

271. Heterotricyclodecane XX<sup>1)</sup>**(+)-(1S, 3S, 6S, 8S)- und (-)-(1R, 3R, 6R, 8R)-2,7-Dioxa-twista-4,9-dien**von **Peter Ackermann**<sup>2)</sup> und **Camille Ganter**Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule,  
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich

(20. VIII. 76)

**(+)-(1S, 3S, 6S, 8S)- and (-)-(1R, 3R, 6R, 8R)-2,7-dioxa-twista-4,9-diene.** – *Summary.* A synthesis and the determination of the sense of chirality of (+)-(1S, 3S, 6S, 8S)- and (-)-(1R, 3R, 6R, 8R)-2,7-dioxa-twista-4,9-diene ((+)-**5** and (-)-**5**, respectively) is described.

Racemisches 2,7-Dioxa-twista-4,9-dien ((±)-**5**) (Symmetriegruppe  $D_2$ , dissymmetrisch) [2] war das erste Beispiel eines Twistadiens<sup>3)</sup>. In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir eine einfache Synthese sowie die Bestimmung des Chiralitätsinns von (+)-(1S, 3S, 6S, 8S)- und (-)-(1R, 3R, 6R, 8R)-2,7-Dioxa-twista-4,9-dien ((+)-**5**) und (-)-**5**). Da die entsprechenden gesättigten 2,7-Dioxa-twistane ((+)-**6**: 1S, 3S, 6S, 8S und (-)-**6**: 1R, 3R, 6R, 8R) bereits bekannt waren [4], galt das Interesse vor allem der Untersuchung des Einflusses der Doppelbindungen auf das chiroptische Verhalten.

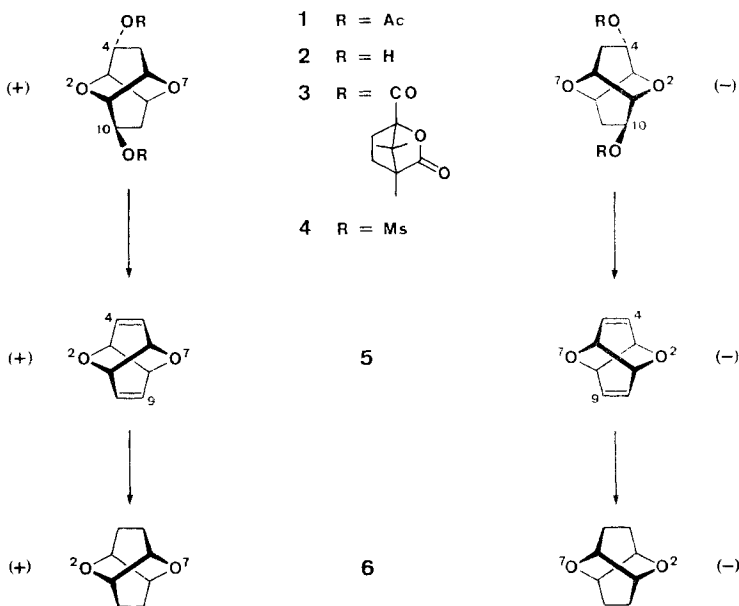
Als Ausgangsmaterial verwendete man racemisches 2,7-Dioxa-twistan-4<sup>O(7)</sup>,10<sup>O(7)</sup>-diol<sup>4)</sup> ((±)-**2**), welches durch  $\text{LiAlH}_4$ -Reduktion des entsprechenden Diacetats (±)-**1** [1] erhalten wurde. Umsetzung von (±)-**2** mit (-)-Camphansäurechlorid (vgl. [5]) in Pyridin führte zu einem Gemisch der beiden diastereomeren Ester (+)-**3** und (-)-**3**, welches durch fraktionierte Kristallisation aufgetrennt wurde. Verseifung der Diester mit einer  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lösung lieferte aus (+)-**3** ( $[\alpha]_{\text{D}} = +37,1 \pm 2^\circ$ ) das Diol (+)-**2** ( $[\alpha]_{\text{D}} = +132 \pm 4^\circ$ ), aus (-)-**3** ( $[\alpha]_{\text{D}} = -57,8 \pm 2^\circ$ ) das Diol (-)-**2** ( $[\alpha]_{\text{D}} = -138 \pm 5^\circ$ ) je in ca. 85–90proz. Ausbeute. Die ausgehend von racemischem Diol (±)-**2** erarbeitete Darstellungsmethode für Twistadien (±)-**5** [2]<sup>5)</sup>, erlaubte es in analoger Reaktionsfolge ausgehend von (+)-**2** bzw. (-)-**2** über die entsprechenden Dimethansulfonate (+)-**4** ( $[\alpha]_{\text{D}} = +93 \pm 5^\circ$ ) und (-)-**4** ( $[\alpha]_{\text{D}} = -92,3 \pm 4^\circ$ ) durch Behandlung mit Kalium-*t*-butylat in Dimethylsulfoxid zu

