

Polycyclische Verbindungen, XXIII¹⁾

Die diastereoselektive Synthese eines racemischen Furohexenopyranosids und seine Verwendung zur 1,2-Transposition eines Acetalsauerstoffs – ein neuer Weg zu Isochromanen

Heiner Glombik und Werner Tochtermann*

Institut für Organische Chemie der Universität Kiel,
Olshausenstr. 40, D-2300 Kiel 1

Eingegangen am 28. September 1983

Das aus dem Hydroxyaldehyd **1a** erhaltliche Furopyran **2** gibt mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester das Oxanorbornadien **3**. Dieses kann zu den Isochromanen **4** und **7** abgewandelt werden. Die Änderung der Stellung des Acetalsauerstoffs im Sechsring relativ zu den Methoxycarbonylgruppen bei der Reaktionsfolge **3** → **5** → **6** → **7** kann als 1,2-Sauerstoff-Transposition aufgefaßt werden. Die NMR-Spektren von **2**, **4**, **6** und **7** zeigen das Vorliegen der jeweiligen racemischen Gemische mit pseudoaxialer Methoxygruppe und pseudoäquatorialer Methylgruppe an.

Polycyclic Compounds, XXIII¹⁾

The Diastereoselective Synthesis of a Racemic Furohexenopyranoside and its Application to the 1,2-Transposition of an Acetal Oxygen – a New Approach to Isochromans

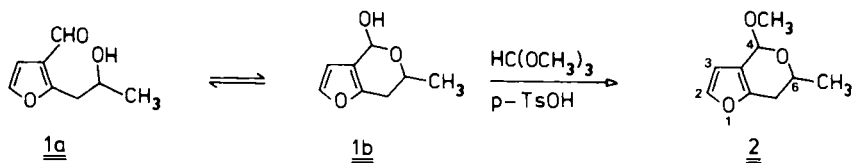
The furopyran **2**, which is available from the hydroxyaldehyde **1a** gives the oxanorbornadiene **3** with dimethyl acetylene dicarboxylate. **3** can be converted to the isochromans **4** and **7**. The change of the position of the acetal oxygen in the six-membered ring relative to the methoxycarbonyl groups by the reaction sequence **3** → **5** → **6** → **7** can be considered as a 1,2-oxygen-transposition. The NMR spectra of **2**, **4**, **6** and **7** indicate the presence of the corresponding racemic mixtures with a pseudoaxial methoxy group and a pseudoequatorial methyl group.

In früheren Mitteilungen²⁻⁴⁾ haben wir Gruppentranspositionen⁵⁾ durch Gerüstumlagerung mit Hilfe einer Prinzbach-Reaktionsfolge⁶⁾ vorgestellt. Das kürzlich beschriebene Verfahren zur Gewinnung von 2,3-disubstituierten Furanen mit Sauerstoff-Funktionen in den Seitenketten⁷⁾ ermöglichte uns die Herstellung von geeigneten Edukten zur entsprechenden Verschiebung eines Acetalsauerstoffs in einem Sechsring. Für Transpositionen von wenig reaktiven Heterofunktionen sind Umlagerungen besonders geeignet⁴⁾.

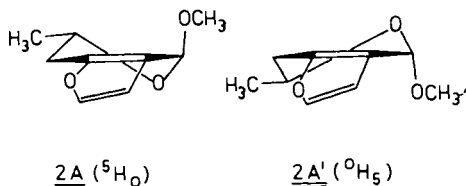
Wir berichten hier über die diastereoselektive Synthese des racemischen Furohexenopyranosids **2** und seine Verwendung zur Gewinnung der konstitutionsisomeren Isochromane **4** und **7** unter Erhaltung der Stereochemie im Pyranring.

Die ¹H-NMR-Spektren des in einem mehrstufigen Verfahren aus Dehydracetsäure im 10-g-Maßstab zugänglichen Hydroxyaldehyds **1a** zeigten ein Gleichgewicht mit der

Halbacetalform **1b** an⁷⁾. Dementsprechend ließ sich **1a/1b** durch Erhitzen mit Orthoameisensäure-trimethylester bei Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure in das kristallisierte Europyran **2** (Ausb. 59%) überführen.



