

Chirale Lactole, XI<sup>[1]</sup>

## Eine Methode zur Bestimmung der Absolutkonfiguration chiraler Alkanole

Christian R. Noe<sup>\*[1]a</sup>, Max Knollmüller<sup>b</sup>, Christian Miculka<sup>[1]a</sup>, Karin Dungler<sup>b</sup>, Ernst Wagner<sup>b</sup> und Peter Ettmayer<sup>a</sup>

Christian Doppler Laboratorium für Chemie Chiraler Verbindungen: Chemische Synthese<sup>a</sup>,  
Getreidemarkt 9, A-1060 Wien, Austria

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Wien<sup>b</sup>,  
Getreidemarkt 9, A-1060 Wien, Austria

Eingegangen am 7. Oktober 1993

**Key Words:** Configuration, absolute / Alkanols, chiral / Acetals

### Chiral Lactols, XI<sup>[1]</sup>. – A Method for the Determination of the Absolute Configuration of Chiral Alkanols

Chiral secondary alcohols which are protected with the enantiomerically pure lactol **1** or **2** show significant differences in <sup>13</sup>C-chemical shifts around the glycosidic linkage. An

easy method for determination of the absolute configuration of secondary alcohols based on this fact is described.

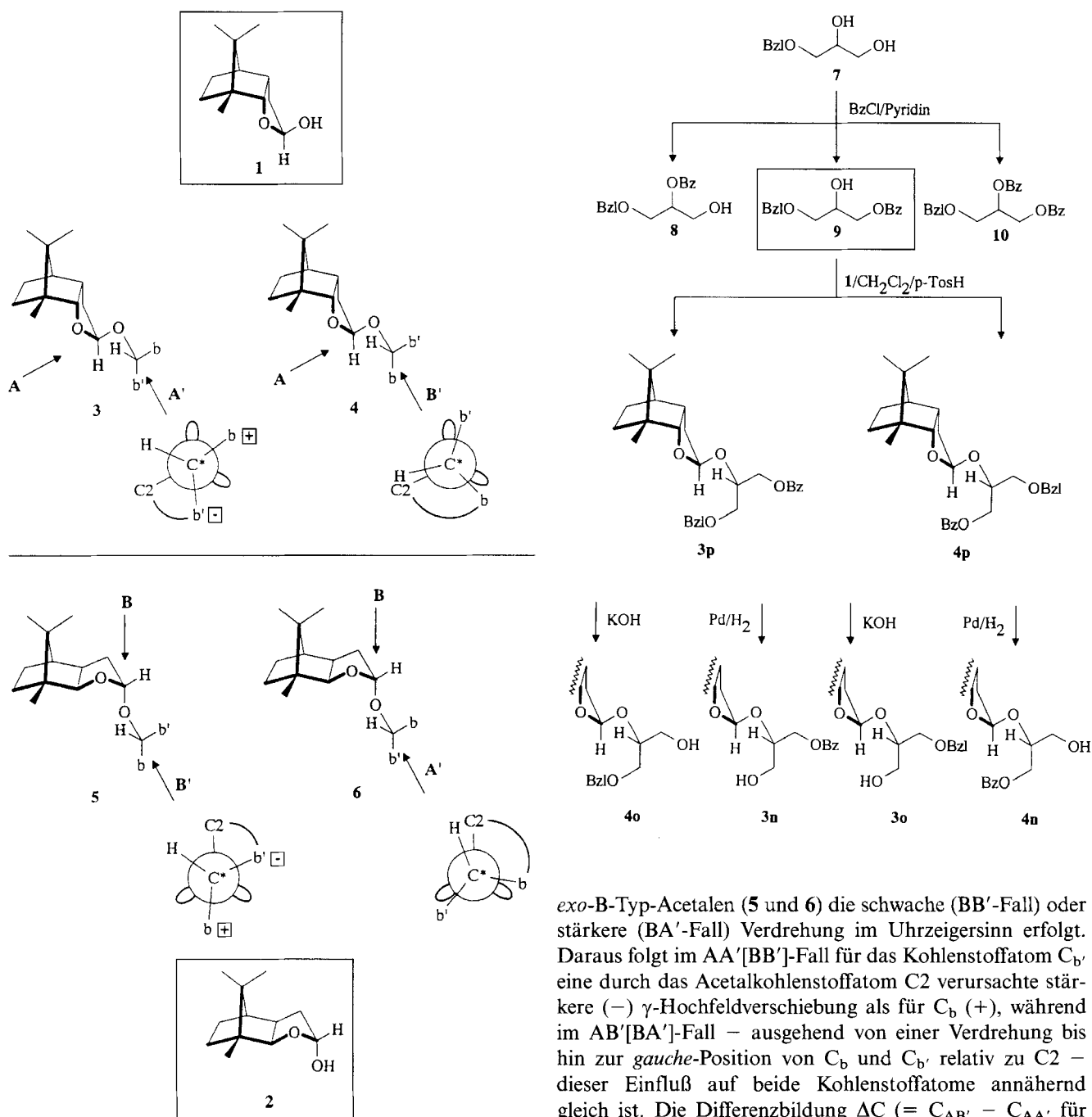
In früheren<sup>[2]</sup> Arbeiten berichteten wir über systematische Unterschiede in den Kernresonanzspektren acetalisch mit **1** oder **2** geschützter chiraler, sekundärer Alkohole mit einem planaren (pl) und einem sp<sup>3</sup>-hybridisierten Rest (bulky = b). Die in einem der beiden Diastereomeren durch n-σ\*-Wechselwirkungen festgelegte relative Position des magnetisch anisotropen pl-Liganden zur Sonde führte zu deutlichen Verschiebungsunterschieden in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren, die sowohl in den Lagen der enantiomerenreinen acetalischen Schutzgruppe (Sonde), als auch in den Signalen der Alkohole beobachtet wurden. Diese Unterschiede erlaubten eine einfache Bestimmung der Absolutkonfiguration der Alkohole. Wird der pl-Rest formal durch einen magnetisch isotropen sp<sup>3</sup>-hybridisierten Rest (kleiner als der bulky-Ligand, daher mit b' bezeichnet) ersetzt, so erhält man ein Acetal eines Alkanols, dessen Absolutkonfiguration wir in Analogie zum b, pl, H-Fall mit dem Deskriptor A' [B'] bezeichnen, wenn die Substituenten in der Reihenfolge b, b', H bei Betrachtung des Chiralitätszentrums in Richtung des Sauerstoffatoms im [gegen den] Uhrzeigersinn angeordnet sind. Diastereomere dieser Verbindungen zeigten weder deutliche Verschiebungsunterschiede in Signalen der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren, noch trat eine auf stereoelektronischen Effekten basierende Enantiomerelektivität bei der Acetalbildung auf. Aufgrund der fehlenden magnetischen Anisotropie in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurde die Verwendung der <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie zur Bestimmung der Absolutkonfiguration der mit **1** oder **2** acetalisierten chiralen Alkanole vom b, b', H-Typ untersucht, vor allem auch im Vergleich zur in der Literatur beschriebenen Methode der Vermessung natürlicher Glycoside („Glycosidation shift“)<sup>[3]</sup>.

