

## 104. Heterotricyclodecane. XXVI<sup>1)</sup>. 2,6-Dioxatricyclo[3.3.2.0<sup>3,7</sup>]decane, ein neuartiges Isomeres von 2,6-Dioxaadamantan

von Peter Buchs<sup>2)</sup> und Camille Ganter

Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule,  
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich

(10. III. 80)

### 2,6-Dioxatricyclo[3.3.2.0<sup>3,7</sup>]decane, a Novel Isomer of 2,6-Dioxaadamantane

#### Summary

Restriction among the great number of possible diheterotricyclodecanes to such with a carbocyclic 8membered ring (cyclooctane) as basic skeleton, which is crosswise bridged by two heteroatoms, and restriction to 5-, 6- and 7membered heterocyclic rings results in the isomeric diheterotricyclodecanes of the following five different structural types: 2,6-diheteroadamantane (**a**), 2,7-diheteroisotwistane (**b**), 2,7-diheterotwistane (**c**), 2,8-diheterohomotwistbrendane (**d**), and 2,6-diheterotricyclo[3.3.2.0<sup>3,7</sup>]decane (**e**; s. *Scheme 1*).

Starting from a suitably C(5)<sup>O(2)</sup>-functionalized 2,7-dioxaistwistane, first representatives with the hitherto unknown skeleton of type **e** were prepared by molecular rearrangement involving neighboring group participation: 2,6-dioxatricyclo[3.3.2.0<sup>3,7</sup>]decane (**41**) and the derivatives **34–40** thereof (*Scheme 7*).

**Einleitung.** – Werden aus der Vielzahl von möglichen Diheterotricyclodecanen nur solche berücksichtigt, die a) einen carbocyclischen Achtring (Cyclooctan) als Grundgerüst aufweisen, welcher durch zwei Heteroatome X und Y kreuzweise überbrückt ist und b) bezüglich der heterocyclischen Ringe nur 5- und höhegliedrige enthalten, ergeben sich konstitutionsisomere Diheterotricyclodecane der folgenden fünf Strukturtypen<sup>3)</sup>: 2,6-Diheteroadamantane (**a**), 2,7-Diheteroisotwistane (**b**), 2,7-Diheterotwistane (**c**), 2,8-Diheterohomotwistbrendane (**d**) und 2,6-Diheterotricyclo[3.3.2.0<sup>3,7</sup>]decane (**e**).

Verbindungen der ersten vier Strukturtypen **a–d** werden seit 1966, der ersten Synthese von 2,6-Dioxaadamantan (**a**: X=O, Y=O) [3], bearbeitet, solche des Typus **e** waren jedoch bislang nicht bekannt. In der vorliegenden Mitteilung beschreiben wir erstmals Verbindungen des letzteren Typus, und zwar des 2,6-Dioxatricyclo[3.3.2.0<sup>3,7</sup>]decans (**e**: X=O, Y=O)<sup>4)</sup>. Für deren Herstellung bieten sich

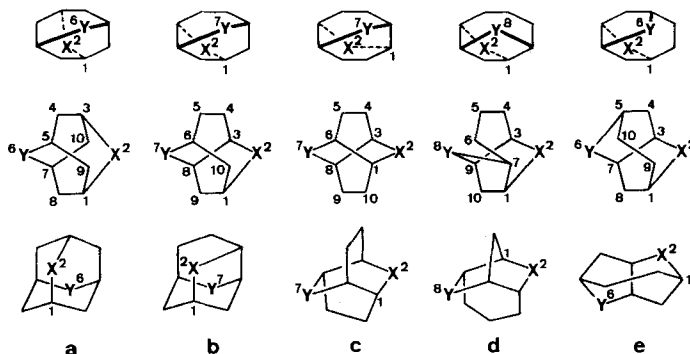
1) Teil XXV, vgl. [1].

2) Teil der Dissertation *P.B.*, Nr. 6499, ETHZ 1979.

3) Für eine umfassende Übersicht über Diheterotricyclodecane der fünf genannten Typen **a–e**, vgl. [2].

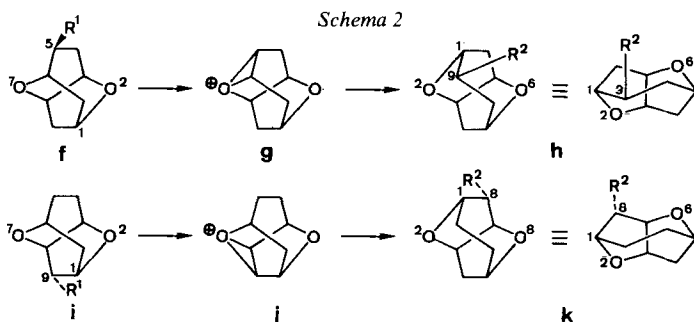
4) 2,5-Äthano-octahydro-1,4-dioxapentalen.

Schema 1



prinzipiell zwei Möglichkeiten an: Überbrückung eines geeignet funktionalisierten 9-Oxabicyclo[3.3.1]- oder 9-Oxabicyclo[4.2.1]nonans mit einem zweiten O-Atom<sup>5)</sup> oder molekulare Umlagerung unter Nachbargruppenbeteiligung von O(7) ausgehend von 5<sup>O(2)</sup>- oder 9<sup>O(2)</sup>-substituierten<sup>6)</sup> 2,7-Dioxaisotwistanen f und i<sup>7)</sup> über Oxoniumionen g und j zu 9<sup>O(6)</sup>- bzw. 8<sup>O(2)</sup>-substituierten<sup>6)</sup> 2,6-Dioxatricyclo[3.3.2.0<sup>3,7</sup>]decanen h<sup>8)</sup> und k<sup>9)</sup>.

Im Hinblick nicht nur auf die Herstellung von gesättigten Verbindungen des Typus e, sondern auch auf C(9), C(10)-ungesättigte Vertreter, wurden 5<sup>O(2)</sup>-substituierte 2,7-Dioxaisotwistane f als Schlüsselverbindungen gewählt, sind doch entsprechende umgelagerte Verbindungen h bereits an C(9) der Äthanobrücke funktionalisiert.



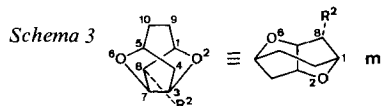
<sup>5)</sup> Ein solcher Zugang wird Gegenstand einer späteren Mitteilung sein.

<sup>6)</sup> Die hochgestellten Indices O(2) und O(7) bei 2,7-Dioxaisotwistanen sowie O(2) und O(6) bei 2,6-Dioxatricyclo[3.3.2.0<sup>3,7</sup>]decanen dienen zur Bezeichnung, gegen welches Atom hin Substituenten orientiert sind.

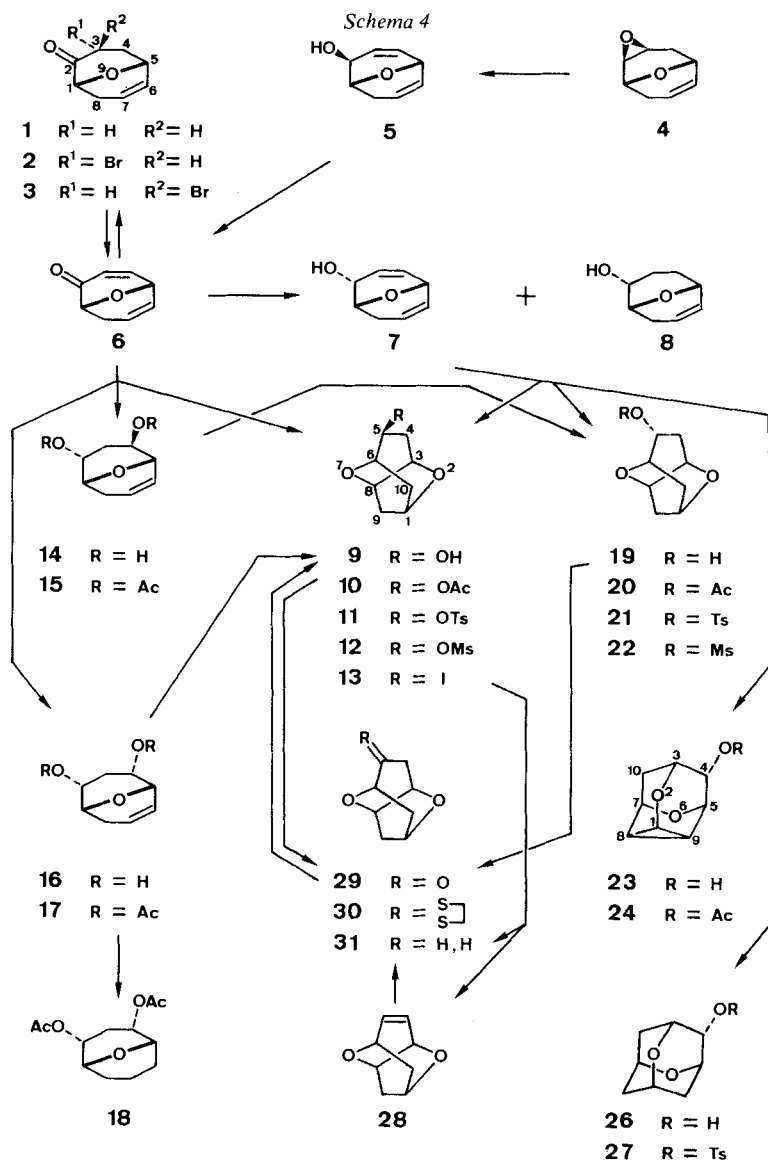
<sup>7)</sup> 2,7-Diheteroisotwistane (vgl. b) nehmen eine Schlüsselstellung ein, können doch auch die anderen drei Diheterotricyclodecane a, c und d durch einfache molekulare Umlagerungen ausgehend von geeignet substituierten Verbindungen des Typus b erhalten werden, vgl. [2].

<sup>8)</sup> Es ist zu beachten, dass wegen IUPAC-konformer Numerierung O(2) und O(7) in f zu O(6) bzw. O(2) in h werden.

<sup>9)</sup> Es ist zu beachten, dass zwecks besserer Übersicht nicht das aus j folgende Enantiomere m gezeichnet wird, sondern dessen Spiegelbild k.



**Herstellung der 2,7-Dioxaisotwistane.** - Als Ausgangsmaterial diente das von uns bereits früher beschriebene 9-Oxabicyclo[3.3.1]non-6-en-2-on (**1**; s. *Schema 4*) [4]. Dieses liess sich mit Pyrrolidonhydrobromid-perbromid [5] in THF bei 0° unter Zusatz einer Spur 33proz. Bromwasserstoff-Lösung in Eisessig regioselectiv an C(3) monobromieren. Es wurde ein nicht trennbares Gemisch aus *endo*- und *exo*-Bromketon **2** und **3** (3:1 oder 1:3) isoliert. Umsetzung dieses Gemisches nach *Joly et al.* [6] mit Lithiumcarbonat und Lithiumbromid in Dimethylacetamid bei 160° ergab Dienon **6** in 44proz. Ausbeute. Die Reduktion von **6** zu Dienol **7** wurde



nach verschiedenen Methoden versucht. Das beste Resultat lieferte die Umsetzung mit *ca.* 1 Mol-Äquiv.  $\text{LiAlH}_4$  in Äther bei  $-18^\circ$ . Ausser dem gewünschten Alkohol **7** (46%)<sup>10)</sup> wurden als Nebenprodukte 22% Alkohol **8** [4] und 7% Keton **1** [4] erhalten.

Für die Konfigurationszuordnung an C(2) in **7** wurde auf unabhängigem Wege auch der epimere *exo*-Allylalkohol **5** hergestellt (s. *Schema 4*). Baseninduzierte Umwandlung von Epoxid **4** [7] mit Lithiumdiäthylamid in Äther ergab nach säulenchromatographischer Reinigung wenig Allylalkohol **5**. Dieser wurde durch Oxydation nach *Jones* in Dienon **6** übergeführt. Hydroxymercurierung von Dienon **6** mit 2,1 Mol-Äquiv. Quecksilber(II)acetat in THF/ $\text{H}_2\text{O}$  1:6 und nachfolgende Reduktion mit  $\text{NaBH}_4$  verliefen bzgl. der Bildung tricyclischer Verbindungen sowohl regio- als auch stereoselektiv. Als Hauptprodukt wurde zu 68% das Isotwistan- $5^{\text{O}(2)}$ -ol **9** erhalten. Dieses liess sich säulenchromatographisch von den übrigen Komponenten abtrennen und in die Derivate **10**–**13** überführen. Bei der Hydroxymercurierung von **6** fielen als Nebenprodukte die ungesättigten bicyclischen Dirole **14** (3%) und **16** (6%) an. Acetylierung von **14** ergab in 81proz. Ausbeute Diester **15**, während bei analoger Umsetzung von **16** quantitativ Diester **17** erhalten wurde. Katalytische Hydrierung des letzteren an Pd/C in Benzol führte zum gesättigten Diester **18**. Der Hydroxymercurierungsverlauf ausgehend von Diol **14** bzw. **16** bestätigte deren mittels spektroskopischer Daten abgeleitete Struktur. So wurde aus **14** zu 66% das Isotwistan- $5^{\text{O}(7)}$ -ol **19** und aus **16** zu 81% das Isotwistan- $5^{\text{O}(2)}$ -ol **9** gebildet.

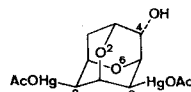
Während Dienon **6** bei der Hydroxymercurierung und nachfolgender Reduktion mit  $\text{NaBH}_4$  stereo- und regioselektiv zu Alkohol **9** als einziger tricyclischer Verbindung sowie zu den Bicyclen **14** und **16** führte, lieferte analoge Behandlung von Dienol **7** zwar keine Bicyclen, dafür jedoch mehrere tricyclische Verbindungen sowie auch eine tetracyclische. Das Isotwistan- $5^{\text{O}(7)}$ -ol **19** (16%) sowie das Didehydroadamantanol **23** (3%)<sup>11)</sup> konnten säulenchromatographisch aus dem erhaltenen Gemisch abgetrennt werden. Das verbliebene Gemisch von Adamantanol **26** [9] und Isotwistan- $5^{\text{O}(2)}$ -ol **9** liess sich nach Tosylierung ebenfalls säulenchromatographisch trennen: **11** wurde in 23proz. und **27** [9] in 15proz. Ausbeute (bzgl. **7**) gebildet. *Jones*-Oxydation von **19** lieferte Keton **29** (89%). Der Alkohol **19** wurde im übrigen auch als Essigsäureester **20**, *p*-Toluolsulfonsäureester **21** sowie Methansulfonsäureester **22** und **23** als Essigsäureester **24**<sup>11)</sup> charakterisiert.

Zum Nachweis des 2,7-Dioxa-isotwistan-Gerüsts in **9**–**12** einerseits sowie **19**–**22** andererseits wurden die beiden an C(5)-epimeren Alkohole **9** und **19** zum Keton

<sup>10)</sup> Reduktion von **6** mit Diisobutylaluminiumhydrid ergab 41% **7**. Mit 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan verlief die Reaktion nur sehr langsam und unspezifisch.

