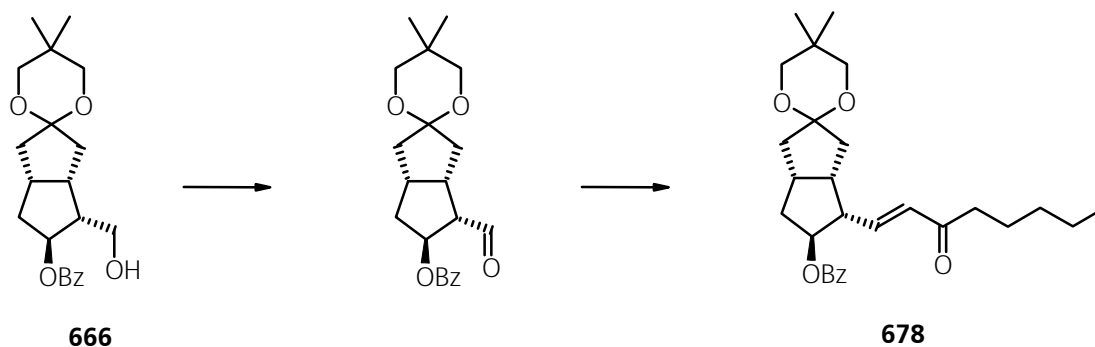
H), 2.90-2.70 (m, 2 H), 2.65-2.55 (m, 2 H), 2.25 (m, 1 H), 2.20-2.05 (m, 1 H), 2.03 (s, 3 H), 1.80-1.70 (m, 1 H), 1.65-1.55 (m, 1 H), 1.00 (s, 3 H), 0.95 (s, 3 H);

$^{13}\text{C-NMR}$  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 165.93, 132.84, 132.13, 131.96, 129.52, 128.54, 128.46, 109.49, 79.46, 75.51, 73.23, 71.13, 65.12, 46.28, 41.39, 40.78, 38.90, 38.47, 35.33, 30.11, 22.48, 22.41, 13.83;

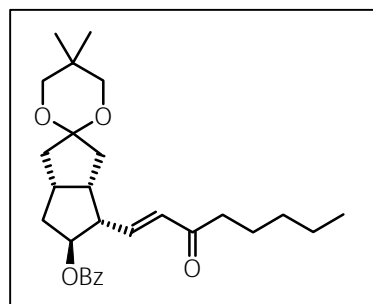
**MS** (EI, 100 °C):  $m/e$  (%) = 420 ( $[\text{M}]^+$ , 8.5), 406 (5.7), 405 (22.0), 360 (12.4), 359 (51.9), 278 (42.2), 277 (72.5), 237 (14.3), 236 (45.1), 222 (19.4), 201 (11.5), 183 (11.8), 167 (21.2), 151 (18.1), 127 (100.0), 107 (14.6), 105 (90.5), 93 (15.3), 81 (11.3), 79 (15.5), 69 (45.8);

### VI.6.2.99.

**[3'aS-(3'a $\alpha$ ,4' $\beta$ (E),5' $\alpha$ ,6'a $\alpha$ )]-5'-(Benzoyloxy)-hexahydro-4'-(3-oxo-1-octenyl)-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(1'H)-pentalene]**  
 {synonym: (5S)-3,3-(2',2'-Dimethyl-1',3'-propylendioxy)-7 $\beta$ -(benzoyloxy)-6 $\alpha$ -(3'-oxo-trans-1'-octenyl)-bicyclo[3.3.0]octan} (**678**)



Unter den Reaktionsbedingungen von Umsetzung VI.6.2.98 oben erhielt man aus 3.25 g (9.0 mmol) **666**, nach Oxidation mit Collins-Reagenz <sup>[160]</sup> und anschließender HWE-Reaktion (je 1.2 Mol-äqu. Ketophosphonat und 1.1 Mol-äqu.  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ) 3.07 g (6.8 mmol, 75 %) **678**.



**678**: Schmp. 82 °C (Diethylether/Hexan)

$[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +109^\circ$  ( $c = 1.4, \text{CHCl}_3$ )

$\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{O}_5$

(454.6)

ber. **C** 73.96

gef. **C** 73.82

**H** 8.44

**H** 8.23



**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.00 (m, 2 H), 7.55 (m, 1 H), 7.45 (m, 2 H), 6.85 (dd, 1 H, <sup>3</sup>J = 16.3 Hz, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz), 6.20 (d, 1 H, <sup>3</sup>J = 16.3 Hz), 5.45 (td, 1 H, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz), 3.51 (s, 2 H), 3.50 (s, 2 H), 3.10-2.95 (m, 1 H), 2.90-2.70 (m, 2 H), 2.55 (t, 2 H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz), 2.55-2.40 (m, 1 H), 2.25-2.10 (m, 2 H), 2.00-1.85 (m, 1 H), 1.60-1.50 (m, 4 H), 1.35-1.20 (m, 4 H), 1.02 (s, 3 H), 1.00 (s, 3 H), 0.85 (t, 3 H, <sup>3</sup>J = 6.50 Hz);

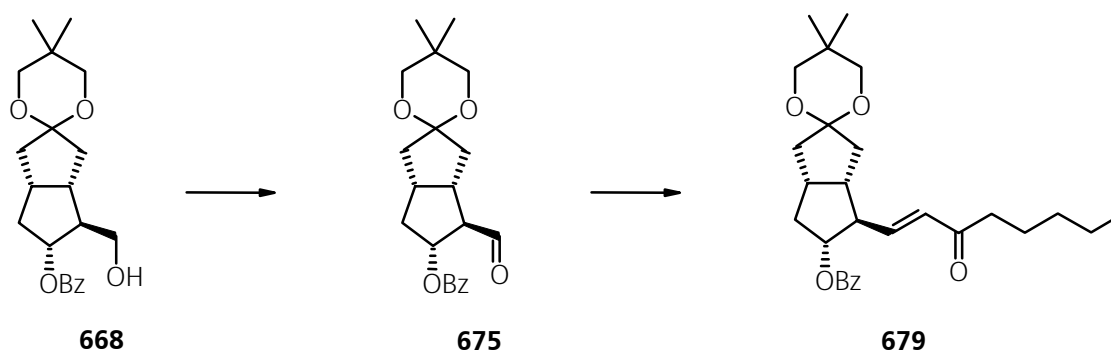
**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 200.43, 166.10, 144.23, 132.93, 131.56, 130.03, 129.46, 128.28, 108.33, 76.64, 72.80, 71.48, 50.30, 41.92, 41.14, 40.23, 37.68, 36.04, 35.54, 31.32, 30.04, 23.84, 22.40, 22.35, 13.82;

**IR** (KBr): ν [cm<sup>-1</sup>] = 3034 (vw), 3019 (vw), 2954 (s), 2865 (m), 1717 (vs), 1652 (s), 1601 (vw), 1583 (vw), 1492 (vw), 1467 (w), 1452 (m), 1394 (w), 1382 (w), 1354 (w), 1329 (m), 1315 (m), 1286 (s), 1266 (s), 1253 (m), 1221 (m), 1193 (w), 1185 (vw), 1113 (vs), 1073 (m), 1039 (w), 1027 (w), 1015 (w), 988 (w), 947 (vw), 909 (vw), 886 (vw), 714 (s), 689 (vw), 551 (vw), 506 (vw);

**MS** (EI, 150 °C): m/e (%) = 454 ([M]<sup>+</sup>, 18.7), 398 (4.2), 355 (22.8), 333 (36.0), 332 (35.6), 247 (10.8), 246 (8.0), 245 (5.7), 191 (11.4), 167 (8.7), 154 (9.3), 128 (40.2), 105 (100.0), 99 (12.9), 69 (21.4), 55 (6.7), 43 (10.1), 41 (9.0);

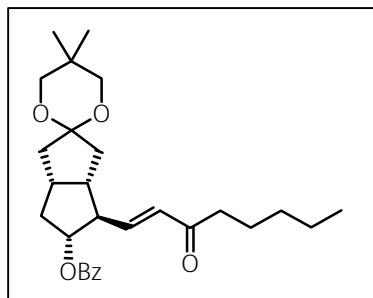
#### VI.6.2.100.

**[3'aS-(3'αα,4'α(E),5'β,6'αα)]-5'-(Benzoyloxy)-hexahydro-4'-(3-oxo-1-oct-enyl)-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(1'H)-pentalene]**  
**{synonym: (5S)-3,3-(2',2'-Dimethyl-1',3'-propylendioxy)-7α-(benzoyloxy)-6β-(3'-oxo-trans-1'-octenyl)-bicyclo[3.3.0]octan}** (679)



Unter den Reaktionsbedingungen von Umsetzung VI.6.2.98 oben erhielt man aus 470 mg (1.3 mmol) **668**, nach Oxidation mit Collins-Reagenz <sup>[160]</sup> und anschließender HWE-Reaktion (je 1.2

Mol-äqu. Ketophosphonat und 1.1 Mol-äqu. Ba(OH)<sub>2</sub> 500 mg (1.1 mmol, 85 %) **679**. Das Nebenprodukt **672** wurde hier in deutlich geringerer Ausbeute isoliert.



**679**: Schmp. 88-90 °C

$[\alpha]_D^{20} = -44^\circ$  (c = 1.3, CHCl<sub>3</sub>)

C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>O<sub>5</sub>  
(454.6)

ber. C 73.96

H 8.44

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.00 (m, 2 H), 7.55 (m, 1 H), 7.45 (m, 2 H), 6.80 (dd, 1 H, <sup>3</sup>J = 15.7 Hz, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz), 6.25 (d, 1 H, <sup>3</sup>J = 15.7 Hz), 5.15 (td, 1 H, <sup>3</sup>J = 9.3 Hz, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz), 3.52 (s, 2 H), 3.48 (s, 2 H), 2.90 (q, 1 H, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz), 2.60-1.90 (m, 4 H), 2.50 (t, 2 H, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz), 2.25-2.05 (m, 2 H), 2.00-1.90 (m, 2 H), 1.75-1.60 (m, 1 H), 1.60-1.50 (m, 2 H), 1.35-1.20 (m, 4 H), 1.01 (s, 3 H), 1.00 (s, 3 H), 0.85 (t, 3 H, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz);

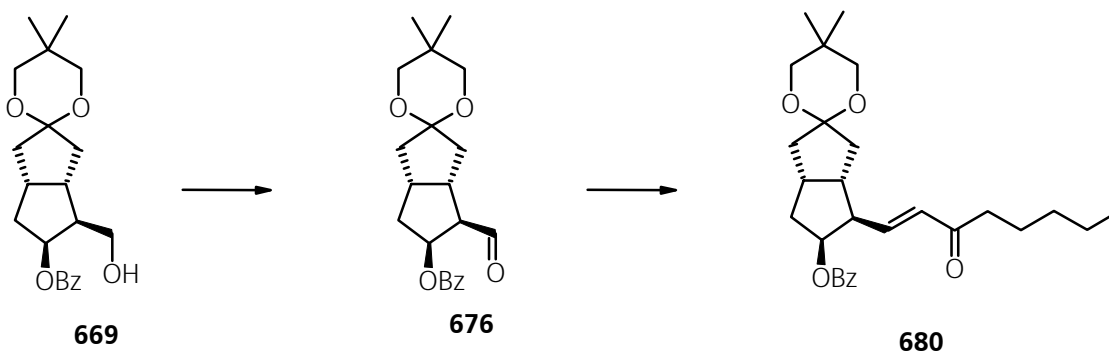
**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 200.37, 165.82, 146.23, 132.77, 130.72, 129.82, 129.34, 128.11, 109.59, 78.70, 71.96, 71.69, 54.00, 43.06, 40.31, 39.72, 37.67, 37.60, 35.82, 31.15, 29.84, 23.63, 22.28, 22.21, 13.70;

**IR** (KBr): ν [cm<sup>-1</sup>] = 3087 (vw), 3060 (vw), 3033 (vw), 2958 (s), 2934 (s), 2869 (m), 1716 (vs), 1674 (s), 1601 (vw), 1583 (vw), 1492 (vw), 1469 (w), 1452 (m), 1410 (w), 1395 (w), 1364 (m), 1330 (m), 1315 (m), 1277 (vs), 1254 (m), 1220 (m), 1185 (w), 1158 (w), 1128 (s), 1112 (vs), 1085 (m), 1062 (m), 1045 (w), 1028 (w), 1016 (w), 998 (m), 988 (m), 909 (vw), 883 (w), 761 (vw), 717 (s), 689 (vw), 530 (vw), 504 (vw);

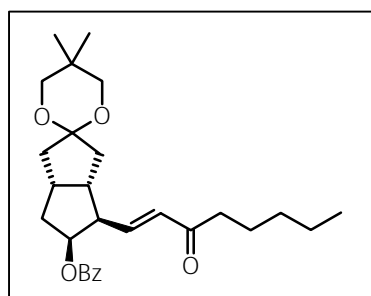
**MS** (EI, 150 °C): m/e (%) = 454 ([M]<sup>+</sup>, 12.2), 398 (2.5), 356 (13.8), 355 (49.2), 333 (27.6), 332 (57.6), 247 (10.6), 246 (12.9), 245 (5.7), 191 (14.2), 167 (9.1), 154 (13.3), 128 (39.3), 105 (100.0), 99 (10.4), 69 (24.9), 55 (6.3), 43 (8.8), 41 (7.5);

## VI.6.2.101.

**[3 $\alpha$ S-(3 $\alpha$ ,4 $\alpha$ (E),5 $\alpha$ ,6 $\alpha$ )]-5 $\alpha$ -(Benzoyloxy)-hexahydro-4 $\alpha$ -(3-oxo-1-octenyl)-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2 $\alpha$ (1 $H$ )-pentalene]**  
 {synonym: (5S)-3,3-(2',2'-Dimethyl-1',3'-propylendioxy)-7 $\beta$ -(benzoyloxy)-6 $\beta$ -(3'-oxo-*trans*-1'-octenyl)-bicyclo[3.3.0]octan} (**680**)



Unter den Reaktionsbedingungen von VI.6.2.98 oben wurden analog bei Umsetzung von 260 mg (0.7 mmol) **669** nach Oxidation mit Collins-Reagenz <sup>[160]</sup> und anschließender HWE-Reaktion (je 1.2 Mol-äqu. Ketophosphonat und 1.1 Mol-äqu. Ba(OH)<sub>2</sub>) 227 mg (0.5 mmol, 69 %) **680** erhalten. Als Nebenprodukt wurde auch hier **672** gebildet.



