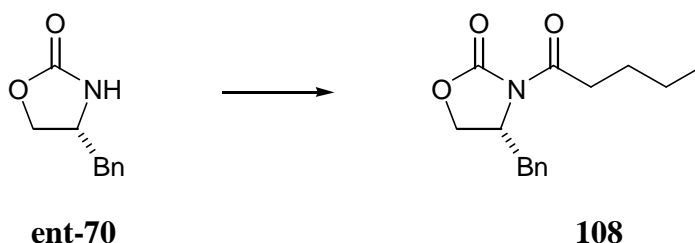


11.5 Synthese des C₁₇-C₂₅-Fragments (Baustein C)

(*R*)-4-(Phenylmethyl)-3-(1'-oxo-pentyl)-2-oxazolidinon (**108**)



Zu einer Lösung von 14.2 g (80 mmol) Evans-Auxiliar **ent-70** in 100 ml THF werden bei 0°C 50.0 ml (80 mmol, 1.00 eq) *n*-BuLi-Lsg. (1.6 M in Hexan) langsam zugetropft. Nach 20 min tropft man 10.0 ml (95 mmol, 1.05 eq) Valerylchlorid langsam zu und rührt im Anschluß weitere 15 min bei 0°C.

Nach Zugabe von 20 ml Wasser wird das organische Lösungsmittel weitgehend abgezogen, der Rückstand mit Ether aufgenommen und mit gesättigter NaHCO₃-Lösung sowie gesättigter NH₄Cl-Lösung ausgeschüttelt. Die etherische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum vom Solvens befreit. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hex/EE 3:1) erhält man 20.1 g (96%) Oxazolidinon **108** als farbloses Öl.

R_f = 0.60 (Hex/EE 1:1), blaßgelb;

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.38-7.17 (m, 5 H, Ar-H), 4.73-4.62 (m, 1 H, CH-Bn), 4.29-4.06 (m, 2 H, CH₂O), 3.24 (dd, *J*_{vic} = 3.5 Hz, *J*_{gem} = 13.5 Hz, 1 H, CH₂Ph), 3.05-2.81 (m, 2 H, CH₂CO), 2.76 (dd, *J*_{vic} = 10 Hz, *J*_{gem} = 13.5 Hz, 1 H, CH₂Ph), 1.75-1.61 (m, 2 H, CH₂), 1.50-1.34 (m, 2 H, CH₂), 0.95 (t, *J* = 7.5 Hz, 3 H, Me);

¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 173.31, 153.37, 135.26, 129.33, 128.85, 127.23, 66.04, 55.04, 37.81, 35.16, 26.25, 22.17, 13.78;

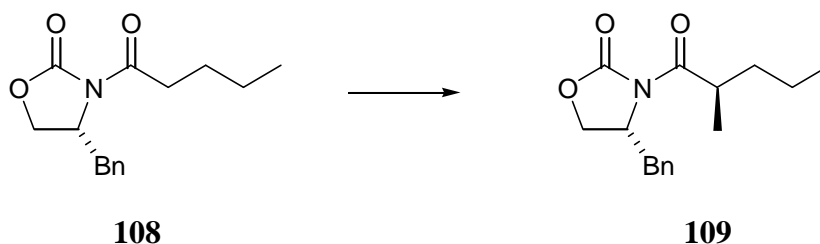
MS (EI, 70 eV, 60°C): *m/e* = 261 (17%, M⁺), 170 (23%, M – Bn), 117 (7%), 91 (15%, Bn), 85 (100%, C₅H₉O), 57 (20%, C₄H₉);

IR (KBr, Film): ν = 3087w, 3029w, 2959s, 2932s, 2873s, 1783vs, 1700vs, 1604w, 1498m, 1455m, 1389s, 1353s, 1329m, 1288m, 1261m, 1210vs, 1127m, 1096s, 1052m, 1022m, 1005m, 979w, 926w, 844w, 763s, 749s, 703s, 623w, 595w, 505w cm⁻¹;

[α]_D²⁰ = – 50.1 (c1.20, CHCl₃);

C₁₅H₁₉NO₃	(261.324)	ber.:	C 68.94	H 7.33	N 5.36
		gef.:	C 68.66	H 7.18	N 5.28.

(4*R*,2'*R*)-4-(Phenylmethyl)-3-(2'-methyl-1'-oxo-pentyl)-2-oxazolidinon (109)



Zu einer Lösung von 11.1 ml (78.8 mmol) Diisopropylamin in 80 ml THF werden 49.3 ml (78.8 mmol) BuLi-Lösung (1.6 M in Hexan) bei -78°C zugetropft und anschließend 30 min bei 0°C gerührt. Nach erneutem Kühlen auf -78°C werden 19.6 g (75.1 mmol) Oxazolidinon **108** in 50 ml THF zugetropft. Nach 30 min werden 9.4 ml (158 mmol, 2 eq) Methyljodid zugetropft und 2 h bei -78°C sowie 1 h bei 0°C ausgerührt.