Das ¹H-NMR-Spektrum (90 MHz, CDCl₃) zeigt das ganz bevorzugte Vorliegen eines Diastereomeren als racemisches Gemisch an. Lediglich das Dublett der Methylgruppe an C-6 bei $\delta = 1.38$ ($J = 6.5$ Hz) zeigt schwache Schultern an der Signalbasis bei $\delta = 1.41$ (d, $J = 6.5$ Hz), die auf ca. 5–8% eines zweiten Diastereomeren hinweisen. Alle übrigen Signale sind nicht erkennbar verdoppelt. Aus den in Tab. 1 und im Experimentellen Teil angegebenen Daten schließen wir auf die enantiomeren ⁵H_O- und ⁰H₅-Halbsesselkonformationen⁸⁾ **2A** und **2A'** mit einer pseudoaxialen (pa)-Methoxygruppe an C-4 und einer pseudoäquatorialen (pe)-Methylgruppe an C-6 als Vorzugskonformationen von **2A** und **2A'**.

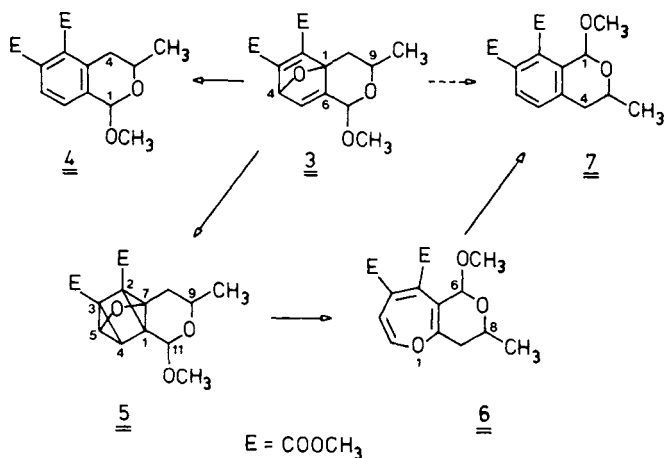


Die beiden Protonen an C-7 und 6-H bilden ein ABX-Teilspektrum mit den vicinalen Kopplungskonstanten $J_{AX} = 5.0$ Hz und $J_{BX} = 9.3$ Hz. Hieraus und aus der auch zur Beurteilung von Protonenstellungen am Halbsessel⁹⁾ herangezogenen Summe $J_{AX} + J_{BX}$ folgt die pa-Stellung von 6-H und damit die pe-Stellung der 6-Methylgruppe. Hiermit ist auch das ¹³C-NMR-Spektrum im Einklang, auf das sich insbesondere die Annahme einer pa-Stellung der Methoxygruppe an C-4 stützt.

Im α -Anomeren eines ähnlichen Hexenopyranosids beobachtete man für das zur pa-Methoxygruppe γ -ständige C-Atom mit $\delta = 65.2$ eine stärkere Abschirmung im Vergleich zum entsprechenden β -Anomeren ($\delta = 73.4$) mit einer pe-Methoxygruppe. Diese Hochfeldverschiebung wurde auf eine 1,3-diaxiale Wechselwirkung zwischen der pa-Methoxygruppe und dem γ -ständigen pa-Proton am betrachteten Kohlenstoff zurückgeführt (γ -Effekt)⁹⁾. Die chemische Verschiebung des zur Methoxygruppe γ -ständigen C-Atoms 6 (γ -C in Tab. 1) von $\delta = 63.8$ deutet somit auf die pa-Stellungen der Methoxygruppe und von 6-H hin. Das **2** entsprechende Lacton (**2**, =O statt H,OCH₃ an C-4) zeigt für C-6 ein Dublett bei $\delta = 74.9$ ⁷⁾. Von diagnostischem Wert ist auch die zu 166 Hz bestimmte ¹³C-¹H-Kopplung am Anomeriezentrum von **2**. Dabei ist zu berücksichtigen, daß nach Inkrementrechnungen¹⁰⁾ eine zum Acetalkohlenstoff benachbarte C = C-Doppelbindung den Betrag der C – H-Kopplung von α -Pyranosiden (ca. 170 Hz) und β -Pyranosiden (ca. 160 Hz)¹¹⁾ um ca. 4 Hz erniedrigen sollte, so daß

man für das α -Anomere von **2** 166 Hz, für das β -Anomere dagegen 156 Hz abschätzen kann.