**680**: farbloses Öl

$$[\alpha]_D^{22} = +125^\circ \quad (c = 2.4, \text{CHCl}_3)$$

C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>O<sub>5</sub>  
(454.6)

ber. **C** 73.96

**H** 8.44

gef. **C** 73.41

**H** 8.19

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.00 (m, 2 H), 7.55 (m, 1 H), 7.45 (m, 2 H), 6.85 (dd, 1 H, <sup>3</sup>J = 16.3 Hz, <sup>3</sup>J = 7 Hz), 6.25 (d, 1 H, <sup>3</sup>J = 16.3 Hz), 5.55 (td, 1 H, <sup>3</sup>J = 2.5 Hz, <sup>3</sup>J = 1.0 Hz), 3.51 (s, 2 H), 3.50 (s, 2 H), 2.95-2.75 (m, 3 H), 2.50 (t, 2 H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz), 2.35-2.30 (m, 1 H), 2.20-2.05 (m, 2 H), 1.95-1.70 (m, 3 H), 1.55-1.45 (m, 2 H), 1.35-1.15 (m, 4 H), 1.01 (s, 3 H), 1.00 (s, 3 H), 0.85 (t, 3 H, <sup>3</sup>J = 8.75 Hz);

**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 200.50, 165.84, 144.60, 132.98, 131.11, 130.25, 129.42, 128.37, 110.05, 81.06, 72.35, 71.68, 53.44, 44.24, 40.20, 39.91, 39.58, 38.16, 37.41, 31.35, 30.07, 23.96, 22.49, 22.33, 22.25, 13.84;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3063 (vw), 3033 (vw), 2956 (vs), 2934 (s), 2860 (m), 1719 (vs), 1673 (s), 1628 (m), 1602 (w), 1584 (vw), 1492 (vw), 1470 (m), 1451 (m), 1409 (vw), 1395 (w), 1352 (m), 1340 (m), 1314 (m), 1274 (vs), 1220 (m), 1177 (m), 1160 (w), 1111 (vs), 1070 (m), 1050 (w), 1027 (m), 1001 (w), 984 (m), 945 (w), 907 (vw), 872 (vw), 852 (vw), 755 (m), 712 (s), 687 (vw), 671 (vw), 530 (vw), 509 (vw), 498 (vw);

**MS** (EI, 150 °C):  $m/e$  (%) = 454 ( $[M]^+$ , 9.1), 355 (35.4), 332 (34.1), 247 (6.5), 246 (7.6), 245 (5.5), 191 (14.3), 167 (8.4), 154 (11.0), 128 (47.5), 105 (100.0), 99 (8.4), 69 (16.5), 55 (4.4), 43 (9.0), 41 (4.8);

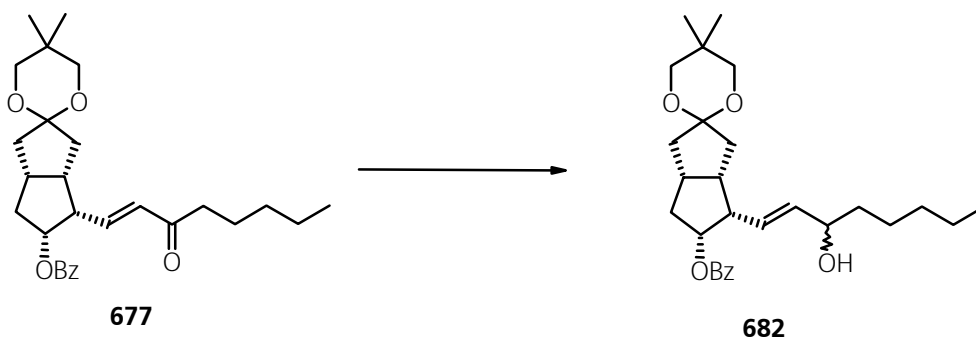
### VI.6.2.102. Trennung von 678 und 679

Wurde die Umsetzung von **666** und **668** im Gemisch gemäß den Bedingungen von VI.6.2.98 oben durchgeführt, so erhielt man **678** und **679** im Gemisch, aus dem das Diastereomer **678** aus Ether-Pentan bei 0 °C kristallisierte. Nach 2 x maliger Umkristallisation wurde **678** rein erhalten. Die gesammelten Mutterlaugen, die **678**, **679** und **672** enthielten, wurden vereinigt und gemäß Vorschrift VI.6.2.107 verarbeitet.

### VI.6.2.103. Zinkboranat-Reduktion des Enons 677

**[3'aS-(3'α,4'β(1E,3R\*),5'β,6'α)]-5'-(Benzoyloxy)-hexahydro-4'-(3-hydroxy-1-octenyl)-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(1'H)-pentalene]**  
**{synonym: (5S,3'S)-3,3-(2',2'-Dimethyl-1',3'-propylendioxy)-7α-(benzoyloxy)-6α-(3'-hydroxy-trans-1'-octenyl)-bicyclo[3.3.0]octan}**  
**(682-15S)**

**[3'aS-(3'α,4'β(1E,3S\*),5'β,6'α)]-5'-(Benzoyloxy)-hexahydro-4'-(3-hydroxy-1-octenyl)-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(1'H)-pentalene]**  
**{synonym: (5S,3'R)-3,3-(2',2'-Dimethyl-1',3'-propylendioxy)-7α-(benzoyloxy)-6α-(3'-hydroxy-trans-1'-octenyl)-bicyclo[3.3.0]octan}**  
**(682-15R)**



Eine Lsg. von 250 mg (0.55 mmol) **677** in trockenem Diethylether wurden mit einer Lsg. von Zinkboranat im Überschuß bei etwa 0 °C behandelt, bis das gesamte Edukt umgesetzt war.

Unter Kühlung fügte man tropfenweise Wasser hinzu, um überschüssiges Boranat zu zerstören. Nach Nachlassen der Wasserstoffentwicklung wurde mehr Wasser hinzugefügt und vorsichtig mit Salzsäure neutralisiert. Nach Trennung der Phasen wurde noch 2 x mit Ether extrahiert und die vereinigten org. Phasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Filtrieren wurde das Lsgm. i. Vak. abdestilliert. Der ölige Rückstand wurde über eine kurze Kieselgelsäule filtriert und die diastereomeren Alkohole mit HPLC getrennt.

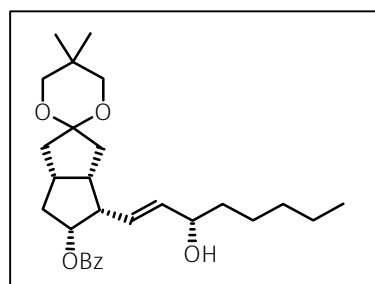
Das Verhältnis von **682-15S** und **682-15R** wurde mit HPLC bestimmt:

Analytik: Säulenmaterial Nucleosil 50-5 (250 x 4 mm), Eluent 3 % iso-Propanol in Hexan, Druck p = 10.4 MPa, flow 2 ml/min, UV-Detektion 254 nm

Retentionszeiten: siehe Tabelle 9 unter Vorschrift VI.6.2.104 unten.

Präparative Trennung von **682-15S** und **682-15R**: Säulenmaterial Nucleosil 50-5 (108 x 32 mm), Eluent ca. 2 % Essigester in Hexan, Druck p = 6.8 MPa, flow 80 ml/min, UV-Detektion 254 nm;

Retentionszeiten: **682-15-S**: 2.6 min; **682-15R**: 15-R-Diastereomer: 3.2 min.



**682-15S**: farbloses Öl

$$[\alpha]_D^{20} = -22.1^\circ \quad (c = 1.3, \text{CHCl}_3)$$

C<sub>28</sub>H<sub>40</sub>O<sub>5</sub>  
(456.6)

ber. **C** 73.64

**H** 8.83

gef. **C** 73.21

**H** 8.59

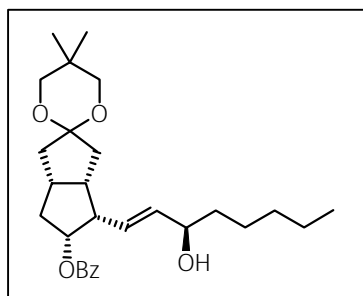
**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.95 (m, 2 H), 7.55 (m, 1 H), 7.45 (m, 2 H), 5.70 (dd, 1 H, <sup>3</sup>J = 16.3 Hz, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz), 5.55 (dd, 1 H, <sup>3</sup>J = 16.3 Hz, <sup>3</sup>J = 6.4 Hz), 5.50 (m, 1 H), 4.00 (q, 1 H, <sup>3</sup>J = 6.4 Hz), 3.50 (s, 2 H), 3.48 (s, 2 H), 2.85-2.60 (m, 3 H und 1 H, -OH), 2.50-2.40 (m, 1 H), 2.25-2.20 (m, 4 H), 1.85-1.75 (m, 1 H), 1.65-1.55 (m, 1 H), 1.40-1.30 (m, 1 H), 1.25-1.05 (m, 6 H), 1.00 (s, 3 H), 0.95 (s, 3 H), 0.75 (t, 3 H, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz);

**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 166.06, 136.22, 132.88, 130.31, 129.57, 128.47, 127.39, 109.39, 81.45, 73.16, 72.93, 71.16, 48.89, 44.18, 41.04, 38.65, 38.34, 36.98, 36.10, 31.65, 30.11, 25.06, 22.54, 22.43, 13.86;

**IR** (KBr): ν [cm<sup>-1</sup>] = 3475 (m), 3063 (vw), 2954 (vs), 2931 (vs), 2859 (s), 1718 (vs), 1602 (w), 1584 (vw), 1492 (vw), 1471 (m), 1451 (m), 1395 (m), 1361 (m), 1331 (m), 1314 (m), 1275 (vs),

1233 (m), 1213 (m), 1177 (m), 1113 (vs), 1082 (m), 1071 (m), 1053 (w), 1038 (w), 1015 (m), 973 (m), 947 (vw), 907 (vw), 868 (vw), 792 (vw), 757 (s), 714 (s), 687 (vw), 668 (vw), 508 (vw);

**MS** (EI, 150 °C): m/e (%) = 456 ([M]<sup>+</sup>, 10.6), 385 (9.5), 355 (41.5), 335 (35.5), 334 (20.8), 249 (12.2), 248 (11.3), 247 (6.1), 204 (13.0), 183 (9.4), 177 (16.1), 168 (12.3), 167 (13.7), 154 (15.3), 149 (8.4), 128 (58.5), 115 (14.8), 105 (100.0), 99 (17.5), 77 (10.4), 69 (37.4), 55 (10.9), 43 (16.8), 41 (9.8);



**682-15R**: farbloses Öl

$[\alpha]_D^{20} = -39.2^\circ$  (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>)

C<sub>28</sub>H<sub>40</sub>O<sub>5</sub>  
(456.6)

ber. **C** 73.64  
gef. **C** 73.12

**H** 8.83  
**H** 8.54

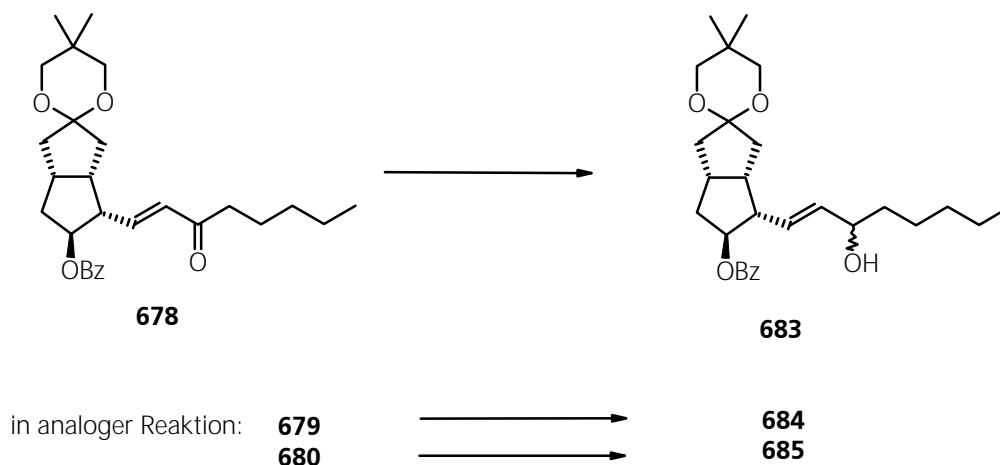
**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.95 (m, 2 H), 7.55 (m, 1 H), 7.45 (m, 2 H), 5.55 (dd, 1 H, <sup>3</sup>J = 16.3 Hz, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz), 5.48 (dd, 1 H, <sup>3</sup>J = 16.3 Hz, <sup>3</sup>J = 6.4 Hz), 5.43 (m, 1 H), 3.90 (q, 1 H, <sup>3</sup>J = 6.4 Hz), 3.40 (s, 2 H), 3.39 (s, 2 H), 2.80-2.50 (m, 3 H und 1 H, -OH), 2.47-2.40 (m, 1 H), 2.25-1.90 (m, 4 H), 1.90-1.80 (m, 1 H), 1.60-1.50 (m, 1 H), 1.40-1.30 (m, 1 H), 1.25-1.05 (m, 6 H), 0.95 (s, 6 H), 0.75 (t, 3 H, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz);