1) Teil XIX, vgl. [1].

2) Aus der Dissertation von P. Ackermann (Nr. 5354, ETHZ, 1974).

3) Vor kurzem wurde auch carbocyclisches Twista-4,9-dien (**a**) bekannt [3].4) Mit den hochgestellten Indices O(2) werden diejenigen Substituenten bezeichnet, welche *syn* zum Heteroatom O(2), mit O(7) jene, welche *syn* zum Heteroatom O(7) orientiert sind.

5) Im exper. Teil der vorliegenden Arbeit werden auch die Versuche mit den racemischen Verbindungen beschrieben, da [2] keine entsprechenden Details enthielt.



(+)-2,7-Dioxa-twista-4,9-dien ((+)-**5**,  $[\alpha]_D = +326 \pm 8^\circ$ ) und (-)-2,7-Dioxa-twista-4,9-dien ((-)-**5**,  $[\alpha]_D = -321 \pm 7^\circ$ ) zu gelangen.

Die Twistadienstruktur lässt sich aus den NMR.-Spektren [vgl. ( $\pm$ )-**5**: zwei Multiplette bei  $\delta = 4,24$  ( $w^{1/2}$  ca. 6), H-C(1), H-C(3), H-C(6) und H-C(8) sowie  $\delta = 6,61$  ( $w^{1/2}$  ca. 6), H-C(4), H-C(5), H-C(9) und H-C(10), welche bei Spin, Spin-Entkopplungsexperimenten je zu Singulettten zusammenfallen] sowie mittels chemischer Verknüpfung ableiten: Durch katalytische Hydrierung (Pd/C) wurden die Twistadiene (+)-**5** und (-)-**5** in die entsprechenden gesättigten Twistane (+)-**6** ( $[\alpha]_D = +222 \pm 8^\circ$ ) und (-)-**6** ( $[\alpha]_D = -225 \pm 8^\circ$ ) übergeführt.





Letztere Umwandlungen erlaubten auch die eindeutige Zuordnung des Chiralitätssinns bei den Twistadienen (+)-**5** (1*S*, 3*S*, 6*S*, 8*S*; Links-Schraubensinn: *M*-Helizität) und (-)-**5** (1*R*, 3*R*, 6*R*, 8*R*; Rechts-Schraubensinn: *P*-Helizität<sup>6)</sup>, da der Chiralitätssinn von (-)-2,7-Dioxa-twista-4,9-dien ((-)-**6**; 1*R*, 3*R*, 6*R*, 8*R*; Rechts-Schraubensinn: *P*-Helizität) durch chemische Verknüpfung von (-)-**6** mit (-)-(2*S*)-Äpfelsäure bereits früher bestimmt worden war [4].

2,7-Dioxa-twista-4,9-dien ((+)-**5** bzw. (-)-**5**) besitzt somit bei gleichem Vorzeichen der optischen Drehung die gleiche Helizität wie gesättigtes 2,7-Dioxa-twista-4,9-dien ((+)-**6** bzw. (-)-**6**), der optische Drehwert ist jedoch bedeutend grösser (vgl. Tabelle).