Offenbar entsteht unter den Bedingungen der Herstellung von **2**, die eine Epimerisierung¹²⁾ ermöglichen sollten, das thermodynamisch günstigste Diastereomere mit einer aufgrund des anomeren und allylischen Effektes^{9,12,13)} bevorzugten *para*-Methoxygruppe an C-4 und einer gleichfalls günstigen *para*-Methylgruppe an C-6. Hierin dürfte die Erklärung für die Diastereoselektivität der Cyclisierung von **1a** zu **2** liegen. Unsere Schlußfolgerungen sind im Einklang mit verwandten Ergebnissen von *Abele* und *Schmidt* an Pseudoglycalen¹⁴⁾. Ausgehend von dem Furopyran **2** war nun auch die angestrebte Sauerstoff-Transposition in einem Sechsring nach unserem bewährten Verfahren^{2-4,6)} möglich. So lieferte die Umsetzung von **2** mit Acetylendicarbonsäuredimethylester in siedendem Toluol das Oxanorbornadien **3** (Ausb. 52%) als öliges Diastereomeren-Gemisch; gleiches gilt für das ebenfalls ölige Oxaquadricyclan **5**, das durch Belichtung resultierte (Ausb. 45%). Auf eine Stereoisomeren-Trennung bei **3** und **5** wurde verzichtet, da die zusätzlichen Chiralitätszentren bei den weiteren Abwandlungen wieder entfallen sollten.



Dementsprechend fiel nach dem Erhitzen von **5** in siedendem Toluol das Oxepin **6** (74% Reinausb.) mit einer Maleinester-Partialstruktur^{2-4,6)} in farblosen Kristallen vom Schmp. 92 °C an. Seine NMR-Spektren zeigen in CDCl₃ keine Signalverdopplung und weisen damit erwartungsgemäß auf ein Racemat hin, in dem aufgrund der mit **2** vergleichbaren Daten ($^1J_{C-H} = 165$ Hz am Anomeriezentrum, $\delta_{\gamma,C} = 62.5$) analoge Vorzugskonformationen im Sechsring vorliegen dürften. Die chemischen Verschiebungen von 2-H ($\delta = 6.0$) und C-2 ($\delta = 144.4$) in α -Stellung zum Oxepin-Sauerstoff zeigen, daß das Valenztautomeriegleichgewicht^{15,16)} wie bei vergleichbaren Sechsring-anellierten Systemen³⁾ sehr weit auf der Oxepinseite liegt.

Als Indiz für die grundsätzliche Existenz dieses Gleichgewichts werten wir jedoch die glatte Desoxygenierung mit [Rh(CO)₂Cl]₂ zum Isochroman **7** (Ausb. 72%). Da sich das Oxanorbornadien mit dem gleichen Reagenz zum Isomeren **4** (Ausb. 49%) desoxygenieren läßt, sind somit aus dem gemeinsamen Edukt **3** zwei konstitutionsisomere

Isochromane zugänglich, wobei die Folge $3 \rightarrow 5 \rightarrow 6 \rightarrow 7$ eine desoxygenierende 1,2-Transposition des Acetalsauerstoffs und zwangsläufig damit gekoppelt die 1,4-Vertauschung des Anomeriezentrums relativ zu den Methoxycarbonylgruppen enthält. **4** und **7** besitzen wie frühere Isomerenpaare^{3,4)} recht ähnliche, im Detail jedoch deutlich verschiedene Spektren.

Von besonderem Interesse ist, daß bei beiden Abwandlungen $2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$ als auch $2 \rightarrow 3 \rightarrow 7$ die Vorzugskonformation von **2**, d. h. die *pa*-Methoxy- und die *pe*-Methylgruppe erhalten bleiben und somit „diastereospezifische“ Reaktionsfolgen vorliegen. Dies folgt (s. Tab. 1) aus der großen Verwandtschaft mit den früher bei **2** diskutierten NMR-Daten. Die hier vorgestellte Ausweitung des Transpositionskonzeptes auf Sauerstoff-Heterocyclen stellt einen neuen Weg zu substituierten Isochromanen dar. Aufgrund der dabei beobachteten Stereospezifität aller Stufen bietet sich das Furopyran **2** nach einer Racematspaltung und dem Abbau des Furanringes möglicherweise auch zur Synthese verzweigter Desoxyzucker an.