**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 165.80, 136.21, 132.68, 130.14, 129.41, 128.28, 126.87, 109.33, 81.31, 72.95, 72.63, 70.94, 48.68, 43.81, 41.35, 38.45, 38.07, 36.95, 35.58, 31.49, 29.94, 24.80, 22.35, 22.31, 13.85;

**IR** (KBr): ν [cm<sup>-1</sup>] = 3469 (m), 3062 (vw), 2954 (vs), 2931 (vs), 2859 (s), 1718 (vs), 1601 (w), 1584 (vw), 1491 (vw), 1470 (m), 1451 (m), 1395 (m), 1362 (m), 1353 (m), 1331 (m), 1314 (m), 1274 (vs), 1233 (m), 1213 (m), 1194 (w), 1177 (m), 1114 (vs), 1083 (m), 1070 (m), 1053 (w), 1038 (w), 1015 (m), 972 (m), 947 (vw), 907 (vw), 868 (vw), 792 (vw), 756 (s), 714 (s), 686 (vw), 668 (vw), 509 (vw);

**MS** (EI, 150 °C): m/e (%) = 456 ([M]<sup>+</sup>, 6.5), 385 (7.7), 355 (54.7), 335 (38.8), 334 (20.1), 249 (12.8), 248 (12.0), 247 (6.1), 204 (10.8), 183 (9.5), 177 (18.2), 168 (12.2), 167 (13.8), 154 (16.0), 149 (8.3), 128 (55.1), 115 (11.0), 105 (100.0), 99 (16.1), 77 (10.7), 69 (33.1), 55 (9.0), 43 (11.9), 41 (8.3);

### VI.6.2.104. Zinkboranat-Reduktion der Enone **678**, **679** und **680**



Gemäß Vorschrift VI.6.2.103 oben wurde das Enon **678** reduziert und die Allylalkohole **683-15-S/683-15-R** unter gleichen Bedingungen mit analytischer HPLC untersucht: Retentionszeiten: siehe Tabelle 9.

Gemäß Vorschrift VI.6.2.103 oben wurde das Enon **679** reduziert und die Allylalkohole **684-15-S/684-15-R** unter ähnlichen Bedingungen mit analytischer HPLC untersucht. Retentionszeiten: siehe Tabelle 9.

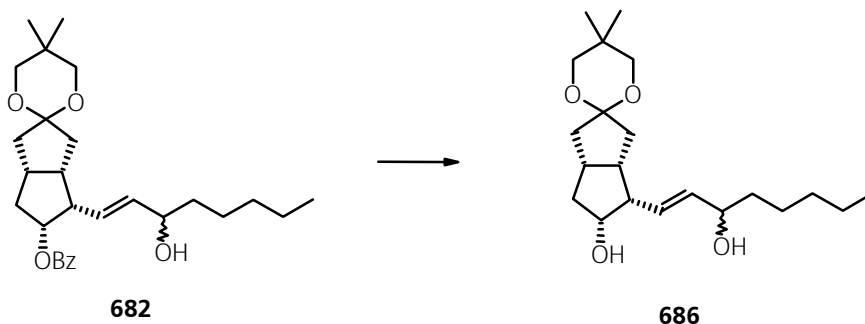
Gemäß Vorschrift VI.6.2.103 oben wurde das Enon **680** reduziert und die Allylalkohole **685-15-S/685-15-R** unter ähnlichen Bedingungen mit analytischer HPLC untersucht. Retentionszeiten: siehe Tabelle 9.

Tabelle 9      Zinkboranat-Reduktion der Enone <b>677</b> , <b>678</b> , <b>679</b> und <b>680</b>		
Edukt	Verhältnis 15 S : 15 R	Retentionszeiten der Reduktionsprodukte [a]
<b>677</b>	1 : 0.5	715-15S: 3.7 min [b] 711-15R: 4.5 min [b]
<b>678</b>	1 : 0.8	716-15R: 2.8 min [b] 716-15S: 3.3 min [b]
<b>679</b>	1 : 0.9	717-15R: 2.9 min [c] 717-15S: 3.7 min [c]
<b>680</b>	1 : 1.4	718-15R: 9.4 min [c] 718-15R: 10.7 min [c]
[a] Verhältnisbestimmung durch Integration der Peakflächen mit analytischer HPLC [b] Eluent ca. 2-3 % iso-Propanol in Hexan [c] Eluent ca. 1 % iso-Propanol in Hexan		

### VI.6.2.105. Abspaltung der C-11-Benzoatschutzgruppe durch Umesterung

**[3'aS-(3'aα,4'β(1E,3S\*),5'β,6'aα)]-Hexahydro-5'-hydroxy-4'-(3-hydroxy-1-octenyl)-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(1'H)-pentalene]**  
 {synonym: (5S,3'R)-3,3-(2',2'-Dimethyl-1',3'-propylendioxy)-7α-hydroxy-6α-(3'-hydroxy-*trans*-1'-octenyl)-bicyclo[3.3.0]octan} (686-15R)

**[3'aS-(3'aα,4'β(1E,3R\*),5'β,6'aα)]-Hexahydro-5'-hydroxy-4'-(3-hydroxy-1-octenyl)-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(1'H)-pentalene]**  
 {synonym: (5S,3'S)-3,3-(2',2'-Dimethyl-1',3'-propylendioxy)-7α-hydroxy-6α-(3'-hydroxy-*trans*-1'-octenyl)-bicyclo[3.3.0]octan} (686-15S)



1.1 g (2.4 mmol) **682-15S/682-15R** wurden in 30 ml trockenem Methanol gelöst und nach Hinzufügen von 0.6 g wasserfreien Kaliumcarbonat 5 h bei RT gerührt. Nach Neutralisation wurde vorsichtig mit Salzsäure neutralisiert und das Lsgm. i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wurde in Essigester aufgenommen und von den Salzen filtriert. Nach Verdampfen des Lsgm. i. Vak. wurde der ölige Rückstand an einer Kieselgelsäule chromatographisch gereinigt. Nach chromatographische Trennung (Gradienten-Elution Hexan-Essigester 2:1 bis reinem Essigester) wurden die beiden Diastereomere in reiner Form erhalten. Das 15 S-Diastereomer kristallisierte aus Hexan aus.

**686-15R:** farbloses Öl

$$[\alpha]_D^{20} = +17.0^\circ \quad (c = 1.1, \text{CHCl}_3)$$

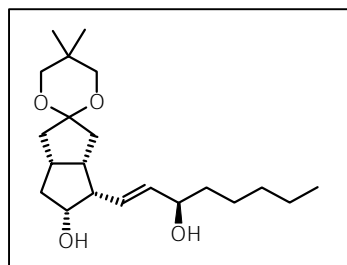
$\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}_4$   
(352.5)

ber. **C** 71.55

**H** 10.29

gef. **C** 70.92

**H** 9.97



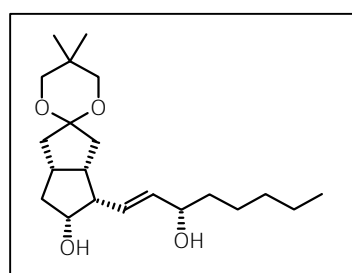
**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 5.80 (dd, 1 H,  $^3J = 16.3$  Hz,  $^3J = 7.5$  Hz), 5.55 (dd, 1 H,  $^3J = 16.3$  Hz,  $^3J = 6.4$  Hz), 4.20-4.05 (m, 2 H), 3.50 (s, 2 H), 3.49 (s, 2 H), 3.00 (s br., 2 H, -OH), 2.70-2.50 (m, 3 H), 2.40-2.30 (m, 1 H), 2.20-2.00 (m, 3 H), 1.90-1.80 (m, 1 H), 1.60-1.40 (m, 3 H), 1.40-1.20 (m, 6 H), 1.00 (s, 6 H), 0.85 (t, 3 H,  $^3J = 6.5$  Hz);



**$^{13}\text{C-NMR}$**  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 135.94, 127.85, 110.14, 78.39, 72.41, 72.17, 71.40, 50.65, 43.49, 41.25, 40.83, 38.77, 37.06, 35.77, 31.70, 29.94, 25.08, 22.50, 22.35, 22.30, 13.94$ ;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = identisch mit **686-15S**.

**MS** (EI, 120 °C):  $m/e$  (%) = 352 ( $[\text{M}]^+$ , 6.7), 334 (14.1), 308 (7.5), 290 (21.2), 281 (10.6), 263 (10.8), 251 (75.6), 248 (26.0), 204 (18.9), 183 (27.0), 181 (22.7), 177 (20.1), 168 (20.5), 167 (18.3), 154 (20.8), 149 (12.5), 141 (11.1), 128 (100.0), 99 (21.4), 96 (11.4), 95 (18.7), 69 (48.5), 43 (23.8);



**686-15S**: farblose Kristalle, Schmp. 85-86 °C (Hexan)

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +15.5^\circ$  ( $c = 1.4, \text{CHCl}_3$ )

$\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}_4$   
(352.5)

ber. **C** 71.55

**H** 10.29

gef. **C** 71.28

**H** 10.07

**$^1\text{H-NMR}$**  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.80$  (dd, 1 H,  $^3J = 16.3$  Hz,  $^3J = 7.5$  Hz), 5.55 (dd, 1 H,  $^3J = 16.3$  Hz,  $^3J = 6.4$  Hz), 5.50-5.45 (m, 2 H), 4.25-4.00 (m, 2 H), 3.50 (s, 2 H), 3.48 (s, 2 H), 3.05 (s br., 2 H, -OH), 2.75-2.55 (m, 4 H), 2.40-2.30 (m, 1 H), 2.20-2.05 (m, 3 H), 1.90-1.80 (m, 1 H), 1.60-1.45 (m, 2 H), 1.40-1.20 (m, 6 H), 1.00 (s, 3 H), 0.98 (s, 3 H), 0.85 (t, 3 H,  $^3J = 6.5$  Hz);

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 136.12, 129.39, 110.23, 78.40, 73.12, 72.54, 71.61, 50.65, 43.78, 41.18, 41.03, 38.93, 37.11, 36.05, 31.75, 30.07, 25.20, 22.63, 22.48, 22.45, 14.02$ ;

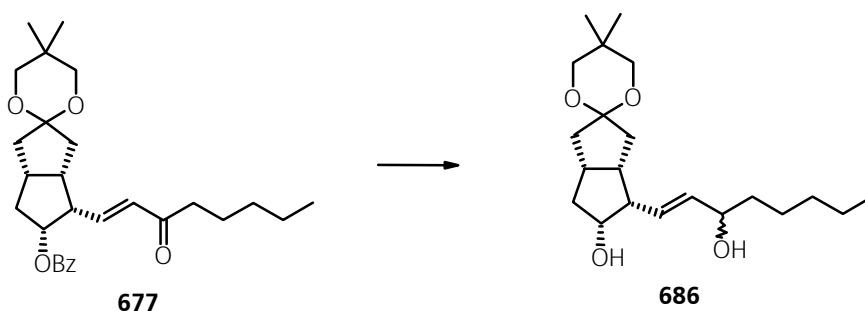
**IR** (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3371 (s), 3303 (s), 2951 (vs), 2931 (vs), 2857 (s), 1636 (vw), 1469 (m), 1415 (w), 1394 (m), 1361 (s), 1328 (s), 1276 (m), 1248 (m), 1223 (m), 1185 (w), 1128 (s), 1112 (vs), 1089 (m), 1061 (m), 1046 (m), 1014 (m), 989 (m), 975 (m), 944 (vw), 906 (w), 882 (w), 862 (w), 833 (w), 792 (w), 770 (w), 726 (w), 707 (w), 696 (w), 681 (w), 645 (w), 608 (w), 593 (w), 560 (w), 540 (vw), 515 (w), 493 (vw);

**MS** (EI, 120 °C):  $m/e$  (%) = 352 ( $[\text{M}]^+$ , 5.5), 334 (29.3), 308 (7.5), 290 (19.1), 281 (9.8), 263 (9.0), 251 (48.2), 248 (22.6), 204 (17.4), 183 (24.2), 181 (18.4), 177 (17.4), 168 (18.9), 167 (16.9), 154 (19.0), 149 (10.4), 141 (10.3), 128 (100.0), 99 (23.6), 96 (11.1), 95 (18.1), 69 (41.9), 43 (24.0);

**VI.6.2.106. reduktive Abspaltung der C-11-Benzoatschutzgruppe unter gleichzeitiger Reduktion an C-15**

**[3 $\prime$ aS-(3 $\prime$ a $\alpha$ ,4 $\prime$  $\beta$ (1E,3R\*),5 $\prime$  $\beta$ ,6 $\prime$ a $\alpha$ )]-Hexahydro-5 $\prime$ -hydroxy-4 $\prime$ -(3-hydroxy-1-octenyl)-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2 $\prime$ (1 $\prime$ H)-pentalene]**  
 {synonym: (5S,3 $\prime$ S)-3,3-(2 $\prime$ ,2 $\prime$ -Dimethyl-1 $\prime$ ,3 $\prime$ -propylendioxy)-7 $\alpha$ -hydroxy-6 $\alpha$ -(3 $\prime$ -hydroxy-*trans*-1 $\prime$ -octenyl)-bicyclo[3.3.0]octan} (686-15S)

**[3 $\prime$ aS-(3 $\prime$ a $\alpha$ ,4 $\prime$  $\beta$ (1E,3S\*),5 $\prime$  $\beta$ ,6 $\prime$ a $\alpha$ )]-Hexahydro-5 $\prime$ -hydroxy-4 $\prime$ -(3-hydroxy-1-octenyl)-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2 $\prime$ (1 $\prime$ H)-pentalene]**  
 {synonym: (5S,3 $\prime$ R)-3,3-(2 $\prime$ ,2 $\prime$ -Dimethyl-1 $\prime$ ,3 $\prime$ -propylendioxy)-7 $\alpha$ -hydroxy-6 $\alpha$ -(3 $\prime$ -hydroxy-*trans*-1 $\prime$ -octenyl)-bicyclo[3.3.0]octan} (686-15R)



Eine Lsg. von 4.2 g (9.2 mmol) **677** in 50 ml trockenem Toluol wurde mit 40 ml DIBAH-Lsg. (48 mmol, c = 1.2 mol/l in Toluol) bei -70 °C versetzt. Nach 10 min Rühren bei -70 °C zeigte das DC vollständigen Umsatz. Bei tiefer Temp. wurde überschüssiges DIBAH tropfenweise mit 2 ml iso-Propanol zerstört, dann 4.5 ml H<sub>2</sub>O zugegeben und auf 0 °C auftauen gelassen. Bei RT ließ man rühren, bis sich die Aluminate feinkristallin abgesetzt hatten. Über eine G4-Glasfilterfritte wurde vom Niederschlag abgesaugt und mit Essigester gründlich nachgewaschen. Vom Filtrat wurde das Lsgm. i. Vak. abdestilliert und der ölige Rückstand an einer Kieselgelsäule chromatographisch gereinigt (Gradienten-Elution mit Hexan-Essigester 1:1 bis reinem Essigester). Die Mischfraktion der Allyalkohole **686-15S/686-15R** wurde mittels HPLC getrennt (Bedingungen unter Vorschrift VI.6.2.107 unten).

