

76. Stereoselektive Hydrid-Reduktion von Tetronsäurederivaten. Synthese verzweigtkettiger Tetrofuranosen

von Heinz Wyss¹⁾, Ulrich Vögeli²⁾ und Rolf Scheffold³⁾

Institut für organische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

(17.II.81)

Stereoselective Hydride Reduction of Tetronic Acid Derivatives. Synthesis of Branched-Chain Tetrofuranoses

Summary

The 3-methoxymethyl derivatives of 2-methyl-D,L-threofuranose (**10a**) and 2-deoxy-2-methyl-D,L-erythrofuranose (**11a**) are prepared starting from 2-methyl-tetronic acid (**1**). The key step is the stereoselective reduction of the 3-oxo-function of 2-chloro-2-methyl-3-oxo- γ -butyrolacton (**2**) by sodiumborohydride, which proceeds predominantly *anti* with respect to the C, Cl-bond. The configuration of the reduction products has been established by ¹H- and ¹³C-NMR.-spectroscopy.

Einleitung. – Natriumborhydrid bzw. Natriumtriboratozinkat [1] reduzieren offenkettige, enolisierbare 1,3-Diketone und 3-Oxoester zu Diolen [2] bzw. 3-Hydroxyestern [3]. Cyclische, enolisierbare 1,3-Diketone werden erst durch reaktivere komplexe Hydride, wie z. B. Lithiumaluminiumhydrid, reduziert, wobei jedoch nicht Dirole, sondern vornehmlich β , γ -ungesättigte Alkohole entstehen [4].

Cyclische 2-Alkyl-1,3-dicarbonylverbindungen wären ihrer leichten Zugänglichkeit und Reaktivität wegen ideale Ausgangsmaterialien zur Synthese von Naturstoffen, wie z. B. Vernolepin [5] [6], Canadensolid [7] und verzweigtkettige Zucker [8], vorausgesetzt, sie könnten stereoselektiv zu Alkoholen bzw. Diolen reduziert werden. Aufgrund experimenteller Befunde [9] und theoretischer Arbeiten [10] ist zu erwarten, dass die Addition eines Nucleophils an die Carbonylgruppe von α -Chlorketonen bevorzugt *anti* zur C, Cl-Bindung erfolgt. Wir stellten uns die Frage, ob nach Blockierung der Enolisierung von 2-Alkyl-1,3-dicarbonylverbindungen durch Einführung eines Cl-Atoms in 2-Stellung die Reduktion der nunmehr isolierten Carbonylgruppen stereoselektiv gesteuert wird und ob anschliessend das Cl-Atom durch andere Gruppen substituiert werden kann. Dazu untersuchten wir die Stereochemie der Synthese verzweigtkettiger Tetrosen ausgehend von 2-Methyl-tetronsäure (**1**).

1) Auszug aus der Dissertation von Heinz Wyss, Universität Bern, 1981.

2) Neue Adresse: Kantonales Laboratorium, Muesmattstrasse 19, 3012 Bern.

3) Korrespondenzautor.

Resultate und Diskussion. - 2-Methyl-3-oxo- γ -butyrolacton (*Keto*-Form von **1**) wurde nach *Svensen* [11] aus dem 4-Brom-Derivat von 2-Methyl-acetessigsäuremethylester durch thermischen Ringschluss unter Abspaltung von Methylbromid hergestellt. Durch Modifizierung der Reaktionsbedingungen von [11] konnte die Ausbeute der letzten Stufe auf 75% erhöht werden. Die Einführung von Chlor in 2-Stellung gelang mit *t*-Butylhypochlorit [12] in quantitativer Ausbeute. 2-Chloro-2-methyl-3-oxo- γ -butyrolacton (**2**) vom Smp. 65-66° zeigt im IR.-Spektrum die charakteristisch nach höherer Wellenzahl verschobenen Absorptionsbanden der isolierten und aktivierten Carbonylfunktionen bei 1772 und 1815 cm^{-1} . Die Reduktion der 3-Oxo-Funktion von **2** zum Alkohol erfolgte problemlos durch Natriumborhydrid, immobilisiert auf Alox [13] [14]. Ohne wässrige Aufarbeitung wurde in 53% Ausbeute ein analysenreines Gemisch der diastereomeren Alkohole ($\text{C}_5\text{H}_7\text{ClO}_3$) **3a** und **3b** im Verhältnis 11:1 erhalten. Die Reduktion von **2** mit Natriumtriboratozinkat [1] ergab in 50% Ausbeute das Gemisch von **3a** und **3b**