Zur Aufarbeitung wird der Ansatz mit 10 ml einer wäßrigen NH₄Cl-Lösung versetzt und das anschließend organische Lösungsmittel weitgehend abgezogen. Der Rückstand wird mit CH₂Cl₂ und Wasser aufgenommen. Nach dem Trennen der Phasen wird die wäßrige noch zwei mal mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum vom Solvens befreit.

Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hex/EE 5:1) und anschließender HPLC-Trennung (9% EE in Hexan) erhält man 14.5 g (70%) **109** als farbloses Öl. Das Diastereomerverhältnis zu **109a** beträgt 17:1.

R_f = 0.65 (Hex/EE 1:1), blaßgelb;

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.38-7.20 (m, 5 H, Ar-H), 4.74-4.62 (m, 1 H, CH-Bn), 4.23-4.12 (m, 2 H, CH₂O), 3.72 (q, *J* = 7.5 Hz, 1 H, H-2), 3.26 (dd, *J*_{vic} = 3.5 Hz, *J*_{gem} = 13.5 Hz, 1 H, CH₂Ph), 2.76 (dd, *J*_{vic} = 10 Hz, *J*_{gem} = 13.5 Hz, 1 H, CH₂Ph), 1.79-1.61 (m, 2 H, CH₂), 1.47-1.24 (m, 2 H, CH₂), 1.21 (d, *J* = 7.5 Hz, 3 H, 2-Me), 0.90 (t, *J* = 7.5 Hz, 3 H, H-5);

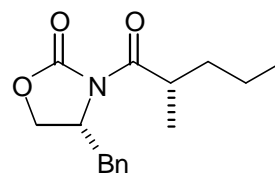
¹³C-NMR (67.9 MHz, CDCl₃): δ = 177.31, 153.02, 135.32, 129.41, 128.88, 127.28, 65.95, 55.31, 37.86, 37.40, 35.52, 20.36, 17.25, 14.03;

MS (EI, 70 eV, 100°C): $m/e = 275$ (28%, M^+), 184 (28%, $M - \text{Bn}$), 178 (9.1%), 117 (11%), 99 (100%, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}$), 91 (13%, Bn), 86 (14%), 71 (61%, C_5H_{11}), 43 (20%);

IR (KBr, Film): $\nu = 3029\text{w}$, 2960s, 2932s, 2873s, 1780vs, 1698vs, 1605w, 1498m, 1455s, 1385s, 1350s, 1289m, 1243s, 1210s, 1123w, 1097s, 1050m, 1015m, 972s, 919w, 838w, 762s, 748s, 703s, 593w, 507m cm^{-1} ;

$[\alpha]_D^{20} = -70.7$ (c1.25, CHCl_3);

C₁₆H₂₁NO₃	(275.351)	ber.:	C 69.79	H 7.69	N 5.09
		gef.:	C 69.26	H 7.48	N 4.81.

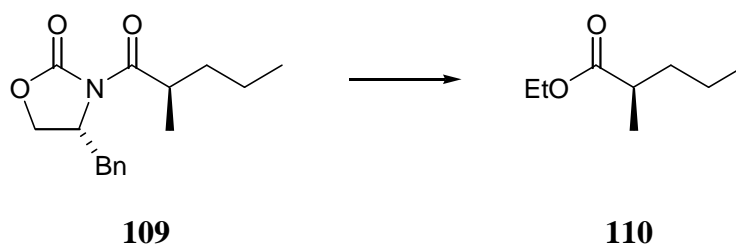


(4*R*,2'*S*)-Minderdiastereomer (109a)

¹H-NMR (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.38\text{-}7.15$ (m, 5 H, Ar-H), 4.74-4.62 (m, 1 H, CH-Bn), 4.22-4.10 (m, 2 H, CH_2O), 3.76 (q, $J = 7.5$ Hz, 1 H, H-2), 3.27 (dd, $J_{\text{vic}} = 3.5$ Hz, $J_{\text{gem}} = 13.5$ Hz, 1 H, CH_2Ph), 2.76 (dd, $J_{\text{vic}} = 10$ Hz, $J_{\text{gem}} = 13.5$ Hz, 1 H, CH_2Ph), 1.83-1.67 (m, 2 H, CH_2), 1.48-1.31 (m, 2 H, CH_2), 1.16 (d, $J = 7.5$ Hz, 3 H, 2-Me), 0.95 (t, $J = 7.5$ Hz, 3 H, H-5);

¹³C-NMR (67.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 177.12$, 152.90, 135.21, 129.29, 128.69, 127.06, 65.78, 55.09, 37.80, 37.04, 35.77, 20.05, 16.46, 13.88 ppm.