Spektroskopische Eigenschaften von **686-15R** und **686-15S** siehe unter Vorschrift VI.6.2.105.

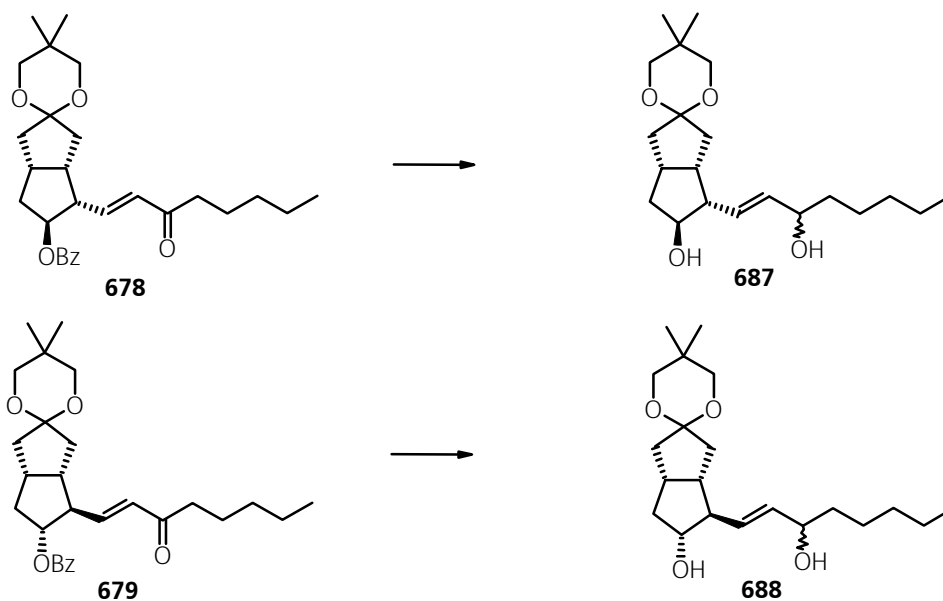
## VI.6.2.107. Trennung von 678 und 679

[3'aS-(3'a $\alpha$ ,4' $\beta$ (1E,3S\*),5' $\alpha$ ,6'a $\alpha$ )]-Hexahydro-5'-hydroxy-4'-(3-hydroxy-1-octenyl)-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(1'H)-pentalene]  
 {synonym: (5S,3'R)-3,3-(2',2'-Dimethyl-1',3'-propylendioxy)-7 $\beta$ -hydroxy-6 $\alpha$ -(3'-hydroxy-*trans*-1'-octenyl)-bicyclo[3.3.0]octan} (687-15R)

[3'aS-(3'a $\alpha$ ,4' $\beta$ (1E,3R\*),5' $\alpha$ ,6'a $\alpha$ )]-Hexahydro-5'-hydroxy-4'-(3-hydroxy-1-octenyl)-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(1'H)-pentalene]  
 {synonym: (5S,3'S)-3,3-(2',2'-Dimethyl-1',3'-propylendioxy)-7 $\beta$ -hydroxy-6 $\alpha$ -(3'-hydroxy-*trans*-1'-octenyl)-bicyclo[3.3.0]octan} (687-15S)

[3'aS-(3'a $\alpha$ ,4' $\alpha$ (1E,3S\*),5' $\beta$ ,6'a $\alpha$ )]-Hexahydro-5'-hydroxy-4'-(3-hydroxy-1-octenyl)-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(1'H)-pentalene]  
 {synonym: (5S,3'R)-3,3-(2',2'-Dimethyl-1',3'-propylendioxy)-7 $\alpha$ -hydroxy-6 $\beta$ -(3'-hydroxy-*trans*-1'-octenyl)-bicyclo[3.3.0]octan} (688-15R)

[3'aS-(3'a $\alpha$ ,4' $\alpha$ (1E,3R\*),5' $\beta$ ,6'a $\alpha$ )]-Hexahydro-5'-hydroxy-4'-(3-hydroxy-1-octenyl)-5,5-dimethyl-spiro[1,3-dioxane-2,2'(1'H)-pentalene]  
 {synonym: (5S,3'S)-3,3-(2',2'-Dimethyl-1',3'-propylendioxy)-7 $\alpha$ -hydroxy-6 $\beta$ -(3'-hydroxy-*trans*-1'-octenyl)-bicyclo[3.3.0]octan} (688-15S)

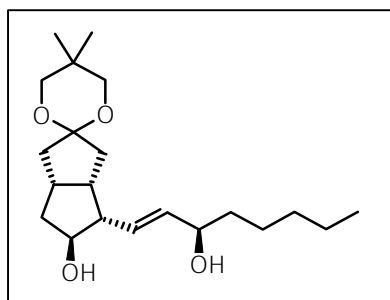


Die gesammelten Mutterlagen der Kristallisation von **678** aus Versuch VI.6.2.102 wurden gemäß Vorschrift VI.6.2.106 reduziert und aufgearbeitet. Das Substanzgemisch der vier Diastereomere **687-15R**, **687-15S**, **688-15R** und **688-15S** wurde durch Chromatographie an Kieselgel (Gradienten-Elution mit Hexan-Essigester 1:1 bis reinem Essigester) von unpolarerer Anteilen abgetrennt. Die gesammelte Fraktion der vier Diastereomere **687-15R**, **687-15S**, **688-15R** und **688-15S** wurden durch HPLC getrennt.

Analytik: Säulenmaterial Nucleosil 50-5 (250 x 4 mm), Eluent ca. 75 % iso-Propanol in Hexan, Druck  $p = 14.0$  MPa, flow 2 ml/min, RI-Detektion;

Retentionszeiten: Diastereomer **688-15R**: 2.6 min; Diastereomer **687-15R**: 3.2 min; Diastereomer **688-15S**: 4.6 min; Diastereomer **687-15S**: 5.2 min

Die Übertragung auf die präparative HPLC verlief problemlos, die vier Diastereomere **687-15R**, **687-15S**, **688-15R** und **688-15S** wurden rein erhalten. Konfigurationszuordnung erfolgte durch Vergleich der Retentionszeiten der reinen Diastereomeren an der analytischen HPLC.



**687-15R**: Amorphes farbloses Pulver, Schmp. 86-87 °C  
(Ether/Hexan)

$[\alpha]_D^{20} = +52.0^\circ$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ )

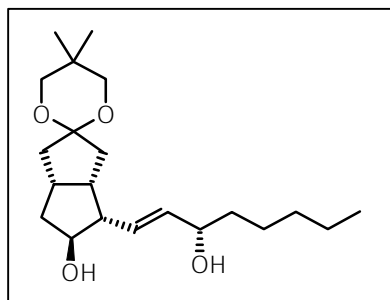
$\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}_4$	ber. <b>C</b> 71.55	<b>H</b> 10.29
(352.5)	gef. <b>C</b> 71.21	<b>H</b> 9.98

**$^1\text{H-NMR}$**  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.55\text{-}5.50$  (m, 2 H), 4.10-4.00 (m, 2 H), 3.50 (s, 2 H), 3.48 (s, 2 H), 2.90 (s br., 2 H, -OH), 2.70-2.50 (m, 2 H), 2.50-2.35 (m, 4 H), 2.20-2.05 (m, 1 H), 1.85-1.60 (m, 2 H), 1.55-1.20 (m, 8 H), 1.00 (s, 3 H), 0.95 (s, 3 H), 0.85 (t, 3 H,  $^3J = 6.5$  Hz);

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 135.57$ , 129.37, 108.40, 73.94, 72.94, 72.71, 71.29, 52.81, 41.98, 41.74, 40.07, 37.25, 35.42, 34.96, 31.70, 30.06, 25.22, 22.60, 22.47, 22.37, 13.98;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3400 (s), 2959 (vs), 2934 (vs), 2862 (s), 1671 (vw), 1469 (m), 1446 (m), 1435 (w), 1395 (m), 1359 (m), 1331 (s), 1312 (m), 1292 (w), 1247 (m), 1237 (m), 1227 (m), 1205 (w), 1172 (w), 1113 (vs), 1089 (m), 1067 (m), 1054 (m), 1044 (m), 1035 (m), 1016 (m), 986 (m), 963 (m), 948 (w), 906 (w), 878 (w), 849 (vw), 791 (w), 777 (w), 690 (w), 672 (vw), 635 (vw), 590 (w), 509 (w), 452 (vw);

**MS** (EI, 150 °C):  $m/e$  (%) = 352 ( $[\text{M}]^+$ , 6.0), 334 (27.9), 290 (15.0), 281 (12.7), 267 (14.5), 263 (6.4), 251 (34.0), 248 (23.2), 204 (8.4), 183 (22.6), 181 (15.2), 177 (15.8), 168 (19.4), 167 (18.1), 154 (13.1), 151 (10.3), 149 (9.4), 141 (12.2), 128 (100.0), 99 (21.3), 96 (8.0), 95 (17.5), 69 (36.7), 55 (18.5), 43 (17.9);



**687-15S:** farblose Kristalle, Schmp. 103-104 °C (Ether/Hexan)

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +51.0^{\circ} \quad (c = 1.0, \text{CHCl}_3)$$

$\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}_4$

ber. **C** 71.55

**H** 10.29

(352.5)

gef. **C** 71.43

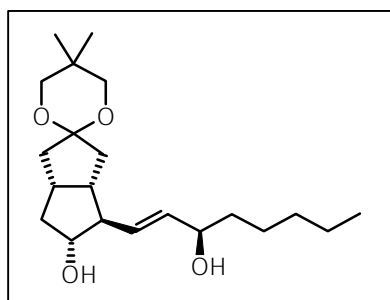
**H** 10.02

**$^1\text{H-NMR}$**  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 5.50-5.45 (m, 2 H), 4.05-3.90 (m, 2 H), 3.50 (s, 4 H), 2.90 (s br., 2 H, -OH), 2.60-2.25 (m, 4 H), 2.10-2.00 (m, 1 H), 1.90-1.80 (m, 1 H), 1.85-1.25 (m, 11 H), 1.00 (s, 3 H), 0.98 (s, 3 H), 0.85 (t, 3 H,  $^3J = 6.5$  Hz);

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 136.04, 130.65, 108.34, 74.44, 73.19, 72.97, 71.30, 53.26, 42.08, 41.41, 39.97, 37.09, 35.58, 35.04, 31.70, 30.08, 25.13, 22.60, 22.41, 22.34, 14.01;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3245 (s), 2964 (vs), 2934 (vs), 2905 (s), 2854 (s), 1473 (m), 1462 (m), 1435 (w), 1393 (w), 1370 (w), 1361 (m), 1350 (m), 1329 (s), 1312 (m), 1281 (w), 1256 (m), 1248 (m), 1226 (m), 1203 (w), 1172 (vw), 1137 (m), 1109 (vs), 1093 (s), 1079 (m), 1051 (m), 1037 (w), 1020 (w), 1007 (w), 987 (m), 970 (m), 950 (w), 909 (w), 873 (vw), 858 (vw), 775 (w), 726 (vw), 689 (w), 631 (vw), 586 (w), 518 (w), 507 (w);

**MS** (EI, 150 °C):  $m/e$  (%) = 352 ( $[\text{M}]^+$ , 4.0), 334 (26.4), 290 (16.8), 281 (10.4), 267 (11.2), 263 (5.3), 251 (23.3), 248 (21.0), 204 (7.8), 183 (17.2), 181 (11.9), 177 (12.5), 168 (16.3), 167 (14.0), 154 (11.3), 151 (7.6), 149 (7.2), 141 (10.3), 128 (100.0), 99 (12.3), 96 (6.3), 95 (11.0), 69 (41.8), 55 (13.3), 43 (16.3);



**688-15R:** farbloses Öl

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +13.5^{\circ} \quad (c = 1.2, \text{CHCl}_3)$$