Die für die Untersuchung notwendigen Acetale chiraler Alkanole mit bekannter Absolutkonfiguration wurden durch Acetalbildung (**3b**, **3e**, **3q/4q** und **5d** analog zu **3a** und **3c** in Lit.<sup>[2a]</sup>; zu **3s/4s** s. Lit.<sup>[4]</sup>) mit enantiomerenreinen oder racemischen Alkanolen, Hydrierung entsprechender Thiophencarbinol-Acetale in Gegenwart von Raney-Nickel<sup>[5]</sup> (**3h/4h**, **3i**, **3j/4j**, **4l**, **3m/4m**, **5j/6j**, **5m/6m**) sowie aus den entsprechenden Glycerinderivaten (**3f**, **3g**, **3n/4n**, **3o/4o**, **3p/4p**) hergestellt. Das chromatographisch trennbare Diastereomeregemisch **3p** und **4p** wurde durch Acetalbildung von racemischem 3-O-Benzylglycerin-1-benzoat (**9**) [Hauptprodukt der Benzoylierung von 1-O-Benzylglycerin<sup>[6]</sup> (**7**) neben 3-O-Benzylglycerin-2-benzoat (**8**) und dem Dibenzoat **10**<sup>[7]</sup>] mit **1** erhalten.

Acetalbildung von **1** mit (*S*)-**9**, das aus (*S*)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-methanol über (*R*)-1-O-Benzylglycerin synthetisiert wurde, ergab **3p**, womit dessen Absolutkonfiguration abgesichert wurde. Alkalische Hydrolyse eines Diastereomeregemisches **3p/4p** lieferte die ebenfalls chromatographisch trennbaren *O*-Benzylglycerin-Acetale **3o** und **4o**, katalytische Hydrierung die *O*-Benzoylglycerin-Acetale **3n/4n**. Die Konfigurationszuordnung wurde mittels Hydrogenolyse von diastereomerenreinem **3p** zu **3n** abgesichert.

Das Prinzip der beschriebenen Absolutkonfigurations-Bestimmungsmethode beruht auf der Korrelierung von <sup>13</sup>C-NMR-γ-Effekten, welche das Acetalkohlenstoffatom C2 der Sonde auf die dem Chiralitätszentrum C\* des zu untersuchenden Alkohols benachbarten Kohlenstoffatome C<sub>b</sub> und C<sub>b'</sub> ausübt. Sie baut damit auf denselben Effekten auf, welche auch bei Glycosiden beobachtet werden und dort die Basis für die „Glycosidation Shift“-Methode zur Konfigurationsbestimmung sind. Bereits die Acetale der symmetrischen, nicht chiralen Alkanole (**3a–g** und **5d**) weisen in den <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopischen Lagen der diastereotopen Kohlenstoffatome C<sub>b</sub> und C<sub>b'</sub><sup>[8]</sup> Unterschiede (ΔC = C<sub>b</sub> –

[\*] Neue Adresse: Christian Doppler Laboratorium, Institut für Pharmazeutische Chemie, Marie-Curie-Straße 9, D-60439 Frankfurt.



$C_{b'}$ ) von 0.9–1.8 ppm auf (s. Tab. 1). Auf Grundlage früherer Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen von Acetalen des b, pl, H-Typs<sup>[2c,d,e]</sup> kann auch bei Acetalen des b, b', H-Typs für die Konformation des Fragments O–C2–O–C\* von einer *gauche*-Anordnung ausgegangen werden (*exo*-anomerer Effekt). Konformationelle Unterschiede zwischen den Diastereomeren beschränken sich daher im wesentlichen auf eine Rotation um die Bindung O–C\*. Je nach sterischem Anspruch der Reste b und b' ergibt sich die stabilste Konformation in *endo*-A-Typ-Acetalen (3 und 4) durch eine schwache (AA'-Fall) oder stärkere (AB'-Fall) Verdrehung aus der dargestellten idealisiert gestaffelten Anordnung im Gegen-Uhrzeigersinn, während in

*exo*-B-Typ-Acetalen (5 und 6) die schwache (BB'-Fall) oder stärkere (BA'-Fall) Verdrehung im Uhrzeigersinn erfolgt. Daraus folgt im AA'[BB']-Fall für das Kohlenstoffatom C<sub>b'</sub> eine durch das Acetalkohlenstoffatom C2 verursachte stärkere (–)  $\gamma$ -Hochfeldverschiebung als für C<sub>b</sub> (+), während im AB'[BA']-Fall – ausgehend von einer Verdrehung bis hin zur *gauche*-Position von C<sub>b</sub> und C<sub>b'</sub> relativ zu C2 – dieser Einfluß auf beide Kohlenstoffatome annähernd gleich ist. Die Differenzbildung  $\Delta C (= C_{AB'} - C_{AA'}$  für A-Typ-Acetale bzw.  $C_{BA'} - C_{BB'}$  für B-Typ-Acetale) liefert dann – in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen – negative Werte für  $\Delta C_b$  und positive für  $\Delta C_{b'}$  (s. Tab. 3). Die Differenzen der Signallagen des Chiralitätszentrums  $\Delta C^*$  und des Acetalkohlenstoffs  $\Delta C_2$  (Sonde) waren mit Werten von 0.8–3.9 ppm und von 0.3–2.7 ppm mit Ausnahme der Fälle m und r immer positiv. Im Gegensatz zu den Acetalen von Alkoholen des b, pl, H-Typs konnten diese Lagen daher nicht mit ausreichender Sicherheit zur Bestimmung der Absolutkonfiguration verwendet werden.

Es werden drei verschiedene Berechnungsmethoden vorgestellt, welche alle auf die oben genannten spektroskopischen Kriterien zurückgeführt werden können. Bei den Methoden I und III genügt es, wenn nur das Enantiomer zur Verfügung steht, dessen Absolutkonfiguration bestimmt

Tab. 1. Ausgewählte  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Daten ( $\delta$ -Werte) der Verbindungen **3a–g** (*endo*-A-Typ-Acetale) und **5d** (*exo*-B-Typ-Acetal)

	b = b'	C2	C*	C <sub>b</sub> <sup>Ac</sup>	C <sub>b</sub> <sup>Ac</sup>	$\Delta\text{C}$
<b>3a</b>	me	106.6	68.3	23.6	21.8	<b>1.8</b>
<b>3b</b>	et	107.4	78.7	27.3	26.0	<b>1.3</b>
<b>3c</b>	cyclohx	106.4	74.4	33.9	32.0	<b>1.9</b>
<b>3e</b>	bu	107.3	76.1	34.7	33.8	<b>0.9</b>
<b>3f</b>	CH <sub>2</sub> OBz	107.8	71.4	64.7	63.6	<b>0.9</b>
<b>3g</b>	CH <sub>2</sub> OH	109.4	81.6	63.4	62.3	<b>1.1</b>
<b>5d</b>	pr	103.6	75.3	37.3	36.3	<b>1.0</b>

werden soll. Methode II ermöglicht es, ohne Isolierung der Alkohole Absolutkonfiguration und Verhältnis der Enantiomere in einem Gemisch zu bestimmen. Zur Konfigurationsbestimmung einer Reinsubstanz muß bei dieser Methode entweder ein Gemisch der Enantiomere, z.B. das Racemat, oder der Antipode zusätzlich verfügbar sein.

