

214. Heterodiamantane und strukturell verwandte Verbindungen

II¹). Pentacyclische Diäther der C₁₀-Reihe: 5,12-Dioxapentacyclo[6.4.0.0^{2,6}.0^{3,11}.0^{4,9}]dodecan und 4,12-Dioxapentacyclo[6.3.1.0^{2,7}.0^{3,10}.0^{5,9}]-dodecan

von Willi Ammann²), Franz Josef Jäggi und Camille Ganter

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

(19. VIII. 80)

Heterodiamantanes and Structurally Related Compounds.

Part II: The Pentacyclic C₁₀-Diethers 5,12-Dioxapentacyclo[6.4.0.0^{2,6}.0^{3,11}.0^{4,9}]dodecane and 4,12-Dioxapentacyclo[6.3.1.0^{2,7}.0^{3,10}.0^{5,9}]dodecane

Summary

In connection with studies on heterodiamantanes and structurally related compounds the two novel pentacyclic diethers **9** and **10** were prepared starting from the photo-dimer **8** of cyclopentadienone. All three compounds have as common features a central carbocyclic 6membered ring with four axial alkyl substituents and two oxygen functions in 1,4-position. The diether **9** was obtained on the one hand from the intermediate tetracyclic unsaturated alcohol **23** by intramolecular addition, catalyzed either by acid or base (*scheme 3*), and on the other hand from the tetracyclic diol **32** or the dibromoketones **34** (*via 38*) and **35** (*via 39*) by intramolecular substitution (*schemes 4 and 5*). The synthesis of the isomeric diether **10** was achieved by intramolecular substitution of the tetracyclic diol **33** (*scheme 4*). Diether **9** is thermodynamically more stable than **10**. The latter was easily isomerized to the former on treatment with concentrated sulfuric acid in benzene.

1. Einleitung. – Von der homologen Reihe polycyclischer Verbindungen mit diamantartiger Struktur bildet Adamantan (**1**), das bereits 1933 aus Erdöl isoliert [2] und 1941 erstmals synthetisiert [3] wurde, den einfachsten Vertreter³). Neunzehn verschiedene C₁₀H₁₆-Isomere bilden eine Familie, das sogenannte «Adamantanland» [4]. Zahlreich sind auch heterocyclische Analoga⁴).

¹) Teil I, vgl. [1].

²) Aus der Dissertation von W. Ammann, Nr. 6161, ETHZ 1978.

³) Für eine neuere Zusammenstellung über diamantartige Verbindungen vgl. [4].

⁴) Vgl. das spezielle Kapitel über Heterodiamantane in [4] sowie die umfassende Übersicht über 2,6-Diheteroadamantane und konstitutionsisomere Diheterotricyclodecane [5].

Bei der Vielzahl möglicher Heterodiamantane, entsprechender Konstitutionsisomerer sowie strukturell verwandter Heterocyclen, beschränkten wir uns auf die in *Schema 2* zusammengestellten neun pentacyclischen Diäther **9–17**, wobei das 3,10-Dioxadimantane (**17**)⁵ den Protagonisten der Reihe darstellt. Diese Auswahl ist die Folge des verwendeten Ausgangsmaterials, nämlich des bereits früher von *Schaffner et al.* in unseren Laboratorien photochemisch hergestellten Cyclopentadienon-Dimeren **8** [11] [12]. Diketon **8** und die neun Diäther **9–17** weisen folgende gemeinsame Strukturelemente auf: einen zentralen carbocyclischen Sechsring mit vier axialen Alkylsubstituenten sowie zwei Sauerstofffunktionen in 1,4-Stellung. Die Diäther **9–17** unterscheiden sich einerseits in der Zahl der C-Atome (C₁₀-, C₁₁- und C₁₂-Reihe), andererseits in der relativen Lage der beiden Ätherbrücken (Gruppe A, B, C und D).

Die Gruppeneinteilung A-D ist anhand der speziell durch Punkte hervorgehobenen, nicht zum zentralen Sechsring gehörenden Äther-Brückenköpfe ersichtlich. Die Ätherbrücken sind bei Gruppe A zum hintersten/hintersten (bzw. vordersten/vordersten), bei Gruppe B zum hintersten/vordersten (bzw. vordersten/hintersten), bei Gruppe C zum hintersten/mittleren (bzw. vordersten/mittleren) und bei Gruppe D zum mittleren/mittleren der möglichen Kohlenstoffatome gebildet. Anders betrachtet besitzen die Vertreter der Gruppe A zwei Tetrahydrofuranringe mit einer gemeinsamen (C–C)-Bindung, diejenigen der Gruppe B zwei solche Ringe ohne gemeinsame Bindung, diejenigen der Gruppe C nur einen und diejenigen der Gruppe D überhaupt keinen Tetrahydrofuranring.

Im Hinblick auf die Synthese aller neun Diäther **9–17** stellen sich folgende drei Teilprobleme: Stereoselektive Reduktion der beiden Carbonylgruppen, regioselektive Äther-Ringschlüsse und für die C₁₁- sowie C₁₂-Diäther noch zusätzliche Erweiterung des einen bzw. beider Fünfringe von **8** um 1 bzw. je 1 Kohlenstoffatom.

In der vorliegenden Mitteilung berichten wir über die beiden C₁₀-Diäther **9** und **10**. Dies ermöglicht, die beiden ersten Fragen separat vor dem Teilproblem der Ringerweiterung zu untersuchen⁶).

2. Synthesen. – Reduktion von Dion **8** [11] [12] mit Natriumborhydrid in Methanol/Wasser 1 : 1 führte über **18** zum *endo,endo*-Diol **19**. Dabei wurde ein grosser Reaktivitätsunterschied zwischen den beiden Carbonylgruppen von **8** und der einzigen von **18** beobachtet⁷): bei Raumtemperatur wurden nach 75 Min. 98% **18** und erst nach 7 Tagen 92% Diol **19** erhalten; mit Dioxan als Lösungsmittel dauerte die Reduktion von **8** zu **18** 17 Std., wobei sich kein Diol **19** bildete. Das Hydroxyketon **18** wurde auch als Tetrahydropyranyläther **20**⁸), **19** als Bis(tetrahydropyranyl)äther **21**⁸) sowie als Diester **22** charakterisiert. Oxydation von **19** mit *Collins*-Reagens führte zu **8** zurück.

Natriumborhydrid-Reduktion von **8** in Methanol/2N wässrigem NaOH 1 : 1 lieferten zusätzlich zu **18** und **19** den tetracyclischen Alkohol **23**⁹). Diese Beobachtung eines Äther-Ringschlusses in basischem Milieu¹⁰) veranlasste, Alkohol **18** ohne

⁵) Über einen ersten einfachen Zugang zu **17** vgl. unsere Kurzmitteilung [1].

⁶) Die pentacyclischen Diäther der C₁₁-Reihe (**11–13**) sowie der C₁₂-Reihe (**14–17**) sind Gegenstand separater Mitteilungen: vgl. [13] bzw. [14].

⁷) Weitere diesbezügliche Untersuchungen sind im Gang [15].

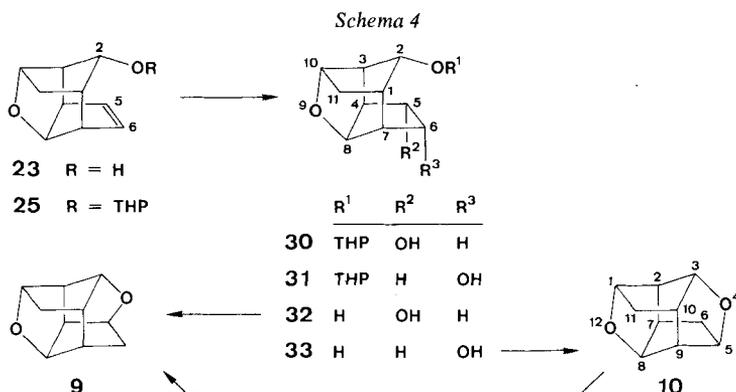
⁸) Die Einführung der THP-Schutzgruppe in **18** bzw. **19** bewirkt die Aufhebung der Spiegelsymmetrie bzw. Zentrosymmetrie, was sich sehr deutlich in den ¹H-NMR-Spektren zeigt. Äther **20** liegt als Racemat vor, **21** als ein Gemisch eines Racemates und einer Mesoform.

⁹) Die Ausbeuten von **23** variierten sehr stark und je nach Reaktionsbedingungen resultierten 20–70%.

¹⁰) Vgl. auch die bereits von uns zur basenkatalysierten Ätherbildung veröffentlichten Resultate [16].

Eine Synthese des Gruppe-A-Diäthers **9** erfolgte hingegen problemlos ausgehend von **23** durch intramolekulare Additionen an die Doppelbindung: Zu 81% durch Hydroxymercurierung und anschliessende Reduktion der entsprechenden Quecksilberverbindung mit Natriumborhydrid, zu 85% mit *p*-Toluolsulfonsäure in Benzol und zu 87% im basischen Milieu (CH₃OH/2N wässriges NaOH 1:1, 40 Std. bei 67°)¹⁰). Diäther **9** wurde auch direkt aus Diol **19** erhalten, einerseits durch Hydroxymercurierung und anschliessende Natriumborhydrid-Reduktion der entsprechenden Quecksilberverbindung zu 38%, andererseits durch Behandlung mit Base (CH₃OH/2N wässriges NaOH, ohne Ausschluss von Luftsauerstoff, 1 Woche bei 50°)¹⁰) zu 50–60%, wobei in geringer Menge gleichzeitig auch noch das tetracyclische Keton **24** (10–15%) gebildet wurde.

Eine Herstellung des Gruppe-B-Diäthers **10** gelang ebenfalls ausgehend von **23**, jedoch durch intramolekulare Substitution einer an C(6) eingeführten geeigneten Abgangsgruppe. Hydroborierung des **23** entsprechenden Tetrahydropyranyläthers **25** mit *in situ* hergestelltem Diboran in Diglyme und anschliessende Oxydation (H₂O₂/wässrige NaOH-Lösung) lieferte ein nicht auftrennbares Gemisch der Alkohole **30** und **31**. Nach Behandlung mit Methansulfonsäure in Methanol resul-



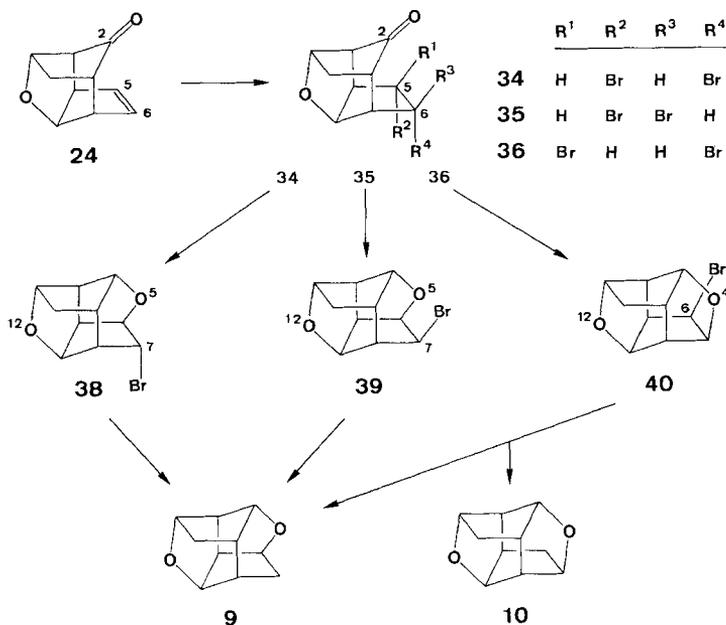
tierten einerseits durch Aufarbeitung mit Methylenechlorid der aus **30** *via* Diol **32** entstandene Gruppe-A-Diäther **9** und andererseits durch kontinuierliche Extraktion der Wasserphasen mit Essigester das aus **31** entstandene Diol **33**. Anschliessende erneute Säurekatalyse, jedoch unter energischeren Bedingungen (*p*-Toluolsulfonsäure, Benzol, 20 Min. bei 80°) bewirkte schliesslich quantitativ Äther-Ringschluss von **33** zum Gruppe-B-Diäther **10**. Letzterer liess sich durch Behandlung in konz. Schwefelsäure/Benzol 1:10 (20 Std. bei Siedetemp.) zu Gruppe-A-Diäther **9** (*ca.* 80%) isomerisieren¹¹).

Andere Zugänge zu den Diäthern **9** und **10** sowie zu einigen Derivaten derselben ergaben sich durch verschiedene Additionsreaktionen an die (C=C)-Doppelbindung des tetracyclischen Ketons **24** (s. Kap. 3.2), gefolgt von Reduktion der Carbonyl-

¹¹) Nach 23 Std. bei RT. war **10** unverändert, nach 40 Std. bei 50° wurde hingegen bereits partielle Isomerisierung beobachtet.

gruppe und intramolekularer Substitution an C(5) oder C(6). Bromierung von **24** lieferte die drei isomeren Dibromide **34–36**, wobei deren Anteile im Gemisch stark von den Bedingungen abhängig waren (vgl. *Tabelle*). Die Dibromide **34–36**

Schema 5

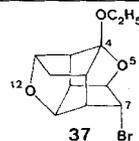
Tabelle. Bromierung von **24**

Bedingungen	Ausbeute %	Prozentuale Zusammensetzung ^{a)}			Bemerkungen
		34	35	36	
$\text{Br}_2, \text{CHCl}_3^b$, 8 Std., RT.	79	76	7	5	sowie 12% 37 ^{c)}
Br_2 , 2 Std., 0°	70	32	40	28	
Br_2 , 7N wässrige NaOH-Lösung, 42 Std., RT.	77	—	66	34	

^{a)} Bestimmung mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie.

^{b)} CHCl_3 , stabilisiert mit Äthanol.

^{c)} Die Bildung des Ketals **37** (Gruppe A) ist auf die Anwesenheit von Äthanol im Lösungsmittel zurückzuführen (s. Fussnote b).



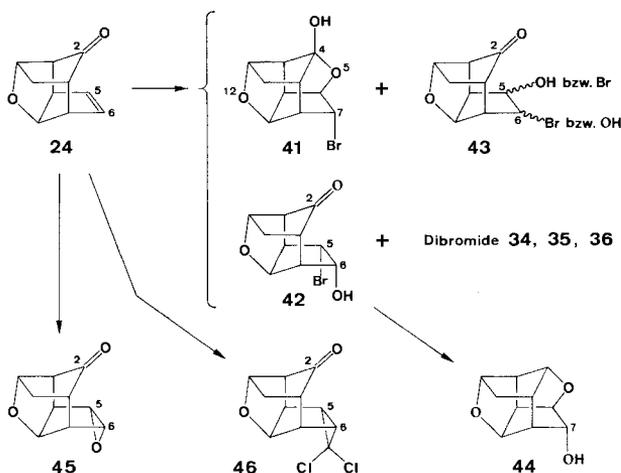
wurden je mit Natriumborhydrid in Tetrahydrofuran/Wasser behandelt. Im Falle des *exo,exo*-Dibromids **34** erfolgte nach Reduktion der Ketogruppe intramolekulare Substitution des *exo*-Bromatoms an C(5) unter Ausbildung des *exo*-Bromdiäthers **38**¹²⁾ (Gruppe A). Der bevorzugte Angriff an C(5) gegenüber Angriff

¹²⁾ Bei pentacyclischen Diäthern werden Substituenten, die in Richtung des Äther-O-Atoms orientiert sind, mit *endo* und jene, die davon weggerichtet sind, mit *exo* bezeichnet.

an C(6) war aufgrund von Modellbetrachtungen (Distanz zwischen der *endo*-Sauerstofffunktion an C(2) und C(5) bzw. C(6) im intermediären Alkohol) sowie aufgrund des Äther-Ringschlusses von **23** zu Gruppe-A-Diäther **9** (vgl. *Schema 3*) zu erwarten. Analoge intramolekulare Substitution des *exo*-Bromatoms lieferte aus **35** den *endo*-Brom-diäther **39**¹²⁾ (Gruppe A) und aus **36** den *endo*-Brom-diäther **40**¹²⁾ (Gruppe B). Durch Umsetzung der Brom-diäther **38** und **39** mit Lithiumaluminiumhydrid in siedendem Äther wurde in beiden Fällen Gruppe-A-Diäther **9** erhalten. Analoge Behandlung von **40** führte unter teilweiser Isomerisierung zu einem Gemisch von Gruppe-A-Diäther **9** und Gruppe-B-Diäther **10**.