(*R*)-2-Methyl-1-pentansäure-ethylester (110)



Eine Lösung von 14.4 g (52.3 mmol) **109** in 90 ml Ethanol werden mit 4.4 ml (0.5 eq) Tetraethylorthotitanat $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ versetzt und 14 h am Rückfluß gekocht (Bad 90°C).

Zur Aufarbeitung wird der Ansatz mit 90 ml Essigester versetzt und langsam 2 ml Wasser zugetropft. Nach 30 min Rühren wird der entstandene Niederschlag über eine mit Cellite beschickte G4-Fritte abgetrennt und das Filtrat über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum vom Solvens befreit. Der Rückstand wird in Hexan aufgenommen und erneut im Vakuum vom Solvens befreit. Das nun ausfallende Evans-Auxiliar **ent-70** wird über eine Fritte abgetrennt und mit Hexan gewaschen. Nach Destillation bei vermindertem Druck erhält man 5.37 g (71%) Ethylester **110** als farblose Flüssigkeit.

KP = 84 - 87°C (100 mbar);

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 4.12 (d, *J* = 7.5 Hz, 2 H, CH₂O), 2.43 (dq, *J* = 7.5 Hz, 1 H, H-2), 1.72-1.57 (m, 1 H, CH₂), 1.45-1.21 (m, 3 H, CH₂), 1.25 (t, *J* = 7.5 Hz, 3 H, CH₃CH₂O), 1.14 (d, *J* = 7.5 Hz, 3 H, 2-Me), 0.90 (t, *J* = 7.5 Hz, 3 H, 5-H);

¹³C-NMR (67.9 MHz, CDCl₃): δ = 176.92, 60.00, 39.27, 35.92, 20.34, 16.98, 14.21, 13.90;

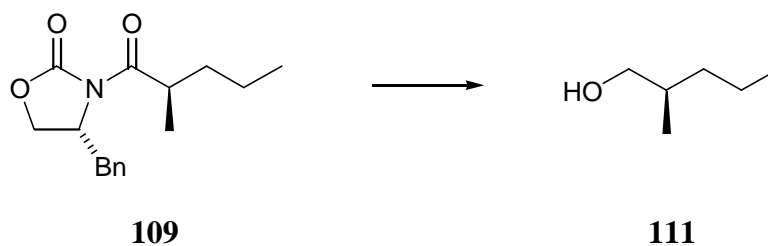
MS (EI, 80 eV, 20°C): *m/e* = 144 (7.0%, M⁺), 129 (21%, M - CH₃), 115 (49%, M - C₂H₅), 102 (100%, M - C₃H₆), 99 (74%, M - OEt), 87 (46%), 73 (48%, CO₂Et), 71 (94%, C₅H₁₁) 55 (60%), 43 (99%), 32 (33%);

IR (KBr, Film): ν = 2962s, 2936s, 2876m, 1735ss, 1466m, 1378m, 1349w, 1273w, 1250w, 1182s, 1150s, 1086w, 1055w, 1036w, 937w, 860w, 742w cm⁻¹;

[α]_D²⁰ = -17.1 (c1.48, CHCl₃);

C₈H₁₆O (144.216).

(R)-2-Methyl-1-pentanol (111)



Zu einer Suspension aus 1.16 g (30.5 mmol) LAH in 100 ml Ether werden bei -20°C 10.1 g (36.75 mmol) **109** in 50 ml Ether unter Rühren langsam zugetropft. Nach 30 min vernichtet

man überschüssiges LAH durch Zutropfen von *iso*-Propanol, bis keine Gasentwicklung mehr zu erkennen ist. Durch Zugabe von 3.8 ml Wasser (4 eq zum LAH) auf 10 g Kieselgel wird der Aluminiumkomplex zerlegt. Nach 2 h Rühren bei RT wird die Suspension mit 10 g MgSO₄ versetzt, weitere 10 min gerührt, über eine G3-Fritte abgesaugt, mit Ether nachgewaschen und im Vakuum vom Solvens befreit.

Eine Destillation bei vermindertem Druck ergibt 3.27 g (88%) Alkohol **111** als farblose Flüssigkeit.