<sup>11)</sup> Den beiden Verbindungen **23** und **24** wird das 8,9-Didehydro-2,7-dioxaadamantan-Gerüst einerseits anhand von  $^1\text{H-NMR}$ -Daten, insbesondere auch Spin, Spin-Entkopplungsexperimenten zugeordnet. Die beobachteten Kopplungskonstanten lassen sich mit keinem Didehydro-2,7-dioxa-isotwistan-Gerüst vereinbaren. Andererseits kann aufgrund des bei der Umsetzung von **7** mit Quecksilber(II)acetat ebenfalls erhaltenen Dioxaadamantanols **26** auf die 8,9-Bis(acetoxyquecksilber)-Verbindung **25** als Zwischenprodukt geschlossen werden. Radikalisch verlaufende  $\text{NaBH}_4$ -Reduktion [8] führt zu **23**.

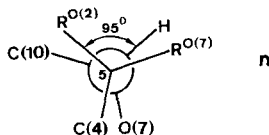
Schema 5



**25**

**29** oxydiert. Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion des letzteren verlief stereoselektiv zum Isotwistan-5<sup>O(2)</sup>-ol **9**. Behandlung von Keton **29** mit einem Überschuss an Dithioäthylenglykol in Eisessig unter Zusatz einer katalytischen Menge konz. Salzsäure ( $\rightarrow$  87% **30**) und anschliessende reduktive Entschwefelung mit *Raney*-Nickel in Methanol ergab das bekannte 2,7-Dioxaisotwistan (**31**) [10]. Das aus dem *p*-Toluolsulfonsäureester **11** erhaltene Jodid **13** (siehe unten) wurde durch Behandlung mit *Raney*-Nickel ebenfalls in **31** [10] übergeführt. Dehydrojodierung von **13** in 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) [11] bei 80° führte in 55proz. Ausbeute zu 2,7-Dioxaisotwist-4-en (**28**). Katalytische Hydrierung von **28** an 5proz. Pd/C in Methanol ergab **31** [10].

Die Konfigurationszuordnung an C(5) der Isotwistane **9–13** sowie **19–22** beruht vorwiegend auf <sup>1</sup>H-NMR.-Daten. Für Derivate mit O(2)-Orientierung des Substituenten an C(5) erscheint H<sup>O(7)</sup>-C(5) in charakteristischer Weise als  $d \times d \times d$ . Bei den 5<sup>O(7)</sup>-substituierten Vertretern dagegen wird für das betreffende H<sup>O(2)</sup>-C(5) nur ein  $d \times d$  beobachtet, da in Übereinstimmung mit dem Winkel von ca. 95° zwischen H<sup>O(2)</sup>-C(5) und H-C(6) (vgl. **n**) keine Kopplung zu beobachten ist. Diese



Zuordnungen<sup>12)</sup> werden auch gestützt durch die zwischen den C(5)-Epimeren **11** und **21** bzw. **12** und **22** beobachteten Reaktivitätsunterschiede (vgl. *Tab. 3*, sowie die Diskussion betreffend die Nachbargruppenbeteiligung von O(6)).

**Umlagerungen der 2,7-Dioxaisotwistane zu 2,6-Dioxatricyclo[3.3.2.0<sup>3,7</sup>]decanen.** - Der *p*-Toluolsulfonsäureester **11** wurde im Bombenrohr bei verschiedenen Temperaturen mit MgI<sub>2</sub> · 2 Et<sub>2</sub>O in Äther umgesetzt. Wie *Tabelle 1* zeigt, wurden dabei die gerüst-isomeren Jodide **13** und **34** je nach Reaktionstemperatur und -Dauer in unterschiedlichen Verhältnissen erhalten, wobei jedoch **34** stets deutlich überwog (*Schema 7*). Ein präparativer Ansatz bei 85° lieferte 20% **13** und 66% **34**.

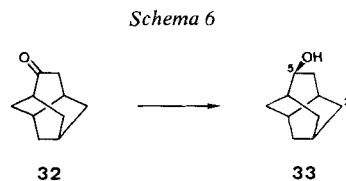
Tabelle 1. Verhältnis 13/34 nach Behandlung von *p*-Toluolsulfonsäureester **11** mit MgI<sub>2</sub> · 2 Et<sub>2</sub>O

Temp. [°]	97	85	78–82	62	45
Dauer [Std.]	24	22	24	24	40
<b>13/34</b>	6:94 <sup>a)</sup>	24:76 <sup>b)</sup>	27:73 <sup>a)</sup>	31:69 <sup>a)</sup>	34:66 <sup>a)</sup>

a) Mittels GC. (C: 120/0,35; s. exper. Teil) bestimmt.

b) Mittels <sup>1</sup>H-NMR. bestimmt.

<sup>12)</sup> Auch die Überlegung, dass bei der LiAlH<sub>4</sub>-Reduktion von Keton **29** der Angriff des Reagens eher von der sterisch weniger gehinderten O(7)-Seite her zu erwarten ist, spricht für die Bildung von Isotwistan-5<sup>O(2)</sup>-ol **9**. Dies umso mehr, als bei der LiAlH<sub>4</sub>-Reduktion des carbocyclischen Analogons **32** in 90proz. Stereoselektivität ebenfalls der gegen C(2) hin orientierte Alkohol **33** entstand [12].



Zwischen dem Verhältnis **13:34** und der Reaktionstemperatur besteht im Bereich von 45–85° praktisch eine lineare Abhängigkeit. Die sprunghafte Veränderung der Jodidzusammensetzung um 100° herum dürfte auf die Tatsache zurückzuführen sein, dass Jodid **13** unter diesen Bedingungen in **34** übergeführt wird (Tab. 2). Nach analoger Behandlung von **13** ohne Zusatz von  $MgI_2 \cdot 2 Et_2O$  wurde jedoch praktisch quantitativ unveränderter Reaktant isoliert (vgl. Tab. 2).

Den Anstoss zu thermolytischen Untersuchungen gab die Beobachtung, dass bei der Sublimation von **11** Spuren des isomeren *p*-Toluolsulfonsäureesters **35** gebildet wurden. Die mit **11** und **35** durchgeführten Experimente führten dabei stets zu einem aus den Komponenten **11** und **35** bestehenden Gemisch (s. Tab. 3).

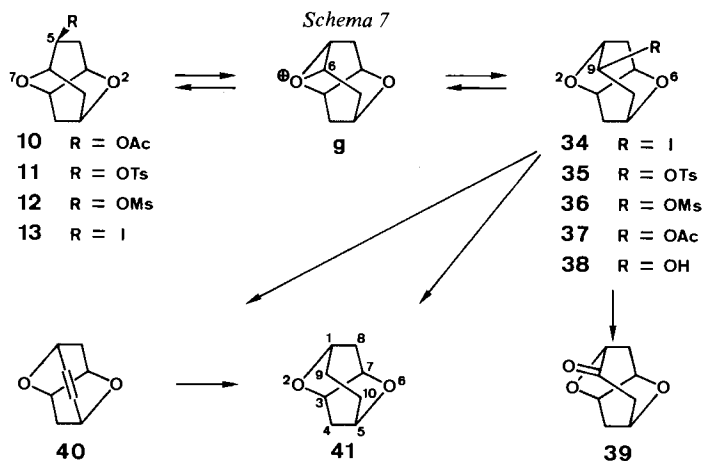


Tabelle 2. Isomerisierung des Jodids **13** zu **13/34** durch Behandlung mit  $MgI_2 \cdot 2 Et_2O$

Versuch	Reaktant	Temp. [°]	Dauer [Std.]	$MgI_2 \cdot 2 Et_2O$ [Äquiv.]	<b>13/34</b> <sup>a)</sup>
1	<b>13</b>	95–100	27	5	43:57
2	<b>13</b>	95–100	24	0	98:2

a) Mittels GC. (C: 120/0,35; s. exper. Teil) bestimmt.

Tabelle 3. Thermolytische Untersuchungen

Versuch	Reaktant <sup>a)</sup>	Menge [mg]	Temp. [°]	Dauer [Min.]	<b>11/35</b> <sup>b)</sup>	<b>12/36</b> <sup>b)</sup>
1	<b>11</b>	22,5	110	60	34:66	–
2	<b>11</b>	23	110	130	28:72	–
3	<b>35</b>	12	110	120	19:81	–
4	<b>12</b>	27	120	60	–	16:84
5	<b>12</b>	10	120	120	–	18:82
6	<b>36</b>	5	120	120	–	9:91
7	<b>21</b>	12	125	120	nur <b>21</b> (92%) <sup>c)</sup>	–
8	<b>22</b>	9,5	120	120	nur <b>22</b> (74%) <sup>c)</sup>	–

a) Unter Vakuum (0,02–0,08 Torr) eingeschmolzen.

b) Mittels <sup>1</sup>H-NMR. bestimmt.

c) Bezieht sich auf isolierte Substanzmenge.

Tabelle 4. Solvolysen mit AgOAc

Versuch	Reaktant	Lösungsmittel	Temp. [°]	Dauer [Min.]	10/37 <sup>a)</sup>
1	<b>13</b>	AcOH/AcOEt 3:1	10	60	53:47
2	<b>13</b>	AcOH	23	50	53:47
3	<b>13</b>	AcOH	115	3	49:51
4	<b>34</b>	AcOH/AcOEt 3:1	10	1080	53:47
5	<b>34</b>	AcOH	23	85	51:49
6	<b>34</b>	AcOH	115	3	50:50
7 <sup>b)</sup>	<b>10</b>	AcOH	115	30	nur <b>10</b>
8 <sup>b)</sup>	<b>37</b>	AcOH	115	30	nur <b>37</b>

a) Mittels GC. (D: 120/0,7; s. exper. Teil) bestimmt.

b) Unter Zusatz von AgOAc.

Sowohl bei den *p*-Toluolsulfonsäureestern **11** und **35** als auch bei den Methansulfonsäureestern **12** und **36** stellten sich Gleichgewichte zugunsten der 2,6-Dioxatricyclo[3.3.2.0<sup>3,7</sup>]decane von der Grössenordnung 1:3 bis 1:4 ein. Im Gegensatz dazu konnte bei entsprechender Behandlung der C(5)-Epimeren, des *p*-Toluolsulfonsäureesters **21** und Methansulfonsäureesters **22**, keine Isomerisierung festgestellt werden.

Die solvolytische Umsetzung der Jodide **13** und **34** mit Silberacetat lieferte, wie *Tabelle 4* zeigt, praktisch unabhängig von der Temperatur die beiden Essigsäureester **10** und **37** stets in einem Verhältnis von ca. 1:1. Aus einem bei RT. durchgeführten präparativen Ansatz wurden 44% **10** und 45% **37** isoliert. Die Ester selbst isomerisierten sich auch bei 130° nicht. Das (1:1)-Verhältnis **10:37** der Versuche 1-6 ist, wie aus den Versuchen 7 und 8 hervorgeht, offenbar nicht auf eine nachträgliche Isomerisierung zurückzuführen.

Einige der neuartigen 2,6-Dioxatricyclo[3.3.2.0<sup>3,7</sup>]decane wurden weiter umgesetzt: Basische Hydrolyse des Esters **37** ergab den Alkohol **38** (91%), der mittels Oxydation nach *Jones* in Keton **39** (87%) übergeführt wurde. Dehydrojodierung von **34** in DBU [11] bei 80° führte zum ungesättigten 2,6-Dioxatricyclo[3.3.2.0<sup>3,7</sup>]dec-9-en (**40**) (71%). Katalytische Hydrierung des letzteren an 10proz. Pd/C in Benzol ergab das gesättigte 2,6-Dioxatricyclo[3.3.2.0<sup>3,7</sup>]decan (**41**) (96%). Der Diäther **41** war auch direkt aus dem Jodid **34** durch reduktive Dejodierung mit *Raney*-Nickel zugänglich (51%).

Die im IR.-Spektrum von **40** beobachtbare geringe Anzahl Banden («fingerprint»-Bereich) lässt auf eine höhere Symmetrie der Molekel schliessen. Das <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum von **40** weist je ein Signal bei 1,89, 2,23, 4,40, 5,01 und 6,14 ppm (Verhältnis 1:1:1:1:1) auf, was sich mit den fünf Paaren chemisch nicht äquivalenter H-Atome vereinbaren lässt. Den gewichtigsten Strukturhinweis liefert jedoch das <sup>13</sup>C-NMR.-Spektrum, werden doch lediglich drei Dublette sowie ein Triplet beobachtet.

Für die O(6)-Orientierung der Substituenten an C(9) in den 2,6-Dioxatricyclo[3.3.2.0<sup>3,7</sup>]decanen **34-38** spricht insbesondere der Umstand, dass bei den Isotwistanen **11-13** die stereo-elektronischen Voraussetzungen für eine Nachbargruppenbeteiligung von O(7) gegeben sind und somit die Produktbildung durch An-

griff eines externen Nucleophils an C(6) des Oxonium-Ions **g** zu erwarten ist. Zudem deutet auch die leichte Isomerisierbarkeit der Derivate **34-36** selbst auf eine Beteiligung von O(2) und die im Zusammenhang damit bedingte O(6)-orientierte Lage des Substituenten hin.

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.* Nach der Aufarbeitung wurde die organische Phase über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und entweder unter Vakuum eingedampft oder das Lösungsmittel bei Normaldruck über eine Vigreux-Kolonnen abdestilliert. - Das verwendete Raney-Nickel C wurde nach [13] hergestellt. - *Dünnschichtchromatographie (DC):* analytisch und präparativ: Merck-DC-Fertigplatten Kieselgel F<sub>254</sub>; der Nachweis der Substanzflecke erfolgte entweder unter UV-Licht (254 und 350 nm) oder durch Einwirkung von Joddämpfen oder durch Besprühen mit konz. Schwefelsäure und anschließendes Erhitzen auf ca. 120°. - *Präparative Säulenchromatographie:* Kieselgel Merck (Korngrösse 0,05-0,2 mm). - *Gas-chromatographische (GC.) Untersuchungen:* Varian Aerograph Modell 90-P (Wärmeleitfähigkeitsdetektor) mit den Säulen A (10% SE 30, Chromosorb W 60/80 mesh, 10' × 3/8") oder B (10% Apiezon L, Chromosorb W 60/80 mesh, 10' × 3/8") und Carlo-Erba Fractovap Modell G1 (Flammenionisationsdetektor) mit den Kapillarsäulen C (UCON HB 5100, Länge=20 m, Durchmesser=0,33 mm) oder D (17% Polyäthylenglykol 1540, Länge=20 m, Durchmesser=0,33 mm). - In Klammern werden die Temp. (°) und die Trägergas-Strömungsgeschwindigkeit in ml He/Min. (bei A und B) bzw. der Trägergas(H<sub>2</sub>)-Druck in atm (bei C und D) angegeben. - *Smp.* sind nicht korrigiert und wurden in offenen Kapillaren im Ölbad bestimmt. - *UV.-Spektren:* Perkin-Elmer-Modell 504 Spektrophotometer; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-Lösungen (falls nicht anders erwähnt); λ<sub>max</sub> in nm, ε-Werte in Klammern. - *IR.-Spektren:* Perkin-Elmer-Modell 257 oder 297 Spektrophotometer; ca. 3proz. CCl<sub>4</sub>-Lösungen (falls nicht anders erwähnt); ν<sub>max</sub> in cm<sup>-1</sup>; s=stark, m=mittel, w=schwach. - <sup>1</sup>H-NMR.-Spektren: 100 MHz (Varian Modell HA-100) und CDCl<sub>3</sub>-Lösungen (falls nicht anders erwähnt). Die Lage der Signale ist in ppm bezüglich Tetramethylsilan (=0 ppm) als internem Standard angegeben. Abkürzungen: s=Singulett, d=Dublett, t=Triplett, qa=Quadruplett, m=Multi-plett, w<sub>1/2</sub>=Linienbreite bei halber Signalhöhe in Hz, J=Kopplungskonstante in Hz. - <sup>13</sup>C-NMR.-Spektren: 25,2 MHz (Varian XL-100) und CDCl<sub>3</sub>-Lösungen (falls nicht anders erwähnt). Angaben wie bei <sup>1</sup>H-NMR. - *Massenspektren (MS):* Hitachi-Perkin-Elmer RMU-6M Spektrometer. Angabe der Signale in m/z, in Klammern relative Intensität in % bzgl. des Basispiks (100%). Ionisierungsenergie 70 eV, Temp. der Ionenquelle 180°. Bedingung A: indirekte Probenzuführung, Temp. des Einlaßsystems 200°. Bedingung B: direkte Probenzuführung, Temp. des Einlaßsystems ist jeweils beigefügt.