Tab. 1. Ausgewählte ¹H- und ¹³C-NMR-Daten der Dihydropyrane **2**, **4** und **7** (Lösungsmittel CDCl₃, δ und *J*-Werte in ppm bzw. Hz)

	2	4	7
δ _{aromeres C}	96.38 (C-4)	97.91 (C-1)	96.05 (C-1)
δ _{γ-C}	63.76 (C-6)	62.68 (C-3)	62.45 (C-3)
<i>J</i> _{(anom. C)-H}	166	170	169
δ _{CH₂}	2.54 (7-H)	2.64 (4-H)	2.69 (4-H)
<i>J</i> _{CH₂-CH(CH₃)}	9.3 und 5.0	8.2 und 5.9	je 7
Σ <i>J</i> _{vic}	14.3	14.1	14

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie schulden wir Dank für Sachbeihilfen. H. G. dankt der Studienstiftung des deutschen Volkes für die Förderung seines Studiums.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. IR-Spektren: Perkin-Elmer 283 B. – ¹H-NMR-Spektren: Varian EM 390 oder Bruker HX-90-R. – ¹³C-NMR-Spektren: Bruker HX-90-R (δ-Skala gegen TMS als inneren Standard). – Massenspektren (70 eV): Atlas CH 4B. – UV-Spektren: Zeiss DMR 10.

Die Belichtungen wurden in einem Photoreaktor, Modell 9356 der Fa. Otto Fritz GmbH, Hofheim/Taunus, mit der Quecksilberhochdrucklampe Hanau TQ 150 ausgeführt. Als Kühlmittel für die Lampe diente eine Filterlösung aus 240 g NiSO₄ · 6H₂O und 45 g CoSO₄ · 7H₂O pro Liter Wasser.

1. *6,7-Dihydro-4-methoxy-6-methyl-4H-furo[3,2-c]pyran (2)*: 13.2 g (85.7 mmol) des Hydroxyaldehyds **1**⁷⁾ werden in 300 ml Orthoameisensäure-trimethylester gelöst, unter Rühren mit 1.20 g *p*-Toluolsulfonsäure versetzt und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend gibt man zur noch warmen Lösung 3.0 g Kaliumcarbonat, saugt nach 5 min Rühren die Lösung vom Feststoff ab, entfernt leicht flüchtige Bestandteile am Rotationsverdampfer und fraktioniert den Rückstand i. Vak. **2** erstarrt bei der Destillation im Kühler. Ausb. 8.50 g (59%) **2** vom Sdp. 43 °C/0.02 Torr

und Schmp. 42 °C (aus Pentan). – UV (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 214 (3.79), 264 nm (2.45). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.38 (d, J = 6.5 Hz; 3H, CH₃), 1.41 (d, J = 6.5 Hz; 5–8% der Stufenhöhe des Signals bei 1.38, Diastereomeres), 2.54 (ABX-Teilspektrum, J_{AB} = 18 Hz; 2H, 2H an C-7), 3.50 (s; 3H, OCH₃), 4.24 (m, ABX-Teilspektrum, J_{AX} = 5.0 Hz, J_{BX} = 9.3 Hz; 1H, 6-H)¹⁷, 5.42 (s; 1H, 4-H), 6.33 (d, J = 1.8 Hz; 1H, 3-H), 7.26 (m; 1H, 2-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃)¹⁸: δ = 20.89 (q, J_{CH} = 126 Hz; CH₃), 31.39 (t, J_{CH} = 130 Hz, J_{CCH} = 5 Hz; C-7), 55.05 (q, J_{CH} = 142 Hz, J_{COCH} = 3 Hz; OCH₃), 63.76 (d, J_{CH} = 143 Hz; C-6), 96.38 (d, J_{CH} = 166 Hz; C-4), 107.75 (d, J_{COCH} = 174 Hz, J_{CCH} = 13 Hz; C-3), 116.62 (s, m; C-3a), 141.35 (d, J_{CH} = 203 Hz, J_{CCH} = 10–11 Hz; C-2), 150.87 (s, m; C-7a). – MS (70 eV): m/e = 168 (5%, M⁺), 137 (16, M – OCH₃), 124 (21), 109 (24), 95 (11), 83 (16), 81 (16), 71 (11), 69 (20), 59 (27), 58 (100), 57 (25), 56 (11), 55 (26), 53 (12).