Hydroxybromierung von **24** mit *N*-Bromsuccinimid und katalytischen Mengen *p*-Toluolsulfonsäure in Dioxan/Wasser 1 : 1 ergab Brom-halbacetal **41** und Bromhydrin **42** neben geringen Mengen eines weiteren Bromalkohols **43** und der Dibromide **34**–**36**. Behandlung des Bromhydrins **42** mit Natriumborhydrid in Tetrahydrofuran/Wasser 1 : 1 lieferte den pentacyclischen *exo*-Alkohol **44**¹²⁾ (Gruppe A). Weitere Additionen an die (C=C)-Doppelbindung von **24** waren Epoxydierung mit *m*-Chlorperbenzoesäure zum *exo,exo*-Epoxyd **45** und Dichlorcarben-Anlagerung zum *exo*-Addukt **46**¹³⁾.

Schema 6



3. Diskussion. - 3.1. *Die endo-Alkohole 18, 19 und 23.* Modellbetrachtungen der *endo*-Alkohole **18**, **19** und **23** (*Schema 3*) zeigen geringe Abstände zwischen dem Hydroxyl-O-Atom und den C-Atomen der Doppelbindung. Daraus lässt sich eine starke Hinderung der Drehbarkeit um die (C–O)-Bindung und eine planare Anordnung des Hydroxyl-H-Atoms und dessen vicinalen H-Atoms folgern, d. h. für **18** und **19** kommt die (O–H)-Bindung in die Spiegelebene der Molekel zu liegen. Diese fixierte Konformation äussert sich sowohl im ¹H-NMR.- als auch im IR.-spektroskopischen Verhalten der *endo*-Alkohole.

In den ¹H-NMR.-Spektren ist eine bemerkenswert grosse Kopplung des H-Kerns der OH-Gruppe mit dem benachbarten H-Kern zu beobachten: für **18** ist $J(\text{HOendo-C}(10), 10\text{exo}) = 11,5$ Hz, und für **19** $J(\text{HOendo-C}(9 \text{ bzw. } 10), (9\text{exo bzw. } 10\text{exo}) = 13$ Hz. Bei **23** ist die Kopplung mit *Hexo*-C(2) nicht so deutlich erkennbar, jedoch eindeutig kleiner als bei **18** und **19**. Bei Zugabe von D₂O nimmt die Halbwertsbreite des Multipletts für *Hexo*-C(2) um 4 Hz auf $W_{1/2} \approx 10$ Hz ab.

¹³⁾ Die Herstellung von **46** wird im Zusammenhang mit den C₁₁-Diäthern ausführlich besprochen werden [13].

zusätzliche Aufspaltungen durch die vicinalen Kopplungen $J(1,11_{exo})$ und $J(10,11_{exo})$ von je 3–4 Hz sowie durch eine weitreichende Kopplung von < 1 Hz in jenen Fällen, da C(2) ein Carbonylkohlenstoffatom ist (**24**, **34–36**, **42**, **45**, **46**). Diese weitreichende Kopplung wird durch H–C(8) verursacht. Hexo-C(11) und H–C(8) stehen antiparallel in 1,4-Position an einem Sechsring. Mit Doppelresonanzexperimenten konnten in einigen Fällen weitere weitreichende Kopplungen von ca. 2 Hz, einerseits am zentralen Sechsring zwischen H–C(1) und H–C(3) und zwischen H–C(4) und H–C(7), andererseits zwischen H–C(1) und H–C(10), nachgewiesen werden. Bei **34** wurde für die W -Kopplung $J_{4,7}$ gar 3,5 Hz gemessen. Diese weitreichenden Kopplungen widerspiegeln die starre Struktur der Verbindungen.

3.3. *Pentacyclische Diäther*¹²). Zur Gruppe A gehören **9** (*Schema 3*), **37** (*Tabelle*), **38** und **39** (*Schema 5*) sowie **41** und **44** (*Schema 6*), zur Gruppe B **10** (*Schema 4*) und **40** (*Schema 5*).

Äther-Ringschlüsse zu pentacyclischen Diäthern können auf zwei verschiedene Arten erreicht werden, entweder durch intramolekulare Addition einer OH-Funktion an eine Doppelbindung, was immer zu Gruppe-A-Diäthern führt, oder durch intramolekulare Substitution, was einen Zugang sowohl zu Gruppe-A- als auch zu Gruppe-B-Diäthern erlaubt. In einigen Fällen stellt ein und dieselbe Ausgangsverbindung einen potentiellen Vorläufer für die Herstellung von Diäthern beider Gruppen (A und B) dar: *endo,endo*-Diol **19**, *endo*-Alkohol **23**, die Hydratform des Ketons **24** und das Halbacetal von **24** (mit Äthanol) in Additionsreaktionen sowie die bei der Reduktion der *5exo,6exo*-disubstituierten Ketone **34** und **42** intermediär auftretenden *2endo*-Alkohole oder -Alkoholate in Substitutionsreaktionen. Die Betrachtung ihrer Modelle (für **19** wird das als Zwischenprodukt zu erwartende **23** untersucht) und insbesondere der qualitativ abschätzbaren, relativen Atomabstände zwischen dem an C(2) *endo*-ständigen O-Atom und C(5) bzw. C(6), C(2)–O...C(5) < C(2)–O...C(6), lassen eine bevorzugte Bildung der weniger gespannten Diäther der Gruppe A erwarten. Experimentell wurden in diesen Fällen nie Diäther der Gruppe B gefunden. Letztere können nur aus Verbindungen wie z. B. **33** (→ **10**, *Schema 4*) und **36** (→ **40**, *Schema 5*) durch intramolekulare Substitution einer *exo*-ständigen Abgangsgruppe an C(6) und bei Abwesenheit einer solchen an C(5) erhalten werden. Bei einem Vergleich der beiden Substitutionsreaktionen Diol **32** → Gruppe-A-Diäther **9** (*Schema 4*) und Diol **33** → Gruppe-B-Diäther **10** kommt zum Ausdruck, dass der bei der Spaltung des Tetrahydropyranyläthers **30** (mit Methansulfonsäure/Methanol) spontan ablaufende Äther-Ringschluss des intermediären Diols **32** zu **9** von den günstigeren geometrischen Voraussetzungen profitiert, während im Falle des Tetrahydropyranyläthers **31** die gleichen Reaktionsbedingungen für eine direkte Cyclisierung des Diols **33** zum gespannteren Gruppe-B-Diäther **10** nicht genügen. Dazu werden energischere Bedingungen (*p*-Toluolsulfonsäure/Benzol, 80°) benötigt.

Obige Beobachtungen bezüglich der Spannungsverhältnisse der Gruppe-A- und Gruppe-B-Diäther stehen im Einklang mit den Ergebnissen der folgenden Umsetzungen: Bei Lithiumaluminiumhydrid-Behandlung der Brom-diäther **38** und **39** (Gruppe A) findet vollständige Erhaltung und bei jener des Brom-diäthers **40** (Gruppe B) hingegen teilweise Isomerisierung des Diäthergerüsts statt (s. *Schema 5*; 48% Gruppe-A-Diäther **9** und 52% B-Diäther **10**). Des weiteren erfolgt bei 20stündigem Kochen des unsubstituierten Gruppe-B-Diäthers **10** in konz. Schwefelsäure/Benzol 1 : 10 vollständige Isomerisierung zum Gruppe-A-Diäther **9** (80proz. Ausbeute). Diese Isomerisierungstendenz des Gruppe-B-Diäther-Systems

verdeutlicht seine geringere Stabilität und die grösseren Spannungsverhältnisse im Vergleich zu den Diäthern der Gruppe A.

Äther-Ringschlüsse zu Monoäther **24** und Gruppe-A-Diäther **9** durch intramolekulare Additionen erfolgten nicht nur unter üblicher Säurekatalyse (**18** → **24**, **23** → **9**, s. *Schema 3*)¹⁷⁾ oder durch Hydroxymercurierung gefolgt von Natriumborhydrid-Reduktion (**19** → **9**, **23** → **9**), sondern erstaunlicherweise auch unter basischen Bedingungen (CH₃OH/2N wässrige NaOH 1:1): **18** → **24**, **19** → **9** und **23** → **9**, wobei speziell im Falle von **18** → **24** die Ausbeute sehr viel besser (98%) ausfiel¹⁰⁾.

In den ¹H-NMR.-Spektren der Diäther der Gruppen A und B tritt wie schon bei den tetracyclischen Monoäthern (s. Kap. 3.2) das *AB*-System der Methylen-gruppe(n) als auffälligstes Merkmal auf. Die *exo*-ständigen H-Kerne erscheinen wieder als *d* × *t* (geminale Kopplung von 12–13 Hz, zwei vicinale Kopplungen von je 3–4 Hz) und die *endo*-ständigen als nicht weiter aufgespaltenes *d* (geminale Kopplung 12–13 Hz). Bei den Gruppe-B-Diäthern ist für das *Hexo*-C(11) (bzw. auch für das isochrone *Hexo*-C(6) von **10**) eine zusätzliche weitreichende Kopplung von 1,5 Hz mit H–C(8) (bzw. H–C(3)) zu finden. Sowohl für Verbindungen der Gruppen A als auch B gilt, dass die *exo*-ständigen H-Kerne bei höherem Feld (1,4–1,8 ppm) als die durch das nahe Äther-O-Atom entschirmten *Hendo*-Kerne (1,8–2,3 ppm) absorbieren. Eine Ausnahme bilden **37** und **41** mit ihren O-Substituenten an C(4), welche *Hexo*-C(10) entschirmen, so dass *Hexo*-C(10) bei tieferem Feld (1,97 bzw. 2,12 ppm) als *Hendo*-C(10) (1,82 bzw. 1,90 ppm) erscheint.

Ein Strukturbeweis der unsubstituierten Diäther **9** (Gruppe A) und **10** (Gruppe B) nur mit spektroskopischen Methoden ist recht problematisch. Wegen ihrer Symmetrieeigenschaften besitzen beide Verbindungen (**9**: C₂-Symmetrie; **10**: C_i-Symmetrie) in der NMR.-Spektroskopie je paarweise isochrone Atomkerne. Dies äussert sich in den ¹³C-NMR.-Spektren (CDCl₃) sowohl für **9** als auch für **10** durch das Auftreten von je nur fünf Linien, was keine Zuordnung erlaubt. Auch die ¹H-NMR.-Messungen geben keinen Beweis sondern nur einen Hinweis für die Struktur. Beim Gruppe-A-Diäther **9** sind die an je zwei Tetrahydrofuranringen sitzenden Brückenkopf-H-Kerne H–C(2) und H–C(3) (3,00 ppm) nach tieferem Feld verschoben als H–C(8) und H–C(9) (2,04 ppm), während beim Gruppe-B-Diäther **10** alle entsprechenden Kerne H–C(2), H–C(7), H–C(9) und H–C(10) bei 2,2–2,55 ppm absorbieren.

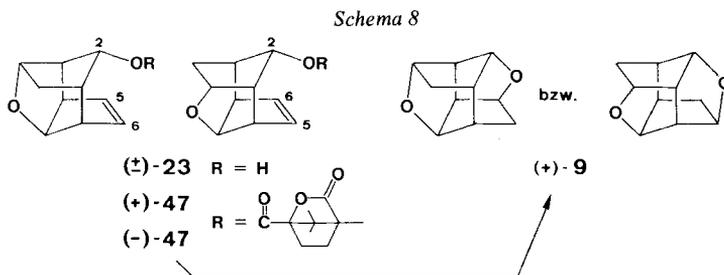
¹H-NMR.-Spektroskopie (CCl₄) unter Zusatz des chiralen Verschiebungsreagens Eu(tfc)₃¹⁸⁾ brachte ebenfalls nicht die gewünschte Information. Bei einem Verhältnis Substrat/chirales Verschiebungsreagens ≫ 1 entstehen bei der Komplexbildung des Racemats **9** zwei diastereomere und bei derjenigen der Mesoform **10** ein chiraler Europiumkomplex. Bei allen kann die ursprüngliche Molekelsymmetrie der Diäther aufgehoben sein. Dies bedeutet, dass für **9** formal eine doppelte und für **10** eine einfache Aufspaltung der Signale zu erwarten ist. Im Experiment wurde jedoch sowohl bei **9** als auch bei **10** eine einfache Aufspaltung beobachtet,

¹⁷⁾ Diol **19** ergab bei der Behandlung mit Säure **27**.

¹⁸⁾ Eu(tfc)₃ = Tris[3-(trifluormethyl-hydroxymethyliden)-*d*-camphorato]europium(III).

weshalb eine Strukturzuordnung nicht möglich war. Ursache für die Aufspaltung bei **10** ist sicher der Verlust des Symmetriezentrums im $\text{Eu}(\text{tfc})_3$ -Komplex. Bei **9** hingegen ist nicht zu entscheiden, ob es die aufgehobene Symmetrie oder das Vorliegen diastereomerer Europiumkomplexe ist.

Eine eindeutige Strukturzuordnung wurde erst durch die teilweise Auftrennung des Racemats (\pm)-**9** möglich. Veresterung des racemischen Alkohols (\pm)-**23** mit (–)-Camphanoylchlorid [20] lieferte ein Gemisch diastereomerer Camphansäureester (+)-**47** und (–)-**47**, welches durch fraktionierte Kristallisation partiell getrennt



wurde. Behandlung von angereichertem (–)-**47** mit Lithiumaluminiumhydrid und anschließende basenkatalysierte Cyclisierung ergab angereichertes (+)-**9**, dessen $^1\text{H-NMR}$ -Absorptionslinien unter Zusatz von $\text{Eu}(\text{tfc})_3$ ¹⁸ in Signale verschiedener Intensität aufgespalten wurden. Die Aufspaltung der Signale des Racemats (\pm)-**9** beim Zusatz von $\text{Eu}(\text{tfc})_3$ ist somit nicht auf den Verlust der Molekelsymmetrie durch Komplexbildung, sondern auf das Vorliegen zweier diastereomerer Europiumkomplexe zurückzuführen. Dies erlaubte auch die Bestimmung der optischen Reinheit (44%) des angereicherten (+)-**9**. Für optisch reines (+)-**9** wurde durch Extrapolation eine spezifische Drehung $[\alpha]_D = +117 \pm 4^\circ$ ermittelt.

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. [21] sowie folgende Ergänzungen: *Aufarbeiten* bedeutet (falls nicht näher beschrieben) Aufnehmen des Gemisches in einem organischen Lösungsmittel, Waschen der organischen Phase mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung bis zum Neutralpunkt, Trocknen über wasserfreiem MgSO_4 und Eindampfen im Rotationsverdampfer. – *UV-Spektren* in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (falls nicht anders erwähnt). – *IR-Spektren* in CHCl_3 (falls nicht anders erwähnt). – *$^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren* in CDCl_3 (falls nicht anders erwähnt). – Aufnahmebedingungen (Probezuführung/Temperatur des Einlasssystems) bei *Massenspektren* (MS.): A: RMU-6M (indirekt/200°); B: RMU-6M (direkt/Temp.angabe); C: RMU-6D (indirekt/200°); D: RMU-6D (direkt/Temp.angabe).