*Herstellung des Gemischs von 3endo-Brom-9-oxabicyclo[3.3.1]non-6-en-2-on (2) und 3exo-Brom-9-oxabicyclo[3.3.1]non-6-en-2-on (3).* Eine Lösung von 3,083 g (22,31 mmol) **1** [4], 12,2 g (24,60 mmol) Pyrrolidondihydrobromidperbromid [5] und 0,1 ml 33proz. HBr-Lösung in AcOH in 46 ml THF (Fluka, dest. über LiAlH<sub>4</sub>) wurde 2 Std. bei 0° gerührt und danach 26 Std. bei 4° stehengelassen. Durch Filtration über Watte liess sich das unlösliche Dipyrrolidondihydrobromid abtrennen. Das Filtrat wurde mit 200 ml Äther verdünnt und nacheinander mit 10proz. KI-, 10proz. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung geschüttelt. Chromatographie des Eindampfdruckstands an 400 g Kieselgel in Äther/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1 lieferte 4,53 g Gemisch aus **2/3** (95% bzgl. Umsatz) und **1** im Verhältnis (2+3):1 ≈ 13:1<sup>13</sup>). Eine kleine Probe wurde bei 70°/0,1 Torr destilliert. Das Gemisch **2/3** (Verhältnis entweder 1:3 oder 3:1<sup>14</sup>) wurde im GC. (A: 145/260) von **1** abgetrennt. - IR.: 3045m, 2865w, 2835w, 1740s, 1654w, 1455w, 1446m, 1430m, 1392m, 1363m, 1329m, 1309w, 1301m, 1265m, 1218w, 1195w, 1187w, 1174m, 1157w, 1115m, 1095w, 1072s, 1026m, 992w, 967w, 942m, 926m, 905m, 890w, 874w, 862w, 717w, 700m, 675m. - <sup>1</sup>H-NMR. (A=überwiegende Komponente, A/B=3:1): 1,85-3,0 (m, Hexo-C(8) (A)), 2 H-C(4) (A), H-C(4) (B) und 2 H-C(8) (B)); 2,01 (d × d, J<sub>endo,exo</sub> = 19,

<sup>13</sup>) Bestimmung mittels GC. (A: 140/150).

<sup>14</sup>) Bestimmung mittels <sup>1</sup>H-NMR.



$J_{7,8endo}=4$ , Hendo-C(8) (A); 3,28 ( $d \times d \times d$ ,  $J_{4endo,4exo}=13$ ,  $J_{3,4'}$  und  $J_{4,5}=10$  und 8, H-C(4) (B)); 4,3-4,9 ( $m$ , H-C(5) (A), H-C(1) (B) und H-C(5) (B)); 4,64 ( $d$ ,  $J_{1,8exo}=6$ , H-C(1) (A)); 4,75 ( $d \times d$ ,  $J_{3,4}$  und  $J_{3,4'}=10$  und 8, H-C(3) (A)); 5,02 ( $d \times d$ ,  $J_{3,4}$  und  $J_{3,4'}=10$  und 8, H-C(3) (B)); 5,65-6,15 ( $m$ , H-C(6) (A und B) und H-C(7) (A und B)). - MS. (A): 218 ( $M^+ + 2$ , 5), 216 ( $M^+$ , 5), 137 (48), 109 (39), 91 (16), 81 (100), 79 (68), 67 (26), 55 (39), 53 (29), 41 (35), 39 (42), 27 (61); ( $C_8H_9O_2Br=217,07$ ).

**Behandlung von 4 mit Lithiumdiäthylamid.** Zu 298 mg (423  $\mu$ l, 4,12 mmol) Diäthylamin in 20 ml Äther wurden bei 0° unter Argon 3,3 ml einer 1,3M BuLi-Lösung (Hexan) gegeben. Dann wurde eine Lösung von 239 mg (1,73 mmol) 4 [7] in 4 ml Äther zugetropft, auf 60° erwärmt und 1,5 Std. unter Rückfluss gekocht. Das Gemisch wurde in 100 ml Äther aufgenommen und mit 2mal 50 ml H<sub>2</sub>O gewaschen. Nach Chromatographie des Eindampfrückstands (124 mg) an 50 g Kieselgel in Äther/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:5 sowie Chromatographie an 8 g Kieselgel in Äther/Pentan/CH<sub>3</sub>OH 5:5:1 und Destillation (60°/0,1 Torr) wurden 20 mg (8%) 5 isoliert. - IR.: 3590m, 3440m br., 3042m, 2838w, 1646w, 1430m, 1392m, 1365m, 1310w, 1230w, 1188m, 1086m, 1062s, 1049s, 993s, 928s, 891s, 686m, 647m. - <sup>1</sup>H-NMR.: 1,84 ( $d \times d \times d$ ,  $J_{8endo,8exo}=19$ ,  $J_{7,8endo}=3,5$ ,  $J_{6,8endo}=2,5$ , ferner  $J \approx 1$ , Hendo-C(8)); 2,67 ( $d \times d \times d \times t$ ,  $J_{8endo,8exo}=19$ ,  $J_{1,8exo}=8,5$ ,  $J_{7,8exo}=3,5$  sowie  $J_{5,8exo}=J_{6,8exo}=2$ , Hexo-C(8)); ca. 2,5 ( $m$ , HOexo-C(2)); 3,6 ( $m$ ,  $w_{1/2} \approx 16$ , u.a.  $J_{2endo,HOexo-C(2)} \approx 8$ ,  $J_{2endo,3}=4,5$ , Hendo-C(2)); 4,41 ( $d$ ,  $J_{1,8exo}=8,5$ , H-C(1)); 4,41 ( $m$ ,  $w_{1/2} \approx 12$ , u.a.  $J_{4,5}=4,5$ ,  $J_{5,6} \approx 4$ , H-C(5)); 5,66 ( $d \times t$ ,  $J_{6,7}=10$ ,  $J_{7,8endo}=J_{7,8exo}=3,5$ , H-C(7)); 5,84 ( $d \times d$ ,  $J_{3,4}=10$ ,  $J_{2endo,3}=4$ , ferner  $J \leq 1$ , H-C(3)); 5,99 ( $m$ , u.a.  $J_{6,7}=10$ ,  $J_{5,6} \approx 4$ ,  $J_{6,8endo}=2,5$ ,  $J_{6,8exo}=2$ , H-C(6)); 6,12 ( $d \times d$ ,  $J_{3,4}=10$ ,  $J_{4,5}=4$ , H-C(4)). - MS. (A): 138 ( $M^+ + 8$ ), 120 (9), 109 (89), 94 (62), 79 (100), 66 (38), 53 (35), 41 (45), 39 (38); ( $C_8H_{10}O_2=138,17$ ).

**Herstellung von 9-Oxabicyclo[3.3.1]nona-3,6-dien-2-on (6).** a) Aus 2/3. Eine Lösung von 3,58 g Gemisch 1/2/3 (1:(2+3)=1:13), 4,9 g (54,5 mmol) Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>15</sup>) und 2,9 g (33,4 mmol) LiBr<sup>15</sup>) in 50 ml Dimethylacetamid (Fluka, puriss.) wurde 1 Std. bei 160° unter N<sub>2</sub> gerührt. Nach Abfiltrieren von unlöslichen Bestandteilen wurde das Filtrat in 400 ml Äther aufgenommen und 3mal mit 150 ml H<sub>2</sub>O gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden nochmals mit 200 ml Äther extrahiert. Der aus den organischen Phasen erhaltene Rückstand wurde mehrmals an 150 g Kieselgel in Äther/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1 chromatographiert<sup>16</sup>). Destillation (60°/0,3 Torr) lieferte 905 mg (44% bzgl. 2/3) 6. - UV.: 223 (5515). - IR.: 3365w, 3044m, 2830w, 1689s, 1648w, 1609w, 1447m, 1377m, 1367m, 1354m, 1328m, 1322m, 1272m, 1262m, 1237w, 1182m, 1175m, 1125w, 1073s, 1059m, 1004w, 987m, 967w, 949w, 930s, 884m, 712w, 693s, 643w. - <sup>1</sup>H-NMR. (CCl<sub>4</sub>): 2,04 ( $d \times d$ ,  $J_{8endo,8exo}=18$ ,  $J_{7,8endo}=4$ , ferner  $J < 2$ , Hendo-C(8)); 2,70 ( $d \times d \times qa$ ,  $J_{8endo,8exo}=18$ ,  $J_{1,8exo}=8$ ,  $J_{5,8exo}=J_{6,8exo}=J_{7,8exo}=2$ , Hexo-C(8)); 4,54 ( $m$ ,  $w_{1/2} \approx 12$ , u.a.  $J_{4,5}=5$ ,  $J_{5,8exo}=2$ , ferner  $J_{5,7} \leq 1$ , H-C(5)); 4,45 ( $d$ ,  $J_{1,8exo}=8$ , H-C(1)); 5,74 ( $d \times d \times d$ ,  $J_{6,7}=10$ ,  $J_{7,8endo}=4$ ,  $J_{7,8exo}=2$ , ferner  $J_{5,7} \leq 1$ , H-C(7)); 5,97 ( $d$ ,  $J_{3,4}=10$ , H-C(3)); 5,97 ( $d$ ,  $J_{6,7}=10$ ,  $w_{1/2}$  je ca. 8, H-C(6)); 7,30 ( $d \times d$ ,  $J_{3,4}=10$ ,  $J_{4,5}=5$ , H-C(4)). - MS. (A): 136 ( $M^+ + 8$ ), 107 (100), 94 (14), 79 (60), 77 (66), 66 (6), 53 (16), 51 (15), 39 (18), 27 (25); ( $C_8H_8O_2=136,13$ ).

b) Aus 5. Zu 5,5 mg (0,04 mmol) 5 in 0,5 ml Aceton wurden 12  $\mu$ l (1,1 Äquiv.) Jones-Reagens bei 0° getropft. Nach 5 Min. wurde in 5 ml Äther aufgenommen, von unlöslichen Bestandteilen abfiltriert und der Eindampfrückstand destilliert (40°/0,1 Torr): 4 mg (74%) 6.

**Reduktion von 6.** a) Mit LiAlH<sub>4</sub> in Äther bei -18°. Eine Lösung von 375 mg (2,75 mmol) 6 in 10 ml Äther wurde unter N<sub>2</sub> abgekühlt (Eis/NaCl) und tropfenweise mit soviel ätherischer LiAlH<sub>4</sub>-Lösung<sup>17</sup>) versetzt, bis im DC. (Äther/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1) kein Reaktant mehr zu sehen war. Nach Hydrolyse mit ges. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung wurde abdekantiert und der Rückstand mehrmals mit Äther gespült. Chromatographie des erhaltenen Öls (406 mg) an 27 g Kieselgel in Äther/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1 ergab 25 mg (7%) 1 [4], 173 mg (46%, nach Destillation bei 90°/0,15 Torr) 7 sowie 25 mg (7%) 8 [4]. 9-Oxabicyclo[3.3.1]nona-3,6-dien-2-endo-ol (7). - IR.: 3625m, 3450m br., 3040m, 1645w, 1433m, 1359w, 1307w, 1183m, 1159m, 1076s, 1064s, 1045s, 1016w, 986w, 962w, 943s, 930w, 911w, 716w, 683s, 629w. -

<sup>15</sup>) 5 Tage über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei RT./0,1 Torr getrocknet.

<sup>16</sup>) Da sich 1 und 6 nur mühsam voneinander trennen liessen, wurde oft mit dem Gemisch weitergearbeitet.

<sup>17</sup>) Unter N<sub>2</sub> wurden 85 mg (2,24 mmol) LiAlH<sub>4</sub> in 5 ml Äther 10 Min. bei RT. gerührt. Nach Sedimentation unlöslicher Bestandteile wurde die überstehende Lösung verwendet.

<sup>1</sup>H-NMR.: 2,08 (*d*,  $J_{\text{HOendo-C}(2),2\text{exo}} = 6$ , HOendo-C(2)); 2,2-2,8 (*m*, 2 H-C(8)); 4,15-4,5 (*m*, H-C(1) und H-C(5)); 4,55 (*m*,  $w_{1/2} \approx 15$ , u.a.  $J_{\text{HOendo-C}(2),2\text{exo}} = 6$ , Hexo-C(2)); 5,5-6,2 (*m*, H-C(3), H-C(4), H-C(6) und H-C(7)). - MS.: 138 ( $M^+$ , 22), 120 (9), 109 (100), 94 (59), 91 (50), 81 (94), 79 (84), 66 (28), 53 (38), 41 (50), 39 (44), 27 (31); ( $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2 = 138,17$ ).

b) Mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL) in Benzol bei 0°. Eine Lösung von 51 mg (0,38 mmol) **6** in 6 ml Benzol (Fluka) wurde auf 0° abgekühlt und unter N<sub>2</sub> innerhalb von 10 Min. mit 1,5 ml 20proz. DIBAL-Lösung (Fluka) versetzt und unter Beibehaltung der Temp. 1 Std. gerührt. Nach Zugabe von 25 ml CH<sub>3</sub>OH wurde 20 Min. bei RT. weitergerührt. Nach Filtration (G4-Nutsche) wurde der Filtrerrückstand 4mal mit 25 ml heissem CH<sub>3</sub>OH gespült. Chromatographie des resultierenden Rückstands an 35 g Kieselgel in Äther/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1 lieferte nach Destillation 21 mg (41%) **7**.