Schema. *Synthese verzweigtkettiger Tetraofuranosen* (R = CH_2OCH_3 ; dargestellt sind die Formeln jeweils eines Enantiomeren der Hauptdiastereomeren a)

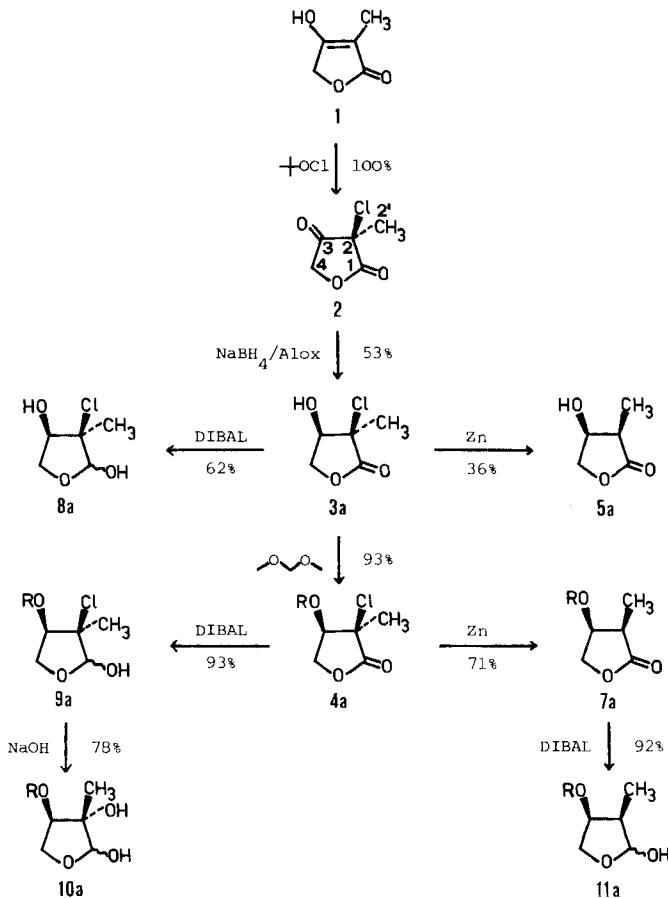


Tabelle 1. Isomenverhältnisse und ^{13}C -NMR.-spektroskopische Daten der Reduktionsprodukte von 2-Chloro-2-methyl-3-oxo- γ -butyrolacton (**2**) (von **2**, **3a** und **3b** ist jeweils nur ein Enantiomer dargestellt)

Reduktionsmittel	Mengenverhältnis		Ausbeute	
NaBH ₄ auf Alox/Äther	11	:	1	53%
NaZn(BH ₄) ₃ /Äther	7	:	1	50%
^{13}C -NMR. (CDCl ₃): H ₃ C-C(2)	22,89		18,99	$\Delta\delta_{\text{C}}^{\text{a}} = -3,9$

^{a)} Für die Definition von $\Delta\delta_{\text{C}}$ vgl. auf dieser Seite.






im Mengenverhältnis 7:1. Die Konfigurationszuordnung von **3a** und **3b** beruhte auf dem durch sterische Kompression verursachten ^{13}C -NMR.- γ -Effekt [15]. Im Fall von *cis*- und *trans*-2-Methyl-cyclopentanol führt dieser Effekt zu einem deutlichen Unterschied in der ^{13}C -chemischen Verschiebung der Methyl-C-Atome ($\Delta\delta_{\text{C}} = \delta_{\text{CH}_3}^{\text{cis}} - \delta_{\text{CH}_3}^{\text{trans}} = -4,6$ ppm) [16]. Die Hauptursache für diesen Unterschied ist die durch sterische Wechselwirkung der Substituenten in der *cis*-Verbindung induzierte Hochfeldverschiebung des CH₃-Signals ($\Delta\delta_{\text{C}} = -6,5$ ppm, verglichen mit Methylcyclopentan). Da in den Diastereomeren **3a** und **3b** sehr ähnliche räumliche Beziehungen zwischen Methyl- und Hydroxylgruppe vorliegen, konnte deren relative Lage mit Hilfe von $\Delta\delta_{\text{C}} = -3,9$ ppm zugeordnet werden (Tab. 1). Aus den Signalintensitäten sich entsprechender C-Resonanzen wurde zudem das Mengenverhältnis der Diastereomeren bestimmt (Tab. 1). Beide Reagentien lieferten bevorzugt den Alkohol **3a**, der aus einem Angriff des Hydrids am Carbonyl-C-Atom *anti* zur C, Cl-Bindung hervorgeht⁴⁾.