KP = 88 – 90°C (100 mbar),

¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 3.51 (dd, *J* = 5.5 + 11 Hz, 1 H, H-1), 3.41 (dd, *J* = 6.0 + 11 Hz, 1 H, H-1), 1.72 (bs, 1 H, OH), 1.70-1.56 (m, 1 H, H-2), 1.43-1.30 (m, 2 H, CH₂), 1.30-1.17 (m, 1 H, CH₂), 1.16-1.03 (m, 1 H, CH₂), 0.92 (d, *J* = 7.5 Hz, 3 H, 2-Me), 0.90 (t, *J* = 7.5 Hz, 3 H, 5-H);

¹³C-NMR (67.9 MHz, CDCl₃): δ = 68.32, 35.44, 35.37, 20.02, 16.49, 14.28;

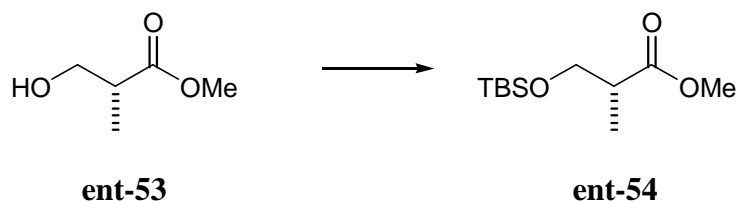
MS (EI, 80 eV, 20°C): *m/e* = 84 (19%, M – H₂O), 71 (37%, M – CH₂OH), 70 (31%), 69 (22%), 56 (18%), 56 (18%), 55 (24%), 43 (100%, CH₂CH₂CH₃), 41 (31%);

IR (KBr, Film): ν = 3342br, 2957s, 2929s, 2873s, 1467s, 1458s, 1379m, 1217w, 1127w, 1047s, 1029s, 983m, 940w, 889w, 740m, 653w, 539w, 513w cm⁻¹;

[α]_D²⁰ = + 12.3 (c1.12, CHCl₃) [Lit.¹¹⁵: + 12.77 (c9.13, CHCl₃);

C₆H₁₄O (102.178).

(*R*)-3-(*tert.*-Butyl-dimetylsilyloxy)-2-methyl-propionsäuremethylester (ent-54**)**



630 mg (5.33 mmol) Roche-Ester **ent-53** werden analog der Vorschrift von **54** silyliert.

¹¹⁵ R. E. Zelle, M. P. DeNinno, H. G. Selnick, S. J. Danishefsky* *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 5032-5036.

Man erhält 1.21 g (98%) Silylether **ent-54** als farbloses Öl.

$R_f = 0.7$ (Hex/EE 1:1), blau (mit Cersulfat);

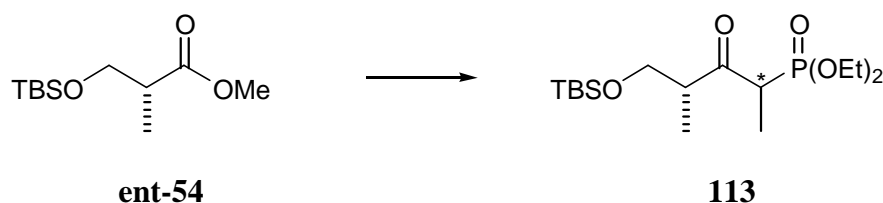
¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): $\delta = 3.74$ (dd, $J = 10 + 7$ Hz, 1 H, H-3), 3.65 (s, 3 H, OMe), 3.62 (dd, $J = 10 + 7$ Hz, 1 H, H'-3), 2.69-2.55 (m, 1H, H-2), 1.10 (d, $J = 7.5$ Hz, 3 H, Me), 0.84 (s, 9 H, Si-tBu), 0.01 (s, 6 H, Si-Me);

¹³C-NMR (67.9 MHz, CDCl₃): $\delta = 175.46, 65.22, 51.48, 42.51, 25.75, 18.18, 13.43, -5.53$;

$[\alpha]_D^{20} = -18.9$ (c1.50, CHCl₃);

C₁₁H₂₄O₃Si (232.398).

(3*R*)-4-*tert.*-Butyldimethylsilyloxy-1,3-dimethyl-2-oxo-butan-phosphonsäure-diethylester (**113**)



Zu einer Lösung von 5.25 ml (8.4 mmol, 1.5 eq) *n*-BuLi-Lösung (1.6 M in Hexan) in 10 ml Ether wird bei -20°C 1.18 ml (8.4 mmol, 1.5 eq) Diisopropylamin zugetropft. Nach 20 min wird der Ansatz auf -78°C gekühlt und bei strenger Temperaturkontrolle langsam 1.40 ml (8.4 mmol, 1.5 eq) Diethylethanphosphonat zugetropft. Nach weiteren 30 min werden 1.30 g (5.6 mmol) Methylester **ent-54** in 3 ml Ether langsam zugetropft und 2 h bei -78°C sowie 1 h bei 0°C ausgerührt.

Zur Aufarbeitung wird der Ansatz mit 2 N H₂SO₄ neutralisiert und mit Ether und Wasser aufgenommen. Die Phasen werden getrennt, die wäßrige zweimal nachextrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit NaHCO₃-Lösung, Wasser und Brine ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über MgSO₄, Entfernen des Solvens im Vakuum und säulenchromatographischer Reinigung (Hex/EE 1:1) erhält man 1.62 g (79%) β -Ketophosphonat **113** im Diastereomerenverhältnis von etwa 2:1 als farbloses mobiles Öl.

