

## Funktionalisierte Dioxide (*syn*-1,4) und Trioxide (*anti,anti*) des Tropilidens

Wolfgang Seppelt, Christoph Rücker, Clemens Kaiser und Horst Prinzbach \*

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

Eingegangen am 14. Juli 1983

Tropon (1) ist Edukt eines präparativ brauchbaren Zugangs in die Reihe der C-2-funktionalisierten *syn*-1,4-Tropilidendioxe (3, 6, 7). Nach hochselektiver HOCl-Addition an das *syn*-1,4-Tropondioxid 3 (80–85% 6 $\beta$ ,7 $\alpha$ -Chlorhydrin 21a) und (unselektiver) Reduktion gelingt über den 2 $\alpha$ -Alkohol 35a der Einstieg in die Reihe der C-8-funktionalisierten *anti,anti*-Tropilenditrioxide (19, 33, 36).

### Functionalised Dioxides (*syn*-1,4) and Trioxides (*anti,anti*) of Tropilidene

Tropon (1) is the starting material of a preparatively useful access to C-2 functionalised *syn*-1,4-tropilidene dioxides (3, 6, 7). Upon highly selective HOCl addition to the *syn*-1,4-tropon dioxide 3 (80–85% 6 $\beta$ ,7 $\alpha$ -chlorohydrin 21a) and an unselective reduction step an entry is opened via the 2 $\alpha$ -alcohol 35a to the C-8-functionalised *anti,anti*-tropilidene trioxides (19, 33, 36).

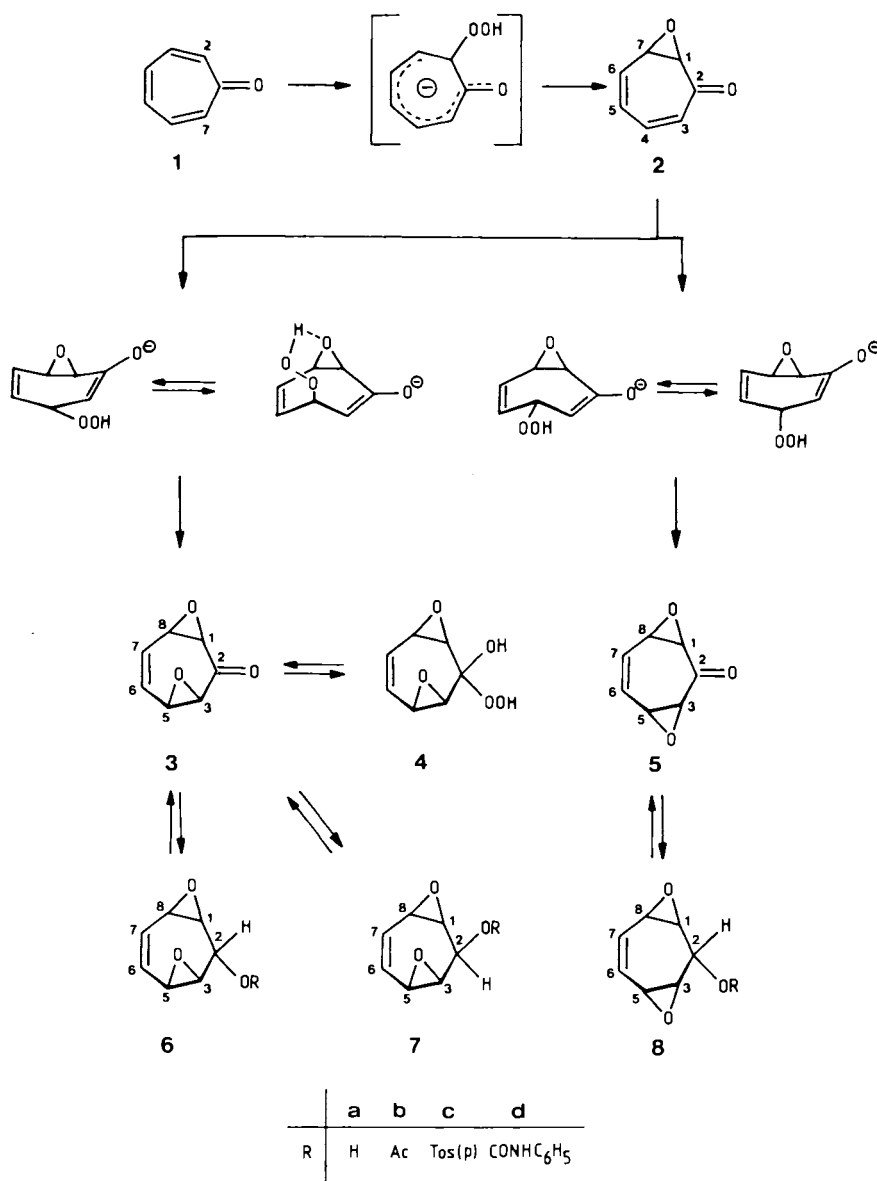
Im Rahmen des in der vorstehenden Arbeit<sup>1)</sup> skizzierten, primär auf die Synthese polyfunktionalisierter Cycloheptane ausgelegten Programms sind die fünf dort aufgeführten funktionalisierten Tropilidendioxe und -trioxide (I–N) zentrale Synthesebausteine. Davon sind drei (I, L, M) generell als Ketone und zugehörige epimere Alkoholpaare zugänglich gemacht worden. Die Herstellung entsprechender Derivate der noch ausstehenden Gerüste A/B ( $\equiv$  K/N) ist Gegenstand dieser Mitteilung. Auch für A/B sind die zugehörigen Grundgerüste (X = CH<sub>2</sub>) bekannt; sie waren über unselektive Oxidationsreaktionen nach aufwendigen Trennoperationen rein isoliert worden<sup>2,3)</sup>. Beschrieben sind auch mehrere carbocyclische (überbrückte) Tropon-Analoga vom Typ A<sup>4)</sup>/B<sup>5)</sup> (X = CO).



### *syn*-1,4-Dioxe (A)<sup>6)</sup>

Der in Schema 1 formulierte Einstieg in die *syn*-1,4-Dioxiid-Reihe (A) über die Epoxidation von Tropon (1), aus 1,3,5-Cycloheptatrien leicht herstellbar<sup>7)</sup>, mittels alkalischer Wasserstoffperoxid-Lösung (Weitz-Scheffer)<sup>8)</sup> war unter folgenden Prämissen

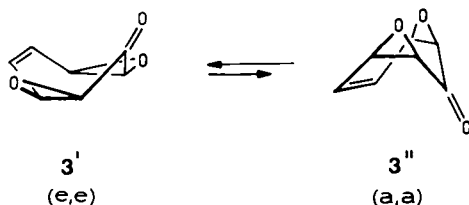
Schema 1



sinnvoll: Der Angriff des  $\text{HOO}^-$ -Nucleophils mußte in  $1^9$  – wie für zahlreiche Beispiele belegt<sup>10</sup> – selektiv an C-2 (C-7), im  $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -ungesättigten Keton 2 selektiv an C-4 und zudem möglichst *syn*-spezifisch erfolgen. Erwartet wurde, daß die *syn*-/*anti*-Konkurrenz (3 vs. 5) im Hinblick auf die für die Epoxidbildung vorteilhafte axiale Stellung des Peroxidrestes und die Reversibilität der  $\text{HOO}^-$ -Addition durch interne

H-Brückenbildung im *syn*-Addukt zugunsten von **3** entschieden würde<sup>11)</sup>. Prinzipiell zu berücksichtigen war die u. a. von Nozoe et al.<sup>12)</sup> mehrfach konstatierte Zersetzlichkeit von **1** (und seiner Derivate) in alkalisch-wässrigem Medium, wobei häufig – neben Polymeren – benzoide Produkte isoliert wurden. Ein solches (Salicylaldehyd) entsteht auch bei der Einwirkung von Kaliumperoxid (DMSO, 18-Krone-6-ether)<sup>13)</sup>. Derartige (saure) Oxidationsprodukte dürften auch die Ursache dafür sein, daß die Umsetzung von **1** mit ca. 3fachem Überschuß einer methanolisch-wässrigen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/NaOH-Lösung (0°C) nach ca. 60–70proz. Umsatz zum Stehen kommt, wobei der pH-Wert der Lösung bzw. die HOO<sup>⊖</sup>-Konzentration deutlich abgefallen ist<sup>14)</sup>. Laut DC-Kontrolle liegen – schon nach geringem Umsatz – zwei (monomere) Hauptprodukte, das *syn*-1,4-Diepoxid **3** [(1 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,8 $\alpha$ )-4,9-Dioxatricyclo[6.1.0.0<sup>3,5</sup>]non-6-en-2-on, Schmp. 105°C,  $|J_{5,6+5,7}| = 6.3$ ,  $|J_{6,7+5,8}| = 12.5$ ,  $|J_{1,3+5,8}| = 3.5$  Hz;  $\nu_{C=O} = 1684$  cm<sup>-1</sup>,  $\delta_{C=O} = 199.8$ ] und dessen – ursprünglich abweichend als **5** interpretiertes<sup>6a)</sup> – Hydroperoxid **4** (zusammen ca. 60%) vor; eine dritte, spurenhafte Komponente ist als das von Mukai et al.<sup>15)</sup> auf anderem Weg erzeugte Monoxid **2** bestätigt und wurde aus vereinigten Mutterlaugen isoliert. Im Kontrollversuch wird **2** deutlich rascher oxidiert als **1**, wobei wiederum neben **3/4** das bekannte (s. Anmerkungen) *anti*-1,4-Dioxid **5** oder sein H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Addukt nicht nachweisbar sind. Um die bei unvollständigem Umsatz aufwendigen Trennoperationen zu vermeiden, wurde unter Aufrechterhaltung eines pH-Wertes von 11.0–11.5 und Verwendung von ca. 5 Äquivalenten Oxidationsmittel Totalumsatz angestrebt – bei geringfügiger Verringerung der Ausbeute an **3/4**-Gemisch (50–55%). Reines **3** gewinnt man durch Sublimation (**4** verliert H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), reines **4** durch Kristallisation aus methanolischer H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung. In Acetonitril (CDCl<sub>3</sub>/[D<sub>6</sub>]DMSO) ist **4** so beständig, daß die Aufnahme von NMR-Spektren keine Schwierigkeiten macht.

Für das C<sub>s</sub>-symmetrische **3** ist einmal mehr<sup>2)</sup> die <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Unterscheidung von dem wegen der raschen ae/ea-Inversion im Mittel C<sub>2</sub>-symmetrischen **5** nicht zwingend. Die C<sub>s</sub>-Symmetrie im Spektrum von **4** beweist jedoch die *syn*-Anordnung. Zugunsten der  $\beta$ -Stellung der OH-Gruppe in **4** spricht, daß bei der Einwirkung von *tert*-Butylhypochlorit in wässrigem Aceton unter transannularer O-Überbrückung ein tetracyclisches Chlorhydroperoxid (analog **24a**, R = OH) entsteht – wobei impliziert wird, daß unter den Reaktionsbedingungen keine Epimerisierung an C-2 stattfindet. Bemerkenswert ist der Unterschied zwischen **3** und **4** in den  $|J_{5,6+5,7}| = |J_{8,7+8,6}|$ -Werten: Die sehr kleine Kopplung bei **4** (und dem 2,4-Dinitrophenylhydrazon von **3**) (<1 Hz) ist indikativ für die „offene“ Bootkonformation (vgl. **3'**) mit quasi-äquatorialen Epoxidringen (vgl. **A**, X = CH<sub>2</sub> und die Röntgenstrukturanalyse für **B** (X = C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sup>5c)</sup>), die sehr viel größere bei **3** (6.3 Hz) für eine erhebliche Gleichgewichtsbeilegung des „geschlossenen“ a,a-Boots **3''**.



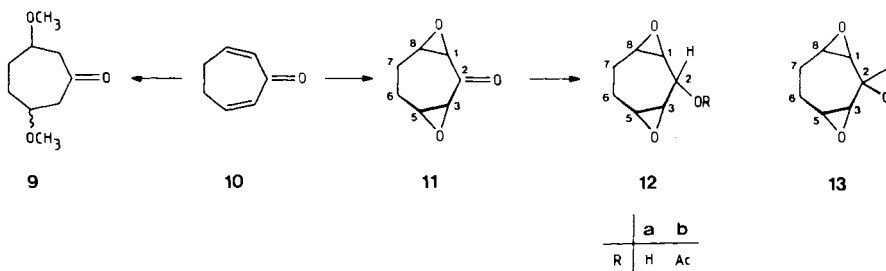
Die Verschiedenheit der beiden Molekülseiten von **3**, insbesondere die Nachbarschaft der beiden Epoxidsauerstoffe zur Carbonylgruppe, versprach gute Chancen für eine steuerbare ( $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -)Reduktion. Die Empfindlichkeit der Epoxidringe, zumal solcher mit benachbarter C=C-Doppelbindung, gegenüber Metallhydriden schränkte allerdings die Auswahl der für eine systematische Studie in Frage kommenden Reagentien erheblich ein. U. a. fallen die für stereoselektive Ketonreduktionen bewährten „Selektreide“<sup>16</sup> aus, welche in Kontrollexperimenten mit den Alkoholen **6a/7a** Epoxidöffnung bewirken. Versuche mit NaBH<sub>4</sub> abgestufter Komplexierung und damit auch abgestuften Raumanspruchs sowie mit LiAlH(O*t*Bu)<sub>3</sub><sup>17</sup> ergaben die in Tab. 1 aufgeführten Epimerenanteile: Bis zu 95% **6a** mit den sterisch wohl anspruchsvollsten Reagentien und bis zu 41% **7a** mit dem „kleinen“ (?) NaBH<sub>4</sub>/THF/Cyclohexanol<sup>18</sup>. Möglicherweise spielen Komplexierungsphänomene zwischen den Epoxidsauerstoffen und den Metall-Ionen<sup>19</sup> eine Rolle, wie sie in ähnlichen Situationen diskutiert werden<sup>20</sup>. Da sich **7a** im Gegensatz zu **6a** schon in schwach saurer Lösung rasch zersetzt, genügt es zur Reinisolierung von **6a** (91%), die Reaktionslösung kurzzeitig auf pH 6 zu bringen. **7a** wird chromatographisch aus dem 57:41-Gemisch abgetrennt.

Tab. 1. Rel. Ausbeuten (%) der Reduktion von **3** mit NaBH<sub>4</sub> (A) und LiAlH(O*t*Bu)<sub>3</sub> (B)

	A Ethanol	A Isopropylalkohol	A <i>tert</i> -Butylalkohol	A THF/ Cyclohexanol	B THF
<b>6a</b>	95	85	80	57	95
<b>7a</b>	5	15	20	41	5

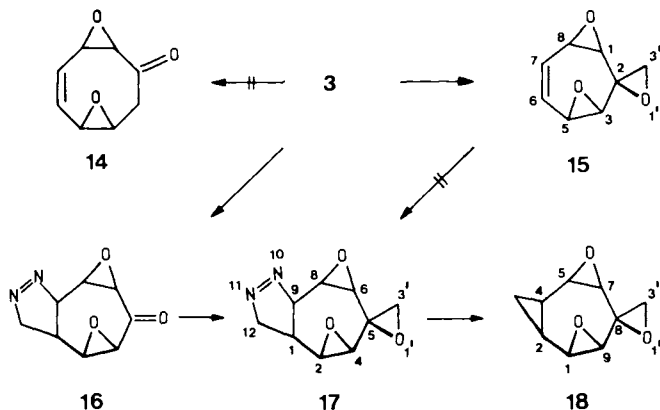
Der für die Konfiguration an C-2 typische Stabilitätsunterschied zwischen **6a** und **7a** manifestiert sich noch ausgeprägter in den Acetaten **6b/7b** und den Tosylaten **6c/7c**, von denen sich die 2 $\beta$ -Epimeren während der Herstellung zersetzten. Hingegen sind beide Phenylurethane **6d/7d** stabil. Sämtliche Verbindungen **6/7** weisen sehr kleine  $J_{5,6}(J_{7,8})$ -Kopplungen auf und dürften bevorzugt als *e,e*-Boote (vgl. **3'**) vorliegen. Dazu passen auch chemische Verschiebung und Kopplungsmuster des jeweiligen 2-H-Signals: Die in der  $\alpha$ -Reihe (**6**) stärkere Abschirmung ( $\Delta\delta$  ca. 1.2 ppm, das axiale 2 $\beta$ -H gerät in den abschirmenden Bereich der Epoxidringe und der Doppelbindung) und die größere 2-H/1(3)-H-Kopplung (6.0–6.3 Hz für **6b–d**, 2.5–4 Hz für **7a, d**; zugehörige Interplanarwinkel ca. 170–180 bzw. 20–40°).