Um die Stereochemie der Substitution von Chlor in **3** durch andere Gruppen mit Hilfe des γ -Effekts bestimmen zu können, waren von beiden diastereomeren Reaktionsprodukten die ^{13}C -NMR.-Spektren notwendig. Da diese auch im Gemisch eindeutig analysiert werden konnten, wurde als Reaktant direkt das Diastereomergemisch von **3a/3b** 11:1 eingesetzt. Damit liessen sich die Stereospezifität der Substitutionsreaktion (Inversion oder Retention) und das Diastereomerenverhältnis der Produkte jeweils aus einem Spektrum ableiten.

Zur Substitution von Chlor durch Wasserstoff wurde **3** kurz mit Zink in Eisessig behandelt [18]. Neben dem Hydroxylacton-Gemisch (C₅H₈O₃) **5a/5b** (36%) bildete sich dabei zu einem wesentlichen Anteil das 2,3-ungesättigte Lacton **6** (Tab. 2). Wurde anstelle von **3** das durch Umsetzung mit Formaldehyd-dimethylacetal [19] erhaltene Methoxymethyl-Derivat **4** (R = CH₂OCH₃) mit Zink in Eisessig/Wasser 1:1 reduziert, so erhöhte sich die Ausbeute an *O*-geschützten Hydroxylactonen (C₇H₁₂O₄) **7a/7b** auf 81% und das Nebenprodukt **6** wurde nur noch in Spuren nachgewiesen. Die Konfigurationszuordnung der Reaktionsprodukte in den analysenreinen Diastereomergemischen **5a/5b** bzw. **7a/7b** gemäss Tabelle 2

⁴⁾ Obwohl dieser Befund den Erwartungen aufgrund von [9] [10] entspricht, sei darauf hingewiesen, dass in anderen Fällen die entsprechende *syn*-Reduktion überwiegt (Mitteilung Helv. Chim. Acta in Vorbereitung; vgl. dazu auch [17]).

Tabelle 2. Isomerenverhältnisse und ^{13}C -NMR.-spektroskopische Daten der durch die Substitution von Chlor durch Wasserstoff in 3 und 4 erhaltenen Produkte (von 5 und 7 ist jeweils nur ein Enantiomer dargestellt)

3a/3b (11:1)	→			
		Mengenverhältnis 8 : 1	Ausbeute 36%	
^{13}C -NMR. (CDCl_3) $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$		7,68	12,49	$\Delta\delta_{\text{C}}^{\text{a}} = -4,81$
4a/4b (11:1)	→			
		Mengenverhältnis 8 : 1	Ausbeute 81%	
^{13}C -NMR. (CDCl_3) $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$		8,40	13,17	$\Delta\delta_{\text{C}}^{\text{a}} = -4,77$

^{a)} Für die Definition von $\Delta\delta_{\text{C}}$ s. S. 777.









ergab sich zweifelsfrei aus den ^{13}C -chemischen Verschiebungen der Methyl-C-Atome⁵⁾.

Das jeweilige Mengenverhältnis der diastereomeren Reduktionsprodukte **5a/5b** 8:1 bzw. **7a/7b** 8:1 widerspiegelt in beiden Fällen nahezu gesamthafte Inversion der Konfiguration an C(2) bei der Substitution von Cl durch H. Ob dieser Befund als Folge einer kinetisch kontrollierten Protonierung eines intermediären Zink-Enolats zu interpretieren ist oder ob die Konfiguration des Produkts bereits durch den räumlich spezifischen Elektronentransfer vom Metall auf das Substrat bestimmt wird, muss vorerst offen bleiben.