Herstellung von anti^{9,10}-10endo-Hydroxytricyclo[4.2.1.1^{2,5}]deca-3,7-dien-9-on (18). – a) *Reduktion von 8¹⁹* in $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$. Eine Suspension von 1,017 g (6,35 mmol) **8** in 27 ml CH_3OH wurde auf 0° abgekühlt und mit einer Lösung von 1 g (26,3 mmol) NaBH_4 in 27 ml H_2O versetzt. Nach 75 Min. Rühren bei RT. und Aufarbeitung mit CH_2Cl_2 resultierten 1,007 g (98%) **18**, Smp. 208° (Zers.), nach Umkristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$ und Sublimation bei 75°/0,01 Torr. – IR. (CCl_4): 3610m, 3060w, 1843w, 1811w, 1766s, 1728w, 1718w, 1433m, 1428w, 1330m, 1314w, 1266m, 1231s, 1187w, 1114s, 1096s, 1075m, 1017m, 981w, 951w, 910m, 715s, 675m. – $^1\text{H-NMR}$: 2,7–3,1 (m, H–C(1),

H–C(2), H–C(5) und H–C(6)); 3,50 (*d*, *J* (HOendo-C(10),10exo) = 11,5, HOendo-C(10)); 4,04 (*d*, *J* (HOendo-C(10),10exo) = 11,5, ferner *J* (2,10exo) = *J* (5,10exo) ≈ 3, Hexo-C(10)); 6,42 und 6,97 (2 *t*, *J* (1,8) bzw. *J* (6,7) = *J* (1,7) bzw. *J* (6,8) oder *J* (2,3) bzw. *J* (4,5) = *J* (2,4) bzw. *J* (3,5) = 2, H–C(3) und H–C(4) sowie H–C(7) und H–C(8)). – ¹³C-NMR.: 46,02 (*d*, C(2) und C(5)); 51,28 (*d*, C(1) und C(6)); 80,22 (*d*, C(10)); 137,89 (*d*, C(3), C(4), C(7) und C(8)); 199,27 (*s*, C(9)). – MS. (D, 40°): 162 (*M*⁺, 2,5), 161 (2), 144 (3), 134 (36), 115 (43), 105 (60), 92 (100), 91 (61), 82 (41), 79 (36), 78 (55), 77 (41), 65 (18), 55 (34), 51 (37), 39 (48).

C₁₀H₁₀O₂ (162,19) Ber. C 74,05 H 6,22% Gef. C 74,01 H 6,23%

b) *Reduktion von 8 in Dioxan*. Zu einer Lösung von 37 mg (0,23 mmol) **8** in 3 ml Dioxan wurden 6 mg (0,16 mmol) NaBH₄ gegeben. Nach 17 Std. Rühren bei RT. wurde mit 3 ml CH₃OH versetzt, 30 Min. gerührt und mit CH₂Cl₂ aufgearbeitet. Es wurden 36 mg (96%) **18** erhalten.

Herstellung von anti^{9,10}-10endo-(2-Tetrahydropyranyloxy)tricyclo[4.2.1.1^{2,5}]deca-3,7-dien-9-on (20). Eine Suspension von 164 mg (ca. 1 mmol) eines Gemischs aus **18** und **19** in 2 ml trockenem Dioxan wurde mit 14 mg *p*-TsOH und 0,3 ml (3,28 mmol) 2,3-Dihydropyran versetzt und 75 Min. bei RT. gerührt. Nach Zugabe von 0,5 ml 2N wässrigem NaOH, Aufarbeitung mit CHCl₃ und Chromatographie des Rohprodukts (407 mg) an 50 g Kieselgel in Äther/Hexan 1:1 resultierten 124 mg (37%) **21** und 120 mg (49%) **20** vom Smp. 80–82° (nach Umkristallisation aus Äther/Hexan). – IR. (CCl₄): 3065w, 1824w, 1768s, 1727w, 1472w, 1460w, 1448w, 1387w, 1360m, 1330m, 1320w, 1290w, 1280w, 1263w, 1233m, 1208m, 1190w, 1161m, 1140w, 1130s, 1084s, 1043s, 1025s, 985s, 952w, 926w, 920m, 908w, 890w, 875m, 723m, 677m. – ¹H-NMR. (CCl₄): 1,3–2,0 (*m*, (CH₂)₃); 2,6–2,85 (*m*, *W*_{1/2} ≈ 6, H–C(1), H–C(2), H–C(5) und H–C(6)); 3,25–3,95 (*m*, CH₂O); 3,93 (*m*, *W*_{1/2} ≈ 6, Hexo-C(10)); 4,54 (*m*, *W*_{1/2} ≈ 5, O–CH–O); 6,25–6,5 (*m*, *W*_{1/2} ≈ 4, H–C(3) und H–C(4)); 6,54 und 6,65 (2 *d*. je *J* (7,8) = 7, ferner weitere *J* ≤ 1, H–C(7) und H–C(8)). – MS. (C): 246 (*M*⁺, C₁₅H₁₈O₃, 2), 228 (1), 218 (5), 162 (19), 145 (12), 144 (12), 133 (22), 131 (15), 127 (8), 117 (32), 115 (38), 105 (21), 103 (11), 92 (22), 91 (31), 85 (100), 77 (20), 67 (47), 57 (45), 55 (45), 43 (56), 41 (35), 39 (26).

Herstellung von anti^{9,10}-Tricyclo[4.2.1.1^{2,5}]deca-3,7-dien-9-endo,10endo-diol (19). Eine Suspension von 540 mg (3,37 mmol) **8** in 16 ml CH₃OH wurde bei 0° mit einer Lösung von 1,28 g (33,7 mmol) NaBH₄ in 16 ml H₂O versetzt und dann bei RT. gerührt. Nach 2 Tagen wurden weitere 640 mg (16,8 mmol) NaBH₄ in 12 ml H₂O zum auf 0° abgekühlten Gemisch gegeben. Nach insgesamt 7 Tagen Rühren bei RT. und Aufarbeitung mit CHCl₃ wurden 511 mg (92%) **19** erhalten. Zers. ab ca. 210°, nach Umkristallisation aus CH₂Cl₂/Hexan und Sublimation bei 90°/0,03 Torr. – IR.: 3600s, 1447m, 1329s, 1138w, 1112s, 1083s, 967w, 953w, 921m, 831m. – ¹H-NMR. (60 MHz): 2,68 (*m*, *W*_{1/2} ≈ 5, H–C(1), H–C(2), H–C(5) und H–C(6)); 4,01 (*d*, *J* (HOendo-C(9),9exo) bzw. *J* (HOendo-C(10),10exo) = 13, ferner weitere Aufspaltungen, Hexo-C(9) und Hexo-C(10)); 4,25 (*d*, *J* (HOendo-C(9),9exo) bzw. *J* (HOendo-C(10),10exo) = 13, HOendo-C(9) und HOendo-C(10)); 6,82 (*m*, *W*_{1/2} ≈ 4, H–C(3), H–C(4), H–C(7) und H–C(8)). – ¹³C-NMR.: 44,73 (*d*, C(1), C(2), C(5) und C(6)); 83,60 (*d*, C(9) und C(10)); 141,09 (*d*, C(3), C(4), C(7) und C(8)). – MS. (C): 164 (*M*⁺, 1), 145 (18), 131 (16), 128 (10), 117 (100), 115 (46), 105 (21), 91 (38), 82 (74), 81 (51), 79 (22), 77 (23), 65 (17), 55 (15), 53 (20), 51 (16), 39 (35).

C₁₀H₁₂O₂ (164,20) Ber. C 73,14 H 7,37% Gef. C 72,97 H 7,32%

Oxydation von 19. Eine Lösung von 30 mg (0,18 mmol) **19** in 2 ml Pyridin wurde zu einer Aufschlammung von 130 mg (1,3 mmol) CrO₃ in 1 ml Pyridin gegeben und 21 Std. bei RT. gerührt. Das Gemisch wurde durch *Celite* filtriert, der Rückstand gut mit CH₂Cl₂ gewaschen, das eingedampfte Filtrat in Benzol aufgenommen und die Lösung nochmals durch *Celite* filtriert. Nach Filtration des Rohproduktes (22 mg) durch 10 g Kieselgel in Benzol/AcOEt 3:1 resultierten 15 mg (51%) **8**.

Herstellung von anti^{9,10}-9-endo,10endo-Bis(2-tetrahydropyranyloxy)tricyclo[4.2.1.1^{2,5}]deca-3,7-dien (21). Vgl. Herstellung von **20** (oben). Smp. 120–122°, nach Umkristallisation aus Äther/Hexan. – IR. (CCl₄): 3065w, 1471w, 1458w, 1447w, 1390w, 1359m, 1332m, 1328w, 1290w, 1279w, 1264w, 1217m, 1206m, 1188w, 1161w, 1138m, 1123s, 1075s, 1043s, 1025m, 998m, 985w, 971w, 943m, 920m, 907w, 888w, 873m, 721m, 710m. – ¹H-NMR. (CCl₄): 1,3–2,0 (*m*, 2 (CH₂)₃); 2,42 (*m*, *W*_{1/2} ≈ 6, H–C(1), H–C(2), H–C(5) und H–C(6)); 3,25–3,9 (*m*, 2 CH₂O); 3,90 (*m*, *W*_{1/2} ≈ 6, Hexo-C(9) und Hexo-C(10)); 4,52 (*m*, *W*_{1/2} ≈ 6, 2 O–CH–O); 6,15–6,45 (*m*, H–C(3), H–C(4), H–C(7) und H–C(8)). – MS. (C): 332 (*M*⁺, C₂₀H₂₈O₄, nicht sichtbar), 303 (<1), 248 (1), 219 (1), 164 (2), 162 (1), 145 (24), 131 (14), 128 (8), 117 (69), 115 (40), 103 (7), 101 (7), 91 (29), 85 (100), 84 (52), 81 (35), 78 (8), 77 (8), 69 (9), 67 (13), 65 (10), 55 (49), 51 (9), 43 (15), 41 (31), 39 (25).

Herstellung von anti^{9,10}-9endo,10endo-Diacetoxycyclo[4.2.1.1^{2,5}]deca-3,7-dien (22). Eine Lösung von 65 mg (0,396 mmol) **19** in 8 ml Ac₂O/Pyridin 1 : 1 wurde 3 Std. bei 75° gerührt. Nach der Zugabe von 10 ml CH₃OH unter Eiskühlung und 10 Min. Rühren wurde das Gemisch eingedampft. Mehrmaliges Auflösen des Rückstands in Benzol und erneutes Eindampfen lieferte 98 mg (99%) **22**. Smp. 169°, nach Umkristallisation aus CH₂Cl₂/Hexan und Sublimation bei 85°/0,01 Torr. – IR. (CCl₄): 3060m, 1733s, 1425w, 1363s, 1328m, 1240s, 1204s, 1102m, 1048s, 874w, 853w, 814w, 898m, 862w, 722m, 665m. – ¹H-NMR. (CCl₄): 1,94 (s, 2 CH₃COO); 2,64 (m, W_{1/2} ≈ 6, H-C(1), H-C(2), H-C(5) und H-C(6)); 4,71 (m, W_{1/2} ≈ 6, Hexo-C(9) und Hexo-C(10)); 6,33 (m, W_{1/2} ≈ 4, H-C(3), H-C(4), H-C(7) und H-C(8)). – MS. (D, 100°): 248 (M⁺, <1), 206 (1), 188 (4), 164 (1), 146 (20), 128 (9), 124 (9), 117 (13), 105 (1), 103 (1), 91 (4), 82 (100), 79 (2), 78 (2), 77 (3), 65 (4), 53 (4), 43 (65), 39 (4).

C₁₄H₁₆O₄ (248,28) Ber. C 67,73 H 6,50% Gef. C 67,78 H 6,49%

Reduktion von 8 mit NaBD₄. Eine Suspension von 159 mg (0,99 mmol) **8** in 2 ml CH₃OH/H₂O 1 : 1 wurde bei 0° mit einer Lösung von 120 mg (2,85 mmol) NaBD₄ in 3 ml H₂O versetzt und bei RT. 3 Tage gerührt. Nach Zugabe von weiteren 20 mg (0,48 mmol) NaBD₄ wurde noch 2 Tage gerührt. Aufarbeitung mit CH₂Cl₂ und Chromatographie des Rohprodukts (151 mg) an 50 g Kieselgel in CH₂Cl₂/Aceton 3 : 1 lieferten 37 mg (23%) **18-d** und 87 mg (53%) **19-d₂**. anti^{9,10}-10exo-Deuterio-10endo-hydroxytricyclo[4.2.1.1^{2,5}]deca-3,7-dien-9-on (**18-d**), Smp. 203° (Zers.). – IR. (CCl₄): 3625m, 3075w, 2195w, 1835w, 1809w, 1772s, 1329w, 1322s, 1291s, 1248m, 1224m, 1190w, 1145w, 1128s, 1107m, 1101m, 1080m, 1028w, 987s, 975w, 945w, 924w, 912s, 711s, 680s. – ¹H-NMR.: 2,7–3,1 (m, H-C(1), H-C(2), H-C(5) und H-C(6)); 3,50 (m, W_{1/2} ≈ 5, HOendo-C(10)); 6,44 und 6,98 (2 t, je J(1,8) bzw. J(6,7) = J(1,7) bzw. J(6,8) oder J(2,3) bzw. J(4,5) = J(2,4) bzw. J(3,5) = 2, H-C(3) und H-C(4) sowie H-C(7) und H-C(8)). – MS. (D, 40°): 163 (M⁺, C₁₀H₆DO₂, 5), 162 (4), 146 (5), 145 (5), 135 (71), 116 (67), 105 (67), 93 (85), 92 (100), 91 (56), 83 (63), 79 (52), 78 (62), 66 (14), 65 (14), 63 (14), 56 (24), 51 (33), 39 (26).

Herstellung von anti^{9,10}-9exo,10exo-Dideuteriotricyclo[4.2.1.1^{2,5}]deca-3,7-dien-9endo,10endo-diol (19-d₂), Zers. ab 208°. – IR. (CCl₄): 3620s, 3060w, 2963m, 2230w, 2183w, 1332s, 1287s, 1223s, 1132m, 1121s, 1100s, 1075w, 1035w, 1008s, 969w, 921m, 716s, 692w. – ¹H-NMR. (60 MHz): 2,65 (m, W_{1/2} ≈ 4, H-C(1), H-C(2), H-C(5) und H-C(6)); 4,20 (m, W_{1/2} ≈ 5,5, HOendo-C(9) und HOendo-C(10)); 6,77 (m, W_{1/2} ≈ 4, H-C(3), H-C(4), H-C(7) und H-C(8)). – MS. (C): 166 (M⁺, C₁₀H₁₀D₂O₂, <1), 147 (20), 132 (12), 129 (10), 119 (94), 104 (11), 93 (35), 92 (40), 82 (100), 66 (22), 54 (20), 51 (17), 40 (33), 39 (28).

Herstellung von 9-Oxatetracyclo[5.4.0.0^{3,10}.0^{4,8}]undec-5-en-2-on (24). a) *Basische Cyclisierung.* Eine Lösung von 3,965 g (24,5 mmol) **18** in 160 ml CH₃OH/2N wässrigem NaOH 1 : 1 wurde 4 Std. bei 60° gerührt und nach weiteren 18 Std. bei RT. mit CH₂Cl₂ aufgearbeitet. Es resultierten 3,88 g (98%) **24**. Smp. 205°, nach Sublimation bei 55°/0,001 Torr. – UV.: 287 ((36). – IR. (CCl₄): 3140w, 3065m, 2860m, 1763s, 1710w, 1655w, 1572w, 1447m, 1350s, 1340m, 1287m, 1258w, 1238m, 1195m, 1177m, 1155w, 1134m, 1100s, 1083s, 1052m, 1012m, 988m, 974m, 965m, 936s, 920w, 892s, 874m, 850w, 724m, 645w. – ¹H-NMR. (CCl₄): 1,66 (d × t, J(11endo,11exo) = 12,5, J(1,11exo) = J(10,11exo) = 3,5, ferner J(8,11exo) ≤ 1, Hexo-C(11)); 1,92 (d, J(11endo,11exo) = 12,5, Hendo-C(11)); 2,47 (W_{1/2} ≈ 9), 2,5–2,75 und 3,08 (W_{1/2} ≈ 16), (3 m, 1 H, 2 H und 1 H, H-C(1), H-C(3), H-C(4) und H-C(7)); 4,39 (t, J(4,8) = J(7,8) ≈ 4, ferner J(8,11exo) ≤ 1, H-C(8)); 4,85 (t × d, J(3,10) = J(10,11exo) ≈ 3,5, J(1,10) = 2, H-C(10)); 5,93 und 6,03 (2 d × d, je J(5,6) = 6, J(4,5) bzw. J(6,7) = 3, H-C(5) und H-C(6)). – MS. (C): 162 (M⁺, 60), 133 (20), 119 (7), 115 (8), 105 (100), 91 (41), 84 (50), 81 (70), 79 (46), 78 (54), 77 (39), 66 (21), 55 (81), 51 (27), 39 (43).

