

Funktionalisierte Dioxide (*syn*-1,3) und Trioxide (*syn,syn*; *syn,anti*) des Tropilidens

Christoph Rücker, Wolfgang Seppelt, Hans Fritz und Horst Prinzbach *

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg i. Br.

Eingegangen am 14. Juli 1983

Von Tropiliden ausgehende, präparativ brauchbare Synthesen für die C-5-funktionalisierten *syn*-1,3-Tropiliden-dioxide (3–5) und für die C-8-funktionalisierten *syn,anti* (12–14) bzw. *syn,syn*-Trioxide (17, 18, 37) werden entwickelt. Anders als bei analogen Cyclohexan-Derivaten findet in *anti*-1,2-Epoxyalkoholen (z. B. 5a, 12a, 14a, 18a) intramolekulare Epoxidsubstitution („Epoxidwanderung“) – wenn überhaupt – nur unter massiven Bedingungen statt. Hingegen kann bei 1,4-*anti*-Epoxyalkoholen (z. B. 14a, 38) transannulare Epoxidsubstitution sehr rasch ablaufen. An Hand der *syn,syn*-Trioxid-Derivate 18a, d, 50 werden orientierende Versuche zur Regioselektivität bei nucleophiler Substitution (mit Phenylmethanthiol, Natriumazid, Hydrazin und Lithiumchlorid) angestellt.

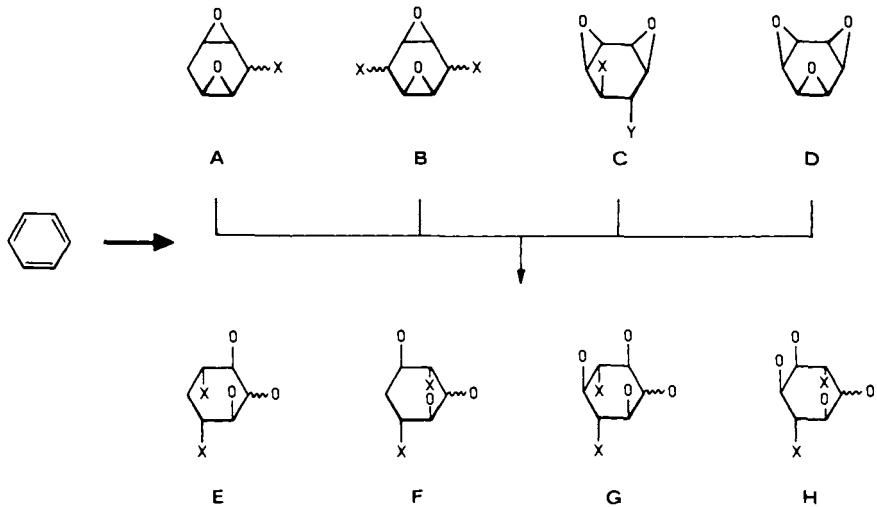
Functionalised Dioxides (*syn*-1,3) and Trioxides (*syn,syn*; *syn,anti*) of Tropilidene

With tropilidene as starting material preparatively useful syntheses are developed for C-5-functionalised *syn*-1,3-tropilidene dioxides (3–5) and C-8-functionalised *syn,anti*- (12–14) and *syn,syn*-trioxides (17, 18, 37), resp. In *anti*-1,2-epoxy alcohols (e.g. 5a, 12a, 14a, 18a) base-catalysed intramolecular epoxide substitution (“epoxide migration”) – in contrast to the findings with analogous cyclohexane derivatives – occurs under forcing conditions only, if at all. In *anti*-1,4-epoxy alcohols transannular epoxide substitution can be very efficient, however (e.g. 14a, 38). With the *syn,syn*-trioxides 18a, d, 50 preliminary experiments concerning the regioselectivity in nucleophilic substitutions are undertaken (with phenylmethanethiol, sodium azide, hydrazine, and lithium chloride).

In mehreren Arbeiten wurde über die von Benzol ausgehenden, durch hohe Selektivität und Effizienz ausgezeichneten Totalsynthesen für die Di- und Triepoxycyclohexane A–D berichtet. Daraus war auch ersichtlich, wie sich die Zielsetzung von den primär mechanistisch orientierten Fragestellungen der „Tris- σ -homobenzol“-Chemie ($[\sigma_2 + \sigma_2 + \sigma_2]$ -Cycloreversion) in den präparativ-synthetischen Bereich der u. a. als Antibiotikakomponenten interessierenden polyfunktionalisierten Cyclohexane verschoben hat. So wurden mit den Bausteinen A–D außergewöhnlich leistungsfähige Synthesen für eine große Palette stereochemisch komplexer 1,3- und 1,4-disubstituierter Cyclohexantriole¹⁾ und Cyclohexantetrole²⁾ (E–H) möglich (Schema 1).

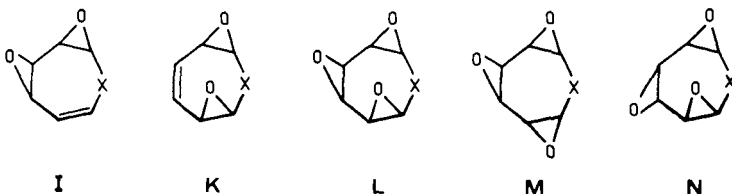
Auch die Tris- σ -homotropilidene interessierten zunächst unter mechanistischen Aspekten. So war die eklatante Verschiedenheit zwischen D und dem *cis*-Tropilidentrioxid L (X = CH₂) in ihrer Bereitschaft zur $[\sigma_2 + \sigma_2 + \sigma_2]$ -Cycloreversion ein auf-

Schema 1



schlußreiches mechanistisches Kriterium³⁾. Analog zu den in Schema 1 formulierten Beziehungen sollten vor allem die C-8-funktionalisierten Derivate der bekannten Trioxide **L**–**N**^{3,4)} und vielleicht mehr noch die Diepoxy-Vorstufen **I**/**K** ($X = \text{CHOR}$, $C = \text{O}$) für die Synthese polyfunktionalisierter Cycloheptane, insbesondere von Diaminocycloheptiten, präparativ brauchbare Wege eröffnen. Derartige Derivate des Cycloheptans sind bislang nur vereinzelt bekannt geworden⁵⁾.

In einer nicht in allen Details optimierten Studie haben wir für die funktionalisierten Trophilidenoxide **I**–**N** verschiedene Herstellungsverfahren überprüft und orientierende Versuche zur selektiven Substitution unternommen. (In vorausgehenden Bemühungen war eine C-8-Funktionalisierung im Falle des *cis*-Trioxids **L** ($X = \text{CH}_2$) nicht gelungen³⁾.) Ergebnisse zu **I**, **L** und **M** sind in dieser, zu **K** und **N** in der nachfolgenden Arbeit⁶⁾ beschrieben.

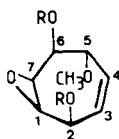
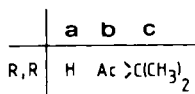
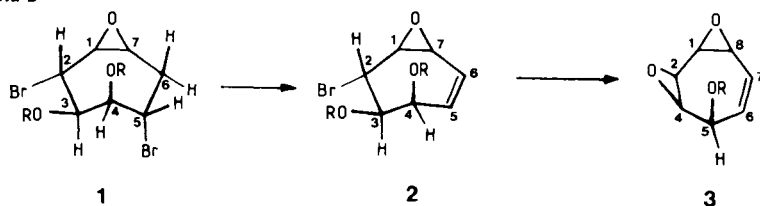
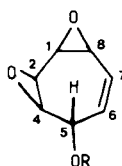
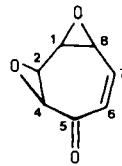


syn-1,3-Dioxid-Reihe **I**⁷⁾

Edukt für den in Schema 2 skizzierten Zugang zu den **I**-Abkömmlingen **3**–**5** ist das früher beschriebene $(1\alpha, 2\alpha, 3\beta, 4\beta, 5\alpha, 7\alpha)$ -Dibromepoxycycloheptandiol **1a**³⁾. In letzterem – mit inzwischen erheblich verbesserter Ausbeute über drei Schritte aus 1,3,5-Cycloheptatrien zugänglich – war mit $\text{KOH}/\text{MeOH}/\text{THF}$ quantitativ zweifache Epoxidcyclisierung zum nicht-funktionalisierten *cis*-(*syn, syn*)Trophilidtrioxid **L**

(X = CH₂) erreicht worden³⁾. Die Erwartung ging dahin, daß nach Schutz der beiden OH-Gruppen eine konkurrenzfreie HBr-Eliminierung zu **2** gelingt. Hierzu wurde **1a** konventionell acetyliert (**1b**) und acetalisiert (**1c**). In **1b** ist die HBr-Eliminierung bei quasi-*trans*-diaxialer Ausrichtung von 6 β -H und 5-Br ($J_{5,6\beta} = 1.5$ Hz) mit 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN, THF) schon bei 20°C rasch und ergibt einheitlich das kristalline **2b**. Wohl wegen der sehr labilen allylischen C7–O8-Bindung ist die Freisetzung des Diols **2a** nach dem NH₃-Verfahren nicht ohne Nebenreaktionen möglich; sie gelingt aber glatt mit katalytischen Mengen Natriummethanolat in Methanol. Auch im weniger mobilen Acetal **1c** verläuft die Olefinbildung zu **2c** ohne Komplikationen. Selbst bei vorsichtiger Spaltung⁸⁾ von **2c** ist erhebliche Epoxidöffnung jedoch unvermeidlich.

Schema 2


6

5

4
3a (Hz):

$J_{1,2} = 3$	$J_{7,8} = 2.5$
$J_{2,4} = 4$	$J_{8,1} = 3$
$J_{4,5} \leq 1$	$J_{1,7} = 1$
$J_{5,6} = 3$	$J_{7,8} = 2.5$
$J_{5,OH} = 6$	$J_{4,6} = 1.5$
$J_{6,7} = 11$	$J_{5,7} = 2.5$

4 (Hz):

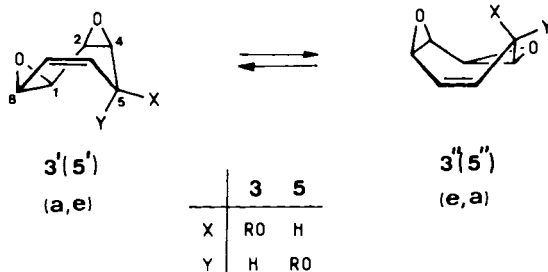
$J_{1,2} = 3.3$	$J_{8,1} = 3.5$
$J_{2,4} = 4$	$J_{1,7} < 1$
$J_{6,7} = 12.5$	$J_{2,8} \approx 1$
$J_{7,8} = 3.5$	$J_{4,6} = 1.8$

5a (Hz):

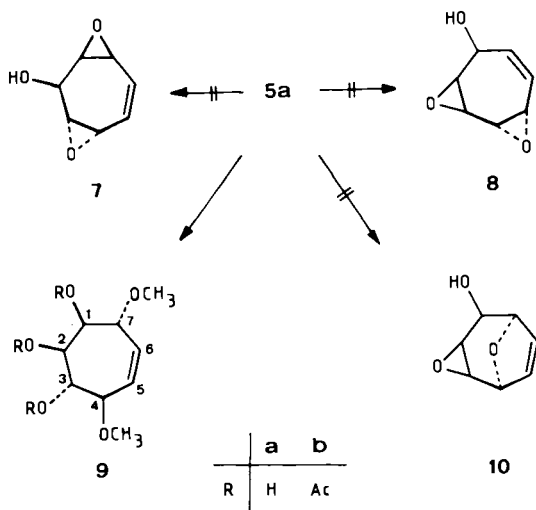
$J_{1,2} = 2$	$J_{7,8} = 4.2$
$J_{2,4} = 4.5$	$J_{8,1} = 4$
$J_{4,5} = 5$	$J_{4,6} < 1$
$J_{5,6} = 3.8$	$J_{5,7} \approx 2.5$
$J_{5,OH} = 5$	$J_{6,8} \approx 1$
$J_{6,7} = 11.5$	

2a bevorzugt in [D₆]Aceton (wie das Diacetat **2b**) eine gewristete Geometrie mit quasi-äquatorial-ständigen 2-Br/3-OH-Gruppen ($J_{2,3} = 8$, $J_{3,OH} = 5$ Hz)⁹⁾. Diese sind aber – wie am Molekülmodell ersichtlich ist – leicht in die quasi-axiale-Anordnung zu bringen, was im Experiment darin zum Ausdruck kommt, daß mit 1.1 Äquiv. KOH/Methanol bei 20°C die Cyclisierung zu **3a** ohne nachweisliche Substitution der

allylischen C7–O8- bzw. C8–O9-Bindung in **2a** bzw. **3a** (99% isoliert) abläuft¹⁰⁾. Die – präparativ genutzte¹¹⁾ – Leichtigkeit der Substitution an C-8 in **3a, b** manifestiert sich z. B. bei der CH₃ONa-katalysierten Spaltung des Acetats **3b**, wobei neben **3a** auch **6a** entsteht. Bei $J_{5,OH} = 6$ Hz (vgl. $J_{8,OH} = 12$ Hz für **17a**) und $J_{4,5} \leq 1$ Hz ist für den Diepoxyalkohol **3a** auch in aprotischem Medium ([D₆]Aceton) die H-überbrückte 1a,2e,4e,8a-Bootkonformation **3''** neben **3'** nicht wichtig, die OH-Gruppe bevorzugt quasi-äquatorial orientiert. Die zum Vergleich wünschenswerten Kopplungsdaten des Acetats **3b** konnten dem Spektrum nicht entnommen werden; auch die des an C-5 unsubstituierten Dioxids bzw. des carbocyclischen Analogens¹²⁾ stehen nicht zur Verfügung.



3a ist gegenüber milden Oxidationsmitteln wie Dichlordicyaninon oder Mangandioxid¹³⁾ beständig. Zu dem kristallinen Tropondioxid **4** kommt man mit Pyridiniumchlorochromat/NaOAc oder vorteilhafter nach Moriarty (RuO₂, NaIO₄)¹⁴⁾ in (nicht optimierter) 80proz. Ausbeute¹⁵⁾ ($\nu_{C=O} = 1686$ cm⁻¹, $\delta_{C=O} = 198.1$ (CDCl₃)). Epoxyketone können im allgemeinen ohne Gefährdung des Epoxidringes mit Natriumborhydrid zu Alkoholen reduziert werden. Die Erwartung, daß mit diesem sterisch wenig anspruchsvollen Reagenz die Komplexierung auf Seiten der Epoxidsauerstoffe die Richtung der Hydridaddition im Sinne von **5a** festlegt, wurde nicht erfüllt. In dem in ähnlichen Fällen diesbezüglich bewährten Ethanol¹⁸⁾ fallen die Epimeren **3a/5a** im Verhältnis von ca. 4:3 an, was andeutet, daß – anders als im Falle des Ketons **13a** – die sterischen und elektronischen Effekte gut ausbalanciert sind¹⁹⁾. **3a/5a** sind chromatographisch ohne nennenswerte Verluste trennbar. Einheitlich gelingt die Umwandlung **3a** → **5b(a)** mit dem Mitsunobu-Reagenz²⁰⁾, mit dem Nachteil, daß die Abtrennung des dabei anfallenden Hydrazindiesters Mühe macht. Dabei wurde gefunden, daß **5b** in Methanol/5 mol-% CH₃ONa – im Gegensatz zu **3b** und wahrscheinlich unter dem sterischen Einfluß des α -ständigen C-5-Restes – quantitativ in **5a** übergeht, und daß unter diesen Bedingungen weder „Epoxidwanderung“ (**7** bzw. **8**) noch transannuläre Substitution (**10**) erfolgt. Das bei Basenüberschuß und langer Reaktionszeit (2 Äquiv. LiOEt/EtOH, 20°C, Totalumsatz, 4 Tage) u. a. auftretende Dimethoxytriol **9a** (charakterisiert als Triacetat **9b**) dürfte indes unter Epoxidwanderung entstanden sein. Wie bei **3a/3b** hat auch bei **5a/5b** die Veresterung keinen maßgeblichen Einfluß auf die Vorzugsgeometrie (weitgehend gleiche J -Werte). Von **3a** ist **5a** bei sonst sehr ähnlichen J -Werten durch $J_{4,5} (\leq 1$ bzw. 5 Hz) und vor allem auch $J_{7,8}$ (2.5 bzw. 4.2 Hz) unterschieden. Dementsprechend dürfte auch für **5a(b)** die Vorzugskonformation durch die quasi-e-Stellung des 5-RO-Restes bestimmt sein (**5''**).



syn,anti-Trioxid-Reihe M⁷⁾

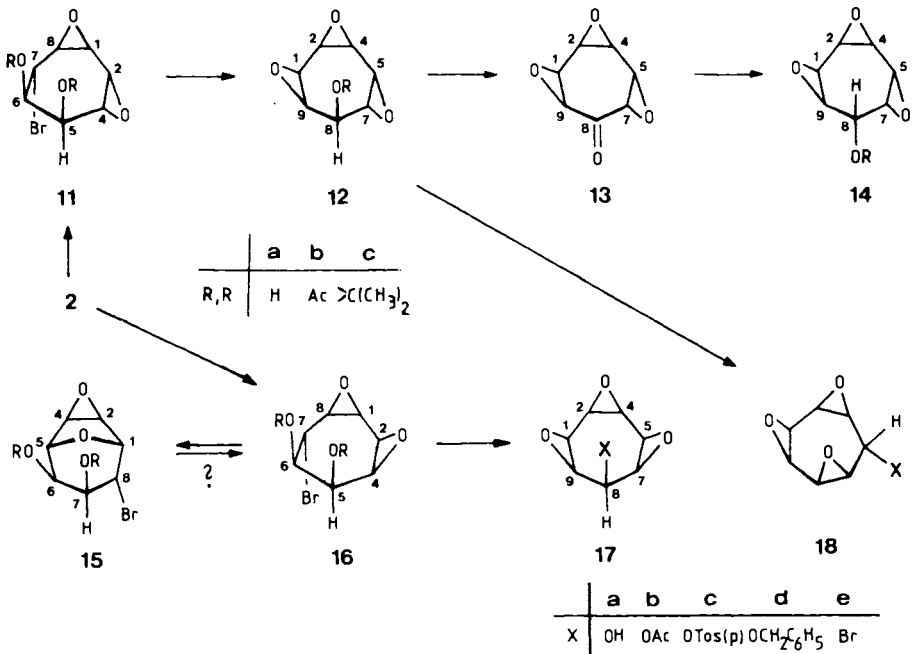
Bei der Epoxidierung cyclischer Allylalkohole bestimmter Ringgröße wurde je nach Oxidationsmittel (Persäuren bzw. *tert*-Butylhydroperoxid/Übergangsmetallkatalyse) hohe Stereoselektivität erzielt^{21,22)}. Es bot sich deshalb an, über entsprechende Behandlung von **3a** (**5a**) die *syn,anti*- bzw. *syn,syn*-Trioxid-Reihen **M/L** aufzubauen.

Im Einklang mit früheren Erfahrungen³⁾ ist **3a** auch gegenüber den aggressiveren Persäuren (*m*-Chlorperbenzoesäure, Trifluorperessigsäure) bei Raumtemperatur resistent bzw. wird unter verschärften Bedingungen – auch bei Zusatz effizienter Radikalfänger²³⁾ – hauptsächlich Polymerisation (5–10% Epoxidgemisch) ausgelöst. Auch bei der alkalischen Oxidation⁷⁾ des Ketons **4** blieben die Monomerausbeuten unzulänglich ($\approx 10\%$). Deutlich rascher als **3a** (oder **2b,c**) wird **2a** (Schema 3) oxidiert (*m*-Chlorperbenzoesäure, 20°C). Unter mehrfach variierten Bedingungen ließ sich indes (säurekatalysierte) Polymerisation nicht völlig unterdrücken. Das Monomergemisch (bestenfalls 60%), bestehend aus *anti*-Dioxid **11a,b** (55%) und jeweils wenig (ca. 5%) *syn*-Dioxid **16a** und/oder 3,9-Dioxatricycclus **15b**, wird chromatographisch getrennt. *p*-Nitroperbenzoesäure oder die CF₃CO₃H/K₂HPO₄-Kombination brachten keine Verbesserung. Es bleibt zu überprüfen, ob sich mit einer Persäure wie Benzoylperoxycarbaminsäure, die gerade bei säurelabilen Epoxiden Vorteile bietet²⁴⁾, höhere Ausbeuten erreichen lassen. **16a** z. B. ist derart säureempfindlich²⁵⁾, daß es sich in CDCl₃-Lösung rasch zersetzt. Ungeklärt bleibt die Herkunft von **15b** (zum Strukturbeweis vgl. das analoge Chlorid **31c**); mit **16a** als Quelle würden Br und O-3 formal ihre Plätze tauschen – im Sinne einer Beteiligung von O-3 an der C–Br-Heterolyse. Als sich bei ersten Versuchen zur katalytischen Oxidation^{21,22)} ähnliche Komplikationen und keineswegs einheitliche Produktbildung abzeichneten, wurde dieses Vorgehen zu **17a** zugunsten der in Schema 4 skizzierten Alternative aufgegeben.