$\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}_4$

ber. **C** 71.55

**H** 10.29

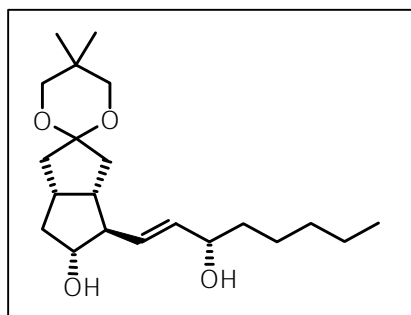
(352.5)

**$^1\text{H-NMR}$**  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 5.60-5.40 (m, 2 H), 4.15 (m, 1 H), 3.75 (m, 1 H), 3.48 (s, 2 H), 3.45 (s, 2 H), 2.55-2.40 (m, 1 H und 2 H, -OH), 2.30-2.00 (m, 5 H), 1.80-1.75 (m, 2 H), 1.65-1.25 (m, 9 H), 0.97 (s, 3 H), 0.95 (s, 3 H), 0.85 (t, 3 H,  $^3J = 6.5$  Hz);

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 134.68, 132.03, 110.17, 77.98, 72.45, 72.01, 71.96, 57.50, 43.73, 40.71, 38.06, 37.21, 35.39, 31.69, 30.01, 25.12, 22.52, 13.97;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3387 (s), 2954 (vs), 2932 (vs), 2859 (s), 1469 (m), 1433 (m), 1395 (m), 1364 (m), 1328 (m), 1312 (m), 1286 (w), 1258 (m), 1238 (m), 1219 (m), 1188 (w), 1174 (w), 1114 (vs), 1041 (m), 1016 (m), 969 (m), 925 (vw), 907 (w), 874 (vw), 792 (vw), 759 (vw), 724 (vw), 685 (vw), 601 (w), 530 (vw), 508 (w);

**MS** (EI, 150 °C):  $m/e$  (%) = 352 ( $[\text{M}]^+$ , 2.1), 334 (28.3), 316 (19.8), 290 (13.8), 281 (5.9), 267 (16.3), 263 (8.1), 251 (33.1), 248 (21.4), 230 (19.5), 204 (11.8), 183 (22.4), 181 (18.7), 177 (16.4), 168 (18.7), 167 (19.2), 154 (18.1), 151 (8.4), 149 (13.1), 141 (10.8), 135 (11.1), 128 (100.0), 107 (12.2), 99 (20.5), 96 (10.1), 95 (15.2), 69 (49.0), 55 (17.6), 43 (19.7);



**688-15S**: farbloses Öl

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +19.5^\circ$  ( $c = 1.1$ ,  $\text{CHCl}_3$ )

$\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}_4$   
(352.5)

ber. **C** 71.55

**H** 10.29

**$^1\text{H-NMR}$**  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 5.60-5.40 (m, 2 H), 4.25 (s br., 2 H, -OH), 4.10 (m, 1 H), 3.70 (m, 1 H), 3.48 (s, 2 H), 3.45 (s, 2 H), 2.50-2.40 (m, 1 H), 2.35-2.00 (m, 5 H), 1.80-1.70 (m, 2 H), 1.65-1.25 (m, 9 H), 1.00 (s, 6 H), 0.85 (t, 3 H,  $^3J = 6.5$  Hz);

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 135.01, 133.75, 110.11, 77.72, 73.14, 71.84, 71.82, 57.78, 43.42, 40.45, 40.31, 37.88, 36.79, 35.20, 31.58, 29.92, 25.05, 22.48, 22.41, 13.92;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3380 (s), 2954 (vs), 2932 (vs), 2857 (s), 1469 (m), 1434 (m), 1395 (m), 1372 (w), 1362 (m), 1327 (m), 1313 (m), 1285 (w), 1256 (m), 1239 (m), 1219 (m), 1184 (w), 1175 (w), 1114 (vs), 1043 (m), 1017 (m), 997 (m), 925 (vw), 907 (w), 874 (vw), 765 (vw), 756 (vw), 723 (vw), 685 (vw), 603 (w), 508 (w), 495 (vw);

**MS** (EI, 150 °C):  $m/e$  (%) = 352 ( $[\text{M}]^+$ , 1.5), 334 (34.2), 316 (17.4), 290 (20.9), 281 (13.8), 267 (16.1), 263 (9.3), 251 (32.8), 248 (27.7), 230 (17.2), 204 (11.8), 183 (25.5), 181 (18.0), 177 (16.1), 168 (19.7), 167 (17.5), 154 (18.0), 149 (11.0), 141 (10.9), 135 (10.2), 128 (100.0), 107 (11.1), 99 (27.8), 96 (9.3), 95 (16.2), 69 (41.9), 55 (15.8), 43 (19.9);

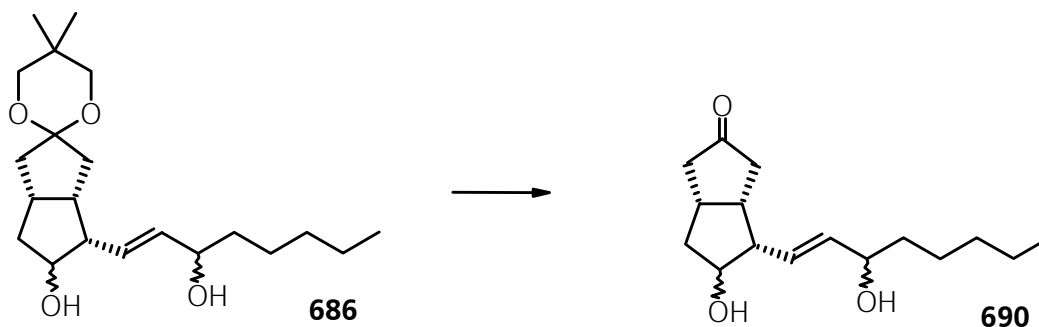
## VI.6.2.108.

**[3aS-(3a $\alpha$ ,4 $\beta$ (1E,3S\*),5 $\beta$ ,6a $\alpha$ )]-Hexahydro-5-hydroxy-4-(3-hydroxy-1-octenyl)-(1H)-pentalen-2-one**

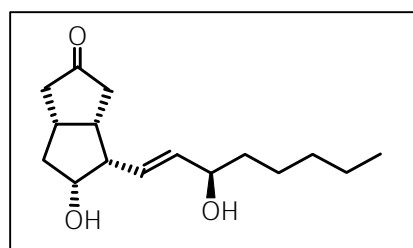
{synonym: (5S,3'R)-7 $\alpha$ -Hydroxy-6 $\alpha$ -(3'-hydroxy-*trans*-1'-octenyl)-bicyclo[3.3.0]octan-3-on} (690-15R)

**[3aS-(3a $\alpha$ ,4 $\beta$ (1E,3R\*),5 $\beta$ ,6a $\alpha$ )]-Hexahydro-5-hydroxy-4-(3-hydroxy-1-octenyl)-(1H)-pentalen-2-one**

{synonym: (5S,3'S)-7 $\alpha$ -Hydroxy-6 $\alpha$ -(3'-hydroxy-*trans*-1'-octenyl)-bicyclo[3.3.0]octan-3-on} (690-15S)



Das Gemisch der Diastereomere **686-15R** und **686-15S**, erhalten wie beschrieben nach Vorschrift VI.6.2.106, bzw. die einzelnen Diastereomere, erhalten nach Vorschrift VI.6.2.105, wurde in Methanol gelöst und ein kleiner Kristall p-TsOH hinzugefügt. Nach Rühren bei RT für 10 h war meist vollständiger Umsatz zu beobachten gewesen. Es wurde eine Spatelspitze  $K_2CO_3$  zur Neutralisation hinzugefügt und weitere 3 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lsgm. i. Vak. abdestilliert und der Rückstand über eine kurze Kieselgelsäule filtriert (Eluent Hexan: Essigester 1:2). Das Lsgm. des Filtrats wurde i. Vak. entfernt und der ölige Rückstand mit HPLC getrennt.



**690-15R** : farbloses Öl

$[\alpha]_D^{20} = + 52.3^\circ$  (c = 1.2,  $CHCl_3$ )

$C_{16}H_{26}O_3$   
(266.4)

ber. **C** 72.14

**H** 9.84

gef. **C** 71.82

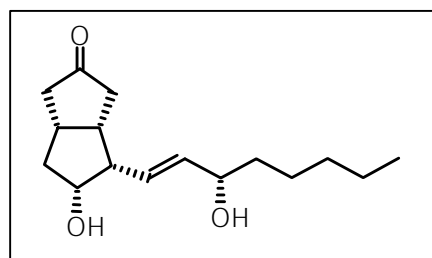
**H** 9.49

**$^1H$ -NMR** (250 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 5.70 (dd, 1 H,  $^3J$  = 16.5 Hz,  $^3J$  = 7.5 Hz), 5.55 (dd, 1 H,  $^3J$  = 16.5 Hz,  $^3J$  = 6.4 Hz), 4.25 (m, 1 H), 4.05 (m, 1 H), 3.50 (s br., 2 H, -OH), 2.90-2.80 (m, 2 H), 2.70-2.50 (m, 3 H), 2.30-2.15 (m, 3 H), 1.70-1.45 (m, 3 H), 1.40-1.00 (m, 6 H), 0.80 (t, 3 H,  $^3J$  = 6.5 Hz);

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 221.78, 136.52, 126.66, 76.74, 71.82, 51.11, 46.24, 42.18, 41.97, 40.33, 37.14, 36.85, 31.55, 24.93, 22.52, 13.81$ ;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3423 (s), 2954 (vs), 2930 (vs), 2871 (s), 2858 (s), 1731 (vs), 1466 (m), 1458 (m), 1444 (m), 1401 (s), 1378 (m), 1362 (m), 1341 (m), 1302 (m), 1278 (m), 1254 (m), 1220 (m), 1179 (s), 1096 (m), 1082 (m), 1053 (m), 1033 (m), 1026 (m), 977 (s), 935 (w), 917 (w), 817 (vw), 768 (vw), 733 (m), 646 (vw), 620 (vw), 606 (vw), 550 (vw), 531 (vw), 498 (vw);

**MS** (EI, 80 °C):  $m/e$  (%) = 266 ( $[\text{M}]^+$ , 2.7), 248 (56.9), 204 (20.7), 191 (18.5), 177 (100.0), 165 (17.1), 152 (65.7), 151 (27.8), 150 (19.6), 149 (40.1), 139 (19.2), 135 (44.0), 134 (27.1), 133 (24.0), 131 (21.0), 127 (23.5), 122 (28.7), 121 (25.3), 117 (38.7), 109 (29.0), 107 (33.5), 105 (29.2), 99 (39.8), 97 (27.2), 96 (47.4), 95 (57.2), 93 (33.6), 91 (34.6), 86 (22.1), 84 (33.7), 83 (28.6), 82 (32.9), 81 (45.6), 80 (44.9), 79 (40.6), 71 (36.9), 67 (35.7), 57 (42.2), 55 (37.2), 43 (97.5);



**690-15S** : farbloses Öl

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = + 35.0^\circ$  ( $c = 1.2, \text{CHCl}_3$ )

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_3$   
(266.4)

ber. **C** 72.14

**H** 9.84

gef. **C** 71.96

**H** 9.63

**$^1\text{H-NMR}$**  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.70$  (dd, 1 H,  $^3J = 16.5$  Hz,  $^3J = 7.5$  Hz),  $5.55$  (dd, 1 H,  $^3J = 16.5$  Hz,  $^3J = 6.4$  Hz),  $4.30$  (m, 1 H),  $4.10$  (m, 1 H),  $3.90$  (s br., 2 H, -OH),  $2.90$ - $2.80$  (m, 2 H),  $2.70$ - $2.45$  (m, 3 H),  $2.30$ - $2.15$  (m, 3 H),  $1.65$ - $1.40$  (m, 3 H),  $1.35$ - $1.10$  (m, 6 H),  $0.85$  (t, 3 H,  $^3J = 6.5$  Hz);

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 221.46, 136.52, 128.32, 76.61, 72.66, 50.95, 46.14, 42.02, 41.90, 40.24, 37.08, 36.72, 31.51, 24.91, 22.36, 13.81$ ;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3404 (s), 2954 (vs), 2930 (vs), 2871 (s), 2858 (s), 1733 (vs), 1466 (m), 1458 (m), 1440 (m), 1402 (s), 1379 (m), 1342 (m), 1320 (m), 1302 (m), 1277 (m), 1254 (m), 1178 (s), 1128 (m), 1097 (m), 1076 (m), 1052 (m), 1034 (m), 976 (s), 936 (w), 756 (m), 726 (vw), 666 (vw), 623 (vw), 501 (vw);



**MS** (EI, 120 °C):  $m/e$  (%) = 266 ( $[M]^+$ , 1.3), 248 (60.0), 204 (23.5), 195 (11.3), 191 (14.6), 177 (100.0), 165 (15.6), 152 (54.9), 151 (19.5), 150 (15.0), 149 (25.6), 139 (10.7), 135 (28.9), 134 (14.6), 133 (15.3), 131 (11.1), 121 (11.8), 117 (22.1), 109 (11.3), 107 (16.0), 105 (15.7), 99 (26.6), 97 (15.6), 96 (38.5), 95 (36.6), 93 (12.7), 91 (12.0), 83 (10.8), 82 (13.4), 81 (24.3), 80 (13.7), 79 (25.4), 71 (12.6), 67 (16.4), 57 (13.0), 55 (21.4), 43 (43.4);

### VI.6.2.109.

**[3aS-(3a $\alpha$ ,4 $\beta$ (1E,3S\*),5 $\alpha$ ,6a $\alpha$ )]-Hexahydro-5-hydroxy-4-(3-hydroxy-1-octenyl)-(1H)-pentalen-2-one**