C₁₀H₁₀O₂ (162,19) Ber. C 74,05 H 6,22% Gef. C 73,86 H 6,19%

b) *Saure Cyclisierung.* Zu einer Lösung von 56 mg (0,35 mmol) **18** in 5 ml Benzol wurden 50 mg *p*-TsOH gegeben. Nach 36 Std. Rühren bei 40° wurde mit CHCl₃ aufgearbeitet. Chromatographie des Rohprodukts an 15 g Kieselgel in Benzol/AcOEt 1 : 1 lieferte 12 mg (21%) Reaktant **18**, 10 mg (18% bzw. 23% bzgl. Umsatz) **24** sowie weitere nicht identifizierte Produkte.

Herstellung von 9-Oxatetracyclo[5.4.0.^{3,10}.0^{4,8}]undec-5-en-2endo-ol (23). Im Eisbad wurde eine Lösung von 88 mg (0,54 mmol) **24** in 5 ml CH₃OH mit einer Lösung von 74 mg (1,95 mmol) NaBH₄ in 5 ml H₂O versetzt und 5 Std. gerührt. Nach Aufarbeitung mit CHCl₃ wurden 89 mg (99%) **23** erhalten. Smp. 237–238° (in geschlossener Kapillare), nach Sublimation bei 50°/0,015 Torr. – IR. (CCl₄): 3605s, 3054w, 1465m, 1438m, 1432m, 1358s, 1347m, 1322w, 1278m, 1263m, 1229w, 1192w, 1166s, 1159s, 1120w, 1112s, 1099s, 1081s, 1041m, 1020w, 1015m, 995m, 968m, 947s, 940w, 927w, 893m, 879m, 662m. – ¹H-NMR. (CCl₄): 1,50 (*d* × *t*, *J*(11endo,11exo) = 12,5, *J*(1,11exo) = *J*(10,11exo) = 3,5, Hexo-C(11)); 1,66 (*d*, *J*(11endo,11exo) = 12,5, Hendo-C(11)); 2,27 (*m*, *W*_{1/2} ≈ 9, H–C(1)); 2,46 (*m*, *W*_{1/2} ≈ 10, H–C(7)); 2,55–2,8 (*m*, H–C(3) und H–C(4)); 2,98 (*m*, *W*_{1/2} ≈ 18, HOendo-C(2)); 3,67 (*m*, *W*_{1/2} ≈ 14, bei D₂O-Zusatz *W*_{1/2} ≈ 10, Hexo-C(2)); 4,35 (*t*, *J*(4,8) = *J*(7,8) ≈ 4, H–C(8)); 4,65 (*t*, *J*(3,10) = *J*(10,11exo) = 3,5, ferner *J*(1,10) < 2, H–C(10)); 6,20 (*d* × *d*, *J*(5,6) = 6, *J*(6,7) = 3, H–C(6)); 6,28 (*d* × *d*, *J*(5,6) = 6, *J*(4,5) = 2,5, H–C(5)). – MS. (A): 164 (*M*⁺, 100), 146 (4), 135 (11), 120 (17), 118 (11), 117 (12), 108 (9), 107 (11), 105 (12), 96 (17), 91 (27), 81 (88), 79 (27), 77 (18), 69 (14), 67 (16), 66 (15), 57 (7), 53 (10), 51 (7), 41 (12), 39 (18).

C₁₀H₁₂O₂ (164,20) Ber. C 73,14 H 7,37% Gef. C 72,99 H 7,38%

Collins-Oxydation von 23. Eine Lösung von 144 mg, (0,88 mmol) **23** in 1 ml trockenem CH₂Cl₂ wurde unter Rühren bei RT. zu 20 ml 5proz. Collins-Lösung (1,0 g CrO₃, 51,6 g trockenes CH₂Cl₂, 1,58 g trockenes Pyridin) getropft. Nach 16 Std. wurde durch *Celite* filtriert, der Rückstand mehrmals mit CH₂Cl₂ gewaschen und das Filtrat nacheinander 3mal mit 10proz. HCl- sowie je 1mal mit 10proz. Na₂CO₃- und ges. NaCl-Lösung gewaschen. Chromatographie des Rohprodukts (131 mg) an 18 g Kieselgel in Benzol/AcOEt 1 : 1 lieferte 83 mg (58% bzw. 67% bzgl. Umsatz) **24** und 18 mg (12%) Reaktant **23**.

Herstellung von 2endo-(2-Tetrahydropyranlyoxy)-9-oxatetracyclo[5.4.0.^{3,10}.0^{4,8}]undec-5-en (25). Zu einer Lösung von 90 mg (0,55 mmol) **23** in 4 ml 2,3-Dihydropyran/Äther 1 : 1 wurde ca. 1 mg *p*-TsOH gegeben. Nach 16 Std. Rühren bei RT. wurde in CH₂Cl₂ aufgenommen, 1mal mit ges. NaHCO₃- und 1mal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen. Die Waschlösungen wurden 2mal mit CH₂Cl₂ extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit K₂CO₃ getrocknet und eingedampft. Chromatographie des Rückstands an 35 g Kieselgel in Benzol/AcOEt 6 : 1 lieferte 133 mg (98%) **25** als farbloses Öl. – IR. (CCl₄): 3063m, 1467w, 1455w, 1443w, 1387w, 1366s, 1345w, 1326w, 1282w, 1262w, 1245w, 1203m, 1188w, 1166s, 1137s, 1128s, 1088s, 1077m, 1043s, 1023s, 996s, 989w, 967m, 946m, 923w, 916m, 906w, 893w, 882m, 676w, 668w. – ¹H-NMR. (CCl₄): 1,25–2,1 (*m*, 2 H–C(11) und (CH₂)₃); 2,15–2,45 und 2,45–2,8 (2 *m*, je 2 H, H–C(1), H–C(3), H–C(4) und H–C(7)); 3,25–3,55 und 3,55–3,9 (2 *m*, 1 H und 2 H, Hexo-C(2) und CH₂O); 4,2–4,35 (*m*, *W*_{1/2} ≈ 10, H–C(8)); 4,4–4,55 (*m*, *W*_{1/2} ≈ 5, O–CH–O); 4,55–4,8 (*m*, H–C(10)); 5,65–6,05 (*m*, H–C(5) und H–C(6)). – MS. (C): 248 (*M*⁺, C₁₅H₂₀O₃, 1), 230 (< 1), 219 (2), 206 (< 1), 164 (6), 145 (1), 135 (1), 117 (5), 105 (3), 91 (7), 85 (100), 79 (11), 67 (12), 57 (21), 55 (19), 43 (15), 41 (19), 39 (11).

Herstellung von 2endo-Acetoxy-9-oxatetracyclo[5.4.0.^{3,10}.0^{4,8}]undec-5-en (26). Eine Lösung von 50 mg (0,30 mmol) **23** in 6 ml Ac₂O/Pyridin 1 : 1 wurde 2 Std. bei 80° gerührt. Nach Zugabe von 10 ml CH₃OH unter Eiskühlung und 15 Min. Rühren wurde mit CH₂Cl₂ verdünnt und die organische Phase nacheinander 2mal mit 2*N* HCl und je 1mal mit ges. NaHCO₃- und ges. NaCl-Lösung gewaschen. Chromatographie des Rohprodukts an 18 g Kieselgel in Benzol/AcOEt 3 : 1 und Destillation (55°/0,01 Torr) lieferten 49 mg (78%) **26** als farbloses, flüchtiges Öl. – IR. (CCl₄): 3060w, 1737s, 1412w, 1366m, 1353m, 1342w, 1252s, 1240s, 1190w, 1157m, 1122m, 1085s, 1065m, 1048w, 1015w, 993w, 977w, 965w, 945m, 936w, 925w, 912w, 881w, 725w. – ¹H-NMR. (CCl₄): 1,62 (*d* × *t*, *J*(11endo,11exo) = 12, *J*(1,11exo) = *J*(10,11exo) ≈ 3,5, Hexo-C(11)); 1,72 (*d*, *J*(11endo,11exo) = 12, Hendo-C(11)); 1,93 (*s*, CH₃COO); 2,3–2,6 (*m*, H–C(1) und H–C(7)); ca. 2,55 (*m*, H–C(4)); ca. 2,75 (*m*, *W*_{1/2} ≈ 15, H–C(3)); 4,28 (*t*, *J*(4,8) = *J*(7,8) ≈ 4, H–C(8)); 4,47 (*m*, *W*_{1/2} ≈ 10, u.a. *J*(2exo,3) = 5, Hexo-C(2)); 4,70 (*t*, *J*(3,10) = *J*(10,11exo) ≈ 3,5, ferner *J*(1,10) < 2, H–C(10)); 5,77

¹⁹⁾ Vgl. [11] [12], zusätzlich ¹³C-NMR.: 51,71 (*d*, C(1), C(2), C(5) und C(6)); 136,40 (*d*, C(3), C(4), C(7) und C(8)); 202,42 (*s*, C(9) und C(10)).

($d \times d$, $J(5,6) = 6$, $J(6,7) = 2,5$, H-C(6)); 5,93 ($d \times d$, $J(5,6) = 6$, $J(4,5) = 3$, H-C(5)). – MS. (C)²⁰: 206 (M^+ , 100), 177 (1), 164 (10), 146 (25), 135 (14), 131 (10), 117 (75), 107 (9), 105 (11), 103 (10), 96 (14), 91 (34), 86 (83), 81 (29), 79 (65), 68 (23), 57 (23), 55 (13), 53 (13), 51 (13), 43 (≥ 100), 41 (20), 39 (26).

$C_{12}H_{14}O_3$ (206,24) Ber. C 69,86 H 6,84% Gef. C 69,62 H 6,95%

Herstellung von 9-Oxapentacyclo[5.4.0.0^{2,11}.0^{3,10}.0^{4,8}]undec-5-en (27). Eine Lösung von 59 mg (0,36 mmol) **19** und 22 mg *p*-TsOH in 3 ml Benzol wurde 40 Min. bei RT. gerührt und das Lösungsmittel sorgfältig, jedoch nicht vollständig i.V. abgedampft. Filtration des Rückstands durch 15 g Kieselgel in Benzol/AcOEt 1:1 lieferte 52 mg (99%) leichtflüchtiges **27** vom campher-ähnlichem Geruch. Sublimation bei 60°/11 Torr ergab 45 mg (86%) **27** vom Smp. 118°. – IR. (CCl₄): 3160w, 3060s, 3020m, 1640w, 1585w, 1388w, 1349s, 1316m, 1303m, 1292w, 1278m, 1262w, 1249m, 1210w, 1164m, 1153m, 1119m, 1101w, 1073s, 1048m, 1034s, 1013m, 1008m, 990m, 970m, 962m, 941s, 928w, 922m, 917w, 900s, 847m, 719s, 648m, 637w. – ¹H-NMR. (CCl₄): 1,22 ($d \times d \times d$, $J(1,2) \approx 6$, $J(1,11) = 5,5$, $J(1,7) = 4$, H-C(1)); 1,49 ($d \times d \times d \times d$, $J(1,2) \approx 6$, $J(2,3) = 4$, $J(2,11) = 3,5$, $J(2,10) = 1$, H-C(2)); 2,06 ($d \times d \times d$, $J(3,4) = 7$, $J(4,8) = 5,5$, $J(4,5) = 3$, H-C(4)); ca. 2,06 ($d \times t$, $J(1,11) = 5,5$, $J(2,11) = J(10,11) = 3,5$, H-C(11)); 2,4–2,75 (m, H-C(3) und H-C(7)); 4,47 (t, $J(4,8) = J(7,8) = 5,5$, H-C(8)); 4,73 ($d \times d \times d$, $J(3,10) = 6,5$, $J(10,11) = 3,5$, $J(2,10) = 1$, H-C(10)); 5,73 ($d \times d$, $J(5,6) = 6$, $J(4,5) = 3$, H-C(5)); 6,08 ($d \times d$, $J(5,6) = 6$, $J(6,7) = 2,5$, H-C(6)). – ¹H-NMR. (CCl₄ + 8 mol-% Eu(dpm)₃²¹): 1,9–2,25 (m, H-C(1) und H-C(2)); 2,98 ($d \times t$, $J(1,11) = 5,5$, $J(2,11) = J(10,11) = 3,5$, H-C(11)); 3,22 ($d \times d \times d$, $J(3,4) = 7$, $J(4,8) = 5,5$, $J(4,5) = 3$, H-C(4)); 3,45–3,75 (m, H-C(3) und H-C(7)); 6,21 ($d \times d$, $J(5,6) = 6$, $J(4,5) = 3$, H-C(5)); 6,56 ($d \times d$, $J(5,6) = 6$, $J(6,7) = 2,5$, H-C(6)); 7,05 (t, $J(4,8) = J(7,8) \approx 5,5$, H-C(8)); 7,35 ($d \times d \times d$, $J(3,10) = 6,5$, $J(10,11) = 3,5$, $J(2,10) = 1$, H-C(10)). – ¹³C-NMR.: 12,78 (d, C(2)); 17,32, 19,85, 35,12, 36,14 und 44,45 (5 d, C(1), C(3), C(4), C(7) und C(11)); 75,57 (d, C(10)); 90,78 (d, C(8)); 126,71 und 136,31 (2 d, C(5) und C(6)). – MS. (C): 146 (M^+ , 9), 145 (30), 131 (17), 117 (100), 115 (65), 91 (56), 81 (59), 69 (19), 65 (17), 55 (16), 51 (14), 39 (26).

$C_{10}H_{10}O$ (146,19) Ber. C 82,16 H 6,90% Gef. C 82,01 H 7,02%

Herstellung von 2,8-Dideuterio-9-oxapentacyclo[5.4.0.0^{2,11}.0^{3,10}.0^{4,8}]undec-5-en (27-d₂). Eine Lösung von 47 mg (0,28 mmol) **19-d₂** und 19 mg *p*-TsOH in 3 ml Benzol wurde 1 Std. bei RT. gerührt. Das Gemisch wurde nicht ganz zur Trockne eingedampft und durch 15 g Kieselgel in Benzol/AcOEt 1:1 filtriert. Chromatographie des öligen Rohprodukts (46 mg) an 15 g Kieselgel in Benzol lieferte 31 mg (74%) **27-d₂**. Smp. 117°, nach Sublimation bei 50°/11 Torr. – IR. (CCl₄): 3160w, 3060s, 3020m, 2990s, 2285w, 2258w, 2225w, 2163w, 1641w, 1582w, 1378w, 1345w, 1338w, 1322s, 1297w, 1266m, 1246w, 1224w, 1199w, 1179w, 1156w, 1129w, 1110w, 1090s, 1069m, 1059s, 1039m, 1017w, 1010w, 997w, 974m, 966m, 954m, 929w, 921w, 913m, 902w, 885m, 874m, 859s, 839w, 722s, 658m, 641m. – ¹H-NMR. (CCl₄): 1,21 ($d \times d$, $J(1,11) = 6$, $J(1,7) = 4$, H-C(1)); 2,06 ($d \times d$, $J(3,4) = 7$, $J(4,5) = 3$, H-C(4)); 2,06 ($d \times d$, $J(1,11) = 6$, $J(10,11) = 3,5$, H-C(11)); 2,48 ($d \times d$, $J(1,7) = 4$, $J(6,7) = 2,5$, H-C(7)); 2,60 ($d \times d$, $J(3,4) = 7$, $J(3,10) = 6,5$, H-C(3)); 4,72 ($d \times d$, $J(3,10) = 6,5$, $J(10,11) = 3,5$, H-C(10)); 5,72 ($d \times d$, $J(5,6) = 6$, $J(4,5) = 3$, H-C(5)); 6,07 ($d \times d$, $J(5,6) = 6$, $J(6,7) = 2,5$, H-C(6)). – ¹H-NMR. (CCl₄ + 8 mol-% Eu(dpm)₃²¹): 2,01 ($d \times d$, $J(1,11) = 6$, $J(1,7) = 4$, H-C(1)); 2,99 ($d \times d$, $J(1,11) = 6$, $J(10,11) = 3,5$, H-C(11)); 3,24 ($d \times d$, $J(3,4) = 7$, $J(4,5) = 3$, H-C(4)); 3,45–3,75 (m, H-C(3) und H-C(7)); 6,21 ($d \times d$, $J(5,6) = 6$, $J(4,5) = 3$, H-C(5)); 6,56 ($d \times d$, $J(5,6) = 6$, $J(6,7) = 2,5$, H-C(6)); 7,42 ($d \times d$, $J(3,10) = 6,5$, $J(10,11) = 3,5$, H-C(10)). – ¹³C-NMR.: 12,46 (t, $J(D-C(2), C(2)) = 28$, C(2)); 17,15, 19,63, 34,95, 35,98 und 44,29 (5 d, C(1), C(3), C(4), C(7) und C(11)); 75,52 (d, C(10)); 90,35 (t, $J(D-C(8), C(8)) = 24$, C(8)); 126,71 und 136,31 (2 t, C(5) und C(6)). – MS. (C): 148 (M^+ , $C_{10}H_8D_2O$, 8), 147 (33), 132 (14), 130 (11), 129 (11), 119 (100), 118 (60), 117 (50), 116 (50), 104 (7), 93 (30), 92 (35), 82 (52), 79 (14), 66 (18), 54 (14), 51 (14), 40 (21), 39 (22).