Hydroxymercurierung des Dienons **6** und anschließende Reduktion mit NaBH<sub>4</sub>. Eine Lösung von 921 mg (6,76 mmol) **6** in 2,5 ml THF wurde mit 4,53 g (14,24 mmol) Hg(OAc)<sub>2</sub> in 15 ml H<sub>2</sub>O versetzt und 140 Min. bei RT. gerührt. Nach Zugabe von 13 ml 2,5N NaOH wurde das Gemisch innerhalb 15 Min. tropfenweise mit einer Lösung von 1,40 g (37,03 mmol) NaBH<sub>4</sub> in 5 ml 2,5N NaOH versetzt (Eiskühlung) und für weitere 2 Std. bei RT. gerührt. Das abgeschiedene Hg wurde abfiltriert (Watte), das Filtrat durch vorsichtige Zugabe von 20 ml 2N HCl auf pH ca. 5-6 gebracht, dann mit NaCl gesättigt und 4mal mit je 200 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Filtration des Rückstands der organischen Phase an 150 g Kieselgel in Äther/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH 5:5:1, gefolgt von Destillation bei 90°/0,07 Torr, lieferte 722 mg (68%) **9**. Die wässrige Phase wurde in Benzol gegeben und das H<sub>2</sub>O azeotrop bei 100° Badtemp. entfernt. Der aus der organischen Phase erhaltene Rückstand ergab nach Chromatographie an 10 g Kieselgel in Äther/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH 5:5:1 30 mg (3%, nach Destillation bei 120°/0,02 Torr) **14** und 60 mg (6%, nach Destillation bei 120°/0,05 Torr) **16**. 2,7-Dioxisoisotwistan-5<sup>O(2)</sup>-ol (**9**). - IR.: 3580m, 3470w br., 2854w, 1461w, 1436w, 1404m, 1326w, 1296m, 1266w, 1219w, 1187m, 1149m, 1114m, 1093m, 1059s, 1051w, 1022m, 993m, 960w, 942w, 911m, 902m, 877w, 865w. - <sup>1</sup>H-NMR.: 1,5-2,4 (*m*, HO<sup>O(2)</sup>-C(5), 2 H-C(4), 2 H-C(9) und 2 H-C(10)); 4,05-4,6 (*m*, H-C(1), H-C(3), H<sup>O(7)</sup>-C(5), H-C(6) und H-C(8)). - <sup>1</sup>H-NMR. (CCl<sub>4</sub>, unter Zusatz von 8,43 mol-% Eu(dpm)<sub>3</sub>): 2,2-2,7 (*m*, H<sup>O(2)</sup>-C(9) und H<sup>O(7)</sup>-C(10)); 2,60 (*d*,  $J_{90(2),90(7)} = 11$ , H<sup>O(7)</sup>-C(9)); 3,01 (*d* × *d*,  $J_{40(2),40(7)} = 15$ ,  $J_{40(7),50(7)} = 7,5$ , H<sup>O(7)</sup>-C(4)); 3,76 (*d* × *d*,  $J_{40(2),40(7)} = 15$ ,  $J_{3,40(2)} = 4,5$ , H<sup>O(2)</sup>-C(4)); 3,95 (*d* × *d*,  $J_{100(2),100(7)} = 14$ ,  $J_{1,100(2)} = 4$ , ferner  $J \leq 2$ , H<sup>O(2)</sup>-C(10)); 4,86 (*m*,  $w_{1/2} \approx 8$ , H-C(8)); 5,2-5,6 (*m*, H-C(1), H-C(3) und H-C(6)); 6,30 (*m*,  $w_{1/2} \approx 20$ , u.a.  $J_{40(7),50(7)} = 7,5$ , H<sup>O(7)</sup>-C(5)); 9,64 (*m*,  $w_{1/2} \approx 18$ , HO<sup>O(2)</sup>-C(5)). - MS. (A): 156 ( $M^+$ , 22), 138 (4), 110 (8), 97 (12), 84 (100), 73 (24), 68 (60), 55 (64), 43 (28), 39 (24), 29 (28), 27 (28); ( $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3 = 156,18$ ).

9-Oxabicyclo[3.3.1]non-6-en-2endo,4exo-diol (**14**). - IR. (Nujol): 3450m br., 3032w, 1333w, 1318w, 1300w, 1242w, 1187w, 1160w, 1094m, 1083w, 1071s, 1047s, 1037s, 993m, 951m, 930m, 879m, 826w, 804w, 727m, 693m. - <sup>1</sup>H-NMR. (Pyridin-d<sub>5</sub>): 2,0-2,9 (*m*, 2 H-C(3) und 2 H-C(8)); 4,16 und 4,3-4,65 (*m* (1 H),  $w_{1/2} \approx 8$ , und *m* (2 H), H-C(1), Hendo-C(4) und H-C(5)); 4,65-5,2 (*m*, HOendo-C(2) oder HOexo-C(4)); 4,99 (unter Zugabe von D<sub>2</sub>O: *d* × *t*,  $J_{2\text{exo},3\text{endo}} = 12$ ,  $J_{1,2\text{exo}} = J_{2\text{exo},3\text{exo}} = 6$ , Hexo-C(2)); 5,7-6,1 (*m*, H-C(6) und H-C(7)); 6,1-6,7 (*M*, HOendo-C(2) oder HOexo-C(4)). - MS. (A): 156 ( $M^+$ , 22), 138 (6), 112 (9), 83 (87), 81 (100), 68 (25), 55 (39), 43 (13), 39 (19), 28 (31); ( $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3 = 156,18$ ).

9-Oxabicyclo[3.3.1]non-6-en-2endo,4endo-diol (**16**). Smp. 111°. - IR. (Nujol): 3260m br., 3040m, 1364w, 1341w, 1328m, 1284w, 1207w, 1183w, 1146w, 1099m, 1059s, 1028s, 981m, 962m, 955w, 899m, 881w, 824w, 662w. - <sup>1</sup>H-NMR. (Pyridin-d<sub>5</sub>): 1,9-2,9 (*m*, Hexo-C(3) und 2 H-C(8)); 2,19 (*qa*,  $J_{3\text{endo},3\text{exo}} = J_{2\text{exo},3\text{endo}} = J_{3\text{endo},4\text{exo}} = 11$ , Hendo-C(3)); 4,2-4,65 (*m*, H-C(1), Hexo-C(2), Hexo-C(4) und H-C(5)); 4,2-6,6 (*m*, HOendo-C(2) und HOendo-C(4)); 5,95-6,4 (*m*, H-C(6) und H-C(7)). - MS. (A): 156 ( $M^+$ , 3), 138 (8), 109 (18), 83 (40), 81 (100), 68 (28), 66 (26), 55 (40) und 41 (16), 39 (22), 29 (22); ( $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3 = 156,18$ ).

Herstellung von Essigsäure-[2,7-dioxisotwist-5<sup>O(2)</sup>-yl]ester (**10**). Ein Gemisch von 38 mg (0,25 mmol) **9** in 1 ml Pyridin/Ac<sub>2</sub>O 1:1 wurde 2 Std. bei RT. unter N<sub>2</sub> gerührt. Nach Entfernen von Pyridin/Ac<sub>2</sub>O im HV. wurde der Rückstand über 10 g Kieselgel mit Äther/Pentan 3:1 filtriert und bei 85°/0,3 Torr destilliert: 43 mg (89%) **10**. - IR.: 2850w, 1736s, 1443m, 1428m, 1368m, 1339w, 1324w, 1316w, 1300m, 1292m, 1277w, 1243s, 1211m, 1194m, 1156s, 1088s, 1075m, 1061s, 1048m, 1026s, 1008m, 973m, 947w, 921m, 908w, 898w, 870w, 862w. - <sup>1</sup>H-NMR.: 1,55-2,35 (*m*, 2 H-C(4), 2 H-C(9) und 2 H-C(10)); 2,04 (*s*, CH<sub>3</sub>COO); 4,15-4,55 (*m*, H-C(1), H-C(3), H-C(6) und H-C(8)); 5,20

( $d \times d \times d$ ,  $J_{40(7),50(7)}$  und  $J_{50(7),6} = 8$  und  $6$ ,  $J_{40(2),50(7)} = 3,5$ ,  $H^{O(7)}-C(5)$ ). - MS. (A): 198 ( $M^+$ , 3), 156 (14), 138 (53), 115 (14), 109 (20), 94 (25), 83 (41), 68 (36), 55 (43), 43 (100), 41 (17), 39 (15), 29 (16), 27 (13); ( $C_{10}H_{14}O_4 = 198,22$ ).

*Herstellung von p-Toluolsulfonsäure-[2,7-dioxaisotwist-5<sup>O(2)</sup>-yl]ester (11).* Eine Lösung von 405 mg (2,60 mmol) **9** in 6 ml Pyridin wurde mit 2,16 g (11,36 mmol) *p*-Toluolsulfonylchlorid versetzt. Nach 22 Std. Rühren bei RT. wurde auf 20 g Eis gegossen und 3mal mit 35 ml  $CH_2Cl_2$  extrahiert. Nach Waschen der organischen Phase mit 2N HCl und ges.  $NaHCO_3$ -Lösung wurden 790 mg Rohprodukt isoliert. Umkristallisation aus  $CH_2Cl_2$ /Hexan lieferte 719 mg (89%) **11**, Smp.  $106^\circ$ . - IR.: 1598w, 1443w, 1425w, 1374s, 1340m, 1317w, 1307w, 1298w, 1291w, 1265w, 1213m, 1188s, 1178s, 1156m, 1100m, 1083m, 1077w, 1060s, 1043m, 1020w, 993s, 963m, 943s, 915m, 906s, 884s, 867w, 843s, 705w, 683m, 665m. -  $^1H$ -NMR.: 1,5-2,3 (m, 2 H-C(4), 2 H-C(9) und 2 H-C(10)); 2,44 (s,  $CH_3C_6H_4$ ); 4,1-4,55 (m, H-C(3), H-C(6) und H-C(8)); 4,45 (t,  $J_{1,90(2)} = J_{1,100(2)} = 5$ , H-C(1)); 4,99 ( $d \times d \times d$ ,  $J_{50(7),6}$  und  $J_{40(7),50(7)} = 8$  und  $6$ ,  $J_{40(2),50(7)} = 3,5$ ,  $H^{O(7)}-C(5)$ ); 7,3-7,5 und 7,75-8,0 (je m,  $CH_3C_6H_4$ ). - MS. (A): 312 (<1), 311 (<1), 310 ( $M^+$ , 1), 242 (11), 155 (38), 137 (100), 111 (45), 109 (38), 91 (58), 83 (38), 65 (23), 55 (43), 43 (21), 39 (20), 28 (25).

$C_{15}H_{18}O_5S$  (310,37) Ber. C 58,06 H 5,85% Gef. C 58,15 H 5,98%

*Herstellung von Methansulfonsäure-[2,7-dioxaisotwist-5<sup>O(2)</sup>-yl]ester (12).* Eine Lösung von 60 mg (0,38 mmol) **9** in 1 ml Pyridin wurde unter  $N_2$  langsam mit 132 mg (90  $\mu$ l, 1,15 mmol)  $CH_3SO_2Cl$  versetzt und 1,5 Std. bei RT. gerührt. Nach Zufügen von 20 g Eis und fortgesetztem Rühren (30 Min.) wurde 3mal mit je 20 ml  $CH_2Cl_2$  extrahiert und die organische Phase mit 2N HCl, ges.  $NaHCO_3$ - und ges. NaCl-Lösung gewaschen. Es resultierten 83 mg (92%) **12**, Smp.  $111^\circ$  (nach Umkristallisation aus Äther/Pentan und Sublimation bei  $105^\circ/0,05$  Torr). - IR.: 2850w, 1443w, 1427w, 1415w, 1372m, 1348s, 1340m, 1318w, 1300w, 1292w, 1266w, 1220w, 1196w, 1180s, 1155w, 1138w, 1084m, 1076w, 1061s, 1043w, 1000m, 995m, 972m, 962m, 938s, 915m, 906s, 885m, 866w, 847m. -  $^1H$ -NMR.: 1,6-2,35 (m, 2 H-C(4), 2 H-C(9) und 2 H-C(10)); 3,00 (s,  $CH_3SO_3$ ); 4,15-4,55 (m, H-C(1), H-C(3), H-C(6) und H-C(8)); 5,16 ( $d \times d \times d$ ,  $J_{40(7),50(7)}$  und  $J_{50(7),6} = 8$  und  $6$ ,  $J_{40(2),50(7)} = 3,5$ ,  $H^{O(7)}-C(5)$ ). - MS. (A): 234 ( $M^+$ , 2), 166 (14), 155 (24), 137 (86), 111 (58), 109 (50), 93 (20), 83 (79), 79 (34), 71 (31), 67 (34), 55 (100), 43 (49), 39 (25), 29 (35).

$C_9H_{14}O_5S$  (234,27) Ber. C 46,15 H 6,03% Gef. C 46,26 H 6,01%

*Herstellung des Diessigsäure-[9-oxabicyclo[3.3.1]non-6-en-2endo,4exo-diy]diesters (15).* Bei  $50^\circ$  wurden 8 mg (0,05 mmol) **14** mit 1 ml Pyridin/ $Ac_2O$  1:1 1 Std. acetyliert. Pyridin und  $Ac_2O$  wurden im HV. entfernt, der Rückstand über 10 g Kieselgel in Äther/ $CH_2Cl_2$  1:1 filtriert und dann bei  $100^\circ/0,1$  Torr destilliert: 10 mg (81%) **15**. - IR.: 3045w, 2840w, 1738s, 1446w, 1431m, 1369m, 1326w, 1234s, 1217s, 1193m, 1168m, 1105m, 1074s, 1064m, 1040s, 984w, 972w, 957m, 949m, 920w, 878m, 696w, 666m. -  $^1H$ -NMR.: 1,7-2,7 (m, 2 H-C(3) und 2 H-C(8)); 2,02 und 2,10 (je s, 2  $CH_3COO$ ); 4,20 (m,  $w_{1/2} \approx 8$ , H-C(5)); 4,29 ( $d \times d$ ,  $J_{1,8exo} = 6,5$ ,  $J_{1,2exo} = 5,5$ , H-C(1)); 4,90 (m,  $w_{1/2} \approx 8$ , Hendo-C(4)); 5,32 ( $t \times d$ ,  $J_{2exo,3endo} = J_{2exo,3exo} = 9$ ,  $J_{1,2exo} = 5,5$ , Hexo-C(2)); 5,82 ( $d \times d \times t$ ,  $J_{6,7} = 10$ ,  $J_{5,6} = 4,5$ ,  $J_{6,8endo} = J_{6,8exo} = 2$ , H-C(6)); 6,03 ( $d \times t$ ,  $J_{6,7} = 10$ ,  $J_{7,8endo} = J_{7,8exo} = 3,5$ , H-C(7)). - MS. (A): 240 ( $M^+$ , 5), 197 (13), 180 (6), 137 (30), 120 (21), 109 (19), 94 (8), 81 (31), 43 (60), 32 (48), 28 (100); ( $C_{12}H_{16}O_5 = 240,26$ ).