Bei dem erheblichen Anteil an Zersetzung ist die – nur in den Grenzen der Produktausbeuten gesicherte – *syn*-Spezifität bei der Oxidation von **1(2)** essentiell für eine präparative Verwertung



des Dioxids **3**. Wie fragwürdig die diesbezügliche Prognose war, ergibt sich aus den Versuchen mit dem Dihydrotrupon **10**. Unter gleichen Bedingungen entsteht rasch und quantitativ ein ca. 1:1-Gemisch der nicht getrennten *cis*-, *trans*-Bismethanol-Addukte **9**<sup>21)</sup>. In *tert*-Butylalkohol fällt als einziges Monomeres in 50–60proz. Ausbeute das *anti*-Dioxid **11** an. U. a. der für den AA'XX'-Teil (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) ermittelte  $J_{A,A'}$ -Wert von 12 Hz und das Fehlen einer großen  $J_{A,X}$ -Kopplung sprechen für die C<sub>2</sub>-Symmetrie. Dementsprechend weisen die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Derivate **12a**, **b**/**13** keine Symmetrie mehr aus.

Mit Bezug auf die unten anstehende HOX-Addition an die C=C-Doppelbindung in **3** seien kurz die Befunde der ursprünglich mit dem Ziel der Ringaufweitung zu **14** – und letztlich des Zugangs zum *all-cis*-Cyclooctatetraentetroxid<sup>22)</sup> – durchgeführten Umsetzungen mit Diazomethan skizziert. Mit überschüssigem Reagenz (0°C, 36 h) isoliert man 45–50% **15** und 30–35% **17**. Auch bei Unterschuß an CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> werden neben restlichem **3** nur **15**/**17** gefunden. Die CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Addition erfolgt demnach an **3**/**16** (?) jeweils hochbevorzugt – die Stoffbilanz ist nicht vollständig – von der Seite der Epoxidringe, an **16** viel schneller als an **3**, an **15** nicht mehr. *cis*-Dirigierend-komplexierende Effekte von Heteroatomen (Epoxidsauerstoff<sup>25)</sup>, Aziridinstickstoff<sup>26)</sup>) auf Azoalkane wurden schon mehrfach postuliert. Photolytisch (λ = 280 nm, Hanau Hg-Hochdruckbrenner, 0°C, Pyrexgefäß) entsteht aus dem Δ<sup>1</sup>-Pyrazolin **17** quantitativ das *cis*-Tris-σ-homotropiliden **18**. In letzterem ist die *cis*-Stellung aller drei Dreiringe u. a. durch  $|J_{1,2+1,4}| = |J_{5,4+5,2}| = 5.2$  Hz gesichert. Die β-Stellung der 3'-CH<sub>2</sub>-Gruppe (δ = 2.84, CDCl<sub>3</sub>) in *e*,*e*-**15** ( $J_{5,6}(J_{7,8}) < 1$  Hz) wird u. a. in der Kopplung von C-3' mit 1(3)-H ( $|^3J_{C-3',1-H+C-3',3-H}| = 5.0$  Hz) angezeigt. Solche heteroatomaren Dreibindungskopplungen unterliegen einer Karplus-ähnlichen Winkelabhängigkeit<sup>27)</sup>, wobei der gemessene Wert gut dem Interplanarwinkel zwischen 1(3)-H und axialer (160–180°), nicht aber äquatorialer (80–90°) C-2–C-3'-Bindung entspricht. Zugunsten der β-ständigen 3'-CH<sub>2</sub>-Gruppe in **17** (δ = 3.09, CDCl<sub>3</sub>) lassen sich hier nicht explizit erläuterte Modellvergleiche anführen<sup>28)</sup>.

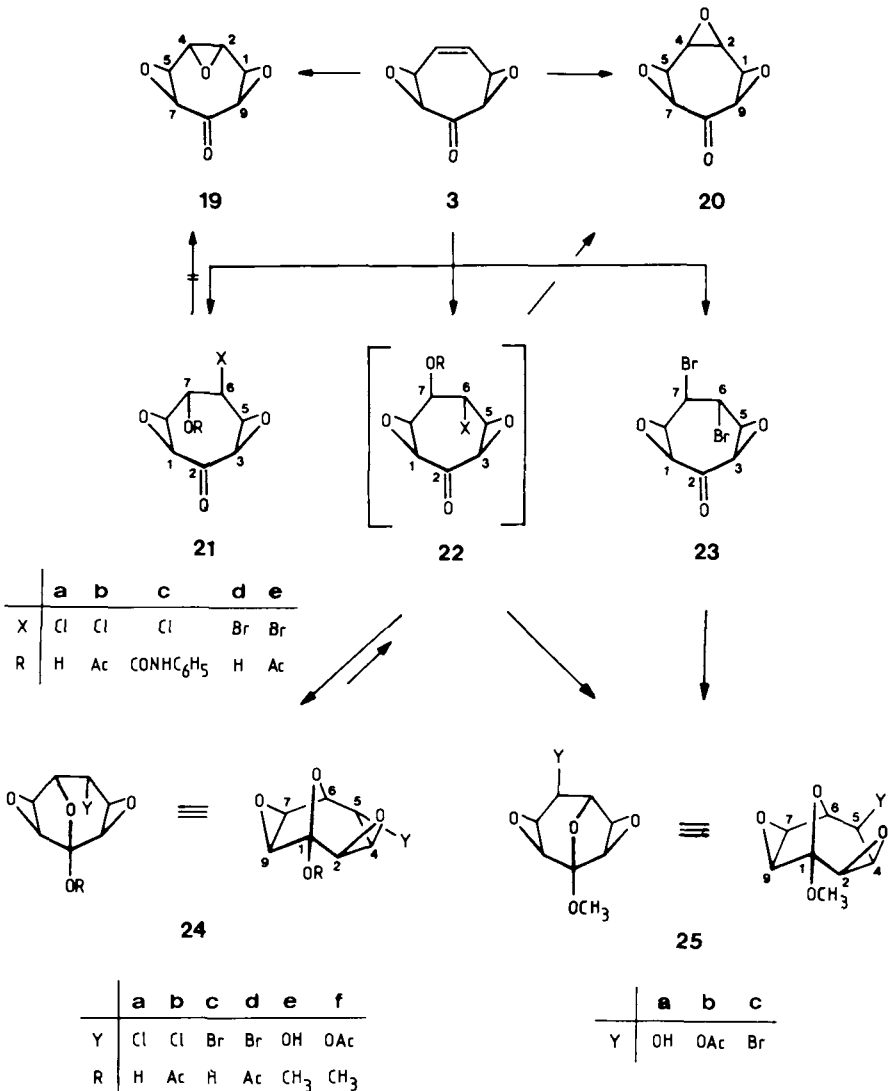


### *anti,anti*-Trioxide (B)<sup>6)</sup>

In *syn*-Diepoxycycloalkenen wie **A** (X = CH<sub>2</sub>) verläuft die Epoxidierung mit Persäuren in der Regel *anti*-selektiv, indes auch unter speziellen Vorkehrungen derart lang-

sam, daß Konkurrenzprozesse dominieren<sup>2,3,25b,29</sup>). Die zusätzliche Carbonylgruppe in **3** läßt diesem Zugang zum *anti,anti*-Trioxyd **19** noch weniger Chancen – was experimentell bestätigt wurde (maximal 3% **19/20**). Aussichtsreicher schien die Route über die 6 $\beta$ ,7 $\alpha$ -Halogenhydrine **21a,d**<sup>30</sup>), nachdem **3** in Vorversuchen rasch und ohne sichtliche Zersetzung Brom und auch HOCl bzw. HOBr addiert hatte. Dabei ging die Erwartung dahin, daß – anders als im 2 $\alpha$ -Alkohol **6a**<sup>1)</sup> – der Angriff auf **3** bevorzugt von der Seite der Epoxide ( $\beta$ ) erfolgen würde. Die Umsetzung mit *tert*-Butylhypochlorit (Schema 2) verläuft unter Standardbedingungen (Aceton/Wasser 1:1)<sup>31</sup>) in der Tat

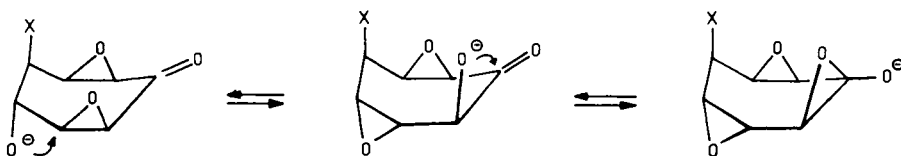
Schema 2



hochselektiv: Bei der Hochfeld- $^1\text{H}$ -NMR-Analyse des extraktiv in über 90proz. Ausbeute isolierten öligen Rohprodukts wird neben dem gesuchten  $6\beta,7\alpha$ -Chlorhydrin **21a** (80–85%) nur wenig (ca. 5%) einer zweiten Komponente sichtbar, die durch die Spektren als **24a**, das Halbacetal des  $6\alpha,7\beta$ -Chlorhydrins **22a**, identifiziert ist. Zur Charakterisierung wurde **21a** in kleinen Mengen durch Kurzwegdestillation gereinigt und zum Acetat **21b** (ölig) bzw. Phenylurethan **21c** (kristallin) derivatisiert. Aus der methanolischen Lösung von **21b** (nicht **21a**) scheidet sich das  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Addukt **27b** kristallin ab. Bei der Umsetzung von **3** mit *N*-Bromsuccinimid (Wasser/Dioxan 1:1,  $0^\circ\text{C}$ , Spur Toluolsulfonsäure)<sup>32)</sup> entsteht bei vergleichbar hoher Gesamtausbeute (80–90%) ein ca. 3:5:1-Gemisch an **21d/24c** und Dibromid **23**; in Eisessig ändern sich die Verhältnisse nicht entscheidend (**21e:24d:23** ca. 4:2:3). **21d** wird über das chromatographisch leichter trennbare Gemisch der Acetate **21e/24d** rein gewonnen.

Die durch die Folgereaktionen strukturell gesicherten Halogenhydrine **21a(d)** ( $J_{6,7} = 9.0$  (8.5) Hz) und ihre Derivate sind durch die H/H-Kopplungskonstanten von den Isomeren **22** nicht eindeutig unterschieden. Abzusehen ist, daß neben den favorisierten  $6e,7e$ - auch  $6a,7a$ -Konformationen erheblich am Gleichgewicht beteiligt sind<sup>33)</sup>. Letztere dominieren erwartungsgemäß im Falle des Dibromids **23** ( $J_{6,7} = 4.0$  Hz)<sup>34)</sup>. Zweifelsfrei sind hingegen die im Abgleich mit **25a–c** und **34a, b** vorgenommenen  $^1\text{H}$ -NMR-Analysen der  $(1\alpha,2\alpha,4\alpha,5\alpha,6\alpha,7\alpha,9\alpha)$ -3,8,10-Trioxatetracyclo[4.3.1.0 $^{2,4}$ .0 $^{7,9}$ ]-decane **24**, wobei zum Vergleich auch die analogen  $2\beta,4\beta$ - bzw.  $7\beta,9\beta$ -Gerüste<sup>1)</sup> zur Verfügung standen<sup>35)</sup>.

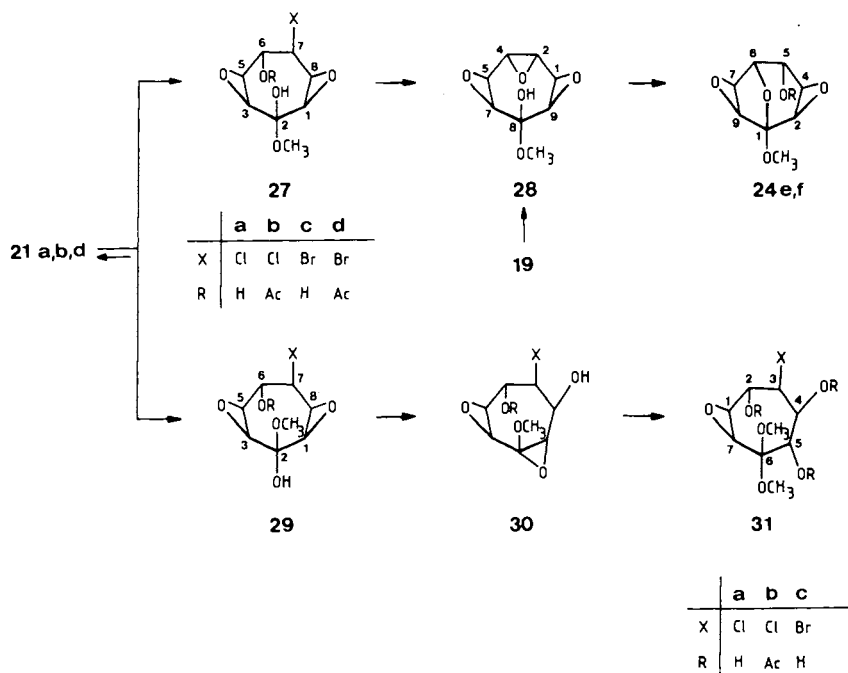
Trotz der in **21a, d** eher günstigen konformativen Situation scheitert die Epoxidcyclisierung zum *anti,anti*-Trioxid **19**. Beide Halogenhydrine reagieren bei Raumtemperatur rasch mit diversen wenig nucleophilen Basen –  $\text{KOH}/\text{tert}$ -Butylalkohol, Kalium-*tert*-butylat/*tert*-Butylalkohol, DBN oder DBU in *tert*-Butylalkohol oder Acetonitril. Ausnahmslos fällt aber (bei 1 Äquiv. Base quantitativ) eine wasserlösliche zähpolymere Masse aus. Das unter den gegebenen Bedingungen beständige **19** findet sich nach wiederholter Extraktion mit den hierfür guten Lösungsmitteln Methylenchlorid oder Ethylacetat auch nicht spurenweise. Vermutlich wird, wie in ähnlichen Fällen<sup>36)</sup>, die Cyclisierung zu **19** wegen der *syn*-Orientierung von Epoxidsauerstoff und  $\text{X}^\ominus$ -Abgangsgruppe derart behindert, daß Epoxidwanderung und Polymerisation (über **26**?) rascher sind. Wird die Bildung von **26** unterbunden, bleibt Polymerisation aus. So

**26**

setzt sich **21a** mit 5proz. methanolischer  $\text{KOH}$ -Lösung (ca. 1.5 Äquiv.;  $20^\circ\text{C}$ ) zu zwei parallel auftretenden (DC), nach Totalumsatz in 47- bzw. 45proz. Ausbeute isolierten kristallinen Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_5$  (–  $\text{HCl}$ , +  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) bzw.  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{ClO}_6$  (+ 2  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) um (Schema 3). Erstere (und ihr Acetat) sind als **24e(f)** aufgeklärt. Für das zweifache Methanoladdukt (bzw. sein Triacetat) folgt aus der

$^1\text{H-NMR}$ -Analyse zweifelsfrei die Epoxycycloheptan-Struktur **31a(b)** mit jeweils quasi-äquatorialen (axialen) Substituenten an C-2 und C-3 (C-4 und C-5) und einer H-Brücke zwischen 4-OH und O-8 ( $J_{4,\text{OH}} = 9.5 \text{ Hz}$ ;  $\text{CD}_3\text{CN}$ ), womit auch das Ausbleiben einer Epoxidbildung in **31a** verständlich wird. Unter gleichen Bedingungen entstehen auch aus **21d** nur **24e** und **31c**, in ähnlichen Anteilen. Offensichtlich sind in Methanol die Halbacetale **27a,c/29a,c** produktbestimmend mit dem *anti,anti*-Trioxid **28** als wahrscheinlichem<sup>37)</sup>, und den *anti*-Dioxiden **30a,c** als möglichen Intermediat(en). **19** wandelt sich im gleichen Medium rasch in **24e** um.