$R_f = 0.35$ (Hex/EE 1:1), weiß;

¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 4.13-3.97 (m, 4 H, POCH₂), 3.81-2.96 (m, 4 H, H-1, H-3, H-4), 1.33/1.20 (d, *J* = 7.5 Hz, 3 H, 1-Me), 1.25 (t, *J* = 7.5 Hz, 6 H, Me), 1.03/0.93 (d, *J* = 7.5 Hz, 3 H, 3-Me), 0.80/0.78 (s, 9 H, Si-tBu), -0.04/-0.08 (s, 6 H, Si-Me);

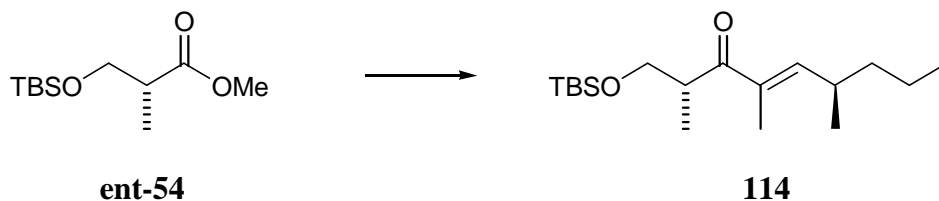
¹³C-NMR (67.9 MHz, CDCl₃): δ = 209.86, 208.96, 67.15, 64.42, 62.45, 62.36, 62.28, 48.81, 48.44, 46.96, 46.12, 44.22, 25.76, 25.68, 18.17, 18.02, 16.32, 16.23, 13.85, 12.43, 11.27, 11.17, 10.42, 10.33, -5.60, -5.77;

MS (EI, 80 eV, 50°C): *m/e* = 366 (0.13%, M), 365 (0.23%, M – 1), 351 (4.5%, M – CH₃), 321 (1.4%), 309 (100%, M – tBu), 281 (15%), 263 (6.0%), 253 (7.8%), 235 (24%), 223 (14%), 193 (6.1%), 166 (6.9%), 155 (9.0%), 109 (7.0%), 75 (17%), 73 (14%);

IR (KBr, Film): ν = 2979s, 2954s, 2933vs, 2857s, 1714vs, 1472s, 1462s, 1389s, 1361m, 1255vs, 1163w, 1124m, 1095s, 1051s, 1026vs, 962s, 838vs, 813m, 778s, 681w, 667w, 618w, 539w, 460w cm⁻¹;

C₁₆H₃₅O₅PSi	(366.514)	ber.:	C 52.43	H 9.63
		gef.:	C 51.63	H 8.96.

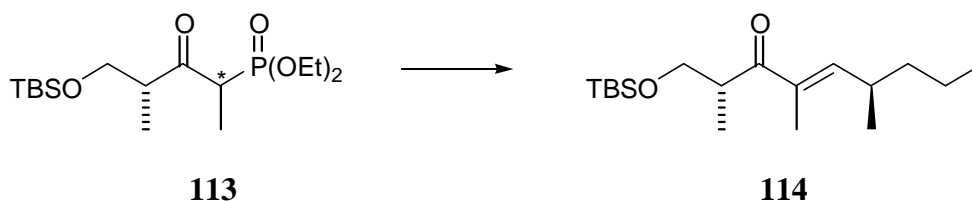
(2*R*,4*E*,6*R*)-1-*tert.*-Butyldimethylsilyloxy-2,4,6-trimethyl-non-4-en-3-on (114)



Zu einer Lösung von 1.29 ml (1.8 eq) Diethylethanphosphonat in 10 ml Ether werden bei –78°C 4.84 ml (1.8 eq) *n*-BuLi-Lösung (1.6 M in Hexan) langsam zugetropft. Nach 30 min werden 1.00 g (4.3 mmol) Methylester **ent-54** in 2 ml Ether langsam zugetropft und 90 min bei –78°C sowie 1 h bei 0°C ausgerührt. Nun wird dem Ansatz eine Gemisch aus 0.15 ml Wasser und 15 ml THF zugetropft, danach 520 mg (1.2 eq) den aus dem Alkohol **111** durch Swern-Oxidation gewonnenen Aldehyd **112** in 2 ml THF. Der Ansatz wird noch 12 h gerührt, wobei er bis auf RT aufwärmt.

Zur Aufarbeitung wird der Ansatz mit 5%iger NH₄Cl-Lösung versetzt und mit Ether und Wasser aufgenommen. Die Phasen werden getrennt, die wäßrige wird zweimal nachextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und Brine ausgeschüttelt über

MgSO₄ getrocknet und im Vakuum vom Solvens befreit. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hex/EE 20:1) und anschließender HPLC-Trennung (1% Diisopropylether/-Hexan, **114a**: Rt = 4.2 min, **114**: Rt = 7.2 min) erhält man 540 mg (40%) Enon **114** sowie 100 mg (7.5%) (Z)-Enon **114a** im Verhältnis von 5.4:1 als jeweils farbloses Öle.