Die optische Reinheit der aufgetrennten Camphansäureester (+)-**3** und (-)-**3** sowie aller daraus hergestellten Folgeprodukte liess sich durch Vergleich der  $[\alpha]_D$ -Werte (vgl. Tabelle) von den aus (+)-**3** und (-)-**3** über die Diene (+)-**5** und (-)-**5** herge-

<sup>6)</sup> CD.-Messungen am Dien (-)-**5**, wofür wir Herrn Prof. Dr. G. Sznatke (Ruhr-Universität, Bochum) bestens danken, stehen in voller Übereinstimmung mit dem angegebenen Chiralitätssinn.

Tabelle.  $[\alpha]_D$ -Werte der Verbindungen (+)-5, (-)-5, (+)-6 und (-)-6

		
Rechts-Schraubensinn ( <i>P</i> -Helizität)	(+)-5	(+)-6
	+326 ± 8° <sup>a)</sup>	+222 ± 8° <sup>a) b)</sup>
		
Links-Schraubensinn ( <i>M</i> -Helizität)	(-)-5	(-)-6
	-321,5 ± 7° <sup>a)</sup>	-225 ± 8° <sup>a) e)</sup> -229 ± 5,5° <sup>a) [4]</sup> -217 ± 6,5° <sup>a) [4]</sup>

<sup>a)</sup> In CHCl<sub>3</sub>; <sup>b)</sup> Aus (+)-5; <sup>c)</sup> Aus (-)-5; <sup>d)</sup> In C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH.

stellten 2,7-Dioxa-twistane (+)-6 und (-)-6 mit dem auf unabhängigem Weg [4] dargestellten Twistan (-)-6 bestimmen. Für letztere Verbindung wurde nämlich eine optische Reinheit von  $\geq 99\%$  ermittelt [4]. Daraus folgt für die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen optisch aktiven Verbindungen (+)-2-(+)-6 und (-)-2-(-)-6 je eine etwa gleich grosse optische Reinheit. Zudem sei erwähnt, dass die optische Reinheit der diastereomeren Camphansäureester (+)-3 und (-)-3 auch direkt aus deren NMR.-Spektren abgelesen werden kann, nämlich bei Zugabe von Eu(dpm)<sub>3</sub>. Wie Versuche gezeigt haben, unterscheiden sich aufgrund des Europiumkomplexes die isochronen H-C(4)<sup>O(2)</sup> und H-C(10)<sup>O(2)</sup> des Esters (+)-3 eindeutig von den entsprechenden H-Atomen der diastereomeren Verbindung (-)-3. Das NMR.-Spektrum des Diesters (+)-3 wies nach Zugabe von Eu(dpm)<sub>3</sub> nur ein einziges Signal für H-C(4)<sup>O(2)</sup> und H-C(10)<sup>O(2)</sup> auf, was für (+)-3 von hoher optischer Reinheit sprechen würde. Aufgrund der ungünstigen Löslichkeitseigenschaften von (+)-3 sowie Eu(dpm)<sub>3</sub> in CDCl<sub>3</sub> ist diese Bestimmung der optischen Reinheit jedoch mit einer Ungenauigkeit von ca. 5% behaftet.

Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und der Ciba-Geigy AG, Basel, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil

*Allgemeine Bemerkungen:* vgl. [4].