**Methode I** (analog zu jener der „Glycosidation shift“) besteht in der Ermittlung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Lagen der dem Asymmetriezentrum benachbarten Kohlenstoffatome des underivatisierten Alkanols (C<sub>b</sub><sup>A'</sup> und C<sub>b</sub><sup>B'</sup>) sowie von dessen Acetal mit der *endo*-A-Typ-Sonde **1** (s. Schema 1) oder der *exo*-B-Typ-Sonde **2** (C<sub>b</sub><sup>A'</sup> und C<sub>b</sub><sup>B'</sup>). Aufgrund der Ergebnisse (s. Tab. 2) konnte die folgende Regel formuliert werden: Die Konfiguration des chiralen Alkanols wird dann durch den gleichen Deskriptor (A' oder B') wie die der verwendeten Sonde (A oder B) beschrieben, wenn  $\Delta\text{C}_b$  (= C<sub>b</sub><sup>A'</sup> - C<sub>b</sub><sup>A</sup>) positiveren Wert als  $\Delta\text{C}_b$  (= C<sub>b</sub><sup>B'</sup> - C<sub>b</sub><sup>B</sup>) hat, d.h.  $\Delta\Delta\text{C}$  (=  $\Delta\text{C}_b - \Delta\text{C}_b$ ) positive Werte annimmt.

**Methode II:** Ein zweiter – zur Bestimmung der Absolutkonfiguration von Alkoholen des b, pl, H-Typs<sup>[2]</sup> analoger

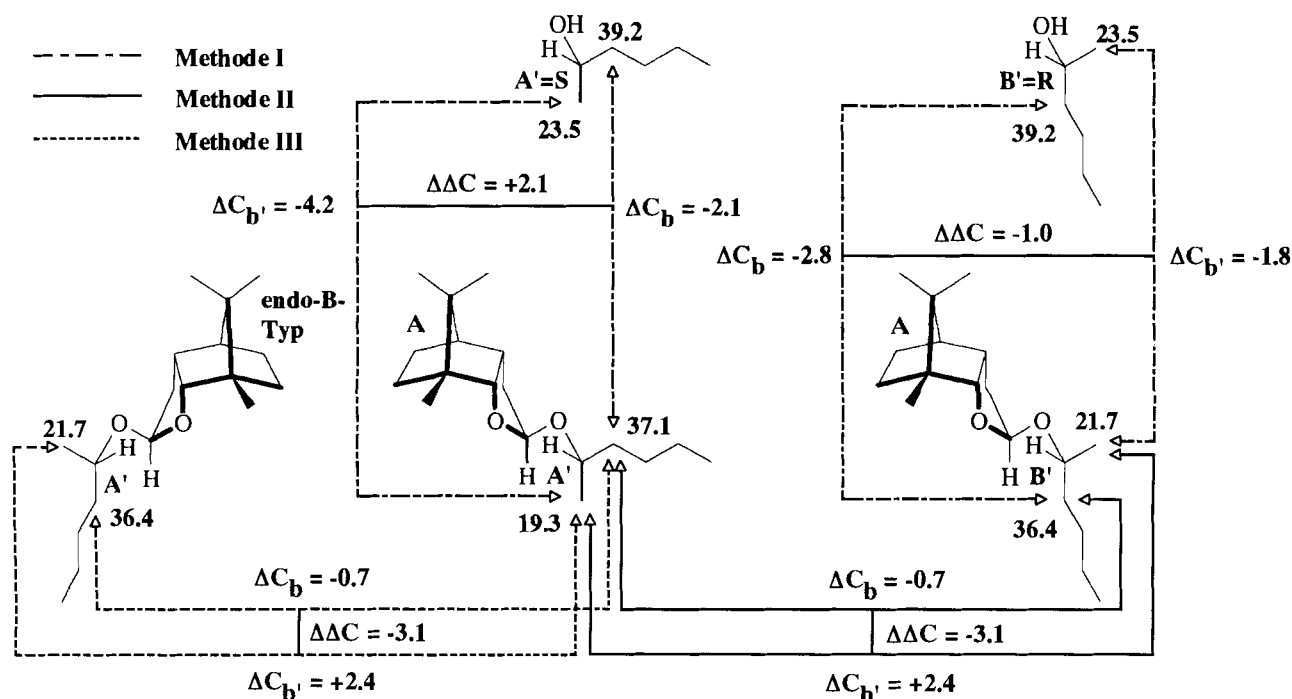
Tab. 2. Ausgewählte  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Daten ( $\delta$ -Werte) zu Methode I

Alkanol	K <sup>[a]</sup>	C <sub>b</sub> <sup>A'</sup>	C <sub>b</sub> <sup>B'</sup>	$\Delta\text{C}_b$	$\Delta\text{C}_b$	$\Delta\Delta\text{C}$
<b>3h</b> 2-Octanol	A'=S	39.6	23.4	-2.2	-4.1	<b>+1.9</b>
<b>4h</b>	B'=R			-2.8	-1.7	<b>-1.1</b>
<b>3i</b> 2-Heptanol	A'=S	39.6	23.4	-2.2	-4.3	<b>+2.1</b>
<b>4i</b> <sup>[b]</sup>	B'=R			-3.0	-1.9	<b>-1.1</b>
<b>3j</b> 2-Hexanol	A'=S	39.2	23.5	-2.1	-4.2	<b>+2.1</b>
<b>4j</b>	B'=R			-2.8	-1.8	<b>-1.0</b>
<b>5j</b>	B'=R			-2.1	-4.2	<b>+2.1</b>
<b>6j</b>	A'=S			-2.7	-1.8	<b>-0.9</b>
<b>5k</b> <sup>[b]</sup> 2-Butanol	B'=R	32.0	22.7	-1.7	-3.8	<b>+2.1</b>
<b>6k</b> <sup>[b]</sup>	A'=S			-2.8	-1.5	<b>-1.3</b>
<b>3l</b> <sup>[b]</sup> 3-Heptanol	A'=S	36.9	30.3	-2.9	-3.8	<b>+0.9</b>
<b>4l</b>	B'=R			-3.7	-2.8	<b>-0.9</b>
<b>3m</b> 4-Octanol	A'=S	37.5	40.1	-2.8	-3.7	<b>+0.9</b>
<b>4m</b>	B'=R			-4.0	-2.9	<b>-1.1</b>
<b>5m</b>	B'=R			-2.8	-3.7	<b>+0.9</b>
<b>6m</b>	A'=S			-3.9	-2.8	<b>-1.1</b>
<b>3p</b> 3-(Phenylmethoxy)-1,2-propandiol, 1-Benzoat	A'=S	65.6	70.7	-0.9	-1.6	<b>+0.7</b>
<b>4p</b>	B'=R			-1.8	-1.0	<b>-0.8</b>
<b>3q</b> <i>rac</i> -2,3-Butandiol	A'=S	72.3	19.1	-1.5	-2.5	<b>+1.0</b>
<b>4q</b>	B'=R			-1.4	-1.2	<b>-0.2</b>
<b>3r</b> <sup>[b]</sup> <i>meso</i> -2,3-Butandiol	A'=S	70.8	16.8	-1.2	-1.8	<b>+0.6</b>
<b>4r</b> <sup>[b]</sup>	B'=R			-1.9	-1.7	<b>-0.2</b>
<b>3s</b> <i>erythro</i> -1-Phenyl-1,2-butandiol	A'=S	76.5	24.2	-2.3	-2.4	<b>+0.1</b>
<b>4s</b>	B'=R			-1.7	-0.1	<b>-1.6</b>

[a] Absolutkonfiguration der Alkoholkomponente. – [b] Acetalbildung wurde nur im NMR-Rohr durchgeführt.