Zu einer Suspension von 400 mg (0.8 eq) aktiviertem Bariumhydroxid in 5 ml THF werden bei RT 1.04 g (2.84 mmol) Phosphonat **113** getropft. Nach 1 h wird die auf 0°C gekühlt und eine Lösung von 310 mg (1.1 eq) aus dem Alkohol **111** durch Swern-Oxidation gewonnenen Aldehyd **112** in 5.5 ml THF/Wasser 40:1 langsam zugetropft.

Nach 16 h wird der Ansatz mit einigen Tropfen 1 N HCl neutralisiert und mit Ether sowie MgSO₄ versetzt. Dann wird der Ansatz nach 30 min über Cellite abgesaugt und im Vakuum vom Solvens befreit. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hex/EE 20:1) erhält man 730 mg (82%) Enon **114** als farbloses Öl.

$R_f = 0.70$ (Hex/EE 3:1), violett;

¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): $\delta = 6.35$ (dt, $J = 10 + 1.5$ Hz, 1 H, H-5), 3.80-3.70 (m, 1 H, H-1), 3.53-3.34 (m, 2 H, H-1, H-6), 2.62-2.45 (m, 1 H, H-2), 1.72 (d, $J = 1.5$ Hz, 3 H, 4-Me), 1.37-1.15 (m, 4 H, H-7, H-8), 0.98 (d, $J = 7.5$ Hz, 3 H, Me), 0.97 (d, $J = 7.5$ Hz, 3 H, Me), 0.89-0.80 (m, 3 H, 9-Me), 0.79 (s, 9 H, Si-tBu), -0.03 (s, 3 H, Si-Me), -0.05 (s, 3 H, Si-Me);

¹³C-NMR (67.9 MHz, CDCl₃): $\delta = 205.13, 148.34, 135.61, 66.31, 41.90, 39.16, 33.36, 25.78, 20.59, 20.02, 18.17, 14.74, 14.07, 11.62, -5.58$;

MS (EI, 80 eV, 30°C): $m/e = 312$ (0.50%, M⁺), 311 (0.84%), 297 (29%, M - CH₃), 255 (100%, M - tBu), 241 (22%), 225 (14%), 213 (17%), 199 (28%), 185 (55%), 171 (32%), 163 (22%), 155 (36%), 139 (37%), 121 (31%), 115 (37%), 105 (35%), 93 (26%), 89 (35%), 83 (27%), 75 (66%, Me₂SiOH), 69 (40%), 58 (28%), 54 (31%), 41 (33%);

IR (KBr, Film): $\nu = 2958s, 2929s, 2858s, 1666s, 1463s, 1382m, 1257s, 1102s, 1039m, 1006m, 939w, 837s, 777s, 733w, 667m$ cm⁻¹;

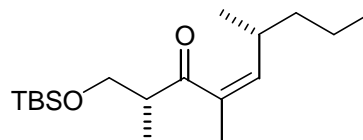
$[\alpha]_D^{20} = -28.7$ (c1.25, CHCl₃);

HRMS: $[C_{17}H_{33}O_2Si]^+$ ($M - CH_3$)

ber.: 297.22484

gef.: 297.22498;

$C_{18}H_{36}O_2Si$ (312.572);

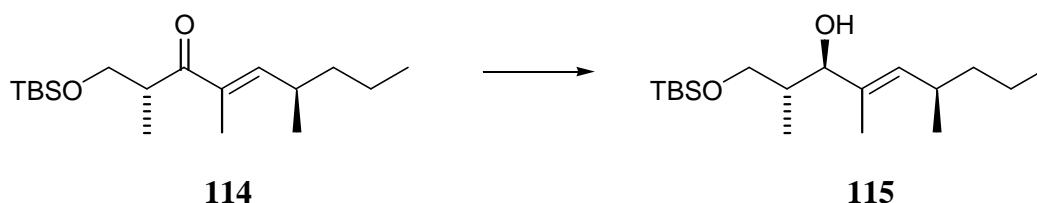


Nebenprodukt (Z)-Enon (114a)

1H -NMR (270 MHz, $CDCl_3$): δ = 5.30 (dt, J = 10 + 1.5 Hz, 1 H, H-5), 3.87-3.77 (m, 1 H, H-1), 3.56-3.46 (m, 1 H, H-1), 3.06-2.92 (m, 1 H, H-6), 2.58-2.42 (m, 1 H, H-2), 1.86 (d, J = 1.5 Hz, 3 H, 4-Me), 1.25-1.15 (m, 4 H, H-7, H-8), 1.02 (d, J = 7.5 Hz, 3 H, Me), 0.90 (d, J = 7.5 Hz, 3 H, Me), 0.86-0.78 (m, 3 H, 9-Me), 0.83 (s, 9 H, Si-tBu), 0.00 (s, 3 H, Si-Me), -0.01 (s, 3 H, Si-Me);

^{13}C -NMR (67.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 209.36, 142.27, 134.76, 65.26, 47.06, 39.70, 33.32, 25.83, 20.94, 20.64, 20.50, 18.25, 14.19, 13.27, -5.54 ppm.