Herstellung von anti^{9,10}-10endo-Chlortricyclo[4.2.1.1^{2,5}]deca-3,7-dien-9-on (28). Eine Lösung von 276 mg (1,70 mmol) **18** in 3,5 ml Benzol und 0,15 ml (1,86 mmol) Pyridin wurde bei 0° tropfenweise mit 0,25 ml (3,4 mmol) Thionylchlorid versetzt und dann 75 Min. bei RT. gerührt. Das Gemisch wurde in CH₂Cl₂ aufgenommen und nacheinander 2mal mit 2N HCl-, 1mal mit ges. NaHCO₃- und 1mal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels und Umkristallisation des

²⁰) Die Intensitäten sind in % des zweitintensivsten Signals angegeben.

²¹) Eu(dpm)₃ = Tris(dipivalomethanato)europium.

Rohprodukts (305 mg) aus Hexan resultierten 284 mg (92%) **28** vom Smp. 191–192° (Zers.). – IR. (CCl₄): 3065w, 1853w, 1822m, 1767s, 1730w, 1723w, 1332w, 1317s, 1228m, 1182w, 1155w, 1069m, 1018w, 969m, 947w, 905w, 895w, 874m, 700s, 667s. – ¹H-NMR.: 2,7–3,1 (m, H–C(1), H–C(2), H–C(5) und H–C(6)); 4,41 (t, $J(2,10) = J(5,10) \approx 3$, Hexo-C(10)); 6,49 und 6,69 (2 t, je $J(1,8)$ bzw. $J(6,7) = J(1,7)$ bzw. $J(6,8)$ oder $J(2,3)$ bzw. $J(4,5) = J(2,4)$ bzw. $J(3,5) = 2$, H–C(3) und H–C(4) sowie H–C(7) und H–C(8)). – MS. (B, 90°): (M^+ , C₁₀H₉O, 1), 154 (26), 152 (67), 145 (15), 127 (19), 117 (100), 115 (82), 102 (18), 100 (40), 91 (61), 89 (20), 77 (13), 65 (52), 63 (34), 57,5 (25), 51 (45), 39 (54).

Behandlung von 28 mit LiAlH₄. Zu einer Lösung von 160 mg (0,89 mmol) **28** in 6 ml THF²²⁾ wurden 220 mg (5,8 mmol) LiAlH₄ gegeben. Nach 90 Min. Kochen unter Rückfluss wurde im Eisbad tropfenweise mit ges. (NH₄)₂SO₄-Lösung versetzt, bis die Gasentwicklung aufhörte. Es wurde durch Celite filtriert und der Rückstand mit CH₂Cl₂ gewaschen. Sorgfältiges Einengen des Filtrates erfolgte durch Abdestillieren des Lösungsmittels über eine Vigreux-Kolonnen. Chromatographie des Rohprodukts an 27 g Kiesegel in Äther/Hexan 1 : 1 lieferte 30 mg (23%) **27** und 81 mg (62%) anti^{3,10}-Tetracyclo[5.2.1.0^{2,4}.0^{3,6}]dec-8-en-10endo-ol (**29**)²³⁾. Smp. 122–123°, nach Umkristallisation aus Äther/Hexan. – IR. (CCl₄): 3625m, 3490w br., 3140w, 3060m, 3030m, 3000m, 1412m, 1344w, 1327m, 1303m, 1292w, 1267w, 1228m, 1196w, 1060w, 1052w, 1100s, 1091s, 1048m, 1014w, 970w, 955w, 929w, 917w, 889w, 860m, 717m, 684s. – ¹H-NMR. (CCl₄): 0,96 ($d \times d \times d$, $J(1,2)$, $J(2,3)$ und $J(2,4)$ je ≈ 5 , H–C(2)); 1,6–1,9 (m, $W_{1/2} \approx 12$, H–C(3) und H–C(4)); 1,9–2,3 (m, H–C(6) und H–C(7)); 2,43 (m, $W_{1/2} \approx 14$, u.a. $J(\text{Sendo}, \text{Sexo}) = 9,5$, Hexo-C(5)); 2,46 (m, $W_{1/2} \approx 5$, HOendo-C(10)); 2,55 ($d \times d \times d$, $J(1,2) = 5$, $J(1,10\text{exo}) = 4$, $J(1,9) = 3$, H–C(1)); 2,76 (d , $J(\text{Sendo}, \text{Sexo}) = 9,5$, ferner $J \leq 1$, Hendo-C(5)); 3,81 (t, $J(1,10\text{exo}) = J(7,10\text{exo}) = 4$, ferner $J \leq 1$, Hexo-C(10)); 5,69 ($d \times d$, $J(8,9) = 6$, $J(7,8) = 3$, H–C(8)); 6,22 ($d \times d$, $J(8,9) = 6$, $J(1,9) = 3$, H–C(9)). – MS. (A): 148 (M^+ , C₁₀H₁₂O, 1), 147 (1), 129 (24), 115 (21), 105 (7), 104 (7), 103 (6), 91 (38), 82 (30), 79 (19), 77 (20), 66 (100), 55 (13), 53 (13), 51 (15), 41 (16), 39 (33).

Herstellung von 5,12-Dioxapentacyclo[6.4.0.0^{2,6}.0^{3,11}.0^{4,9}]dodecan (9). a) *Behandlung von 23 mit Base.* Eine Lösung von 50 mg (0,31 mmol) **23** in 6 ml CH₃OH/2N wässrigem NaOH 1 : 1 wurde 40 Std. bei 67° gerührt. Aufarbeitung mit CH₂Cl₂ ergab 44 mg (87%) **9**. Smp. 213°, nach Sublimation bei 100°/11 Torr. – IR. (CCl₄): 2860m, 1445m, 1352s, 1334w, 1289w, 1245w, 1208w, 1192w, 1147m, 1100w, 1091s, 1058w, 1036m, 1022w, 1000s, 997w, 961s, 935w, 902s, 868w, 849w, 843w, 681m. – ¹H-NMR. (CCl₄): 1,41 ($d \times t$, $J(\text{Tendo}, \text{Texo})$ bzw. $J(10\text{endo}, 10\text{exo}) = 12,5$, $J(6,7\text{exo})$ bzw. $J(10\text{exo}, 11) = J(7\text{exo}, 8)$ bzw. $J(9,10\text{exo}) = 3,5$, Hexo-C(7) und Hexo-C(10)); 1,83 (d , $J(\text{Tendo}, \text{Texo})$ bzw. $J(10\text{endo}, 10\text{exo}) = 12,5$, Hendo-C(7) und Hendo-C(10)); 2,04 (m, $W_{1/2} \approx 8$, H–C(8) und H–C(9)); 3,00 (m, $W_{1/2} \approx 9$, H–C(2) und H–C(3)); 4,25 (m, $W_{1/2} \approx 9$, H–C(1) und H–C(4)); 4,41 (m, $W_{1/2} \approx 9$, H–C(6) und H–C(11)). – ¹H-NMR. (CCl₄ + 20 mol-% Eu(tfc)₃¹⁸⁾): (d , $J(\text{Tendo}, \text{Texo})$ bzw. $J(10\text{endo}, 10\text{exo}) \approx 13$, Hexo-C(5) und Hexo-C(10), (–)-**9**); 3,57 (d , $J(\text{Tendo}, \text{Texo})$ bzw. $J(10\text{endo}, 10\text{exo}) \approx 13$, Hendo-C(7) und Hendo-C(10), (+)-**9**); ca. 5,0 (m, $W_{1/2} \approx 15$, H–C(8) und H–C(9)); 5,10 (d , $J(\text{Tendo}, \text{Texo})$ bzw. $J(10\text{endo}, 10\text{exo}) \approx 13$, Hendo-C(7) und Hendo-C(10), (–)-**9**); 5,47 (d , $J(\text{Tendo}, \text{Texo})$ bzw. $J(10\text{endo}, 10\text{exo}) \approx 13$, Hendo-C(7) und Hendo-C(10), (+)-**9**); 5,53 (m, $W_{1/2} \approx 9$, H–C(3) und H–C(2)); 8,22 (m, $W_{1/2} \approx 12$, H–C(1) und H–C(4), (+)-**9**); 8,48 (m, $W_{1/2} \approx 12$, H–C(1) und H–C(4), (–)-**9**); 8,57 (m, $W_{1/2} \approx 12$, H–C(6) und H–C(11), (–)-**9**); 9,03 (m, $W_{1/2} \approx 12$, H–C(6) und H–C(11), (+)-**9**). – ¹³C-NMR.: 36,61 (t, C(7) und C(10)); 38,18 und 54,71 (2 d, C(2) und C(3) sowie C(8) und C(9)); 78,63 und 85,29 (2 d, C(1) und C(4) sowie C(6) und C(11)). – MS. (C): 164 (M^+ , 81), 146 (4), 135 (10), 134 (10), 120 (19), 107 (12), 105 (10), 96 (19), 91 (25), 81 (100), 69 (21), 67 (20), 66 (19), 57 (10), 55 (11), 53 (11), 41 (16), 39 (19).

C₁₀H₁₂O₂ (164,20) Ber. C 73,14 H 7,37% Gef. C 73,14 H 7,42%

²²⁾ Frisch über LiAlH₄ destilliert.

²³⁾ Das gleiche Produktverhältnis wurde bei der LiAlH₄-Reduktion von **28** auch in Äther bei RT. in 3 Std. erhalten.

²⁴⁾ Wegen der starken Linienverbreiterung konnten nur die signifikanten J bestimmt werden.

b) *Behandlung von 23 mit Säure.* In 3 ml Benzol wurden 43 mg (0,26 mmol) **23** und 19 mg *p*-TsOH 30 Std. bei ca. 50° gerührt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels und Chromatographie des Rückstands an 15 g Kieselgel in Benzol/AcOEt 1 : 1 resultierten 37 mg (85%) **9**.

c) *Behandlung von 23 mit Jod.* Zu einer Lösung von 30 mg (0,19 mmol) **23** in 4 ml CHCl₃²⁵⁾ wurden 40 mg (0,16 mmol) Jod gegeben. Nach 3 Std. Rühren bei RT. wurde mit CH₂Cl₂ aufgearbeitet und das Rohprodukt (30 mg) mittels DC. in Benzol/AcOEt 1 : 1 gereinigt: 27 mg (90%) **9**.

d) *Hydroxymercurierung von 23 und anschliessende Reduktion mit NaBH₄.* Eine Lösung von 16 mg (0,097 mmol) **23** in 1,5 ml THF wurde mit einer Lösung von 67 mg (0,21 mmol) Hg(OAc)₂ in 1,5 ml H₂O versetzt und die sofort resultierende gelbe Suspension 45 Min. bei RT. gerührt. Zugabe von 1 ml 2N wässrigem NaOH und von ca. 50 mg (1,3 mmol) festem NaBH₄, 1 Std. Rühren bei RT., Abfiltrieren des ausgeschiedenen Hg durch *Celite* und Aufarbeitung des Filtrats mit CH₂Cl₂ lieferten 13 mg (81%) **9**.

e) *Behandlung von 19 mit Base.* Eine Lösung von 103 mg (0,63 mmol) **19** in 4 ml CH₃OH/2N wässrigem NaOH 1 : 1 wurde 1 Woche bei ca. 50° gerührt. Aufarbeitung mit CH₂Cl₂ führte zu 93 mg Rohprodukt, welches durch Chromatographie an 11 g Kieselgel in Benzol/AcOEt 1 : 1 in 10 mg (10%) **24** und 49 mg (48%) **9** nebst 18 mg (ca. 18%) Gemisch von **24** und **9** (Hauptanteil) aufgetrennt wurde.

f) *Hydroxymercurierung von 19 und anschliessende Reduktion mit NaBH₄.* Wie unter d) mit 34 mg (0,21 mmol) **19** in 5 ml THF, 260 mg (0,82 mmol) Hg(OAc)₂ in 5 ml H₂O (3½ Std. bei RT.), 2 ml 2N wässrigem NaOH und 300 mg (7,89 mmol) festem NaBH₄. Aufarbeitung des Filtrates mit CHCl₃ lieferte 46 mg Mehrkomponentengemisch, welches aus in CCl₄ löslichen und in CCl₄ unlöslichen Anteilen bestand. Nachbehandlung des Gemischs mit 200 mg (5,26 mmol) NaBH₄ in 4 ml THF/2N wässrigem NaOH 1 : 1 während 22 Std. bei RT. und Aufarbeitung mit CH₂Cl₂ ergab erneut ein ähnliches Gemisch (38 mg). Die CCl₄-unlöslichen Anteile wurden nicht weiter untersucht. Chromatographie der CCl₄-löslichen Komponenten (ca. 25 mg) an 18 g Kieselgel in Äther/Hexan 3 : 1 lieferte 13 mg (38%) **9** und 6 mg (18%) **23**.

Herstellung des Gemisches von 2endo-(2-Tetrahydropyranyloxy)-9-oxatetracyclo[5.4.0.0^{3,10}.0^{4,8}]-undecan-5exo-ol (30) und -6exo-ol (31). Zu einer Lösung von 104 mg (0,42 mmol) **25** in 1 ml Diglyme²⁶⁾ wurde bei RT. und unter N₂ eine Lösung von 24,5 mg (0,64 mmol) NaBH₄ in 2 ml Diglyme gegeben. Unter Rühren wurde langsam eine Lösung von 112 mg (0,79 mmol) BF₃·OEt₂²⁷⁾ in 1 ml Diglyme zugetropft, wobei sofort Gasentwicklung einsetzte. Nach 80 Min. Rühren bei RT. wurde mit ca. 2 ml H₂O versetzt und nach Zugabe von 2 ml 2N wässrigem NaOH sowie 2 ml 30proz. H₂O₂-Lösung über Nacht bei RT. weitergerührt. Der Aufarbeitung mit CH₂Cl₂ und dem Abdampfen des Diglymes i. HV. folgte Chromatographie des Rohprodukts an 28 g Kieselgel in AcOEt: 93 mg (83%) **30**, **31** als dickflüssiges, farbloses Öl. – IR. (CCl₄): 3615m, 3460w br., 1468w, 1455w, 1443w, 1386w, 1357m, 1325w, 1282w, 1277w, 1258w, 1230w, 1203m, 1188w, 1167m, 1126s, 1091s, 1079m, 1042s, 1010s, 980m, 957w, 945m, 919m, 909m, 887m, 873w. – ¹H-NMR. (CCl₄): 1,2–2,75 (m, 2 H–C(11), 2 H–C(6) (**30**), 2 H–C(5) (**31**), H–C(1), H–C(3), H–C(4) und H–C(7) sowie (CH₂)₃); 1,96 (m, W_{1/2} ≈ 5, HOexo-C(5) (**30**) und HOexo-C(6) (**31**)); 2,9–3,6, 3,6–4,0 und 4,2–4,7 (3 m, Hexo-C(2), H–C(8), H–C(10), Hendo-C(5) (**30**) und Hendo-C(6) (**31**) sowie CH₂O und O–CH–O). – MS. (A): 266 (M⁺, C₁₅H₂₂O₄, 1), 248 (< 1), 198 (1), 184 (9), 181 (3), 170 (21), 164 (55), 155 (34), 141 (27), 135 (7), 128 (5), 121 (32), 119 (96), 117 (100), 107 (9), 105 (9), 96 (13), 91 (26), 85 (90), 81 (63), 79 (21), 77 (21), 67 (22), 55 (23), 41 (32).