– Weg (s. Schema 1) ergibt sich aus dem Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -Lagen der dem Chiralitätszentrum benachbarten Kohlenstoffatome C<sub>b</sub> und C<sub>b</sub>' diastereomerer Acetale. Zuerst erfolgt die Acetalbildung der racemischen Mischung mit der A-Typ-Sonde **1** oder der B-Typ-Sonde **2**. Die gleiche Sonde wird in der Folge zur Acetalbildung des Enantiomers unbe-

Schema 1. Bestimmung der Absolutkonfiguration von b, b', H-Alkoholen am Beispiel des 2-Hexanols



kannter Absolutkonfiguration verwendet. Die Differenzen  $\Delta C$  werden in der Weise berechnet, daß die Verschiebungswerte des im zweiten Acetalisierungsschritt entstandenen Diastereomers von jenen des nicht gebildeten abgezogen werden. Damit ergibt sich für Methode II die folgende Regel (s. Tab. 3): Die Konfiguration des chiralen Alkanols wird dann durch *den gleichen Deskriptor* (A' oder B') wie die der verwendeten Sonde (A oder B) beschrieben, wenn  $\Delta C_b$  *negativeren Wert* als  $\Delta C_{b'}$  hat, d.h.  $\Delta\Delta C (= \Delta C_b - \Delta C_{b'})$  *negative Werte* annimmt.

Tab. 3. Ausgewählte  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Daten ( $\delta$ -Werte) der Verbindungen 3/4 (*endo*-A-Typ-Acetale) und 5/6 (*exo*-B-Typ-Acetale) zu Methode II

	b	b'	K	C2	C'	C <sub>b</sub> <sup>Ac</sup>	C <sub>b'</sub> <sup>Ac</sup>	$\Delta C_2$	$\Delta C'$	$\Delta C_b$	$\Delta C_{b'}$	$\Delta\Delta C$
3h	hx	me	A'=S	105.6	70.7	37.4	19.3					
4h			B'=R	108.3	73.6	36.8	21.7	+2.7	+2.9	-0.6	+2.4	-3.0
3i	pe	me	A'=S	105.6	70.6	37.4	19.1					
4i			B'=R	108.0	73.4	36.6	21.5	+2.4	+2.8	-0.8	+2.4	-3.2
3j	bu	me	A'=S	105.5	70.5	37.1	19.3					
4j			B'=R	108.2	73.5	36.4	21.7	+2.7	+3.0	-0.7	+2.4	-3.1
3l	bu	et	A'=S	107.1	76.9	34.0	26.5					
4l			B'=R	107.4	77.7	33.2	27.5	+0.3	+0.8	-0.8	+1.0	-1.8
3m	bu	pr	A'=S	107.4	76.1	34.7	36.4					
4m			B'=R	107.0	75.6	33.5	37.2	-0.4	-0.5	-1.2	+0.8	-2.0
3n	CH <sub>2</sub> OBz	CH <sub>2</sub> OH	A'=S	107.9	74.6	64.2	61.8					
4n			B'=R	109.5	78.5	63.8	63.3	+1.6	+3.9	-0.4	+1.5	-1.9
3o	CH <sub>2</sub> OBzl	CH <sub>2</sub> OH	A'=S	107.8	75.4	70.2	62.2					
4o			B'=R	109.2	79.3	69.8	63.4	+1.4	+3.9	-0.4	+1.2	-1.6
3p	CH <sub>2</sub> OBz	CH <sub>2</sub> OBzl	A'=S	107.4	72.3	64.7	69.1					
4p			B'=R	107.8	72.4	63.8	69.7	+0.4	+0.1	-0.9	+0.6	-1.5
3q	CH <sub>3</sub> CHOH	me	A'=S	107.5	79.5	70.8	16.6					
4q	( <i>rac</i> )		B'=R	109.7	79.7	70.9	17.9	+2.2	+0.2	+0.1	+1.3	-1.2
3r	CH <sub>3</sub> CHOH	me	A'=S	107.9	78.1	69.6	15.0					
4r	( <i>meso</i> )		B'=R	107.6	76.4	68.9	15.1	-0.3	-1.7	-0.7	+0.1	-0.8
3s	PhCHOH	et	A'=S	106.8	81.3	74.2	21.8					
4s			B'=R	109.2	83.6	74.8	24.1	+2.4	+2.3	+0.6	+2.3	-1.7
5j	bu	me	B'=R	102.0	70.4	37.1	19.3					
6j			A'=S	104.6	73.1	36.5	21.7	+2.6	+2.7	-0.6	+2.4	-3.0
5k	et	me	B'=R	102.0	71.9	30.3	18.9					
6k			A'=S	104.4	74.1	29.2	21.2	+2.2	+2.2	-1.1	+2.3	-3.4
5m	bu	pr	B'=R	103.8	75.7	34.7	36.4					
6m			A'=S	103.4	75.1	33.6	37.3	-0.4	-0.6	-1.1	+0.9	-2.0

**Methode III:** Steht nur ein Enantiomer unbekannter Absolutkonfiguration zur Verfügung, so kann in Analogie zu Methode II auch der Vergleich der Acetale mit beiden Antipoden der Sonde angewendet werden. Die Differenzbildung  $\Delta C$  erfolgt durch Subtraktion der Verschiebungswerte des mit der *endo*-A-Typ-Sonde 1 gebildeten Acetals von jenen des Acetals mit der enantiomeren *endo*-B-Typ-Sonde oder alternativ mit der *exo*-B-Typ-Sonde 2 und der enantiomeren *exo*-A-Typ-Sonde. In Analogie zu Methode II gilt die folgende Regel: Die Konfiguration des chiralen Alkanols wird dann durch *den gleichen Deskriptor* (A' oder B') wie die der verwendeten Sonde (A oder B) beschrieben, wenn  $\Delta C_b$  *negativeren Wert* als  $\Delta C_{b'}$  hat, d.h.  $\Delta\Delta C (= \Delta C_b - \Delta C_{b'})$  *negative Werte* annimmt.

Gegenüber dem in der Literatur beschriebenen Verfahren der Absolutkonfigurationsbestimmung chiraler Alkanole mit Hilfe natürlicher Glycoside<sup>[3]</sup> hat dieses Verfahren deutliche Vorteile: Der von uns beschriebenen Acetalbildung durch Säurekatalyse steht bei Glycosiden eine immer mehrstufige Paal-Knorr-Synthese gegenüber. Weiters entfallen durch die hohe anomere Selektivität der Acetalbildung mit

den enantiomerenreinen Halbacetalen 1 oder 2 sowohl Trennung als auch Identifizierung der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Anomeren. Da diese Acetalbildung auch direkt im NMR-Rohr ohne weitere Aufarbeitung erfolgen kann, ergibt sich eine einfache Alternative zur Veresterungsmethode nach Dale und Mosher<sup>[9]</sup>.

## Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben; siehe Lit.<sup>[2]</sup>. Die Angaben für die Säulenchromatographie (SC) und Vakuum-Flash-Chromatographie (VFC) beziehen sich auf die verwendete Menge Kieselgel feinst und das verwendete Eluens. Abkürzungen: E (Diethylether), D (Dichlormethan), PE (Petrolether).