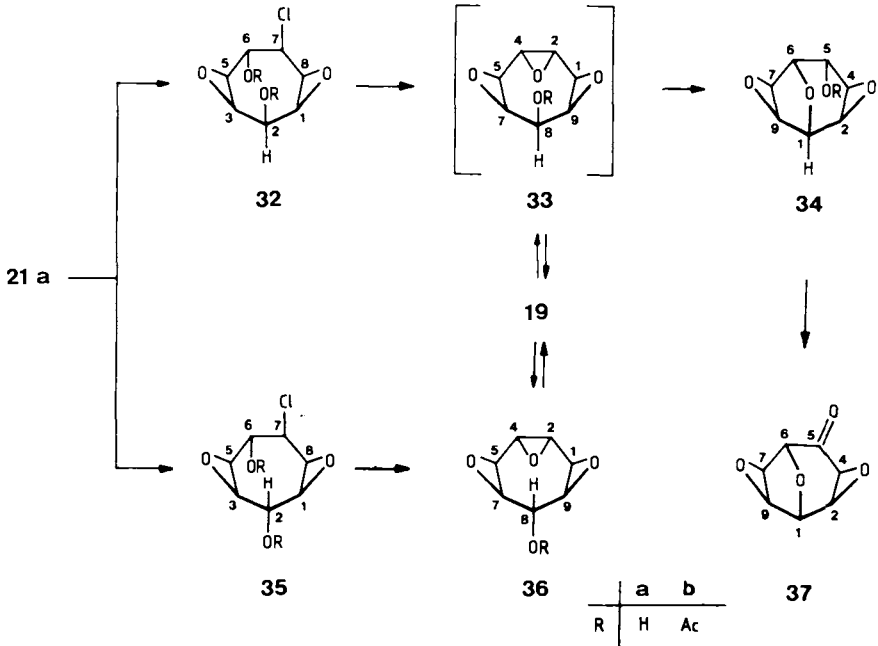
Schema 3



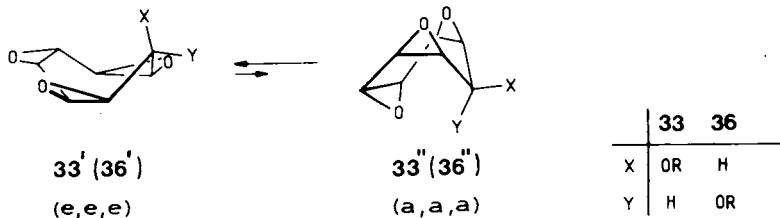
Zugunsten der für das Scheitern der Epoxidbildung in den  $6\beta,7\alpha$ -Halogenhydrinen **21a,d** vorgebrachten Argumente lassen sich die Kontrollexperimente mit dem  $6\alpha,7\beta$ -Bromhydrin **22d** anführen: Aus diesem in Lösung nicht erkennbaren Gleichgewichtspartner entsteht – bei der Einwirkung von DBN (Acetonitril,  $60^\circ\text{C}$ ) auf das Halbacetal **24c** – einheitlich das bekannte *cis*-Triepoxyketon **20**<sup>1)</sup>. In 5proz. methanolischer KOH-Lösung ( $60^\circ\text{C}$ ) hingegen entsteht allein (DC) der Diepoxylether **25a(b)** (85% isoliert); unter gleichen Bedingungen werden aus **23** 90% **25c** gewonnen, mit den aus **22d/23** resultierenden  $2\beta$ -Hydroxyhalbacetalen (vgl. **27**) als Vorstufen. **20** ist bei der Reaktion des schwer trennbaren 4:3-Gemischs **21d/24c** mit DBN das einzige monomere, durch Filtrieren einfach isolierbare Produkt. Dieser alternative Zugang zu **20** würde konkurrenzfähig<sup>1)</sup>, wenn sich die Ausbeute an Halogenhydrin **22** (bzw. an zugehörigem Halbacetal **24**) deutlich steigern ließe (evtl. mit *N*-Iodsuccinimid).



Schema 4



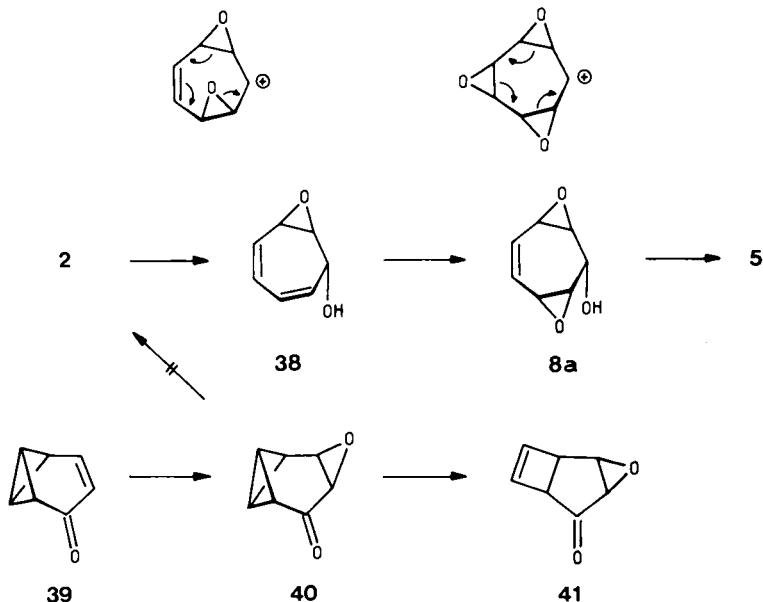
In die *anti,anti*-Trieoxyreihe (**33**, **19**, **36**) führt schließlich der Umweg über die Reduktion von **21a** zum 2 $\alpha$ -Alkohol **35a**, Epoxidcyclisierung zu **36a** und Oxidation zum Keton **19** (Schema 4). Dabei muß allerdings der Nachteil in Kauf genommen werden, daß auch mit den laut Tab. 1 für den  $\beta$ -Hydridangriff günstigen Reagentien (NaBH<sub>4</sub>/Ethanol, LiAlH(OtBu)<sub>3</sub>/THF) bei – nicht optimierter – 70proz. Ausbeute (schwer hydrolysierbare Boratester?)<sup>38)</sup> nur ein ca. 1:1-Verhältnis der epimeren Alkohole **32a/35a** erzielt wird, die zudem nicht getrennt werden konnten. Nach Acetylierung zu **32b/35b** ließen sich kleine Proben durch PSC rein gewinnen und die Alkohole **32a/35a** daraus freisetzen. <sup>1</sup>H-NMR-Charakteristika sind die 2-H-Verschiebung [in **35a(b)** deutlich kleiner als in **32a(b)**]; vgl. **6a(b)/7a(b)**], die durchweg sehr großen  $J_{6,7}$ -Kopplungen von 11–12 Hz sowie die  $J_{1,2}/J_{2,3}$ -Verhältnisse von ca. 1 bei **32a(b)** und ca. 0.5 bei **35a(b)**. Bei der Einwirkung von 5proz. methanolischer KOH-Lösung auf das Rohgemisch **32a/35a** entstehen, viel langsamer als bei **21a,d**, ausreichend rasch bei 60°C, zwei (ca. 1:1, insgesamt 92%) chromatographisch verlustfrei getrennte, kristalline Verbindungen: Der 8 $\alpha$ -*anti,anti*-Trieoxyalkohol **36a** und der als Folgeprodukt von **33a** erwartete Diepoxyether **34a**. Vor allem die gegenüber **33a** ( $\delta_{8-H} = 4.53$ ) starke Abschirmung von 8-H ( $\delta = 2.97$ ) ist ein Indiz, daß **36a** (wie auch **36b**) hauptsächlich als e,e,e-Boot mit äquatorialer OR-Gruppe vorliegt (**36'**). Die in **36a** besonders reizvolle, weil siebenfach entartete Epoxidwanderung ist an die a,a,a-Konformation **36''** gebunden und dürfte – komplexierend – stabilisierende Effekte im Hydroxylat-Salz einmal ausgeschlossen – nur unter drastischen Bedingungen (nach Markierung) observierbar sein.



Mit  $\text{CrO}_3/\text{Pyridin}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ <sup>1)</sup> oder  $\text{RuO}_2/\text{NaIO}_4$ <sup>1)</sup> wird **36a** zu **19** oxidiert ( $\nu_{\text{CO}} = 1728 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{C=O}} = 200.5$ ). Dessen Schmp. liegt mit  $169^\circ\text{C}$  zwischen dem des *syn,syn*- (>  $245^\circ\text{C}$ ) und des *syn,anti*-Isomeren ( $104^\circ\text{C}$ )<sup>1)</sup>. Bei der Reduktion von **19** mit dem „kleinen“ (?)  $\text{NaBH}_4/\text{THF}/\text{Cyclohexanol}$ -Reagenz (vgl. Tab. 1) wird neben 20% **36a** der kristalline 2 $\beta$ -Alkohol **33a** in 75proz. Ausbeute zugänglich. Die für letzteren (und sein Acetat **33b**) in den Kopplungsverhältnissen ( $J_{1,2(4,5)} \leq 1$ ,  $J_{7,8(8,9)} = 3.5 \text{ Hz}$ ) manifestierte e,e,e-Konformation mit axialer OH-Gruppe (**33'**) bietet die Voraussetzungen für die rasche Überbrückung zu **34a**; in  $\text{KOH}/\text{Methanol}$  (5%) erfolgt diese bei Raumtemperatur spontan.

**Anmerkungen**

Vor allem im Zusammenhang mit der generell sehr verschiedenen Stabilität der epimeren Diepoxyalkohole **6a/7a** und **33a/36a** (vgl. **3/5**, **12/14** und **17/18** in Lit.<sup>1)</sup>) bzw. der von *Paquette* et al.<sup>5b)</sup> an analogen Carbocyclen studierten Frage nach der Intervention bzw. nach Nachweis und Isolierung der je nach Epoxidorientierung eventuell homokonjugativ stabilisierten Kationen<sup>39)</sup> waren auch die zu **3/6(7)** analogen *anti*-1,4-



Dioxide **5/8** gefragt<sup>1,6)</sup>. Der ausgehend von **2** über den 2 $\alpha$ -Alkohol **38** realisierte Zugang ist indes weder bei der Reduktion von **2** (NaBH<sub>4</sub>/Ethanol, neben **38** vergleichbare Mengen an 2 $\beta$ -Alkohol) noch bei der Epoxidierung des sehr zersetzlichen Alkoholgemischs (je 15 – 20% **6a/8a**) selektiv. Für **5** und **8b** werden deshalb im Exp. Teil ohne Details die zum Vergleich wertvollen physikalischen Daten aufgeführt, zumal das Vorhaben, **2** durch Isomerisierung von **40** (Oxid des „maskierten Tropons“ **39**)<sup>40)</sup> mit geringerem Aufwand bereitzustellen, ohne Erfolg blieb: Bei Ag<sup>+</sup>-Katalyse entsteht nur **41**, die aussichtsreichere Gasphasenthermolysen verbietet sich wegen der Zersetzlichkeit von **2**<sup>28)</sup>.

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, Herrn Dr. J. Wörth und Herrn Dr. D. Hunkler für MS-/NMR-Messungen.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Gerät nach Tottoli (Fa. Büchi), nicht korrigiert. – Elementaranalysen: Analytische Abteilung des Chemischen Laboratoriums Freiburg i. Br. – IR: Perkin-Elmer 457. – <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-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.

*Oxidation von 1*: Die Lösung von 10.6 g (0.10 mol) frisch destilliertem **1** in 450 ml reinem Methanol versetzt man langsam bei 0°C mit 25 ml 8proz. Natronlauge. Anschließend tropft man während 60 min 20 ml 85proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (ca. 0.5 mol)/20 ml Methanol unter Rühren zu (Temperatur soll 5°C nicht übersteigen) und beläßt den Ansatz über 7 h bei 0°C, wobei man alle 30 min den pH-Wert der rötlichen Lösung mit 8proz. Natronlauge auf 11.0–11.5 einstellt. Die Reaktion wird dünnstichtchromatographisch (Kieselgel, Ethylacetat/CCl<sub>4</sub> 1:1) verfolgt:  $R_F$  (**1**) = 0.35 (UV, 354 nm),  $R_F$  (**3**) = 0.5 (KMnO<sub>4</sub>),  $R_F$  (**4**) = 0.75 (UV, 254 nm),  $R_F$  (**2**) = 0.8 (UV, 254 nm). Nach weiteren 12 h bei Raumtemp. ist **1** völlig verbraucht. Die nun hellrote Lösung wird mit 250 ml Wasser verdünnt und 5mal mit 400 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Man trocknet die org. Phase über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, engt i. Vak. bei 30°C scharf ein und löst den öligen Rückstand in 30 ml Ethylacetat. Beim Einengen scheidet sich ein Festprodukt (u. a. **3/4**) ab. Dieses wird in 30 ml CHCl<sub>3</sub> (weitgehend) gelöst. Das Filtrat wird eingengt, der Rückstand aus 10 ml Ethylacetat kristallisiert. Laut <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN) liegt ein ca. 1:1-Gemisch von **3** und **4** vor; 7.5–8.0 g (ca. 50%). Die Mutterlauge enthält noch 5–10% **3/4**. Keton **3** erhält man rein durch Sublimation eines beliebigen Gemischs von **3/4** bei 80°C/1 Torr. Zur Reinisolierung von **4** gibt man zur Lösung von 1.0 g eines Gemischs **3/4** in 3 ml Methanol 0.2 ml 8proz. Natronlauge und 0.5 ml 85proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung und läßt bei 0°C kristallisieren: 800 mg feine Nadeln.

(1 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,8 $\alpha$ )-4,9-Dioxatricyclo[6.1.0.0<sup>3,5</sup>]non-6-en-2-on (**3**): Farblose Kristalle, Schmp. 105°C (Ethylacetat). – IR (KBr): 3050, 3020, 2995, 1684 (C=O), 1210, 1055, 940, 880, 705 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton, 100 MHz):  $\delta$  = 6.31 (m, 6(7)-H), 3.98 (m, 1(3)-H), 3.64 (m, 5(8)-H);  $|J_{1,3} + J_{5,8}| = 3.5$ ,  $|J_{3,5} + J_{3,8}| = 4.5$ ,  $|J_{5,6} + J_{5,7}| = 6.3$ ,  $|J_{6,7} + J_{5,8}| = 12.5$  Hz. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>/[D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 199.8 (C-2), 130.8 (C-6(7)), 64.1 (C-1(3)), 50.5 (C-5(8)).

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> (138.1) Ber. C 60.87 H 4.38 Gef. C 60.64 H 4.54

Aus **3** gewinnt man konventionell ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon in quantitativer Ausb.: Schmp. 146°C (Zers.). – IR (KBr): 3450, 1618, 1595, 1428, 1340, 1319, 1140, 836 cm<sup>-1</sup>. –

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 250 MHz):  $\delta = 7.96, 7.35, 6.90$  (3H), 6.10 (br. s, 6-, 7-H), 4.24 (d, 1-H\*), 4.15 (d, 3-H\*), 3.74 (m, 5-H\*\*), 3.53 (m, 8-H\*\*);  $J_{1,8} = J_{3,5} = 4.0, J_{5,6} = J_{7,8} = 1.0$  Hz.