C₉H₁₂O₃ (168.2) Ber. C 64.27 H 7.19 Gef. C 64.53 H 7.21

2. *7-Methoxy-9-methyl-8,11-dioxatricyclo[6.2.1.0^{1,6}]undeca-2,5-dien-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (3)*: Zu einer siedenden Lösung von 5.00 g (29.7 mmol) **2** in 100 ml trockenem Toluol wird tropfenweise eine Lösung von 4.2 g (30 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester in 15 ml Toluol gegeben. Nach achtstdg. Erhitzen unter Rückfluß wird das Lösungsmittel i. Vak. abgetrennt und das Rohprodukt durch Chromatographie an basischem Aluminiumoxid (Akt.-Stufe II – III) gereinigt. Man erhält 4.81 g (52%) des Oxanorbornadiens **3** als schwach gelbes Öl. – IR (Film): 1720 (C=O), 1625 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.29 und 1.30 (d, J = 6.3 Hz; 3H, CH₃), 1.9–2.7 (m; 2H, 2H an C-10), 3.32 und 3.42 (s; 3H, OCH₃), 3.81 (m; 6H, CO₂CH₃), 3.95–4.30 (m; 1H, 9-H), 5.39 (m; 1H, 7-H), 5.50 und 5.59 (d, J = 2.4 Hz; 1H, 4-H), 6.89 und 7.11 (m; 1H, 5-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.67 und 21.15 (q; CH₃), 35.16 und 35.39 (t; C-10), 52.15 und 52.25 (q; CO₂CH₃), 52.32 und 54.33 (q; OCH₃), 61.58 und 65.25 (d; C-9), 82.12 und 83.06 (d; C-4), 91.41 und 93.84 (s; C-1), 96.02 und 96.97 (d; C-7), 137.26 und 139.63 (d; C-5), 150.03, 152.01, 154.25 und 156.01 (s; C-2 und C-3), 162.48, 163.00, 163.94 und 164.68 (s; CO₂R). – MS (70 eV): m/e = 310 (2%, M⁺), 309 (1), 279 (58, M – OCH₃), 266 (28), 251 (13, M – CO₂CH₃), 249 (60), 225 (44), 219 (68), 217 (32), 209 (51), 193 (100), 191 (47), 178 (69), 177 (33), 137 (33), 124 (71), 109 (36), 77 (29), 69 (96), 59 (56, CO₂CH₃⁺), 45 (20).

C₁₅H₁₈O₇ (310.3) Ber. C 58.06 H 5.85 Gef. C 57.58 H 5.84

3. *11-Methoxy-9-methyl-6,10-dioxapentacyclo[5.4.0.0^{1,4}.0^{2,7}.0^{3,5}]undecan-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (5)*: Eine Lösung von 10.0 g (32.2 mmol) des Oxanorbornadiens **3** in 700 ml trockenem Ether wird 16 h bei –20 °C unter Stickstoff bestrahlt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird das Rohprodukt durch Chromatographie an basischem Aluminiumoxid (Akt.-Stufe II – III) mit Ether gereinigt. Ausb. 4.50 g (45%) Oxaquadricyclan **5** als nicht kristallisierendes Öl. – IR (Film): 3085 (C–H, Cyclopropan), 1740–1700 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.16 und 1.21 (d, J = 6.6 Hz; 3H, CH₃), 1.9–2.7 (m; 2H, 8-H), 2.89 und 2.99 (d, J = 4.2 Hz; 1H, 4-H), 3.36 (s; 3H, OCH₃), 3.65 und 3.66 (s; 3H, OCH₃), 3.75 (s; 3H, OCH₃), 4.79 und 4.86 (d; J = 4.2 Hz; 1H, 5-H), 4.93 und 5.19 (s; 1H, 11-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.02 und 21.22 (q; CH₃), 28.27 und 28.60 (t; C-8), 29.90 und 30.61 (d; C-4), 31.76 und 32.66 (s; C-3), 37.30, 38.08 und 38.67 (s; C-1 und C-2), 51.73, 51.83, 51.96, 55.01 und 55.21 (q; OCH₃), 60.44 und 61.45 (d; C-9), 70.48 (d; C-5), 76.46 und 76.96 (s; C-7), 94.11 und 97.84 (d; C-11), 166.21, 166.83, 167.87 und 168.29 (s; CO₂R). – MS (70 eV): m/e = 310 (2%, M⁺), 279 (7, M – OCH₃), 225 (11), 224 (61), 219 (30), 208 (19), 207 (11), 206 (11), 194 (11), 193 (100), 191 (12), 187 (10), 178 (22), 177 (44), 163 (19), 77 (11), 69 (35), 59 (26, CO₂CH₃⁺).