[2*S*-(2*a*,3*aa*,4*a*,7*a*,7*aa*)]-2-(1-Ethylpropoxy)octahydro-7,8,8-trimethyl-4,7-methanobenzofuran (3b): Farbloses Öl, Sdp. 130°C/0.1 Torr,  $[\alpha]_D^{20} = +108.8$  ( $c = 0.900$  in D). -  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.40$  (d,  $J = 6$  Hz, 1H, OCHO), 4.27 (dd,  $J_1 = 9$ ,  $J_2 = 1.5$  Hz, 1H, 7*a*-H), 3.42 (m, 1H, OCHCH<sub>2</sub>), 2.85–3.05 (m, 1H, 3*a*-H), 0.79–1.97 (m, 26H, Aliphaten-H). -  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 107.4$  (d, C-2), 89.2 (d, C-7*a*), 78.7 (d, C-3'), 52.3 (s, C-7), 48.6 (s, C-8), 47.6 (d, C-4), 40.3 (d, C-3*a*), 32.7 (t, C-3), 26.5 (t, C-6), 27.3 (t, C-4'), 26.0 (t, C-2'), 20.9 (q, CH<sub>3</sub>), 20.5 (t, C-5), 18.7 (q, CH<sub>3</sub>), 14.7 (q, CH<sub>3</sub>), 9.9 (q, C-1'), 9.4 (q, C-5'). -  $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_2$  (266.4): ber. C 76.64, H 11.35; gef. C 76.46, H 11.47.

[2*S*-(2*a*,3*aa*,4*a*,7*a*,7*aa*)]-2-(1-Butylpentoxy)octahydro-7,8,8-trimethyl-4,7-methanobenzofuran (3e): Farbloses Öl, Sdp. 130°C/0.1 Torr,  $[\alpha]_D^{20} = +81.8$  ( $c = 0.660$  in D). -  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.40$  (d,  $J = 6$  Hz, 1H, OCHO), 4.24 (d,  $J = 10$  Hz, 1H, 7*a*-H), 3.40–3.63 (m, 1H, OCHCH<sub>2</sub>), 2.83–3.04 (m, 1H, 3*a*-H), 0.77–1.96 (m, 30H, Aliphaten-H). -  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 107.3$  (d, C-2), 89.1 (d, C-7*a*), 76.1 (d, C-5'), 52.5 (s, C-7), 48.5 (s, C-8), 47.5 (d, C-4), 40.2 (d, C-3*a*), 34.7 (t, C-6'), 33.8 (t, C-4'), 32.7 (t, C-3), 27.7 (t, C-7'), 27.5 (t, C-3'), 26.5 (t, C-6), 23.0 (t, C-8'), 22.7 (t, C-2'), 20.9 (q, CH<sub>3</sub>), 20.5 (t, C-5), 18.7 (q, CH<sub>3</sub>), 16.2 (q, C-9'), 14.7 (q, CH<sub>3</sub>), 14.1 (q, C-1'). -  $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{O}_2$  (322.5): ber. C 78.20, H 11.88; gef. C 77.93, H 11.90.

[2*R*-(2*a*(2*S*\*,3*S*\*),3*aa*,4*a*,7*a*,7*aa*)]-3-[(Octahydro-7,8,8-trimethyl-4,7-methanobenzofuran-2-yl)oxy]-2-butanol (3q): Farbloses Öl, Sdp. 80°C/0.03 Torr,  $[\alpha]_D^{20} = +112.7$  ( $c = 1.272$  in D). -  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.42$  (dd,  $J_1 = 5.4$ ,  $J_2 = 1.8$  Hz, 1H, OCHO), 4.34 (d,  $J = 9.5$  Hz, 1H, 7*a*-H), 3.84 (s, 1H, OH), 3.3–3.6 (m, 2H, OCHCH<sub>3</sub>), 2.8–3.2 (m, 1H, 3*a*-H), 1.2–2.3 (m, 7H, Aliphaten-H), 1.11 (d,  $J = 5$  Hz, 6H, OCHCH<sub>3</sub>), 0.87, 0.92, 0.97 (3 s, 9H, CH<sub>3</sub>). -  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 107.5$  (d, C-2), 89.5 (d, C-7*a*), 79.5 (d, C-3'), 70.8 (d, C-2'), 51.7 (s, C-7), 48.7 (s, C-8), 47.4 (d, C-4), 40.1 (d, C-3*a*), 32.7 (t, C-3), 26.4 (t, C-6), 20.5 (q, CH<sub>3</sub>), 20.3 (t, C-5), 18.6 (q, CH<sub>3</sub>, C-1'), 16.6 (q, C-4'), 14.4 (q, CH<sub>3</sub>). -  $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_3$  (264.4): ber. C 71.60, H 10.52; gef. C 71.68, H 10.66.

[2*R*-(2*a*(2*R*\*,3*R*\*),3*aa*,4*a*,7*a*,7*aa*)]-3-[(Octahydro-7,8,8-trimethyl-4,7-methanobenzofuran-2-yl)oxy]-2-butanol (4q): Farbloses Öl, Sdp. 70°C/0.01 Torr,  $[\alpha]_D^{20} = +91.0$  ( $c = 1.37$  in D). -  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.45$  (dd,  $J_1 = 4.5$ ,  $J_2 = 1.8$  Hz, 1H, OCHO), 4.3 (d,  $J = 9.5$  Hz, 1H, 7*a*-H), 3.2–3.7 (m, 2H, OCHCH<sub>3</sub>), 2.8–3.1 (m, 1H, 3*a*-H), 2.7 (s, 1H, OH), 1.2–2.3 (m, 7H, Aliphaten-H), 1.13, 1.20 (2 d,  $J = 4.5$  Hz, 6H, OCHCH<sub>3</sub>), 0.87, 0.92, 0.98 (3 s, 9H, CH<sub>3</sub>). -  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 109.7$  (d, C-2), 89.5 (d, C-7*a*), 79.7 (d, C-3'), 70.9 (d, C-2'), 52.1 (s, C-7), 48.7 (s, C-8), 47.5 (d, C-4), 40.1 (d, C-3*a*), 32.9 (t, C-3), 26.6 (t, C-6), 20.8 (q, CH<sub>3</sub>), 20.4 (t, C-5), 18.6, 18.7 (2 q, CH<sub>3</sub>, C-1'), 17.9 (q, C-4'), 14.6 (q, CH<sub>3</sub>). -  $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_3$  (264.4): ber. C 71.60, H 10.52; gef. C 71.34, H 10.81.

[2*R*-(2*a*,3*aa*,4*a*,7*a*,7*aa*)]-2-[*(*Octahydro-7,8,8-trimethyl-4,7-methanobenzofuran-2-yl)oxy]-1,3-propandiol, Dibenzoat (**3f**): Aus 1.75 g (8.95 mmol) **1** und 3.50 g (11.7 mmol) Glycerin-1,3-dibenzoat durch Acetalbildung in 30 ml wasserfreiem Chloroform (*p*-TsOH-Katalyse). Nach Verteilen zwischen wäßriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und D, Trocknen der organischen Phase und Eindampfen wurden durch SC (250 g, PE/E, 6:1 bis 3:1) 3.07 g (72%) **3f** als farbloses Öl erhalten.  $[\alpha]_D^{20} = +75.7$  ( $c = 1.48$  in D). - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.96-8.14$  und  $7.30-7.61$  (m, 10H, ar. H), 5.55 (dd,  $J_1 = 5.4$ ,  $J_2 = 1.8$  Hz, 1H, O-CH-O), 4.27-4.60 (m, 5H, CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>), 4.24 (d,  $J = 9.5$  Hz, 1H, 7*a*-H), 2.65-3.07 (m, 1H, 3*a*-H), 1.0-1.9 (m, 7H, Aliphaten-H), 0.72, 0.84, 0.86 (3 s, 9H, 3 CH<sub>3</sub>). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 166.1$  (s, CO), 133.0 (d), 129.7 (s und d), 128.4 (d) (ar. C), 107.8 (d, C-2), 89.7 (d, C-7*a*), 71.4 (d, CH-O), 63.6, 64.7 (2 t, 2 CH<sub>2</sub>), 52.5 (s, C-7), 48.6 (s, C-8), 47.4 (d, C-4), 40.0 (d, C-3*a*), 32.5 (t, C-3), 26.4 (t, C-6), 20.9 (q, CH<sub>3</sub>), 20.5 (t, C-5), 18.6 (q, CH<sub>3</sub>), 14.5 (q, CH<sub>3</sub>). - C<sub>29</sub>H<sub>34</sub>O<sub>6</sub> (478.6): ber. C 72.78, H 7.16; gef. C 73.07, H 7.35.