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_6$  (318.2) Ber. C 49.06 H 3.17 Gef. C 49.00 H 3.38

(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,8 $\alpha$ )-2-Hydroperoxy-4,9-Dioxatricyclo[6.1.0.0 $^{3,5}$ ]non-6-en-2-ol (**4**): Farblose Nadeln, Schmp. 90 °C (Zers.). – IR (KBr): 3480, 3390, 3030, 3000, 1440, 1420, 1380, 1275, 1125, 1070, 1030, 995, 970, 850, 790  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 5.94$  (br. s, 6(7)-H), 3.58 (d, 1(3)-H), 3.34 (d, 5(8)-H);  $|J_{3,5} + J_{3,8}| = 4.0, J_{5,6} < 1$  Hz. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 127.5$  (C-6(7)), 97.3 (C-2), 58.7 (C-1(3)), 48.3 (C-5(8)).

$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_5$  (172.1) Ber. C 48.84 H 4.68 Gef. C 48.63 H 4.64

*DL*-(1 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,5 $\beta$ ,8 $\alpha$ )-4,9-Dioxatricyclo[6.1.0.0 $^{3,5}$ ]non-6-en-2-on (**5**)<sup>28</sup>) (s. Anmerkungen): Farblose Kristalle, Schmp. 31 °C. – IR (Film): 1720, 1560, 1241, 1217, 1044, 1005, 870, 808  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta = 6.01$  (m, 6(7)-H), 3.84 (m, 1(3)-H), 3.57 (m, 5(8)-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 200.0$  (C-2), 128.9 (C-6(7)), 59.3 (C-1(3)), 50.5 (C-5(8)). – MS (70 eV): u. a.  $m/e = 138$  ( $\text{M}^+$ , 23%), 109 ( $\text{M}^+ - 29$ ), 81 (99), 66 (24), 53 (100), 39 (35).

$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$  (138.1) Ber. C 60.87 H 4.38 Gef. C 60.57 H 4.65

### $\text{NaBH}_4$ -Reduktion von **3**

a) In Cyclohexanol/THF: Die Lösung von 2.0 g (14.5 mmol) **3** und 4.0 g (40.0 mmol) Cyclohexanol in 80 ml wasserfreiem THF wird bei 0 °C mit 200 mg fein gepulvertem  $\text{NaBH}_4$  versetzt und bis zum Totalumsatz (2 h, DC) bei 20 °C gerührt. Es wird i. Vak. eingengt und das ölige Rohprodukt durch PSC an Kieselgel ( $\text{CCl}_4$ /Ethylacetat 1:2) aufgetrennt: 1.15 g (57%) **6a** ( $R_F$  ca. 0.35) und 830 mg (41%) **7a** ( $R_F$  ca. 0.2).

b) In Ethanol: Die Lösung von 2.0 g (14.5 mmol) **3** in 80 ml Ethanol wird bei 0 °C mit 200 mg  $\text{NaBH}_4$  versetzt und 3 h intensiv gerührt. Laut  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse (360 MHz) liegen **6a**/**7a** im Verhältnis 95:5 vor. Durch Absenken des pH-Werts der Lösung auf 6 (mit 2 N HCl) wird **7a** zerstört. Nach Zugabe von 50 ml Wasser wird mit insgesamt 500 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Der laut DC einheitliche Alkohol **6a** (1.85 g, 91%) kann direkt weiterverarbeitet werden.

(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,8 $\alpha$ )-4,9-Dioxatricyclo[6.1.0.0 $^{3,5}$ ]non-6-en-2-ol (**6a**): Farblose Kristalle, Schmp. 102 °C (Methanol). – IR (KBr): 3480, 2930, 1432, 1405, 1070, 996, 960, 834, 559  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta = 5.97$  (br. s, 6(7)-H), 4.9–4.4 (br. s, OH), 3.4–3.2 (m, 2-, 1(3)-, 5(8)-H);  $|J_{5,6} + J_{5,7}| \leq 1$  Hz. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 127.8$  (C-6(7)), 75.4 (C-2), 60.0 (C-1(3)), 49.1 (C-5(8));  $J_{\text{C-1(3),H}} = 176, J_{\text{C-2,H}} = 150, J_{\text{C-5(8),H}} = 178, J_{\text{C-6(7),H}} = 161$  Hz.

$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3$  (140.1) Ber. C 60.00 H 5.75 **6a**: Gef. C 59.76 H 5.98

**7a**: Gef. C 59.76 H 5.95

(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,8 $\alpha$ )-4,9-Dioxatricyclo[6.1.0.0 $^{3,5}$ ]non-6-en-2-ol-acetat (**6b**): **6a** wird konventionell mit Acetanhydrid/Pyridin (1:2) acetyliert (100%). Farblose Kristalle, Schmp. 120 °C ( $\text{CCl}_4$ ). – IR (KBr): 2995, 1755, 1439, 1370, 1224, 1040, 963, 912, 838, 821, 560  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 360 MHz):  $\delta = 5.98$  (br. s, 6(7)-H), 4.46 (t, 2-H), 3.48 (dd, 1(3)-H), 3.44 (d, 5(8)-H), 2.20 (s,  $\text{CH}_3$ );  $J_{1,2} = 6.3, J_{3,5} = 4.0, |J_{5,6} + J_{5,7}| \leq 1$  Hz.

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$  (182.2) Ber. C 59.34 H 5.53 Gef. C 59.14 H 5.62

(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,8 $\alpha$ )-4,9-Dioxatricyclo[6.1.0.0 $^{3,5}$ ]non-6-en-2-ol-(4-methylbenzolsulfonat) (**6c**): Die Lösung von 140 mg (1.0 mmol) **6a** und 300 mg 4-Methylbenzolsulfonylchlorid in 4 ml wasserfreiem Pyridin wird 12 h bei 20 °C belassen. Man gießt auf 30 g Eis und extrahiert mit 200 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Die org. Phase wird mit 10proz. Schwefelsäure und wäßr.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen, getrocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) und i. Vak. eingengt: 214 mg (73%) farblohes Festprodukt; Schmp. 93 °C (Methanol). – IR (KBr): 3010, 1594, 1490, 1445, 1360, 1190, 1180, 1090, 1007, 980, 965, 870,

810, 670, 554  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ Aceton):  $\delta = 7.89$  (AA', 2H), 7.50 (BB', 2H), 6.00 (s, 6(7)-H), 4.04 (dd, 2-H), 3.6–3.4 (m, 1(3)-H, 5(8)-H), 2.46 (s,  $\text{CH}_3$ );  $J_{1,2} = 6.0$  Hz.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{S}$  (294.3) Ber. C 57.13 H 4.79 S 10.89 Gef. C 56.99 H 4.91 S 10.77

(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,8 $\alpha$ )-4,9-Dioxatricyclo[6.1.0.0 $^{3,5}$ ]non-6-en-2-ol-(N-phenylcarbamat) (**6d**): Die Lösung von 140 mg (1.0 mmol) **6a** und 120 mg (1.0 mmol) Phenylisocyanat in 4 ml  $\text{CHCl}_3$  wird 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Aufarbeitung 240 mg (93%) farblose Kristalle, Schmp. 200 °C (Benzol). – IR (KBr): 3282, 3125, 3070, 3050, 3008, 2975, 1723, 1597, 1544, 1442, 1316, 1227, 1213, 1057, 855  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ Aceton, 180 MHz):  $\delta = 7.5$ –7.0 (m, 5H), 6.00 (s, 6(7)-H), 4.45 (dd, 2-H), 3.52 (dd, 1(3)-H), 3.43 (d, 5(8)-H);  $J_{1,2} = 6.0$ ,  $J_{3,5} = 4.5$ ,  $J_{5,6} \approx 1$  Hz. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ Aceton):  $\delta = 128.7$  (C-6(7)), 78.5 (C-2), 58.4 (C-1(3)), 49.3 (C-5(8)).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_4$  (259.3) Ber. C 64.86 H 5.05 N 5.40 **6d**: Gef. C 64.86 H 5.06 N 5.25

**7d**: Gef. C 64.80 H 4.95 N 5.14

(1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,3 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,8 $\alpha$ )-4,9-Dioxatricyclo[6.1.0.0 $^{3,5}$ ]non-6-en-2-ol (**7a**): Farblose Kristalle, Schmp. 96 °C (Ethylacetat). – IR (KBr): 3420, 2975, 2900, 1625, 1235, 1220, 1030, 945, 885  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 180 MHz):  $\delta = 6.06$  (br. s, 6(7)-H), 4.58 (t, 2-H), 3.60 (dd, 1(3)-H), 3.40 (br. d, 5(8)-H), 2.22 (br. s, OH);  $J_{1,2} = J_{3,5} = 4$  Hz. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 129.1$  (C-6(7)), 61.4 (C-2), 57.5 (C-1(3)), 49.7 (C-5,8).

(1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,3 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,8 $\alpha$ )-4,9-Dioxatricyclo[6.1.0.0 $^{3,5}$ ]non-6-en-2-ol-(N-phenylcarbamat) (**7d**): Wie bei **6d**: Farblose Kristalle, Schmp. 158 °C (Benzol). – IR (KBr): 3290, 3130, 2980, 1740, 1600, 1540, 1500, 1445, 1315, 1230, 1055, 795, 750, 690  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 180 MHz):  $\delta = 7.5$ –7.0 (m, 5H), 6.07 (AA', 6(7)-H), 5.66 (t, 2-H), 3.60 (dd, 1(3)-H), 3.33 (XX', 5(8)-H), 1.74 (br. s, NH);  $J_{1,2} = 2.5$ ,  $J_{3,5} = 4$  Hz. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ Aceton):  $\delta = 130.7$  (C-6(7)), 68.9 (C-2), 57.6 (C-1(3)), 49.4 (C-5(8)).

DL-(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,5 $\beta$ ,8 $\alpha$ )-4,9-Dioxatricyclo[6.1.0.0 $^{3,5}$ ]non-6-en-2-ol-acetat (**8b**) (s. Anmerkungen): IR (Film): 3010, 1740, 1370, 1231, 1038, 910, 825, 810  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta = 6.10$  (m, 7-H), 5.86 (dd, 6-H), 4.84 (d, 2-H), 3.46 (dd, 3-H), 3.42 (ddd, 5-H), 3.37 (dd, 8-H), 3.30 (m, 1-H), 2.22 (s,  $\text{CH}_3$ );  $J_{1,2} = 4.7$ ,  $J_{1,7} = 1.0$ ,  $J_{2,3} \approx 0$ ,  $J_{3,5} = J_{5,6} = 4.0$ ,  $J_{5,7} = 1.0$ ,  $J_{6,7} = 11.5$ ,  $J_{6,8} = 0.5$ ,  $J_{7,8} = 1.0$  Hz. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 170.5$  (C=O), 129.6 (C-6)\*, 127.2 (C-7)\*, 74.0 (C-2), 58.0, 56.6, 50.2, 48.6 (C-1, -3, -5, -8), 21.0 ( $\text{CH}_3$ ). – MS (70 eV): u. a.  $m/e = 139$  ( $\text{M}^+ - 43$ , 100%), 122 ( $\text{M}^+ - 60$ ), 111 (17), 81 (18), 43 (75).

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$  (182.2) Ber. C 59.34 H 5.53 Gef. C 59.11 H 5.30

DL-(1 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,5 $\beta$ ,8 $\alpha$ )-4,9-Dioxatricyclo[6.1.0.0 $^{3,5}$ ]nonan-2-on (**11**): Die Lösung von 600 mg (5.6 mmol) **10**<sup>21</sup>) in 25 ml *tert*-Butylalkohol wird nach Zusatz von 2 ml 8proz. Natronlauge und 3 ml 85proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung bis zu völligem Umsatz (DC, 16 h) gerührt ( $R_F$  (**11**) = 0.6, Ethylacetat/ $\text{CCl}_4$  1:1). Man verdünnt mit 50 ml Wasser und extrahiert intensiv mit insgesamt 500 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Nach Trocknen ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) wird i. Vak. eingeengt und aus Ether kristallisiert: 420 mg (54%); farblose Nadeln, Schmp. 98 °C. – IR (KBr): 3010, 2960, 2930, 2910, 1713 (C=O), 1460, 1203, 990, 891, 841, 815, 630  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.49$  (m, 1(3)-H), 3.37 (m, 5(8)-H), 2.28 (m, 6 $\alpha$ (7 $\beta$ )-H\*), 1.77 (m, 6 $\beta$ (7 $\alpha$ )-H\*);  $J_{3,5} = J_{8,1} = 4.5$  Hz. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 201.9$  (C-2), 57.2 (C-1(3)), 55.2 (C-5(8)), 24.1 (C-6(7)).

$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3$  (140.1) Ber. C 60.00 H 5.75 Gef. C 60.64 H 4.54

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Gelbliche Kristalle, Schmp. 132 °C (Zers.). – IR (KBr): 3300, 1620, 1594, 1508, 1430, 1340, 1317, 1140, 905, 838, 745  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta = 9.16$ , 8.37, 8.02 (3H), 3.80 (d, 1-H\*), 3.61 (d, 3-H\*), 3.49 (m, 5-H\*\*), 3.39 (m, 8-H\*\*), 2.5–2.1 (6 $\alpha$ (7 $\beta$ )-H\*), 1.5–1.2 (m, 6 $\beta$ (7 $\alpha$ )-H\*);  $J_{3,5} = J_{8,1} = 4.0$  Hz.

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_6$  (320.3) Ber. C 48.76 H 3.78 N 17.49 Gef. C 47.87 H 3.70 N 18.03

*DL*-(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,5 $\beta$ ,8 $\alpha$ )-4,9-Dioxatricyclo[6.1.0.0<sup>3,5</sup>]nonan-2-ol (**12a**): Die Lösung von 300 mg (2.15 mmol) **11** in 40 ml Ethanol wird unter Rühren mit 30 mg NaBH<sub>4</sub> versetzt. Nach 30 min ist **11** laut DC umgesetzt [ $R_F$  (**11**) = 0.6,  $R_F$  (**12a**) = 0.45,  $R_F$  (**15**) = 0.45, Ethylacetat]. Es wird mit 40 ml Wasser verdünnt, mit 300 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert, nach Trocknen (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) i. Vak. eingeengt und das farblose Öl aus CCl<sub>4</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3:1) kristallisiert: 285 mg (94%) farblose Kristalle, Schmp. 68 °C. – IR (KBr): 3340, 2990, 2950, 2900, 1425, 1240, 1045, 924, 839 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz):  $\delta$  = 4.32 (m, 2-H), 3.34 (d, OH), 3.2 (m, 1-, 3-H), 3.0–3.15 (m, 5-, 8-H), 2.2–2.0 (m, 3H), 1.4 (m, 1H);  $J_{1,2}$  = 4.0,  $J_{2,OH}$  = 4.0 Hz.

C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> (142.2) Ber. C 59.14 H 7.09 Gef. C 58.92 H 6.94

*DL*-(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,5 $\beta$ ,8 $\alpha$ )-4,9-Dioxatricyclo[6.1.0.0<sup>3,5</sup>]nonan-2-ol-acetat (**12b**): Die Lösung von 200 mg (1.41 mmol) **12a** und 1 ml Acetanhydrid/2 ml Pyridin läßt man 12 h bei 20 °C stehen, engt dann i. Vak. ein und filtriert über Kieselgel (20 g, Ethylacetat). Nach Einengen farbloses Öl, das bei –60 °C aus Ether kristallisiert: 220 mg (85%) farblose Kristalle, Schmp.  $\approx$ 20 °C. – IR (Film): 2990, 2950, 1742, 1371, 1233, 1030, 734 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 360 MHz):  $\delta$  = 5.31 (d, 2-H), 3.21 (m, 5-H), 3.14 (d, 3-H), 3.06 (m, 8-H), 3.03 (m, 1-H), 2.2 (s, CH<sub>3</sub>), 2.26–2.06 (m, 3H), 1.4 (m, 1H);  $J_{1,2}$  = 5.0,  $J_{2,3}$   $\approx$  0,  $J_{3,5}$  =  $J_{8,1}$  = 4.5 Hz. – MS (70 eV):  $m/e$  = 124 (M<sup>+</sup> – 60, 6%), 113 (17), 95 (17), 81 (22), 67 (32), 43 (100).