Das Gemisch der Lactone **3a/3b** 11:1 liess sich mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL) in Äther leicht zum Gemisch der entsprechenden cyclischen Halbacetale **8a/8b** reduzieren. Ein bemerkenswertes Detail dieses Arbeitsganges bestand darin, dass nach erfolgter Reduktion anstelle der üblichen Aufarbeitung der wasserlöslichen Produkte die Hydrolyse durch Oxalsäure in Äther erfolgte, wobei nach Filtration vom unlöslichen Aluminiumoxalat und Abdampfen des Lösungsmittels direkt das reine Gemisch **8a/8b** in 62% Ausbeute anfiel. Auf die gleiche Weise wurden durch Reduktion des (11:1)-Gemischs der geschützten Lacton-Derivate **4a/4b** die cyclischen Halbacetale **9a/9a** in 93% Ausbeute erhalten. Das Verhältnis der Diastereomeren a/b bleibt für **8** wie für **9** erwartungsgemäss mit 11:1 bzw. 13:1 erhalten. Die Verbindungen **8a**, **8b**, **9a** und **9b** liegen zusätzlich als Gemische der jeweiligen cyclischen Halbacetale α und β vor, wobei deren Mengenverhältnis von verschiedenen Faktoren, wie Lösungsmittel und Konzentration, abhängig ist.

⁵⁾ Durch Kristallisation des (7a/7b)-Gemisches aus CCl_4 /Hexan konnte nahezu reines **7a**, durch 2malige Umkristallisation reines **7a**, Smp. 42,5–43,5°, gewonnen werden.

Tabelle 3. Isomerenverhältnisse, ^1H - und ^{13}C -NMR.-spektroskopische Daten der cyclischen Hemiacetale **8** und **9** (von **8** und **9** ist jeweils nur ein Enantiomer dargestellt)

3a/3b (11:1)	→	 8aβ	 8aα	 8bβ	 8bα
Diastereomerenverhältnis ^{a)}	11		1		
Anomerenverhältnisse ^{a)}	1	6	1	4	
^{13}C -NMR. (Aceton- d_6) $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$	24,41	22,17	20,54	19,74	
^1H -NMR. { (CDCl ₃) (DMSO- d_6) } H-C(1)	5,04	5,39			
^1H -NMR. { (CDCl ₃) (DMSO- d_6) } HO-C(1)	5,00	5,14			
^1H -NMR. { (CDCl ₃) (DMSO- d_6) } HO-C(1)	3,80	3,64			
^1H -NMR. { (CDCl ₃) (DMSO- d_6) } $J(\text{H}-\text{C}(1), \text{HO}-\text{C}(1))$	11,0	3,8			
^1H -NMR. { (CDCl ₃) (DMSO- d_6) } $J(\text{H}-\text{C}(1), \text{HO}-\text{C}(1))$	8,0	5,8			
4a/4b (11:1)	→	 9aβ	 9aα	 9bβ	 9bα
Diastereomerenverhältnis ^{b)}	13		1		
Anomerenverhältnisse ^{b)}	1	2	1	2	
^{13}C -NMR. (CDCl ₃) $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$	24,74	22,18	20,45	19,73	
^1H -NMR. { (CDCl ₃) (DMSO- d_6) } H-C(1)	5,10	5,32			
^1H -NMR. { (CDCl ₃) (DMSO- d_6) } HO-C(1)	4,98	5,08			
^1H -NMR. { (CDCl ₃) (DMSO- d_6) } HO-C(1)	3,71	3,58			
^1H -NMR. { (CDCl ₃) (DMSO- d_6) } $J(\text{H}-\text{C}(1), \text{HO}-\text{C}(1))$	12,0	3,5			
^1H -NMR. { (CDCl ₃) (DMSO- d_6) } $J(\text{H}-\text{C}(1), \text{HO}-\text{C}(1))$	7,5	5,8			
a) Aus ^{13}C -NMR.-spektroskopischen Daten (in Aceton- d_6) ermittelt.					
b) Aus ^{13}C -NMR.-spektroskopischen Daten (in CDCl ₃) ermittelt.					

Aus den ^{13}C -NMR.-Spektren der Isomergemische von **8** und **9** konnten aufgrund der Lage (γ -Effekt) und der Intensität der Signale der Methyl-C-Atome sowohl die Konfiguration als auch das Mengenverhältnis jeweils aller vier Stereoisomeren abgeleitet werden. Die ^1H -NMR.-Spektren hingegen erlaubten nur Aussagen über die in den Gemischen vorherrschenden Anomeren **8a α** und **8a β** bzw. **9a α** und **9a β** . So zeigte das Spektrum des in CDCl₃ gelösten Stereoisomergemisches von **9** für die zwei Protonen der Partialstruktur H-C(1)-OH zwei Dublette der relativen Intensität von je ca. 30% (bezogen auf 1 H) bei 5,10 (H-C(1)) und 3,71 ppm (HO-C(1)) mit $J = 12,0$ Hz sowie zwei Dublette der relativen Intensität von je ca. 60% (bezogen auf 1 H) bei 5,32 (H-C(1)) und 3,58 ppm (HO-C(1)) mit $J = 3,5$ Hz. Die Kopplungskonstante von 12,0 Hz der schwächeren Signale