4. *8,9-Dihydro-6-methoxy-8-methyl-6H-pyrano[4,3-b]oxepin-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (6)*: 5.00 g (16.1 mmol) des Oxaquadricyclans **5** werden in 750 ml trockenem Toluol 10 h unter Rückfluß erhitzt. Der nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. resultierende Rückstand

wird mit Ether über neutrales Aluminiumoxid (Akt.-Stufe II – III) filtriert und mit Ether/Petrolether zur Kristallisation gebracht. Ausb. 3.70 g (74%) Oxepin **6** vom Schmp. 92°C (aus Ether/Petrolether, Sdp. 30–60°C). – IR (KBr): 1724 und 1718 cm^{-1} (C=O). – UV (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 206 (4.31), 266, sh (3.34), 310 nm (3.51). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.28 (d; J = 6.6 Hz; 3 H, CH_3), 2.23 (m; 2 H, 2 H an C-9), 3.32 (s; 3 H, OCH_3), 3.74 (s; 3 H, CO_2CH_3), 3.81 (s; 3 H, CO_2CH_3), 4.18 (m; 1 H, 8-H), 5.02 (s; 1 H, 6-H), 6.00 (s; 2 H, 2-H, 3-H). – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 0.99 (d; J = 6.6 Hz; 3 H, CH_3), 1.86 (m; 2 H, 2 H an C-9), 3.22 und 3.25 (s; 6 H, OCH_3 und CO_2CH_3), 3.60 (s; 3 H, CO_2CH_3), 4.00 (m; 1 H, 8-H), 5.29 (s; 1 H, 6-H), 5.73 AB-System mit δ_{A} = 6.11 und δ_{B} = 5.35 (J = 5.4 Hz; 2 H, 2-H, 3-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3)¹⁸): δ = 20.57 (q, J_{CH} = 127 Hz; CH_3), 36.88 (t, J_{CH} = 128 Hz; C-9), 52.41 (q, J_{CH} = 143 Hz; CO_2CH_3), 55.60 (q; J_{CH} = 147 Hz, J_{COCH} = 4 Hz; OCH_3 an C-6), 62.49 (d, J_{CH} = 141 Hz; C-8), 96.64 (d, J_{CH} = 165 Hz, J_{COCH} = 4 Hz; C-6), 115.52 (d, J_{CH} = 165 Hz, J_{CCH} = 14 Hz; C-3), 118.48 (s, m; C-5a), 128.36¹⁹ (s, J_{CCCH} = 4 Hz; C-4), 141.84¹⁹ (s, m; C-5), 144.41 (d, J_{CH} = 194 Hz; J_{CCH} = 7 Hz; C-2), 157.31 (s, m; C-9a), 165.07 (s, m; CO_2R an C-4), 167.67 (s, J_{COCH} = 4 Hz; CO_2R an C-5)¹⁹). – MS (70 eV): m/e = 310 (60%, M^+), 279 (17, M – OCH_3), 278 (100, M – CH_3OH), 277 (23), 266 (22), 263 (12), 251 (36), 247 (13), 219 (29), 208 (12), 207 (92), 191 (21), 187 (17), 163 (13), 159 (18), 131 (15), 103 (21), 91 (19), 77 (26), 69 (30), 59 (29, CO_2CH_3^+).

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_7$ (310.3) Ber. C 58.06 H 5.85 Gef. C 58.02 H 5.75