[2*R*-(2*a*,3*aa*,4*a*,7*a*,7*aa*)]-2-[*(*Octahydro-7,8,8-trimethyl-4,7-methanobenzofuran-2-yl)oxy]-1,3-propandiol (**3g**): Eine Lösung von 1 g Kaliumhydroxid in 2 ml Wasser und 20 ml Methanol wurde mit 560 mg (1.17 mmol) **3f** versetzt und 90 min bei 35°C gerührt. Das Methanol wurde i.Vak. abdestilliert, der Rückstand mit Wasser auf 30 ml verdünnt und die Mischung mehrmals mit D extrahiert. Trocknen und Eindampfen ergab quantitativ **3g**. Farblose Kristalle, Schmp. 30-33°C (PE/E),  $[\alpha]_D^{20} = +89$  ( $c = 1.0$  in D). - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 5.44$  (dd,  $J_1 = 5.0$ ,  $J_2 = 2.3$  Hz, 1H, 7*a*-H), 3.31-3.96 (m, 7H, CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>, 2 OH), 2.79-3.15 (m, 1H, 3*a*-H), 1.0-2.24 (m, 7H, Aliphaten-H), 0.87, 0.92, 0.97 (3 s, 9H, 3 CH<sub>3</sub>). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 109.4$  (d, C-2), 90.0 (d, C-7*a*), 81.6 (d, CH-O), 62.3, 63.4 (2 t, 2 CH<sub>2</sub>), 51.9 (s, C-7), 48.9 (s, C-8), 47.5 (d, C-4), 40.1 (d, C-3*a*), 32.7 (t, C-3), 26.5 (t, C-6), 20.6 (q, CH<sub>3</sub>), 20.3 (t, C-5), 18.6 (q, CH<sub>3</sub>), 14.6 (q, CH<sub>3</sub>). - C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub> (270.4): ber. C 66.64, H 9.69; gef. C 66.60, H 9.78.

3-(*Phenylmethoxy*)-1,2-propandiol, 1-Benzoat (**9**): Zu einer Lösung von 27.5 g (0.151 mol) 1-*O*-Benzylglycerin in 150 ml wasserfreiem Pyridin wurden bei 0°C 22.2 g (0.159 mol) Benzoylchlorid getropft. Es wurde 6 h bei Raumtemp. gerührt, dann wäßrige NaHCO<sub>3</sub>-Lösung zugegeben und mit E extrahiert. Die organische Phase wurde mit verd. Salzsäure, dann mit Wasser und wäßriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen, getrocknet und i.Vak. eingedampft. Das erhaltene Rohprodukt wurde durch SC (PE/E, 1:1 bis 1:2) getrennt in 7.8 g (13%) 3-(*Phenylmethoxy*)-1,2-propandiol, 1,2-Dibenzoat (**10**), 23.6 g (55%) **9** und 3.8 g (9%) 3-(*Phenylmethoxy*)-1,2-propandiol, 2-Benzoat (**8**).

**8**: Farbloses Öl, Sdp. 155°C/0.006 Torr. - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.97-8.13$  (m, 2H, PhCO), 7.27-7.68 (m, 8H, ar. H), 5.27 (q,  $J = 4.9$  Hz, 1H, CH), 4.57 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Ph), 3.84-4.01 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.79 (d,  $J = 4.9$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.09-2.40 (m, 1H, OH). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 166.1$  (s, CO), 127.4, 127.5, 128.1, 129.5, 129.8, 132.9, 137.6 (ar. C), 73.8 (d, CH), 73.1 (t, PhCH<sub>2</sub>), 68.8 (t, CH<sub>2</sub>), 62.0 (t, CH<sub>2</sub>). - C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (286.3): ber. C 71.31, H 6.34; gef. C 71.26, H 6.40.

**9**: Farbloses Öl. - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.94-8.11$  (m, 2H, PhCO), 7.28-7.68 (m, 8H, ar. H), 4.57 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Ph), 4.34-4.47 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.99-4.32 (m, 1H, CH), 3.51-3.68 (m, 2H, CH<sub>3</sub>), 2.71 (d,  $J = 5.5$  Hz, 1H, OH). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 166.2$  (s, CO), 127.3, 127.9, 128.0, 129.3, 129.5, 132.6, 137.4 (ar. C), 73.0 (t, PhCH<sub>2</sub>), 70.7 (t, PhCH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>), 68.4 (d, CHOH), 65.6 (t, CH<sub>2</sub>OOCPh). - C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (286.3): ber. C 71.31, H 6.34; gef. C 71.11, H 6.36.

**10**: Farbloses Öl. - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.89-8.14$  (m, 4H, ar. H), 7.25-7.73 (m, 11H, ar. H), 5.64 (q,  $J = 5.0$  Hz, 1H, CH),

4.54-4.73 (m, 4H, PhCH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>OOC), 3.82 (d,  $J = 5.0$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>Ph). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 165.4$ , 165.7 (2 s, 2 CO), 127.3, 127.4, 128.0, 129.3, 129.4, 132.7, 137.4 (ar. C), 73.0 (t, CH<sub>2</sub>Ph), 70.7 (d, CH), 67.9 (t, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>Ph), 63.1 (t, CH<sub>2</sub>OOCPh).

(*S*)-3-(*Phenylmethoxy*)-1,2-propandiol, 1-Benzoat [(*S*)-**9**]: (*S*)-(+)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-methanol wurde benzyliert und durch Spaltung des Ketals (Ethanol, wenig 3 N HCl, 90 min Rückfluß) praktisch quantitativ in (*R*)-1-*O*-Benzylglycerin übergeführt, welches analog obiger Arbeitsvorschrift zu (*S*)-**9** umgesetzt und säulenchromatographisch gereinigt wurde. Farbloses Öl, Sdp. 145°C/0.005 Torr,  $[\alpha]_D^{20} = +6.25$  ( $c = 6.28$  in E). - C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (286.3): ber. C 71.31, H 6.34; gef. C 71.11, H 6.36.

[2*R*-(2*a*(*S*\*),3*aa*,4*a*,7*a*,7*aa*)]-2-[*(*Octahydro-7,8,8-trimethyl-4,7-methanobenzofuran-2-yl)oxy]-3-(*phenylmethoxy*)-1-propanol, 1-Benzoat (**3p**) und [2*R*-(2*a*(*R*\*),3*aa*,4*a*,7*a*,7*aa*)]-2-[*(*Octahydro-7,8,8-trimethyl-4,7-methanobenzofuran-2-yl)oxy]-3-(*phenylmethoxy*)-1-propanol, 1-Benzoat (**4p**): Eine Lösung von 2.6 g (13 mmol) **1** und 6.45 g (22.6 mmol) **9** in 30 ml wasserfreiem D wurde mit 150 mg *p*-Toluolsulfonsäure versetzt und gerührt. Nach 15 min wurde Molekularsieb und nach weiteren 15 min wäßrige NaHCO<sub>3</sub>-Lösung zugegeben. Extraktion mit D, Trocknen, Eindampfen sowie SC-Reinigung (PE/E, 10:1 bis 7:1) ergab 0.96 g **3p**, 1.41 g Mischfraktion mit 44% **3p** und 56% **4p** sowie 1.19 g **4p**; Gesamtausbeute 3.56 g (58%).