entspricht einer *antiperiplanaren* Konformation [20] der Partialstruktur H-C(1)-OH. Das damit zwingend über die Ringebene eingeschwenkte Hydroxylproton ist vermutlich Teil einer Wasserstoffbrücke zwischen den *cis*-konfigurierten Sauerstoff-Funktionen an C(1) und C(3) des mengenmässig geringer vertretenen Anomeren **9a β** . Trifft diese Annahme zu, so sollte durch das Aufbrechen der intramolekularen H-Brücke im stark wasserstoffbrückenbildenden Lösungsmittel DMSO-*d*₆ die erwähnte Kopplungskonstante in **9a β** deutlich verkleinert werden (Entvölkerung der für die grosse Kopplung verantwortlichen *antiperiplanaren* Konformation); ausserdem ist ein beträchtlicher Einfluss auf die chemische Verschiebung des Hydroxylprotons zu erwarten. Beide Effekte wurden beobachtet (Tab. 3). Die so gewonnene Information über die Konfiguration an C(1) und C(3) der Anomeren **9a α** und **9a β** steht in Übereinstimmung mit der Strukturzuordnung, die aus dem ¹³C-NMR.-Spektrum abgeleitet wurde. *Mutatis mutandis* gilt dies ebenfalls für das Stereoisomerenmischung **8**.

Zur Substitution von Cl durch OH wurde das Stereoisomerenmischung **9** in wässriger NaOH-Lösung kurz erwärmt. Nach der Aufarbeitung wurde das Gemisch der stereoisomeren Tetraofuranosen (C₇H₁₄O₅) **10** in 78% Ausbeute isoliert. Die ¹H- und ¹³C-NMR.-spektroskopischen Daten sowie die daraus (wie im Fall der chlosubstituierten Verbindungen beschrieben) abgeleitete Zuordnung von Konfiguration und Mengenverhältnis sind in *Tabelle 4* enthalten. Daraus geht hervor, dass die Substitution von Cl durch OH unter Inversion der Konfiguration an C(2) verläuft (möglicherweise über ein Epoxid mit nachfolgender Öffnung des Epoxyrings an C(1)).

Damit ist gezeigt, dass 2-Methyltetronsäure (**1**), gemäss *Schema* in fünf Stufen ohne Isomerentrennung mit einer Gesamtausbeute von 36% in die 3-*O*-Methoxymethyl-2-methyl-D,L-threofuranose **10a** (Isomerenreinheit 94%) übergeführt werden kann.

Tabelle 4. *Isomerenverhältnisse und NMR.-spektroskopische Daten des cyclischen Hemiacetals 10* (von **10** ist jeweils nur ein Enantiomer gezeichnet)

9a/9b (13:1)					
		10aβ	10aα	10bβ	10bα
Diastereomerenverhältnis ^{a)}		15		1	
Anomerenverhältnisse ^{a)}		1	4	1	3
¹³ C-NMR. (CDCl ₃)	H ₃ C-C(2)	17,36	18,54	19,75	22,89
¹ H-NMR. {	(CDCl ₃) H-C(1)	4,94	4,98		
	(DMSO- <i>d</i> ₆) H-C(1)	4,82	4,73		
¹ H-NMR. {	(CDCl ₃) HO-C(1)	3,60	4,44		
	(DMSO- <i>d</i> ₆) HO-C(1)	5,81	6,06		
¹ H-NMR. {	(CDCl ₃) <i>J</i> (H-C(1), HO-C(1))	10,0	5,8		
	(DMSO- <i>d</i> ₆) <i>J</i> (H-C(1), HO-C(1))	5,8	7,0		

^{a)} Aus den ¹³C-NMR.-spektroskopischen Daten (in CDCl₃) ermittelt.

Tabelle 5. Isomerenverhältnisse. ^1H - und ^{13}C -NMR.-spektroskopische Daten des Halbacetals **11** (von **11** ist jeweils nur ein Enantiomer gezeichnet)

7a/7b (8:1)					
Diastereomerenverhältnis ^{a)}		7 : 1			
Anomerenverhältnisse ^{a)}		1 : 2		1 : 2	
^{13}C -NMR. (CDCl_3)	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$	8,04	10,17	11,24	15,16
^1H -NMR. {	(CDCl_3)	5,20	5,18		
	($\text{DMSO}-d_6$)	4,90	5,10		
^1H -NMR. {	(CDCl_3)	3,53	4,30		
	($\text{DMSO}-d_6$)	6,09	5,42		
^1H -NMR. {	(CDCl_3)	11,0	b)		
	($\text{DMSO}-d_6$)	6,0	6,0		

a) Aus den ^{13}C -NMR.-spektroskopischen Daten (in CDCl_3) ermittelt.

b) br. s., nicht bestimmbar.