5. *1-Methoxy-3-methyl-5,6-isochromandicarbonsäure-dimethylester* (**4**): 1.30 g (4.19 mmol) des Oxanornbornadiens **3** werden mit 840 mg (2.10 mmol) $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ ²⁰ in 50 ml trockenem Trichlormethan **2** d bei Raumtemp. unter Stickstoff gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand mit Ether aufgenommen und über basisches Aluminiumoxid (Akt.-Stufe II – III) filtriert. Ausb. 610 mg (49%) **4** vom Schmp. 71°C (aus Ether/Petrolether, Sdp. 30–60°C). – IR (KBr): 1723 cm^{-1} (C=O). – UV (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 203 (4.51), 236 (3.88), 280 (3.17), 288 nm, sh (3.12). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)¹⁷): δ = 1.36 (d; J = 6.6 Hz; 3 H, CH_3), 2.63 (d, J = 8.2 Hz; 1 H, pseudoaxiales H an C-4), 2.64 (d, J = 5.9 Hz; 1 H, pseudoäquatoriales H an C-4), 3.54 (s; 3 H, OCH_3), 3.88 (s; 3 H, CO_2CH_3), 3.93 (s; 3 H, CO_2CH_3), 4.02 bis 4.26 (m; J_1 = 5.9 Hz, J_2 = 8.2 Hz; 1 H, 3-H), 5.48 (s; 1 H, 1-H), 7.61 AB-System bei δ_{A} = 7.85 und δ_{B} = 7.36 (J = 7.9 Hz; 7-H, 8-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3)¹⁸): δ = 21.02 (q, J_{CH} = 126 Hz; CH_3), 32.63 (t, J_{CH} = 131 Hz; C-4), 52.48 (q, J_{CH} = 147 Hz; CO_2CH_3), 52.54 (q, J_{CH} = 147 Hz; CO_2CH_3), 55.37 (q, J_{CH} = 142 Hz, J_{COCH} = 4 Hz; OCH_3 an C-1), 62.68 (d, J_{CH} = 142 Hz; C-3), 97.91 (d, J_{CH} = 170 Hz; C-1), 127.51 (s, J_{CCCH} = 7 Hz; C-6), 127.64 (d, J_{CH} = 167 Hz; C-7), 128.62 (d, J_{CH} = 161 Hz; C-8), 132.45 (s, m; C-5), 134.92 (s, m; C-4a), 138.69 (s, m; C-8a), 165.92¹⁹ (s, m; CO_2R an C-6), 168.97¹⁹ (s, m; CO_2R an C-5). – MS (70 eV): m/e = 295 (2%), 294 (16, M^+), 293 (6), 263 (64, M – OCH_3), 262 (20, M – CH_3OH), 261 (17), 235 (39, M – CO_2CH_3), 223 (100), 204 (12), 203 (86), 118 (9), 116 (15), 115 (16), 91 (9), 59 (8, CO_2CH_3^+).

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_6$ (294.3) Ber. C 61.22 H 6.16 Gef. C 61.38 H 6.19

6. *1-Methoxy-3-methyl-7,8-isochromandicarbonsäure-dimethylester* (**7**): 620 mg (2.00 mmol) des Oxepins **6** werden mit 400 mg (0.9 mmol) $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ ²⁰ in 30 ml trockenem Trichlormethan unter Stickstoff **2** d bei Raumtemp. gerührt. Man engt die Lösung i. Vak. weitgehend ein und filtriert den Rückstand mit Ether über basisches Aluminiumoxid (Akt.-Stufe II – III). Das Produkt wird mit Ether/Petrolether unter Kühlung zur Kristallisation gebracht und aus gleichem Solvensgemisch umkristallisiert. Ausb. 425 mg (72%) **7** vom Schmp. 119°C (aus Ether/Petrolether, Sdp. 30–60°C). – IR (KBr): 1735, 1718 cm^{-1} (C=O). – UV (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 206 (4.59), 237 (3.97), 275 (3.01), 285 nm, sh (2.91). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)¹⁷): δ = 1.35 (d, J = 6 Hz; 3 H, CH_3 an C-3), 2.69 (d, J = 7 Hz; 2 H, 2 H an C-4), 3.47 (s; 3 H, OCH_3 an C-1), 3.86 (s; 3 H, CO_2CH_3), 3.89 (s; 3 H, CO_2CH_3), 4.16 (m, $J_{3,4}$ = 7 Hz; 1 H, 3-H), 5.74 (s; 1 H, 1-H), 7.51 AB-System bei δ_{A} = 7.82, δ_{B} = 7.20 (J = 8.2 Hz; 5-H, 6-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3)¹⁸): δ = 20.93 (q, J_{CH} = 126 Hz;