(2R,3R,4E,6R)-1-tert.-Butyldimethylsilyloxy-3-hydroxy-2,4,6-trimethyl-non-4-en (115)



Zu einer Lösung von 625 mg (2.0 mmol) Enon **114** und 55 mg (0.1 eq) Methyl-Corey-Katalysator in 3 ml THF werden bei 0°C 1.2 ml (0.6 moleq) einer Lösung von $BH_3 \cdot THF$ (1.00 M in THF) zutropfen. Nach 10 min wird etwas Methanol zugetropft und weitere 30 min gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum größtenteils abgezogen und der Rückstand mit Ether/Wasser aufgenommen. Die Phasen werden getrennt, die wäßrige zweimal nachextrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit $NaHCO_3$ -Lösung und Brine ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über $MgSO_4$, Entfernen des Solvens im Vakuum, säulenchromatographischer Reinigung (Hex/EE 3:1) und anschließender HPLC-Trennung (2% EE/Hexan, **115**: R_t = 4.5 min, **116**: R_t = 5.0 min) erhält man erhält man 390 mg (62%) **115** und 45 mg (7%) **116** im Diastereomerenverhältnis von 90:10 als farblose Öle.

$R_f = 0.60$ (Hex/EE 3:1), tiefblau;

¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): $\delta = 5.11$ (dt, $J = 9.0$ Hz, 1 H, H-5), 4.05 (d, $J = 1.5$ Hz, 1 H, OH), 3.82-3.62 (m, 2 H, H-1, H-6), 3.56 (dd, $J = 10 + 8.5$ Hz, 1 H, H-1), 2.45-2.28 (m, 1 H), 1.83-1.77 (m, 1 H), 1.59 (d, $J = 1.5$ Hz, 3 H, 4-Me), 1.31-1.12 (m, 4 H, H-7, H-8), 0.92 (d, $J = 7.5$ Hz, 3 H, Me), 0.90-0.78 (m, 3 H, 9-Me), 0.88 (s, 9 H, Si-tBu), 0.67 (d, $J = 7.5$ Hz, 3 H, Me), 0.06 (s, 6 H, Si-Me₂);

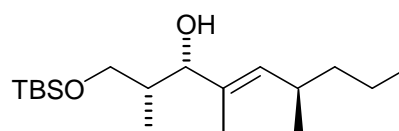
¹³C-NMR (67.9 MHz, CDCl₃): $\delta = 135.06, 133.99, 84.37, 68.96, 38.99, 37.19, 31.75, 25.83, 21.04, 20.67, 18.11, 14.20, 13.58, 11.06, -5.58, -5.67$;

MS (EI, 70 eV, 140°C): $m/e = 314$ (8.3%, M⁺), 257 (17%, M – tBu), 243 (13%), 215 (34%), 173 (9.2%), 165 (77%), 145 (19%), 123 (21%), 105 (65%), 95 (23%), 75 (100%, Me₂SiOH), 69 (28%), 55 (11%), 43 (11%);

IR (KBr, Film): $\nu = 3467_{br}, 2954_{vs}, 2926_{vs}, 2857_s, 1462_s, 1387_m, 1387_m, 1360_w, 1255_s, 1092_s, 1005_s, 837_{vs}, 777_s, 741_w, 667_w$ cm⁻¹;

$[\alpha]_D^{20} = -24.6$ (c0.70, CHCl₃);

C₁₈H₃₈O₂Si	(314.588)	ber.:	C 68.73	H 12.18
		gef.:	C 69.24	H 11.82;

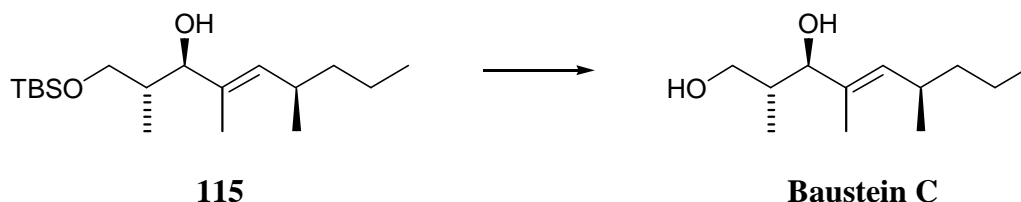


(3S)-Minderdiastereomer (116)

¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): $\delta = 5.23$ (dt, $J = 10$ Hz, 1 H, H-5), 4.13 (bs, 1 H, OH), 3.83-3.75 (m, 1 H), 3.73-3.63 (m, 2 H), 2.47-2.32 (m, 1 H), 1.92-1.74 (m, 1 H), 1.46 (d, $J = 1.5$ Hz, 3 H, 4-Me), 1.36-1.12 (m, 4 H, H-7, H-8), 0.93 (d, $J = 7.5$ Hz, 3 H, Me), 0.93-0.82 (m, 3 H, 9-Me), 0.90 (s, 9 H, Si-tBu), 0.86 (d, $J = 7.5$ Hz, 3 H, Me), 0.05 (s, 6 H, Si-Me₂);

¹³C-NMR (67.9 MHz, CDCl₃): $\delta = 133.36, 131.72, 78.18, 67.74, 39.98, 37.34, 31.78, 25.86, 21.14, 20.71, 18.20, 14.22, 13.60, 10.24, -5.59$;

$[\alpha]_D^{20} = -26.9$ (c1.30, CHCl₃).

(2R,3R,4E,6R)-1,3-Dihydroxy-2,4,6-trimethyl-non-4-en (Baustein C)

345 mg (1.10 mmol) Silylether **115** werden analog der Vorschrift für **95** mit PPTS in Methanol behandelt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hex/EE 1:1) erhält man 210 g (95%) **Baustein C** als farbloses Öl.

$R_f = 0.25$ (Hex/EE 1:1), tiefblau;

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.14$ (d, $J = 9.5$ Hz, 1 H, H-5), 3.85 (d, $J = 9.5$ Hz, 1 H, H-3), 3.79-3.58 (m, 2 H, H-1), 2.47-2.30 (m, 1 H), 2.00-1.84 (m, 1 H), 1.62 (d, $J = 1.5$ Hz, 3 H, 4-Me), 1.37-1.10 (m, 4 H), 0.95 (d, $J = 7.5$ Hz, 3 H, Me), 0.92-0.81 (m, 4 H, H-7, H-8), 0.70 (d, $J = 7.5$ Hz, 3 H, Me);

$^{13}\text{C-NMR}$ (67.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 135.93, 134.23, 85.48, 68.57, 39.73, 37.18, 31.75, 20.94, 20.64, 14.16, 13.71, 10.83$;

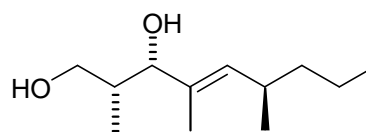
MS (EI, 80 eV, 60°C): $m/e = 200$ (5.3%, M^+), 182 (9.1%, $\text{M} - \text{H}_2\text{O}$), 141 (95%, $\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7\text{O}$), 129 (28%), 123 (30%), 111 (32%, C_8H_{11}), 97 (56%), 83 (19%), 71 (100%), 69 (36%), 55 (29%), 43 (31%);

IR (KBr, Film): $\nu = 3366$ br. s, 2957s, 2927s, 2970s, 1711m, 1657w, 1455s, 1377s, 1256w, 1087m, 1033s, 1004s, 978m, 880w, 740w, 573w cm^{-1} ;

$[\alpha]_D^{20} = -42.8$ (c1.22, CHCl_3), [Lit.¹¹⁶ -43.77 (c2.04, CHCl_3)];

C₁₂H₂₄O₂ (200.324);

¹¹⁶ Danishefsky JOC 1986, 51, 5032-1536.

**(3S)-Minderdiastereomer (117)**

$R_f = 0.28$ (Hex/EE 1:1), tiefblau;

¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): $\delta = 5.20$ (dd, $J = 9.5 + 1.5$ Hz, 1 H, H-5), 4.10 (d, $J = 4.5$ Hz, 1 H, H-3), 3.65 (d, $J = 5.5$ Hz, 1 H, H-1), 2.41-2.32 (m, 1 H), 2.30 (bs, 2 H, OH), 1.97-1.82 (m, 1 H), 1.60 (d, $J = 1.5$ Hz, 3 H, 4-Me), 1.38-1.14 (m, 4 H, H-7, H-8), 0.95-0.79 (m, 3 H, H-9), 0.93 (d, $J = 7.5$ Hz, 3 H, Me), 0.90 (d, $J = 7.5$ Hz, 3 H, Me);

¹³C-NMR (67.9 MHz, CDCl₃): $\delta = 134.26, 132.20, 78.74, 66.84, 39.84, 37.53, 31.72, 21.04, 20.64, 14.18, 13.37, 10.57$;

$[\alpha]_D^{20} = -55.6$ (c1.00, CHCl₃).