11a und **16a** sind u. a. in den Kopplungen $J_{1,2}$ (0 bzw. 1.5 Hz) und $J_{4,5}$ (7 bzw. ≈ 1 Hz) verschieden. Die Kopplungen legen für **11a** und das Diacetat **11b** eine, im Ace-

tal **11c** noch eindeutiger, flache Wannenkonformation mit quasi-e-Ausrichtung sämtlicher Funktionen nahe. Die hohe Flexibilität des Gerüsts **11** bzw. die spannungsfreie Einstellung einer 6a,7a-Konformation spiegelt sich in der Leichtigkeit der Cyclisierung zu **12a** wider. Im KOH/Methanol-System (vgl. **2a** → **3a**) kommt bei 20 °C keine Konkurrenzreaktion zum Zuge. Nach Kristallisation des laut DC- und ¹H-NMR-Kontrolle einheitlichen Rohproduktes werden 94% des 8β-syn,anti-Triepoxyalkohols **12a** (DL-(1α,2α,4α,5β,7β,8β,9α)-3,6,10-Trioxatetracyclo[7.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]decan-8-ol) erhalten. Die praktisch gleichen Kopplungsverhältnisse in den ¹H-NMR-Spektren von **12a** und seinem Acetat **12b**, speziell die Tatsache, daß 8-H jeweils nur mit einem seiner

Schema 3

**11a** (Hz):

$J_{1,2} \approx 0$	$J_{8,1} = 3.8$
$J_{2,4} = 4$	$J_{5,\text{OH}} = 7$
$J_{4,5} = 7$	$J_{6,\text{OH}} = 4.5$
$J_{5,6} = 4.5$	$J_{1,4} = 1$
$J_{6,7} = 9$	$J_{2,8} = 1$
$J_{7,8} = 7.5$	

14a (Hz):

$J_{5,7} = 4$	$J_{9,1} = 4.5$
$J_{7,8} = 2.5$	$J_{8,\text{OH}} = 3$
$J_{8,9} = 5$	

12a (Hz):

$J_{1,2} = 2.8$	$J_{8,9} \approx 0$
$J_{2,4} = 3$	$J_{9,1} = 4.5$
$J_{5,7} = 4.5$	$J_{8,\text{OH}} = 5$
$J_{7,8} = 5$	$J_{2,5} = 1$

15b (Hz):

$J_{1,2} \approx 0$	$J_{6,7} = 5$
$J_{2,4} = 3$	$J_{7,8} = 10.5$
$J_{4,5} \approx 0$	$J_{8,1} = 4.5$
$J_{5,6} \approx 1.5$	

13 (Hz):

$J_{1,2} = 1.5$	$J_{5,7} = 3.5$
$J_{2,4} = 4.8$	$J_{7,9} = 1.7$
$J_{4,5} = 2.4$	$J_{9,1} = 4.8$

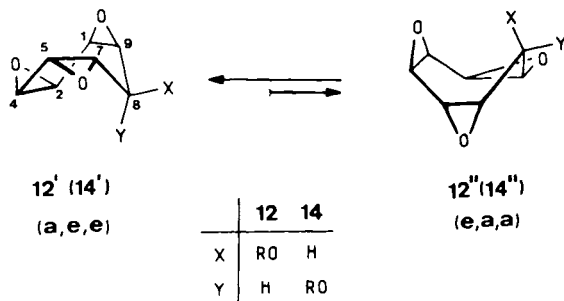
16a (Hz):

$J_{1,2} \approx 1.5$	$J_{6,7} = 8$
$J_{2,4} = 4$	$J_{7,8} = 6.5$
$J_{4,5} \approx 1$	$J_{8,1} = 4.5$

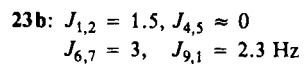
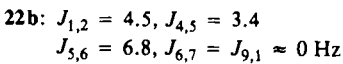
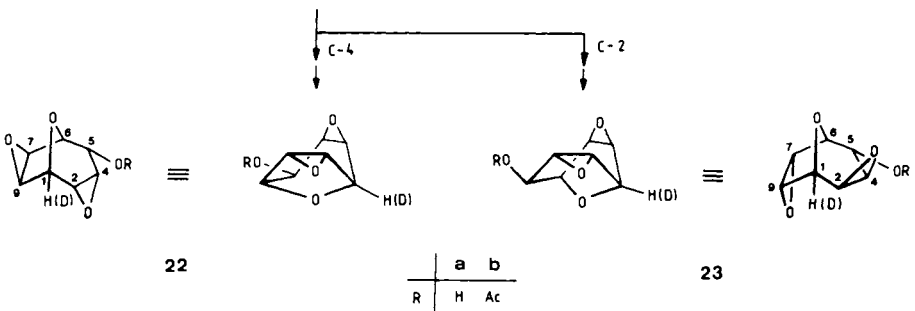
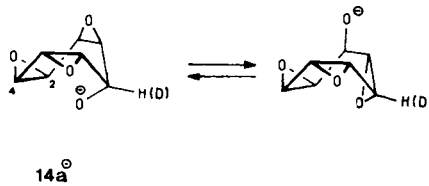
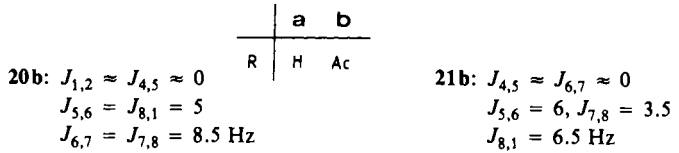
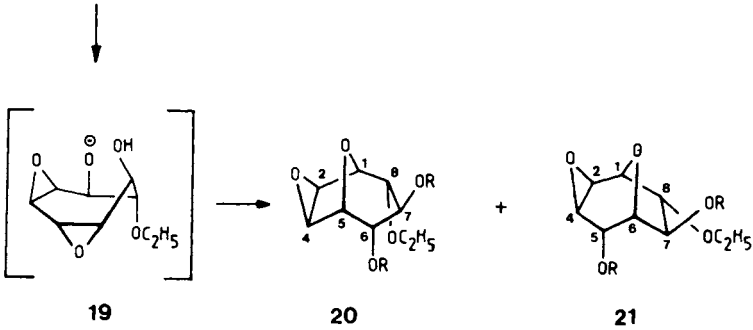
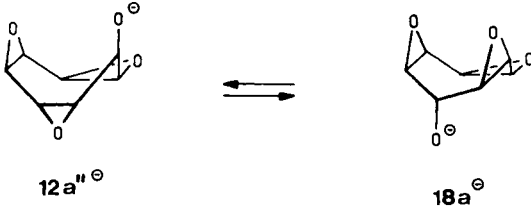
Nachbarprotonen nennenswert koppelt ($J = 5$ Hz), sowie die Größe von $J_{8,OH}$ (5 Hz) sind Hinweise darauf, daß das eventuell mit O3-H-überbrückte Boot **12''** im Gleichgewicht mit **12'** (Interplanarwinkel H8–C8–C9–H9 ca. 30° (**12''**) bzw. ca. 80° (**12'**)) deutlich benachteiligt ist.

Die Oxidation ($\text{RuO}_2/\text{NaIO}_4$) zum *syn,anti*-Trieoxyketon **13** ist problemlos ($>90\%$ isoliert, Schmp. 104°C , $\nu_{\text{C=O}} = 1727\text{ cm}^{-1}$, $\delta_{\text{C=O}} = 199.6$, $[\text{D}_6]$ Aceton). In dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) läßt sich durch Entkopplungsexperimente ein wie schon bei **4** die CO-Gruppe überspannendes Muster von Nachbarschaftsbeziehungen ableiten, für welches die in Schema 3 gegebene Zuordnung bei der Ähnlichkeit der – bezüglich der Epoxidringe – jeweils „inneren“ ($J = 3.5, 4.8$ und 4.8 Hz) und „äußeren“ Kopplungen ($J = 1.5, 1.7$ und 2.4 Hz) ungesichert bleibt.

Anders als bei **4** oder beim carbocyclischen *syn,anti*-Trishomotropen²⁶⁾ ist die NaBH_4 -Reduktion von **13** in Ethanol hochselektiv: In mindestens 95proz. Ausbeute wird der kristalline 8α -Alkohol **14a** isoliert. Auch bei gezielter Suche nach **12a** im Rohalkohol bzw. **12b** im direkt veresterten Rohprodukt ergaben sich dafür keine Hinweise ($^1\text{H-NMR}$, DC). Beurteilt nach den für die Vicinalpaare 7/8-H und 8/9-H an den extremen Bootmodellen abgeschätzten Interplanarwinkeln (30 bzw. 45° für **14'**, 85 bzw. 150° für **14''**) und den gemessenen 3J -Werten (CDCl_3 , 2.5 (1.2) bzw. 5 Hz) ist für **14a, b** – wie für **12a, b** – das *a,e,e*-Boot **14'** (mit axialem C-8-Rest) günstiger.



In **12a/14a** ist die OH-Gruppe jeweils *trans*-ständig (*ee* bzw. *aa*) zu einem der benachbarten Epoxidringe. Die Frage war damit einmal mehr gestellt (vgl. **5a**), ob die in Anhydrozuckern bzw. Anhydroinositen häufig rasche und auch präparativ genutzte „Epoxidwanderung“²⁷⁾ unter den konformativen bzw. stereoelektronischen Bedingungen von **12a/14a** bzw. ihrer Hydroxyat-Salze (**12a[⊖]/14a[⊖]**) abläuft bzw. sich im Falle von **12a** als Einstieg in die 8α -*syn,syn*-Trioxid-Reihe (**18a**) bewährt. Der unter den mäßig basischen Bedingungen seiner Isolierung beständige Alkohol **12a** bleibt auch bei mehrtägigem Stehenlassen (20°C) in KOH /Methanol oder in CH_3ONa /Methanol unverändert; erst beim Erwärmen auf oberhalb 50°C tritt Umwandlung ein zu einem nicht analysierten Gemisch aus mehreren Komponenten. Auch gegenüber Lithiumethanolat/Ethanol ist **12a** zwischen -78 und $+20^\circ\text{C}$ beständig. Beim Erwärmen (60°C) entsteht langsam das Zielmolekül **18a** als eines von (mindestens) drei Produkten (DC, $^1\text{H-NMR}$). Unter den im Exp. Teil beschriebenen Bedingungen liegen nach ca. 70proz. Umsatz, bei nur spurenhafte weiteren Anteilen (DC), vergleichbare Mengen



18a und der über das Ethanoladdukt **19** entstandenen Tricyclen **20a/21a** (ca. 1:2) vor. Trennung und $^1\text{H-NMR}$ -Charakterisierung erfolgten nach Acetylierung (**18b** bzw. **20b/21b**). Nach den Erfahrungen mit **18a** bzw. **18a**[⊖] (s. unten) versteht sich die vergleichsweise^{1,27} hohe Aktivierungsbarriere dieser „Epoxidwanderung“, während hinsichtlich der Rolle des Gegenions (Na^{\oplus} , Li^{\oplus}), speziell für die Besetzung von **12a**[⊖]-ähnlichen Konformationen, nur spekuliert werden kann. In weniger nucleophilen Medien sollte sich der intermolekulare Konkurrenzprozeß vermeiden lassen. Unter konformativen (und elektrostatischen?) Gesichtspunkten schienen die Voraussetzungen für die (hier „entartete“) Epoxidwanderung in **14a** günstiger als in **12a**. **14a** setzt sich in CH_3ONa /Methanol auch schneller um (bei Raumtemperatur) – unter transannularer Etherbildung zu den Tetracyclen **22a/23a**. Mit Lithiummethanolat (in Ethanol) (–78 bis +20°C) fallen diese praktisch quantitativ als 5:1-Gemisch (ca. 3:1 in THF) an; sie werden chromatographisch getrennt und zu **22b/23b** verestert. An Hand des mit NaBD_4 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) hergestellten [8-D]Alkohols **14a** wurde eine signifikante Beteiligung der Epoxidwanderung $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ausgeschlossen. Die Produkte **22a, b/23a, b** sind in den Grenzen der $^1\text{H-NMR}$ -Analytik ausschließlich an C-1 (nicht C-4 bzw. C-7) deuteriert. Offensichtlich ist diese transannulare Epoxidöffnung sehr viel schneller als die vicinale (bzw. die Addition von Lösungsmittel).

syn,syn-Trioxid-Reihe L^{6,7,28}

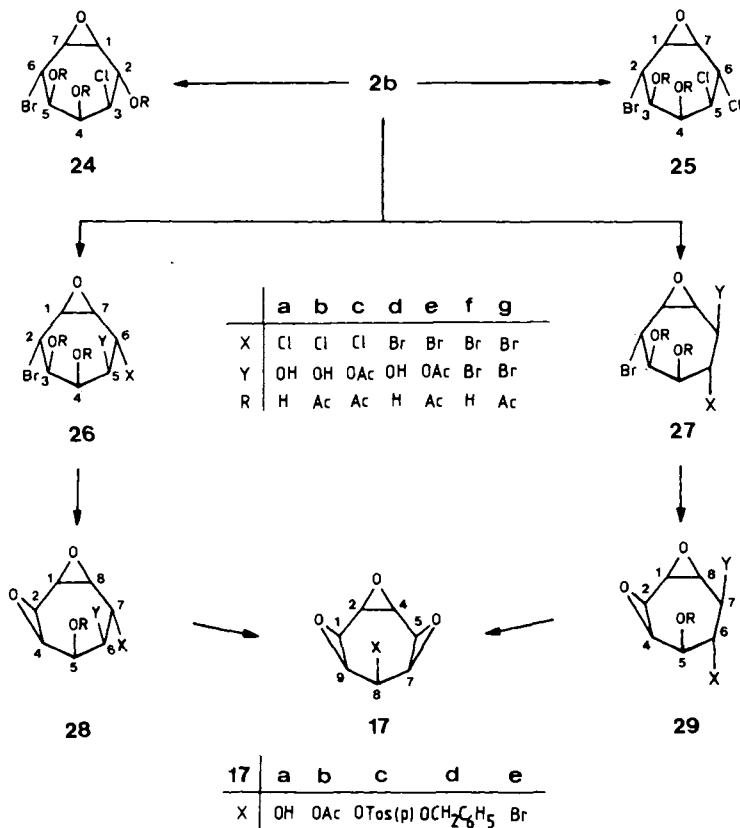
2a(b) ist auch Edukt in dem in Schema 4 skizzierten Zugang zum 8 β -*syn,syn*-Triepoxyalkohol **17a**. Für die (ionische) HOX-Addition²⁹ durfte mit der bei der Epoxidierung manifesten Begünstigung des X^{\ominus} -Angriffs von der α -Seite gerechnet werden, während Prognosen bezüglich der Konkurrenz zwischen C-5-/C-6-Addition bzw. den daraus resultierenden Halogenhydrinen **26/27** eher unsicher waren. Immerhin sollten beide Reihen über **28/29** zu **17a** führen.

Die zur effizienteren Abschirmung der β -Seite mit dem Diacetat **2b** durchgeführte Chlorhydrin-Bildung verläuft unter Standardbedingungen (*tert*-Butylhypochlorit in Aceton/Wasser 1:1, 50°C) hoch selektiv: Hauptprodukt (90%) ist das kristalline HOCl-Addukt **26b**, welches zum Triol **26a** und zum Triacetat **26c** derivatisiert wurde. Das mit $\leq 3\%$ unbedeutende zweite HOCl-Addukt **24b** ist daneben schwer erkennbar (DC, $^1\text{H-NMR}$) und wird erst nach Umwandlung von **26a** zu **28a(b)** abgetrennt. Zweite Nebenkomponekte (6%) ist das Cl_2 -Addukt **25b**. Von den möglichen vier HOCl- bzw. zwei Cl_2 -*trans*-Addukten werden demnach nur die aus C-5- β - bzw. C-6- α -Angriff resultierenden Diastereomeren gebildet. **26a – c** (1 α ,2 α ,3 β ,4 β ,5 β ,6 α ,7 α) sind strukturell speziell gegenüber **27a – c** (1 α ,2 α ,3 β ,4 β ,5 α ,6 β ,7 α) durch die ausgeprägte, zeitgemittelte „Beinahe-Symmetrie“ der peripheren Kopplungsmuster in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren und gegenüber **24a, b** durch die Abfolge der einzelnen Kopplungen abgesichert.

Zur *trans*-Stellung beider Halogenreste bezüglich Epoxidsauerstoff und vicinalen RO-Gruppen, zur großen Mobilität des Rings sowie zur unterschiedlichen nucleofugen Qualität der beiden Halogene³⁰ in **26a** passen Geschwindigkeit und Spezifität der Umsetzung mit KOH/Methanol (1.1 Äquivv.): Bei 20°C gewinnt man praktisch quantitativ das kristalline Chlordiepoxydiol **28a** (isoliert als Diacetat **28c**). Im Hinblick auf die Ähnlichkeit der für **28a(e)** in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ (CDCl_3) bestimmten peripheren ^3J -Werte

(u. a. $J_{5,6} = 4.5$ (4.8), $J_{6,7} = 8$ (8.2) Hz) sowie auf $J_{5,\text{OH}} = 8.5$ und $J_{6,\text{OH}} = 5$ Hz müssen die konformativen Verhältnisse ähnlich und damit in **28a** H-Brücken zu O-9 oder O-3 unerheblich sein.

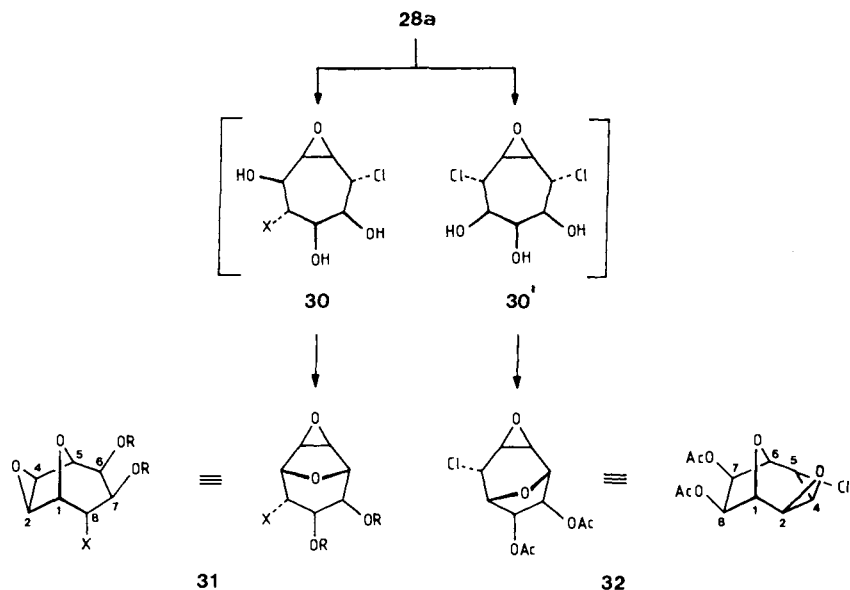
Schema 4



Die sehr viel schnellere Verdrängung des Bromrestes ist auch der Grund dafür, daß bei der Einwirkung von DBN auf das Diacetat **26b** nicht unter HCl-Eliminierung das zum Vergleich und als Vorstufe für **17a** erwünschte **16b**, sondern nach Acetylverschiebung³¹⁾ **28c** entsteht.

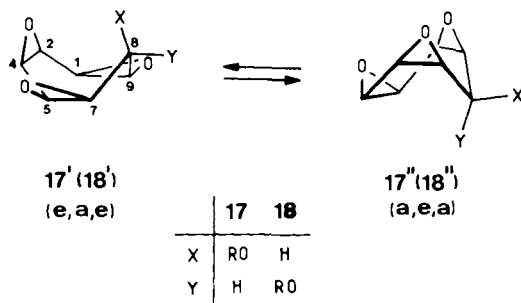
Bislang nicht ausgeräumte Komplikationen treten im abschließenden Epoxidring-schluß **28a** → **17a** wegen der sehr langsamen Cl⁻-Substitution auf. Nach Totalumsatz (1 Äquiv. KOH/Methanol oder CH₃ONa/Methanol, 20 °C, 24 h) werden nach Acetylierung durch PSC neben (wahrscheinlich zwei) sehr geringfügigen Komponenten (<5%, **31c/32**) jeweils ca. 35% des gesuchten Triepoxyacetats **17b** und des tricyclischen Epoxydiacetats **31b** erhalten. Selbst in dem bei ähnlichen Situationen vorteilhaften, weil weniger nucleophilen, System Natriumglycolat/Tetrahydrofuran³²⁾ ließ sich die Ausbeute an **17b** bestenfalls auf 50% (45%, bezogen auf **2b**) steigern. Daneben finden sich u. a. nach Acetylierung ca. 25% eines ca. 1 : 2-Gemisches der C₁₁H₁₃ClO₆-Ver-

bindungen (MS) **31c/32**. Die Konkurrenzprodukte **31/32** dürften über den Angriff von Methylat auf C-4 bzw. des im Verlauf freigesetzten Chlorids auf C-2 oder C-4 und transannuläre Cl⁻-Substitution³³⁾ entstanden sein. Dabei könnte das Fehlen der Zwischenprodukte **30/30'** andeuten, daß O-3 schon im Frühstadium der Epoxidöffnung eine für die transannuläre Substitution an C-7 günstige Anordnung erreicht.



	a	b	c
X	OCH ₃	OCH ₃	Cl
R	H	Ac	Ac

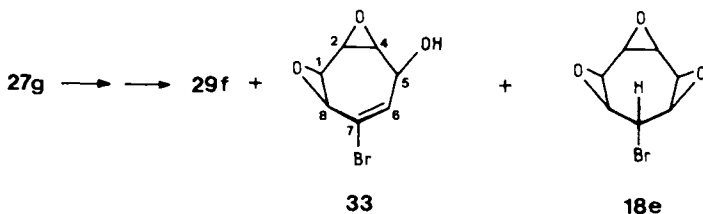
Aufschlußreich bezüglich der Konformation des Alkohols **17a** ((1 α ,2 α ,4 α ,5 α ,7 α ,8 β ,9 α)-3,6,10-Trioxatetracyclo[7.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]decan-8-ol) und des Acetats **17b** ist der Unterschied in den $J_{7,8}$ ($J_{8,9}$)-Kopplungen (4–5 bzw. 1 Hz). Mit $J_{8,OH} = 12$ Hz³⁴⁾ liegt **17a** hauptsächlich als „offenes“ Boot mit quasi-axialer, zu O-3 überbrückender OH-Gruppe (**17'**, e,a,e) vor und entspricht somit dem *cis*-Tropilidentrioxid-Grundgerüst, dessen



strukturelle Einzelheiten durch eine Röntgenstrukturanalyse bekannt sind (Interplanarwinkel $H7-C7-C8-H8\alpha = 34^\circ$, $H9-C9-C8-H8\alpha = 29^\circ$; $J_{7,8\alpha} = J_{9,8\alpha} = 6.5$ Hz)³¹. **17b** hingegen bevorzugt als Konsequenz der Acetat/O-3-Behinderung in **17'** die – zur Verminderung der O-6/O-10-Abstoßung wahrscheinlich abgeflachte – „geschlossene“ a,e,a-Konformation **17''** mit quasi-e-ständigem Acetatrest. Die sterischen Details der Tricyclen **31/32** sind u.a. durch die mit der Veresterung verknüpften ¹H-NMR-Verschiebungsänderungen und die z. B. im Vergleich mit **15b** und **22a,b/23a,b** analysierten, extensiven Kopplungsbeziehungen belegt.