Behandlung eines Gemischs von 30/31 mit Methansulfonsäure. Eine Lösung von 226 mg (0,85 mmol) **30/31** in 17 ml CH₃OH wurde mit 0,04 ml Methansulfonsäure versetzt. Nach 75 Min. Rühren bei RT. wurde mit CH₂Cl₂ aufgearbeitet. Chromatographie des Rohproduktes an 15 g Kieselgel in

²⁵⁾ Frisch durch Alox (basisch) filtriert.

²⁶⁾ Über CaH₂ getrocknet und über LiAlH₄ destilliert.

²⁷⁾ Frisch über CaH₂ bei 42°/11 Torr über eine Vigreux-Kolonnen destilliert.

Benzol/AcOEt/CH₃OH 12 : 12 : 1 lieferte 34 mg (24%) **9**. Kontinuierliche Extraktion der wässrigen Waschlösungen mit AcOEt ergab 141 mg gelbes Öl, aus welchem in CH₂Cl₂/Hexan 69 mg (45%) *9-Oxatetracyclo[5.4.0.0^{3,10}.0^{4,8}]undecan-2-endo,6-exo-diol* (**33**) kristallisierten. - IR. (KBr): 3010w, 1451m, 1397w, 1381w, 1360s, 1350w, 1332m, 1318m, 1290w, 1282w, 1274w, 1258m, 1233w, 1216w, 1188w, 1182w, 1164s, 1130m, 1105m, 1099s, 1068m, 1037s, 1020s, 995s, 971m, 942s, 908m, 897w, 885m, 844w, 825m, 707w, 633m, 614w, 558w, 519m, 485m, 456w. - ¹H-NMR. (Py-d₅): 1,57 (*d* × *t*, *J*(11endo,11exo) = 12, *J*(1,11exo) = *J*(10,11exo) = 3,5, Hexo-C(11)); 1,87 (*d*, *J*(11endo,11exo) = 12, Hendo-C(11)); 2,04 (*d* × *d* × *d*, *J*(Sendo,5exo) = 13,5, *J*(4,5exo) = 6, *J*(5exo,6endo) = 2,5, Hexo-C(5)); 2,2-2,8 (*m*, H-C(1), H-C(3), H-C(4) und H-C(9)); 4,10 (*d* × *d*, *J*(Sendo,5exo) = 13,5, *J*(Sendo,6endo) = 7, Hendo-C(5)); *ca.* 4,2 (*m*, *W*_{1/2} ≈ 10, u.a. *J*(2exo,3) = 5, Hexo-C(2)); 4,64 (*m*, *W*_{1/2} ≈ 9, H-C(10)); 5,16 (*m*, *W*_{1/2} ≈ 13, H-C(8)); 5,23 (*d* × *d*, *J*(Sendo,6endo) = 7, *J*(5exo,6endo) = 2,5, Hendo-C(6)); 5,3-6,0 (*m*, HOendo-C(2) und HOexo-C(6)). - MS. (B, 82°): 182 (*M*⁺, 10), 164 (100), 146 (6), 135 (12), 121 (18), 117 (93), 107 (18), 99 (11), 95 (38), 91 (51), 86 (25), 79 (77), 70 (21), 67 (26), 57 (36), 41 (35).

C₁₀H₁₄O₃ (182,22) Ber. C 65,91 H 7,76% Gef. C 65,89 H 7,84%

Herstellung von 4,12-Dioxapentacyclo[6.3.1.0^{2,7}.0^{3,10}.0^{5,9}]dodecan (**10**). Eine Suspension von 155 mg (0,85 mmol) **33** und 50 mg *p*-TsOH in 10 ml Benzol wurde 20 Min. bei *ca.* 80° gerührt, das Gemisch in CHCl₃ aufgenommen und 1mal mit ges. NaHCO₃- sowie 1mal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen. Die Waschwasser wurden 3mal mit CHCl₃ extrahiert. Nach Trocknung der organischen Phase mit MgSO₄ und Abdampfen des Lösungsmittels resultierten 140 mg (99%) **10**. Smp. 205-206°, nach Umkristallisation aus CH₂Cl₂/Hexan und Sublimation bei 100°/0,02 Torr. - IR. (CCl₄): 2867m, 1452m, 1346s, 1330m, 1290w, 1287w, 1265w, 1242w, 1190s, 1152w, 1123s, 1107w, 1093s, 1073s, 1023m, 980s, 962s, 940s, 904w, 879s, 860s, 830w, 692s. - ¹H-NMR. (CCl₄): 1,68 (*d* × *t*, *J*(6endo,6exo) bzw. *J*(11endo,11exo) = 12, *J*(5,6exo) bzw. *J*(1,11exo) = *J*(6exo,7) bzw. *J*(10,11exo) = 3, ferner *J*(3,6exo) bzw. *J*(8,11exo) = 1,5, Hexo-C(6) und Hexo-C(11)); 2,18 (*d*, *J*(6endo,6exo) bzw. *J*(11endo,11exo) = 12, Hendo-C(6) und Hendo-C(11)); 2,2-2,55 (*m*, H-C(2), H-C(7), H-C(9) und H-C(10)); 4,20 (*m*, *W*_{1/2} ≈ 11, H-C(3) und H-C(8)); 4,43 (*m*, *W*_{1/2} ≈ 9, H-C(1) und H-C(5)). - ¹H-NMR. (CCl₄ + 17 mol-% Eu(tfc)₃¹⁸)²⁴): 4,08 und 4,42 (2 *d*, *J*(6endo,6exo) bzw. *J*(11endo,11exo) = 12, Hexo-C(6) und Hexo-C(11)); 5,35-6,15 (*m*, H-C(2), H-C(7), H-C(9) und H-C(10)); 6,41 und 6,97 (2 *d*, *J*(6endo,6exo) bzw. *J*(11endo,11exo) = 12, Hendo-C(6) und Hendo-C(11)); 8,93 und 9,52 (2 *m*, *W*_{1/2} je ≈ 13, H-C(3) und H-C(8)); 9,76 und 10,49 (2 *m*, *W*_{1/2} je ≈ 13, H-C(1) und H-C(5)). - ¹³C-NMR.: 32,55 (*t*, C(6) und C(11)); 41,18 und 48,63 (2 *d*, C(2) und C(9) sowie C(7) und C(10)); 82,57 und 85,86 (2 *d*, C(1) und C(5) sowie C(3) und C(8)). - MS. (A): 164 (*M*⁺, 100), 146 (6), 135 (32), 120 (66), 107 (17), 91 (45), 82 (42), 81 (48), 79 (49), 77 (27), 67 (16), 53 (15), 41 (17), 39 (26).

C₁₀H₁₂O₂ (164,20) Ber. C 73,14 H 7,37% Gef. C 73,20 H 7,36%

Behandlung von 10 mit Säure. Eine Lösung von 5 mg (0,03 mmol) **10** in 2 ml Benzol wurde mit 0,2 ml konz. Schwefelsäure versetzt und 20 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Zugabe von Eis, Aufarbeitung mit CH₂Cl₂, Waschen der organischen Phase 2mal mit ges. NaHCO₃- und 1mal mit ges. NaCl-Lösung sowie Filtration des Rohproduktes durch 10 g Kieselgel in Äther/Pentan 2 : 1 resultierten 4 mg (80%) **9**.

Behandlung von 24 mit Brom. a) *In Chloroform*. Eine Lösung von 54 mg (0,33 mmol) **24** in 3 ml CHCl₃²⁸) wurde bei 0° mit 0,042 ml 9,5M Bromlösung in CHCl₃ (0,4 mmol Br₂) versetzt und 8 Std. bei RT. gerührt. Nach Verdünnen mit CH₂Cl₂, Waschen der organischen Phase je 2mal mit 1N NaOH- und ges. NaCl-Lösung und Chromatographie des Rohproduktes an 15 g Kieselgel in Benzol/AcOEt 2 : 1 resultierten 85 mg (79%) Gemisch der Dibromide **34** (76%), **35** (7%) und **36** (5%) sowie des Acetals **37** (12%)²⁹). Durch 3mal Umkristallisieren aus Hexan bei 0° wurde **34** rein erhalten. Acetal **37** wurde nach Behandlung der Mutterlauge mit NaBH₄³⁰) und Chromatographie an Kieselgel in Benzol/AcOEt 8 : 1 erhalten.

²⁸) CHCl₃, stabilisiert mit Äthanol, *Fluka*.

²⁹) Verhältnis mittels ¹H-NMR.-Spektroskopie ermittelt.

³⁰) Analog Herstellung von **38**.

b) *Ohne Lösungsmittel bei 0°*. Bei 0° wurden 54 mg (0,33 mmol) **24** mit 1 ml Brom versetzt und 2 Std. stehengelassen. Nach Verdünnen mit Äther und Waschen der organischen Phase mehrmals mit verd. NaOH- und 1mal mit ges. NaCl-Lösung sowie Chromatographie an 15 g Kieselgel in Benzol/AcOEt 4 : 1 resultierten 75 mg (70%) Gemisch aus **34** (32%), **35** (40%) und **36** (28%)²⁹.

c) *In wässrigerem NaOH*. Bei RT. wurden 110 mg (0,68 mmol) **24** 42 Std. in 10 ml von mit Br₂ bis zur Rotfärbung gesättigtem 7*N* wässrigem NaOH gerührt. Extraktion mit CH₂Cl₂ und Waschen der organischen Phase je 2mal mit verd. NaOH- und ges. NaCl-Lösung sowie Chromatographie des Rohprodukts (194 mg) an 35 g Kieselgel in CH₂Cl₂/CH₃OH 150 : 1 lieferten 12 mg (11%) Reaktant **24**, 83 mg (38%) **35** und 23 mg (10%) **36** sowie 46 mg (21%) Gemisch (36 : 64²⁹) von **35** und **36**, was insgesamt einem Verhältnis **35/36** von 2 : 1 entspricht. *Sexo,6exo-Dibrom-9-oxatetracyclo[5.4.0.0^{3,10}.0^{4,8}]undecan-2-on (34)*, Smp. 97°. – IR. (CCl₄): 2865*w*, 1760*s*, 1748*w*, 1445*w*, 1354*m*, 1338*w*, 1328*w*, 1310*w*, 1297*w*, 1278*w*, 1265*w*, 1258*w*, 1235*w*, 1188*m*, 1177*w*, 1164*w*, 1146*w*, 1103*s*, 1085*s*, 1061*w*, 1018*m*, 1000*w*, 982*m*, 940*w*, 931*w*, 898*m*, 883*s*, 840*m*, 667*w*, 650*w*, 605*w*, 593*w*. – ¹H-NMR.: 1,70 (*d* × *t*, *J*(1*endo*,1*exo*) = 13, *J*(1,1*exo*) = *J*(10,1*exo*) = 3,5, ferner *J*(8,1*exo*) ≤ 1, *Hexo-C*(11)); 2,12 (*d*, *J*(1*endo*,1*exo*) = 13, *Hendo-C*(11)); 2,59 (*m*, *W*_{1/2} ≈ 10, *H-C*(1)); 2,78 (*d* × *d* × *d*, *J*(7,8) = 4, *J*(1,7) ≈ 4, *J*(4,7) = 3,5, *H-C*(7)); 2,95 (*d* × *d* × *d*, *J*(3,4) = 9, *J*(3,10) = 4,5, *J*(1,3) = 2, *H-C*(3)); 3,09 (*d* × *t*, *J*(3,4) = 9, *J*(4,8) = *J*(4,7) = 3,5, *H-C*(4)); 4,48 und 4,68 (2 *d*, je *J*(*Sexo*,6*endo*) = 7,5, *Hendo-C*(5) und *Hendo-C*(6)); 4,88 (*d* × *d* × *d*, *J*(3,10) = 4,5, *J*(10,1*exo*) = 3,5, *J*(1,10) = 2, *H-C*(10)); 5,41 (*d* × *d*, *J*(7,8) = 4, *J*(4,8) = 3,5, ferner *J*(8,1*exo*) ≤ 1, *H-C*(8)). – C₁₀H₁₀Br₂O₂ = 322.

Sexo,6endo-Dibrom-9-oxatetracyclo[5.4.0.0^{3,10}.0^{4,8}]undecan-2-on (35), Smp. 169–170°. – IR.: 2870*w*, 1765*m*, 1757*s*, 1445*w*, 1362*m*, 1335*w*, 1315*w*, 1306*w*, 1297*m*, 1285*w*, 1178*w*, 1168*m*, 1138*w*, 1107*s*, 1086*s*, 1081*s*, 1056*w*, 1017*m*, 1012*w*, 997*w*, 982*m*, 938*w*, 908*m*, 895*s*, 879*m*, 843*m*, 649*w*. – ¹H-NMR.: 1,79 (*d* × *t*, *J*(1*endo*,1*exo*) = 13, *J*(1,1*exo*) = *J*(10,1*exo*) ≈ 4, ferner *J*(8,1*exo*) ≤ 1, *Hexo-C*(11)); 2,15 (*d*, *J*(1*endo*,1*exo*) = 13, *Hendo-C*(11)); 2,54 (*W*_{1/2} ≈ 10) und 2,8–3,3 (2 *m*, 1 *H* und 3 *H*, *H-C*(1), *H-C*(3), *H-C*(4) und *H-C*(7)); 4,3–4,6 (*m*, 1 Hauptsignal bei 4,40, *Hendo-C*(5) und *Hexo-C*(6)); 4,89 (*t* × *d*, *J*(3,10) = *J*(10,1*exo*) ≈ 4, *J*(1,10) = 2, *H-C*(10)); 5,03 (*t*, *J*(4,8) = *J*(7,8) ≈ 4, ferner *J*(8,1*exo*) ≤ 1, *H-C*(8)). – MS. (A): 324 (1), 322 (2), 320 (*M*⁺, C₁₀H₁₀Br₂O₂, 1), 243 (100), 241 (100), 215 (12), 213 (14), 187 (2), 185 (4), 183 (3), 161 (12), 147 (40), 145 (40), 133 (32), 119 (4), 115 (6), 105 (59), 91 (19), 81 (18), 79 (25), 77 (35), 66 (22), 65 (38), 55 (17), 53 (13), 51 (25), 39 (31).