*DL*-(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,5 $\beta$ ,8 $\alpha$ )-Spiro[4,9-dioxatricyclo[6.1.0.0<sup>3,5</sup>]nonan-2,2'-oxiran] (**13**): Die Lösung von 140 mg (1.0 mmol) **11** in 1 ml wasserfreiem THF wird mit ca. 420 mg (ca. 10 mmol) Diazomethan in 5 ml Ether versetzt. Nach 4 h liegt laut DC nurmehr **13** ( $R_F$  = 0.75; Ethylacetat, Iodbad) vor. Man engt i. Vak. ein, filtriert über eine Kieselgelsäule (15 g, Ethylacetat) und kristallisiert bei –60 °C aus Pentan; 140 mg (91%) farblose Nadeln, Schmp. 34 °C. – IR (Film): 2990, 2935, 1454, 1440, 1422, 1261, 989, 961, 918, 834 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 360 MHz):  $\delta$  = 3.17 (m, 8-H), 3.13 (AB, 3'-H), 3.11 (m, 5-H), 2.94 (d, 3-H), 2.89 (AB, 3'-H), 2.65 (dd, 1-H), 2.28 (m, 7 $\alpha$ -H), 2.11 (m, 6 $\alpha$ -, 6 $\beta$ -H), 1.66 (m, 7 $\beta$ -H);  $J_{1,3}$  = 1.5,  $J_{1,8}$  = 4.5,  $J_{3,5}$  = 4.0,  $J_{5,6\alpha}$  = 4.0,  $J_{5,6\beta}$  = 4.0,  $J_{7\alpha,8}$  = 3.8,  $J_{7\beta,8}$  = 7.5,  $J_{AB}$  = 5.0 Hz. – Die Zuordnung geht von der Annahme aus, daß **13** bevorzugt in der Konformation mit axialer C-2/C-3'-Bindung vorliegt. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 58.5 (d), 56.6 (s, C-2), 55.2 (d), 54.4 (d), 54.2 (d), 49.4 (dd, C-3), 25.4, 21.0. – MS (70 eV): u. a.  $m/e$  = 125 (M<sup>+</sup> – 29, 2%), 123 (2), 111 (9), 109 (26), 107 (3), 95 (28), 81 (34), 67 (96), 55 (56), 41 (100).

*Umsetzung von 3 mit Diazomethan*: Die Lösung von 414 mg (3.0 mmol) **3** in 3 ml THF und Diazomethan [aus 4.0 g (18.7 mmol) *N*,4-Dimethyl-*N*-nitrosobenzolsulfonamid in 40 ml Ether hergestellt] wird 36 h bei 0 °C gehalten. Danach ist **17** in Form langer Nadeln auskristallisiert (180–205 mg, 31–35%). Man filtriert die eingeengte Mutterlauge über eine Kieselgelsäule (50 g), engt ein und kristallisiert aus Methanol: 205–230 mg (45–50%) **15**. Wird mit einem Unterschub an Diazomethan gearbeitet, so isoliert man neben restlichem **3** nur etwa gleiche Mengen an **15** und **17** (DC, <sup>1</sup>H-NMR).

(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,8 $\alpha$ )-Spiro[4,9-dioxatricyclo[6.1.0.0<sup>3,5</sup>]non-6-en-2,2'-oxiran] (**15**): Farblose Kristalle, Schmp. 127 °C (Methanol). – IR (KBr): 3075, 2950, 1435, 1259, 1101, 970, 817, 760, 585 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.92 (br. s, 6(7)-H), 3.63 (AB, 1(3)-H\*), 3.41 (AB, 5(8)-H\*), 2.84 (s, 3'-H);  $J_{3,5}$  =  $J_{8,1}$  = 4.0,  $J_{5,6}$  =  $J_{7,8}$  < 1 Hz. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 128.4 (C-6(7)), 60.8 (C-2), 56.0 (C-1(3)), 51.1 (C-3'), 49.7 (C-5(8));  $J_{C-1(3),H}$  = 178,  $J_{C-3',H}$  = 179,  $J_{C-5(8),H}$  = 178,  $|J_{C-3',1-H} + C-3',3-H|$  = 5 Hz. – MS (70 eV): u. a.  $m/e$  = 152 (M<sup>+</sup>, 12%), 121 (M – 29), 109 (2), 107 (2), 105 (5), 95 (18), 81 (82), 68 (85), 65 (56), 53 (41), 39 (100).

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> (152.2) Ber. C 63.15 H 5.30 Gef. C 62.96 H 5.34

*DL*-(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,6 $\alpha$ ,8 $\alpha$ ,9 $\alpha$ )-Spiro[10,11-diaza-3,7-dioxatetracyclo[7.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>6,8</sup>]dodec-10-en-5,2'-oxiran] (**17**): Schmp. 90 °C (Zers.). – IR (KBr): 2980, 1540 (N=N), 1450, 1295, 1228, 1022,

946, 905, 885, 778  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 360 MHz):  $\delta = 4.86$  (m, 9-H), 4.60 (m, 12a-H), 4.50 (m, 12b-H), 3.76 (dd, 8-H), 3.05 (dd, 2-H), 2.94 (dd, 6-H), 2.90 (m, 1-H), 2.80 (dd, 4-H), 2.88 (AB, 3'a-H), 2.78 (AB, 3'b-H);  $J_{1,2} = 4.5$ ,  $J_{2,4} = 4.5$ ,  $J_{4,6} = 1.5$ ,  $J_{6,8} = 4.5$ ,  $J_{8,9} = 4.5$ ,  $J_{1,9} = 9.0$ ,  $J_{9,12a} = J_{9,12b} = 2.2$ ,  $J_{1,12a} = 6.0$ ,  $J_{1,12b} = 9.0$ ,  $J_{12a,12b} = 17.0$ ,  $J_{3'a,3'b} = 5.3$  Hz.

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$  (194.2) Ber. C 55.67 H 5.19 N 14.43 Gef. C 55.52 H 5.32 N 14.25

(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,8 $\alpha$ ,9 $\alpha$ )-Spiro[6,10-dioxatetracyclo[7.1.0.0 $^{2,4}$ .0 $^{5,7}$ ]decan-8,2'-oxiran] (18): Die  $\text{N}_2$ -gesättigte Lösung von 250 mg (1.29 mmol) 17 in 10 ml Acetonitril/80 ml Ether wird bei 0°C in einem Pyrexgefäß belichtet ( $\lambda = 280$  nm, Hanau Q 81 Hg-Hochdruckbrenner). Nach Totalumsatz (50 min) wird nur 18 ( $R_F = 0.85$ ) sichtbar. Man engt i. Vak. ein und filtriert über eine kurze Kieselgelsäule (Ethylacetat). Aus  $\text{CCl}_4$ /Pentan (1:1) 205 mg (96%) farblose Kristalle, Schmp. 98°C. – IR (KBr): 3062, 2995, 1420, 1300, 870, 832, 815, 750, 572  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 360 MHz):  $\delta = 3.51$  (m, 1(5)-H), 3.28 (d, 7(9)-H), 3.09 (s, 3'-H), 1.61 (m, 2(4)-H), 0.83 (dt, 3 $\alpha$ -H), 0.46 (dt, 3 $\beta$ -H);  $J_{1,9} = 4.5$ ,  $J_{2,3\alpha} = 9.5$ ,  $J_{2,3\beta} = 6.0$ ,  $J_{3\alpha,3\beta} = 6.0$ ,  $|J_{1,2+1,4}| = |J_{5,4+5,2}| = 5.2$  Hz. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 56.6$  (C-8), 55.0 (C-7(9)), 53.2 (C-1(5)), 52.8 (C-3'), 15.5 (C-2(4)), 6.2 (C-3).

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$  (166.2) Ber. C 65.05 H 6.07 Gef. C 64.89 H 6.08

Umsetzung von 3 mit *tert*-Butylhypochlorit: Die Lösung von 2.0 g (14.5 mmol) 3 in 200 ml Aceton/Wasser (1:1) wird bei 0°C mit 2.0 g (18.4 mmol) *tert*-Butylhypochlorit in 5 ml Aceton gerührt. Nach 5 h (Totalumsatz, DC, Ethylacetat/ $\text{CCl}_4$  1:1,  $R_F$  (21a) = 0.55) engt man i. Vak. auf die Hälfte ein, extrahiert mehrfach mit insgesamt 500 ml Ethylacetat und trocknet über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Der ölige Rückstand enthält laut  $^1\text{H-NMR}$ -Hochfeldspektrum neben 21a noch ca. 5% 24a. 2.5 g (90%) farbloses Öl, das aus verschiedenen Lösungsmitteln nicht kristallisiert werden konnte. 21a wurde deshalb elementaranalytisch über die festen Derivate 21c/27b charakterisiert.

DL-(1 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,6 $\beta$ ,7 $\alpha$ ,8 $\alpha$ )-6-Chlor-7-hydroxy-4,9-dioxatricyclo[6.1.0.0 $^{3,5}$ ]nonan-2-on (21a): IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 3430, 3040, 3020, 2930, 1700, 1358, 1078, 1033, 965, 920, 810  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 360 MHz):  $\delta = 4.55$  (dd, 7-H), 4.43 (dd, 6-H), 3.75 (dd, 5-H), 3.65 (dd, 3-H), 3.58 (dd, 8-H), 3.54 (dd, 1-H), 3.18 (br. s, OH);  $J_{1,3} = 2.3$ ,  $J_{1,8} = J_{3,5} = 4.5$ ,  $J_{5,6} = 1.5$ ,  $J_{6,7} = 9.0$ ,  $J_{7,8} = 1.5$  Hz. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 200.0$  (C-2), 69.9 (C-7), 60.6 (C-6), 59.0, 58.1, 58.0, 57.7 (C-1, -3, -5, -8).

DL-(1 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,6 $\beta$ ,7 $\alpha$ ,8 $\alpha$ )-7-Acetoxy-6-chlor-4,9-dioxatricyclo[6.1.0.0 $^{3,5}$ ]nonan-2-on (21b): Das 95:5-Gemisch 21a/24a wird wie üblich acetyliert. Die Spur 24b kann chromatographisch (Kieselgel, Ethylacetat/ $\text{CCl}_4$  1:2) abgetrennt werden. 21b ist ein Öl, das aus verschiedenen Lösungsmitteln nicht kristallisierte. – IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 3000, 1746, 1700, 1370, 1220, 1039, 914, 792  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 360 MHz):  $\delta = 5.58$  (dd, 7-H), 4.47 (dd, 6-H), 3.68 (m, 3-, 5-H), 3.5 (m, 1-, 8-H), 2.04 (s,  $\text{CH}_3$ );  $J_{5,6} = 2.8$ ,  $J_{6,7} = 7.5$ ,  $J_{7,8} = 3.0$  Hz.

DL-(1 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,6 $\beta$ ,7 $\alpha$ ,8 $\alpha$ )-6-Chlor-7-(phenylcarbamoyloxy)-4,9-dioxatricyclo[6.1.0.0 $^{3,5}$ ]nonan-2-on (21c): Aus 190 mg (1.0 mmol) 21a und 120 mg (1.0 mmol) Phenylisocyanat in 4 ml  $\text{CHCl}_3$ ; 4 h bei 50°C; 295 mg (95%) farblose Kristalle, Schmp. 193°C (Benzol/ $\text{CCl}_4$  1:1). – IR (KBr): 3300, 1708, 1604, 1540, 1447, 1246, 1225, 1066  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta = 7.5 - 7.1$  (m, 5H), 6.79 (br. s, NH), 5.68 (dd, 7-H), 4.68 (dd, 6-H), 3.74 (dd, 3-H\*), 3.7 - 3.6 (m, 5-, 8-H), 3.64 (dd, 1-H\*);  $J_{1,3} = 2.0$ ,  $J_{3,5} = J_{8,1} = 4.0$ ,  $J_{5,6} = 3.0$ ,  $J_{6,7} = 7.0$ ,  $J_{7,8} = 3.2$  Hz.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{ClNO}_5$  (309.7) Ber. C 54.29 H 3.91 Gef. C 53.65 H 3.68

DL-(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,6 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,9 $\alpha$ )-5-Chlor-3,8,10-trioxatetracyclo[4.3.1.0 $^{2,4}$ .0 $^{7,9}$ ]decan-1-ol (24a): Farblose Kristalle, Schmp. 185°C (Methanol). – IR (KBr): 3420, 3020, 2955, 1394, 1227, 1220, 1027, 912, 870, 848, 786  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 180 MHz):  $\delta = 5.20$  (s, OH), 4.36 (d, 5-H), 4.29 (dd, 6-H), 3.79 (d, 7-H\*), 3.77 (d, 9-H\*), 3.29 (d, 2-H), 3.25 (dd, 4-H);  $J_{2,4} = 4.0$ ,

$J_{2,5} = 0.5$ ,  $J_{4,6} = 1.5$ ,  $J_{4,5} = J_{6,7} \approx 0$ ,  $J_{5,6} = 6.0$ ,  $J_{7,9} = 3.0$  Hz. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 99.5$  (C-1), 75.2 (C-6), 54.8 (C-4), 54.6 (C-9), 52.7 (C-2), 50.5 (C-7), 49.7 (C-6);  $J_{\text{C-2,H}} = 182$ ,  $J_{\text{C-4,H}} = 188$ ,  $J_{\text{C-5,H}} = 160$ ,  $J_{\text{C-6,H}} = 160$ ,  $J_{\text{C-7,H}} = 198$ ,  $J_{\text{C-9,H}} = 194$  Hz. – MS (70 eV): u. a.  $m/e = 192$  ( $\text{M}^+$ , 1%), 190 ( $\text{M}^+$ , 2), 155 ( $\text{M}^+ - \text{Cl}$ ), 133 (7), 115 (53), 109 (91), 71 (100).

$\text{C}_7\text{H}_7\text{ClO}_4$  (190.6) Ber. C 44.12 H 3.70 Gef. C 44.02 H 3.60

*DL-(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,6 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,9 $\alpha$ )-5-Chlor-3,8,10-trioxatetracyclo[4.3.1.0 $^{2,4}$ .0 $^{7,9}$ ]decan-1-ol-acetat (24b)*: Farblose Kristalle, Schmp. 143 °C (Methanol). – IR (KBr): 2920, 2843, 1735, 1370, 1233, 1129, 1080, 1047, 1020, 990, 915, 847, 720  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 180 MHz):  $\delta = 4.47$  (dd, 6-H), 4.45 (d, 9-H), 4.41 (dd, 5-H), 3.93 (d, 7-H), 3.83 (d, 2-H), 3.34 (dd, 4-H), 2.20 (s,  $\text{CH}_3$ );  $J_{2,4} = 4.0$ ,  $J_{2,5} = 0.5$ ,  $J_{4,6} = 1.5$ ,  $J_{4,5} = J_{6,7} \approx 0$ ,  $J_{5,6} = 6.0$ ,  $J_{7,9} = 3.0$  Hz. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 169.4$  (C=O), 102.1 (C-1), 74.2 (C-6), 54.1 (C-4), 52.8 (C-9), 49.9 (C-2), 49.9 (C-7), 49.9 (C-6), 21.3 ( $\text{CH}_3$ );  $J_{\text{C-2,H}} = 188$ ,  $J_{\text{C-4,H}} = 190$ ,  $J_{\text{C-5,H}} = 158$ ,  $J_{\text{C-6,H}} = 163$ ,  $J_{\text{C-7,H}} = 200$ ,  $J_{\text{C-9,H}} = 202$ ,  $J_{\text{CH}_3,\text{H}} = 131$  Hz.