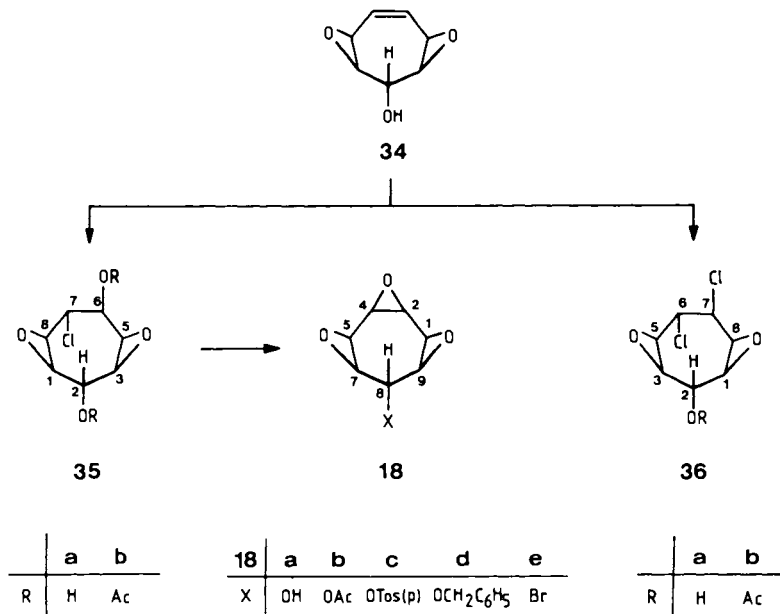
Die Konkurrenzreaktionen bei der Cyclisierung **28a** → **17a** ließen sich zurückdrängen, wenn nicht gar vermeiden, wenn statt des Chlorids das reaktivere Bromid **28d** (= **16a**) eingesetzt werden könnte. Eine ausreichend selektive HOBr-Addition (NBS/Aceton/Wasser, 50°C) an **2a(b)** ist indes nicht gelungen³⁵. Aus einem komplexen Produktgemisch (laut ¹H-NMR hauptsächlich resultierend aus Epoxidöffnungen) wurde nach Acetylierung das kristalline Dibromtriacetat **26e** nur in sehr geringen Mengen (≈ 3%) gewonnen. Die für **26a–c** konstatierte „Beinahe-Symmetrie“ ist im ¹H-NMR-Spektrum von **26e** perfekt.

Präparativ nicht befriedigend verliefen auch die Bemühungen, über Br₂-Addition an **2b**, d. h. über die Tri- bzw. Dibromidzwischenstufen **26f/28f** oder **27f/29f**, einen leistungsfähigen Zugang zum 8β-Triepoxybromid **17e** zu erschließen. Nachdem sich prinzipielle Komplikationen abzeichneten, wurden die Untersuchungen abgebrochen. Die wesentlichen Ergebnisse seien kurz mitgeteilt. **2b** nimmt bei 20°C (CCl₄) langsam ein Äquivalent Brom auf, wobei laut ¹H-NMR- und DC-Kontrolle zwei Dibromide im Verhältnis von ca. 6:1 anfallen. Die Hauptkomponente kristallisiert aus der Rohlösung rein aus (bis zu 75% isoliert) und ist als das (1α,2α,3β,4β,5α,6β,7α)-Tribromdiacetat **27g** gesichert. Die zweite Komponente (ca. 15%) und das zugehörige Diol sind als **26f,g** identifiziert. Die Ursachen für die gegenüber der HOCl-Addition derart verschiedene Isomerenverteilung sind sicherlich vielfältig. Die Schwierigkeiten traten auf, als in **27g** – ein *trans*-vicinales H/Br-Paar liegt nicht vor – schon unter den sehr milden Bedingungen der Acetatspaltung (Methanol/katalytische Mengen CH₃ONa, vgl. **2b**) HBr-Eliminierung erheblich konkurriert (aus einem solchen Ansatz wurde chromatographisch wenig kristallines **29f** gewonnen). Entsprechend entsteht aus **27g** nach Totalumsatz mit überschüssiger Base ein komplexes Produktgemisch, dessen Hauptanteil (62%) indes nach Vorreinigung auskristallisierte. Bei dieser – laut Elementaranalyse und MS-Analyse mit **17e** isomeren – Substanz handelt es sich um den Bromdiepoxyalcohol **33**. Aus der Mutterlauge wurde chromatographisch ein Triepoxybromid erhalten. Wegen $J_{7,8(8,9)} = 7.4$ Hz muß diesem aber die 8α-Konfiguration (**18e**) zukommen. Es bleibt offen, auf welcher Stufe die Olefinbildung (zu **33**) bzw. die Epimerisierung (zu **18e**) erfolgt. Sowohl für eine Isomerisierung **17e/18e** → **33** als auch eine Epimerisierung **17e** → **18e** gibt es naheliegende Präzedenzfälle^{1,10,33,36}. Der letztere Fall interessiert im Zusammenhang mit der potentiellen Beteiligung eines Trioxa-trishomotropylum-Kations^{26,37}. **18e** (nicht **17e**) tritt übrigens bei der in siedendem Aceton nur langsamen Umsetzung des 8α-Tosylats **18c** mit Tetrapropylammoniumbromid auf – im Einklang mit der im a,e,a-Sessel **18c''** behinderten S_N2- bzw. im e,a,e-Sessel **18e'** erleichterten S_N1-Substitution³⁸.



Ein zweiter Zugang zur *syn,syn*-Trioxid-Reihe, speziell mit α -ständiger C-8-Funktion (**18**, Schema 3), wurde mit dem inzwischen gut zugänglichen *syn*-1,4-Diepoxyalkohol **34**^{6,28)} angegangen (Schema 5). Die HOCl-Addition an die durch zwei Epoxidringe flankierte und mithin gegenüber Elektrophilen reaktionsträge C=C-Doppelbindung^{3,6,39)} verläuft mit *tert*-Butylhypochlorit in Aceton/Wasser bei 0°C so rasch, daß die Epoxidringe weitgehend intakt bleiben. Unter nicht optimierten Bedingungen entsteht laut ¹H-NMR-Analyse ein ca. 5:1-Gemisch aus 7 α ,6 β -Chlorhydrin **35a** und 6 α ,7 β -Dichlorid **36a**. Diese wurden zur Charakterisierung – unter Verlust – chromatographisch getrennt, kristallisiert (40 bzw. 13%) und zu **35b/36b** acetyliert. An Hand der peripheren Kopplungskonstanten ergibt sich für **35a, b** eine getwistete Vorzugsgeometrie mit quasi-*e*-vicinalen RO/Cl-Resten ($J_{6,7} = 11 - 12$ Hz). Hingewiesen sei auf die hierfür u. a. typischen $J_{1,2}/J_{2,3}$ - bzw. $J_{7,8}/J_{5,6}$ -Verhältnisse (ca. 2) und die durch den *cisoid*-vicinalen Epoxidring (mit) verursachte Hochfeldlage des axialen 7-H-Signals^{3,40)}. Das recht mobile Chlorhydrin **35a** cyclisiert beim Erwärmen in methanolischer KOH-Lösung (ca. 2 Äquivv. KOH) auf 60°C innerhalb weniger Minuten einheitlich (DC, ¹H-NMR) zu **18a** (aus Methanol lange Nadeln). Bei entsprechender Basenbehandlung des Rohprodukts der HOCl-Addition beträgt nach Extraktion mit Ethylacetat und Kristallisation aus Methanol die mehrfach reproduzierte Ausbeute an reinem **18a** immerhin 56 – 60%. In üblicher Weise werden aus **18a** das Acetat **18b**, das Tosylat **18c** und der Benzylether **18d** hergestellt.

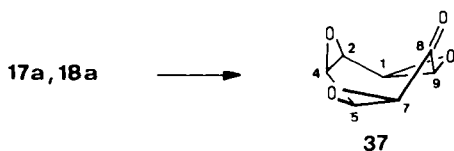
Schema 5



18a (CD_3CN , $J_{1,2(4,5)} = 1.0$, $J_{7,8(8,9)} = 6.0$, $J_{8,\text{OH}} = 5.0$ Hz) und **18b** (c,d) liegen – unterschiedlich zu **17a, b** – in der gleichen e,a,e-Vorzugskonformation (**18'**) vor. Auch

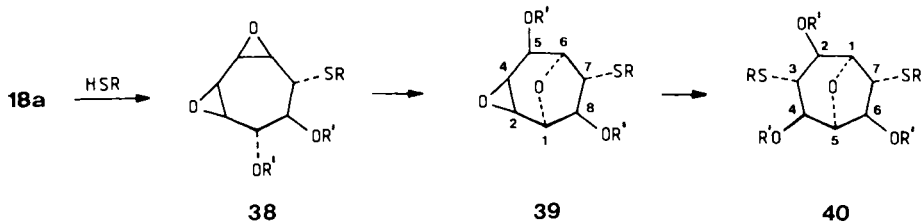
bei mehrtägiger Behandlung mit unterschiedlichen Basen (5proz. methanolische KOH-Lösung, CH_3ONa /Methanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OLi}$ /Ethanol) bei 20°C isomerisiert **18a** nicht zu *syn,anti*-**12a**. Nach 7stündiger Einwirkung von 2 Äquivv. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OLi}$ in Ethanol bei 60°C sind höchstens 5% umgesetzt; nach Acetylierung lassen sich $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch neben mindestens 95% **18b** Spuren an **12b/20b** und wahrscheinlich **21b** (u. a.) identifizieren. Anders als **12a** wird **18a** auch unter diesen massiven Bedingungen durch Ethylat nicht angegriffen.

17a und **18a** werden mit $\text{RuO}_2/\text{NaIO}_4$ zum *syn, syn*-Trioxatris- σ -homotropen **37** oxidiert (70–80%, nicht optimiert, Schmp. 245°C (Zers.), $\nu_{\text{CO}} = 1738\text{ cm}^{-1}$, $\delta_{\text{C=O}} = 194.9$).



Nucleophile Substitutionen in *syn, syn*-Trioxiden

Für die eingangs angesprochene Verwendung speziell der *syn, syn*-Trioxide **L** für die Herstellung von *cis*-1,3- bzw. 1,4-Diamino-(anhydro)cycloheptiten waren gegenüber den Umsetzungen mit *cis*-Benzoltrioxid und diversen *cis*-1,4-Dianhydro(desoxy)inositen^{1,2} Komplikationen abzusehen – bedingt u. a. durch die geringere Symmetrie der Edukte, durch die im Siebenring unterschiedlichen Voraussetzungen für Nachbargruppenbeteiligung (z. B. Epoxidwanderung) und vor allem durch Transannularreaktionen^{33,41}. Einige diesbezüglich informative, in den Exp. Teil aufgenommene Umsetzungen von **18a, d** und des **37**-Derivats **50** mit ausgewählten Thia-, Aza- und Halogen-Nucleophilen seien kurz skizziert.

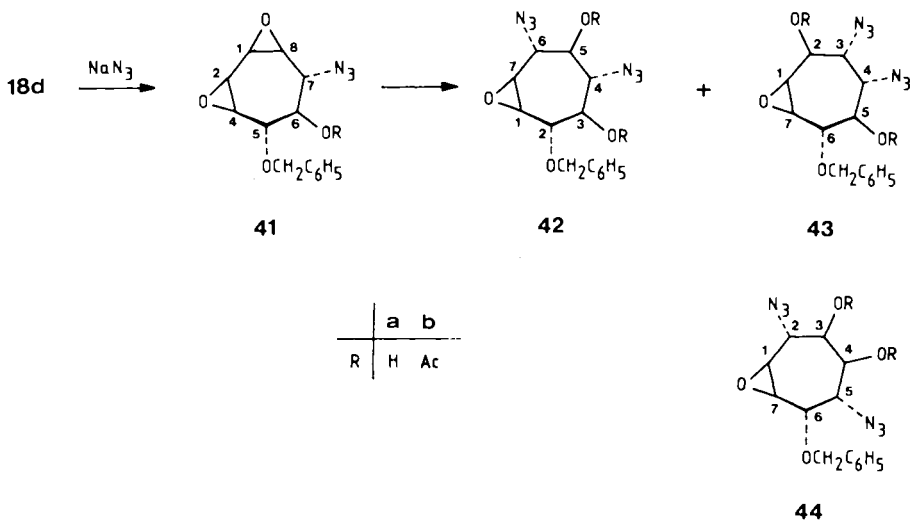


	a	b
R	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$
R'	H	Ac

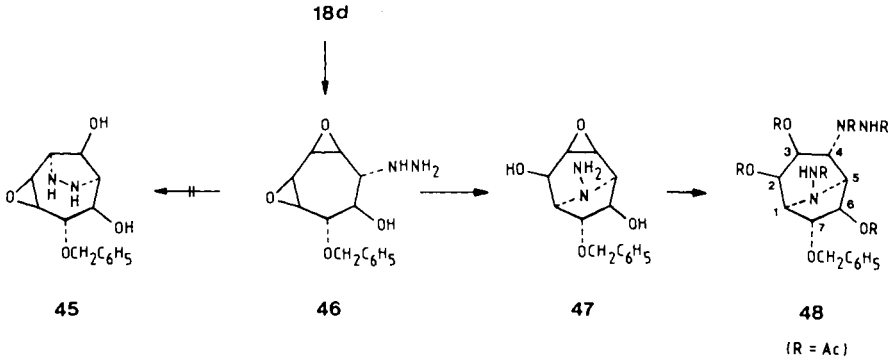
Der 8α -Alkohol **18a** setzt sich mit überschüssigem Phenylmethanthiol (4.0 Äquivv.) in $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{ONa}$ bei 60°C praktisch quantitativ zu dem öligen, als kristallines Triacetat **40b** voll analysierten 3,7-Bis(benzylthio)-8-oxabicyclo[3.2.1]octan-2,4,6-triol **40a** um. Mit nur einem Äquivalent Mercaptan (bei 20°C) isoliert man chromatographisch neben **18a** (25%) und **40a** (37%) das 7-(Benzylthio)-3,9-dioxatricyclo-

[4.2.1.0^{2,4}]nonan-5,8-diol **39a** (25%), das zum kristallinen Diacetat **39b** derivatisiert wurde. Im Kontrollversuch geht **39a** einheitlich in **40a** über. Auch nach direkter Veresterung des Rohgemisches konnten keine weiteren Addukte gefunden werden (DC, ¹H-NMR). Schließt man aus, daß die aus einleitender C-7(9)-Addition (C-2(4) ist unwahrscheinlich) an **18a** resultierenden Intermediate sehr viel schneller als **38a/39a** zu **40a** reagieren (und deshalb dem Nachweis entgehen), so manifestieren diese Befunde hohe Präferenz für die C-1(5)-Substitution in **18a** sowie Effizienz und Regioselektivität der transannularen Epoxidöffnung im Primäraddukt **38a** (bzw. in **39a**).

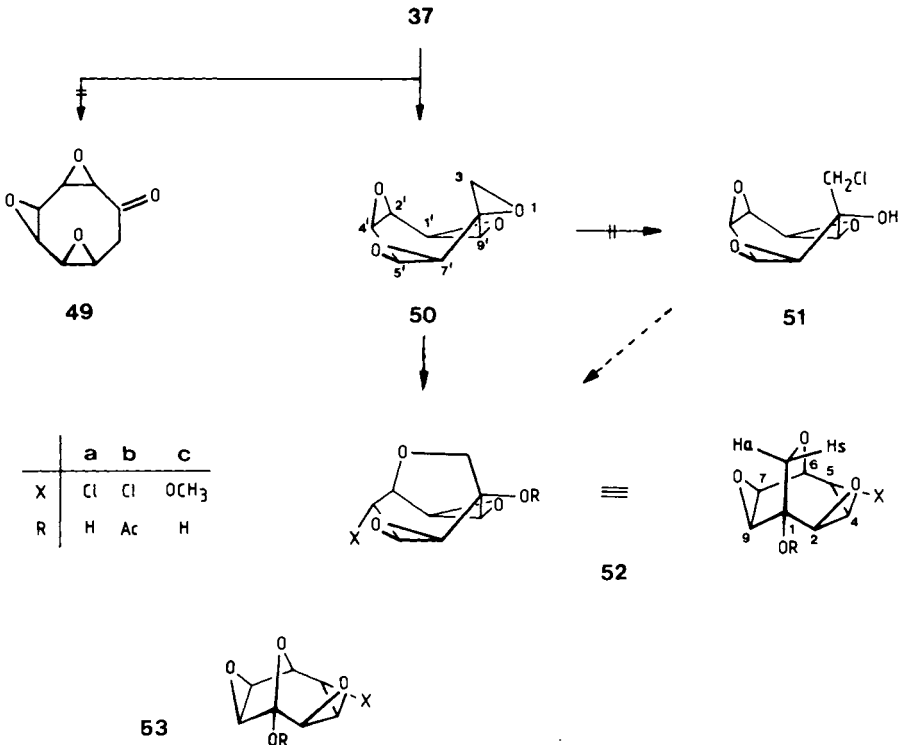
Durch hohe C-1(5)-Selektivität ist auch die Reaktion zwischen dem 8 α -Benzylether **18d** – die transannulare Etherbildung im Sinne **38a** \rightarrow **39a** ist unterbunden, die α -Seite im Bereich von C-7(9) sterisch abgeschirmt – und Natriumazid (Methanol, ZnSO₄-Puffer) ausgezeichnet. Das zunächst auf dreifache Epoxidöffnung abzielende Experiment (8.0 Äquiv. NaN₃) verlief insofern ungewöhnlich, als – im Gegensatz zu Azidöffnungen in Di-^{1,2}) und Trianhydroinositen⁴²) – die auch bei 60°C noch relativ langsame Erstöffnung kinetisch soweit begünstigt und zudem derart regioselektiv ist, daß nach vollständigem Eduktverbrauch (6 h) 92% des über C-1(5)-Angriff entstandenen 5 α ,6 β ,7 α -Monoazids **41a** (**41b**) (vgl. die 5 β ,6 β ,7 α - und 5 β ,6 α ,7 β -Analoge **28/29**) isoliert werden. Die Zweit- ist wiederum so viel schneller als die Drittöffnung, daß nach Totalumsatz von **41a** (70°C, 50 h) und Peracetylierung mit **42b** (60%) und **43b** (25%) nur Diazide, hervorgegangen aus den C-1/C-8-Öffnungen des zur *O*-Benzylgruppe entfernteren Epoxidringes, vorliegen. Eine dritte Komponente (5%) ist als **44b** identifiziert, was einen sehr geringen, neben **41a** nicht entdeckten, Anteil von C-2(4)- und/oder C-7(9)-Addition andeutet. **42a/43a** bleiben unter den Bedingungen ihrer Bildung über Tage unverändert.



Die Hydrazinolyse von **18d** sollte Aufschluß darüber geben, ob sich die mit dem monovalenten Azid-Nucleophil nur mäßige Selektivität der *cis*-1,3-Disubstitution (**42a**) wie in früheren Beispielen^{1,2}) mit dem 1,2-dinucleophilen Hydrazin (z. B. über **45**) ver-



bessern läßt. Bei sehr großem Nucleophilüberschuß (10.0 Äquivv., wäßrige Lösung, 80°C) lassen sich nach Peracetylierung zwei Komponenten in 65- bzw. 25proz. Ausbeute isolieren, von denen nur erstere, und zwar als das 8-Azabicyclo[3.2.1]octan-Bisaddukt **48**, aufgeklärt ist. In Analogie zu **38/41** sind **46/47** plausible Intermediate, wobei aber auch die aus C-2(4)- und C-7(9)-Angriff in **18d** resultierenden Addukte in Frage kommen. Offensichtlich fungiert Hydrazin gegenüber **18d** – wenn überhaupt – nur untergeordnet als 1,2-Dinucleophil.



Ausschließliche C-2(4)-Substitution belegt das Ergebnis der Umsetzung des Spiroepoxytrioxids **50** ($J_{1,2'} = J_{4,5'} \leq 1$ Hz) mit überschüssigem Lithiumchlorid in siedendem Methanol (bei 20 °C bleibt **50** lange unverändert). Bei den mit 84 bzw. 12% Ausbeute isolierten Produkten handelt es sich um 5-Chlor- bzw. 5-Methoxy-3,8,11-trioxatetracyclo[4.3.2.0^{2,4}.0^{7,9}]undecan-1-ol (**52a,c**), wobei die Reaktionskontrolle (DC, ¹H-NMR) kein Zwischenprodukt, auch nicht das beim Umweg zu **49** projektierte **51**, erkennen ließ. Im ¹H-NMR-Vergleich mit den analog konfigurierten 3,8,10-Trioxatetracyclo[4.3.1.0^{2,4}.0^{7,9}]decan-Derivaten **53**⁶⁾ werden für **52a-c** strukturtypische Unterschiede offensichtlich: U. a. die größeren $J_{6,7}$ - und $J_{7,9}$ -Kopplungen, die Fernkopplungen von 2-H und 9-H mit 10-H_a bzw. 10-H_s. Die Acetylierung der Brückenkopf-OH-Gruppe (**52b**) verursacht auch hier für die 2-, 9-H-Signale signifikante Tieffeldverschiebungen.

Das Edukt **50** wird praktisch quantitativ (92% isoliert) aus **37** und Diazomethan unter spezifischer Addition von der Seite der drei Epoxidsauerstoffe gewonnen. Die angestrebte, wenn auch eher unwahrscheinliche, Ringaufweitung zum *syn,syn*-Triepoxycyclooctanon **49** ließ sich auch durch Salzzusatz⁴²⁾ (in Gegenwart von Lithiumchlorid ist **52a** Nebenprodukt) nicht auslösen.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Zu danken haben wir auch der *BASF Aktiengesellschaft* sowie der *Deutschen Shell AG* für die großzügige Überlassung von Ausgangsprodukten.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Gerät nach Tottoli (Fa. Büchi), nicht korrigiert. – Elementaranalysen: Analytische Abteilung des Chemischen Laboratoriums Freiburg i. Br. – IR: Perkin-Elmer 457. – ¹H-, ¹³C-NMR: Varian EM 390, Bruker HX 180 R, WM 250, HX 360, WM 400 ($\delta_{\text{TMS}} = 0$; die mit * gekennzeichneten Zuordnungen sind vertauschbar). – MS: Finnigan MAT 44 S.

DL-(1 α ,2 α ,3 β ,4 β ,5 α ,7 α)-2,5-Dibrom-3,4-*O*-isopropyliden-8-oxabicyclo[5.1.0]octan-3,4-diol (**1c**): Die Lösung von 1.3 g (4.3 mmol) **1a**³⁾ in 10 ml Aceton-dimethylacetal wird mit einer Spur *p*-Toluolsulfonsäure unter Rückfluß gekocht, bis die DC-Kontrolle (Kieselgel, Benzol/Ethylacetat 4:1) vollständigen Umsatz anzeigt (ca. 40 min). Falls die Reaktion vorzeitig zum Stillstand kommt, wird noch etwas *p*-Toluolsulfonsäure zugegeben. Man schüttelt mit NaHCO₃-Lösung/CH₂Cl₂, trocknet mit MgSO₄ und engt i. Vak. ein, wobei das Produkt kristallisiert. 1.47 g (100%) farblose Kristalle (Methanol), Schmp. 158 °C (subl. bei 120 °C/1 atm). – IR (KBr): 2995, 2975, 1364, 1239, 1216, 1171, 1044, 839, 768 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, 360 MHz): $\delta = 4.43$ (dd, 4-H), 4.32 (dd, 3-H), 4.18 (ddd, 5-H), 3.97 (dd, 2-H), 3.52 (dd, 1-H), 3.20 (q, 7-H), 2.58 (ddd, 6 α -H*), 2.53 (ddd, 6 β -H*), 1.50 (s, CH₃), 1.40 (s, CH₃); $J_{1,2} = 5$, $J_{2,3} = 11.5$, $J_{3,4} = 5$, $J_{4,5} = 7$, $J_{5,6\alpha} = 8.5^*$, $J_{5,6\beta} = 3.5^*$, $J_{6\alpha,7} = 4^{**}$, $J_{6\beta,7} = 4.5^{**}$, $J_{1,7} = 4.5$, $J_{6\alpha,6\beta} = 15$ Hz. – MS: u. a. $m/e = 325/327/329$ (M⁺ – CH₃), 261/263 (M⁺ – Br), 203/205, 159, 157, 127.