Sexo,6exo-Dibrom-9-oxatetracyclo[5.4.0.0^{3,10}.0^{4,8}]undecan-2-on (36), Smp. 164–165°. – IR.: 2870*w*, 1765*s*, 1445*w*, 1360*m*, 1335*w*, 1325*w*, 1311*w*, 1292*m*, 1277*m*, 1265*m*, 1171*m*, 1138*m*, 1102*s*, 1077*s*, 1055*w*, 1023*w*, 1010*w*, 1005*s*, 972*s*, 931*w*, 910*w*, 889*s*, 880*m*, 845*m*, 840*m*, 658*w*. – ¹H-NMR.: 1,74 (*d* × *t*, *J*(1*endo*,1*exo*) = 13, *J*(1,1*exo*) = *J*(10,1*exo*) = 3,5, ferner *J*(8,1*exo*) ≤ 1, *Hexo-C*(11)); 2,21 (*d*, *J*(1*endo*,1*exo*) = 13, *Hendo-C*(11)); 2,6–2,85 (*m*, *H-C*(1) und *H-C*(7)); 2,94 (*d* × *d*, *J*(3,4) = 8, *J*(3,10) = 4,5, ferner *J* = 2, *H-C*(3)); 3,13 (*d* × *d* × *d*, *J*(3,4) = 8, *J*(4,5*exo*) = 6, *J*(4,8) = 4, ferner *J* = 2, *H-C*(4)); 4,22 (*d*, *J*(*Sexo*,6*endo*) = 4, *Hexo-C*(5)); 4,75 (*d* × *d*, *J*(4,5*exo*) = 6, *J*(*Sexo*,6*endo*) = 4, *Hexo-C*(5)); 4,90 (*d* × *d*, *J*(3,10) = 4,5, *J*(10,1*exo*) = 3,5, ferner *J*(1,10) ≤ 2, *H-C*(10)); 5,05 (*t*, *J*(4,8) = *J*(7,8) ≈ 4, ferner *J*(8,1*exo*) ≤ 1, *H-C*(8)). – MS. (B, 100°): 324 (< 1), 322 (1), 320 (*M*⁺, C₁₀H₁₀Br₂O₂, < 1), 243 (98), 241 (100), 215 (9), 213 (10), 201 (< 1), 199 (1), 197 (1), 195 (1), 187 (2), 185 (4), 183 (2), 173 (1), 171 (3), 169 (2), 161 (8), 159 (6), 157 (4), 147 (17), 145 (17), 133 (26), 119 (4), 116 (5), 115 (5), 105 (43), 91 (15), 81 (13), 79 (18), 77 (24), 68 (5), 65 (19), 63 (5), 55 (12), 53 (9), 51 (17), 41 (5), 39 (20).

7exo-Brom-4-äthoxy-5,12-dioxapentacyclo[6.4.0.0^{2,6}.0^{3,11}.0^{4,9}]dodecan (37), Smp. 61–62°. – IR. (CCl₄): 1440*w*, 1368*w*, 1357*m*, 1338*s*, 1320*w*, 1315*w*, 1310*w*, 1297*w*, 1292*m*, 1280*w*, 1262*w*, 1250*w*, 1242*s*, 1218*w*, 1193*m*, 1188*w*, 1132*s*, 1113*s*, 1102*w*, 1087*s*, 1063*w*, 1054*m*, 1043*w*, 1030*w*, 1021*m*, 1009*s*, 998*w*, 977*m*, 960*w*, 938*m*, 925*w*, 901*w*, 892*w*, 886*w*, 875*m*, 862*w*, 846*w*, 830*m*, 683*m*, 666*w*. – ¹H-NMR.: 1,20 (*t*, *J* = 7, CH₃CH₂O); 1,82 (*d*, *J*(10*endo*,10*exo*) = 12, *Hendo-C*(10)); 1,97 (*d* × *t*, *J*(10*endo*,10*exo*) = 12, *J*(9,10*exo*) = *J*(10*exo*,11) = 3, *Hexo-C*(10)); 2,3–2,55 (*m*, *W*_{1/2} ≈ 6, *H-C*(8) und *H-C*(9)); 3,06 (*d* × *d* × *d*, *J*(2,3) = 9, *J*(3,11) = 5, *J*(3,9) = 2, *H-C*(3)); 3,28 (*d* × *t* × *d*, *J*(2,3) = 9, *J*(2,6) = *J*(1,2) = 5, *J*(2,8) = 2, *H-C*(2)); 3,61 und 3,63 (2 *qa*, *J* je 7, CH₃CH₂O); 4,25 (*m*, *W*_{1/2} ≈ 2, *Hendo-C*(7)); 4,45–4,65 (*m*, *H-C*(6) und *H-C*(11)); 5,09 (*m*, *W*_{1/2} ≈ 11, u. a. *J*(1,2) = 5, *H-C*(1)). – MS. (B, < 100°): 288 (2), 286 (*M*⁺, C₁₂H₁₅BrO₃, 2), 259 (< 1), 257 (< 1), 243 (< 1), 241 (< 1), 215 (1), 213 (1), 207 (100), 189 (2), 179 (10), 161 (19), 151 (3), 145 (1), 143 (1), 133 (38), 123 (2), 119 (2), 117 (9), 115 (5), 105 (27), 103 (5), 97 (3), 95 (4), 93 (4), 91 (13), 81 (9), 79 (11), 77 (11), 68 (4), 65 (5), 55 (6), 53 (5), 51 (4), 41 (4), 39 (9).

Herstellung von 7exo-Brom-5,12-dioxapentacyclo[6.4.0.0^{2,6}.0^{3,11}.0^{4,9}]dodecan (38). Eine Lösung von 11 mg (0,034 mmol) **34** in 2 ml THF wurde mit einer Lösung von 54 mg (1,42 mmol) NaBH₄ in 2 ml H₂O versetzt und 2 Std. bei RT. gerührt. Nach Aufarbeitung mit CH₂Cl₂ und Filtration des Rohprodukts durch Kieselgel in Benzol/AcOEt 4 : 1 resultierten 6 mg (72%) farbloses Öl **38**. – IR. (CCl₄): 2860w, 1442w, 1360w, 1345s, 1330w, 1315w, 1284m, 1277m, 1249w, 1223w, 1208w, 1190s, 1155m, 1108s, 1092s, 1070w, 1063w, 1035w, 1022m, 1007w, 999s, 979m, 971s, 961s, 942w, 938w, 924w, 898s, 878m, 863w, 848w, 830m, 723m, 690m, 677m, 618w, 597m. – ¹H-NMR.: 1,50 (*d* × *t*, *J*(10endo,10exo) = 12,5, *J*(9,10exo) = *J*(10exo,11) = 3,5, Hexo-C(10)); 1,88 (*d*, *J*(10endo,10exo) = 12,5, Hendo-C(10)); 2,55–2,5 (*m*, *W*_{1/2} ≈ 7, H–C(8) und H–C(9)); 3,0–3,4 (*m*, *W*_{1/2} ≈ 8, H–C(2) und H–C(3)); 4,29 (*m*, *W*_{1/2} ≈ 2, Hendo-C(7)); 4,42 (*W*_{1/2} ≈ 10) und 4,5–4,7 (2 *m*, 1 H bzw. 2 H, H–C(4), H–C(6) und H–C(11)); 5,11 (*m*, *W*_{1/2} ≈ 8, H–C(1)). – MS. (A): 244 (< 1), 242 (*M*⁺, C₁₀H₁₁BrO₂, < 1), 163 (100), 145 (2), 135 (3), 133 (2), 119 (5), 117 (15), 115 (3), 107 (5), 105 (6), 103 (2), 95 (13), 91 (12), 81 (23), 79 (12), 77 (10), 67 (5), 65 (5), 57 (6), 55 (4), 53 (5), 51 (6), 41 (5), 39 (10).

Herstellung von 7endo-Brom-5,12-dioxapentacyclo[6.4.0.0^{2,6}.0^{3,11}.0^{4,9}]dodecan (39). Aus 28 mg (0,087 mmol) **35** in 3 ml THF und 60 mg (1,58 mmol) NaBH₄ in 2 ml H₂O (3 Std. bei RT.) wie bei **38**. Aufarbeitung mit CH₂Cl₂ und DC.-Reinigung des Rohprodukts in Benzol/AcOEt 1 : 1 lieferten 20 mg (95%) **39** vom Smp. 68°. – IR. (CCl₄): 2860w, 1442w, 1350s, 1338m, 1323w, 1315w, 1290m, 1286m, 1278w, 1260w, 1249m, 1230m, 1206m, 1188w, 1179w, 1158m, 1122w, 1102s, 1079m, 1065w, 1053w, 1020m, 1005m, 994m, 965m, 959s, 938m, 918m, 901m, 865w, 857m, 848w, 691s, 667w, 630m. – ¹H-NMR.: 1,53 (*d* × *t*, *J*(10endo,10exo) = 13, *J*(9,10exo) = *J*(10exo,11) ≈ 4, Hexo-C(10)); 1,89 (*d*, *J*(10endo,10exo) = 13, Hendo-C(10)); 2,27 (*W*_{1/2} ≈ 9) und 2,52 (*W*_{1/2} ≈ 10) (2 *m*, H–C(8) und H–C(9)); 3,0–3,4 (*m*, *W*_{1/2} ≈ 9, H–C(2) und H–C(3)); 3,87 (*t*, *J*(6,7exo) = *J*(7exo,8) = 3,5, Hexo-C(7)); 4,25–4,7 (*m*, H–C(1), H–C(4), H–C(6) und H–C(11)). – MS. (B, < 100°): 244 (< 1), 242 (*M*⁺, C₁₀H₁₁BrO₂, < 1), 163 (100), 145 (2), 135 (4), 133 (3), 119 (5), 117 (19), 115 (4), 107 (6), 105 (8), 103 (3), 95 (15), 91 (15), 81 (29), 79 (14), 77 (12), 67 (7), 65 (7), 63 (2), 57 (8), 55 (5), 53 (6), 51 (7), 41 (6), 39 (13).

Herstellung von 6endo-Brom-4,12-dioxapentacyclo[6.3.1.0^{2,7}.0^{3,10}.0^{5,9}]dodecan (40). Eine Lösung von 20 mg (0,062 mmol) **36** in 3 ml THF wurde mit einer Lösung von 60 mg (1,58 mmol) NaBH₄ in 2 ml H₂O versetzt und 2 Std. bei RT. gerührt. Aufarbeitung mit CH₂Cl₂ lieferte 15 mg (99%) **40** vom Smp. 108°. – IR. (CCl₄): 2870m, 1450w, 1345s, 1331m, 1316w, 1295w, 1285m, 1262m, 1256m, 1242m, 1228m, 1215m, 1203w, 1185m, 1165w, 1151w, 1122s, 1097w, 1074s, 1034w, 1004w, 987m, 965m, 941s, 925m, 906w, 890w, 875s, 856m, 841w, 693w, 667w, 623w, 594w. – ¹H-NMR.: 1,77 (*d* × *t*, *J*(11endo,11exo) = 13, *J*(1,11exo) = *J*(10,11exo) = 3, ferner *J*(8,11exo) = 1,5, Hexo-C(11)); 2,29 (*d*, *J*(11endo,11exo) = 13, Hendo-C(11)); 2,45–2,9 (*m*, H–C(2), H–C(7), H–C(9) und H–C(10)); 4,24 (*W*_{1/2} ≈ 8), 4,3–4,55 und 4,65 (*W*_{1/2} ≈ 8) (3 *m*, 1 H, 3 H und 1 H, H–C(1), H–C(3), H–C(5), Hexo-C(6) und H–C(8)). – MS. (A): 244 (< 1), 242 (*M*⁺, C₁₀H₁₁BrO₂, < 1), 163 (100), 145 (3), 135 (4), 133 (3), 119 (8), 117 (14), 115 (3), 107 (7), 105 (9), 103 (5), 95 (6), 91 (15), 81 (60), 79 (16), 77 (14), 69 (3), 67 (6), 65 (8), 57 (5), 55 (5), 53 (6), 51 (8), 44 (5), 41 (6), 39 (11).

Behandlung der Bromide 38–40 mit LiAlH₄. Allgemeines Vorgehen. Eine Lösung des Bromids in trockenem Äther wurde mit LiAlH₄ versetzt und unter Rückfluss gekocht. Nach Zugabe von Celite, Hydrolyse mit ges. (NH₄)₂SO₄-Lösung, Filtration und Waschen des Rückstands mit Äther wurde das Filtrat sorgfältig eingedampft. a) *Nach 16 Std.* resultierten aus 8 mg (0,033 mmol) **38** in 3 ml Äther und 20 mg (0,53 mmol) LiAlH₄ 7 mg Rohprodukt (gemäss DC. ein Gemisch von **38** und **9**. DC. in Benzol/AcOEt 1 : 1 lieferte 3 mg (55%) **9**.

b) *Nach 20 Std.* resultierten aus 20 mg (0,082 mmol) **39** in 4 ml Äther und 36 mg (0,95 mmol) LiAlH₄ 13 mg (96%) **9**.

c) *Nach 18 Std.* resultierten aus 15 mg (0,062 mmol) **40** in 4 ml Äther und 26 mg (0,68 mmol) LiAlH₄ 12 mg Rohprodukt (gemäss DC. ein Gemisch von **40**, **9** und **10**). DC. in Benzol/AcOEt 1 : 1 lieferte 7 mg (69%) Gemisch von **9** (48%) und **10** (52%)²⁹.

Hydroxybromierung von 24. Eine Lösung von 80 mg (0,49 mmol) **24** in 4 ml Dioxan/H₂O 1 : 1 wurde mit 1 Kristall *p*-TsOH sowie 88 mg (0,49 mmol) *N*-Bromsuccinimid (NBS) versetzt und bei RT. gerührt. Nach 4 Std. wurden weitere 40 mg (0,22 mmol) NBS hinzugefügt. Nach 65 Std. wurde in CH₂Cl₂ aufgenommen und nacheinander je 1mal mit 2N H₂SO₄-, ges. NaCl-, ges. NaHCO₃-

und ges. NaCl-Lösung gewaschen. Chromatographie des Rohprodukts (121 mg) an 15 g Kieselgel in Benzol/AcOEt 1 : 1 lieferte 4 mg (2%) Dibromid-Gemisch **34/35/36** (1,8 : 2,2 : 1), 89 mg (69%) eines Gemisches von Bromhalbacetal **41** und Bromhydrin **42** sowie 3 mg (2%) Bromhydroxyketon **43**. Durch Chromatographie an 15 g Kieselgel in Äther/Hexan 3 : 1 wurde das Gemisch von **41/42** in 34 mg (27%) **41** und 10 mg (8%) **42** nebst 25 mg (19%) **41/42** aufgetrennt. *7exo-Brom-5,12-dioxapentacyclo[6.4.0.0^{2,6}.0^{3,11}.0^{4,9}]dodecan-4-ol (41)*, Smp. 134–135°. – IR. (CCl₄): 3590m, 3370m br., 2860w, 1441w, 1358m, 1330m, 1296w, 1251m, 1244m, 1215m, 1193m, 1182w, 1160w, 1130s, 1105w, 1085s, 1050m, 1041m, 1023m, 1007s, 998m, 977m, 959w, 941w, 933m, 925w, 900m, 880m, 863w, 848w, 680m. – ¹H-NMR.: 1,90 (d, J(10endo,10exo) = 12,5, Hendo-C(10)); 2,12 (d × t, J(10endo,10exo) = 12,5, J(9,10exo) = J(10exo,11) = 3,5, Hexo-C(10)); 2,30 (m, W_{1/2} ≈ 10, H-C(9)); 2,47 (m, W_{1/2} ≈ 7, H-C(8)); 2,91 (d × d × d, J(2,3) = 9, J(3,11) = 5, J(3,9) = 2, H-C(3)); 3,34 (d × t × d, J(2,3) = 9, J(2,6) = J(1,2) = 5,5, J(2,8) = 2, H-C(2)); 3,45 (m, W_{1/2} ≈ 2, HO-C(4)); 4,29 (m, W_{1/2} ≈ 2, Hendo-C(7)); 4,59 (d × d, J(2,6) = 5,5, J(6,8) = 2, H-C(6)); ca. 4,62 (m, u. a. J(3,11) = 5, J(10exo,11) = 3,5, H-C(11)); 5,11 (m, W_{1/2} ≈ 11, u. a. J(1,2) = 5,5, H-C(1)). – MS. (C): 260 (2), 258 (M⁺, C₁₀H₁₁BrO₃, 2), 179 (100), 161 (22), 133 (41), 123 (5), 117 (15), 105 (39), 91 (27), 83 (29), 81 (19), 79 (26), 77 (24), 65 (12), 55 (19), 41 (12), 39 (26).