CH₃), 35.91 (t, $J_{\text{CH}} = 128$ Hz; C-4), 52.35 (q, $J_{\text{CH}} = 147$ Hz; CO₂CH₃), 55.79 (q; $J_{\text{CH}} = 142$ Hz, $J_{\text{COCH}} = 4$ Hz; OCH₃ an C-1), 62.45 (d, $J_{\text{CH}} = 140$ Hz; C-3), 96.05 (d, $J_{\text{CH}} = 169$ Hz; C-1), 126.99 (s, $J_{\text{CCCH}} = 7$ Hz; C-7), 129.26 (d, $J_{\text{CH}} = 165$ Hz; C-6), 129.65 (d, $J_{\text{CH}} = 162$ Hz, $J_{\text{CCCH}} = 3$ Hz; C-5), 131.99 (s, $J_{\text{CCCH}} = 6$ Hz; C-8), 133.94 (s, $J_{\text{CCCH}} = 7$ Hz; C-8a), 139.99 (s, $J_{\text{CCCH}} = 7$ Hz; C-4a), 166.05¹⁹⁾ (s, $J_{\text{COCH}} = 4$ Hz und $J_{\text{CCCH}} = 4$ Hz; CO₂R an C-7), 168.58¹⁹⁾ (s, $J_{\text{COCH}} = 4$ Hz; CO₂R an C-8). – MS (70 eV): $m/e = 294$ (1%, M⁺), 293 (1), 279 (1, M – CH₃), 264 (15), 263 (100, M – OCH₃, $m^* = 203.5$), 262 (58, M – CH₃OH), 232 (14), 231 (81), 215 (10), 205 (13), 189 (12), 146 (12), 118 (11), 116 (13), 115 (21), 91 (9), 59 (5, CO₂CH₃⁺).

C₁₅H₁₈O₆ (294.3) Ber. C 61.22 H 6.16 Gef. C 61.23 H 6.15

- 1) XXII. Mitteil.: W. Tochtermann und H. Böning, Liebigs Ann. Chem. **1982**, 1297.
- 2) W. Tochtermann und P. Rösner, Chem. Ber. **113**, 1584 (1980).
- 3) W. Tochtermann und H. Timm, Tetrahedron Lett. **1978**, 2145; W. Tochtermann und H. Köhn, Chem. Ber. **113**, 3249 (1980).
- 4) W. Tochtermann und M. Heuer, Chem. Ber. **115**, 2125 (1982).
- 5) Zur Definition siehe Lit.²⁾ sowie folgende Übersichten: T. Nakai und T. Mimura, J. Synth. Org. Chem. Jpn. **35**, 964 (1977); Nachr. Chem. Techn. Lab. **26**, 520 (1978); D. G. Morris, Q. Rev. Chem. Soc. **11**, 397 (1982).
- 6) H. Prinzbach, Pure Appl. Chem. **16**, 17 (1968); P. Vogel, B. Willhalm und H. Prinzbach, Helv. Chim. Acta **52**, 584 (1969); W. Eberbach, M. Perroud-Arguelles, H. Achenbach, E. Druckrey und H. Prinzbach, ebenda **54**, 2579 (1971).
- 7) H. Glombik und W. Tochtermann, Chem. Ber. **116**, 3366 (1983); H. Glombik, Diplomarbeit und Dissertation, Univ. Kiel, 1981 und 1983.
- 8) Nomenklatur und Zählweise in Analogie zu ungesättigten Desoxyzuckern; S. auch Lit.⁹⁾.
- 9) Neueste Übersicht mit ausführlicher Diskussion: N. L. Holder, Chem. Rev. **82**, 287 (1982).
- 10) L. Ernst, ¹³C-NMR-Spektroskopie, S. 78, Steinkopff, Darmstadt 1980.
- 11) K. Bock und C. Pedersen, Acta Chem. Scand. **29**, 258 (1975); G. Adiwidjaja, B. Meyer, H. Paulsen und J. Thiem, Tetrahedron **35**, 373 (1979).
- 12) R. Angerbauer und R. R. Schmidt, Carbohydr. Res. **89**, 193 (1981), und dort zitierte Literatur.
- 13) H. Booth, T. B. Grindley und K. A. Khedhair, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1982**, 1047; dort frühere Literatur.
- 14) W. Abele und R. R. Schmidt, Tetrahedron Lett. **22**, 4807 (1981).
- 15) E. Vogel und H. Günther, Angew. Chem. **79**, 429 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 385 (1967).
- 16) H. Günther, Tetrahedron Lett. **1965**, 4085; R. Wehner und H. Günther, Chem. Ber. **107**, 3149 (1974).
- 17) Die Kopplungskonstanten wurden teilweise durch Teilentkopplung experimentell bestimmt.
- 18) Die jeweils zuerst angegebenen Multiplizitäten beziehen sich nur auf die ¹J_{C-H}-Kopplung.
- 19) Die Zuordnungen können vertauscht sein.
- 20) Handelsprodukt der Fa. Ventron GmbH, D-7500 Karlsruhe.

[322/83]