C₁₀H₁₄Br₂O₃ (342.0) Ber. C 35.12 H 4.13 Br 46.73 Gef. C 35.14 H 4.21 Br 46.64

DL-(1 α ,2 α ,3 β ,4 β ,7 α)-2-Brom-8-oxabicyclo[5.1.0]oct-5-en-3,4-diol-diacetat (**2b**): Die Lösung von 9.0 g (23.3 mmol) **1b**³⁾ und 7.0 g (56.5 mmol) 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN) in 80 ml wasserfreiem THF wird 15 h bei Raumtemp. gehalten. Man dekantiert vom auskristallisierten DBN · HBr, wäscht es mit THF, engt ein und filtriert den Rückstand über wenig Kieselgel (Benzol/Ethylacetat 9:1): 6.95 g (98%) farblose Kristalle, Schmp. 83 °C (CCl₄). Die Mutterlauge kann geringe Mengen ($\leq 2\%$) an **3b** enthalten. – IR (KBr): 1749, 1372, 1236, 1213, 1047 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, 360 MHz): $\delta = 6.04$ (tdd, 4-H), 5.95 (dm, 6-H), 5.65 (dd, 5-H), 5.60 (ddd,

3-H), 3.79 (dd, 2-H), 3.68 (dm, 7-H), 3.54 (ddd, 1-H), 2.12 (s, CH₃), 2.04 (s, CH₃); $J_{1,2} = 6.8$, $J_{2,3} = 8.3$, $J_{3,4} = 4.5$, $J_{4,5} = 5$, $J_{5,6} = 10.5$, $J_{6,7} = 1-2$, $J_{1,7} = 4$, $J_{1,6} = 1$, $J_{3,5} \leq 1$, $J_{4,6} \approx 2.5$, $J_{4,7} \approx 1.5$ Hz. – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 169.6, 169.8$ (2 C=O), 131.6 (C-5), 124.3 (C-6), 72.6 (C-3), 69.5 (C-4), 57.7 (C-1), 53.6, 50.7 (C-2, -7), 20.7, 20.6 (2 CH₃). – MS: u. a. $m/e = 183$ (M⁺ – Br, – Keten), 165 (M⁺ – Br, – HOAc), 141, 123, 81, 43.

C₁₁H₁₃BrO₅ (305.1) Ber. C 43.30 H 4.29 Br 26.19 Gef. C 43.07 H 4.13 Br 26.21

DL-(1 α ,2 α ,3 β ,4 β ,7 α)-2-Brom-8-oxabicyclo[5.1.0]oct-5-en-3,4-diol (**2a**): Die Lösung von 3.05 g (10.0 mmol) **2b** in 20 ml wasserfreiem Methanol wird mit 54 mg (1.0 mmol) CH₃ONa bis zu vollständigem Umsatz (laut DC ca. 2 h) bei 20°C gerührt. Nach Einengen wird das Rohprodukt aus Aceton umkristallisiert oder sublimiert (90°C/10⁻² Torr); 2.2 g (100%) farblose Kristalle, Schmp. 113°C. – IR (KBr): 3500–3100, 3030–2910, 1420, 1070, 1039, 837, 826, 769, 701, 669 cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₆]Aceton, 360 MHz): $\delta = 5.77$ (dm, 6-H), 5.70 (dd, 5-H), 4.87 (m, 4-H), 4.54 (d, 3-OH), 4.36 (d, 4-OH), 4.12 (dtd, 3-H), 3.64 (dm, 7-H), 3.61 (dd, 2-H), 3.46 (ddd, 1-H); $J_{1,2} = 7$, $J_{2,3} = 8$, $J_{3,4} = 4.5$, $J_{4,5} = 4.5$, $J_{5,6} = 11$, $J_{6,7} \leq 2$, $J_{1,7} = 4$, $J_{1,6} = 1$, $J_{3,5} < 1$, $J_{4,6} \approx 2$, $J_{4,7} \approx 1$, $J_{5,7} < 1$, $J_{3,OH} = 5$, $J_{4,OH} = 7.5$ Hz. – ¹³C-NMR ([D₆]Aceton): $\delta = 138.7$ (C-5), 122.9 (C-6), 75.1 (C-3), 70.2 (C-4), 58.8 (C-1), 58.8, 54.8 (C-2, -7). – MS: u. a. $m/e = 220/222$ (M⁺), 203/205, 173/175, 148/150, 141 (M⁺ – Br), 123 (M⁺ – Br, – H₂O), 99.

C₇H₉BrO₃ (221.1) Ber. C 38.03 H 4.10 Br 36.15 Gef. C 37.92 H 4.15 Br 36.17

DL-(1 α ,2 α ,3 β ,4 β ,7 α)-2-Brom-3,4-O-isopropyliden-8-oxabicyclo[5.1.0]oct-5-en-3,4-diol (**2c**): Die Lösung von 5.4 g (15.8 mmol) **1c** und 4.1 g (33.0 mmol) 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en in 40 ml wasserfreiem THF wird 18 h bei Raumtemp. gehalten. Nach Aufarbeitung wie bei **2b** 4.0 g (97%) farblose Kristalle, Schmp. 85–90°C (CCl₄). – IR (KBr): 3040, 2990, 2940, 2910, 1421, 1381, 1370, 1262, 1215, 1164, 1138, 1058, 829, 710 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, 180 MHz): $\delta = 5.82$ (dd, 6-H), 5.68 (dd, 5-H), 5.02 (dq, 4-H), 4.48 (dd, 3-H), 3.77 (m, 2-H), 3.55–3.4 (m, 1-, 7-H), 1.46 (s, CH₃), 1.40 (s, CH₃); $J_{1,2} \geq 8$, $J_{2,3} = 10.5$, $J_{3,4} = 6.5$, $J_{4,5} = 2.3$, $J_{5,6} = 11$, $J_{6,7} \approx 1$, $J_{1,6} \approx 1$, $J_{4,6} = 2$, $J_{4,7} = 2$ Hz. – MS: u. a. $m/e = 245/247$ (M⁺ – CH₃).

C₁₀H₁₃BrO₃ (261.1) Ber. C 46.00 H 5.02 Br 30.60 Gef. C 45.74 H 4.91 Br 30.42

DL-(1 α ,2 α ,4 α ,5 β ,8 α)-3,9-Dioxatricyclo[6.1.0.0^{2,4}]non-6-en-5-ol (**3a**): Die Lösung von 1.1 g (5.0 mmol) **2a** in 5 ml wasserfreiem Methanol wird mit 5.5 ml einer 1 M methanolischen KOH-Lösung versetzt. Nach 1 h zeigt DC (Benzol/Ethylacetat 1:1) vollständigen Umsatz. Man engt weitgehend ein und saugt von der Hauptmenge KBr ab. Aus Methanol oder Benzol/Ethylacetat (1:1) 690 mg (99%) farblose Kristalle, Schmp. 93–94°C. – IR (KBr): 3600–3100, 3000, 1393, 1321, 1049, 1029, 989, 808, 780, 712, 572 cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₆]Aceton, 360 MHz): $\delta = 5.67$ (dtd, 7-H), 5.47 (ddd, 6-H), 4.86 (m, 5-H), 4.71 (d, OH), 3.44 (ddd, 2-H), 3.35 (td, 1-H), 3.31 (m, 8-H), 3.29 (dd, 4-H); $J_{1,2} = 3$, $J_{2,4} = 4$, $J_{4,5} \leq 1$, $J_{5,6} = 3$, $J_{6,7} = 11$, $J_{7,8} = 2.5$, $J_{1,8} = 3$, $J_{5,OH} = 6$, $J_{5,7} = 2.5$, $J_{4,6} = 1.5$, $J_{2,8} = 1$, $J_{1,7} = 1$ Hz. – ¹³C-NMR ([D₆]Aceton): $\delta = 137.0$ (C-6), 122.2 (C-7), 67.7 (C-5), 58.5 (C-4), 53.7, 53.1 (C-1, -2), 48.9 (C-8). – MS: u. a. $m/e = 139$ (M⁺ – 1), 123 (M⁺ – 17), 121, 111, 97, 83, 81, 68.

C₇H₈O₃ (140.1) Ber. C 60.00 H 5.75 Gef. C 59.74 H 5.78

DL-(1 α ,2 α ,4 α ,5 β ,8 α)-3,9-Dioxatricyclo[6.1.0.0^{2,4}]non-6-en-5-ol-acetat (**3b**): Acetylierung von **3a** mit Acetanhydrid/Pyridin bei 20°C liefert quantitativ **3b**. Farblose Kristalle, Schmp. 109°C (CCl₄) (subl. bei 80°C/10⁻² Torr). – IR (KBr): 3030, 3000, 2980, 1729, 1722, 1370, 1242, 1036, 914, 719 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, 360 MHz): $\delta = 5.89$ (m, 5-, 6-H), 5.42 (m, 7-H), 3.56 (t), 3.42 (m), 3.39 (t), 3.34 (dd) (1-, 2-, 4-, 8-H), 2.1 (s, CH₃); $J_{6,7} \approx 12$, $J_{1,8} \approx 4$, $J_{2,4} \approx 4$ Hz. – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 130.7$ (C-6), 122.6 (C-7), 69.9 (C-5), 55.5 (C-4), 52.7, 52.6 (C-1, -2), 48.3 (C-8), 21.0 (CH₃).

C₉H₁₀O₄ (182.2) Ber. C 59.34 H 5.53 Gef. C 59.34 H 5.30

DL-(1 α ,2 α ,4 α ,8 α)-3,9-Dioxatricyclo[6.1.0.0^{2,4}]non-6-en-5-on (**4**): 280 mg (2.0 mmol) **3a** werden in 8 ml CH₂Cl₂ mit 200 mg K₂CO₃, 10 mg RuO₂ und dann unter heftigem Rühren portionsweise mit 600 mg (2.8 mmol) NaIO₄ in 5 ml Wasser versetzt. Sofern eine DC-Kontrolle noch **3a** erkennen läßt, wird unter Zusatz von RuO₂/NaIO₄ bis zum Totalumsatz gerührt. Man extrahiert mit Ethylacetat. Nach Einengen 220 mg (80%, nicht optimiert). Zur evtl. Reinigung kann chromatographiert (Benzol/Ethylacetat 1:1) oder aus Benzol/Ethylacetat umkristallisiert werden. Schmp. 92°C (subl. ab 80°C/1 atm). – IR (KBr): 1686, 1390, 1268, 989, 972, 963, 887, 864, 814, 783, 714, 567 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, 360 MHz): δ = 6.51 (dd, 7-H), 5.97 (dd, 6-H), 3.90 (dd, 2-H), 3.68 (dd, 4-H), 3.62 (t, 1-H), 3.46 (td, 8-H); $J_{1,2}$ = 3.3, $J_{2,4}$ = 4, $J_{4,6}$ = 1.8, $J_{6,7}$ = 12.5, $J_{7,8}$ = 3.5, $J_{1,8}$ = 3.5, $J_{1,7} \leq 1$, $J_{2,8} \approx 1$ Hz. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 198.1 (C-5), 131.2, 130.8 (C-6, -7), 60.1, 53.4, 52.8, 52.4 (C-1, -2, -4, -8). – MS: u.a. *m/e* = 138 (M⁺), 121, 109, 102, 97, 81, 68.

C₇H₆O₃ (138.1) Ber. C 60.87 H 4.38 Gef. C 60.86 H 4.18

DL-(1 α ,2 α ,4 α ,5 α ,8 α)-3,9-Dioxatricyclo[6.1.0.0^{2,4}]non-6-en-5-ol (**5a**): Die Lösung von 690 mg (5.0 mmol) **4** in 20 ml wasserfreiem Ethanol wird unter Rühren mit 47.5 mg (1.25 mmol) NaBH₄ versetzt. Nach 10 min zeigt DC (Benzol/Ethylacetat 1:1) vollständigen Umsatz zu zwei Produkten, von denen das weniger weit laufende **3a** ist. Bei der Trennung an Kieselgel (Benzol/Ethylacetat 1:1) werden zuerst 200 mg (29%) **5a**, dann 275 mg (39%) **3a** eluiert. **5a**: Farblose Kristalle, Schmp. 118°C (Aceton/CHCl₃) (subl. ab 95°C/1 atm). – IR (KBr): 3500–3100, 2973, 1070, 1056, 1041, 992, 924, 854, 840, 825, 767, 709, 651, 530 cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₆]Aceton, 360 MHz): δ = 5.73 (ddd, 6-H), 5.64 (ddd, 7-H), 4.90 (m, 5-H), 4.71 (d, OH), 3.63 (dd, 1-H), 3.47 (td, 8-H), 3.31 (dd, 2-H), 2.95 (t, 4-H); $J_{1,2}$ = 2, $J_{2,4}$ = 4.5, $J_{4,5}$ = 5, $J_{5,6}$ = 3.8, $J_{6,7}$ = 11.5, $J_{7,8}$ = 4.2, $J_{1,8}$ = 4, $J_{5,7}$ = 2.5, $J_{4,6} \leq 1$, $J_{6,8} \approx 1$, $J_{5,OH}$ = 5 Hz. – MS: u.a. *m/e* = 139 (M⁺ – 1), 123 (M⁺ – 17), 111, 97, 94, 81, 68.

C₇H₈O₃ (140.1) Ber. C 60.00 H 5.75 Gef. C 59.84 H 5.72

DL-(1 α ,2 α ,4 α ,5 α ,8 α)-3,9-Dioxatricyclo[6.1.0.0^{2,4}]non-6-en-5-ol-acetat (**5b**): Acetylierung von **5a** ergibt quantitativ **5b** als farbloses Öl, das nach Animpfen kristallisiert. Aus CCl₄ farblose Kristalle, Schmp. 75°C (subl. ab 65°C/1 atm). – IR (KBr): 1741, 1369, 1289, 1249, 1238, 1193, 1031, 906, 840, 830 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, 360 MHz): δ = 5.90 (ddd, 5-H), 5.67 (ddd, 7-H), 5.62 (dd, 6-H), 3.65 (dd, 1-H), 3.47 (td, 8-H), 3.33 (dd, 2-H), 3.10 (t, 4-H), 2.09 (s, CH₃); $J_{1,2}$ = 2, $J_{2,4}$ = 4.5, $J_{4,5}$ = 5, $J_{5,6}$ = 3.5, $J_{6,7}$ = 11.5, $J_{7,8}$ = 4, $J_{1,8}$ = 4, $J_{4,6} \leq 1$, $J_{5,7}$ = 2.3, $J_{6,8}$ = 1.3 Hz. – MS: u.a. *m/e* = 139 (M⁺ – 1, – Keten), 121, 111, 94, 84, 81, 68.

C₉H₁₀O₄ (182.2) Ber. C 59.34 H 5.53 Gef. C 58.94 H 5.24

DL-(1 α ,2 β ,5 α ,6 β ,7 α)-5-Methoxy-8-oxabicyclo[5.1.0]oct-3-en-2,6-diol-diacetat (**6b**): Die Lösung von 910 mg (5.0 mmol) **3b** in 20 ml Methanol wird mit 14 mg (0.25 mmol) NaOCH₃ 30 min bei Raumtemp. gerührt. Laut DC (Ethylacetat/Benzol 1:1) entstehen ein Haupt- (*R*_F = 0.15) und ein Nebenprodukt (*R*_F = 0.10), die chromatographisch (gleiches Eluens, dann Ethylacetat) getrennt werden: 604 mg (86%) **3a**, 77 mg (9%) **6a**. Letzteres wird nach Acetylierung ¹H-NMR-spektroskopisch als **6b** charakterisiert: ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 5.86 (m, 2-H), 5.69 (dt, 3-H*), 5.38 (dm, 4-H*), 5.22 (dd, 6-H), 3.93 (dq, 5-H), 3.36 (s, CH₃), 3.31 (m, 1-, 7-H), 2.15 (s, CH₃), 2.13 (s, CH₃); $J_{2,3}$ = 2.5, $J_{3,4}$ = 13, $J_{4,5}$ = 2.5, $J_{5,6}$ = 9, $J_{6,7} \approx 0.9$, $J_{2,5} \approx 2$, $J_{3,5} = 2.3$ Hz.

DL-(1 α ,2 α ,3 β ,4 α ,7 β)-4,7-Dimethoxy-5-cyclohepten-1,2,3-triol-triacetat (**9b**): 70 mg (0.50 mmol) **5a** werden mit 1.0 mmol *n*-Butyllithium in 2 ml Ethanol bei Raumtemp. bis zum vollständigen Umsatz gerührt (4 d). Das Rohgemisch wird acetyliert. Chromatographisch (Ethylacetat/Petrolether 1:1) trennt man die Komponente mit *R*_F = 0.4 ab, farbloses Öl (22.5 mg, 14%). – ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 5.90 (dd, 5-H), 5.64 (ddd, 6-H), 5.47 (dd, 2-H), 5.38 (dd, 1-H), 5.14 (dd, 3-H), 4.08 (dt, 4-H), 3.94 (t, 7-H), 3.37 (s, CH₃), 3.34 (s, CH₃), 2.04 (s, CH₃), 2.03 (s,

CH₃), 1.98 (s, CH₃); $J_{1,2} = 2.7$, $J_{2,3} = 9$, $J_{3,4} = 10$, $J_{4,5} = 3$, $J_{5,6} = 12$, $J_{6,7} = 6.6$, $J_{1,7} = 6.6$, $J_{4,6} = 2.3$ Hz.

Epoxidierung von 2a: Die Suspension von 1.11 g (5.0 mmol) **2a** in 110 ml frisch über Na₂CO₃ und MgSO₄ filtriertem 1,2-Dichlorethan wird mit 2.25 g (11.1 mmol) 85proz. *m*-Chlorperbenzoesäure und 50 mg 4,4'-Thiobis(2,6-di-*tert*-butyl-3-methylphenol) **2 d** bei Raumtemp. gerührt. Man versetzt mit etherischer Diazomethan-Lösung, bis alle Säure verestert ist,engt ein und acetyliert den Rückstand mit überschüss. Acetanhydrid/Pyridin. Das Rohprodukt wird auf eine Kieselgelsäule gebracht. Zuerst eluiert man mit Benzol *m*-Chlorbenzoesäure-methylester, anschließend mit Benzol/Ethylacetat (9:1) 800–880 mg (50–55%) **11b**, danach ca. 80 mg (5%) **15b**. Wird das Rohgemisch ohne Acetylierung chromatographiert (Benzol/Ethylacetat 1:1), so eluiert man nach **11a** ca. 5% **16a**.

DL-(1 α ,2 β ,4 β ,5 β ,6 β ,7 α ,8 α)-7-Brom-3,9-dioxatricyclo[6.1.0.0^{2,4}]nonan-5,6-diol-diacetat (**11b**): Farblose Kristalle, Schmp. 119–120°C (CCl₄). – IR (KBr): 3030, 2960, 1749, 1379, 1370, 1266, 1239, 1229, 1216, 1052, 809 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, 360 MHz): $\delta = 5.64$ (dd, 6-H), 4.78 (dd, 5-H), 3.62 (ddt, 7-H), 3.4–3.5 (m, 1-, 2-, 8-H), 3.24 (dd, 4-H), 2.17 (s, CH₃), 2.07 (s, CH₃); $J_{2,4} = 4$, $J_{4,5} = 7$, $J_{5,6} = 4.5$, $J_{6,7} = 9$, $J_{7,8} = 8.5$, $J_{1,4} \leq 1$, $J_{1,7} = 1.5$, $J_{2,7} = 1.5$ Hz. – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 169.7$ und 169.4 (2 C=O), 73.8, 72.5 (C-5, -6), 56.4 (C-8), 52.3 (doppelte Intensität), 50.7 und 48.8 (C-1, -2, -4, -7), 20.5 (CH₃).

C₁₁H₁₃BrO₆ (321.1) Ber. C 41.14 H 4.08 Br 24.88 Gef. C 41.19 H 3.97 Br 24.85

DL-(1 α ,2 β ,4 β ,5 β ,6 β ,7 α ,8 α)-7-Brom-3,9-dioxatricyclo[6.1.0.0^{2,4}]nonan-5,6-diol (**11a**): **11b** wird wie **2b** gespalten. Aus Methanol quantitativ farblose Kristalle, Schmp. 175°C. – IR (KBr): 3500–3300, 1417, 1133, 1071, 1040, 989, 849, 804, 765, 650, 501 cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₆]Aceton, 360 MHz): $\delta = 4.94$ (d, 6-OH), 4.65 (d, 5-OH), 4.15 (dt, 6-H), 3.54 (dd, 7-H), 3.52 (m, 5-H), 3.36 (ddd, 8-H), 3.29 (dd, 1-H), 3.27 (dd, 2-H), 3.05 (ddd, 4-H); $J_{1,2} \approx 0$, $J_{2,4} = 4$, $J_{4,5} = 7$, $J_{5,6} = 4.5$, $J_{6,7} = 9$, $J_{7,8} = 7.5$, $J_{1,8} = 3.8$, $J_{1,4} = 1$, $J_{2,8} = 1$, $J_{5,OH} = 7$, $J_{6,OH} = 4.5$ Hz. – ¹³C-NMR ([D₆]Aceton): $\delta = 75.6$, 74.9 (C-5, -6), 58.4 (C-7), 57.6, 56.0 (C-4, -8), 53.3, 49.4 (C-1, -2). – MS: u. a. $m/e = 189/191$, 177/179, 139 (M⁺ – Br, – H₂O), 137, 135, 111, 97.

C₇H₉BrO₄ (237.1) Ber. C 35.47 H 3.83 Br 33.71 Gef. C 35.54 H 3.84 Br 33.67

DL-(1 α ,2 α ,4 α ,5 β ,6 β ,7 β ,8 α)-8-Brom-3,9-dioxatricyclo[3.3.1.0^{2,4}]nonan-6,7-diol-diacetat (**15b**): Aus CHCl₃/CCl₄ farblose Kristalle, Schmp. 208°C (subl. ab 130°C/1 atm). – IR (KBr): 1740, 1374, 1365, 1244, 1217, 1101, 1061, 1013, 908, 850 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, 360 MHz): $\delta = 5.32$ (dd, 6-H), 5.25 (dd, 7-H), 4.46 (d, 1-H), 4.39 (d, 5-H), 4.19 (dd, 8-H), 4.02 (d, 2-H*), 3.74 (dd, 4-H*), 2.15 (s, CH₃), 2.06 (s, CH₃); $J_{1,2} = 0$, $J_{2,4} = 3$, $J_{4,5} = 0$, $J_{5,6} = 1.5-2$, $J_{6,7} = 5$, $J_{7,8} = 10.5$, $J_{1,8} = 4.5$ Hz. – MS: u. a. $m/e = 260/262$ (M⁺ – HOAc), 241 (M⁺ – Br), 199 (M⁺ – Br, – Keten), 181, 157, 139, 127, 115.