(±)-2,7-Dioxa-twistan-4<sup>O(7)</sup>,10<sup>O(7)</sup>-diol ((±)-2). 25 mg (0,098 mmol) (±)-Diacetat **1** [1] wurden in 5 ml Äther gelöst und bei -10° mit 8 mg (0,21 mmol) LiAlH<sub>4</sub> versetzt. Man liess das Gemisch langsam auf RT. erwärmen und kochte anschliessend 15 Min. unter Rückfluss. Bei 0° wurde das überschüssige LiAlH<sub>4</sub> mit einer ges. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung zerstört. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel abdestilliert und das Rohprodukt an 7 g Kieselgel in Benzol/Essigester/Methanol 8:2:1 chromatographiert. Man isolierte 15 mg (89%) (±)-2. Smp.: 160°. – IR. (Nujol): 3310<sub>s</sub>, 1460<sub>m</sub>, 1400<sub>w</sub>, 1375<sub>m</sub>, 1290<sub>m</sub>, 1092<sub>s</sub>, 1078<sub>s</sub>, 1041<sub>m</sub>, 1016<sub>m</sub>, 1004<sub>m</sub>, 982<sub>w</sub>, 968<sub>w</sub>, 937<sub>m</sub>, 891<sub>m</sub>, 873<sub>w</sub>, 848<sub>m</sub>, 809<sub>w</sub>. – NMR. (Py-d<sub>5</sub>): 2,0–2,5 (*m*, u. a. J<sub>6O(2)</sub>,<sub>10O(7)</sub> (bzw. J<sub>9O(2)</sub>,<sub>9O(7)</sub>) = 14),

2H—C(5) und 2H—C(9); 4,08 (*d*,  $J_{1,10(2)}$ ) (bzw.  $J_{3,40(2)}$ ) = 5, ferner  $J_{1,6}$  (bzw.  $J_{3,8}$ ) *ca.* 3), H—C(1) und H—C(3); 4,55–4,8 (*m*), H—C(4)<sup>0(2)</sup> und H—C(10)<sup>0(2)</sup> sowie H—C(6) und H—C(8).

$C_8H_{12}O_4$  (172,18) Ber. C 55,80 H 7,03% Gef. C 55,92 H 7,15%

(±)-40(7), 100(7)-Dimethansulfonyloxy-2,7-dioxa-twistan ((±)-4). Eine Lösung von 60 mg (0,348 mmol) Diol ((±)-2) in 4 ml Pyridin wurde bei –10° tropfenweise mit 0,16 ml (2,1 mmol) Methansulfonylchlorid versetzt. Das Gemisch wurde 12 Std. bei –3° und anschliessend 4 Std. bei RT. stehen gelassen, das Pyridin i.HV. bei 10° abdestilliert, der Rückstand in  $CH_2Cl_2$  aufgenommen und die organische Phase mit eisgekühlter 2N HCl- und ges.  $NaHCO_3$ -Lösung gewaschen. Nach Chromatographie an Kiesgel in  $CH_2Cl_2$ /Äther 4:1 erhielt man 96,5 mg (84,5%) ((±)-4. Smp.: 183,5–184,5° (Zersetzung). – IR. (KBr): 1445 *w*, 1430 *w*, 1380 *w*, 1347 *s*, 1331 *s*, 1318 *s*, 1285 *w*, 1253 *w*, 1230 *w*, 1199 *m*, 1175 *s*, 1116 *m*, 1110 *w*, 1089 *w*, 1065 *s*, 1035 *s*, 1012 *w*, 977 *s*, 941 *s*, 893 *s*, 881 *w*, 871 *s*, 828 *w*, 819 *m*, 789 *w*, 776 *w*, 751 *m*, 722 *w*, 547 *s*, 535 *s*, 528 *s*, 475 *m*, 431 *w*. – NMR. (DMSO-*d*<sub>6</sub>): 2,15–2,3 (*m*), 2H—C(5) und 2H—C(9); 3,30 (*s*),  $H_3C-SO_2-O-C(4)^{0(7)}$  und  $H_3C-SO_2-O-C(10)^{0(7)}$ ; 4,10 (*d*,  $J_{1,10(2)}$ ) (bzw.  $J_{3,40(2)}$ ) = 5, ferner  $J_{1,6}$  (bzw.  $J_{3,8}$ ) *ca.* 3), H—C(1) und H—C(3); 4,26 (*d*,  $J_{5(7),6}$  (bzw.  $J_{8,9(7)}$ ) *ca.* 5, ferner  $J_{1,6}$  (bzw.  $J_{3,8}$ ) *ca.* 3), H—C(6) und H—C(8); 5,16 (*d*,  $J_{4(2),5(2)}$  (bzw.  $J_{9(2),10(2)}$ ) *ca.* 5,5, ferner  $J_{1,10(2)}$  (bzw.  $J_{3,40(2)}) = 5$  und  $J_{10(2),5(7)}$  (bzw.  $J_{9(7),10(2)}) = 3$ ), H—C(4)<sup>0(2)</sup> und H—C(10)<sup>0(2)</sup>. – MS.: 328 ( $M^+$ , 0,5), 249 (2,5), 233 (5,5), 188 (2), 181 (100), 175 (4), 153 (19), 137 (19), 125 (14), 109 (15), 107 (14), 95 (11), 82 (16), 79 (33), 69 (26), 55 (15), 43 (13), 41 (26), 39 (9), 29 (10).