Sexo-Brom-6exo-hydroxy-9-oxatetracyclo[5.4.0.0^{3,10}.0^{4,8}]undecan-2-on (42), Smp. 112–113°. – IR. (CCl₄): 3560m, 3470w br., 2860w, 1755s, 1444w, 1352w, 1330m, 1308m, 1293m, 1264w, 1254w, 1234m, 1179s, 1163w, 1135w, 1107s, 1078s, 1036m, 1020m, 997s, 979w, 941m, 929w, 900m, 884s, 855w, 847w, 836w, 648w. – ¹H-NMR.: 1,72 (d × t, J(11endo,11exo) = 13, J(1,11exo) = J(10,11exo) ≈ 3, ferner J(8,11exo) < 1, Hexo-C(11)); 2,15 (d, J(11endo,11exo) = 13, Hendo-C(11)); 2,23 (d, J(6endo,HOexo-C(6)) = 2, HOexo-C(6)); 2,35–2,6 (m, W_{1/2} ≈ 7, H-C(1) und H-C(7)); 2,8–3,2 (m, AB-System mit J(3,4) ≈ 9 sowie weiteren Aufspaltungen, H-C(3) und H-C(4)); 3,99 (d × d, J(5endo,6endo) = 6, J(6endo,HOexo-C(6)) = 2, Hendo-C(6)); 4,63 (d, J(5endo,6endo) = 6, Hendo-C(5)); 4,84 (d × d, J(3,10) ≈ 4, J(10,11exo) ≈ 3, ferner J(1,10) < 2, H-C(10)); 5,15 (m, W_{1/2} ≈ 9, H-C(8)). – MS. (D, 150°): 260 (1), 258 (M⁺, C₁₀H₁₁BrO₃, 1), 179 (53), 161 (7), 151 (3), 133 (30), 119 (9), 117 (9), 105 (100), 97 (13), 95 (10), 91 (13), 81 (32), 79 (20), 77 (18), 65 (9), 55 (22), 41 (13), 39 (22).

Bromalkohol 43: IR.: 3545m, 1756s, 1467w, 1417w, 1351w, 1317w, 1293w, 1261m, 1141w, 1117m, 1097m, 1082m, 1052s, 1022m, 1010w, 981w, 967w, 916w, 908m, 865w, 856w. – MS. (B, < 100°): 260 (2), 258 (M⁺, C₁₀H₁₁BrO₃, 2), 243 (< 1), 241 (< 1), 201 (1), 199 (1), 179 (100), 173 (2), 171 (2), 161 (1), 151 (70), 137 (5), 133 (37), 123 (21), 115 (4), 105 (84), 97 (18), 95 (27), 91 (77), 83 (41), 81 (32), 79 (61), 77 (36), 69 (21), 65 (19), 55 (42), 41 (24), 39 (40).

Herstellung von 5,12-Dioxapentacyclo[6.4.0.0^{2,6}.0^{3,11}.0^{4,9}]dodecan-7exo-ol (44). Eine Lösung von 78 mg (0,30 mmol) **42** in 5 ml THF wurde mit einer Lösung von 220 mg (5,79 mmol) NaBH₄ in 5 ml H₂O versetzt, 1 Std. bei RT. gerührt und i. V. unter mehrmaliger Zugabe von Benzol eingedampft. Filtration an 10 g Kieselgel und Chromatographie an 11 g Kieselgel je in Benzol/AcOEt 1 : 1 lieferten 35 mg (68%) **44** vom Smp. 217–218°. – IR. (CCl₄): 3630m, 3450m br., 2865m, 1447m, 1350s, 1327w, 1314w, 1298w, 1280m, 1267m, 1252m, 1211m, 1188w, 1177m, 1159m, 1116m, 1095s, 1074m, 1065m, 1058m, 1038w, 1027m, 1002m, 978s, 968s, 948m, 928m, 903m, 879w, 867w, 850m, 830m, 711m, 685m, 632m. – ¹H-NMR.: 1,55 (d × t, J(10endo,10exo) = 13, J(9,10exo) = J(10exo,11) = 3,5, Hexo-C(10)); 1,89 (d, J(10endo,10exo) = 13, Hendo-C(10)); 2,05–2,3 (m, W_{1/2} ≈ 9, H-C(8) und H-C(9)); 2,56 (m, W_{1/2} ≈ 12, HOexo-C(7)); 2,95–3,3 (m, W_{1/2} ≈ 8, H-C(2) und H-C(3)); 4,01 (m, W_{1/2} ≈ 3, Hendo-C(7)); 4,2–4,5, 4,58 (W_{1/2} ≈ 9) und 4,92 (W_{1/2} ≈ 10) (3 m, H-C(1), H-C(4), H-C(6) und H-C(11)). – MS. (B, 100°): 170 (M⁺, C₁₀H₁₂O₃, 100), 162 (9), 152 (11), 151 (11), 134 (17), 133 (20), 123 (9), 121 (8), 119 (8), 117 (11), 116 (8), 108 (17), 105 (60), 99 (12), 97 (10), 95 (16), 94 (12), 92 (18), 91 (23), 83 (18), 81 (43), 79 (35), 77 (23), 69 (12), 67 (12), 66 (17), 57 (13), 55 (21), 53 (16), 51 (11), 43 (16), 41 (24), 39 (24).

Herstellung von Sexo,6exo-Epoxy-9-oxatetracyclo[5.4.0.0^{3,10}.0^{4,8}]undecan-2-on (45). Eine Lösung von 59 mg (0,36 mmol) **24** und 133 mg (ca. 0,6 mmol) ca. 80proz. *m*-Chlorperbenzoesäure in 20 ml Äther wurde 4 Tage unter Rückfluss gekocht. Nach Aufarbeitung mit CH₂Cl₂, wobei nacheinander je 1mal mit 10proz. KI-, 10proz. Na₂S₂O₃-, ges. NaHCO₃- und ges. NaCl-Lösung gewaschen wurde, und nach Chromatographie des Rohprodukts an 12 g Kieselgel in Äther/Hexan 3 : 1 resultierten 34 mg (52%) **45**, welches bei ca. 170° sublimierte. – IR. (CCl₄): 2860w, 1763s, 1442w, 1384m, 1347m,

1321w, 1311w, 1286w, 1270w, 1253w, 1245m, 1220m, 1203w, 1172m, 1156w, 1132w, 1116m, 1090s, 1076m, 1051m, 1020m, 995m, 976m, 958m, 938m, 920w, 892m, 875m, 848m, 840s, 635m. – ¹H-NMR.: 1,70 (*d* × *t*, *J* (11endo,11exo) = 13, *J* (1,11exo) = *J* (10,11exo) = 3,5, ferner *J* (8,11exo) ≤ 1, Hexo-C(11)); 2,14 (*d*, *J* (11endo,11exo) = 13, Hendo-C(11)); 2,4–2,75 (*m*, *W*_{1/2} ≈ 7, H–C(1) und H–C(7)); 2,78 (*d* × *d* × *d*, *J* (3,4) = 8, *J* (1,10) = 4, *J* (1,3) ≈ 2, H–C(3)); 3,14 (*d* × *d*, *J* (3,4) = 8, *J* (4,8) = 4, H–C(4)); 3,4–3,6 (*m*, *W*_{1/2} ≈ 2, Hendo-C(5) und Hendo-C(6)); 4,43 (*t*, *J* (4,8) = *J* (7,8) ≈ 4, ferner *J* (8,11exo) ≤ 1, H–C(8)); 4,85 (*d* × *d* × *d*, *J* (3,10) = 4, *J* (10,11exo) = 3,5, *J* (1,10) < 2, H–C(10)). – MS. (C): 178 (*M*⁺, C₁₀H₁₆O₃, 7), 160 (5), 149 (15), 139 (7), 132 (16), 131 (16), 121 (28), 107 (27), 103 (15), 97 (17), 94 (24), 91 (24), 82 (73), 81 (93), 79 (35), 77 (41), 68 (100), 55 (31), 44 (44), 41 (23), 39 (49).

Diastereomere Ester (+)-47 und (-)-47 aus (±)-Alkohol 23 mit (-)-Campanoylchlorid. Zu einer Lösung von 792 mg (3,66 mmol) (-)-Campanoylchlorid [20] in 30 ml Pyridin wurden bei RT. 442 mg (2,70 mmol) (±)-23 gegeben. Nach 75 Min. Rühren bei RT. wurde in Äther aufgenommen und die organische Phase 2mal mit 2N H₂SO₄, 1mal mit ges. NaHCO₃- und 1mal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen. Chromatographie des Rohprodukts (895 mg) an 105 g Kieselgel in Benzol/AcOEt 1 : 1 lieferte 815 mg (88%) Gemisch der diastereomeren Ester (-)-47 und (+)-47, welches durch fraktionierte Kristallisation aus CH₂Cl₂/Hexan partiell getrennt wurde. Smp. des (ca. 2,5 : 1)-Gemischs 170°. – IR. (CCl₄): 3063w, 1798s, 1750m, 1726s, 1470w, 1450w, 1397m, 1373w, 1367w, 1350s, 1319m, 1273s, 1246w, 1165s, 1153m, 1122m, 1099s, 1080s, 1062s, 1043m, 1013m, 988m, 960m, 940s, 929m, 897w, 878w, 719w, 661w. – ¹H-NMR.: 0,98, 1,08 und 1,14 (3 s, H₃C–C(1') und 2 H₃C–C(7')); 1,5–3,1 (*m*, 2 H–C(11), H–C(1), H–C(3), H–C(4) und H–C(7) sowie 2 H–C(5') und 2 H–C(6')); 4,44 (*t*, *J* (4,8) = *J* (7,8) ≈ 4, H–C(8)); 4,7–4,9 (*m*, H–C(2) und H–C(10)); 5,83 und 5,86 sowie 6,04 und 6,06 (4 *d* × *d*, *J* (5,6) = 6, *J* (4,5) bzw. *J* (6,7) = 3, H–C(5) und H–C(6)). – MS. (B, 100°): 344 (*M*⁺, C₂₀H₂₄O₅, 89), 262 (5), 182 (18), 164 (30), 153 (11), 146 (59), 136 (28), 125 (72), 117 (57), 109 (19), 97 (48), 91 (25), 83 (100), 81 (29), 79 (34), 73 (17), 69 (21), 60 (22), 57 (22), 55 (39), 43 (28), 41 (37).

Angereichertes (+)-5,12-Dioxapentacyclo[6.4.0.0^{2,6}.0^{3,11}.0^{4,9}]dodecan (angereichertes (+)-9). Zu einer Lösung von 153 mg (0,44 mmol) (-)-47/(+)-47 (ca. 2,5 : 1) in 40 ml Äther wurden bei RT. 110 mg (2,89 mmol) LiAlH₄ gegeben und 1 Std. gerührt. Nach Zerstörung des überschüssigen LiAlH₄ mit Wasser und Zugabe von 2N HCl wurde 3mal mit Äther extrahiert und die organische Phase 1mal mit ges. NaHCO₃- sowie 1mal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach Eindampfen der Ätherphase wurde der Rückstand (125 mg) in 8 ml CH₃OH/2N wässrigem NaOH 1 : 1 gelöst und 24 Std. bei ca. 80° gerührt. Aufarbeitung mit Äther und Chromatographie des Rohprodukts an 27 g Kieselgel in Äther lieferten 50 mg (68%) angereichertes (+)-9 mit einer optischen Reinheit³¹⁾ von 44,5 ± 1,5%, [*α*]_D^{RT} = + 52° (*c* = 1,495, CHCl₃), [*α*]_D^{RT} (extrapoliert auf 100proz. optische Reinheit) = + 117 ± 4°. – IR. und ¹H-NMR.: vgl. (±)-9. – ¹H-NMR. (CCl₄ + 31 mol-% Eu(tfc₃)₁₈)²⁴⁾: 6,41 (*d*, *J* (7endo,7exo) bzw. *J* (10endo,10exo) ≈ 13, Hexo-C(7) und Hexo-C(10), (-)-9); 6,65 (*d*, *J* (7endo,7exo) bzw. *J* (10endo,10exo) ≈ 13, Hexo-C(7) und Hexo-C(10), (+)-9); 8,8–9,55 (*m*, H–C(2), H–C(3), H–C(8) und H–C(9)); 9,81 (*d*, *J* (7endo,7exo) bzw. *J* (10endo,10exo) ≈ 13, Hendo-C(7) und Hendo-C(10), (-)-9); 10,54 (*d*, *J* (7endo,7exo) bzw. *J* (10endo,10exo) ≈ 13, Hendo-C(7) und Hendo-C(10), (+)-9); 13,82 (*m*, *W*_{1/2} ≈ 13, H–C(1) und H–C(4), (+)-9); 14,35–14,95 (*m*, H–C(1) und H–C(4) sowie H–C(6) und H–C(11), (-)-9); 15,56 (*m*, *W*_{1/2} ≈ 16, H–C(6) und H–C(11), (+)-9).

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der ETHZ (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.

³¹⁾ Bestimmung der optischen Reinheit mittels ¹H-NMR.-Spektrum in CCl₄ unter Zusatz von Eu(tfc₃)₁₈) anhand der Integration der Signale sowohl von H–C(1) und H–C(4) als auch von H–C(6) und H–C(11).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *W. Ammann, R. A. Pfund & C. Ganter*, *Chimia* 31, 61 (1977).
- [2] *S. Landa & V. Macháček*, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 5, 1 (1933).
- [3] *V. Prelog & R. Seiwert*, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* 74, 1644, 1769 (1941).
- [4] *R. C. Fort, jr.*, *Adamantane: The Chemistry of Diamond Molecules*, M. Dekker Inc., New York und Basel 1976.
- [5] *C. Ganter*, *Topics in Current Chemistry* 67, 15 (1976).
- [6] *S. Hála, S. Landa & V. Hanuš*, *Angew. Chem.* 78, 1060 (1966).
- [7] *C. Cupas, P. v. R. Schleyer & D. J. Trecker*, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 917 (1965).
- [8] *O. Vogl, B. C. Anderson & D. M. Simons*, *Tetrahedron Lett.* 1966, 415.
- [9] *A. Weissbach*, *J. Org. Chem.* 23, 329 (1958).
- [10] *J. Banerji, N. Dennis, A. R. Katritzky, R. L. Harlow & S. H. Simonsen*, *J. Chem. Res., Part S (Synop.)* 1977, 38.
- [11] *E. Baggiolini, E. G. Herzog, S. Iwasaki, R. Schorta & K. Schaffner*, *Helv.* 50, 297 (1967).
- [12] *U. Klinsmann, J. Gauthier, K. Schaffner, M. Pasternak & B. Fuchs*, *Helv.* 55, 2643 (1972).
- [13] *W. Ammann & C. Ganter*, in Vorbereitung.
- [14] *W. Ammann, R. A. Pfund & C. Ganter*, in Vorbereitung.
- [15] *B. Ernst, R. A. Pfund & C. Ganter*, unveröffentlichte Resultate, sowie *B. Ernst*, Diss. Nr. 6430, ETHZ 1979.
- [16] *W. Ammann & C. Ganter*, *Helv.* 60, 1924 (1977); *R. A. Pfund & C. Ganter*, *ibid.* 62, 228 (1979); *R. A. Pfund, W. B. Schweizer & C. Ganter*, *ibid.* 63, 674 (1980).
- [17] *M. Oki, H. Iwamura, T. Onoda & M. Iwamura*, *Tetrahedron* 24, 1905 (1968).
- [18] *H. S. Aaron*, in *Topics in Stereochemistry*, Vol. 11, Herausgeber N. L. Allinger & E. L. Eliel, John Wiley & Sons, Inc. 1979.
- [19] *R. S. Brown & R. W. Marcinko*, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 6500 (1977).
- [20] *H. Gerlach*, *Helv.* 51, 1587 (1968).
- [21] *H. Szczepanski & C. Ganter*, *Helv.* 59, 2931 (1976); *R. E. Portmann & C. Ganter*, *ibid.* 56, 1962 (1973).