{synonym: (5S,3'R)-7 $\beta$ -Hydroxy-6 $\alpha$ -(3'-hydroxy-*trans*-1'-octenyl)-bicyclo[3.3.0]octan-3-on} (691-15R)

**[3aS-(3a $\alpha$ ,4 $\beta$ (1E,3R\*),5 $\alpha$ ,6a $\alpha$ )]-Hexahydro-5-hydroxy-4-(3-hydroxy-1-octenyl)-(1H)-pentalen-2-one**

{synonym: (5S,3'S)-7 $\beta$ -Hydroxy-6 $\alpha$ -(3'-hydroxy-*trans*-1'-octenyl)-bicyclo[3.3.0]octan-3-on} (691-15S)

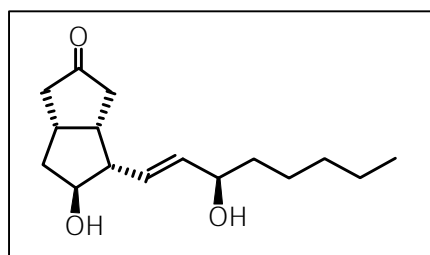
**[3aS-(3a $\alpha$ ,4 $\alpha$ (1E,3S\*),5 $\beta$ ,6a $\alpha$ )]-Hexahydro-5-hydroxy-4-(3-hydroxy-1-octenyl)-(1H)-pentalen-2-one**

{synonym: (5S,3'R)-7 $\alpha$ -Hydroxy-6 $\beta$ -(3'-hydroxy-*trans*-1'-octenyl)-bicyclo[3.3.0]octan-3-on} (692-15R) [70428-07-8]

**[3aS-(3a $\alpha$ ,4 $\alpha$ (1E,3R\*),5 $\beta$ ,6a $\alpha$ )]-Hexahydro-5-hydroxy-4-(3-hydroxy-1-octenyl)-(1H)-pentalen-2-one**

{synonym: (5S,3'S)-7 $\alpha$ -Hydroxy-6 $\beta$ -(3'-hydroxy-*trans*-1'-octenyl)-bicyclo[3.3.0]octan-3-on} (692-15S) [69552-54-1]

Analog Vorschrift VI.6.2.108 wurden die einzelnen Diastereomere **687-15R**, **687-15S**, **688-15R** und **688-15S**, erhalten nach Vorschrift VI.6.2.107, umgesetzt.



**691-15R** : farbloses Öl

$[\alpha]_D^{20} = +107.6^\circ$  (c = 1.5, CHCl<sub>3</sub>)

C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>

ber. **C** 72.14

**H** 9.84

(266.4)

gef. **C** 71.73

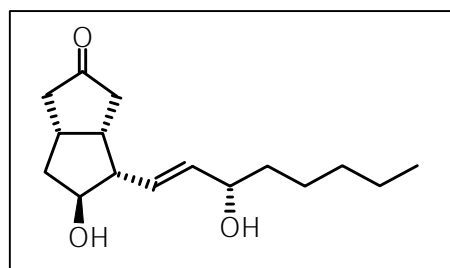
**H** 9.42

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.55 (dd, 1 H,  $^3J = 16.5$  Hz,  $^3J = 7.5$  Hz), 5.40 (dd, 1 H,  $^3J = 16.5$  Hz,  $^3J = 6.4$  Hz), 4.05 (m, 1 H), 3.95 (m, 1 H), 3.75 (s br., 2 H, -OH), 2.80-2.70 (m, 2 H), 2.50-2.30 (m, 2 H), 2.20-2.05 (m, 1 H), 2.00-1.75 (m, 3 H), 1.65-1.55 (m, 1 H), 1.40-1.00 (m, 8 H), 0.75 (t, 3 H,  $^3J = 6.5$  Hz);

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3391 (s), 2954 (vs), 2931 (vs), 2871 (s), 2859 (s), 1735 (vs), 1465 (m), 1456 (m), 1403 (s), 1378 (m), 1327 (m), 1293 (m), 1275 (m), 1248 (m), 1173 (s), 1131 (m), 1067 (s), 1022 (s), 974 (s), 916 (s), 733 (s), 647 (w), 620 (vw), 528 (vw), 500 (vw);

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 220.67, 135.67, 128.33, 74.73, 72.12, 53.27, 45.53, 41.65, 40.68, 39.53, 36.79, 35.69, 31.61, 24.95, 22.32, 13.77;

**MS** (EI, 100 °C):  $m/e$  (%) = 266 ( $[\text{M}]^+$ , 0.8), 248 (36.1), 204 (15.7), 195 (24.2), 191 (13.1), 177 (100.0), 159 (5.3), 152 (24.6), 151 (23.6), 149 (12.9), 139 (11.2), 135 (18.6), 134 (8.7), 133 (8.0), 121 (8.7), 117 (12.4), 109 (10.3), 108 (6.5), 107 (12.3), 105 (8.9), 99 (19.8), 97 (12.0), 96 (26.0), 95 (27.9), 93 (11.9), 91 (11.3), 86 (13.7), 84 (15.1), 83 (11.6), 82 (16.0), 81 (18.3), 80 (10.5), 79 (17.0), 71 (16.1), 69 (10.5), 67 (12.6), 57 (15.0), 55 (23.1), 43 (29.3);



**691-155**: farbloses Öl

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +105.0^\circ$  ( $c = 1.5$ ,  $\text{CHCl}_3$ )

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_3$   
(266.4)

ber. **C** 72.14

**H** 9.84

gef. **C** 71.67

**H** 9.39

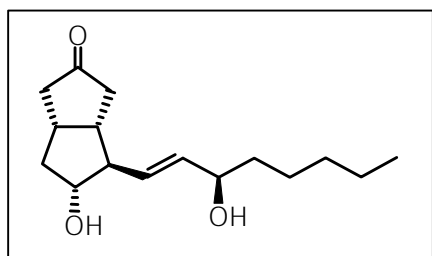
**$^1\text{H-NMR}$**  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 5.40 (dd, 1 H,  $^3J = 16.5$  Hz,  $^3J = 7.5$  Hz), 5.25 (dd, 1 H,  $^3J = 16.5$  Hz,  $^3J = 6.4$  Hz), 4.20 (s br., 2 H, -OH), 3.90-3.75 (m, 2 H), 2.75-2.60 (m, 2 H), 2.45-2.30 (m, 2 H), 2.20-2.05 (m, 1 H), 2.00-1.75 (m, 3 H), 1.60-1.50 (m, 1 H), 1.40-1.00 (m, 8 H), 0.85 (t, 3 H,  $^3J = 6.5$  Hz);

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 220.27, 136.07, 129.82, 75.09, 72.55, 53.79, 45.30, 41.89, 40.25, 39.25, 36.58, 35.22, 31.34, 24.77, 22.21, 13.67;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3386 (s), 2954 (vs), 2931 (vs), 2871 (s), 2859 (s), 1737 (vs), 1467 (m), 1457 (m), 1403 (s), 1378 (m), 1350 (m), 1321 (m), 1294 (m), 1247 (m), 1171 (s), 1132 (m), 1076 (s), 1022 (s), 972 (s), 936 (w), 915 (w), 756 (s), 727 (w), 698 (vw), 666 (vw), 617 (vw), 501 (vw);

**MS** (EI, 130 °C):  $m/e$  (%) = 266 ( $[\text{M}]^+$ , 1.4), 248 (63.2), 204 (25.2), 195 (19.2), 191 (12.9), 177 (100.0), 165 (11.7), 159 (12.4), 152 (70.5), 151 (51.9), 149 (28.3), 139 (23.3), 135 (39.3), 134 (20.4), 133 (19.6), 121 (18.5), 117 (26.6), 109 (22.2), 108 (13.1), 107 (24.9), 105 (21.5), 99

(45.8), 97 (28.1), 96 (64.5), 95 (59.4), 93 (26.0), 91 (21.0), 82 (29.5), 81 (37.6), 80 (27.0), 79 (39.5), 71 (35.4), 69 (18.1), 67 (27.2), 57 (35.4), 55 (37.4), 43 (79.4);



**692-15R** : farbloses Öl

$[\alpha]_D^{20} = -23.5^\circ$  (c = 1.1, CHCl<sub>3</sub>)

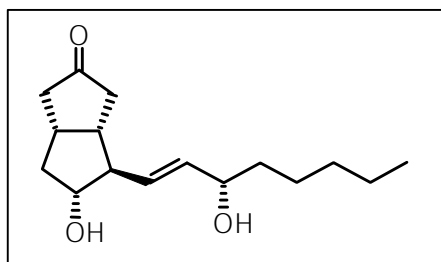
C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>  
(266.4)

ber. **C** 72.14

**H** 9.84

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 5.55$  (m, 2 H), 4.05 (m, 1 H), 3.95 (m, 1 H), 3.80 (s br., 2 H, -OH), 2.80-2.40 (m, 5 H), 2.20-2.00 (m, 3 H), 1.65-1.30 (m, 3 H), 1.25-1.10 (m, 6 H), 0.80 (t, 3 H, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz);

**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 220.54, 135.06, 129.88, 77.43, 71.58, 56.76, 45.66, 42.66, 42.43, 41.00, 36.85, 34.60, 31.50, 24.89, 22.33, 13.79$ ;



**692-15S**: farbloses Öl

$[\alpha]_D^{20} = -11.0^\circ$  (c = 1.1, CHCl<sub>3</sub>)

C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>  
(266.4)

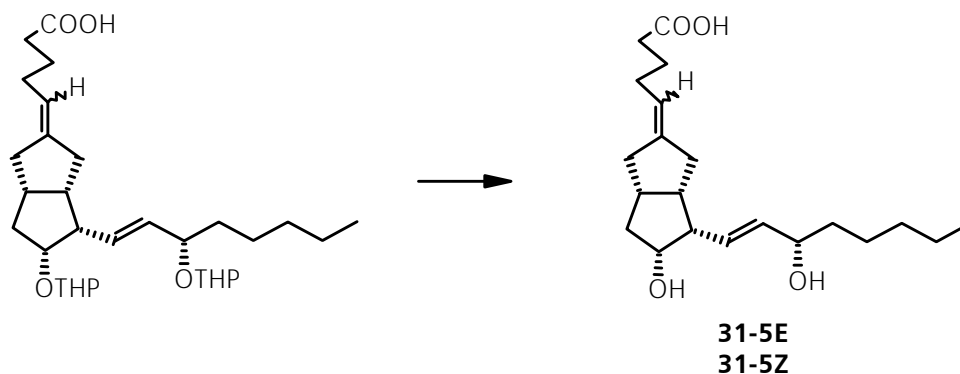
ber. **C** 72.14

**H** 9.84

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 5.40$  (dd, 1 H, <sup>3</sup>J = 16.5 Hz, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz), 5.25 (dd, 1 H, <sup>3</sup>J = 16.5 Hz, <sup>3</sup>J = 6.4 Hz), 4.05 (s br., 2 H, -OH), 4.00 (m, 1 H), 3.90 (m, 1 H), 2.75-2.30 (m, 5 H), 2.15-1.90 (m, 3 H), 1.60-1.40 (m, 3 H), 1.30-1.15 (m, 6 H), 0.90 (t, 3 H, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz);

**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 219.83, 135.69, 131.96, 77.01, 72.69, 57.20, 45.47, 42.33, 41.79, 40.53, 36.52, 34.19, 31.20, 24.69, 22.12, 13.55$ ;





1.03 g (2.37 mmol) des E/Z-Gemisches der Di-THP-Derivate von **31-5E** und **31-5Z** wurden in 25 ml abs. MeOH gelöst und ein kleiner Kristall p-TsOH zugegeben. Nach etwa 5 h Rühren bei RT (DC zeigte **31-5E** und **31-5Z** an, sowie deren Methylester mit gleichem  $R_f$ -Wert wie die Di-THP-Derivate von **31-5E/31-5Z**) wurde durch Zugabe von etwas methanolischer KOH-Lsg. basisch gestellt und 0.5 ml Wasser zugefügt. Nach 30-60 min bei RT waren die Methylester verseift (DC zeigte nur **31-5E** und **31-5Z** an). Mit 15 % HCl wurde auf pH 6 eingestellt und überschüssiges Lsgm. vorsichtig (max. 35 °C) i. Vak. abdestilliert. Der ölige Rückstand, noch Methanol enthaltend, wurde direkt an einer kurzen Säule mit Kieselgel chromatographisch gereinigt (Eluent Hexan-Essigester-Methanol 4:4:1). Die Fraktion mit **31-5E/31-5Z** wurde gesammelt und das Lsgm. i. Vak. abdestilliert.

Ausbeute: 740 mg (2.11 mol), 89 % im Gemisch.

(Abspaltung der THP-Schutzgruppen mit THF-AcOH-H<sub>2</sub>O (65:35:10 v/v/v) ist nicht vorteilhaft, da teilweise Racemisierung an C-15, sowie konkurrierende S<sub>N</sub>2'-Substitution des Allylalkohols und Eliminierung zur  $\alpha,\beta,\delta,\gamma$ -ungesättigten Verbindung beobachtet wurde).

Bei Abdestillation des Elutions-Lsgm. der nachfolgend beschriebenen HPLC-Trennung ist Vorsicht geboten. Die Badtemp. muß so gering wie möglich gehalten werden, gegen Ende der Destillation sollte die Essigsäureanreicherung berücksichtigt werden. Zur Entfernung der Essigsäure eignet sich gegen Ende die azeotrope Codestillation mit Toluol, um Veresterung, sowie Epimerisierung und Eliminierung gering zu halten.