$C_{10}H_{16}O_8S_2$  (328,36) Ber. C 36,59 H 4,91% Gef. C 36,62 H 4,91%

(±)-2,7-Dioxa-twista-4,9-dien ((±)-5). Zu einer Lösung von 35 mg (0,115 mmol) Dimethansulfonat ((±)-4) in 2 ml abs. DMSO<sup>7)</sup> gab man unter  $N_2$  57 mg (0,57 mmol) Kalium-*t*-butylat<sup>7)</sup>. Das Gemisch liess man 3 Tage bei RT. stehen, mit  $CH_2Cl_2$  extrahiert, die organische Phase mit ges.  $NaHCO_3$ -Lösung gewaschen, das Lösungsmittel über eine Vigreux-Kolonnen abdestilliert und das Rohprodukt an 10 g Kiesgel in Äther/Pentan 3:2 chromatographiert. Es resultierten 11 mg (70%) ((±)-5. Smp.: 85° (Zersetzung). – IR. (CCl<sub>4</sub>): 3070 *m*, 1350 *w*, 1342 *w*, 996 *m*, 974 *m*, 949 *m*, 885 *w*, 850 *s*, 675 *m*. – NMR.: 4,24 (*m*,  $w^{1/2}$  *ca.* 6), H—C(1), H—C(3), H—C(6) und H—C(8); 6,61 (*m*,  $w^{1/2}$  *ca.* 6), H—C(4), H—C(5), H—C(9) und H—C(10). – MS.: 136 ( $M^+$ , 30), 134 (11), 107 (72), 79 (69), 77 (100), 68 (34), 55 (11), 53 (32), 51 (55), 50 (30), 44 (15), 39 (48), 29 (26), 28 (38), 27 (39).

Hydrierung von (±)-2,7-Dioxa-twista-4,9-dien ((±)-5). 3 mg (0,0221 mmol) Dien ((±)-5) wurden in 0,3 ml abs. Äthanol gelöst, mit einer Spatelspitze 10proz. Pd/C (Engelhard-Katalysator) versetzt und 2 $\frac{1}{2}$  Std. in einer  $H_2$ -Atmosphäre gerührt. Das Gemisch wurde filtriert und anschliessend gas-chromatographisch (B: 135°/120) vom Lösungsmittel befreit. Es resultierten 2,5 mg (84,5%) ((±)-2,7-Dioxa-twista-4,9-dien ((±)-6) [6].

Diastereomere Diester (+)-3 und (–)-3 aus (±)-Diol 2 mit (–)-Camphansäurechlorid. Eine Lösung von 435 mg (2,53 mmol) racemischem Diol ((±)-2) in 15 ml Pyridin wurde bei RT. langsam zu 1,5 g (6,95 mmol) (–)-Camphansäurechlorid [5] in 20 ml Pyridin getropft. Nach Zugabe von 15 ml Pyridin wurde 2 Std. bei 25° gerührt. Ein Teil des Pyridins wurde i.HV. abdestilliert, der Rückstand in  $CH_2Cl_2$  aufgenommen und die organische Phase mit eisgekühlter 2N-HCl- sowie  $NaHCO_3$ -Lösung gewaschen. Durch fraktionierte Kristallisation aus  $CH_2Cl_2$ /Äther bzw.  $CH_2Cl_2$ /Pentan wurden (+)-3 und (–)-3 je in reiner Form gewonnen. In Benzol/Essigester 4:1 liessen sich (+)-3 und (–)-3 auch dünnschichtchromatographisch unterscheiden:

Diester (+)-3. Smp.: 228°. –  $[\alpha]_D = +37 \pm 2^\circ$  ( $c = 1,64$ ,  $CHCl_3$ ). – IR. und NMR. analog zu (–)-3.