C₁₁H₁₃BrO₆ (321.1) Ber. C 41.14 H 4.08 Br 24.88 Gef. C 41.20 H 3.86 Br 25.06

DL-(1 α ,2 α ,4 α ,5 β ,6 β ,7 α ,8 α)-7-Brom-3,9-dioxatricyclo[6.1.0.0^{2,4}]nonan-5,6-diol (**16a**): Farblose Kristalle, Schmp. 115°C (Benzol/Ethylacetat 1:1). – IR (KBr): 3600–3200, 3000, 2955, 1343, 1328, 1125, 1070, 1053, 1046, 909, 853, 753, 724 cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₆]Aceton, 360 MHz): $\delta = 4.72$ (br, OH), 4.52 (br, OH), 4.50 (dd, 7-H), 4.33 (br, 5-H*), 4.25 (br, 6-H*), 3.52 (dm, 2-H**), 3.49–3.43 (m, 8-H, 1-H**), 3.36 (dm, 4-H**), $J_{6,7} = 8$, $J_{7,8} = 6.5$, $J_{1,2} \approx 1.5$, $J_{2,4} = 4$, $J_{4,5} \approx 1$, $J_{1,8} = 4.5$ Hz. – MS: u. a. $m/e = 237/239$ (M⁺ + 1), 236/238 (M⁺), 219/221 (M⁺ – 17), 201/203, 189/191, 157 (M⁺ – Br), 139 (M⁺ – Br, – H₂O), 73.

C₇H₉BrO₄ (237.1) Ber. C 35.47 H 3.83 Br 33.71 Gef. C 34.86 H 3.59 Br 33.90

DL-(1 α ,2 β ,4 β ,5 β ,6 β ,7 α ,8 α)-7-Brom-5,6-*O*-isopropyliden-3,9-dioxatricyclo[6.1.0.0^{2,4}]nonan-5,6-diol (**11c**): 410 mg (1.6 mmol) **2c** werden in 5 ml 1,2-Dichlorethan mit 345 mg

(1.7 mmol) 85proz. *m*-Chlorperbenzoesäure und 5 mg 4,4'-Thiobis(2,6-di-*tert*-butyl-3-methylphenol) gekocht. NMR-Kontrolle nach 2(4) h zeigt nur wenig Umsatz. Nach wiederholter gleicher Behandlung (insgesamt 1.3 g (6.65 mmol) Persäure) war **2c** verbraucht. Chromatographisch (Benzol/Ethylacetat 9:1) werden von Polymeren ca. 20 mg ($\approx 5\%$) **11c** abgetrennt. Farblose Kristalle, Schmp. 104 °C (CCl₄/Pentan 1:1) (subl. ab 80 °C/1 atm). – IR (KBr): 3000, 2980, 2940, 1388, 1377, 1256, 1232, 1223, 1214, 1090, 1064, 1050, 839, 804, 790, 759 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, 180 MHz): $\delta = 4.45$ (dd, 6-H), 4.08 (dd, 5-H), 3.63 (dd, 7-H), 3.35–3.25 (1-, 2-, 8-H), 3.02 (t, 4-H), 1.55 (s, CH₃), 1.42 (s, CH₃); $J_{2,4} = 3.8$, $J_{4,5} = 3.8$, $J_{5,6} = 6.5$, $J_{6,7} = 10.5$, $J_{7,8} = 7$ Hz.

C₁₀H₁₃BrO₄ (277.1) Ber. C 43.34 H 4.73 Br 28.84 Gef. C 43.05 H 4.50 Br 29.12

DL-(1 α ,2 α ,4 α ,5 β ,7 β ,8 β ,9 α)-3,6,10-Trioxatetracyclo[7.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]decan-8-ol (**12a**): 1.19 g (5.0 mmol) **11a** werden mit 5.2 ml einer 1 M Lösung von KOH in Methanol bis zum Totalumsatz (1 h) gerührt. Man saugt vom KBr ab, engt ein und filtriert über Kieselgel (Benzol/Ethylacetat 1:1). Aus Aceton/CCl₄ (1:1) 733 mg (94%) farblose Kristalle, Schmp. 93–94 °C (subl. ab 85 °C/1 atm). – IR (KBr): 3700–3200, 3020, 3000, 2985, 1427, 1250, 1064, 1004, 992, 920, 878, 836, 811, 789, 754, 634, 570 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, 360 MHz): $\delta = 4.00$ (t, 8-H), 3.55 (dd, 1-H), 3.3–3.4 (m, 4-, 5-, 9-H), 3.18 (td, 2-H), 3.10 (t, 7-H), 2.93 (d, OH); $J_{1,2} \approx 2.8$, $J_{2,4} = 3$, $J_{5,7} = 4.5$, $J_{7,8} = 5$, $J_{8,9} = 0$, $J_{1,9} = 4.5$, $J_{2,5} \approx 1$, $J_{8,OH} = 5$ Hz. – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 70.9$ (C-8), 60.4, 57.2, 52.2, 51.2, 49.1, 49.0 (C-1, -2, -4, -5, -7, -9). – MS: u. a. $m/e = 156$ (M⁺), 109, 97, 81, 71, 69.

C₇H₈O₄ (156.1) Ber. C 53.85 H 5.16 Gef. C 53.53 H 5.12

DL-(1 α ,2 α ,4 α ,5 β ,7 β ,8 β ,9 α)-3,6,10-Trioxatetracyclo[7.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]decan-8-ol-acetat (**12b**): Acetylierung von **12a** ergibt quantitativ farblose Kristalle, Schmp. 85 °C (CCl₄/Pentan). – IR (KBr): 3020, 3000, 1734, 1374, 1258, 1246, 1054, 925, 853, 801, 763, 676 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, 360 MHz): $\delta = 4.90$ (d, 8-H), 3.59 (dd, 1-H), 3.38 (m, 4-, 5-H), 3.30 (d, 9-H), 3.20 (td, 2-H), 3.16 (td, 7-H), 2.21 (s, CH₃); $J_{1,2} \approx 2.8$, $J_{2,4} = 3$, $J_{5,7} = 4.5$, $J_{7,8} = 5.5$, $J_{8,9} = 0$, $J_{1,9} = 4.5$, $J_{2,5} \approx 1$, $J_{4,7} \approx 1$ Hz. – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 170.4$ (C=O), 73.2 (C-8), 57.3, 55.8 (C-7, -9), 51.9, 50.8, 49.2, 48.6 (C-1, -2, -4, -5), 20.9 (CH₃). – MS: u. a. $m/e = 155$, 138 (M⁺ – HOAc), 127, 109, 97, 84, 71.

C₉H₁₀O₅ (198.2) Ber. C 54.55 H 5.09 Gef. C 54.46 H 5.04

DL-(1 α ,2 α ,4 α ,5 β ,7 β ,9 α)-3,6,10-Trioxatetracyclo[7.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]decan-8-on (**13**): 156 mg (1.0 mmol) **12a** werden in 2 ml CH₂Cl₂ mit 40 mg K₂CO₃, 5 mg RuO₄ und dann portionsweise unter heftigem Rühren mit einer Lösung von 320 mg (1.5 mmol) NaIO₄ in 2.5 ml Wasser versetzt. Nach 1 h (laut DC, Benzol/Ethylacetat 9:1, vollständiger Umsatz) extrahiert man mit Ethylacetat. Das ölige Produkt kristallisiert beim Anreiben mit CHCl₃. Es kann bei 80 °C/10⁻² Torr sublimiert oder aus Aceton/CHCl₃ umkristallisiert werden. 138 mg (90%) farblose Kristalle, Schmp. 104 °C. – IR (KBr): 1727 (C=O), 1224, 1203, 1037, 984, 951, 869, 846, 826, 711, 673, 562, 516 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, 360 MHz): $\delta = 3.75$ (dd, 4-H), 3.69 (dd, 9-H), 3.56 (dd, 2-H), 3.52 (dd, 1-H), 3.48 (dd, 7-H), 3.42 (dd, 5-H); $J_{1,2} = 1.5$, $J_{2,4} = 4.8$, $J_{4,5} = 2.4$, $J_{5,7} = 3.5$, $J_{7,9} = 1.7$, $J_{9,1} = 4.8$ Hz; die Zuordnung ist vorläufig. Das cyclische Muster von drei „kleinen“ und drei „großen“ (interne Epoxid-)Kopplungen läßt sechs Variationen zu. – ¹³C-NMR ((D₆)Aceton): $\delta = 199.6$ (C-8), 58.4, 55.9 (C-1, -5), 53.7, 52.9, 52.8, 52.2 (C-2, -4, -7, -9). – MS: u. a. $m/e = 154$ (M⁺), 97, 71, 69.

C₇H₆O₄ (154.1) Ber. C 54.55 H 3.93 Gef. C 54.33 H 3.78

DL-(1 α ,2 α ,4 α ,5 β ,7 β ,8 α ,9 α)-3,6,10-Trioxatetracyclo[7.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]decan-8-ol (**14a**): 308 mg (2.0 mmol) **13** werden in 15 ml wasserfreiem Ethanol unter Rühren mit 18.5 mg (0.5 mmol) NaBH₄ versetzt. DC zeigt nach 5 min vollständigen Umsatz. Nach Chromatographie (Kieselgel, Benzol/Ethylacetat 1:1) 296 mg (95%) laut DC und ¹H-NMR einheitliches **14a**. Farblose Kristal-

le, Schmp. 115 °C (CHCl₃). – IR (KBr): 3500–3100, 1035, 994, 944, 879, 862, 839, 819, 577, 556 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, 360 MHz): δ = 4.68 (m, 8-H), 3.45 (m, 1-, 5*-H), 3.42 (dd, 4-H*), 3.37 (dd, 2-H*), 3.32 (t, 9-H), 3.17 (dd, 7-H), 2.77 (d, OH); *J*_{5,7} = 4, *J*_{7,8} = 2.5, *J*_{8,9} = 5, *J*_{9,1} ≈ 4.5, *J*_{8,OH} ≈ 3 Hz. – ¹³C-NMR (CDCl₃ + [D₆]DMSO): δ = 66.1 (C-8), 59.1, 57.1 (C-7, -9), 53.6, 52.7, 50.7, 50.2 (C-1, -2, -4, -5).

C₇H₈O₄ (156.1) Ber. C 53.85 H 5.16 Gef. C 53.43 H 5.07

DL-(1α,2α,4α,5β,7β,8α,9α)-3,6,10-Trioxatetracyclo[7.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]decan-8-ol-acetat (**14b**): Acetylierung von **14a** ergibt quantitativ farblose Kristalle, Schmp. 77–78 °C (CCl₄). – IR (KBr): 1725, 1369, 1295, 1249, 1234, 1034, 1014, 953, 868, 819, 634, 579 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, 360 MHz): δ = 5.49 (dd, 8-H), 3.49 (m), 3.44 (m), 3.38 (dm) (1-, 2-, 4-, 5-H), 3.14 (m, 7-, 9-H), 2.13 (s, CH₃); *J*_{7,8} = 1.2, *J*_{8,9} = 5 Hz. – MS: u. a. *m/e* = 155 (M⁺ – Ac), 138 (M⁺ – HOAc), 127, 121, 109, 97, 81, 68.

C₉H₁₀O₅ (198.2) Ber. C 54.55 H 5.09 Gef. C 54.59 H 5.02

DL-(1α,2α,4α,5α,6α,7β,8α)-8-Ethoxy-3,9-dioxatetracyclo[3.3.1.0^{2,4}]nonan-6,7-diol-diacetat (**20b**) und *DL*-(1α,2α,4α,5α,6α,7β,8α)-8-Ethoxy-3,9-dioxatetracyclo[4.2.1.0^{2,4}]nonan-5,7-diol-diacetat (**21b**): Zur Lösung von 156 mg **12a** (1.0 mmol) in 6 ml Ethanol (0 °C) gibt man 1 mmol *n*-BuLi-Lösung in *n*-Hexan. Nach 12 h bei 20 °C ist keine Umsetzung erkennbar (DC, Ethylacetat/Benzol 1:1, *R*_F (**12a**) = 0.35). Nach 7 h Erwärmen auf 60 °C mit einem weiteren Äquivalent *n*-BuLi [laut DC vergleichbare Anteile an **12a**, **18a** (*R*_F = 0.24) und **20a/21a** (*R*_F = 0.12)] wird chromatographisch getrennt (Ethylacetat/Benzol, 1:1) und acetyliert. **20b/21b** (farbloses Öl, 1:2) werden im Gemisch charakterisiert.

20b: ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 5.24 (t, 7-H), 5.02 (dd, 6-H), 4.33 (d, 1-H), 4.28 (d, 5-H), 3.84 (d, 2-H*), 3.77 (d, 4-H*), 3.62 (dd, 8-H), 3.5–3.7 (m, OCH₂), 2.07 (s, CH₃), 2.05 (s, CH₃), 1.17 (t, CH₃); *J*_{1,2} ≈ 0, *J*_{2,4} ≈ 3, *J*_{4,5} ≈ 0, *J*_{5,6} = 5, *J*_{6,7} = *J*_{7,8} = 8.5, *J*_{8,1} = 5 Hz. – **21b**: ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 5.14 (d, 7-H), 5.03 (d, 5-H), 4.59 (dd, 1-H), 4.33 (dd, 8-H), 4.21 (dd, 6-H), 3.31 (dm, 2-H), 3.20 (dd, 4-H), 3.5–3.7 (m, OCH₂), 2.18 (s, CH₃), 2.06 (s, CH₃), 1.24 (t, CH₃); *J*_{1,2} ≤ 1, *J*_{2,4} = 4, *J*_{4,5} ≈ 0, *J*_{5,6} = 6, *J*_{6,7} ≈ 0, *J*_{7,8} = 3.5, *J*_{1,8} = 6.5, *J*_{4,6} ≈ 2 Hz.

DL-(1α,2β,4β,5α,6α,7α,9α)-3,8,10-Trioxatetracyclo[4.3.1.0^{2,4}.0^{7,9}]decan-5-ol-acetat (**22b**) und *DL*-(1α,2α,4α,5α,6α,7β,9β)-3,8,10-Trioxatetracyclo[4.3.1.0^{2,4}.0^{7,9}]decan-5-ol-acetat (**23b**): Zur Lösung von 156 mg (1.0 mmol) **14a** in 6 ml Ethanol (0 °C) gibt man 1 mmol *n*-BuLi-Lösung (*n*-Hexan) und rührt 10 h bei 0 bis 20 °C (Totalumsatz, laut DC, Ethylacetat/Benzol 1:1, zwei Produkte). Nach Einengen i. Vak. wird mit überschüss. Acetanhydrid/Pyridin verestert (12 h, 20 °C), nach Einengen das Rohprodukt über eine kurze Kieselgelsäule filtriert (Ethylacetat/Petrolether 1:1): 168 mg (85%) farblos-öliges 5:1-Gemisch (¹H-NMR) von **22b** und **23b**. Die beiden Acetate werden chromatographisch getrennt [Kieselgel, Ethylacetat/Petrolether 1:1, *R*_F (**22b**) = 0.35, *R*_F (**23b**) = 0.25] und ¹H-NMR-spektroskopisch charakterisiert:

22b: Farbloses Öl. – ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 5.14 (dd, 5-H), 4.42 (d, 1-H), 4.18 (dd, 6-H), 3.63 (t, 2-H), 3.58 (d, 7-H*), 3.55 (d, 9-H*), 3.32 (ddd, 4-H), 2.11 (s, CH₃); *J*_{1,2} = 4.5, *J*_{2,4} = 4.5, *J*_{4,5} = 3.4, *J*_{5,6} = 6.8, *J*_{6,7} = 0, *J*_{7,9} = 3, *J*_{9,1} = 0, *J*_{4,6} ≈ 0.5 Hz. – **23b**: Farbloses Öl. – ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 5.07 (dd, 5-H), 4.53 (ddd, 1-H), 4.34 (dddd, 6-H), 4.24 (dd, 9-H), 4.08 (dd, 7-H), 3.25 (dd, 4-H), 3.05 (ddd, 2-H), 2.14 (s, CH₃); *J*_{1,2} = 1.5, *J*_{2,4} = 4.3, *J*_{4,5} ≈ 0, *J*_{5,6} = 6.3, *J*_{6,7} = 3, *J*_{7,9} = 3.9, *J*_{9,1} = 2.3, *J*_{1,6} = 0.8, *J*_{2,5} = 0.6, *J*_{4,6} = 1.5 Hz.

Umsetzung von **2b** mit *tert*-Butylhypochlorit: Zur Lösung von 1.83 g (6.0 mmol) **2b** in 30 ml Aceton/Wasser (1:1) rührt man 1.5 g (13.8 mmol) *tert*-Butylhypochlorit und beläßt 10 h bei 50 °C (Totalumsatz). Man zieht die Hauptmenge Aceton ab, extrahiert mit CH₂Cl₂ und chromatographiert den Rückstand der CH₂Cl₂-Lösung mit Benzol/Ethylacetat (9:1). Zuerst eluiert man 140 mg (6%) **25b**, dann 1.93 g (90%) **26b**.

DL-(1 α ,2 α ,3 β ,4 β ,5 β ,6 α ,7 α)-2-Brom-5,6-dichlor-8-oxabicyclo[5.1.0]octan-3,4-diol-diacetat (**25b**): Farblose Kristalle, Schmp. 170 °C (CHCl₃/CCl₄). – IR (KBr): 2960, 1756, 1373, 1365, 1224, 1200, 1051, 1040, 853, 515 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, 360 MHz): δ = 5.79 (t, 4-H), 5.18 (dd, 3-H), 4.29 (dd, 5-H), 4.04 (dd, 2-H*), 4.00 (dd, 6-H*), 3.54 (dd, 1-H**), 3.37 (dd, 7-H**), 2.16 (s, CH₃), 2.05 (s, CH₃); $J_{1,2}$ = 7.4*, $J_{2,3}$ = 12, $J_{3,4}$ = 2.6, $J_{4,5}$ = 2.6, $J_{5,6}$ = 12, $J_{6,7}$ = 7.2*, $J_{1,7}$ = 4.5 Hz. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 169.4 (2 C=O), 71.2, 69.5 (C-3, -4), 59.9, 59.3, 58.4 (doppelte Intensität) (C-1, -5, -6, -7), 45.8 (C-2), 20.5 (2 CH₃).

C₁₁H₁₃BrCl₂O₅ (376.0) Ber. C 35.14 H 3.48 Gef. C 34.90 H 3.48

DL-(1 α ,2 α ,3 β ,4 β ,5 β ,6 α ,7 α)-2-Brom-6-chlor-8-oxabicyclo[5.1.0]octan-3,4,5-triol-3,4-diacetat (**26b**): Farblose Kristalle, Schmp. 153 °C (CCl₄). – IR (KBr): 3600–3200, 2980, 1751, 1375, 1364, 1233, 1205, 1075, 1034, 853, 793, 511 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, 360 MHz): δ = 5.77 (t, 4-H), 5.28 (dd, 3-H), 4.20 (dd, 2-H*), 4.13 (dd, 6-H*), 3.97 (ddd, 5-H), 3.53 (dd, 1-H**), 3.38 (dd, 7-H**), 2.87 (d, OH), 2.12 (s, CH₃), 2.07 (s, CH₃); $J_{1,2}$ = 7, $J_{2,3}$ = 10.5, $J_{3,4}$ = 2.4, $J_{4,5}$ = 2.4, $J_{5,6}$ = 10.5, $J_{6,7}$ = 7, $J_{1,7}$ = 4.5, $J_{5,OH}$ = 4.5 Hz. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 169.7, 169.4 (2 C=O), 70.5, 69.7 (doppelte Intensität) (C-3, -4, -5), 59.1 (doppelte Intensität), 58.2 (C-1, -6, -7), 45.2 (C-2), 20.7, 20.6 (2 CH₃).

C₁₁H₁₄BrClO₆ (357.6) Ber. C 36.95 H 3.95 Gef. C 36.49 H 3.80

DL-(1 α ,2 α ,3 β ,4 β ,5 β ,6 α ,7 α)-2-Brom-6-chlor-8-oxabicyclo[5.1.0]octan-3,4,5-triol (**26a**): 500 mg (1.4 mmol) **26b** werden (wie **2b**) verseift. Beim Einengen der methanolischen Lösung kristallisieren 350 mg (91%) farblose Kristalle, Schmp. 170 °C (subl. bei 140 °C/10⁻² Torr). – IR (KBr): 3550–3200, 3010–2890, 1098, 1030, 978, 873, 856, 810, 780, 670, 540, 499 cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₆]Aceton, 360 MHz): δ = 4.69 (br. s, 4-OH), 4.48 (br. s, 3-, 5-OH), 4.37 (br. s, 4-H), 4.16 (dd, 2-H*), 4.10 (dd, 6-H*), 3.91 (br. t, 3-, 5-H), 3.49 (dd, 1-H**), 3.32 (dd, 7-H**); $J_{1,2}$ = 7.4*, $J_{2,3}$ = 10.5**, $J_{5,6}$ = 11**, $J_{6,7}$ = 7.2*, $J_{1,7}$ = 4.8 Hz.

C₇H₁₀BrClO₄ (273.5) Ber. C 30.74 H 3.69 Gef. C 30.88 H 3.60

DL-(1 α ,2 α ,3 β ,4 β ,5 β ,6 α ,7 α)-2-Brom-6-chlor-8-oxabicyclo[5.1.0]octan-3,4,5-triol-triacetat (**26c**): Acetylierung von **26b** ergibt quantitativ farblose Kristalle, Schmp. 163 °C (Aceton/CCl₄ 1:1). – IR (KBr): 2990, 1742, 1738, 1731, 1371, 1245, 1233, 1211, 1206, 1064 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, 360 MHz): δ = 5.58 (t, 4-H), 5.27 (dd, 3-H*), 5.26 (dd, 5-H*), 4.06 (dd, 2-H**), 4.05 (dd, 6-H**), 3.53 (dd, 1-H***), 3.37 (dd, 7-H***), 2.17 (s, 4-CH₃), 2.06 (s, 3-, 5-CH₃); $J_{1,2}$ = 7.3*, $J_{2,3}$ = 12, $J_{3,4}$ = 2.5, $J_{4,5}$ = 2.5, $J_{5,6}$ = 12, $J_{6,7}$ = 7.5*, $J_{1,7}$ = 4.5 Hz. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 169.3, 169.2, 169.0 (3 C=O), 69.6 (C-4), 68.2, 67.9 (C-3, -5), 59.0, 57.9 (C-1, -7), 56.1 (C-6), 46.5 (C-2), 20.6, 20.4 (3 CH₃). – MS: u.a. m/e = 319/321 (M⁺ – Br), 277/279, 259/261, 321/323, 303/305.