*Herstellung des Diessigsäure-[9-oxabicyclo[3.3.1]non-6-en-2endo,4endo-diy]diesters (17).* Bei  $50^\circ$  wurden 37 mg (0,24 mmol) **16** in 2 ml Pyridin/ $Ac_2O$  1:1 1 Std. acetyliert. Nach Zugabe von 15 g Eis wurde 3mal mit je 30 ml  $CH_2Cl_2$  extrahiert, die organische Phase mit 2N HCl und ges.  $NaHCO_3$ -Lösung gewaschen und der Rückstand (59 mg) bei  $100^\circ/0,1$  Torr destilliert: 57 mg (100%) **17**, Smp.  $72^\circ$ . - IR.: 3050w, 2840w, 1750s, 1455w, 1430m, 1395m, 1365s, 1336w, 1285m, 1228s, 1217s, 1182m, 1162m, 1147w, 1126w, 1088w, 1067s, 1028s, 992w, 978m, 957w, 950m, 912m, 896m, 878m. -  $^1H$ -NMR.: 1,78 (qa,  $J_{3endo,3exo} = J_{2exo,3endo} = J_{3endo,4exo} = 12$ , Hendo-C(3)); 1,99 und 2,02 (2s, 2  $CH_3COO$ ); 1,9-2,6 (m, Hexo-C(3) und 2 H-C(8)); 4,18 (t,  $J_{1,2exo} = J_{1,8exo} = 6$ , H-C(1)); 4,32 (t,  $J_{4exo,5} = J_{5,6} = 4,5$ , H-C(5)); 5,04 ( $d \times t$ ,  $J_{2exo,3endo} = 12$ ,  $J_{2exo,3exo} = J_{1,2exo} = 6$ , Hexo-C(2)); 5,06 ( $d \times t$ ,  $J_{3endo,4exo} = 12$ ,  $J_{3exo,4exo} = J_{4exo,5} = 4,5$ , Hexo-C(4)); 5,73 ( $d \times d \times t$ ,  $J_{6,7} = 10$ ,  $J_{5,6} = 4,5$ ,  $J_{6,8exo} = J_{6,8endo} = 2$ , H-C(6)); 6,08 ( $d \times t$ ,  $J_{6,7} = 10$ ,  $J_{7,8exo} = J_{7,8endo} = 3,5$ , H-C(7)). - MS. (B,  $110^\circ$ ): 240 ( $M^+$ , 5), 223 (15), 180 (4), 137 (38), 120 (23), 109 (25), 81 (39), 43 (100).

$C_{12}H_{16}O_5$  (240,26) Ber. C 59,99 H 6,71% Gef. C 59,97 H 6,66%

*Herstellung des Diessigsäure-[9-oxabicyclo[3.3.1]nonan-2-endo,4-endo-diy]diesters (18).* Eine Lösung von 29 mg (0,12 mmol) **17** in 2 ml Benzol (Merck) wurde mit 54 mg 10proz. Pd/C versetzt und bei RT. unter  $H_2$  3 Std. gerührt. Der Katalysator wurde durch Filtration (Celite) entfernt. Destillation (70°/0,03 Torr) des Rückstands ergab 27 mg (93%) **18**. - IR.: 2992w, 2850w, 1750s, 1486m, 1453w, 1438m, 1432m, 1369s, 1331w, 1301w, 1231s, 1214s, 1157w, 1118w, 1100w, 1073s, 1046s, 1025s, 984m, 950m, 935w, 904w, 873m. -  $^1H$ -NMR.: 1,5-2,2 (m, Hendo-C(3), 2 H-C(6), 2 H-C(7), 2 H-C(8)); 2,02 (s, 2  $CH_3COO$ ); 2,43 ( $d \times t$ ,  $J_{3endo,3exo} = 12$ ,  $J_{2exo,3exo} = J_{3exo,4exo} = 6$ , Hexo-C(3)); 3,97 (m,  $w_{1/2} \approx 12$ , H-C(1) und H-C(5)); 5,12 ( $d \times t$ ,  $J_{2exo,3endo}$  bzw.  $J_{3endo,4exo} = 12$ ,  $J_{2exo,3exo}$  bzw.  $J_{3exo,4exo} = J_{1,2exo}$  bzw.  $J_{4exo,5} = 6$ , Hexo-C(2) und Hexo-C(4)). -  $^{13}C$ -NMR. ( $CCl_4$ ): 17,67 (t, C(7)); 21,01 (qa, 2  $CH_3COO$ ); 22,86 (t, C(6) und C(8)); 31,56 (t, C(3)); 66,37 und 69,24 (2d, C(1), C(2), C(4) und C(5)); 169,89 (s, 2  $CH_3COO$ ). - MS. (A): 242 ( $M^+$ , <1), 182 (14), 140 (12), 139 (12), 122 (37), 112 (14), 96 (16), 70 (17), 67 (14), 43 (100), 29 (5); ( $C_{12}H_{18}O_5 = 242,26$ ).

*Hydroxymercurierung des Diols 14 und anschließende Reduktion mit  $NaBH_4$ .* Eine Lösung von 14 mg (0,09 mmol) **14** in 0,7 ml THF/ $H_2O$  1:6 wurde mit 31 mg (0,10 mmol)  $Hg(OAc)_2$  versetzt und 3,5 Std. bei RT. gerührt. Nach Zugabe von 0,5 ml 2,5N NaOH und Zutropfen (Eiskühlung) einer Lösung von 33 mg (0,87 mmol)  $NaBH_4$  in 0,5 ml 2,5N NaOH wurde 2 Std. bei RT. weitergerührt, danach vom abgeschiedenen Hg abfiltriert (Watte), das Filtrat mit 2N HCl leicht sauer gemacht ( $pH \approx 4-5$ ) und mit NaCl gesättigt. Die vereinigten Rückstände, erhalten durch Extraktion mit  $CH_2Cl_2$  (8 mg) und zusätzlicher Behandlung<sup>18)</sup> der wässrigen Phase (2,5 mg), wurden an 10 g Kieselgel in Äther/ $CH_2Cl_2/CH_3OH$  5:5:1 chromatographiert. Neben 2 mg **14** wurden nach Destillation bei 100°/0,08 Torr 8 mg (66% bzgl. Umsatz) 2,7-Dioxaisowistan-5<sup>O(7)</sup>-ol (**19**) isoliert: - IR.: 3595w, 3440m br., 2855w, 1492w, 1423m, 1395w, 1372w, 1344w, 1324m, 1294m, 1267w, 1217w, 1192m, 1147w, 1076s, 1040s, 1025s, 1012m, 973m, 921m, 908m, 875w, 860w, 834m. -  $^1H$ -NMR.: 1,2-2,1 (m,  $H^{O(2)}$ -C(9) und 2 H-C(10)); 1,47 ( $d \times d$ ,  $J_{4o(2),4o(7)} = 13$  und  $J_{4o(7),5o(2)} = 7$ , ferner  $J_{3,4o(7)} = 1,5$ ,  $H^{O(7)}$ -C(4)); 1,98 (d,  $J_{9o(2),9o(7)} = 11$ ,  $H^{O(7)}$ -C(9)); 2,27 (d,  $J_{5o(2),H^{O(7)}$ -C(5)} = 7,5,  $H^{O(7)}$ -C(5)); 2,68 ( $d \times d \times d$ ,  $J_{4o(2),4o(7)} = 13$ ,  $J_{4o(2),5o(2)} = 8$ ,  $J_{3,4o(2)} = 4$ ,  $H^{O(2)}$ -C(4)); 4,00 ( $d \times d \times d$ ,  $J_{4o(2),5o(7)} = 8$ ,  $J_{5o(2),H^{O(7)}$ -C(5)} = 7,5,  $J_{4o(7),5o(7)} = 7$ ,  $H^{O(2)}$ -C(5)); ca. 4,0 (m,  $w_{1/2} \leq 10$ , H-C(1) oder H-C(6)); 4,15-4,55 (m, H-C(1) oder H-C(6) und H-C(8)); 4,22 ( $t \times t$ ,  $J_{3,8} = J_{3,4o(2)} = 4$ ,  $J_{3,4o(7)} = 1,5$ , H-C(3)). - MS.: 156 ( $M^+$ , 13), 138 (6), 97 (15), 84 (53), 68 (69), 55 (51), 43 (23), 41 (20), 39 (17), 29 (20), 27 (15); ( $C_8H_{12}O_3 = 156,18$ ).

*Hydroxymercurierung des Diols 16 und anschließende Reduktion mit  $NaBH_4$ .* Analog zum Diol **14** wurden 11,5 mg (0,07 mmol) **16** hydroxymercuriert. Nach entsprechender Reduktion und Aufarbeitung resultierten 8 mg (81%) **9**.

*Hydroxymercurierung von 7 und anschließende Reduktion mit  $NaBH_4$ .* Eine Lösung von 646 mg (4,68 mmol) **7** in 52 ml  $H_2O/THF$  11:2 wurde mit 3,28 g (10,30 mmol)  $Hg(OAc)_2$  versetzt, 1 Std. bei RT. gerührt, dann mit 20 ml 2,5N NaOH alkalisch gemacht und tropfenweise (Eiskühlung) mit 780 mg (20,6 mmol)  $NaBH_4$  in 5 ml 2,5N NaOH versetzt. Die Rückstände aus 4maliger Extraktion mit je 100 ml  $CH_2Cl_2$  und kontinuierlicher Extraktion (Äther) der  $H_2O$ -Phase, wurden vereinigt (734 mg) und an 150 g Kieselgel in  $CH_2Cl_2/Äther/CH_3OH$  5:5:1 chromatographiert. Zusätzliche Chromatographie der 1. Fraktion (28 mg) an 10 g Kieselgel im gleichen Laufmittelgemisch, gefolgt von Destillation (90°/0,04 Torr), lieferte 22 mg (3%) **23**. Die 2. Fraktion ergab nach Destillation (100°/0,1 Torr) 273 mg Gemisch der Alkohole **9** und **26** [9] im Verhältnis von ca. 3:2<sup>19)</sup>. Die 3. Fraktion (143 mg) wurde bei 100°/0,04 Torr destilliert: 120 mg (16%) **19**. 8,9-Didehydro-2,6-dioxadamantan-4<sup>O(6)</sup>-ol (**23**). - IR.: 3565m, 3550w br., 3045m, 1428w, 1397m, 1388m, 1331m, 1312m, 1291w, 1275w, 1263m, 1226m, 1181m, 1158m, 1089s, 1057m, 1025s, 1001s, 968w, 944m, 889w, 871m, 839s, 664m. -  $^1H$ -NMR.: 1,67 (d,  $J_{10o(2),10o(6)} = 14$ ,  $w_{1/2}$  je ca. 6,  $H^{O(2)}$ -C(10)); 1,97 ( $d \times t$ ,  $J_{10o(2),10o(6)} = 14$ ,  $J_{3,10o(6)} = J_{7,10o(6)} \approx 2,5$ ,  $H^{O(6)}$ -C(10)); 1,8-2,3 (m, H-C(8) und H-C(9)); 2,51 (d,  $J_{4o(2),H^{O(6)}$ -C(4)} = 10,  $H^{O(6)}$ -C(4)); 3,5-3,8 (m, H-C(3) und  $H^{O(2)}$ -C(4)); 3,89 (t,  $J_{1,8} = J_{1,9} = 6$ , H-C(1)); 4,3-4,65 (m, H-C(5) und H-C(7)). - MS. (B, <110°): 154 ( $M^+$ , 6), 136 (3), 125 (27), 108 (16), 95 (16), 81 (34), 69 (100), 57 (88), 41 (38), 29 (28); ( $C_8H_{10}O_3 = 154,17$ ).

<sup>18)</sup> Vgl. Isolierung von **14** und **16**.

<sup>19)</sup> Die Verhältnisangabe entspricht den Gewichtsverhältnissen von isoliertem **11** und **27** [9] nach Tosylierung des Gemischs 9/26 [9].

*Herstellung von Essigsäure-[2,7-dioxaisotwist-5<sup>O(7)</sup>]-yljester (20).* Bei 60° wurden 23 mg (0,15 mmol) **19** in 0,6 ml Pyridin/Ac<sub>2</sub>O 1:1 75 Min. acetyliert. Danach wurde im HV. eingedampft und der Rückstand über 10 g Kieselgel mit Äther/Pentan 3:1 filtriert. Destillation (80°/0,09 Torr) ergab 27 mg (93%) **20**. - IR.: 2855w, 1735s, 1435w, 1364m, 1324w, 1295w, 1238s, 1195m, 1155w, 1094w, 1070m, 1047m, 1024m, 1009w, 978m, 943w, 922w, 912m, 892w, 872w, 857w, 839m. - <sup>1</sup>H-NMR.: 1,5-2,15 (m, H<sup>O(7)</sup>-C(4), 2 H-C(9) und 2 H-C(10)); 2,03 (s, CH<sub>3</sub>COO); 2,67 (d × d × d, J<sub>40(2),40(7)</sub> = 13, J<sub>40(2),50(2)</sub> = 9, J<sub>3,40(2)</sub> = 4, H<sup>O(2)</sup>-C(4)); 4,06 (d × d, J = 5,5, J = 2,5, H-C(6) oder H-C(8)); 4,2-4,6 (m, H-C(1), H-C(3) und H-C(6) oder H-C(8)); 5,01 (d × d, J<sub>40(2),50(2)</sub> = 9, J<sub>40(7),50(2)</sub> = 7, H<sup>O(2)</sup>-C(5)). - MS. (A): 198 (M<sup>+</sup>, 6), 156 (25), 138 (100), 115 (17), 109 (25), 94 (36), 83 (48), 68 (41), 55 (38), 43 (79), 29 (11); (C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> = 198,22).

*Herstellung von p-Toluolsulfonsäure-[2,7-dioxaisotwist-5<sup>O(7)</sup>]-yljester (21).* Eine Lösung von 32 mg (0,20 mmol) **19** in 0,5 ml Pyridin wurde mit 152 mg (0,8 mmol) p-Toluolsulfonylchlorid versetzt und unter N<sub>2</sub> 3 Std. bei RT. gerührt. Extraktion mit 2mal 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> nach Zugabe von Eis und 10 ml 2N HCl, Waschen der organischen Phase mit je 20 ml 2N HCl und ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung sowie Destillation des Rückstands bei 170°/0,1 Torr ergaben 62 mg (98%) **21**, Smp. 121-122°. - IR.: 2855w, 1600w, 1495w, 1438w, 1375s, 1350m, 1325w, 1308w, 1297w, 1265w, 1189s, 1179s, 1155w, 1100m, 1067m, 1046s, 1017m, 1008w, 968s, 931s, 920s, 877m, 865w, 849s, 832m, 710w, 682w, 667m. - <sup>1</sup>H-NMR.: 1,5-2,1 (m, H<sup>O(7)</sup>-C(4), H<sup>O(2)</sup>-C(9) und 2 H-C(10)); 1,97 (d, J<sub>90(2),90(7)</sub> = 11, H<sup>O(7)</sup>-C(9)); 2,41 (s, CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 2,47 (d × d × d, J<sub>40(2),40(7)</sub> = 13, J<sub>40(2),50(2)</sub> = 9, J<sub>3,40(2)</sub> = 4,5, H<sup>O(2)</sup>-C(4)); 4,05-4,55 (m, H-C(1), H-C(3), H-C(6) und H-C(8)); 4,76 (d × d, J<sub>40(2),50(2)</sub> = 9, J<sub>40(7),50(2)</sub> = 7, H<sup>O(2)</sup>-C(5)); 7,15-7,45 und 7,6-7,9 (2m, CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). - MS. (A): 310 (M<sup>+</sup>, 5), 227 (24), 155 (100), 138 (74), 127 (16), 111 (37), 91 (63), 83 (89), 71 (26), 65 (21), 55 (58), 43 (34), 29 (16); (C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>S = 310,37).