Diester (–)-3. Smp.: 266°. –  $[\alpha]_D = -57,8 \pm 2^\circ$  ( $c = 1,64$ ,  $CHCl_3$ ). – IR.: 1790 *s*, 1753 *w*, 1732 *m*, 1450 *w*, 1397 *w*, 1384 *w*, 1377 *m*, 1340 *m*, 1321 *m*, 1304 *w*, 1272 *s*, 1265 *m*, 1164 *m*, 1101 *s*, 1069 *s*, 1059 *s*, 1037 *w*, 1015 *m*, 989 *w*, 954 *w*, 927 *w*, 895 *w*, 831 *w*. – NMR.: 1,02 (*s*), 1,08 (*s*) und 1,14 (*s*),  $H_3C-C(1')$  und  $2H_3C-C(7')$ ; 1,5–2,7 (*m*), 2H—C(5) und 2H—C(9) sowie 2H—C(5') und 2H—C(6'); 4,04 (*d*,  $J_{1,10(2)}$ ) (bzw.  $J_{3,40(2)}$ ) = 5, ferner  $J_{1,6}$  (bzw.  $J_{3,8}$ ) *ca.* 3,5), H—C(1) und H—C(3); 4,25 (*m*,  $w^{1/2}$  *ca.* 8), H—C(6) und H—C(8); 5,38 (*m*,  $w^{1/2}$  *ca.* 15), H—C(4)<sup>0(2)</sup> und H—C(10)<sup>0(2)</sup>.

7) DMSO wurde über  $CaH_2$  und anschliessend unter  $N_2$  über Molekularsieb (13X und 4 Å) i.HV. bei 50° destilliert. Kalium-*t*-butylat (Fluka) wurde bei 220°/0,1 Torr sublimiert und unter  $N_2$  in das Reaktionsgefäss eingeführt.

(+)-(1S, 3S, 4R, 6S, 8S, 10R)-2,7-Dioxa-twistan-4<sup>o</sup>(7), 10<sup>o</sup>(7)-diol ((+)-2). 356 mg (0,57 mmol) Diester (+)-3 wurden in 15 ml einer 1,1N K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O 7:3) während 16 Std. bei RT. gerührt. Das Gemisch wurde zur Trockene eingedampft und an 8 g Kieselgel in Benzol/Essigester/CH<sub>3</sub>OH 8:2:1 chromatographiert. Es resultierten 96 mg (83,5%) (+)-2.  $[\alpha]_D = +132 \pm 4^\circ$  ( $c = 1,17$ , C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH). - IR. und NMR.: vgl. (±)-2.

(-)-1R, 3R, 4S, 6R, 8R, 10S)-2,7-Dioxa-twistan-4<sup>o</sup>(7), 10<sup>o</sup>(7)-diol ((-)-2). Aus 415 mg (0,78 mmol) Diester (-)-3 wurden 122 mg (90%) (-)-2 erhalten. Smp.: 159-160°. -  $[\alpha]_D = -138 \pm 5^\circ$  ( $c = 0,73$ , C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH). - IR., NMR. und MS.: vgl. (±)-2.

(+)-(1R, 3R, 4R, 6S, 8S, 10R)-4<sup>o</sup>(7), 10<sup>o</sup>(7)-Dimethansulfonyloxy-2,7-dioxa-twistan ((+)-4). Eine Lösung von 90 mg (0,525 mmol) Diol (+)-2 in 5 ml Pyridin wurde bei -10° tropfenweise mit 360 mg (3,15 mmol) Methansulfonylchlorid versetzt. Das Gemisch wurde langsam (ca. 3 Std.) auf RT. aufwärmen gelassen und anschliessend 12 Std. bei 25° gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. HV. bei 20° abdestilliert, der Rückstand in viel CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und die organische Phase mit eisgekühlter 2N HCl- und NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Äther resultierten 164 mg (95,5%) (+)-4. Smp.: 183,5°. -  $[\alpha]_D = +93 \pm 3^\circ$  ( $c = 0,215$ , CHCl<sub>3</sub>). - IR., NMR. und MS.: vgl. (±)-4.