C₁₃H₁₆BrClO₇ (399.6) Ber. C 39.07 H 4.04 Gef. C 39.05 H 3.92

DL-(1 α ,2 α ,4 α ,5 β ,6 β ,7 α ,8 α)-7-Chlor-3,9-dioxatricyclo[6.1.0.0^{2,4}]nonan-5,6-diol-diacetat (**28c**): 410 mg (1.5 mmol) **26a** gibt man zu 1.5 ml einer 1 M methanolischen KOH-Lösung und beläßt 5 h bei Raumtemp. Man engt ein und acetyliert. Nach Filtrieren über Kieselgel (Benzol/Ethylacetat 1:1) 370 mg (89%) farblose Kristalle, Schmp. 145 °C (CHCl₃/CCl₄ 1:1). – IR (KBr): 3040, 3020, 2980, 2950, 1752, 1748, 1374, 1251, 1241, 1220, 1046, 1033, 934, 916, 909, 828, 804, 722 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, 360 MHz): δ = 5.61 (ddd, 6-H), 5.46 (dd, 5-H), 4.53 (dd, 7-H), 3.58 (ddd, 2-H), 3.44 (dd, 1-H), 3.36 (ddd, 8-H), 3.32 (ddd, 4-H), 2.19 (s, CH₃), 2.08 (s, CH₃); $J_{1,2}$ = 1.5, $J_{2,4}$ = 4, $J_{4,5}$ = 1, $J_{5,6}$ = 4.8, $J_{6,7}$ = 8.2, $J_{7,8}$ = 6.7, $J_{1,8}$ = 4, $J_{2,8}$ = 1, $J_{4,6}$ = 1.3 Hz. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 170.2, 169.7 (2 C=O), 76.1 (C-6), 67.7 (C-5), 59.1 (C-7), 56.8, 56.7 (C-4, -8), 53.4, 48.6 (C-1, -2), 20.6, 20.5 (2 CH₃). – MS: u.a. m/e = 241 (M⁺ – Cl), 199 (M⁺ – Cl, – Keten), 181 (M⁺ – Cl, – HOAc), 174/176, 157, 139.

C₁₁H₁₃ClO₆ (276.7) Ber. C 47.75 H 4.73 Cl 12.81 Gef. C 47.58 H 4.63 Cl 12.97

DL-(1 α ,2 α ,4 α ,5 β ,6 β ,7 α ,8 α)-7-Chlor-3,9-dioxatricyclo[6.1.0.0^{2,4}]nonan-5,6-diol (28a): Verseifung wie bei **2b**. Aus Methanol/CCl₄ (1:1) quantitativ farblose Kristalle, Schmp. 127 °C. – IR (KBr): 3600–3200, 3000, 2960, 1345, 1329, 1125, 1071, 1058, 1049, 914, 858, 800, 756, 735 cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₆]Aceton, 360 MHz): δ = 4.73 (d, 6-OH), 4.51 (d, 5-OH), 4.44 (dd, 7-H), 4.29 (m, 5-H), 4.12 (m, 6-H), 3.51 (dm, 2-H), 3.47 (dd, 1-H), 3.33 (dt, 4-H), 3.27 (dd, 8-H); $J_{1,2}$ = 1.8, $J_{2,4}$ = 4, $J_{4,5}$ = 1, $J_{5,6}$ \approx 4.5, $J_{6,7}$ = 8, $J_{7,8}$ = 7, $J_{1,8}$ = 4.5, $J_{2,8}$ \leq 1, $J_{5,\text{OH}}$ = 8.5, $J_{6,\text{OH}}$ = 5 Hz. – MS: u.a. m/e = 157 (M⁺ – Cl), 139 (M⁺ – Cl, – H₂O), 127, 111, 101, 91, 85, 73, 71.

C₇H₉ClO₄ (192.6) Ber. C 43.65 H 4.71 Cl 18.41 Gef. C 43.35 H 4.45 Cl 18.48

DL-(1 α ,2 α ,3 β ,4 β ,5 β ,6 α ,7 α)-6-Brom-3-chlor-8-oxabicyclo[5.1.0]octan-2,4,5-triol-triacetat (24b) wurde als Nebenprodukt in geringer Menge (\leq 3%) durch Chromatographie des acetylierten Rohgemisches der Reaktion **26a** \rightarrow **28a** bei Verwendung einer unreinen Probe **26a** isoliert. Es ist durch MS- und NMR-Spektren charakterisiert: ¹H-NMR (CDCl₃, 360 MHz): δ = 5.75 (t, 4-H), 5.16 (m, 2-, 5-H), 4.30 (dd, 3-H), 4.10 (dd, 6-H), 3.55 (dd, 7-H), 3.24 (dd, 1-H), 2.20 (s, CH₃), 2.18 (s, CH₃), 2.09 (s, CH₃); $J_{1,2}$ = 7, $J_{2,3}$ = $J_{5,6}$ = 12, $J_{3,4}$ = $J_{4,5}$ = 2.5, $J_{6,7}$ = 7.5, $J_{7,1}$ = 4.5 Hz. – MS (70 eV): u.a. m/e = 319/321 (M⁺ – Br), 277/279, 259/261, 321/323, 303/305.

(1 α ,2 α ,4 α ,5 α ,7 α ,8 β ,9 α)-3,6,10-Trioxatetracyclo[7.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]decan-8-ol-acetat (17b) und DL-(1 α ,2 α ,4 α ,5 α ,6 β ,7 β ,8 α)-8-Methoxy-3,9-dioxatricyclo[3.3.1.0^{2,4}]nonan-6,7-diol-diacetat (31b): Die Lösung von 770 mg (4.0 mmol) **28a** in 5.0 ml einer 1 M KOH/Methanol-Lösung wird 24 h bei Raumtemp. gerührt (Totalumsatz, DC). Danach engt man ein und acetyliert das laut DC uneinheitliche (mind. 4 Komponenten) Rohgemisch. Bei der Chromatographie an Kieselgel (Benzol/Ethylacetat 1:1) eluiert man zunächst **31b**, dann **17b**:

17b: 275 mg (35%) farblose Kristalle, Schmp. 197 °C (Aceton/CCl₄) (subl. ab 150 °C/1 atm). – IR (KBr): 3005, 2950, 1728, 1359, 1317, 1250, 1229, 1221, 1019, 961, 943, 899, 888, 880, 690, 594 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, 270 MHz): δ = 5.63 (t, 8-H), 3.42 (m, 2H), 3.33 (m, 4H), 2.21 (s, CH₃); $J_{7,8}$ = $J_{8,9}$ = 1 Hz. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 170.3 (C=O), 67.0 (C-8), 58.7 (C-7(9)), 52.3 (C-1(5)), 48.2 (C-2(4)), 20.9 (CH₃). – MS: u.a. m/e = 155 (M⁺ – 1, – Keten), 137 (M⁺ – 1, – HOAc), 127, 109, 97, 84, 81, 71.

C₉H₁₀O₅ (198.2) Ber. C 54.54 H 5.09 Gef. C 54.71 H 4.99

31b: 410 mg (38%) farblose Kristalle, Schmp. 149 °C (CCl₄) (subl. bei 90 °C/10⁻² Torr). – IR (KBr): 2965, 1740, 1369, 1352, 1273, 1251, 1234, 1223, 1108, 1066, 908, 854, 719 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, 360 MHz): δ = 5.31 (dd, 6-H), 5.02 (dd, 7-H), 4.40 (d, 1-H), 4.27 (d, 5-H), 3.76 (d, 4-H*), 3.65 (dd, 8-H), 3.63 (d, 2-H*), 3.46 (s, 8-CH₃), 2.13 (s, CH₃), 2.03 (s, CH₃); $J_{1,2}$ = 0, $J_{2,4}$ = 3, $J_{4,5}$ = 0, $J_{5,6}$ = 1.5, $J_{6,7}$ = 5.2, $J_{7,8}$ = 9, $J_{1,8}$ = 4.5 Hz. – MS: m/e = 230 (M⁺ – Keten), 212 (M⁺ – HOAc), 183, 170, 141.

C₁₂H₁₆O₇ (272.3) Ber. C 52.94 H 5.92 Gef. C 53.05 H 5.99

(1 α ,2 α ,4 α ,5 α ,7 α ,8 β ,9 α)-3,6,10-Trioxatetracyclo[7.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]decan-8-ol (17a): 198 mg (1.0 mmol) **17b** werden mit 0.2 ml einer Lösung von 0.5 g Na in 100 ml Methanol innerhalb von 10 min verseift. **17a** kristallisiert spontan aus. Nach Einengen 151 mg (97%) farblose Kristalle, Schmp. 207 °C (subl. bei 150 °C/10⁻² Torr). – IR (KBr): 3600–3300, 3030, 2990, 2950, 1281, 1062, 955, 939, 914, 873, 867, 782, 594 cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₆]Aceton/[D₆]DMSO, 360 MHz): δ = 4.47 (dt, 8-H), 4.07 (d, OH), 3.7 (br. s, 2H), 3.36 (m, 4H); $J_{7,8}$ = $J_{8,9}$ = 4–5, $J_{8,\text{OH}}$ = 12 Hz. – ¹³C-NMR ([D₆]Aceton/[D₆]DMSO): δ = 62.4 (C-8), 56.3, 54.6, 51.5 (C-1(5), -2(4), -7(9)). – MS: u.a. m/e = 156 (M⁺), 109, 101, 97, 81, 71, 69.

C₇H₈O₄ (156.1) Ber. C 53.85 H 5.16 Gef. C 53.71 H 5.18

DL-(1 α ,2 α ,4 α ,5 α ,6 β ,7 β ,8 α)-8-Chlor-3,9-dioxatricyclo[3.3.1.0^{2,4}]nonan-6,7-diol-diacetat (**31e**) und *DL*-(1 α ,2 α ,4 α ,5 α ,6 α ,7 β ,8 β)-5-Chlor-3,9-dioxatricyclo[4.2.1.0^{2,4}]nonan-7,8-diol-diacetat (**32**): Die Lösung von 385 mg (2.0 mmol) **28a** in 40 ml wasserfreiem THF wird mit 180 mg (2.1 mmol) Natriumglycolat und 0.2 g Al₂O₃ (basisch, Akt.-Stufe II) bis zum völligen Umsatz (4 h) bei Raumtemp. gerührt. Man engt i. Vak. ein, acetyliert den Rückstand (zwei Bestandteile, DC) und chromatographiert an Kieselgel (Benzol/Ethylacetat 9:1): Zunächst 130 mg (24%) kristallines Gemisch **31c/32** (ca. 1:2, farblose Kristalle, Schmelzbereich 110–140°C, CHCl₃/CCl₄), dann 175 mg (44%) **17b**. **31c/32** werden als Gemisch charakterisiert.

31c: ¹H-NMR (CDCl₃, 360 MHz): δ = 5.34 (dd, 6-H), 5.18 (dd, 7-H), 4.43 (d, 1-H), 4.33 (5-H), 4.19 (dd, 8-H), 3.95 (d, 2-H*), 3.75 (d, 4-H*), 2.15 (s, CH₃), 2.06 (s, CH₃); $J_{1,2}$ = 0, $J_{2,4}$ = 3, $J_{4,5}$ = 0, $J_{5,6}$ = 1.8, $J_{6,7}$ = 5, $J_{7,8}$ = 10, $J_{1,8}$ = 4.5 Hz.

32: ¹H-NMR (CDCl₃, 360 MHz): δ = 5.65 (d, 8-H*), 5.45 (d, 7-H*), 4.59 (br. s, 1-H), 4.33 (5-, 6-H), 3.30 (dd, 4-H**), 3.19 (dt, 2-H**), 2.12 (s, CH₃), 2.11 (s, CH₃); $J_{1,2}$ \leq 1, $J_{2,4}$ = 3.5, $J_{4,5}$ \approx 1, $J_{6,7}$ = 0, $J_{7,8}$ = 6.5, $J_{1,8}$ \leq 1, $J_{2,5}$ \leq 1 Hz. – MS: u. a. m/e = 241 (M⁺ – Cl), 205, 181 (M⁺ – Cl, – HOAc), 169, 157, 139, 127, 115, 97.

C₁₁H₁₃ClO₆ (276.7) Ber. C 47.75 H 4.74 Cl 12.81 Gef. C 47.42 H 4.35 Cl 13.10

(1 α ,2 α ,3 β ,4 β ,5 β ,6 α ,7 α)-2,6-Dibrom-8-oxabicyclo[5.1.0]octan-3,4,5-triol-triacetat (**26e**): 305 mg (1.0 mmol) **2b** und 178 mg (1.0 mmol) *N*-Bromsuccinimid werden in 6 ml Aceton/Wasser (1:1) bis zum vollständigen Umsatz erwärmt (50°C, 15 h). Das Produktgemisch (laut DC mindestens drei Komponenten) wird chromatographisch getrennt (Benzol/Ethylacetat 9:1): Zuerst eluiert man 40 mg (\approx 10%) eines kristallinen HBr-Adduktes (NMR, MS) ungeklärter Struktur, dann ein farbloses Öl, das nach Acetylierung als das kristalline **26e** identifiziert ist (15 mg, 3%), zuletzt die Hauptfraktion, laut ¹H-NMR mehrere Addukte von H₂O an **2b**.

26e: Farblose Kristalle, Schmp. 173°C (CCl₄) (subl. ab 150°/1 atm). – IR (KBr): 1764, 1375, 1244, 1219, 1068 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, 360 MHz): δ = 5.59 (t, 4-H), 5.27 (dd, 3(5)-H), 4.09 (AA'XX', 2(6)-H), 3.53 (AA'XX', 1(7)-H), 2.18 (s, 4-CH₃), 2.08 (s, 3(5)-CH₃); $J_{1,2}$ = 7.3, $J_{2,3}$ = 11.5, $J_{3,4}$ = 2.4 Hz. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 169.3 (4-C=O), 169.0 (3(5)-C=O), 69.4 (C-4), 67.8 (C-3(5)), 59.2 (C-1(7)), 46.4 (C-2(6)), 20.6 (4-CH₃), 20.5 (3(5)-CH₃). – MS: u. a. m/e = 363/365 (M⁺ – Br), 321/323, 303/305.

C₁₃H₁₆Br₂O₇ (444.1) Ber. C 35.16 H 3.63 Br 35.99 Gef. C 35.06 H 3.44 Br 36.25

Umsetzung von 2b mit Brom: Zur Lösung von 1.83 g (6.0 mmol) **2b** und 6.0 g Natriumhydrogencarbonat in 50 ml CCl₄ gibt man eine Lösung von 1.0 g (6.2 mmol) Brom in 10 ml CCl₄ (20°C). Nach vollständigem Umsatz (24 h) saugt man ab und engt auf ca. 8 ml ein. Laut ¹H-NMR- und DC-Kontrolle liegen ein Hauptprodukt und ein Nebenprodukt im Verhältnis ca. 6:1 (**27g/26g**) vor. Nach Animpfen kristallisiert **27g** weitgehend aus (1.95–2.1 g, 70–75%). Aus der Mutterlauge gewinnt man zusammen mit restlichem **27g** das nur ¹H-NMR-spektroskopisch charakterisierte **26g** (15%). Bei einer nicht völlig analysierten Umsetzung eines solchen Gemisches mit CH₃ONa/CH₃OH konnten mit **26f** und **29f** zwei u. a. als Vergleichssubstanzen wertvolle Komponenten chromatographisch rein gewonnen werden.

DL-(1 α ,2 α ,3 β ,4 β ,5 α ,6 β ,7 α)-2,5,6-Tribrom-8-oxabicyclo[5.1.0]octan-3,4-diol-diacetat (**27g**): Farblose Kristalle, Schmp. 149°C (CCl₄). – IR (KBr): 1750, 1329, 1230, 1220, 1049, 1034 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, 360 MHz): δ = 5.56 (dd, 4-H), 5.46 (dd, 3-H), 4.80 (dd, 6-H), 4.62 (dd, 2-H), 4.55 (t, 5-H), 3.74 (dd, 7-H), 3.57 (dd, 1-H), 2.13 (s, CH₃), 2.07 (s, CH₃); $J_{1,2}$ = 5.5, $J_{2,3}$ = 7, $J_{3,4}$ = 2.2, $J_{4,5}$ = 8.6, $J_{5,6}$ = 8.6, $J_{6,7}$ = 2.8, $J_{1,7}$ = 4 Hz.

C₁₁H₁₃Br₃O₅ (465.0) Ber. C 28.42 H 2.82 Br 51.56 Gef. C 28.29 H 2.59 Br 51.67

DL-(1 α ,2 α ,3 β ,4 β ,5 β ,6 α ,7 α)-2,5,6-Tribrom-8-oxabicyclo[5.1.0]octan-3,4-diol (**26f**): ¹H-NMR ([D₆]Aceton, 360 MHz): δ = 5.22 (d, 4-OH), 4.83 (dd, 5-H), 4.69 (d, 3-OH), 4.64 (4-H), 4.33

(dd, 6-H), 4.21 (dd, 2-H), 4.02 (ddd, 3-H), 3.61 (dd, 1-H*), 3.55 (dd, 7-H*); $J_{1,2} = 7.3$, $J_{2,3} = 11$, $J_{3,4} = 2.2$, $J_{4,5} = 2.2$, $J_{5,6} = 11$, $J_{6,7} = 7.3$, $J_{1,7} = 4.5$, $J_{3,\text{OH}} = 7$, $J_{4,\text{OH}} = 5.5$ Hz.

DL-(1 α ,2 α ,3 β ,4 β ,5 β ,6 α ,7 α)-2,5,6-Tribrom-8-oxabicyclo[5.1.0]octan-3,4-diol-diacetat (**26g**): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 360 MHz): $\delta = 5.85$ (t, 4-H), 5.27 (dd, 3-H), 4.58 (dd, 5-H), 4.23 (dd), 4.12 (2-, 6-H), 3.55, 3.33 (1-, 7-H), 2.16 (s, CH_3), 2.05 (s, CH_3); $J_{1,2} = J_{6,7} = 7.5$, $J_{2,3} = J_{5,6} = 11$, $J_{3,4} = J_{4,5} = 2.5$ Hz.

DL-(1 α ,2 α ,4 α ,5 β ,6 α ,7 β ,8 α)-6,7-Dibrom-3,9-dioxatricyclo[6.1.0.0 2,4]nonan-5-ol (**29f**): Farblose Kristalle, Schmp. 135 °C (Aceton/ CHCl_3). – IR (KBr): 3600–3200, 3000, 2960, 1154, 1148, 1070, 1050, 988, 910, 801, 719, 704, 654, 572, 504, 439 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton, 360 MHz): $\delta = 4.90$ (dd, 7-H), 4.80 (d, OH), 4.37 (t, 6-H), 4.17 (ddd, 5-H), 3.73 (t, 1-H*), 3.57 (dd, 8-H), 3.56 (t, 2-H*), 3.50 (dd, 4-H); $J_{1,2} = 4$, $J_{2,4} = 4$, $J_{4,5} = 1.8$, $J_{5,6} = J_{6,7} = 9$, $J_{7,8} = 3$, $J_{1,8} = 4$ Hz. – MS: u. a. $m/e = 281/283/285$ ($\text{M}^+ - 17$), 219/221 ($\text{M}^+ - \text{Br}$), 173/175.

$\text{C}_7\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_3$ (300.0) Ber. C 28.03 H 2.69 Br 53.28 Gef. C 27.66 H 2.55 Br 53.34

Umsetzung von 27g mit $\text{CH}_3\text{ONa}/\text{CH}_3\text{OH}$: 465 mg (1.0 mmol) **27g** werden in 10 ml Methanol mit katalytischen Mengen CH_3ONa behandelt. Laut DC-Kontrolle (Benzol/Ethylacetat 1:1) entstehen mehrere Produkte; offenbar konkurriert HBr-Eliminierung mit der Verseifung der Acetatgruppen. Nach Zugabe von ca. 3 Äquiv. CH_3ONa liegt ein Mehrkomponentengemisch mit einer Hauptkomponente vor (CDCl_3 , $^1\text{H-NMR}$). NaBr wird über eine kurze Kieselgelsäule (Benzol/Ethylacetat, 1:1) zusammen mit dunkelfarbigem Verunreinigungen abgetrennt. Nach Einengen kristallisiert das (laut DC) Hauptprodukt **33** (135 mg, 62%) aus. Aus der Mutterlauge kann chromatographisch (Benzol/Ethylacetat 1:1) eine sehr geringe Menge (ca. 20 mg, 9%) **18e** isoliert werden.

DL-(1 α ,2 α ,4 α ,5 β ,8 α)-7-Brom-3,9-dioxatricyclo[6.1.0.0 2,4]non-6-en-5-ol (**33**): Aus Aceton farblose Kristalle, Schmp. 180 °C (subl. ab 110 °C/1 atm). – IR (KBr): 3600–3100, 3010, 1447, 1094, 1067, 1056, 916, 891, 837, 790, 743, 610, 408 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton, 360 MHz): $\delta = 5.85$ (dd, 6-H), 5.03 (d, OH), 4.92 (ddd, 5-H), 3.58 (dd, 2-H), 3.53 (m, 1-, 4-H), 3.32 (dd, 8-H); $J_{1,2} = 2.5$, $J_{2,4} = 3.5$, $J_{4,5} = 1$, $J_{5,6} = 3$, $J_{6,8} = 1.3$, $J_{1,8} = 4.3$, $J_{5,\text{OH}} = 6$ Hz. – MS: u. a. $m/e = 218/220$ (M^+), 189/191, 172/174, 159/161, 146/148.

$\text{C}_7\text{H}_7\text{BrO}_3$ (219.0) Ber. C 38.38 H 3.22 Br 36.48 Gef. C 38.42 H 3.19 Br 35.57

(1 α ,2 α ,4 α ,5 α ,7 α ,8 α ,9 α)-8-Brom-3,6,10-trioxatetracyclo[7.1.0.0 2,4 .0 5,7]decan (**18e**): Aus $\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$ farblose Nadeln, Schmp. 182 °C. – IR (KBr): 3030, 3005, 1273, 1097, 990, 886, 841, 824, 799, 780, 738, 687, 654, 558, 472 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 360 MHz): $\delta = 4.30$ (t, 8-H), 3.69 (br. s, 2(4)-H), 3.57 (dd, 7(9)-H), 3.36 (d, 1(5)-H); $J_{1,2} \leq 1$, $J_{1,9} = 4$, $J_{7,8} = 7.4$ Hz. – MS: u. a. $m/e = (218/220$ (M^+)), 189/191, 172/174, 159/161, 146/148.