Trennung des E/Z-Gemisches erfolgte mittels HPLC:

Analytik: Säulenmaterial Nucleosil 50-5 (250 x 4 mm), Eluent 4-5 % iso-Propanol in Hexan mit Zusatz von 0.5 % Essigsäure, Druck  $p = 13.0$  MPa, flow 2 ml/min, RI-Detektion;

Ohne Essigsäurezusatz kaum Auftrennung, Peaks breit, längere Rt-Zeiten, präparativ nicht umsetzbar.

Retentionszeiten gemäß Tabelle 10.

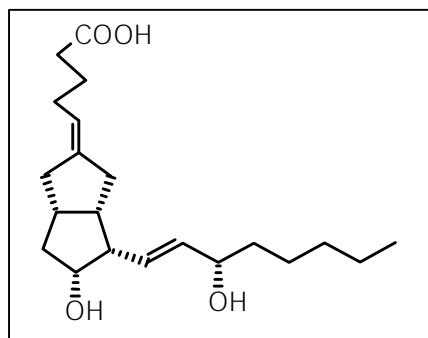
Verhältnisbestimmung durch HPLC (Integration der Peakflächen aus RI-Detektion)

Präparative Trennung: Bedingungen A) Säulenmaterial Nucleosil 50-5 (250 x 32 mm), Eluent ca. 4-5 % iso-Propanol in Hexan mit Zusatz von 0.5 % Essigsäure, Druck  $p = 6.0$  MPa, flow 20 ml/min, RI-Detektion;

Bedingungen B) Säulenmaterial Nucleosil 50-5 (240 x 16 mm), Eluent 4-5 % iso-Propanol in Hexan mit Zusatz von 0.5 % Essigsäure, Druck  $p = 4.2$  MPa, flow 10 ml/min, RI-Detektion;

Tabelle 10 Ergebnisse der Wittig-Reaktion zur Einführung der $\alpha$ -Seitenkette		
Carbacyclin	Verhältnis (Z : E)	Retentionszeiten <sup>[a]</sup>
<b>31-5Z/31-5E</b>	1 : 2	11.0 min <sup>[b]</sup> / 5.2 min <sup>[c]</sup> (Z-Isomer) 14.5 min <sup>[b]</sup> / 7.2 min <sup>[c]</sup> (E-Isomer)
<b>699-5Z/699-5E</b>	1 : 2.4	7.0 min <sup>[b]</sup> / 3.6 min <sup>[c]</sup> (Z-Isomer) 11.9 min <sup>[b]</sup> / 5.1 min <sup>[c]</sup> (E-Isomer)
<b>698-5Z/698-5E</b>	1 : 3.2	8.9 min <sup>[b]</sup> (Z-Isomer) 14.2 min <sup>[b]</sup> (E-Isomer)
<b>700-5Z/700-5E</b>	1 : 3.8	7.8 min <sup>[b]</sup> (Z-Isomer) 13.2 min <sup>[b]</sup> (E-Isomer)
<b>26-5Z/26-5E</b>	1 : 2.9	6.2 min <sup>[b]</sup> (Z-Isomer) 9.0 min <sup>[b]</sup> (E-Isomer)

<sup>[a]</sup> Angaben beziehen sich auf die oben angegebenen Bedingungen der HPLC Analytik  
<sup>[b]</sup> ca. 0.5 % Essigsäurezusatz im Eluent  
<sup>[c]</sup> ca. 1 % Essigsäurezusatz im Eluent



Racemisches **31-5E** ist in CAS unter der Nr. [138381-59-6] registriert.

**31-5E**: leicht gefärbtes Öl

$[\alpha]_D^{20} = + 35.4^\circ$  (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>)

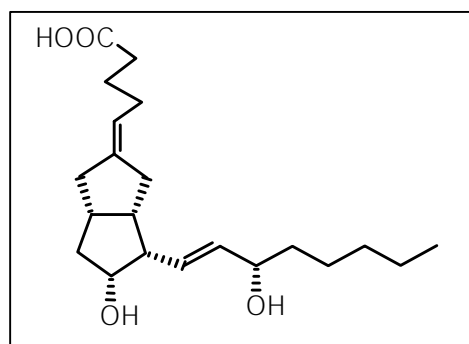
C<sub>21</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub> ber. C 71.96 H 9.78  
 (350.5) gef. C 71.52 H 9.63

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 5.90$  (s, br., 2 H, -OH), 5.70-5.30 (m, 2 H), 5.00 (m, 1 H), 4.10-3.90 (m, 2 H), 2.70-2.40 (m, 4 H), 2.40-2.05 (m, 6 H), 2.05-1.80 (m, 2 H), 1.75-1.44 (m, 4 H), 1.45-1.10 (m, 8 H), 0.80-0.70 (m, 3 H);

**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 177.67, 144.60, 136.37, 129.66, 119.59, 76.33, 73.23, 51.06, 44.26, 40.91, 40.18, 36.63, 35.79, 35.61, 33.41, 31.64, 28.58, 25.12, 24.69, 22.54, 13.95$ ;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3367 (s), 2952 (vs), 2931 (vs), 2732 (m), 2664 (m), 1709 (vs), 1457 (m), 1439 (m), 1430 (m), 1379 (m), 1343 (m), 1312 (m), 1297 (m), 1246 (s), 1194 (m), 1130 (m), 1111 (m), 1081 (s), 1069 (s), 1029 (m), 1021 (m), 973 (s), 909 (w), 892 (w), 757 (s), 666 (w);

**MS** (EI, 200 °C):  $m/e$  (%) = 322 ( $[\text{M}]^+ - \text{H}_2\text{O}$ , 15.2), 314 (13.5), 288 (14.6), 218 (15.2), 179 (15.0), 178 (25.7), 166 (33.9), 165 (35.8), 164 (29.9), 150 (17.7), 145 (30.4), 131 (36.4), 119 (31.2), 117 (38.4), 105 (67.9), 99 (39.3), 95 (29.9), 81 (40.1), 79 (57.4), 71 (51.0), 67 (50.9), 55 (74.5), 43 (100);



Racemisches **31-5Z** ist in CAS unter der Nr.

[138381-60-9] registriert.

**31-5Z**: leicht gefärbtes Öl

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +25.0^\circ$  ( $c = 0.7$ ,  $\text{CHCl}_3$ )

$\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}_4$	ber. <b>C</b> 71.96	<b>H</b> 9.78
(350.5)	gef. <b>C</b> 71.63	<b>H</b> 9.38

**$^1\text{H-NMR}$**  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 5.95 (s, br., 2 H, -OH), 5.70-5.45 (m, 2 H), 5.20 (m, 1 H), 4.20-4.05 (m, 2 H), 2.70-2.45 (m, 3 H), 2.35 (m, 3 H), 2.30-2.00 (m, 6 H), 1.80-1.45 (m, 4 H), 1.45-1.15 (m, 8 H), 0.90-0.80 (m, 3 H);

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 178.12, 144.42, 136.32, 129.52, 119.70, 76.50, 73.12, 51.09, 45.45, 41.08, 40.75, 39.91, 36.79, 33.33, 31.71, 30.10, 28.51, 25.14, 24.64, 22.56, 13.97;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = entspricht dem von **31-5E**;

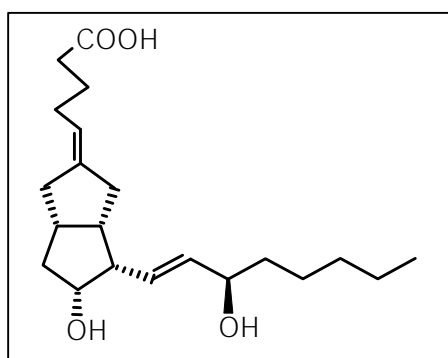
**MS** (EI, 300 °C):  $m/e$  (%) = 322 ( $[\text{M}]^+ - \text{H}_2\text{O}$ , 24.4), 314 (22.7), 288 (21.2), 243 (12.7), 231 (10.4), 218 (22.2), 179 (17.3), 178 (29.3), 166 (34.0), 165 (27.6), 164 (23.9), 150 (19.1), 145 (27.3), 131 (27.4), 119 (24.9), 117 (29.8), 105 (55.6), 99 (35.6), 95 (27.1), 93 (31.9), 81 (37.5), 79 (52.8), 71 (39.7), 67 (44.2), 55 (59.7), 43 (100);

## VI.6.2.111.

**[3aS-(2E,3α,4β(1E,3S\*),5β,6α)]-5-[Hexahydro-5-hydroxy-4-(3-hydroxy-1-octenyl)-2(1H)-pentalenylidene]-pentanoic acid (699-5E)**

**[3aS-(2Z,3α,4β(1E,3S\*),5β,6α)]-5-[Hexahydro-5-hydroxy-4-(3-hydroxy-1-octenyl)-2(1H)-pentalenylidene]-pentanoic acid (699-5Z)**

Durchführung der Reaktion wie in Vorschrift VI.6.2.110 beschrieben, jedoch unter Verwendung von 1.6 g (3.7 mmol) Di-THP-Ether **694-15R** (**690-15R** mit THP).



**699-5E**: leicht gefärbtes Öl

$$[\alpha]_D^{20} = + 50.0^\circ \quad (c = 1.0, \text{CHCl}_3)$$

$\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}_4$

ber. **C** 71.96

**H** 9.78

(350.5)

gef. **C** 71.27

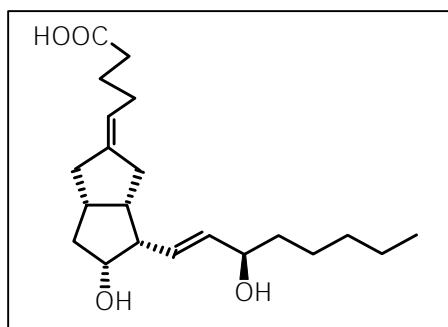
**H** 9.34

**$^1\text{H-NMR}$**  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.50 (s, br., 2 H, -OH), 5.65-5.40 (m, 2 H), 5.05 (m, 1 H), 4.05 (m, 2 H), 2.60-2.40 (m, 3 H), 2.40-1.95 (m, 6 H), 1.95-1.85 (m, 3 H), 1.60-1.50 (m, 2 H), 1.50-1.35 (m, 2 H), 1.35-1.10 (m, 8 H), 0.75-0.65 (m, 3 H);

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 178.03, 144.46, 135.96, 127.34, 119.53, 76.45, 71.94, 50.97, 44.53, 41.07, 40.42, 36.69, 35.72, 35.39, 33.40, 31.60, 28.52, 24.89, 24.61, 22.39, 13.82;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = entspricht dem von **31-5E**;

**MS** (EI, 180 °C):  $m/e$  (%) = entspricht dem von **31-5E**.



**699-5Z** : leicht gefärbtes Öl

$$[\alpha]_D^{20} = + 47.0^\circ \quad (c = 1.0, \text{CHCl}_3)$$

$\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}_4$

ber. **C** 71.96

**H** 9.78

(350.5)

gef. **C** 71.19

**H** 9.17



**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.45 (s, br., 2 H, -OH), 5.70-5.45 (m, 2 H), 5.15 (m, 1 H), 4.15-4.05 (m, 2 H), 2.60-2.48 (m, 2 H), 2.47-2.35 (m, 2 H), 2.35-2.20 (m, 3 H), 2.20-1.85 (m, 5 H), 1.65-1.50 (m, 2 H), 1.50-1.35 (m, 2 H), 1.35-1.15 (m, 8 H), 0.80-0.70 (m, 3 H);

**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 177.92, 144.35, 136.16, 127.73, 119.61, 76.48, 72.33, 51.07, 45.41, 41.00, 40.84, 39.87, 36.72, 33.23, 31.57, 29.89, 28.37, 24.94, 24.53, 22.37, 13.81;

**IR** (KBr): ν [cm<sup>-1</sup>] = entspricht dem von **31-5Z**;

**MS** (EI, 180 °C): m/e (%) = entspricht weitgehend dem von **31-5Z**.

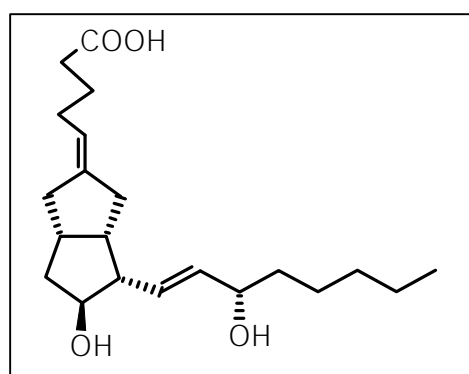
#### VI.6.2.112.

**[3aS-(2E,3α,4β(1E,3R\*),5α,6α]-5-[Hexahydro-5-hydroxy-4-(3-hydroxy-1-octenyl)-2(1H)-pentalenylidene]-pentanoic acid (698-5E)**

**[3aS-(2Z,3α,4β(1E,3R\*),5α,6α]-5-[Hexahydro-5-hydroxy-4-(3-hydroxy-1-octenyl)-2(1H)-pentalenylidene]-pentanoic acid (698-5Z)**

Durchführung der Reaktion wie unter VI.6.2.110 beschrieben, jedoch unter Verwendung von 1.9 g (4.4 mmol) Di-THP-Ether **695-15S** (**691-15S** mit THP).

Ausbeuten an **698-5E** und **698-5Z** vergleichbar.