$\text{C}_9\text{H}_9\text{ClO}_5$  (232.6) Ber. C 46.47 H 3.90 Gef. C 46.26 H 3.60

*DL-(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,6 $\alpha$ ,7 $\beta$ ,8 $\alpha$ )-7-Chlor-2-methoxy-4,9-dioxatricyclo[6.1.0.0 $^{3,5}$ ]nonan-2,6-diol-6-acetat (27b)*: Bei Zugabe von 500 mg Methanol zu 200 mg **21b** kristallisiert bei 0 °C quantitativ **27b**. Farblose Kristalle, Schmp. 85 °C (Zers., Methanol). – IR (KBr): 3500, 3300, 3005, 2950, 2845, 1745, 1364, 1235, 1070, 1038, 931, 771  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 180 MHz):  $\delta = 5.35$  (dd, 6-H), 4.70 (dd, 7-H), 3.65 (m, 1-, 8-H), 3.56 (dd, 3-H), 3.48 (dd, 5-H), 3.25 (s,  $\text{CH}_3$ ), 2.03 (s,  $\text{CH}_3$ );  $J_{1,3} = 1.5$ ,  $J_{3,5} = 4.5$ ,  $J_{5,6} = 3.0$ ,  $J_{6,7} = 8.0$ ,  $J_{7,8} = 2.5$  Hz.

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ClO}_6$  (264.7) Ber. C 45.38 H 4.95 Cl 13.40 Gef. C 45.41 H 5.03 Cl 13.52

*DL-(1 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,6 $\alpha$ ,7 $\beta$ ,8 $\alpha$ )-6,7-Dibrom-4,9-dioxatricyclo[6.1.0.0 $^{3,5}$ ]nonan-2-on (23)*: Zur Lösung von 1.00 g (7.2 mmol) **3** in 40 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  tropft man bei 0 °C eine Lösung von 1.2 g (7.5 mmol) Brom in 12 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Nach 1.5 h ist **3** völlig umgesetzt (DC, Ethylacetat/ $\text{CCl}_4$  1:1,  $R_F$  (**3**) = 0.6,  $R_F$  (**23**) = 0.8 durch Anschwärzen, am Startfleck ist ein starker Polymerfleck zu sehen). Nach Einengen i. Vak. wird der Rückstand über Kieselgel chromatographiert (200 g, Ethylacetat/ $\text{CCl}_4$  1:1) und das amorphe Festprodukt aus  $\text{CHCl}_3$ /Pentan (1:1) kristallisiert: 1.08 g (50%) farblose, lichtempfindliche Kristalle, Schmp. 145 °C (Zers.). – IR (KBr): 2950, 1688, 1271, 1160, 908, 714, 683, 640  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 360 MHz):  $\delta = 5.05$  (dd, 7-H), 4.87 (dd, 6-H), 3.94 (dd, 3-H), 3.76 (dd, 8-H), 3.72 (dd, 1-H), 3.61 (dd, 5-H);  $J_{1,3} = 2.0$ ,  $J_{1,8} = 4.5$ ,  $J_{3,5} = 4.0$ ,  $J_{5,6} = 6.0$ ,  $J_{5,7} = 0.8$ ,  $J_{6,7} = 4.0$ ,  $J_{7,8} = 4.5$  Hz.

$\text{C}_7\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}_3$  (297.9) Ber. C 28.22 H 2.03 Gef. C 28.22 H 1.86

*Umsetzung von 3 mit N-Bromsuccinimid in Wasser/Dioxan*: Der Lösung von 2.0 g (14.5 mmol) **3** in 200 ml Dioxan/Wasser (1:1) werden bei 0 °C eine Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure und dann portionsweise 3.2 g (18.0 mmol) *N*-Bromsuccinimid zugeführt. Nach 12 h ist **3** verbraucht [DC, Ethylacetat/ $\text{CCl}_4$  1:1,  $R_F$  (**3**) = 0.65 ( $\text{KMnO}_4$ ), man erkennt **23** ( $R_F = 0.8$ ), **21d** und **24c** ( $R_F = 0.55$ )]. Es wird i. Vak. auf ca. die Hälfte eingengt, mehrfach mit insgesamt 800 ml Ethylacetat extrahiert, getrocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) und i. Vak. eingengt. Man chromatographiert den öligen Rückstand über Kieselgel (360 g, Ethylacetat/ $\text{CCl}_4$  1:1): 340–380 mg **23** (8–9%) und 2.4–2.6 g (70–76%) Gemisch **21d/24c** (2:3). Wiederholte Kristallisation aus Ethylacetat liefert reines **24c**. **21d** gewinnt man vorzugsweise durch alkalische Verseifung seines Acetats **21e** (aus **3** mit NBS/Eisessig).

*DL-(1 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,6 $\beta$ ,7 $\alpha$ ,8 $\alpha$ )-6-Brom-7-hydroxy-4,9-dioxatricyclo[6.1.0.0 $^{3,5}$ ]nonan-2-on (21d)*: Als reines Öl durch Verseifen (katalyt. Mengen  $\text{NaOCH}_3$ /MeOH) von **21e** (90%). – IR (Film): 3450, 1693 (C=O), 1355, 1064, 1032, 915, 875, 721  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 360 MHz):  $\delta = 4.64$



(ddd, 7-H), 4.47 (dd, 6-H), 3.84 (dd, 5-H), 3.66 (dd, 3-H), 3.59 (dd, 8-H), 3.55 (dd, 1-H), 2.88 (br. s, OH);  $J_{1,3} = 2.0$ ,  $J_{1,8} = J_{3,5} = 4.5$ ,  $J_{5,6} = 1.8$ ,  $J_{6,7} = 8.5$ ,  $J_{7,8} = 2.0$ ,  $J_{7,OH} = 3.5$  Hz.

*DL*-(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,6 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,9 $\alpha$ )-5-Brom-3,8,10-trioxatetracyclo[4.3.1.0<sup>2,4</sup>.0<sup>7,9</sup>]decan-1-ol (**24c**): Farblose Kristalle, Schmp. 175 °C (Zers.). – IR (KBr): 3480, 3020, 1223, 1020, 921, 870, 841, 729 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 360 MHz):  $\delta = 5.55$  (br. s, OH), 4.37 (br. d, 5-H), 4.31 (dd, 6-H), 3.88 (d, 7-H), 3.80 (d, 9-H), 3.42 (dd, 4-H), 3.32 (br. d, 2-H);  $J_{2,4} = 4.0$ ,  $J_{2,5} = 1.0$ ,  $J_{4,5} = 0$ ,  $J_{4,6} = 1.5$ ,  $J_{5,6} = 6.0$ ,  $J_{5,7} = 0.5$ ,  $J_{7,9} = 3.0$  Hz.

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>BrO<sub>4</sub> (235.0) Ber. C 35.77 H 3.00 Br 34.00 Gef. C 35.62 H 2.92 Br 33.78

*DL*-(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,6 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,9 $\alpha$ )-5-Brom-3,8,10-trioxatetracyclo[4.3.1.0<sup>2,4</sup>.0<sup>7,9</sup>]decan-1-ol-acetat (**24d**): Aus Ethanol farblose Plättchen, Schmp. 140 °C. – IR (KBr): 2920, 1748, 1367, 1242, 1134, 1080, 1042, 862, 843 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 180 MHz):  $\delta = 4.44$  (d, 9-H), 4.43 (dd, 6-H), 4.37 (br. d, 5-H), 4.00 (d, 7-H), 3.83 (br. d, 2-H), 3.48 (dd, 4-H), 2.13 (s, CH<sub>3</sub>);  $J_{2,4} = 4.0$ ,  $J_{2,5} = 0.5$ ,  $J_{4,5} = J_{6,7} = 0$ ,  $J_{4,6} = 1.5$ ,  $J_{5,6} = 6.0$ ,  $J_{7,9} = 3.0$  Hz. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 169.4$  (C=O), 102.1 (C-1), 74.2 (C-6), 54.3 (C-4), 52.7 (C-9), 51.0 (C-7), 50.2 (C-2), 38.2 (C-5), 21.3 (CH<sub>3</sub>);  $J_{C,2,H} = 187$ ,  $J_{C,4,H} = 192$ ,  $J_{C,5,H} = 161$ ,  $J_{C,6,H} = 160$ ,  $J_{C,7,H} = 161$ ,  $J_{C,9,H} = 201$ ,  $J_{CH_3,H} = 130$  Hz.

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>BrO<sub>5</sub> (277.1) Ber. C 39.01 H 3.27 Gef. C 38.79 H 2.98

*Umsetzung von 3 mit N-Bromsuccinimid in Eisessig*: Die Lösung von 2.0 g (14.5 mmol) **3** in 40 ml Eisessig versetzt man portionsweise mit 3.2 g (18.0 mmol) *N*-Bromsuccinimid. Nach 12 h ist **3** laut DC (Ethylacetat/CCl<sub>4</sub> 1:2,  $R_F = 0.4$ ) verbraucht. Es sind **23** ( $R_F = 0.6$ ), **21e** ( $R_F = 0.45$ ) und **24d** ( $R_F = 0.25$ ) zu erkennen. Bei der Chromatographie über Kieselgel (500 g, Ethylacetat/CCl<sub>4</sub> 1:2) eluiert man 1.25 g (29%) **23**, 1.72 g (43%) **21e** und 800 mg (20%) **24d**.

*DL*-(1 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,6 $\beta$ ,7 $\alpha$ ,8 $\alpha$ )-7-Acetoxy-6-brom-4,9-dioxatricyclo[6.1.0.0<sup>3,5</sup>]nonan-2-on (**21e**): Farbloses Öl. Es wurde als kristallines **27d** analysiert. – IR (Film): 1750, 1701, 1372, 1220, 1021, 986, 918, 789, 762 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 360 MHz):  $\delta = 5.70$  (dd, 7-H), 4.54 (dd, 6-H), 3.77 (dd, 3-H), 3.68 (dd, 5-H), 3.64 (dd, 8-H), 3.60 (dd, 1-H);  $J_{1,3} = 2.0$ ,  $J_{1,8} = J_{3,5} = 4.5$ ,  $J_{5,6} = 4.0$ ,  $J_{6,7} = 6.5$ ,  $J_{7,8} = 3.5$  Hz.

*DL*-(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,6 $\alpha$ ,7 $\beta$ ,8 $\alpha$ )-7-Brom-2-methoxy-4,9-dioxatricyclo[6.1.0.0<sup>3,5</sup>]nonan-2,6-diol-6-acetat (**27d**): 200 mg **21e** werden mit 500 mg Methanol versetzt. Bei 0 °C kristallisiert **27d** quantitativ aus. Farblose Kristalle, Schmp. 102 °C (Zers.). – IR (KBr): 3500, 3300 (OH), 3000, 2940, 2830, 1740, 1230, 1065, 1034, 928, 730 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 250 MHz):  $\delta = 5.21$  (dd, 6-H), 4.63 (dd, 7-H), 4.24 (s, OH), 3.51 (d, 1-H), 3.44 (dd, 8-H), 3.40 (d, 3-H), 3.38 (s, CH<sub>3</sub>), 3.06 (dd, 5-H), 2.11 (s, CH<sub>3</sub>);  $J_{3,5} = 4.8$ ,  $J_{5,6} = 7.0$ ,  $J_{6,7} = 12.0$ ,  $J_{7,8} = 3.5$ ,  $J_{8,1} = 4.0$  Hz.

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>BrO<sub>6</sub> (309.1) Ber. C 38.86 H 4.24 Br 25.85 Gef. C 38.73 H 4.25 Br 26.00

*Umsetzung von 21a mit KOH/Methanol*: Die Lösung von 953 mg (5.0 mmol) **21a** in 8 ml 5proz. methanolischer KOH-Lösung (ca. 7 mmol) wird bei 20 °C 24 h gerührt [Totalumsatz, DC, Kieselgel, Ethylacetat/CCl<sub>4</sub> 1:1,  $R_F$  (**21a**) = 0.6,  $R_F$  (**24e**) = 0.5,  $R_F$  (**31a**) = 0.2]. Man versetzt mit 20 ml Wasser, extrahiert 2mal mit je 300 ml Ethylacetat, trocknet (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), engt i. Vak. ein und chromatographiert den Rückstand (laut DC zwei Komponenten) über Kieselgel (150 g, Ethylacetat): 435 mg (47%) **24e** und 530 mg (42%) **31a**.

*DL*-(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,6 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,9 $\alpha$ )-1-Methoxy-3,8,10-trioxatetracyclo[4.3.1.0<sup>2,4</sup>.0<sup>7,9</sup>]decan-5-ol (**24e**): Farblose Kristalle, Schmp. 144 °C (Methanol). – IR (KBr): 3460, 3040, 2980, 2940, 1242, 1223, 1070, 1035, 1010, 850, 842 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 180 MHz):  $\delta = 4.17$  (dd, 6-H), 4.10 (dd, 5-H), 3.72 (AB, 7-H\*), 3.65 (d, OH), 3.64 (AB, 9-H\*), 3.40 (s, CH<sub>3</sub>), 3.17 (dd, 2-H),

2.92 (dd, 4-H);  $J_{2,4} = 4.0$ ,  $J_{2,5} = 1.0$ ,  $J_{4,5} = J_{6,7} = 0$ ,  $J_{4,6} = 1.5$ ,  $J_{5,6} = 6.5$ ,  $J_{7,9} = 3.5$ ,  $J_{5,OH} = 5.0$  Hz.

$C_8H_{10}O_5$  (186.2) Ber. C 51.61 H 5.41 Gef. C 51.40 H 5.39

*DL*-(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,6 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,9 $\alpha$ )-1-Methoxy-3,8,10-trioxatetracyclo[4.3.1.0<sup>2,4</sup>.0<sup>7,9</sup>]decan-5-ol-acetat (**24f**): Farblose Kristalle, Schmp. 136 °C (CCl<sub>4</sub>). – IR (KBr): 3075, 3020, 2980, 2955, 1733, 1370, 1220, 1045, 903, 860, 849 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz):  $\delta = 5.22$  (dd, 5-H), 4.47 (dd, 6-H), 3.74 (d, 7-H\*), 3.64 (d, 9-H\*), 3.57 (s, CH<sub>3</sub>), 3.26 (dd, 2-H), 3.08 (dd, 4-H), 2.16 (s, CH<sub>3</sub>);  $J_{2,4} = 4.0$ ,  $J_{2,5} = 1.0$ ,  $J_{4,5} = J_{6,7} = 0$ ,  $J_{4,6} = 1.5$ ,  $J_{5,6} = 6.5$ ,  $J_{7,9} = 3.0$  Hz.

$C_{10}H_{12}O_6$  (228.2) Ber. C 52.63 H 5.30 Gef. C 52.45 H 5.26

*DL*-(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,4 $\beta$ ,5 $\alpha$ ,7 $\alpha$ )-3-Chlor-6,6-dimethoxy-8-oxabicyclo[5.1.0]octan-2,4,5-triol (**31a**): Farblose Kristalle, Schmp. 189 °C (Ethylacetat). – IR (KBr): 3500, 3460, 3400, 2940, 2920, 1380, 1120, 1080, 1060, 890 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 360 MHz):  $\delta = 4.30$  (dd, 3-H), 4.13 (dd, 5-H), 4.01 (ddd, 4-H), 3.78 (d, 5-OH), 3.77 (m, 2-H), 3.72 (d, 4-OH), 3.61 (d, 2-OH), 3.37 (s, CH<sub>3</sub>), 3.27 (s, CH<sub>3</sub>), 3.07 (d, 7-H), 2.98 (dd, 1-H);  $J_{1,2} = 5.5$ ,  $J_{1,7} = 5.0$ ,  $J_{2,3} = 11.0$ ,  $J_{3,4} = 2.8$ ,  $J_{4,5} = 5.5$ ,  $J_{2,OH} = 5.0$ ,  $J_{4,OH} = 9.5$ ,  $J_{5,OH} = 5.0$  Hz.