*Herstellung des Methansulfonsäure-[2,7-dioxaisotwist-5<sup>O(7)</sup>]-yljesters (22).* Eine Lösung von 19 mg (0,12 mmol) **19** in 0,5 ml Pyridin wurde mit 44 mg (0,39 mmol) CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>Cl versetzt und unter N<sub>2</sub> 3 Std. bei RT. gerührt. Extraktion mit 2mal 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> nach Zugabe von etwas Eis und 10 ml 2N HCl ergab nach Waschen der organischen Phase mit 20 ml ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Chromatographie des erhaltenen Rückstands an 8 g Kieselgel in Äther/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1 25 mg (88%) **22**, Smp. 110°. - IR.: 2855w, 1436w, 1361s, 1337s, 1299w, 1173s, 1094w, 1067m, 1045m, 1017m, 1008m, 978m, 972m, 955s, 920s, 879m, 853m, 831m. - <sup>1</sup>H-NMR.: 1,6-2,1 (m, H<sup>O(7)</sup>-C(4), H<sup>O(2)</sup>-C(9) und 2 H-C(10)); 2,02 (d, J<sub>90(2),90(7)</sub> = 12, H<sup>O(7)</sup>-C(9)); 2,76 (d × d × d, J<sub>40(2),40(7)</sub> = 14, J<sub>40(2),50(2)</sub> = 9, J<sub>3,40(2)</sub> = 4,5, H<sup>O(2)</sup>-C(4)); 2,98 (s, CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>); 4,2-4,55 (m, H-C(1), H-C(3), H-C(6) und H-C(8)); 5,00 (d × d, J<sub>40(2),50(2)</sub> = 9, J<sub>40(7),50(2)</sub> = 7, H<sup>O(2)</sup>-C(5)). - MS. (A): 234 (M<sup>+</sup>, 5), 155 (53), 138 (34), 127 (17), 111 (32), 93 (16), 83 (100), 68 (37), 55 (59), 43 (23), 29 (14); (C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>S = 234,27).

*Herstellung von Essigsäure-[8,9-didehydro-2,6-dioxadadamant-4<sup>O(6)</sup>]-yljester (24).* Eine Lösung von 8 mg (0,06 mmol) **23** in 0,6 ml Pyridin/Ac<sub>2</sub>O 1:1 wurde 1,5 Std. bei 50° gerührt. Nach Eiszugabe wurde in 50 ml Äther aufgenommen und die organische Phase 2mal mit 20 ml 2N HCl und 20 ml 5proz. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen. Filtration des Rückstands an 12 g Kieselgel in Äther/Pentan 3:1 und Destillation (70°/0,06 Torr) lieferte 8 mg (80%) **24**. - IR.: 3045w, 1744s, 1427w, 1400m, 1375m, 1365m, 1333m, 1317w, 1291w, 1248s, 1190m, 1162m, 1090s, 1071w, 1058m, 1045w, 1034s, 1018s, 947m, 907w, 890w, 850m. - <sup>1</sup>H-NMR.: 1,71 (d, J<sub>100(2),100(6)</sub> = 14, w<sub>1/2</sub> je ca. 6, ferner J<sub>3,100(2)</sub> = J<sub>7,100(2)</sub> ≈ 2-3, H<sup>O(2)</sup>-C(10)); 1,99 (d × t, J<sub>100(2),100(6)</sub> = 14, J<sub>3,100(6)</sub> = J<sub>7,100(6)</sub> = 2,5, H<sup>O(6)</sup>-C(10)); 1,85-2,35 (m, H-C(8) und H-C(9)); 3,75 (qa, J<sub>3,40(2)</sub> = J<sub>3,100(2)</sub> = J<sub>3,100(6)</sub> = 2,5, ferner J<sub>3,5</sub> oder J<sub>3,7</sub> ≈ 2 bzw. J<sub>3,5</sub> = J<sub>3,7</sub> < 2, H-C(3)); 3,95 (t, J<sub>1,8</sub> = J<sub>1,9</sub> = 6, H-C(1)); 4,45-4,7 (m, w<sub>1/2</sub> ≈ 11, H-C(5) und H-C(7)); 4,80 (m, w<sub>1/2</sub> ≈ 7, u.a. J<sub>3,40(2)</sub> = 2,5, H<sup>O(2)</sup>-C(4)). - MS. (A): 196 (M<sup>+</sup>, 9), 167 (6), 154 (5), 136 (7), 125 (9), 108 (39), 99 (19), 81 (28), 69 (13), 57 (10), 43 (100), 28 (9); (C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> = 196,20).

*Herstellung von 2,7-Dioxaisotwist-4-en (28).* Eine Lösung von 52 mg (0,02 mmol) **13** (vgl. unten: Behandlung von **11** mit MgI<sub>2</sub> · 2 Et<sub>2</sub>O) in 1,5 ml DBU wurde bei 80° unter N<sub>2</sub> gerührt. Nach 75 Min. wurde Eis (5 g) zugegeben, mit 20 ml 2N HCl versetzt, 3mal mit 40 ml Äther extrahiert und die organische Phase mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen. Entfernen des Lösungsmittels über eine Vigreux-Kolonnen (20 cm), Chromatographie des Rückstands an 30 g Kieselgel in Äther/Pentan 3:1, gefolgt von Destillation bei 60°/1 Torr ergaben 15 mg (55%) **28**. - IR.: 3060w, 2860w, 2845w, 1633w, 1439w, 1424w, 1371m, 1319w, 1309w, 1289m, 1272w, 1264w, 1215w, 1185m, 1161w, 1077m, 1060s, 1034s, 1008w, 991m, 950m, 942m, 917m, 905w, 884w, 855m, 693m, 617w. - <sup>1</sup>H-NMR.: 1,6-1,9 (m, 2 H-C(10)); 1,94 (d, J<sub>90(2),90(7)</sub> = 11, w<sub>1/2</sub> je ca. 10, H<sup>O(2)</sup>-C(9)); 2,35 (d, J<sub>90(2),90(7)</sub>

= 11,  $H^{O(7)}-C(9)$ ; 4,40 (*m*,  $w_{1/2} \approx 14$ , H-C(6)); 4,4-4,8 (*m*, H-C(1), H-C(3) und H-C(8)); 6,53 (*d*,  $J_{4,5} = 9$ ,  $w_{1/2}$  je ca. 8, H-C(4)); 6,82 ( $d \times d \times d$ ,  $J_{4,5} = 9$ ,  $J_{5,6} = 6$ ,  $J_{3,5} = 1,5$ , H-C(5)). - MS. (A): 138 ( $M^+$ , 34), 109 (41), 94 (75), 91 (30), 81 (100), 79 (48), 70 (30), 67 (38), 55 (18), 53 (31), 43 (44), 41 (46), 39 (48), 31 (20), 27 (30); ( $C_8H_{10}O_2 = 138,17$ ).

**Katalytische Hydrierung von 28 an Pd/C.** Eine Lösung von 3 mg (0,03 mmol) **28** in 0,5 ml  $CH_3OH$  wurde mit 10 mg 5proz. Pd/C versetzt und 15 Std. bei RT. unter  $H_2$  gerührt. Nach Filtration über *Celite*, Entfernen von  $CH_3OH$  bei  $24^\circ/16$  Torr und Destillation des Rückstands bei  $70^\circ/0,5$  Torr wurden 2 mg 2,7-Dioxaisotwistan (**31**) [10] erhalten.

**Herstellung von 2,7-Dioxaisotwistan-5-on (29).** a) *Aus 9.* Zu einer Lösung von 48 mg (0,31 mmol) **9** in 1,5 ml Aceton wurden während 10 Min. 78  $\mu$ l (1 Äquiv.) *Jones*-Lösung getropft. Nach weiteren 10 Min. wurde mit 5 ml ges. NaCl-Lösung verdünnt, 4mal mit je 20 ml  $CH_2Cl_2$  extrahiert und die organische Phase mit 40 ml ges.  $NaHCO_3$ -Lösung gewaschen. Filtration des Rückstands (44 mg) an 30 g Kieselgel in Äther/Pentan 3:1 und Destillation bei  $80^\circ/0,05$  Torr ergaben 39 mg (81%) **29**, Smp. 55-56°. - IR.: 3480w, 2860w, 1765m, 1744s, 1709w, 1446m, 1431m, 1403m, 1355w, 1342m, 1333w, 1317m, 1294m, 1273w, 1252m, 1238s, 1212s, 1174m, 1150m, 1129w, 1078s, 1066s, 1053s, 1030m, 1015s, 995w, 964s, 929w, 912s, 873s, 859m, 613m. -  $^1H$ -NMR.: 1,55-2,15 (*m*,  $H^{O(2)}-C(9)$ ) und 2 H-C(10)); 2,18 (*d*,  $J_{90(2),90(7)} = 12$ ,  $H^{O(7)}-C(9)$ ); 2,65-2,95 (*m*,  $w_{1/2} \approx 4$ , 2 H-C(4)); 4,20 (*d*,  $J_{6,100(7)} = 6,5$ ,  $w_{1/2}$  je ca. 4, H-C(6)); 4,4-4,75 (*m*, H-C(1), H-C(3) und H-C(8)). - MS. (A): 154 ( $M^+$ , 31), 98 (16), 82 (63), 79 (13), 68 (54), 55 (100), 43 (40), 39 (34); ( $C_8H_{10}O_3 = 154,17$ ).

b) *Aus 19.* Wie unter a) wurden 18 mg (0,12 mmol) **19** in 1 ml Aceton oxydiert und aufgearbeitet. Destillation des Rückstands lieferte 16 mg (89%) **29**.

**Reduktion von 29.** Eine Lösung von 60 mg (0,39 mmol) **29** in 4 ml Äther wurde unter Eiskühlung portionenweise mit 15 mg (0,4 mmol)  $LiAlH_4$  versetzt und 30 Min. bei RT. unter  $N_2$  gerührt. Nach Zugabe von etwas *Celite* und Hydrolyse mit ges.  $(NH_4)_2SO_4$ -Lösung wurde der erhaltene Rückstand (62 mg) an 18 g Kieselgel in EtOAc/ $CH_2Cl_2$  4:1 filtriert. Nach Destillation ( $110^\circ/0,1$  Torr) resultierten 56 mg (94%) **9**.

**Herstellung von 5,5-Äthylendithio-2,7-dioxaisotwistan (30).** Eine Lösung von 27,5 mg (0,18 mmol) **29** in 0,7 ml Eisessig wurde mit 8  $\mu$ l konz. HCl-Lösung und 80 mg (0,85 mmol) Dithioäthylenglykol versetzt. Nach 8 Std. wurde im HV. eingedampft und der Rückstand an 10 g Kieselgel in  $CH_2Cl_2$  chromatographiert. Es resultierten 36 mg (87%) **30**, das aus  $CH_2Cl_2$ /Hexan umkristallisiert und bei  $90^\circ/0,05$  Torr sublimiert wurde, Smp. 126°. - IR.: 2855w, 1444m, 1425m, 1335w, 1327w, 1296w, 1284w, 1277m, 1266w, 1215w, 1193m, 1155m, 1116m, 1085m, 1073m, 1055s, 1038s, 1010m, 983m, 923w, 910m, 890w, 875w, 866w, 854w, 712w. -  $^1H$ -NMR.: 1,6-1,75 (*m*, u.a.  $J_{90(2),90(7)} = 12$ ,  $H^{O(2)}-C(9)$ ); 1,78 ( $d \times d$ ,  $J_{100(2),100(7)} = 14$ ,  $J_{6,100(7)} = 7$ ,  $H^{O(7)}-C(10)$ ); 1,99 (*d*,  $J_{90(2),90(7)} = 12$ ,  $H^{O(7)}-C(9)$ ); 2,45 (*d*,  $J_{40(2),40(7)} = 15$ ,  $H^{O(7)}-C(4)$ ); 2,57 ( $d \times d \times d$ ,  $J_{100(2),100(7)} = 14$ ,  $J_{1,100(2)} = 5$ ,  $J = 2$ ,  $H^{O(2)}-C(10)$ ); 2,7-3,45 (*m*,  $H^{O(2)}-C(4)$  und  $SCH_2CH_2S$ ); 4,10 (*d*,  $J_{6,100(7)} = 7$ , H-C(6)); 4,2-4,55 (*m*, H-C(1), H-C(3) und H-C(8)). - MS. (A): 232 (3), 231 (2), 230 ( $M^+$ , 49), 202 (8), 147 (100), 118 (57), 84 (10), 68 (8), 55 (11), 28 (13).

$C_{10}H_{14}O_2S_2$  (230,35) Ber. C 52,17 H 6,13% Gef. C 52,16 H 6,20%

**Reduktion von 30.** Eine Lösung von 10 mg (0,04 mmol) **30** in 0,5 ml  $CH_3OH$  (*Fluka*) wurde mit 300 mg Raney-Nickel versetzt und 20 Min. unter  $H_2$  bei RT. gerührt. Nach Filtration (*Celite*) und Spülen des Katalysatorrückstands mit  $CH_2Cl_2$  wurde das Lösungsmittel über eine *Vigreux*-Kolonnen (20 cm) abdestilliert. Destillation ( $50^\circ/0,7$  Torr) des Rückstands ergab 4 mg (66%) **31** [10].