**698-5E**: leicht gefärbtes Öl

$[\alpha]_D^{22} = + 80^\circ$  (c = 0.5, CHCl<sub>3</sub>)

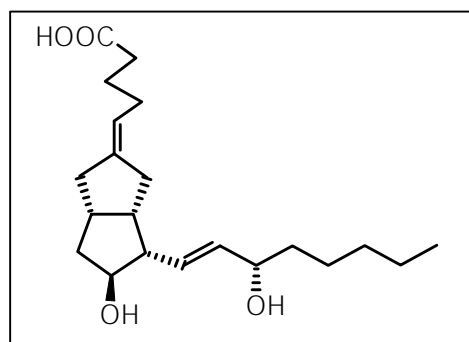
C <sub>21</sub> H <sub>34</sub> O <sub>4</sub>	ber. <b>C</b> 71.96	<b>H</b> 9.78
(350.5)	gef. <b>C</b> 71.74	<b>H</b> 9.46

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 6,20-5.80 (m, 2 H und s, br., 2 H, -OH), 5.05 (m, 1 H), 4.05 (m, 1 H), 3.85 (m, 1 H), 2.75-2.45 (m, 3 H), 2.45-2.25 (m, 3 H), 2.25-2.05 (m, 2.5 H), 2.05-1.85 (m, 3.5 H), 1.75-1.35 (m, 4 H), 1.35-1.10 (m, 8 H), 0.90-0.75 (m, 3 H);

**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 178.10, 144.13, 135.46, 131.72, 118.93, 75.52, 73.36, 54.33, 44.55, 41.15, 38.81, 36.76, 36.22, 35.73, 33.34, 31.66, 28.47, 25.08, 24.66, 22.56, 13.99;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = entspricht dem von **31-5E**;

**MS** (EI, 180 °C):  $m/e$  (%) = 322 ( $[\text{M}]^+ - \text{H}_2\text{O}$ , 22.6), 314 (29.7), 288 (26.8), 243 (15.1), 218 (17.2), 179 (20.9), 178 (31.2), 166 (36.9), 165 (45.7), 164 (71.0), 145 (19.9), 133 (16.7), 119 (34.8), 117 (38.3), 105 (69.1), 99 (32.3), 95 (35.5), 93 (42.1), 81 (43.3), 79 (61.6), 71 (39.8), 67 (59.7), 55 (75.4), 43 (100);



**698-5Z**: leicht gefärbtes Öl

$[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +75.0^\circ$  ( $c = 0.6$ ,  $\text{CHCl}_3$ )

$\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}_4$

ber. **C** 71.96

**H** 9.78

(350.5)

gef. **C** 71.33

**H** 9.24

**$^1\text{H-NMR}$**  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.60$  (m, 2 H), 5.15 (m, 1 H), 4.80 (s, br., 3 H, -OH), 4.15 (m, 1 H), 3.85 (m, 1 H), 2.70-2.50 (m, 2 H), 2.50-2.25 (m, 4 H), 2.15-1.85 (m, 4 H), 1.80-1.30 (m, 5 H), 1.30-1.15 (m, 8 H), 0.85-0.75 (m, 3 H);

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 177.78$ , 144.20, 135.11, 131.54, 119.03, 75.24, 73.31, 54.60, 45.50, 41.88, 40.88, 38.07, 37.02, 32.98, 31.72, 29.76, 28.33, 25.12, 24.59, 22.59, 14.00;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = entspricht dem von **31-5Z**;

**MS** (EI, 180 °C):  $m/e$  (%) = entspricht weitgehend dem von **31-5Z**.

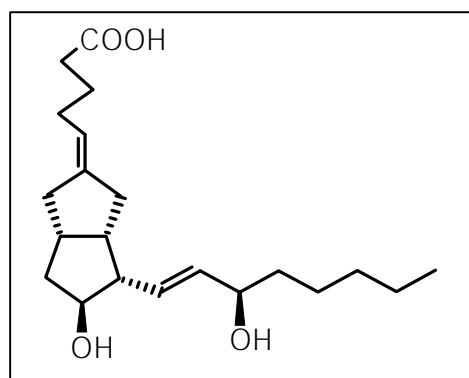
## VI.6.2.113.

**[3aS-(2E,3a $\alpha$ ,4 $\beta$ (1E,3S\*),5 $\alpha$ ,6a $\alpha$ ]-5-[Hexahydro-5-hydroxy-4-(3-hydroxy-1-octenyl)-2(1H)-pentalenylidene]-pentanoic acid (700-5E)**

**[3aS-(2Z,3a $\alpha$ ,4 $\beta$ (1E,3S\*),5 $\alpha$ ,6a $\alpha$ ]-5-[Hexahydro-5-hydroxy-4-(3-hydroxy-1-octenyl)-2(1H)-pentalenylidene]-pentanoic acid (700-5Z)**

Durchführung der Reaktion wie unter VI.6.2.110 beschrieben, jedoch unter Verwendung von 2.1 g (4.8 mmol) Di-THP-Ether **695-15R** (**691-15R** mit THP).

Ausbeuten an **700-5E** und **700-5Z** vergleichbar.



**700-5E**: leicht gefärbtes Öl

$$[\alpha]_D^{22} = +89^\circ \quad (c = 0.5, \text{CHCl}_3)$$

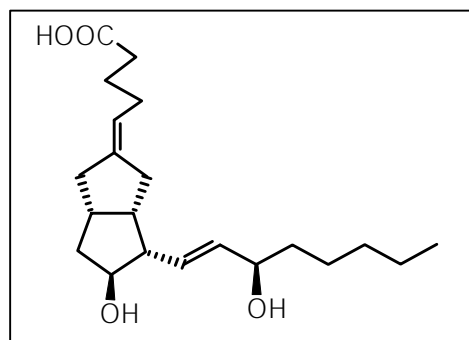
$\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}_4$	ber. <b>C</b> 71.96	<b>H</b> 9.78
(350.5)	gef. <b>C</b> 71.52	<b>H</b> 9.62

**$^1\text{H-NMR}$**  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 5.70-5.45 (m, 2 H und s, br., 3 H, -OH), 4.95 (m, 1 H), 4.00-3.85 (m, 2 H), 2.75-2.10 (3 m, 5 H), 2.10-1.80 (m, 4 H), 1.75-1.35 (3 m, 6 H), 1.35-1.20 (m, 8 H), 0.80-0.75 (m, 3 H);

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 177.79, 143.98, 134.44, 129.91, 118.88, 74.63, 72.63, 53.48, 44.26, 41.17, 38.62, 36.81, 36.16, 35.64, 33.31, 31.61, 28.42, 25.07, 24.66, 22.48, 13.91;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = entspricht dem von **31-5E**;

**MS** (EI, 180 °C):  $m/e$  (%) = 322 ( $[\text{M}]^+ - \text{H}_2\text{O}$ , 20.2), 314 (29.7), 288 (20.0), 243 (17.0), 218 (23.3), 179 (19.1), 178 (31.8), 166 (40.7), 165 (50.2), 164 (70.1), 150 (12.2), 145 (20.4), 131 (29.3), 119 (32.5), 117 (32.4), 105 (63.5), 99 (36.7), 95 (34.2), 93 (38.4), 81 (40.1), 79 (53.2), 71 (40.7), 67 (43.5), 55 (67.8), 43 (100);



**700-5Z**: leicht gefärbtes Öl

$$[\alpha]_D^{22} = +90.0^\circ \quad (c = 0.6, \text{CHCl}_3)$$

$\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}_4$	ber. <b>C</b> 71.96	<b>H</b> 9.78
(350.5)	gef. <b>C</b> 71.42	<b>H</b> 9.09

**$^1\text{H-NMR}$**  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 5.70 (m, 2 H), 5.30 (s, br., 3 H), 5.10 (m, 1 H), 4.05 (m, 1 H), 3.90 (m, 1 H), 2.75-2.45 (2 m, 2 H), 2.35-2.25 (m, 1 H), 2.15-1.85 (m, 4 H), 1.80-1.30 (m, 8 H), 1.30-1.20 (m, 8 H), 0.85-0.75 (m, 3 H);

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 177.83, 144.18, 134.87, 130.18, 118.98, 75.09, 72.83, 54.17, 45.20, 41.76, 40.80, 38.05, 36.98, 33.15, 31.71, 29.85, 28.41, 25.19, 24.67, 22.60, 14.00;

**IR** (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = entspricht dem von **31-5Z**;

**MS** (EI, 200 °C):  $m/e$  (%) = 322 ( $[\text{M}]^+ - \text{H}_2\text{O}$ , 18.8), 314 (30.8), 288 (19.6), 243 (21.0), 218 (21.1), 179 (19.7), 178 (34.6), 166 (35.4), 165 (48.1), 164 (54.4), 150 (12.0), 145 (22.4), 131 (31.6), 119 (36.0), 117 (37.1), 105 (69.0), 99 (35.7), 95 (36.8), 93 (43.9), 81 (44.9), 79 (57.6), 71 (60.9), 67 (53.1), 55 (78.4), 43 (100);

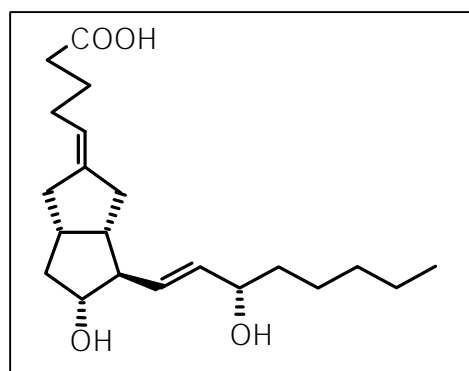
## VI.6.2.114.

**[3aS-(2E,3α,4α(1E,3R\*),5β,6α]-5-[Hexahydro-5-hydroxy-4-(3-hydroxy-1-octenyl)-2(1H)-pentalenylidene]-pentanoic acid (26-5E) [69552-46-1]**

**[3aS-(2Z,3α,4α(1E,3R\*),5β,6α]-5-[Hexahydro-5-hydroxy-4-(3-hydroxy-1-octenyl)-2(1H)-pentalenylidene]-pentanoic acid (26-5Z) [69609-77-4]**

Durchführung der Reaktion wie unter Vorschrift VI.6.2.110 beschrieben, jedoch unter Verwendung von 1.1 g (2.5 mmol) Di-THP-Ether **696-15S** (**692-15S** mit THP).

Ausbeuten an **26-5E** und **26-5Z** vergleichbar.



**26-5E**: Schmp. 61-63 °C, Literatur: Schmp. 59-61 °C [172a], 64.5-66.5 °C [172b], 61-62.5 °C [159a], 62.4-63.3 °C [182].

$[\alpha]_D^{22} = +91.6^\circ$  (c = 0.6, CHCl<sub>3</sub>), Literatur:  $[\alpha]_D^{22} = +91^\circ$  (c = 1, MeOH [159a],  $[\alpha]_D^{25} = +66.8^\circ$  (c = 1.13, THF) [172a],  $[\alpha]_D^{20} = +92.2^\circ$  (c = 0.5, MeOH) [172b],  $[\alpha]_D^{20} = +90^\circ$  (c = 0.81, MeOH) [182].

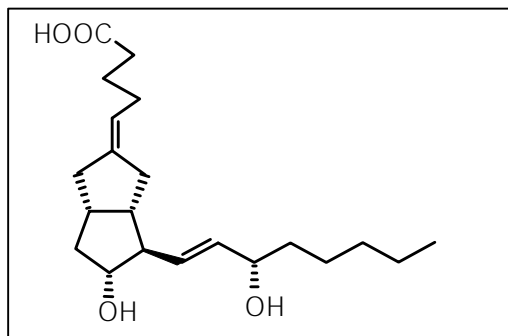
C<sub>21</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub>  
(350.5)

ber. **C** 71.96      **H** 9.78

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.70 (m, 2 H), 5.30 (s, br., 3 H), 5.10 (m, 1 H), 4.05 (m, 1 H), 3.90 (m, 1 H), 2.75-2.45 (2 m, 2 H), 2.35-2.25 (m, 1 H), 2.15-1.85 (m, 4 H), 1.80-1.30 (m, 8 H), 1.30-1.20 (m, 8 H), 0.85-0.75 (m, 3 H); ; Spektrum weitgehend in Übereinstimmung mit Literaturangaben [159a,172a,172b,182].

**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 177.07, 146.20, 133.44, 132.02, 119.50, 76.49, 72.97, 55.79, 45.59, 41.13, 40.90, 36.98, 34.53, 33.82, 31.67, 31.43, 29.68, 25.14, 24.38, 22.57, 14.00;

**MS** (EI, 200 °C): m/e (%) = in Übereinstimmung mit Literaturangaben [172a,172b].



**26-5Z:** Schmp. 108-109 °C, Literatur: Schmp. 112-114 °C <sup>[172a]</sup>; 113-114 °C <sup>[172b]</sup>; 107.5-108.8 °C <sup>[182]</sup>.

$[\alpha]_D^{22} = + 36.0^\circ$  (c = 0.9, CHCl<sub>3</sub>); Literatur:  $[\alpha]_D^{25} = + 35.3^\circ$  (c = 1.01, THF) <sup>[172a]</sup>;  $[\alpha]_D^{20} = + 40.1^\circ$  (c = 0.54, MeOH) <sup>[172b]</sup>;  $[\alpha]_D = + 39^\circ$  (c = 0.87, MeOH) <sup>[182]</sup>.

C<sub>21</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub>

ber. **C** 71.96

**H** 9.78

(350.5)

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 5.50$  (m, 2 H), 5.25 (m, 1 H), 4.75 (s, br., 2 H, -OH), 4.05 (m, 1 H), 3.65 (m, 1 H), 2.60-2.20 (m, 4 H), 2.15-1.85 (m, 3 H), 1.80-1.25 (m, 8 H), 1.30-1.20 (m, 8 H), 0.85-0.75 (m, 3 H); Spektrum weitgehend in Übereinstimmung mit Literaturangaben <sup>[172a,172b,182]</sup>.

**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 177.61, 142.56, 135.27, 133.38, 121.04, 76.49, 73.67, 57.67, 45.59, 41.13, 40.90, 36.75, 36.17, 33.04, 32.48, 31.64, 28.39, 25.20, 24.59, 22.58, 14.00$ ;