**3p**: Farbloses Öl,  $[\alpha]_D^{20} = +87.1$  ( $c = 0.85$  in D). - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.98-8.13$  (m, 2H, PhCO), 7.28-7.67 (m, 8H, ar. H), 5.51 (dd,  $J_1 = 4.5$ ,  $J_2 = 1.8$  Hz, 1H, OCHO), 4.60 (s, 2H, PhCH<sub>2</sub>), 4.36-4.52 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.07-4.35 (m, 2H, 7*a*-H, CH), 3.52-3.68 (m, 2H, CH<sub>2</sub>O), 2.66-3.11 (m, 1H, 3*a*-H), 1.00-1.95 (m, 7H, Aliphaten-H), 0.72, 0.83, 0.86 (3 s, 9H, 3 CH<sub>3</sub>). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 165.9$  (s, CO), 127.3, 128.1, 129.4, 130.0, 132.6, 137.8 (ar. C), 107.4 (d, C-2), 89.1 (d, C-7*a*), 73.1 (t, CH<sub>2</sub>Ph), 72.3 (d, CH), 69.1 (t, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>Ph), 64.7 (t, CH<sub>2</sub>O), 52.2 (s, C-7), 48.3 (s, C-8), 47.1 (d, C-4), 39.8 (d, C-3*a*), 32.3 (t, C-3), 26.2 (t, C-6), 20.6 (q, CH<sub>3</sub>), 20.3 (t, C-5), 18.4 (q, CH<sub>3</sub>), 14.3 (q, CH<sub>3</sub>).

**4p**: Farbloses Öl,  $[\alpha]_D^{20} = +47.6$  ( $c = 1.62$  in D). - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.95-8.09$  (m, 2H, PhCO), 7.28-7.68 (m, 8H, ar. H), 5.54 (dd,  $J_1 = 4.5$ ,  $J_2 = 1.8$  Hz, 1H, OCHO), 4.00-4.67 (m, 6H, 7*a*-H, OCH<sub>2</sub>, CH, CH<sub>2</sub>Ph), 3.55-3.71 (m, 2H, CH<sub>2</sub>O), 2.72-3.13 (m, 1H, 3*a*-H), 1.00-2.13 (m, 7H, Aliphaten-H), 0.84, 0.91, 0.94 (3 s, 9H, 3 CH<sub>3</sub>). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 165.8$  (s, CO), 127.2, 128.0, 129.3, 129.9, 132.5, 137.8 (ar. C), 107.8 (d, C-2), 89.2 (d, C-7*a*), 72.9 (t, CH<sub>2</sub>Ph), 72.4 (d, OH), 69.7 (t, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>Ph), 63.8 (t, CH<sub>2</sub>O), 52.1 (s, C-7), 48.3 (s, C-8), 47.1 (d, C-4), 39.8 (d, C-3*a*), 32.3 (t, C-3), 26.2 (t, C-6), 20.6 (q, CH<sub>3</sub>), 20.2 (t, C-5), 18.4 (q, CH<sub>3</sub>), 14.5 (q, CH<sub>3</sub>).

[2*R*-(2*a*(*S*\*),3*aa*,4*a*,7*a*,7*aa*)]-2-[*(*Octahydro-7,8,8-trimethyl-4,7-methanobenzofuran-2-yl)oxy]-1,3-propandiol, 1-Benzoat (**3n**) und [2*R*-(2*a*(*R*\*),3*aa*,4*a*,7*a*,7*aa*)]-2-[*(*Octahydro-7,8,8-trimethyl-4,7-methanobenzofuran-2-yl)oxy]-1,3-propandiol, 1-Benzoat (**4n**): 1.0 g (2.2 mmol) eines Diastereomerenmisches **3p/4p** wurden in 25 ml wasserfreiem Dioxan gelöst und mit 200 mg Katalysator (10proz. Palladium auf Aktivkohle) 4 h bei 3 bar und Raumtemp. hydriert. Der Katalysator wurde abfiltriert und die Lösung i.Vak. eingedampft. SC-Trennung (PE/E, 3:2 bis 1:4) ergab 0.29 g (36%) **3n** und 0.31 g (38%) **4n**.

**3n**: Farbloses Öl, Sdp. 130°C/0.005 Torr,  $[\alpha]_D^{20} = +72.9$  ( $c = 2.9$  in E). - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.96-8.19$  (m, 2H, ar. H), 7.31-7.68 (m, 3H, ar. H), 5.53 (dd,  $J_1 = 4.5$ ,  $J_2 = 1.8$  Hz, 1H, OCHO), 4.30-4.52 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.28 (d,  $J = 9$  Hz, 1H, 7*a*-H), 4.08 (m, 1H, CH), 3.65-3.80 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.65-3.13 (m, 1H,

3a-H), 2.01–2.30 (br. s, 1H, OH), 1.00–1.97 (m, 7-H, Aliphaten-H), 0.88 (s, 6H, 2 CH<sub>3</sub>), 0.76 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 166.3 (s, CO), 128.2, 129.5, 129.9, 132.9 (ar. C), 107.9 (d, C-2), 89.6 (d, C-7a), 74.6 (d, CH), 64.2 (t, CH<sub>2</sub>), 61.8 (t, CH<sub>2</sub>), 52.2 (s, C-7), 48.5 (s, C-8), 47.3 (d, C-4), 39.9 (d, C-3a), 32.6 (t, C-3), 26.4 (t, C-6), 20.7 (q, CH<sub>3</sub>), 20.4 (t, C-5), 18.5 (q, CH<sub>3</sub>), 14.4 (q, CH<sub>3</sub>).

**4n**: Farbloses Öl. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.96–8.13 (m, 2H, ar. H), 7.31–7.71 (m, 3H, ar. H), 5.48 (dd, *J*<sub>1</sub> = 5.4, *J*<sub>2</sub> = 2.7 Hz, 1H, OCHO), 4.16–4.48 (m, 3H, 7a-H, CH<sub>2</sub>), 3.84–4.15 (m, 1H, CH), 3.37–3.82 (m, 3H, CH<sub>2</sub>, OH), 2.78–3.20 (m, 1H, 3a-H), 1.00–2.20 (m, 7H, Aliphaten-H), 0.88, 0.92, 0.98 (3 s, 9H, 3 CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 166.1 (s, CO), 128.2, 129.5, 129.8, 132.9 (ar. C), 109.5 (d, C-2), 90.1 (d, C-7a), 78.5 (d, CH), 63.8 (t, CH<sub>2</sub>), 63.3 (t, CH<sub>2</sub>), 51.9 (s, C-7), 48.9 (s, C-8), 47.5 (d, C-4), 40.1 (d, C-3a), 32.7 (t, C-3), 26.5 (t, C-6), 20.6 (q, CH<sub>3</sub>), 20.4 (t, C-5), 18.7 (q, CH<sub>3</sub>), 14.6 (q, CH<sub>3</sub>).