$\text{C}_7\text{H}_7\text{BrO}_3$ (219.0) Ber. C 38.38 H 3.22 Br 36.48 Gef. C 38.39 H 2.97 Br 36.49

Umsetzung von 34 mit tert-Butylhypochlorit: In die Lösung von 1.80 g (12.8 mmol) **34**²⁸⁾ in 50 ml Aceton/Wasser (1:1) rührt man bei 0 °C 2.5 g tert-Butylhypochlorit (in 5 ml Aceton) und verfolgt die Reaktion durch DC [Ethylacetat, R_F (**34**) = 0.6, R_F (**35a**) = 0.5, R_F (**36a**) = 0.75]. Nach 4 h zieht man Aceton i. Vak. ab, extrahiert mehrfach mit insgesamt 750 ml Ethylacetat, trocknet (Na_2SO_4) und trennt den öligen, laut $^1\text{H-NMR}$ im wesentlichen aus **35a/36a** bestehenden Rückstand chromatographisch (200 g Kieselgel, Ethylacetat/ CCl_4 2:1): 340 mg (13%) **36a** und 980 mg (40%) **35a**. Die Trennung ist nicht optimiert.

DL-(1 α ,2 α ,3 α ,5 α ,6 β ,7 α ,8 α)-7-Chlor-4,9-dioxatricyclo[6.1.0.0 3,5]nonan-2,6-diol (**35a**): Farblose Kristalle, Schmp. 112 °C (Methanol). – IR (KBr): 3560, 3420, 3350, 3280, 3023, 3000, 2960, 1069, 985, 914, 855, 805 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 250 MHz): $\delta = 4.27$ (d, 2-OH), 4.15 (ddd, 6-H), 3.91 (d, 6-OH), 3.55 (m, 2-H), 3.41 (dd, 7-H), 3.34 (dd, 5-H), 3.27 (dd, 1-H), 3.22 (dd,

3-H), 3.15 (dd, 8-H); $J_{1,2} = 6.5$, $J_{1,8} = 5.0$, $J_{2,3} = 3.0$, $J_{3,5} = 4.0$, $J_{5,6} = 3.5$, $J_{6,7} = 11.0$, $J_{7,8} = 8.0$, $J_{2,OH} = 4.8$, $J_{6,OH} = 6.5$ Hz.

$C_7H_9ClO_4$ (192.6) Ber. C 43.65 H 4.71 Cl 18.41 Gef. C 43.44 H 4.66 Cl 18.31

DL-(1 α ,2 α ,3 α ,5 α ,6 β ,7 α ,8 α)-7-Chlor-4,9-dioxatricyclo[6.1.0.0^{3,5}]nonan-2,6-diol-diacetat (**35b**): Farblose Kristalle, Schmp. 125 °C (Methanol). – IR (KBr): 2990, 2930, 1750, 1740, 1370, 1225, 1045 cm^{-1} . – ¹H-NMR (CD₃CN, 360 MHz): $\delta = 5.57$ (dd, 6-H), 4.58 (dd, 2-H), 3.57 (dd, 7-H), 3.48 (dd, 1-H), 3.36 (dd, 5-H), 3.32 (dd, 8-H), 3.30 (dd, 3-H), 2.12 (s, CH₃), 7.90 (s, CH₃); $J_{1,2} = 6.5$, $J_{1,8} = 4.5$, $J_{2,3} = 2.8$, $J_{3,5} = 4.5$, $J_{5,6} = 3.5$, $J_{6,7} = 12.0$, $J_{7,8} = 8.0$ Hz.

$C_{11}H_{13}ClO_6$ (276.7) Ber. C 47.75 H 4.74 Cl 12.81 Gef. C 47.75 H 4.62 Cl 13.00

DL-(1 α ,2 α ,3 α ,5 α ,6 α ,7 β ,8 α)-6,7-Dichlor-4,9-dioxatricyclo[6.1.0.0^{3,5}]nonan-2-ol (**36a**): Farblose Kristalle, Schmp. 135 °C (Methanol). – IR (KBr): 3420, 2995, 2965, 1094, 875, 863, 821, 772 cm^{-1} . – ¹H-NMR (CD₃CN, 250 MHz): $\delta = 4.69$ (dd, 7-H), 4.21 (d, OH), 3.60 (dd, 6-H), 3.60 (m, 2-H), 3.46 (dd, 8-H), 3.37 (dd, 1-H), 3.34 (dd, 3-H), 3.33 (dd, 5-H); $J_{1,2} = 3.5$, $J_{1,8} = 3.5$, $J_{2,3} = 7.0$, $J_{3,5} = 4.8$, $J_{5,6} = 8.0$, $J_{6,7} = 12.0$, $J_{7,8} = 3.8$ Hz.

$C_7H_8Cl_2O_3$ (211.0) Ber. C 39.84 H 3.82 Cl 33.60 Gef. C 39.95 H 3.82 Cl 33.64

DL-(1 α ,2 α ,3 α ,5 α ,6 α ,7 β ,8 α)-6,7-Dichlor-4,9-dioxatricyclo[6.1.0.0^{3,5}]nonan-2-ol-acetat (**36b**): Farblose Kristalle, Schmp. 159 °C (Methanol). – IR (KBr): 2985, 1740, 1370, 1246, 1231, 1046 cm^{-1} . – ¹H-NMR (CDCl₃, 360 MHz): $\delta = 4.69$ (dd, 2-H), 4.48 (dd, 7-H), 3.58 (dd, 6-H), 3.52 (dd, 8-H), 3.47 (dd, 3-H), 3.43 (dd, 1-H), 3.27 (dd, 5-H), 2.18 (s, CH₃); $J_{1,2} = 3.5$, $J_{1,8} = 4.0$, $J_{2,3} = 7.0$, $J_{3,5} = 4.5$, $J_{5,6} = 8.0$, $J_{6,7} = 12.0$, $J_{7,8} = 3.5$ Hz.

$C_9H_{10}Cl_2O_4$ (253.1) Ber. C 42.71 H 3.98 Gef. C 42.76 H 4.09

(1 α ,2 α ,4 α ,5 α ,7 α ,8 α ,9 α)-3,6,10-Trioxatetracyclo[7.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]decan-8-ol (**18a**): Die Lösung von 870 mg (4.5 mmol) **35a** in 10 ml 5proz. methanolischer KOH wird auf 60 °C erhitzt. Nach 2 min beginnt die Abscheidung von KCl, und nach 15 min ist die Reaktion beendet [DC, Ethylacetat, R_F (**35a**) = 0.5, R_F (**18a**) = 0.4]. Man setzt 20 ml Wasser zu, extrahiert mehrfach mit insgesamt 500 ml Ethylacetat, trocknet (Na₂SO₄) und engt i. Vak. ein. Aus Methanol 600 mg (85%) farblose lange Nadeln, Schmp. 200 °C. Wird das Rohgemisch **35a/36a** (aus 2.0 g **34**) – unter Verzicht auf Vorreinigung – entsprechend mit 20 ml Base behandelt, der Ansatz analog aufgearbeitet, so kristallisieren aus Methanol 1.12–1.20 g (56–60%) **18a**-rein aus. – IR (KBr): 3450, 3015, 1057, 840 cm^{-1} . – ¹H-NMR (CD₃CN, 180 MHz): $\delta = 3.85$ (d, OH), 3.80 (m, 8-H), 3.56 (br. s, 2(4)-H), 3.29 (d, 1(5)-H), 3.07 (dd, 7(9)-H); $J_{1,2} = J_{4,5} = 1.0$, $J_{5,7} = J_{9,1} = 4.5$, $J_{7,8} = J_{8,9} = 6.0$, $J_{8,OH} = 5.0$ Hz. – ¹³C-NMR (CD₃CN): $\delta = 70.5$ (C-8), 59.9 (C-7(9)), 53.7 (C-2(4)), 51.9 (C-1(5)).

$C_7H_8O_4$ (156.1) Ber. C 53.85 H 5.16 Gef. C 53.79 H 5.16

(1 α ,2 α ,4 α ,5 α ,7 α ,8 α ,9 α)-3,6,10-Trioxatetracyclo[7.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]decan-8-ol-acetat (**18b**): Nach üblicher Veresterung farblose Nadeln (quantitativ), Schmp. 201 °C (Methanol). – IR (KBr): 3020, 2980, 1740, 1233, 1222, 1027 cm^{-1} . – ¹H-NMR (CD₃CN, 180 MHz): $\delta = 4.88$ (t, 8-H), 3.63 (br. s, 2(4)-H), 3.46 (br. d, 1(5)-H), 3.22 (dd, 7(9)-H), 2.08 (s, CH₃); $J_{1,2} = J_{4,5} \leq 1$, $J_{5,7} = J_{9,1} = 4.5$, $J_{7,8} = J_{8,9} = 6.0$ Hz. – MS: u. a. $m/e = 155$ (M⁺ – 43, 8%), 138(6), 127(13), 109(44), 84(57), 81(58), 71(100).

$C_9H_{10}O_5$ (198.2) Ber. C 54.55 H 5.09 Gef. C 54.48 H 5.07

(1 α ,2 α ,4 α ,5 α ,7 α ,8 α ,9 α)-3,6,10-Trioxatetracyclo[7.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]decan-8-ol-(4-methylbenzolsulfonat) (**18c**): Die Lösung von 156 mg (1.0 mmol) **18a** und 250 mg *p*-Toluolsulfonylchlorid in 4 ml wasserfreiem Pyridin wird 12 h bei Raumtemp. gerührt, sodann auf 30 g Eis gegossen. Man extrahiert mehrfach mit insgesamt 200 ml CH₂Cl₂, wäscht mit 10proz. Schwefelsäure und wäßr. NaHCO₃-Lösung, trocknet (Na₂SO₄) und engt i. Vak. ein. Der einheitliche Rückstand (DC,

¹H-NMR kristallisiert aus Chloroform: 280 mg (90%) farblose Kristalle, Schmp. 152°C. – IR (KBr): 1596, 1355, 1177, 1094, 990, 970, 900, 862, 818 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 7.88 (m, 2H), 7.38 (m, 2H), 4.63 (t, 8-H), 3.62 (br. s, 2(4)-H), 3.36 (m, 1(5)-H), 3.32 (m, 7(9)-H), 2.47 (s, CH₃); J_{1,2} = J_{4,5} = 0.5, J_{5,7} = J_{9,1} = 4.5, J_{7,8} = J_{8,9} = 5.0 Hz.

C₁₄H₁₄O₆S (310.3) Ber. C 54.19 H 4.55 S 10.33 Gef. C 53.99 H 4.43 S 10.43

(1α,2α,4α,5α,7α,8α,9α)-8-(Benzyloxy)-3,6,10-trioxatetracyclo[7.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]decan (18d): Die Lösung von 470 mg (3.0 mmol) **18a** und 1.7 g (10.0 mmol) Benzylbromid in 5 ml wasserfreiem DMF wird mit 360 mg (15.0 mmol) NaH versetzt. Nach 30 min Rühren bei 40°C filtriert man, zieht an der Ölpumpe Lösungsmittel und überschüss. Benzylbromid ab und chromatographiert über eine Kieselgelsäule (Ethylacetat/CCl₄ 2:1). Aus CCl₄ 665 mg (90%) farblose Kristalle, Schmp. 104°C. – IR (KBr): 3030, 3000, 2950, 2870, 1496, 1451, 1376, 1282, 1150, 1090, 988, 936, 840 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.33 (m, 5H), 4.72 (s, CH₂), 3.90 (m, 8-H), 3.60 (br. s, 2(4)-H), 3.4–3.1 (m, 1(5)-, 7(9)-H).

C₁₄H₁₄O₄ (246.3) Ber. C 68.28 H 5.73 Gef. C 67.87 H 5.60

(1α,2α,4α,5α,7α,9α)-3,6,10-Trioxatetracyclo[7.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]decan-8-on (37): Oxidation von **17a** (**18a**) mit NaIO₄/RuO₂ analog **3a** ergibt nicht-optimiert 70–80% **37**. Aus Ethanol/Wasser (2:1) farblose Kristalle, Schmp. 245°C (Zers., subl. ab 150°C). – IR (KBr): 2990, 1738 (C=O), 1260, 980, 850, 821, 590 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CD₃CN, 360 MHz): δ = 3.72 (m, 7(9)-H), 3.70 (br. s, 2(4)-H), 3.61 (br. d, 1(5)-H); |J_{1,2+1,4}| = |J_{5,4+5,2}| ≤ 1, J_{5,7} = J_{9,1} = 4.5 Hz. – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO/CDCl₃): δ = 194.9 (C-8), 55.1, 54.1, 50.5 (C-1(5), C-2(4), C-7(9)). – MS: m/e = 154 (M⁺, 19%), 116(19), 97(39), 71(87), 45(99), 29(100).

C₇H₆O₄ (154.1) Ber. C 54.55 H 3.92 Gef. C 54.29 H 3.75

Reduktion von **37**: 308 mg (2.0 mmol) **37** werden mit 19 mg (0.50 mmol) NaBH₄ in 10 ml wasserfreiem THF reduziert (4 h, 20°C). Nach Einengen i. Vak. wird der feste Rückstand in 2 ml Methanol aufgenommen und die Lösung mit 2 N HCl neutralisiert. Man engt ein und trennt das feste Gemisch [R_F (**17a**) = 0.3, R_F (**18a**) = 0.4, Ethylacetat] an Kieselgel (20 g Ethylacetat/Methanol 2:1): 185 mg (59%) **18a**; 110 mg (35%) **17a**.

Umsetzung von **18a** mit Phenylmethanthiol: 312 mg (2.0 mmol) **18a** werden in einer Lösung von 23 mg Natrium (1.0 mmol) in 1 ml Methanol aufgeschlämmt und mit 248 mg (2.0 mmol) Phenylmethanthiol bei Raumtemp. unter Argon gerührt. Bei DC-Kontrolle (UV-Lampe, Ethylacetat) erkennt man die praktisch gleichlaufende Bildung zweier Komponenten [**39a** (R_F = 0.5) und **40a** (R_F = 0.8)]. Nach 12 h wird i. Vak. eingengt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgetrennt (30 g Kieselgel, Ethylacetat). Man eluiert zuerst 140 mg (25%) **39a**, dann 301 mg (37%) **40a** und schließlich 78 mg (25%) **18a**.

312 mg (2.0 mmol) **18a** werden in einer Lösung von 23 mg Natrium/1.5 ml Methanol aufgeschlämmt und mit 1.24 g (10.0 mmol) Phenylmethanthiol unter Argon 16 h auf 60°C erhitzt. Laut DC (Ethylacetat/Ligroin, 2:1) liegt neben überschüss. Benzylbromid (R_F = 0.8) nur **40a** (R_F = 0.6) vor. Deren Trennung erfolgt an 160 g Kieselgel mit Ethylacetat/Ligroin (2:1). 780 mg (97%) **40a**.

DL-(1α,2β,4β,5α,6α,7β,8α)-7-(Benzylthio)-3,9-dioxatricyclo[4.2.1.0^{2,4}]nonan-5,8-diol (**39a**): Aus Methanol farblose Kristalle, Schmp. 137°C. – IR (KBr): 3380, 3020, 2965, 1495, 1454, 1055, 1004, 921, 885, 711 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 7.4–7.2 (m, 5H), 4.52 (dd, 1-H), 4.24 (m, 5-H, 8-H), 3.97 (m, 6-H), 3.90 (d), 3.83 (d) (AB, CH₂), 3.73 (dd, 2-H), 3.47 (ddd, 4-H), 3.12 (dd, 7-H), 2.82 (d, 8-OH), 2.02 (d, 5-OH); J_{1,2} = 4.5, J_{2,4} = 4.5, J_{4,5} = 3.0, J_{5,6} = 6.5, J_{6,7} = 1.5, J_{7,8} = 5.5, J_{8,1} = 6.5, J_{4,6} = 1.0, J_{5,OH} = 7.0, J_{8,OH} = 12.5, J_{AB} = 13 Hz.

C₁₄H₁₆O₄S (280.3) Ber. C 59.98 H 5.75 S 11.44 Gef. C 59.69 H 5.67 S 11.39

DL-(1 α ,2 β ,4 β ,5 α ,6 α ,7 β ,8 α)-7-(Benzylthio)-3,9-dioxatricyclo[4.2.1.0^{2,4}]nonan-5,8-diol-diacetat (**39b**): Nach üblicher Veresterung (quantitativ) farblose Kristalle, Schmp. 74 °C (Ether/Pentan, 1:1). – IR (KBr): 1732, 1235, 1066, 1047, 1018, 896, 713 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, 360 MHz): δ = 7.4–7.2 (m, 5H), 5.21 (dd, 5-H), 4.95 (dd, 1-H), 4.81 (dd, 8-H), 4.05 (m, 6-H), 3.80 (d), 3.71 (d) (AB, CH₂), 3.68 (dd, 7-H), 3.52 (dd, 2-H), 3.42 (m, 4-H), 2.12 (s, CH₃), 2.07 (s, CH₃); $J_{1,2}$ = 4.5, $J_{2,4}$ = 4.5, $J_{4,5}$ = 3.0, $J_{5,6}$ = 6.5, $J_{6,7}$ = 2.0, $J_{7,8}$ = 6.0, $J_{8,1}$ = 6.0, $J_{4,6}$ = 1.0, J_{AB} = 13 Hz. C₁₈H₂₀O₆S (364.4) Ber. C 59.33 H 5.53 S 8.80 Gef. C 58.90 H 5.47 S 9.03

DL-(1 α ,2 α ,3 β ,4 α ,5 α ,6 α ,7 β)-3,7-Bis(benzylthio)-8-oxabicyclo[3.2.1]octan-2,4,6-triol (**40a**): Farbloses Öl, das aus verschiedenen Medien nicht kristallisierte. Es ist deshalb als kristallines Triacetat **40b** voll charakterisiert. – IR (CCl₄): 3400, 3060, 3030, 2920, 1595, 1455, 1268, 1046, 736, 703 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 7.4–7.2 (m, 10H), 4.39 (m, 6-H), 4.28 (dd, 5-H), 4.12 (d, 1-H), 3.89 (s, CH₂), 3.82 (d, AB), 3.80 (m, 4-H), 4.72 (d, AB), 3.63 (dd, 2-H), 3.08 (d, 7-H), 3.00 (br. s, OH), 2.86 (dd, 3-H), 2.38 (br. s, OH), 1.71 (br. s, OH); $J_{1,2}$ = 4.0, $J_{2,3}$ = 10.0, $J_{3,4}$ = 10.0, $J_{4,5}$ = 4.0, $J_{5,6}$ = 7.0, $J_{6,7}$ = 3.0, $J_{7,1}$ = 1.0 Hz.

DL-(1 α ,2 α ,3 β ,4 α ,5 α ,6 α ,7 β)-3,7-Bis(benzylthio)-8-oxabicyclo[3.2.1]octan-2,4,6-triol-triacetat (**40b**): Nach üblicher Veresterung (quantitativ) farblose Kristalle, Schmp. 127 °C (Methanol). – IR (KBr): 1750, 1490, 1375, 1220, 1040, 1033, 700 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 7.4–7.2 (m, 10H), 5.06 (dd, 2-H), 5.02 (dd, 4-H), 5.02 (dd, 6-H), 4.61 (dd, 5-H), 4.21 (d, 1-H), 3.74 (br. s, 2 CH₂), 3.32 (d, 7-H), 2.99 (dd, 3-H), 2.03 (s, CH₃), 1.95 (s, 2 CH₃); $J_{1,2}$ = 4.5, $J_{2,3}$ = 11.0, $J_{3,4}$ = 11.0, $J_{4,5}$ = 4.0, $J_{5,6}$ = 6.5, $J_{6,7}$ = 3.6, $J_{7,1}$ \approx 0 Hz.

C₂₇H₃₀O₇S₂ (530.7) Ber. C 61.11 H 5.70 S 12.08 Gef. C 60.97 H 5.69 S 12.02

Umsetzung von 18d mit Natriumazid: Die Lösung von 246 mg (1.0 mmol) **18d** in 7 ml Methanol wird mit 520 mg (8.0 mmol) NaN₃ und 320 mg (2.0 mmol) ZnSO₄ versetzt und unter DC-Kontrolle bei 60 °C bis Totalumsatz (6 h) erwärmt. Man engt i. Vak. ein und filtriert den öligen Rückstand über Kieselgel (Ethylacetat/CCl₄ 2:1): 266 mg (92%) praktisch reines, öliges **41a**, das zum Acetat **41b** derivatisiert wird.

246 mg (1.0 mmol) **18d**, 650 mg (10.0 mmol) NaN₃ und 320 mg (2.0 mmol) ZnSO₄ werden in 10 ml Methanol bis Totalumsatz (50 h, DC) auf 70 °C erhitzt. Nach Filtrieren und Einengen i. Vak. wird das Rohgemisch (mindestens drei Komponenten, DC, ¹H-NMR) peracetyliert und säulenchromatographisch (Kieselgel, CCl₄/Ethylacetat 8.5:1.5) in folgende Fraktionen getrennt: 21 mg (5%) **44b**, 250 mg (60%) **42b** und 105 mg (25%) **43b**.

DL-(1 α ,2 α ,4 α ,5 α ,6 β ,7 α ,8 α)-7-Azido-5-(benzyloxy)-3,9-dioxatricyclo[6.1.0.0^{2,4}]nonan-6-ol (**41a**): Farbloses Öl. – IR (CCl₄): 3450, 3030, 3010, 2900, 2870, 2105, 1454, 1254, 1070, 787 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 7.4–7.3 (m, 5H), 4.8 (d), 4.7 (d) (AB, CH₂), 4.19 (dd, 5-H), 3.93 (dd, 7-H), 3.83 (dd, 6-H), 3.49 (dd, 1-H), 3.40 (dd, 2-H), 3.23 (dd, 4-H), 3.18 (dd, 8-H), 2.90 (br. s, OH); $J_{1,2}$ = 2.0, $J_{2,4}$ = 4.0, $J_{4,5}$ = 4.0, $J_{5,6}$ = 6.5, $J_{6,7}$ = 8.0, $J_{7,8}$ = 5.0, $J_{8,1}$ = 4.0, J_{AB} = 11.5 Hz.

DL-(1 α ,2 α ,4 α ,5 α ,6 β ,7 α ,8 α)-7-Azido-5-(benzyloxy)-3,9-dioxatricyclo[6.1.0.0^{2,4}]nonan-6-ol-acetat (**41b**): Farbloses Öl. – IR (CCl₄): 3030, 3010, 2920, 2870, 2105, 1747, 1372, 1226, 1021 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 7.2–7.3 (m, 5H), 5.13 (dd, 6-H), 4.65 (d), 4.75 (d) (AB, CH₂), 4.42 (dd, 7-H), 4.08 (dd, 5-H), 3.47 (dd, 1-H), 3.43 (dd, 2-H), 3.33 (dd, 4-H), 3.09 (dd, 8-H), 2.11 (s, CH₃); $J_{1,2}$ = 1.5, $J_{2,4}$ = 4.0, $J_{4,5}$ = 6.0, $J_{5,6}$ = 4.0, $J_{6,7}$ = 7.5, $J_{7,8}$ = 6.0, $J_{8,1}$ = 4.0, J_{AB} = 11.5 Hz.