$C_9H_{15}ClO_6$  (254.7) Ber. C 42.45 H 5.94 Cl 13.92 Gef. C 42.57 H 5.98 Cl 14.08

*DL*-(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,4 $\beta$ ,5 $\alpha$ ,7 $\alpha$ )-3-Chlor-6,6-dimethoxy-8-oxabicyclo[5.1.0]octan-2,4,5-triol-triacetat (**31b**): Farblose Kristalle, Schmp. 108 °C (CCl<sub>4</sub>/Pentan 1:1). – IR (KBr): 1750, 1370, 1220, 1045 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz):  $\delta = 5.48$  (d, 5-H), 5.47 (dd, 2-H), 5.34 (dd, 4-H), 4.40 (dd, 3-H), 3.38 (s, CH<sub>3</sub>), 3.35 (s, CH<sub>3</sub>), 3.28 (dd, 1-H), 3.21 (d, 7-H), 2.16 (s, CH<sub>3</sub>), 2.14 (s, CH<sub>3</sub>), 2.13 (s, CH<sub>3</sub>);  $J_{1,2} = 5.5$ ,  $J_{1,7} = 4.8$ ,  $J_{2,3} = 11.0$ ,  $J_{3,4} = 3.0$ ,  $J_{4,5} = 6.0$  Hz.

$C_{15}H_{21}ClO_9$  (380.8) Ber. C 47.32 H 5.56 Gef. C 46.77 H 5.37

*DL*-(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,5 $\beta$ ,6 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,9 $\alpha$ )-1-Methoxy-3,8,10-trioxatetracyclo[4.3.1.0<sup>2,4</sup>.0<sup>7,9</sup>]decan-5-ol (**25a**): Die Lösung von 470 mg (2.0 mmol) **24c** in 4 ml 5proz. methanolischer KOH wird auf 60 °C bis zum völligen Umsatz [DC, Essigester,  $R_F$ (**24c**) = 0.7,  $R_F$ (**25a**) = 0.5] 3 h erhitzt. Man homogenisiert mit 25 ml Wasser, extrahiert zweimal mit insgesamt 400 ml Essigester, trocknet über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und engt i. Vak. ein: 313 mg (84%) farblose Kristalle, Schmp. 117 °C. – IR (KBr): 3170, 3082, 3015, 2980, 2915, 2840, 1380, 1295, 1223, 1065, 1020, 906, 686 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 360 MHz):  $\delta = 4.00$  (d, 6-H), 3.70 (AB, 7-H\*), 3.69 (dd, 5-H), 3.47 (AB, 9-H\*), 3.46 (s, CH<sub>3</sub>), 3.29 (m, 4-H), 3.29 (d, OH), 3.25 (d, 2-H);  $J_{2,4} = 4.0$ ,  $J_{4,5} = 4.5$ ,  $J_{4,6} = 1.5$ ,  $J_{7,9} = 3.0$ ,  $J_{5,OH} = 9.0$  Hz.

$C_8H_{10}O_5$  (186.2) Ber. C 51.61 H 5.41 Gef. C 51.49 H 5.42

*DL*-(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,5 $\beta$ ,6 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,9 $\alpha$ )-1-Methoxy-3,8,10-trioxatetracyclo[4.3.1.0<sup>2,4</sup>.0<sup>7,9</sup>]decan-5-ol-acetat (**25b**): Farblose Kristalle, Schmp. 156 °C (Methanol). – IR (KBr): 3000, 2950, 1741, 1230, 1030, 900, 863 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 360 MHz):  $\delta = 4.76$  (d, 5-H), 4.28 (d, 6-H), 3.70 (AB, 7-H\*), 3.58 (s, CH<sub>3</sub>), 3.52 (AB, 9-H\*), 3.47 (m, 4-H), 3.28 (d, 2-H), 2.19 (s, CH<sub>3</sub>);  $J_{2,4} = 4.0$ ,  $J_{4,5} = 4.5$ ,  $J_{4,6} = 1.5$ ,  $J_{7,9} = 3.0$  Hz.

$C_{10}H_{12}O_6$  (228.2) Ber. C 52.63 H 5.30 Gef. C 52.61 H 5.30

*DL*-(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,5 $\beta$ ,6 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,9 $\alpha$ )-5-Brom-1-methoxy-3,8,10-trioxatetracyclo[4.3.1.0<sup>2,4</sup>.0<sup>7,9</sup>]decan (**25c**): 596 mg (2.0 mmol) **23** werden mit 6 ml 5proz. methanolischem KOH versetzt. Nach wenigen min beginnt die Abscheidung von KBr. Die Umsetzung ist nach 15 min beendet [DC,  $R_F$ (**25c**) = 0.6,  $R_F$ (**23**) = 0.8]. Man gibt 60 ml Wasser zu, extrahiert mit insgesamt 400 ml Essigester, trocknet (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und engt i. Vak. ein. Der amorphe Rückstand wird aus Methanol kristallisiert: 450 mg (90%) farblose Kristalle, Schmp. 154 °C. – IR (KBr): 3070, 2990, 2955, 2850, 1450, 1392, 1295, 1214, 1031, 1015, 964, 911, 870, 788, 725 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz):  $\delta =$

4.47 (d, 6-H), 4.04 (d, 5-H), 3.76 (AB, 7-H\*), 3.59 (s, CH<sub>3</sub>), 3.53 (AB, 9-H\*), 3.47 (d, 2-H), 3.39 (ddd, 4-H);  $J_{2,4} = 4.0$ ,  $J_{4,5} = 4.5$ ,  $J_{4,6} = 1.5$ ,  $J_{5,6} = J_{6,7} = 0$ ,  $J_{7,9} = 3.0$  Hz.

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>BrO<sub>4</sub> (249.1) Ber. C 38.58 H 3.64 Br 32.08 Gef. C 38.49 H 3.69 Br 32.00

(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,9 $\alpha$ )-3,6,10-Trioxatetracyclo[7.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>5,7</sup>]decan-8-on (**20**): 940 mg (4.0 mmol) **24c** werden in 10 ml Acetonitril mit 1.0 g 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN) bis Totalumsatz (1.5 h) auf 60°C erhitzt [DC, Essigester,  $R_F$  (**24c**) = 0.75,  $R_F$  (**20**) = 0.3]. Man engt i. Vak. ein, setzt 25 ml Wasser zu und extrahiert zehnmal mit je 50 ml Essigester (in der Wasserphase ist kein **20** mehr nachweisbar). Nach üblicher Aufarbeitung wird der feste Rückstand aus Ethanol/Wasser (2:1) kristallisiert: 430 mg (70%), Schmp. 245°C (Zers.)<sup>1)</sup>.

**NaBH<sub>4</sub>-Reduktion von 21a**: Die Lösung von 1.9 g (10.0 mmol) **21a** in 150 ml Ethanol wird bei 0°C mit 175 mg NaBH<sub>4</sub> versetzt. Nach 6 h (Totalumsatz, DC, Ethylacetat) neutralisiert man mit 2 N HCl (pH 6–7), engt i. Vak. auf die Hälfte ein, gibt 50 ml Wasser zu, extrahiert mehrmals mit insgesamt 600 ml Ethylacetat, trocknet (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und engt i. Vak. ein. Das Rohgemisch (1.35 g, 70%, nicht optimiert) aus **32a/35a** (ca. 1:1, <sup>1</sup>H-NMR) ist chromatographisch nicht sauber trennbar. Auch die konventionell hergestellten Diacetate **32b/35b** wurden nur über große Mischfraktionen in geringen Mengen zur Charakterisierung gereinigt, die Diole daraus mit CH<sub>3</sub>ONa (katalyt.)/CH<sub>3</sub>OH freigesetzt.

DL-(1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,3 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,6 $\alpha$ ,7 $\beta$ ,8 $\alpha$ )-7-Chlor-4,9-dioxatricyclo[6.1.0.0<sup>3,5</sup>]nonan-2,6-diol (**32a**): Farblose Kristalle, Schmp. 183°C (Zers., Acetonitril). – IR (KBr): 3300, 2975, 2925, 1340, 1271, 1089, 1075, 918, 882, 750, 595 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O/CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H, 250 MHz):  $\delta = 4.85$  (dd, 2-H), 4.63 (dd, 7-H), 3.85 (dd, 6-H), 3.73 (dd, 1-H), 3.60 (dd, 8-H), 3.56 (dd, 3-H), 3.18 (dd, 5-H);  $J_{1,2} = J_{2,3} = 5.0$ ,  $J_{3,5} = 4.5$ ,  $J_{5,6} = 6.0$ ,  $J_{6,7} = 11.0$ ,  $J_{7,8} = 3.0$ ,  $J_{8,1} = 4.5$  Hz.

C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>ClO<sub>4</sub> (192.6) Ber. C 43.65 H 4.71 **32a**: Gef. C 43.72 H 4.77

**35a**: Gef. C 43.61 H 4.67

DL-(1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,3 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,6 $\alpha$ ,7 $\beta$ ,8 $\alpha$ )-7-Chlor-4,9-dioxatricyclo[6.1.0.0<sup>3,5</sup>]nonan-2,6-diol-diacetat (**32b**): Farblose Kristalle, Schmp. 80°C (Methanol). – IR (KBr): 3018, 1755, 1380, 1242, 1226, 1049, 951, 771 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz):  $\delta = 5.66$  (dd, 2-H), 5.24 (dd, 6-H), 4.52 (dd, 7-H), 3.55 (ddd, 1-H), 3.50 (dd, 8-H), 3.41 (ddd, 3-H), 3.13 (dd, 5-H), 2.22 (s, CH<sub>3</sub>), 2.16 (s, CH<sub>3</sub>);  $J_{1,2} = 4.5$ ,  $J_{1,3} = 1.0$ ,  $J_{2,3} = 4.5$ ,  $J_{3,5} = 4.5$ ,  $J_{5,6} = 5.3$ ,  $J_{6,7} = 11.0$ ,  $J_{7,8} = 2.3$ ,  $J_{8,1} = 4.0$  Hz.

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>ClO<sub>6</sub> (276.7) Ber. C 47.75 H 4.74 **32b**: Gef. C 47.72 H 4.61

**35b**: Gef. C 47.68 H 4.59

DL-(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,6 $\alpha$ ,7 $\beta$ ,8 $\alpha$ )-7-Chlor-4,9-dioxatricyclo[6.1.0.0<sup>3,5</sup>]nonan-2,6-diol (**35a**): Farblose Kristalle, Schmp. 181°C (Methanol). – IR (KBr): 3360, 3010, 2940, 1451, 1377, 1290, 1273, 1078, 1063, 940, 863, 836 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 250 MHz):  $\delta = 4.45$  (dd, 7-H), 4.15 (d, 6-OH), 3.81 (d, 2-OH), 3.49 (ddd, 2-H), 3.38 (dd, 1-H\*), 3.31 (dd, 8-H\*), 3.23 (dd, 3-H), 3.14 (ddd, 6-H), 2.96 (dd, 5-H);  $J_{1,2} = 3.2$ ,  $J_{2,3} = 6.5$ ,  $J_{3,5} = 4.8$ ,  $J_{5,6} = 7.5$ ,  $J_{6,7} = 11.0$ ,  $J_{7,8} = 3.0$ ,  $J_{8,1} = 4.0$ ,  $J_{2,OH} = 4.4$ ,  $J_{6,OH} = 4.8$  Hz.

DL-(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,6 $\alpha$ ,7 $\beta$ ,8 $\alpha$ )-7-Chlor-4,9-dioxatricyclo[6.1.0.0<sup>3,5</sup>]nonan-2,6-diol-diacetat (**35b**): Farblose Kristalle, Schmp. 104°C (Methanol). – IR (KBr): 1745, 1737, 1370, 1230, 1040, 772 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 360 MHz):  $\delta = 4.72$  (dd, 2-H), 4.71 (dd, 6-H), 4.51 (dd, 7-H), 3.48 (dd, 1-H), 3.46 (dd, 3-H), 3.39 (dd, 8-H), 3.18 (dd, 5-H), 2.20 (s, CH<sub>3</sub>), 2.16 (s, CH<sub>3</sub>);  $J_{1,2} = 2.9$ ,  $J_{2,3} = 6.6$ ,  $J_{3,5} = 4.8$ ,  $J_{5,6} = 7.2$ ,  $J_{6,7} = 12.0$ ,  $J_{7,8} = 3.3$ ,  $J_{8,1} = 4.0$  Hz.

**Umsetzung von 32a/35a mit KOH/Methanol**: 970 mg (5.0 mmol) Rohgemisch **32a/35a** (ca. 1:1) werden mit 15 ml 5proz. methanolischer KOH-Lösung 20 min auf 60°C erhitzt [Totalumsatz, DC, Ethylacetat,  $R_F$  (**36a**) = 0.8,  $R_F$  (**34a**) = 0.45]. Man gibt 30 ml Wasser zu, ex-

trahiert mehrfach mit insgesamt 400 ml Ethylacetat, trocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) und engt i. Vak. ein. Das ölige Rohgemisch (ca. 1:1, DC,  $^1\text{H-NMR}$ ) wird auf einer Kieselgelsäule (120 g, Ethylacetat) getrennt: 365 mg (47%) **36a**, 350 mg (45%) **34a**.

*DL*-(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,6 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,9 $\alpha$ )-3,8,10-Trioxatetracyclo[4.3.1.0 $^{2,4}$ .0 $^{7,9}$ ]decan-5-ol (**34a**): Farblose Kristalle, Schmp. 135 °C (Ethylacetat). – IR (KBr): 3400, 3085, 3015, 2980, 2890, 1217, 1070, 1028, 920, 860, 850, 800, 712  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 360 MHz):  $\delta$  = 4.23 (br. s, 1-H), 4.06 (dd, 6-H), 4.02 (br. d, 5-H), 3.84 (d, 7-H\*), 3.68 (d, 9-H\*), 3.6 (br. s, OH), 3.16 (dd, 2-H), 2.88 (dd, 4-H);  $J_{1,2}$  = 1.0,  $J_{2,4}$  = 4.0,  $J_{4,5}$  =  $J_{6,7}$  =  $J_{1,9}$   $\approx$  0,  $J_{5,6}$  = 6.5,  $J_{7,9}$  = 3.0,  $J_{2,5}$  = 1.0,  $J_{4,6}$  = 1.3 Hz.

$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4$  (156.1) Ber. C 53.85 H 5.16 **34a**: Gef. C 53.70 H 5.21

**36a**: Gef. C 53.76 H 5.08

*DL*-(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,6 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,9 $\alpha$ )-3,8,10-Trioxatetracyclo[4.3.1.0 $^{2,4}$ .0 $^{7,9}$ ]decan-5-ol-acetat (**34b**): Farblose Kristalle, Schmp. 164 °C (Methanol). – IR (KBr): 2985, 2960, 1737, 1430, 1370, 1229, 1048, 1036, 892, 858, 810, 720  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  = 5.17 (d, 5-H), 4.44 (br. s, 1-H), 4.34 (dd, 6-H), 3.87 (d, 7-H\*), 3.67 (d, 9-H\*), 3.19 (m, 2-H), 2.99 (m, 4-H), 2.15 (s,  $\text{CH}_3$ );  $J_{1,2}$  = 1.0,  $J_{2,4}$  = 4.0,  $J_{5,6}$  = 6.5,  $J_{4,5}$  =  $J_{6,7}$  =  $J_{1,9}$  = 0,  $J_{7,9}$  = 3.0,  $J_{2,5}$  = 1.0,  $J_{4,6}$  = 1.5 Hz. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 169.4 (C=O), 70.0 (C-6), 69.6 (C-1), 64.2 (C-5), 53.9 (C-7\*), 50.1 (C-9\*), 49.6 (C-2), 49.4 (C-4), 20.7 ( $\text{CH}_3$ );  $J_{\text{C-1,H}}$  = 162,  $J_{\text{C-2,H}}$  = 180,  $J_{\text{C-4,H}}$  = 180,  $J_{\text{C-5,H}}$  = 154,  $J_{\text{C-6,H}}$  = 160,  $J_{\text{C-7*,H}}$  = 191,  $J_{\text{C-9*,H}}$  = 194,  $J_{\text{CH}_3,\text{H}}$  = 130 Hz.