**Behandlung von 11 mit  $MgI_2 \cdot 2 Et_2O$ .** a) *Präparativer Ansatz.* Ein Gemisch von 236 mg (0,76 mmol) **11** und 1,18 g (2,76 mmol)  $MgI_2 \cdot 2 Et_2O$  wurde zusammen mit 20 ml Äther (*Fluka*) in eine Pyrex-Ampulle eingeschmolzen und 22 Std. bei  $85^\circ$  im Bombenrohr belassen. Das Gemisch wurde in 80 ml Äther aufgenommen, mit je 40 ml ges.  $(NH_4)_2SO_4$ -, 10proz.  $Na_2S_2O_3$ - und ges.  $NaHCO_3$ -Lösung gewaschen und der erhaltene Rückstand (213 mg) an 90 g Kieselgel in Äther/Pentan 3:1 chromatographiert. Destillation ( $70^\circ/0,08$  Torr) der 1. Fraktion lieferte 133 mg (66%) **34**. Die 2. Fraktion ergab nach Trocknen (RT./0,1 Torr) 41 mg (20%) kristallines  $5^{O(2)}$ -*Jod*-2,7-dioxaisotwistan (**13**), das aus Äther/Pentan umkristallisiert und anschließend bei  $70^\circ/0,01$  Torr sublimiert wurde, Smp. 93-93,5°. - IR.: 2970m, 2844w, 1443w, 1432m, 1350w, 1340w, 1326m, 1314w, 1298m, 1290w, 1254w, 1233m, 1213w, 1194m, 1162s, 1145m, 1129m, 1072s, 1051s, 1037s, 993w, 983s, 972m, 945m, 913s, 905w, 885w, 858w, 712w. -  $^1H$ -NMR.: 1,70 ( $d \times d$ ,  $J_{90(2),90(7)} = 12$ ,  $J_{1,90(2)} = 5$ , ferner  $J_{90(2),100(2)} \approx 1$ ,  $H^{O(2)}-C(9)$ ); 1,91 ( $d \times d$ ,  $J_{100(2),100(7)} = 14$ ,  $J_{6,100(7)} = 7$ ,  $H^{O(7)}-C(10)$ ); 1,98 (*d*,  $J_{90(2),90(7)}$ )

= 12,  $H^{O(7)}-C(9)$ ; 2,4-2,95 (*m*, 2  $H-C(4)$ ); 2,77 ( $d \times d$ ,  $J_{100(2),100(7)} = 14$ ,  $J_{1,100(2)} = 5$ , ferner  $J_{90(2),100(2)} \approx 1$ ,  $H^{O(2)}-C(10)$ ); 4,2-4,45 (*m*,  $H-C(3)$  und  $H-C(8)$ ); 4,17 (*t*,  $J_{50(7),6} = J_{6,100(7)} = 7$ ,  $H-C(6)$ ); 4,51 (*t*,  $J_{1,90(2)} = J_{1,100(2)} = 5$ ,  $H-C(1)$ ); 4,69 ( $t \times d$ ,  $J_{40(7),50(7)} = J_{50(7),6} = 7$ ,  $J_{40(2),50(7)} = 3,5$ ,  $H^{O(7)}-C(5)$ ). - MS. (B,  $< 90^\circ$ ): 266 ( $M^+$ , 14), 139 (100), 121 (13), 93 (48), 81 (12), 77 (12), 71 (13), 67 (74), 55 (32), 41 (33), 39 (24), 27 (17).

$C_8H_{11}O_2$  (266,08) Ber. C 36,11 H 4,17% Gef. C 36,08 H 4,18%

*90(6)*-Jod-2,6-dioxatricyclo[3.3.2.0<sup>3,7</sup>]decan (34). Smp.  $52^\circ$ . - IR.: 2850<sub>w</sub>, 1435<sub>m</sub>, 1357<sub>w</sub>, 1335<sub>m</sub>, 1316<sub>w</sub>, 1304<sub>w</sub>, 1279<sub>s</sub>, 1206<sub>w</sub>, 1190<sub>m</sub>, 1162<sub>m</sub>, 1130<sub>w</sub>, 1118<sub>s</sub>, 1069<sub>s</sub>, 1039<sub>w</sub>, 1018<sub>w</sub>, 1010<sub>m</sub>, 1000<sub>m</sub>, 991<sub>m</sub>, 945<sub>w</sub>, 888<sub>w</sub>, 873<sub>m</sub>, 851<sub>m</sub>, 641<sub>m</sub>. -  $^1H$ -NMR.: 1,7-2,2 (*m*,  $H^{O(2)}-C(8)$  und 2  $H-C(4)$ ); 2,24 (*d*,  $J_{80(2),80(6)} = 14$ ,  $H^{O(6)}-C(8)$ ); 2,4-2,8 (*m*, 2  $H-C(10)$ ); 4,14 (*m*,  $w_{1/2} \approx 12$ ,  $H-C(5)$ ); 4,32 (*t*,  $J_{90(2),100(2)} = J_{90(2),100(6)} = 9$ ,  $w_{1/2}$  je ca. 4,  $H^{O(2)}-C(9)$ ); 4,6-4,95 (*m*,  $H-C(1)$ ,  $H-C(3)$  und  $H-C(7)$ ). -  $^1H$ -NMR. (Benzol-*d*<sub>6</sub>): 1,1-1,75 (*m*, 2  $H-C(4)$  und  $H^{O(2)}-C(8)$ ); 1,98 ( $d \times d \times d$ ,  $J_{100(2),100(6)} = 15$ ,  $J_{90(2),100(2)} = 8$ ,  $J_{5,100(2)} = 4$ ,  $H^{O(2)}-C(10)$ ); 2,12 (*d*,  $J_{80(2),80(6)} = 14$ ,  $H^{O(6)}-C(8)$ ); 2,41 ( $d \times d \times d$ ,  $J_{100(2),100(6)} = 15$ ,  $J_{90(2),100(6)} = 9$ ,  $J_{5,100(6)} = 2$ ,  $H^{O(6)}-C(10)$ ); 3,57 (*m*,  $w_{1/2} \approx 12$ , u. a.  $d \times d \times d$ ,  $J_{40(6),5} = 8$ ,  $J_{5,100(2)} = 4$ ,  $J_{5,100(6)} = 2$ ,  $H-C(5)$ ); 3,92 ( $d \times d \times d$ ,  $J_{90(2),100(6)} = 9$ ,  $J_{90(2),100(2)} = 8$ ,  $J_{1,90(2)} = 2$  sowie  $J \approx 1$ ,  $H^{O(2)}-C(9)$ ); 4,1-4,5 (*m*,  $H-C(3)$  und  $H-C(7)$ ); 4,54 ( $d \times d$ ,  $J_{1,80(2)} = 7$ ,  $J_{1,90(2)} = 2$ , ferner  $J \leq 1$ ,  $H-C(1)$ ). - MS. (A): 266 ( $M^+$ , 1), 139 (100), 121 (13), 95 (23), 93 (14), 81 (12), 79 (12), 71 (15), 67 (78), 55 (26), 43 (16), 41 (26), 39 (23), 29 (12), 27 (16).

$C_8H_{11}O_2$  (266,08) Ber. C 36,11 H 4,17% Gef. C 36,09 H 4,18%

b) *Produktverhältnis in Abhängigkeit der Temperatur*. Ein Gemisch von 40 mg (0,13 mmol) **11** und 200 mg (0,46 mmol)  $MgI_2 \cdot 2 Et_2O$  wurde jeweils mit 9 ml Äther (*Fluka*) in eine Pyrex-Ampulle eingeschmolzen. Zur Aufarbeitung wurde in 60 ml Äther aufgenommen und mit je 30 ml 2N  $NH_4Cl$ , 10proz.  $Na_2S_2O_3$ - und ges.  $NaHCO_3$ -Lösung gewaschen. Die Rückstände (30-35 mg) wurden mittels GC. (C: 120/0,35) oder  $^1H$ -NMR. analysiert (vgl. *Tabelle 1*).

*Behandlung von 13 mit Raney-Nickel*. Eine Lösung von 12 mg (0,045 mmol) **13** in 1 ml  $CH_3OH$  wurde mit 1 ml 1N methanolischer KOH-Lösung und sodann mit ca. 200 mg Raney-Nickel versetzt und unter  $H_2$  15 Min. bei RT. gerührt. Danach wurde über *Celite* filtriert, das Filtrat in 50 ml Äther aufgenommen, 2mal mit je 20 ml  $H_2O$  gewaschen und das Lösungsmittel über eine *Vigreux*-Kolonne (20 cm) abdestilliert. Chromatographie des Rückstands an 10 g Kieselgel in Äther/ $CH_2Cl_2$  1:1, gefolgt von Destillation bei 70°/0,5 Torr, lieferte 4,5 mg (71%) **31** [10].

*Isomerisierungsversuche von 13* (vgl. *Tabelle 2*). a) *Ohne Zusatz von  $MgI_2 \cdot 2 Et_2O$* . Eine Lösung von 5 mg **13** in 5 ml Äther wurde in eine Pyrex-Ampulle eingeschmolzen, im Bombenrohr erhitzt und danach mittels GC. (C: 120/0,35) analysiert.

b) *Unter Zusatz von  $MgI_2 \cdot 2 Et_2O$* . Versuchsordnung analog zu a). Das Reaktionsgemisch wurde in 60 ml Äther aufgenommen, mit je 30 ml 2N  $NH_4Cl$ , 10proz.  $Na_2S_2O_3$ - und ges.  $NaHCO_3$ -Lösung gewaschen und der resultierende Rückstand mittels GC. (vgl. a)) analysiert.

*Thermolyse der p-Toluolsulfonsäureester 11 und 35 sowie der Methansulfonsäureester 12 und 36*. a) *Von 11 (präparativer Ansatz)*. Bei 0,03 Torr wurden 92 mg (0,30 mmol) **11** ohne Lösungsmittel in eine Pyrex-Ampulle eingeschmolzen und 1 Std. im Ölbad bei  $110^\circ$  belassen. Chromatographie des Thermolysats an 10 g Kieselgel in Äther/Pentan 3:1 lieferte 24 mg (26%) **11** sowie 67 mg (73%) *p*-Toluolsulfonsäure-[2,6-dioxatricyclo[3.3.2.0<sup>3,7</sup>]dec-9<sup>O(6)</sup>-yl]ester (**35**), welcher aus Äther/Hexan umkristallisiert wurde, Smp.  $89^\circ$  (nach Destillation bei  $95^\circ/0,03$  Torr). - IR.: 2850<sub>w</sub>, 1599<sub>w</sub>, 1495<sub>w</sub>, 1434<sub>w</sub>, 1375<sub>s</sub>, 1349<sub>m</sub>, 1306<sub>w</sub>, 1286<sub>w</sub>, 1277<sub>w</sub>, 1211<sub>w</sub>, 1189<sub>s</sub>, 1179<sub>s</sub>, 1166<sub>w</sub>, 1134<sub>w</sub>, 1099<sub>m</sub>, 1089<sub>s</sub>, 1075<sub>s</sub>, 1028<sub>m</sub>, 997<sub>m</sub>, 956<sub>w</sub>, 941<sub>s</sub>, 882<sub>m</sub>, 843<sub>m</sub>, 685<sub>w</sub>, 656<sub>m</sub>. -  $^1H$ -NMR.: 1,7-2,5 (*m*, 2  $H-C(4)$ , 2  $H-C(8)$  und 2  $H-C(10)$ ); 2,42 (*s*,  $CH_3C_6H_4$ ); 4,05-4,3 (*m*,  $H-C(1)$  und  $H-C(5)$ ); 4,55-4,85 (*m*,  $H-C(3)$ ,  $H-C(7)$  und  $H^{O(2)}-C(9)$ ); 7,15-7,45 und 7,65-7,9 (2*m*,  $CH_3C_6H_4$ ). - MS. (A): 310 ( $M^+$ , 2), 242 (12), 155 (41), 137 (100), 111 (41), 109 (35), 91 (48), 83 (32), 81 (23), 79 (15), 71 (13), 67 (14), 65 (19), 55 (35), 43 (17), 41 (15), 39 (12), 29 (10).

$C_{15}H_{18}O_5S$  (310,37) Ber. C 58,06 H 5,85% Gef. C 57,93 H 5,72%

b) *Von 12 (präparativer Ansatz)*. Wie unter a) mit 27 mg (0,115 mmol) **12**, aber 1 Std. bei  $120^\circ$ . Chromatographie des Thermolysats an 35 g Kieselgel in Äther/ $CH_2Cl_2$  1:1 ergab 4 mg (15%) **12** sowie 21 mg (78%) *Methansulfonsäure*-[2,6-dioxatricyclo[3.3.2.0<sup>3,7</sup>]dec-9<sup>O(6)</sup>-yl]ester (**36**), welcher aus Äther/Hexan umkristallisiert wurde, Smp.  $108-109^\circ$ . - IR.: 2850<sub>w</sub>, 1433<sub>m</sub>, 1414<sub>w</sub>, 1370<sub>s</sub>, 1348<sub>s</sub>, 1285<sub>w</sub>, 1276<sub>w</sub>, 1214<sub>w</sub>, 1178<sub>s</sub>, 1165<sub>w</sub>, 1133<sub>m</sub>, 1088<sub>s</sub>, 1074<sub>s</sub>, 1027<sub>m</sub>, 997<sub>m</sub>, 969<sub>m</sub>, 937<sub>s</sub>, 925<sub>s</sub>, 879<sub>m</sub>, 873<sub>m</sub>,

841m. -  $^1\text{H-NMR.}$ : 1,75-2,35 (*m*, H-C(8),  $\text{H}^{\text{O}(6)}$ -C(10) und 2 H-C(4)); 2,23 (*d*,  $J_{8\text{O}(2),8\text{O}(6)} = 14$ , ferner  $J \approx 1$ ,  $\text{H}^{\text{O}(6)}$ -C(8)); 2,51 ( $d \times d \times d$ ,  $J_{10\text{O}(2),10\text{O}(6)} = 15$ ,  $J_{9\text{O}(2),10\text{O}(2)} = 8$ ,  $J_{5,10\text{O}(2)} = 4$ ,  $\text{H}^{\text{O}(2)}$ -C(10)); 2,98 (*s*,  $\text{CH}_3\text{SO}_3$ ); 4,2-4,5 (*m*, H-C(1) und H-C(5)); 4,65-4,85 (*m*, H-C(3) und H-C(7)); 4,96 ( $d \times d \times d$ ,  $J_{9\text{O}(2),10\text{O}(2)} = 8$ ,  $J_{9\text{O}(2),10\text{O}(6)} = 7$ ,  $J_{1,9\text{O}(2)} = 3$ , ferner  $J \leq 1$ ,  $\text{H}^{\text{O}(2)}$ -C(9)). - MS. (A): 234 ( $M^+$ , 3), 166 (16), 155 (22), 137 (100), 111 (62), 91 (51), 83 (65), 81 (46), 79 (32), 71 (27), 67 (32), 55 (31), 43 (34), 41 (31), 39 (23), 29 (27), 27 (22); ( $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_5\text{S} = 234,27$ ).

c) *Produktverhältnisse von 11/35 und 12/36 in Abhängigkeit der Reaktionsdauer* (s. Tab.3). Versuchsordnung analog zu a) und b). Die Verhältnisse 11:35 und 12:36 wurden mittels  $^1\text{H-NMR.}$  bestimmt. Neben 11 und 12 wurden auch 35 und 36 untersucht.

*Thermolysenexperimente mit 21 und 22* (s. Tab. 3). Versuchsordnung analog zu a) und b) obiger Thermolysen. Der Rückstand aus Versuch 7 (mit 21) wurde an 8 g Kieselgel in Äther/Pentan 3:1, jener aus Versuch 8 (mit 22) an 8 g Kieselgel in Äther/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1:1 filtriert.