DL-(1 α ,2 α ,3 β ,4 α ,5 β ,6 α ,7 α)-4,6-Diazido-2-(benzyloxy)-8-oxabicyclo[5.1.0]octan-3,5-diol-diacetat (**42b**): Farblose Kristalle, Schmp. 130 °C (Methanol). – IR (KBr): 2950, 2894, 2110, 1770, 1750, 1375, 1268, 1210, 1134, 1025 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 7.4–7.3 (m,

5H), 5.11 (dd, 5-H), 5.05 (dd, 3-H), 4.80 (d), 4.60 (d) (AB, CH₂), 3.68 (dd, 4-H), 3.37 (dd, 2-H), 3.32 (dd, 6-H), 3.22 (dd, 7-H), 3.05 (dd, 1-H), 2.10 (s, CH₃), 2.01 (s, CH₃); $J_{1,2} = 7.0$, $J_{2,3} = 11.0$, $J_{3,4} = 9.0$, $J_{4,5} = 9.5$, $J_{5,6} = 10.0$, $J_{6,7} = 6.5$, $J_{7,1} = 5.0$, $J_{AB} = 11.5$ Hz^{*)}.

C₁₈H₂₀N₆O₆ (416.4) Ber. C 51.92 H 4.84 N 20.18 Gef. C 51.37 H 4.67 N 19.95

DL-(1 α ,2 β ,3 α ,4 α ,5 β ,6 α ,7 α)-3,4-Diazido-6-(benzyloxy)-8-oxabicyclo[5.1.0]octan-2,5-diol-diacetat (**43b**): Farbloses Öl. – IR (CCl₄): 2930, 2110, 1755, 1374, 1218, 1027 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): $\delta = 7.2-7.4$ (m, 5H), 5.42 (dd, 2-H), 5.37 (dd, 5-H), 4.90 (d), 4.75 (d) (AB, CH₂), 4.08 (dd, 3-H), 3.91 (dd, 4-H), 3.43 (dd, 6-H), 3.27 (dd, 1-H^{*}), 3.16 (dd, 7-H^{*}), 2.15 (s, CH₃), 1.95 (s, CH₃); $J_{1,2} = 4.5$, $J_{2,3} = 7.5$, $J_{3,4} = 2.5$, $J_{4,5} = 9.0$, $J_{5,6} = 9.0$, $J_{6,7} = 4.5$, $J_{7,1} = 4.5$.

DL-(1 α ,2 α ,3 β ,4 β ,5 α ,6 α ,7 α)-2,5-Diazido-6-(benzyloxy)-8-oxabicyclo[5.1.0]octan-3,4-diol-diacetat (**44b**): Farbloses Öl. – IR (CCl₄): 2930, 2108, 1756, 1373, 1230, 1210, 1049, 1022 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): $\delta = 7.2-7.4$ (m, 5H), 5.30 (dd, 4-H), 5.22 (dd, 3-H), 4.85 (d), 4.65 (d) (AB, CH₂), 3.96 (br. d, 5-H), 3.62 (dd, 2-H), 3.58 (dd, 6-H), 3.31 (dd, 7-H), 3.05 (dd, 1-H), 2.05 (s, CH₃), 2.00 (s, CH₃); $J_{1,2} = 6.5$, $J_{2,3} = 11.0$, $J_{3,4} = 2.5$, $J_{4,5} = 5.5$, $J_{5,6} = 1.0$, $J_{6,7} = 5.5$, $J_{7,1} = 5.0$, $J_{5,7} = 1.0$, $J_{AB} = 12.0$ Hz.

DL-(1 α ,2 α ,3 α ,4 β ,5 α ,6 α ,7 β)-8-(Acetylamino)-7-(benzyloxy)-4-(1,2-diacetylhydrazino)-8-azabicyclo[3.2.1]octan-2,3,6-triol-triacetat (**48**): 490 mg (2.0 mmol) **18d** werden in 4 ml Wasser/1 g 85proz. Hydrazinhydrat 12 h auf 80°C erhitzt (laut DC Totalumsatz). Man engt i. Vak. ein, trocknet scharf an der Ölpumpe und acetyliert das ölige Rohprodukt mit 5 ml Acetanhydrid/10 ml Pyridin (40°C, 12 h). Nach Einengen wird das Rohprodukt (zwei Hauptkomponenten, Spur einer dritten) an Kieselgel (Ethylacetat/Methanol 3:1) getrennt: Zuerst eluiert man 200 mg der noch nicht aufgeklärten Komponente, anschließend 730 mg (65%) **48**. Aus Methanol farblose Kristalle, Schmp. 214°C. – IR (KBr): 3440, 3300, 3000, 1747, 1728, 1700, 1670, 1367, 1254, 1220, 1045 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): $\delta = 10.7$ (br. s, NH), 7.88 (br. s, NH), 7.4–7.2 (m, 5H), 5.54 (dd, 6-H), 5.31 (d, 3-H), 5.24 (dd, 2-H), 4.96 (br. s, 4-H), 4.58 (AB, CH₂), 4.38 (d, 7-H), 3.64 (m, 5-H), 3.47 (m, 1-H), 2.11 (s, CH₃), 2.10 (s, CH₃), 2.06 (s, CH₃), 1.95 (s, CH₃), 1.93 (s, CH₃), 1.90 (s, CH₃); $J_{1,2} = 5.5$, $J_{2,3} = 5.5$, $J_{3,4} \approx 0.5$, $J_{4,5} = 1.0$, $J_{5,6} = 7.0$, $J_{6,7} = 3.0$, $J_{7,1} = 0$, $J_{1,5} \approx 1.5$ Hz, $J_{AB} = 12.0$ Hz.

C₂₆H₃₄N₄O₁₀ (562.6) Ber. C 55.51 H 6.09 N 9.96 Gef. C 54.95 H 6.03 N 9.99

Umsetzung von 37 mit Diazomethan: Die Lösung von 308 mg (2.0 mmol) **37** in 20 ml Acetonitril versetzt man mit 20 ml etherischer Diazomethanlösung [aus 2.15 g (10.0 mmol) Diazald (*N*-Methyl-*N*-nitroso-*p*-toluolsulfonamid)] und beläßt bis zum vollständigen Umsatz bei 0°C [36 h, DC; R_F (**37**) = 0.3; R_F (**50**) = 0.6, Ethylacetat]. Man engt i. Vak. ein, gibt den Rückstand über eine Kieselgelsäule (20 g, Ethylacetat) und kristallisiert aus Ethylacetat/Pentan (2:1): 310 mg (92%) **50**.

Zur Lösung von 308 mg (2.0 mmol) **37** und 150 mg (ca. 3 mmol) Lithiumchlorid in 50 ml Methanol gibt man die gleiche Menge etherische Diazomethanlösung. Nach Totalumsatz (16 h, 0°C) engt man i. Vak. ein und trennt das Rohprodukt (zwei Komponenten, DC) an Kieselgel (10 g, Ethylacetat): 258 mg (77%) **50**, 36 mg (9%) **52a**.

(1' α ,2' α ,4' α ,5' α ,7' α ,8' α ,9' α)-Spiro[oxiran-2,8'-[3,6,10]trioxatetracyclo[7.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]decan] (**50**): Farblose Kristalle, Schmp. 188°C. – IR (KBr): 3020, 2995, 1273, 1235, 1086, 998, 972, 952, 817, 788 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, 360 MHz): $\delta = 3.63$ (br. s, 2'(4')-H), 3.47 (d, 7'(9')-H), 3.42 (br. d, 1'(5')-H), 3.09 (s, 3-H); $J_{1',2'} = J_{4',5'} \leq 1$, $J_{5',7'} = J_{9',1'} = 4.5$ Hz.

C₈H₈O₄ (168.2) Ber. C 57.14 H 4.80 Gef. C 57.12 H 4.78

^{*)} Die Zuordnungen sind bezüglich einer Spiegelung an der Ebene durch O8/C4 vertauschbar.

DL-(1 α ,2 α ,4 α ,5 α ,6 α ,7 α ,9 α)-5-Chlor-3,8,11-trioxatetracyclo[4.3.2.0^{2,4}.0^{7,9}]undecan-1-ol (**52a**): Farblose Kristalle, Schmp. 116°C (CCl₄). – IR (KBr): 3540, 3480, 3250, 2960, 1103, 1000, 880, 866, 796, 782 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 4.46 (d, 5-H), 4.34 (m, 6-H), 3.78 (dd, 10-H₂), 3.73 (m, 7-H), 3.70 (m, 10-H_a), 3.68 (m, 9-H), 3.62 (br. d, 2-H), 3.43 (dd, 4-H), 2.66 (s, OH); $J_{2,4}$ = 4.5, $J_{5,6}$ = 4.5, $J_{6,7}$ = 2.5, $J_{7,9}$ = 5.0, $J_{10a,10s}$ = 8.5, $J_{2,5}$ = 0.5, $J_{2,10a}$ = 1.0, $J_{4,6}$ = 1.5, $J_{9,10s}$ = 0.5 Hz.

DL-(1 α ,2 α ,4 α ,5 α ,6 α ,7 α ,9 α)-5-Chlor-3,8,11-trioxatetracyclo[4.3.2.0^{2,4}.0^{7,9}]undecan-1-ol-acetat (**52b**): Farblose Kristalle, Schmp. 123°C (Ether/Pentan 1:1). – IR (KBr): 1750, 1370, 1240, 1154, 1113, 1063, 1045, 1003, 868 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 4.51 (d, 5-H), 4.38 (ddd, 6-H), 4.16 (dd, 9-H), 3.97 (br. d, 2-H), 3.93 (dd, 10-H_a), 3.88 (dd, 10-H_s), 3.74 (dd, 7-H), 3.48 (dd, 4-H), 2.13 (s, CH₃); $J_{2,4}$ = 4.0, $J_{5,6}$ = 4.5, $J_{6,7}$ = 2.5, $J_{7,9}$ = 5.0, $J_{10a,10s}$ = 8.5, $J_{2,5}$ = 0.5, $J_{4,6}$ = 1.5, $J_{2,10a}$ = $J_{9,10s}$ = 1.0 Hz.

C₁₀H₁₁ClO₅ (246.6) Ber. C 48.70 H 4.50 Gef. C 48.89 H 4.35

Umsetzung von 50 mit Lithiumchlorid: Beim Rühren einer Lösung von 336 mg (2.0 mmol) **50** und 150 mg (ca. 3 mmol) LiCl in 50 ml Methanol ist nach 3 d bei Raumtemp. nur eine Spur **52a** (R_F = 0.7, Ethylacetat) erkennbar. Unter Rückfluß ist nach 3 d Totalumsatz erreicht. Das Rohgemisch aus **52a** und **52c** (R_F = 0.5) wird an Kieselgel getrennt (50 g, Ethylacetat/CCl₄ 1:1): 345 mg (84%) **52a**, 50 mg (12%) **52c**.

DL-(1 α ,2 α ,4 α ,5 α ,6 α ,7 α ,9 α)-5-Methoxy-3,8,11-trioxatetracyclo[4.3.2.0^{2,4}.0^{7,9}]undecan-1-ol (**52c**): Farblose Kristalle, Schmp. 133°C (CCl₄). – IR (KBr): 3435, 3380, 2950, 2900, 2840, 1148, 1095, 1051, 1008, 992, 881, 875, 828 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 4.26 (ddd, 6-H), 3.89 (d, 5-H), 3.75 (dd, 10-H_a), 3.65 (m, 9-H, 10-H_s), 3.57 (d, 2-H), 3.53 (s, CH₃), 3.50 (dd, 7-H), 3.18 (dd, 4-H), 3.17 (br. s, OH); $J_{2,4}$ = 4.5, $J_{5,6}$ = 4.5, $J_{6,7}$ = 3.0, $J_{7,9}$ = 5.0, $J_{10a,10s}$ = 9.0, $J_{4,6}$ = 1.5, $J_{2,10a}$ = $J_{9,10s}$ \approx 1 Hz.

C₉H₁₂O₅ (200.2) Ber. C 54.00 H 6.04 Gef. C 53.42 H 6.00

- ¹) R. Kühlmeyer, R. Keller, R. Schwesinger, Th. Netscher, H. Fritz und H. Prinzbach, Chem. Ber. **117**, 1765 (1984), vorstehend, und dort zit. Lit.
- ²) R. Schwesinger, W. Fritsche und H. Prinzbach, Chem. Ber. **115**, 946 (1982); J. Schubert, R. Keller, R. Schwesinger und H. Prinzbach, ebenda **116**, 2524 (1983), und dort zit. Lit.
- ³) Ch. Rücker, G. McMullen, C. Krüger und H. Prinzbach, Chem. Ber. **115**, 2287 (1982), und dort zit. Lit.
- ⁴) W. Adam und M. Balci, J. Am. Chem. Soc. **102**, 1961 (1980); Tetrahedron **36**, 833 (1980).
- ⁵) R. Grewe, A. Bokranz und H.-W. Herberg, Chem. Ber. **88**, 1367 (1955); F. W. Lichtenthaler und A. El-Scherbiney, ebenda **101**, 1799 (1968); I. Dijong und R. Bonn, Tetrahedron Lett. **1971**, 1485; Chem. Ber. **106**, 944 (1973); A. Giddey, F. G. Cocu, B. Pochelon und Th. Posternak, Helv. Chim. Acta **57**, 1963 (1974); F. G. Cocu, B. Pochelon, A. Giddey und Th. Posternak, ebenda **57**, 1974 (1974); K. Itoh, H. Sugihara, A. Miyake, N. Tada und Y. Oka, Chem. Pharm. Bull. **26**, 504 (1978).
- ⁶) W. Seppelt, Ch. Rücker, C. Kaiser und H. Prinzbach, Chem. Ber. **117**, 1834 (1984), nachstehend.
- ⁷) Ch. Rücker, Dissertation, Univ. Freiburg 1979. Vorläufige Mitteilung: H. Prinzbach, Ch. Rücker und H. Fritz, Angew. Chem. **91**, 646 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 611 (1979).
- ⁸) J. E. Christensen und L. Goodman, Carbohydr. Res. **7**, 510 (1968).
- ⁹) Bezüglich der konformativen Verhältnisse in Siebenring-Verbindungen bzw. deren ¹H-NMR-spektroskopischer Analyse s.u.a. J. B. Hendrickson, J. Am. Chem. Soc. **89**, 7036, 7047 (1967); H. Baumann, H. Möhrle und A. Dieffenbacher, Tetrahedron **25**, 135 (1969); W. Tochtermann, Fortschr. Chem. Forsch. **15**, 378 (1970); K. v. Bredow, H. Friebolin und S. Kabuss in G. Chirudoglu, Conformational Analysis, S. 51, Academic Press, N.Y. 1971; D. F. Bocian, H. M. Pickett, T. C. Rounds und H. L. Strauss, J. Am. Chem. Soc. **97**, 687 (1975); H. Günther und G. Jikeli, Chem. Rev. **77**, 599 (1977).

- ¹⁰) Es wurde jüngst gefunden, daß sich der Weg zu **3a** durch Isomerisierung des *syn,syn*-Cycloheptatrientrioxids **L** ($X = \text{CH}_2$) mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid (-60°C) erheblich verkürzen läßt¹¹⁾.
- ¹¹⁾ P. Becker und H. Prinzbach, in Vorbereitung.
- ¹²⁾ T. Asao, M. Yagihara und Y. Kitahara, Bull. Chem. Soc. Jpn. **51**, 2131 (1978); L. A. Paquette und M. R. Dety, J. Am. Chem. Soc. **100**, 5856 (1978).
- ¹³⁾ A. B. Turner in J. S. Pizey, Synthetic Reagents, Bd. 3, S. 193, Ellis Horwood, Chichester 1977; J. S. Pizey, ebenda Bd. 2, S. 143, Ellis Horwood, Chichester 1974.
- ¹⁴⁾ H. Gopal, T. Adams und R. M. Moriarty, Tetrahedron **28**, 4259 (1972); H. Paulsen und V. Sinnwell, Chem. Ber. **111**, 869 (1978).
- ¹⁵⁾ Bei der Thermolyse des aus Tropon und $^1\text{O}_2$ in hoher Ausbeute ($>90\%$) zugänglichen *endo*-Peroxids war kein **4** gefunden worden¹⁶⁾. Die vor kurzem publizierte *Co-meso*-tetraphenylporphyrin-katalysierte Isomerisierung ergibt immerhin 40% **4**^{17a)}. Aus dem gleichen Peroxid waren auch mit Triphenylphosphan die beiden Troponmonoxide in 25- bzw. 4proz. Ausbeute gewonnen worden^{17b)}.
- ¹⁶⁾ M. Oda und Y. Kitahara, Tetrahedron Lett. **1969**, 3295.
- ¹⁷⁾ ^{17a)} M. Balci und Y. Sütbeyaz, Tetrahedron Lett. **1983**, 311. – ^{17b)} R. Miyamoto, T. Tezuka und T. Mukai, Tetrahedron Lett. **1975**, 891.
- ¹⁸⁾ C. Kaiser, Dissertation, Univ. Freiburg 1979.
- ¹⁹⁾ H. C. Brown, Boranes in Organic Chemistry, S. 209 ff., Cornell Univ. Press, Ithaca 1972; D. C. Wigfield, Tetrahedron **35**, 449 (1979).
- ²⁰⁾ O. Mitsunobu, Synthesis **1981**, 1; M. L. Swain und R. W. Turner, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1981**, 840.
- ²¹⁾ K. B. Sharpless und T. R. Verhoeven, Aldrichimica Acta **12**, 63 (1979), und dort zit. Lit.
- ²²⁾ T. Itoh, K. Jitsukawa, K. Kaneda und S. Teranishi, Tetrahedron Lett. **1976**, 3157; J. Am. Chem. Soc. **101**, 159 (1979); T. Itoh, K. Kaneda und S. Teranishi, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1976**, 421.
- ²³⁾ Y. Kishi, M. Aratani, H. Tanino, T. Fukuyama, T. Goto, S. Inoue, S. Sugiura und H. Kakoi, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1972**, 64.
- ²⁴⁾ J. Rebek, R. McCreedy, S. Wolf und A. Mossman, J. Org. Chem. **44**, 1485 (1979); H. Leininger und M. Christl, Angew. Chem. **92**, 466 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 458 (1980).
- ²⁵⁾ P. Schiess und M. Wisson, Helv. Chim. Acta **57**, 980 (1974).
- ²⁶⁾ K. Ohkata und L. A. Paquette, J. Am. Chem. Soc. **102**, 1082 (1980).
- ²⁷⁾ S. J. Angyal und P. T. Gilham, J. Chem. Soc. **1957**, 3691; H. Paulsen und K. Eberstein, Chem. Ber. **109**, 3891 (1976); T. Suami, S. Ogawa und S. Oki, Chem. Lett. **1973**, 901.
- ²⁸⁾ W. Seppelt, Dissertation, Univ. Freiburg 1981; Vorläufige Mitteilung: W. Seppelt, H. Fritz, Ch. Rücker und H. Prinzbach, Angew. Chem. **92**, 216 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 214 (1980).
- ²⁹⁾ R. Stroh in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. V/3, S. 760, Thieme, Stuttgart 1962; G. E. Heasley, V. M. McCully, R. T. Wiegman, V. L. Heasley und R. A. Skidgel, J. Org. Chem. **41**, 644 (1976); G. Bellucci, R. Bianchini, G. Ingrassio und E. Mastorilli, Gazz. Chim. Ital. **108**, 643 (1978).
- ³⁰⁾ A. Streitwieser, Chem. Rev. **56**, 571 (1956).
- ³¹⁾ H. M. Flowers in The Chemistry of the Hydroxyl Group, Bd. 10,2, S. 1014 (S. Patai, Ed.), Interscience Publ., N.Y. 1971.
- ³²⁾ R. Schwesinger, H. Fritz und H. Prinzbach, Chem. Ber. **112**, 3318 (1979).
- ³³⁾ D. L. Whalen und J. D. Cooper, J. Org. Chem. **43**, 432 (1978).
- ³⁴⁾ R. R. Fraser, M. Kaufman, P. Morand und G. Govil, Can. J. Chem. **47**, 403 (1969); J.-L. Pierre, Bull. Soc. Chim. Fr. **1970**, 3116; F. G. Cocu, G. Wolczunowicz, L. Bors und Th. Posternak, Helv. Chim. Acta **53**, 1511 (1970), und dort zit. Lit.
- ³⁵⁾ E. E. v. Tamelen und K. B. Sharpless, Tetrahedron Lett. **1967**, 2655.
- ³⁶⁾ E. J. Corey, A. Marfat, J. R. Falck und J. O. Albright, J. Am. Chem. Soc. **102**, 1433 (1980).
- ³⁷⁾ R. B. Du Vernet, M. Glanzmann und G. Schröder, Tetrahedron Lett. **1978**, 3071; H. Kukuk, E. Proksch und A. de Meijere, Angew. Chem. **94**, 304 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 306 (1982); M. Glanzmann und G. Schröder, Chem. Ber. **116**, 2903, 2914 (1983).
- ³⁸⁾ W. Tochtermann und H.-O. Horstmann, Chem. Ber. **104**, 365 (1971); R. Strickler, W. Keller und W. Tochtermann, ebenda **109**, 1023 (1976).
- ³⁹⁾ E. Vogel, H.-J. Altenbach und E. Schmidbauer, Angew. Chem. **85**, 862 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 838 (1973).

- ⁴⁰⁾ *K. Tori, K. Kitahonoki, Y. Takano, H. Tanida* und *T. Tsuji*, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 559; *M. Christl*, *Chem. Ber.* **108**, 2781 (1975); vgl. *G. W. Buchanan* und *C. Benezra*, *Can. J. Chem.* **54**, 231 (1976); *S. G. Davies* und *G. H. Whitham*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1975**, 861; *D. Zimmermann, J. Reisse, J. Coste, F. Plénat* und *H. Christol*, *Org. Magn. Reson.* **6**, 492 (1974).
- ⁴¹⁾ Vgl. die Bildung der Halbacetale von cyclischen γ -Hydroxyketonen: *W. v. E. Doering* und *A. A.-R. Sayigh*, *J. Org. Chem.* **26**, 1365 (1960); *G. L. Buchanan* und *D. B. Ihaveri*, ebenda **26**, 4295 (1961); *F. G. Cocu, B. Pochelon, A. Giddey* und *Th. Posternak*, *Helv. Chim. Acta* **57**, 1974 (1974).
- ⁴²⁾ *B. Eistert, M. Regitz, G. Heck* und *H. Schwall* in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, Bd. X/4, S. 724, Stuttgart 1968; *B. Eistert* und *M. Regitz*, ebenda Bd. VII/2b, S. 1855, Stuttgart 1976.

[237/83]