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5$  (198.2) Ber. C 54.55 H 5.09 **34b**: Gef. C 54.63 H 4.98

**36b**: Gef. C 54.25 H 5.03

(1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,4 $\beta$ ,5 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,8 $\alpha$ ,9 $\alpha$ )-3,6,10-Trioxatetracyclo[7.1.0.0 $^{2,4}$ .0 $^{5,7}$ ]decan-8-ol (**36a**): Farblose Kristalle, Schmp. 159 °C (Ethylacetat). – IR (KBr): 3420, 3000, 1230, 1056, 860, 845  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 360 MHz):  $\delta$  = 4.06 (d, OH), 3.26 (d, 1(5)-H), 3.20 (br. s, 2(4)-H), 3.15 (dd, 7(9)-H), 2.97 (m, 8-H);  $J_{1,2}$  = 0.5,  $J_{5,7}$  = 4.5,  $J_{7,8}$  = 6.5,  $J_{8,\text{OH}}$  = 5.0 Hz.

(1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,4 $\beta$ ,5 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,8 $\alpha$ ,9 $\alpha$ )-3,6,10-Trioxatetracyclo[7.1.0.0 $^{2,4}$ .0 $^{5,7}$ ]decan-8-ol-acetat (**36b**): Farblose Kristalle, Schmp. 137 °C ( $\text{CCl}_4$ ). – IR (KBr): 3000, 2960, 1752, 1431, 1371, 1228, 1045, 999, 921, 850, 795, 778  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 360 MHz):  $\delta$  = 4.29 (dd, 8-H), 3.52 (d, 1(5)-H), 3.49 (br. s, 2(4)-H), 3.43 (dd, 7(9)-H), 2.20 (s,  $\text{CH}_3$ );  $J_{1,2}$  = 0.5,  $J_{5,7}$  = 4.5,  $J_{7,8}$  = 6.8 Hz. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 77.0 (C-8), 55.7 (C-7(9)), 51.9 (C-2(4)), 49.0 (C-1(5)), 20.9 ( $\text{CH}_3$ ).

(1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,4 $\beta$ ,5 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,9 $\alpha$ )-3,6,10-Trioxatetracyclo[7.1.0.0 $^{2,4}$ .0 $^{5,7}$ ]decan-8-on (**19**): Zur gelbbraunen Suspension von 3.9 g  $\text{CrO}_3$  in 8 ml Pyridin/16 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (wasserfrei) gibt man die Lösung von 156 mg (1.0 mmol) **36a** in 2 ml Pyridin. Sobald die Mischung dunkelbraun geworden ist, homogenisiert man mit 30 ml Wasser, extrahiert mit 200 ml Ethylacetat, trocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) und engt i. Vak. ein. Der feste Rückstand wird über Kieselgel (30 g, Ethylacetat) filtriert. Aus Ethylacetat/Pentan (1:1) 101 mg (66%) farblose Kristalle, Schmp. 169 °C (nicht optimiert). – IR (KBr): 3035, 2990, 1728 (C=O), 1405, 1371, 1327, 1220, 986, 928, 810  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 360 MHz):  $\delta$  = 3.73 (m, 7(9)-H), 3.67 (m, 1(5)-H), 3.53 (m, 2(4)-H);  $J_{1,2} \leq 1.0$ ,  $J_{1,9}$  = 4.5 Hz. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 200.5 (C-8), 58.0, 54.6, 52.8 (C-1(5), C-2(4), C-7(9)). – MS (70 eV):  $m/e$  = 154 ( $\text{M}^+$ , 20%), 115 (10), 97 (16), 81 (25), 71 (45), 29 (100).

$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4$  (154.1) Ber. C 54.55 H 3.92 Gef. C 54.34 H 3.67

*NaBH $_4$ -Reduktion von 19*: 308 mg (2.0 mmol) **19** werden in 30 ml wasserfreiem THF mit 30 mg  $\text{NaBH}_4$  behandelt. Nach 12 h [Totalumsatz, DC, Ethylacetat,  $R_F$  (**36a**) = 0.8,  $R_F$  (**19**) = 0.7,  $R_F$  (**33a**) = 0.5] wird wie üblich aufgearbeitet. An Kieselgel (120 g, Ethylacetat) lassen sich **33a/36a** trennen: 231 mg (74%) **33a**; 62 mg (20%) **36a**.

(1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,4 $\beta$ ,5 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,8 $\beta$ ,9 $\alpha$ )-3,6,10-Trioxatetracyclo[7.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>5,7</sup>]decan-8-ol (**33a**): Farblose Kristalle, Schmp. 144 °C (Methanol). – IR (KBr): 3500, 3022, 2980, 2940, 1233, 924, 862, 782 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 360 MHz):  $\delta$  = 4.53 (m, 8-H), 3.36 (dd, 7(9)-H), 3.21 (d, 1(5)-H), 3.20 (br. s, 2(4)-H), 2.42 (d, OH);  $J_{1,2} \leq 1$ ,  $J_{1,9} = 4.0$ ,  $J_{7,8} = 3.5$ ,  $J_{8,OH} = 2.0$  Hz.

C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> (156.1) Ber. C 53.85 H 5.16 Gef. C 53.56 H 5.02

(1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,4 $\beta$ ,5 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,8 $\beta$ ,9 $\alpha$ )-3,6,10-Trioxatetracyclo[7.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>5,7</sup>]decan-8-ol-acetat (**33b**): Aus Ethylacetat/Pentan (1 : 1) farblose Kristalle, Schmp. 118 °C. – IR (KBr): 3000, 2940, 1750, 1438, 1378, 1235, 1050, 989, 931, 810 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz):  $\delta$  = 5.65 (dd, 8-H), 3.44 (dd, 7(9)-H), 3.33 (d, 1(5)-H), 3.31 (br. s, 2(4)-H), 2.07 (s, CH<sub>3</sub>);  $J_{1,2} = 1$ ,  $J_{1,9} = 4.0$ ,  $J_{7,8} = 4.0$  Hz.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> (198.2) Ber. C 54.55 H 5.09 Gef. C 54.41 H 5.02

DL-(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,6 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,9 $\alpha$ )-3,8,10-Trioxatetracyclo[4.3.1.0<sup>2,4</sup>.0<sup>7,9</sup>]decan-5-on (**37**): **34a** wird wie **36a** mit CrO<sub>3</sub> oxidiert, Ausb. 60–70%. Aus Ethylacetat/Pentan (1 : 1) farblose Kristalle, Schmp. 150 °C. – IR (KBr): 2990, 1735 (C=O), 1322, 1250, 1238, 1190, 1070, 940, 854, 785, 725 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 270 MHz):  $\delta$  = 4.59 (m, 6-H), 4.27 (br. s, 1-H), 3.94 (d, 7-H\*), 3.63 (d, 9-H\*), 3.62 (m, 4-H), 3.17 (m, 2-H);  $J_{1,2} = 1.0$ ,  $J_{2,4} = 4.0$ ,  $J_{4,6} = 1.5$ ,  $J_{6,7} = J_{9,1} \approx 0$ ,  $J_{7,9} = 3.0$  Hz. – <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton):  $\delta$  = 200.6 (C-5), 80.0 (C-6), 70.7 (C-1), 54.1, 52.6, 52.0, 51.5 (C-2, -4, -7, -9). – MS (70 eV):  $m/e = 154$  (M<sup>+</sup>, 35%), 97 (41), 84 (34), 71 (83), 39 (85), 29 (100).

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub> (154.1) Ber. C 54.55 H 3.92 Gef. C 54.27 H 3.82

- 1) Ch. Rücker, W. Seppelt, H. Fritz und H. Prinzbach, Chem. Ber. **117**, 1801 (1984), vorstehend, und dort zit. Lit.
- 2) Ch. Rücker, G. McMullen, C. Krüger und H. Prinzbach, Chem. Ber. **115**, 2287 (1982), und dort zit. Lit.
- 3) W. Adam und M. Balci, J. Am. Chem. Soc. **102**, 1961 (1980).
- 4) H. Bos und G. W. Klumpp, Tetrahedron Lett. **1978**, 1863.
- 5) <sup>5a</sup> M. Oda, Y. Ito und Y. Kitahara, Tetrahedron Lett. **1978**, 977. – <sup>5b</sup> K. Ohkata und L. A. Paquette, J. Am. Chem. Soc. **102**, 1082 (1980). – <sup>5c</sup> P. Binger und U. Schuchardt, Angew. Chem. **87**, 715 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 706 (1975). – <sup>5d</sup> B. Cetinkaya, P. Binger und C. Krüger, Chem. Ber. **115**, 3414 (1982).
- 6) Vorläufige Mitteilungen: <sup>6a</sup> H. Prinzbach, W. Seppelt und H. Fritz, Angew. Chem. **89**, 174 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 198 (1977). – <sup>6b</sup> W. Seppelt, H. Fritz, Ch. Rücker und H. Prinzbach, Angew. Chem. **92**, 216 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 214 (1980).
- 7) A. P. ter Borg, R. van Helden, A. F. Bickel, W. Renold und A. S. Dreiding, Helv. Chim. Acta **43**, 457 (1960); K. M. Harmon, A. B. Harmon, T. T. Coburn und J. M. Fisk, J. Org. Chem. **33**, 2567 (1968); vgl. I. D. Reingold und L. J. DiNardo, ebenda **47**, 3544 (1982); T. Machiguchi, Synth. Commun. **12**, 1021 (1982).
- 8) E. Weitz und A. Scheffer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**, 2327 (1921).
- 9) L. Salem, J. Am. Chem. Soc. **90**, 553 (1968).
- 10) T. Nozoe, Pure Appl. Chem. **28**, 239 (1971); L. J. Luskun und K. N. Houk, Tetrahedron Lett. **1972**, 1925; M. Franck-Neumann und D. Martina, ebenda **1975**, 1755.
- 11) G. Eggart, P. Keller, C. Lehmann und H. Wehrli, Helv. Chim. Acta **51**, 940 (1968); J. Katsuhara, Bull. Chem. Soc. Jpn. **42**, 2391 (1969).
- 12) T. Nozoe, T. Mukai und K. Takase, Sci. Repts. Tohoku Univ., Ser. I, **39**, 164 (1956); vgl. K. Kikuchi, Bull. Chem. Soc. Jpn. **40**, 385 (1967).
- 13) S. Kobayashi, T. Tezuka und W. Ando, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1979**, 508.
- 14) R. D. Temple, J. Org. Chem. **35**, 1275 (1970); G. B. Payne, J. Am. Chem. Soc. **81**, 4901 (1959); C. A. Bunton und G. J. Minkoff, J. Chem. Soc. **1949**, 665.
- 15) R. Miyamoto, T. Tezuka und T. Mukai, Tetrahedron Lett. **1975**, 891.
- 16) H. C. Brown und S. Krishnamurthy, J. Am. Chem. Soc. **94**, 7159 (1972).
- 17) H. C. Brown und R. F. McFarlin, J. Am. Chem. Soc. **80**, 5372 (1958).

- 18) *H. C. Brown*, Boranes in Organic Chemistry, S. 227, Cornell Univ. Press, Ithaca 1972; *D. C. Wigfield*, *Tetrahedron* **35**, 449 (1979); *J. R. Boone* und *E. C. Ashby*, *Top. Stereochem.* **11**, 53 (1979).
- 19) *P. Chautemps* und *J.-L. Pierre*, *Tetrahedron* **32**, 549 (1976).
- 20) *D. C. Wigfield* und *S. Feiner*, *Can. J. Chem.* **56**, 789 (1978); *G. Berti*, *Top. Stereochem.* **7**, 93 (1973).
- 21) *E. W. Garbisch*, *J. Org. Chem.* **30**, 2109 (1965); vgl. *H. Nozaki*, *M. Kurita* und *R. Noyori*, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 3635.
- 22) *cis*-Benzoltrioxid hat als dreizähliger Ligand die Herstellung ungewöhnlich *O*-koordinierter Komplexe ermöglicht<sup>23)</sup>; *all-cis*-COT-Tetraoxid, durch Oxidation von COT-Oxid nicht zugänglich<sup>24)</sup>, ist als potentiell vierzähliger *O*-Ligand gesucht.
- 23) *R. Schwesinger*, *K. Piontek*, *W. Littke*, *O. Schweikert*, *H. Prinzbach*, *C. Krüger* und *Y.-H. Tsay*, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 2427.
- 24) *A. G. Anastassiou* und *E. Reichmanis*, *J. Org. Chem.* **38**, 2421 (1973).
- 25) <sup>25a)</sup> *H. Prinzbach*, *D. Stusche*, *M. Breuninger* und *J. Markert*, *Chem. Ber.* **109**, 2823 (1976). – <sup>25b)</sup> *E. Vogel*, *H.-J. Altenbach* und *E. Schmidbauer*, *Angew. Chem.* **85**, 862 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 838 (1973). – <sup>25c)</sup> *K. Sato* und *J. Yoshimura*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **51**, 2116 (1978).
- 26) *H. Prinzbach*, *D. Stusche*, *J. Markert* und *H.-H. Limbach*, *Chem. Ber.* **109**, 3505 (1976); vgl. *M. Franck-Neumann* und *M. Sedrati*, *Angew. Chem.* **86**, 673 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 606 (1974).
- 27) *R. Wasylischen* und *T. Schaefer*, *Can. J. Chem.* **50**, 2710 (1972); *J. A. Schwarcz* und *A. S. Perlin*, ebenda **50**, 3667 (1972).
- 28) *W. Seppelt*, Dissertation, Univ. Freiburg 1981.
- 29) *W. Adam* und *M. Balci*, *Angew. Chem.* **92**, 54 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 48 (1980).
- 30) *G. Dittus* in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, Bd. VI/3, S. 374 ff., Thieme, Stuttgart 1965; *A. Rosowsky* in *Heterocyclic Compounds with Three- and Four-membered Rings (A. Weissberger, Ed.)*, Part 1, S. 95 ff., Interscience Publishers, New York 1964.
- 31) *R. Stroh* in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, Bd. V/3, S. 760 ff., Thieme, Stuttgart 1962.
- 32) *A. Roedig* in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, Bd. V/4, S. 139 ff., Thieme, Stuttgart 1960.
- 33) *H. Baumann*, *H. Möhrle* und *A. Dieffenbacher*, *Tetrahedron* **25**, 135 (1969).
- 34) *E. L. Eliel*, *Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen*, S. 269, Verlag Chemie, Weinheim 1966.
- 35) Vgl. auch *T. Itoh*, *K. Jitsukawa*, *K. Kaneda* und *S. Teranishi*, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 159 (1979).
- 36) *K.-H. Müller*, *C. Kaiser*, *M. Pillat*, *B. Zipperer*, *M. Froom*, *H. Fritz*, *D. Hunkler* und *H. Prinzbach*, *Chem. Ber.* **116**, 2492 (1983), und dort zit. Lit.
- 37) *G. Haufe*, *E. Kleinpeter*, *M. Mühlstädt* und *J. Graefe*, *Monatsh. Chem.* **109**, 575 (1978); *A. J. Bloodworth* und *H. J. Eggelte*, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 169.
- 38) *H. O. House*, *Modern Synthetic Reactions*, S. 53, Benjamin, New York 1972.
- 39) *H. G. Richey jr.* und *D. V. Kinsman*, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2505; *H. Morita* und *S. Oae*, ebenda **1969**, 1347; *D. L. Whalen*, *S. Brown*, *A. M. Ross* und *H. M. Russel*, *J. Org. Chem.* **43**, 428 (1978); *P. G. Gassman*, *J. G. Schaffhausen* und *P. W. Reynolds*, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 6408 (1982).
- 40) *H. Prinzbach*, *H. Babsch* und *H. Fritz*, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2129; *Y. Sugihara*, *N. Morokoshi* und *I. Murata*, ebenda **1977**, 3887.

[238/83]