(-)-(1S, 3S, 4S, 6R, 8R, 10S)-4<sup>o</sup>(7), 10<sup>o</sup>(7)-Dimethansulfonyloxy-2,7-dioxa-twistan ((-)-4). Aus 100 mg (0,582 mmol) Diol (-)-2 und 400 mg (3,5 mmol) Methansulfonylchlorid erhielt man 169 mg (89%) (-)-4. Smp.: 183,5-184,5°. -  $[\alpha]_D = -92,3 \pm 4^\circ$  ( $c = 0,195$ , CHCl<sub>3</sub>). - IR., NMR. und MS.: vgl. (±)-4.

(+)-(1S, 3S, 6S, 8S)-2,7-Dioxa-twista-4,9-dien ((+)-5). 160 mg (0,49 mmol) Dimethansulfonat (+)-4 in 5 ml abs. DMSO<sup>7</sup> lieferten nach 10tägiger Behandlung mit 280 mg (2,8 mmol) Kalium-*t*-butylat<sup>7</sup> bei 25° und üblicher Aufarbeitung 45,5 mg (68%) (+)-5, welches vorsichtig bei 40-50°/14 Torr sublimiert wurde.  $[\alpha]_D = +326 \pm 8^\circ$  ( $c = 0,34$ , CHCl<sub>3</sub>). - IR., NMR. und MS.: vgl. (±)-5.

(-)-(1R, 3R, 6R, 8R)-2,7-Dioxa-twista-4,9-dien ((-)-5). Aus 160 mg (0,49 mmol) Dimesylat (-)-4 erhielt man 47 mg (71%) Dien (-)-5, welches vorsichtig bei 40-50°/15 Torr sublimiert wurde.  $[\alpha]_D = -321,5 \pm 7^\circ$  ( $c = 0,45$ , CHCl<sub>3</sub>). - IR., NMR. und MS.: vgl. (±)-5.

(+)-(1S, 3S, 6S, 8S)-2,7-Dioxa-twistan ((+)-6). Unter Hydrierbedingungen wie beim racemischen Dien (±)-5 lieferte Dien (+)-5 das Twistan (+)-6 als alleiniges Produkt.  $[\alpha]_D = +222 \pm 8^\circ$  ( $c = 0,128$ , CHCl<sub>3</sub>). - IR., NMR. und MS.: vgl. (±)-6 [6].

(-)-(1R, 3R, 6R, 8R)-2,7-Dioxa-twistan ((-)-6) [4]. Hydrierung mit H<sub>2</sub> und Pd/C von (-)-5 lieferte Twistan (-)-6.  $[\alpha]_D = -225 \pm 8^\circ$  ( $c = 0,285$ , CHCl<sub>3</sub>). - IR., NMR. und MS.: vgl. (±)-6 [6].

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der ETH Zürich (Leitung: W. Manser) ausgeführt. Die NMR.-Spektren wurden in unserer Instrumentalabteilung (Leitung für NMR.-Service: Prof. J. F. M. Oth) aufgenommen. Die massenspektroskopischen Analysen verdanken wir Herrn Prof. J. Seibl.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. Ackermann, R. E. Portmann & C. Ganter, *Helv.* 59, 2515 (1976).
- [2] P. Ackermann & C. Ganter, *Helv.* 56, 3054 (1973).
- [3] H.-G. Capraro & C. Ganter, *Helv.* 59, 97 (1976).
- [4] P. Ackermann, H. Tobler & C. Ganter, *Helv.* 55, 2731 (1972).
- [5] H. Gerlach, *Helv.* 51, 1587 (1968).
- [6] K. Wicker, P. Ackermann & C. Ganter, *Helv.* 55, 2744 (1972).