*Behandlung von 13 und 34 mit AgOAc.* a) *Von 34 (präparativer Ansatz)*: Eine Lösung von 124 mg (0,46 mmol) 34 in 2 ml Eisessig (*Merck*) wurde mit 117 mg (0,7 mmol) AgOAc versetzt und 30 Min. bei RT. unter  $\text{N}_2$  gerührt. Nach Filtration über *Celite* wurde in 150 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen, 3mal mit je 50 ml ges. NaOAc-Lösung gewaschen und die wässrige Phase nochmals mit 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Der Rückstand (94 mg) wurde durch Chromatographie getrennt in 44 mg (48%) 10 (nach Destillation bei 80°/0,1 Torr) und 45 mg (49%; nach Destillation bei 80°/0,15 Torr) Essigsäure-[2,6-dioxatricyclo[3.3.2.0<sup>3,7</sup>]dec-9<sup>O(6)</sup>-yl]ester (37). - IR.: 2845w, 1740s, 1433m, 1369m, 1349w, 1334w, 1308w, 1299w, 1285m, 1276w, 1237s, 1214m, 1186w, 1165m, 1137m, 1090s, 1074s, 1042m, 1034s, 1019m, 1001m, 967m, 955m, 924w, 910w, 888w, 873m, 848m, 834w, 650w. -  $^1\text{H-NMR.}$ : 1,6-2,3 (*m*,  $\text{H}^{\text{O}(2)}$ -C(8),  $\text{H}^{\text{O}(6)}$ -C(10) und 2 H-C(4)); 2,00 (*s*,  $\text{CH}_3\text{COO}$ ); 2,19 (*d*,  $J_{8\text{O}(2),8\text{O}(6)} = 13$ , ferner  $J \approx 1$ ,  $\text{H}^{\text{O}(6)}$ -C(8)); 2,41 ( $d \times d \times d$ ,  $J_{10\text{O}(2),10\text{O}(6)} = 15$ ,  $J_{9\text{O}(2),10\text{O}(2)} = 8$ ,  $J_{5,10\text{O}(2)} = 4$ ,  $\text{H}^{\text{O}(2)}$ -C(10)); 4,1-4,4 (*m*, H-C(1) und H-C(5)); 4,6-4,9 (*m*, H-C(3) und H-C(7)); 5,11 ( $d \times d \times d$ ,  $J_{9\text{O}(2),10\text{O}(2)} = 8$ ,  $J_{9\text{O}(2),10\text{O}(6)} = 7$ ,  $J_{1,9\text{O}(2)} = 3$ , ferner  $J \leq 1$ ,  $\text{H}^{\text{O}(2)}$ -C(9)). - MS. (A): 198 ( $M^+$ , 2), 156 (13), 137 (59), 129 (15), 111 (43), 109 (36), 94 (19), 83 (34), 81 (30), 70 (41), 55 (50), 43 (100), 29 (17), 27 (16); ( $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4 = 198,22$ ).

b) *Produktverhältnis in Abhängigkeit von der Temperatur* (vgl. Tab.4). Eine Lösung von 4 mg 13 oder 34 in 0,7 ml Lösungsmittel wurde jeweils in Gegenwart von 4 mg (1,6 Äquiv.) AgOAc umgesetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im HV. wurde der Rückstand in Äther aufgenommen und das Produktverhältnis mittels GC. (D: 120/0,7) bestimmt.

*Behandlung von 10 und 37 mit AgOAc.* Vorgehen analog zu b) (s. oben), Resultate s. Tabelle 4.

*Herstellung von 2,6-Dioxatricyclo[3.3.2.0<sup>3,7</sup>]decan-9<sup>O(6)</sup>-ol (38).* Bei 50° wurden 28 mg (0,36 mmol) 37 mit 1 ml THF/2,5N NaOH 1:1 während 50 Min. hydrolysiert. Nach Zugabe von 30 ml Benzol wurde das  $\text{H}_2\text{O}$  abdestilliert. Destillation bei 100°/0,1 Torr des aus der Benzol-Phase erhaltenen Rückstands ergab 20 mg (91%) 38, Smp. 178-180°. - IR.: 3625m, 3450m br., 2845w, 1435m, 1350m, 1337w, 1304w, 1285m, 1238w, 1208w, 1186w, 1165m, 1122m, 1082w, 1073s, 1055m, 1030m, 1013s, 999m, 948w, 921w, 888w, 870m, 861w, 834w. -  $^1\text{H-NMR.}$ : 1,4-2,2 (*m*,  $\text{H}^{\text{O}(2)}$ -C(8),  $\text{HO}^{\text{O}(6)}$ -C(9),  $\text{H}^{\text{O}(6)}$ -C(10) und 2 H-C(4)); 2,20 (*d*,  $J_{8\text{O}(2),8\text{O}(6)} = 14$ ,  $\text{H}^{\text{O}(6)}$ -C(8)); 2,35 ( $d \times d \times d$ ,  $J_{10\text{O}(2),10\text{O}(6)} = 15$ ,  $J_{9\text{O}(2),10\text{O}(2)} = 8$ ,  $J_{5,10\text{O}(2)} = 4$ ,  $\text{H}^{\text{O}(2)}$ -C(10)); 3,9-4,4 (*m*, H-C(1), H-C(5) und  $\text{H}^{\text{O}(2)}$ -C(9)); 4,55-4,85 (*m*, H-C(3) und H-C(7)). - MS. (A): 156 ( $M^+$ , 74), 138 (5), 111 (33), 87 (38), 83 (59), 68 (74), 55 (100), 43 (44), 41 (38), 39 (33), 29 (38), 27 (33); ( $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3 = 156,18$ ).

*Herstellung von 2,6-Dioxatricyclo[3.3.2.0<sup>3,7</sup>]decan-9-on (39).* Zu einer Lösung von 14 mg (0,09 mmol) 38 in 0,6 ml Aceton (*Merck*) wurden unter Eiskühlung 24  $\mu\text{l}$  (1 Äquiv.) Jones-Reagens getropft. Nach 5 Min. wurde mit 5 ml ges. NaCl-Lösung versetzt, 3mal mit je 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert und die organische Phase mit ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen. Filtration des Rückstands über 10 g Kieselgel in Äther/Pentan 3:1, gefolgt von Destillation (80°/0,2 Torr) führte zu 12 mg (87%) 39, Smp. 64-65°. - IR.: 2850w, 1719s, 1433m, 1401w, 1355w, 1326w, 1314w, 1308w, 1293w, 1281w, 1276w, 1239m, 1206w, 1177m, 1137w, 1084s, 1058s, 1043w, 1004m, 971w, 945w, 895w, 883w, 871w, 861m, 840w, 684w. -  $^1\text{H-NMR.}$ : 1,9-2,45 (*m*, 2 H-C(4) und 2 H-C(8)); 2,62 und 2,82 ( $2d \times d$ ,  $J_{10\text{O}(2),10\text{O}(6)} = 17$ ,  $J_{5,10} = 5$  bzw.  $J_{5,10} = 2$ , 2 H-C(10)); 4,3-4,6 (*m*, H-C(1) und H-C(5)); 4,7-5,0 (*m*, H-C(3) und H-C(7)). - MS. (A): 154 ( $M^+$ , 64), 126 (16), 111 (13), 98 (32), 82 (100), 69 (18), 55 (73), 43 (25), 41 (26), 39 (27), 28 (84); ( $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3 = 154,17$ ).

*Herstellung von 2,6-Dioxatricyclo[3.3.2.0<sup>3,7</sup>]dec-9-en (40).* Eine Lösung von 101 mg (0,38 mmol) 34 in 4 ml DBU (*Fluka*) wurde unter  $\text{N}_2$  95 Min. bei 80° gerührt. Nach Zugabe von 10 g Eis und



30 ml 2N HCl wurde 4mal mit je 50 ml Äther extrahiert, die gesamte Ätherphase mit 2N HCl und ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen, das Lösungsmittel abdestilliert (*Vigreux*-Kolonnen, 20 cm) und der Rückstand bei 50°/0,1 Torr sublimiert: 37 mg (71%) **40**, Smp. 94°. - IR.: 3030<sub>m</sub>, 2840<sub>w</sub>, 1428<sub>m</sub>, 1385<sub>m</sub>, 1352<sub>w</sub>, 1346<sub>w</sub>, 1318<sub>w</sub>, 1306<sub>w</sub>, 1282<sub>m</sub>, 1275<sub>m</sub>, 1225<sub>m</sub>, 1184<sub>w</sub>, 1165<sub>w</sub>, 1066<sub>s</sub>, 1036<sub>m</sub>, 995<sub>s</sub>, 974<sub>w</sub>, 936<sub>w</sub>, 904<sub>m</sub>, 875<sub>s</sub>, 697<sub>m</sub>, 618<sub>w</sub>. - <sup>1</sup>H-NMR.: 1,89 (*m*, J<sub>4,0(2),4,0(6)</sub> bzw. J<sub>8,0(2),8,0(6)</sub> = 13, J<sub>1,8,0(2)</sub> bzw. J<sub>4,0(6),5</sub> = 6,5, J<sub>3,4,0(6)</sub> bzw. J<sub>7,8,0(2)</sub> ≈ 3, J<sub>3,8,0(2)</sub> bzw. J<sub>4,0(6),7</sub> ≈ 1,5, H<sup>O(6)</sup>-C(4) und H<sup>O(2)</sup>-C(8)); 2,23 (*d*, J<sub>4,0(2),4,0(6)</sub> bzw. J<sub>8,0(2),8,0(6)</sub> = 13, H<sup>O(2)</sup>-C(4) und H<sup>O(6)</sup>-C(8)); 4,40 (*d* × *t*, J<sub>1,8,0(2)</sub> bzw. J<sub>4,0(6),5</sub> = 6,5, J<sub>1,9</sub> bzw. J<sub>5,10</sub> = J<sub>1,10</sub> bzw. J<sub>5,9</sub> = 3,5, H-C(1) und H-C(5)); 5,0 (*m*, w<sub>1/2</sub> ≈ 6, H-C(3) und H-C(7)); 6,14 (*m*, w<sub>1/2</sub> ≈ 9, H-C(9) und H-C(10)). - <sup>13</sup>C-NMR.: 41,13 (*t*, C(4) und C(8)); 74,82 und 85,49 (*2d*, C(1) und C(5), C(3) und C(7)); 137,86 (*d*, C(9) und C(10)). - MS. (A): 138 (*M*<sup>+</sup>, 68), 109 (52), 94 (39), 91 (16), 81 (100), 79 (50), 67 (27), 55 (19), 53 (27), 41 (39), 39 (36), 28 (48); (C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> = 138,17).

*Herstellung von 2,6-Dioxatricyclo[3.2.0<sup>3,7</sup>]decan (41)*. a) *Aus 34*. Eine Lösung von 52 mg (0,19 mmol) **34** in 1,5 ml CH<sub>3</sub>OH (*Fluka*) wurde mit 1,5 ml 1N methanolischer KOH-Lösung sowie ca. 200 mg *Raney*-Nickel versetzt und 15 Min. unter H<sub>2</sub> bei RT. gerührt. Nach Filtration über *Celite* wurde in 50 ml Äther aufgenommen und 2mal mit 15 ml H<sub>2</sub>O gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels (*Vigreux*-Kolonnen, 20 cm), Chromatographie an 35 g Kieselgel in Äther/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1 und Sublimation (50°/0,7 Torr) resultierten 14 mg (51%) **41**, Smp. 132°. - IR.: 2850<sub>w</sub>, 1450<sub>w</sub>, 1433<sub>m</sub>, 1344<sub>w</sub>, 1336<sub>m</sub>, 1305<sub>w</sub>, 1282<sub>m</sub>, 1245<sub>w</sub>, 1204<sub>m</sub>, 1179<sub>w</sub>, 1161<sub>m</sub>, 1124<sub>s</sub>, 1080<sub>w</sub>, 1070<sub>s</sub>, 1032<sub>m</sub>, 1003<sub>m</sub>, 987<sub>m</sub>, 955<sub>w</sub>, 895<sub>m</sub>, 872<sub>m</sub>. - <sup>1</sup>H-NMR.: 1,4-2,3 (*m*, 2 H-C(4), 2 H-C(8), 2 H-C(9) und 2 H-C(10)); 4,37 (*m*, w<sub>1/2</sub> ≈ 12, H-C(1) und H-C(5)); 4,68 (*m*, w<sub>1/2</sub> ≈ 6, H-C(3) und H-C(7)). - <sup>13</sup>C-NMR.: 31,12 und 40,18 (*2t*, C(4) und C(8), C(9) und C(10)); 77,12 und 81,72 (*2d*, C(1) und C(5), C(3) und C(7)). - MS. (A): 140 (*M*<sup>+</sup>, 34), 111 (100), 96 (28), 83 (41), 79 (14), 71 (14), 69 (27), 55 (38), 41 (34), 29 (18).

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (140,18) Ber. C 68,54 H 8,63% Gef. C 68,20 H 8,79%

b) *Aus 40*. Eine Lösung von 19,5 mg (0,14 mmol) **40** in 1 ml Benzol wurde mit 50 mg 10proz. Pd/C versetzt und 2,5 Std. bei RT. unter H<sub>2</sub> gerührt (Reaktionsverlauf mittels GC. (C: 85/0,35) verfolgt). Nach Filtration über *Celite* wurde das Lösungsmittel über eine *Vigreux*-Kolonnen (20 cm) entfernt und der Rückstand bei 60°/0,8 Torr sublimiert: 19 mg (96%) **41**.

Für die Durchführung von Elementaranalysen danken wir Herrn *D. Manser* (mikroanalytisches Laboratorium der ETHZ), für die Aufnahme von NMR.-Spektren Fräulein *B. Brandenburg* sowie Herrn *K. Hiltbrunner* (Leitung Prof. *J.F.M. Oth*) und für die Aufnahme von Massenspektren Frau *L. Golgowski* (Leitung Prof. *J. Seibl*).

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *H.-G. Capraro & C. Ganter*, *Chimia* 31, 60 (1977).
- [2] *C. Ganter*, *Topics in Current Chemistry* 67, 15 (1976).
- [3] *H. Stetter & H.-J. Meissner*, *Tetrahedron Letters* 1966, 4599; *H. Stetter, H.-J. Meissner & W.-D. Last*, *Chem. Ber.* 101, 2889 (1968).
- [4] *R. O. Duthaler, K. Wicker, P. Ackermann & C. Ganter*, *Helv.* 55, 1809 (1972).
- [5] *D. V. C. Awang & S. Wolfe*, *Canad. J. Chemistry* 47, 706 (1969).
- [6] *R. Joly, J. Warnant, G. Nominé & D. Bertin*, *Bull. Soc. chim. France* 1958, 366.
- [7] *R. E. Portmann & C. Ganter*, *Helv.* 56, 1962 (1973).
- [8] *D. J. Pasto & J. A. Gontarz*, *J. Amer. chem. Soc.* 91, 719 (1969).
- [9] *H.-G. Capraro*, Diplomarbeit ETHZ, Wintersemester 1970/71.
- [10] *K. Wicker & C. Ganter*, *Helv.* 53, 1693 (1970).
- [11] *H. Oediger, F. Möller & K. Eiter*, *Synthesis* 1972, 591.
- [12] *J. Boyd & K. H. Overton*, *J. chem. Soc. Perkin I* 1972, 2533.
- [13] *C. D. Hurd & B. Rudner*, *J. Amer. chem. Soc.* 73, 5157 (1951).