[2*R*-(2*α*(*S*\*),3*aa*,4*a*,7*a*,7*aa*)]-2-[Octahydro-7,8,8-trimethyl-4,7-methanobenzofuran-2-yl]oxy]-3-(phenylmethoxy)-1-propanol (**3o**) und [2*R*-(2*α*(*R*\*),3*aa*,4*a*,7*a*,7*aa*)]-2-[Octahydro-7,8,8-trimethyl-4,7-methanobenzofuran-2-yl]oxy]-3-(phenylmethoxy)-1-propanol (**4o**): Zu einer Lösung von 11 g Kaliumhydroxid in 14 ml Wasser und 180 ml Methanol wurden 7.0 g (15 mmol) eines Diastereomerenmischungs **3p/4p** zugegeben. Es wurde 60 min bei 35°C gerührt. Die Lösung wurde auf ein Viertel des Volumens eingedengt, mit Wasser auf 300 ml verdünnt und viermal mit je ca. 100 ml D extrahiert. Die organischen Phasen wurden getrocknet und i. Vak. eingedampft. SC-Trennung (PE/E, 3:2 bis 1:3) ergab 3.14 g (58%) **3o** und 2.26 g (42%) **4o**.

**3o**: Farbloses Öl, [*α*]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +69.5 (*c* = 1.69 in D). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.32 (s, 5H, ar. H), 5.49 (dd, *J*<sub>1</sub> = 4.5, *J*<sub>2</sub> = 1.8 Hz, 1H, OCHO), 4.54 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Ph), 4.26 (d, *J* = 9.5 Hz, 1H, 7a-H), 3.39–3.97 (m, 6H, CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>), 2.71–3.14 (m, 1H, 3a-H), 1.97–2.40 (br. s, 1H, OH), 1.0–1.97 (m, 7H, Aliphaten-H), 0.83, 0.91, 0.95 (3 s, 9H, 3 CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 127.1, 127.9, 137.8 (ar. C), 107.8 (d, C-2), 89.1 (d, C-7a), 75.4 (d, CH), 72.9 (t, CH<sub>2</sub>Ph), 70.2 (t, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>Ph), 62.2 (t, CH<sub>2</sub>OH), 51.9 (s, C-7), 48.3 (s, C-8), 47.1 (d, C-4), 39.8 (d, C-3a), 32.3 (t, C-3), 26.2 (t, C-6), 20.5 (q, CH<sub>3</sub>), 20.1 (t, C-5), 18.4 (q, CH<sub>3</sub>), 14.4 (q, CH<sub>3</sub>). – C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub> (360.5): ber. C 73.30, H 8.95; gef. C 73.13, H 9.04.

**4o**: Farbloses Öl, [*α*]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +63.4 (*c* = 1.20 in D). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.32 (s, 5H, ar. H), 5.43 (dd, *J*<sub>1</sub> = 5.0, *J*<sub>2</sub> = 2.3 Hz, 1H, OCHO), 4.54 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Ph), 4.36 (d, *J* = 9.5 Hz, 1H, 7a-H), 3.39–4.07 (m, 6H, CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>), 2.75–3.20 (m, 1H, 3a-H),

1.0–2.08 (m, 7H, Aliphaten-H), 0.86, 0.91, 0.96 (3 s, 9H, 3 CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 127.2, 128.0, 137.8 (ar. C), 109.2 (d, C-2), 89.6 (d, C-7a), 79.3 (d, CH), 72.9 (t, CH<sub>2</sub>Ph), 69.8 (t, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>Ph), 63.4 (t, CH<sub>2</sub>OH), 51.6 (s, C-7), 48.7 (s, C-8), 47.4 (d, C-4), 40.0 (d, C-3a), 32.6 (t, C-3), 26.4 (t, C-6), 20.4 (q, CH<sub>3</sub>), 20.2 (t, C-5), 18.5 (q, CH<sub>3</sub>), 14.4 (q, CH<sub>3</sub>). – C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub> (360.5): ber. C 73.30, H 8.95; gef. C 73.25, H 9.04.

[2*R*-(2*α*,3*aa*,4*β*,7*β*,7*aa*)]-Octahydro-7,8,8-trimethyl-2-(1-propylbutoxy)-4,7-methanobenzofuran (**5d**): Farbloses Öl, Sdp. 130°C/0.1 Torr, [*α*]<sub>D</sub><sup>20</sup> = –101.8 (*c* = 0.885 in D). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.19 (t, *J* = 3 Hz, 1H, OCHO), 3.89 (d, *J* = 7 Hz, 1H, 7a-H), 3.55 (m, 1H, OCHCH<sub>2</sub>), 0.72–2.37 (m, 31H, Aliphaten-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 103.6 (d, C-2), 91.0 (d, C-7a), 75.3 (d, C-4'), 48.6 (d, C-4), 47.5 (s, C-7), 46.9 (s, C-8), 46.2 (d, C-3a), 38.7 (t, C-3), 37.3 (t, C-3'), 36.3 (t, C-5'), 32.6 (t, C-6), 28.9 (t, C-5), 22.9 (q, CH<sub>3</sub>), 20.4 (q, CH<sub>3</sub>), 18.6 (t, C-6'), 18.4 (t, C-2'), 14.2 (q, C-7'), 14.0 (q, C-1'), 11.5 (q, 7-CH<sub>3</sub>). – C<sub>19</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub> (294.5): ber. C 77.50, H 11.64; gef. C 77.26, H 11.69.

[1] X. Mitteilung: C. R. Noe, M. Knollmüller, P. Etmayer, *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 417–424.

[2] [2<sup>a</sup>] C. R. Noe, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1576–1590. – [2<sup>b</sup>] C. R. Noe, M. Knollmüller, B. Oberhauser, G. Steinbauer, E. Wagner, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 729–743. – [2<sup>c</sup>] C. R. Noe, M. Knollmüller, E. Wagner, H. Völlenkne, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1733–1745. – [2<sup>d</sup>] C. R. Noe, M. Knollmüller, E. Wagner, H. Völlenkne, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3299–3310. – [2<sup>e</sup>] C. R. Noe, M. Knollmüller, G. Steinbauer, E. Jangg, H. Völlenkne, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1231–1239.

[3] S. Seo, Y. Tomita, K. Tori, Y. Yoshimura, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3331–3339.

[4] C. R. Noe, M. Knollmüller, G. Steinbauer, E. Wagner, H. Kürner, P. Etmayer, H. Völlenkne, *Monatsh. Chem.* **1991**, *122*, 299–317.

[5] C. R. Noe, M. Knollmüller, K. Dungler, C. Miculka, P. Gärnter, *Monatsh. Chem.* **1991**, *122*, 705–718.

[6] V. Ulbrich, J. Makes, M. Jurecek, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1963**, *29*, 1466–1475.

[7] E. J. Hedgley, N. H. Leon, *J. Chem. Soc.* **1970**, *3*, 467–471.

[8] Bei symmetrischen Alkanolen wird, obwohl beide Liganden gleich sind, dem der Sonde zugewandten Liganden – entsprechend einer AA'[BB']-Konfiguration – der Deskriptor b' zugeordnet.

[9] [9<sup>a</sup>] J. A. Dale, H. S. Mosher, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 512–519. – [9<sup>b</sup>] B. M. Trost, J. L. Belletire, S. Godleski, P. G. McDougal, J. M. Balkovec, J. J. Baldwin, M. E. Christy, G. S. Ponticello, S. L. Varga, J. P. Springer, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2370–2374.

[331/93]