Die Synthese der entsprechenden 2-Desoxy-furanose **11** erfolgte durch Reduktion des Lactons **7** mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL) in Äther und Aufarbeitung mit Oxalsäure. Obwohl das reine Diastereomer **7a** durch Kristallisation leicht zugänglich war⁵⁾, wurde für die Reduktion und nachfolgende Strukturauflärung aller Konfigurationsisomeren von **11** das Gemisch **7a/7b** 8:1 als Ausgangsmaterial eingesetzt. Die ^1H - und ^{13}C -NMR.-spektroskopischen Daten des in 77% Ausbeute erhaltenen Gemischs der Halbacetale ($\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_4$) **11** sowie die daraus abgeleitete Strukturzuordnung der Stereoisomeren und deren Mengenverhältnisse sind in *Tabelle 5* zusammengefasst. Daraus geht hervor, dass die Reduktion der Carbonylgruppe wie erwartet unter Erhaltung der Konfiguration an C(2) erfolgte. Dementsprechend war aus dem kristallinen, reinen Lacton **7a** die reine 3-O-Methoxymethyl-2-methyl-D,L-threofuranose (**11a**) in 92% Ausbeute (32%, bezogen auf 2-Methyl-tetronsäure (**1**)) über fünf Stufen zugänglich (*Schema*).

Orientierende Vorversuche zeigten, dass das Cl-Atom des Lactons **3** auch durch *N*- und *S*-Nucleophile unter Inversion substituierbar ist. Damit sind auf dem beschriebenen Weg aus 2-Methyltetronsäure **1** nicht nur die verzweigt-kettige Tetrofuranose **10a** und 2-Desoxytetrofuranose **11a**, sondern vermutlich auch die entsprechenden 2-Amino- und 2-Thiotetrofuranosen leicht zugänglich.

Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit (Projekt Nr. 2.151-0.78).

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. - Die Schmelzpunkte (Smp.) sind unkorrigiert. Für die Säulen-chromatographie wurde Kieselgel 60 (Merck), für die Dünnschichtchromatographie (DC.) DC-Fertig-platten Kieselgel 60F₂₅₄ (Merck) verwendet. UV.-Spektren (Perkin-Elmer 554): λ_{\max} in mm, $\log \epsilon$ in Klammern. IR.-Spektren (Perkin Elmer 457). Maxima in cm^{-1} , s =stark, m =mittel, w =schwach, S =Schulter. ¹H-NMR.-Spektren wurden bei 80 MHz auf Bruker WP-80, CW und ¹³C-NMR.-Spektren bei 25,2 MHz auf Varian XL-100, PFT aufgenommen, δ -Werte in ppm, bezogen auf internes TMS=0. Abkürzungen: s =Singulett, d =Dublett, t =Triplet, qa =Quadruplett, m =Multiplet, $br.$ =breit. Die Spektren der Substanzen 3 bis 5 und 7 bis 11 wurden von den jeweiligen Isomeren gemischt aufgenommen. In CDCl₃ wurden die Hydroxylprotonen durch H, D-Austausch mit D₂O identifiziert. MS.-Spektren (Varian MAT CH5-DF und MAT CH-7A): Ionisationsenergie 70 eV, Quelltemp. 250°, m/e -Werte, Intensität in Prozenten bezogen auf den Basispeak in Klammern. Die Elementaranalysen wurden im Organisch-chemischen Mikrolabor ETH-Z (Leitung W. Manser) ausgeführt. Weitere Abkürzungen: RV. (Rotationsverdampfer, Badtemp. 30-45°, 15-20 Torr), RT. (Raumtemp.), HV. (Hochvakuum, ca. 10⁻³ Torr). Die mit %-Angaben versehene Produktqualität wurde jeweils ohne weitere Reinigung in der folgenden Stufe eingesetzt.

2-Methyl-3-oxo- γ -butyrolacton (Keto-Form von 1). Im Kolben eines RV. wurden 55,0 g (0,26 mol) γ -Bromo- α -methyl-acetessigsäuremethylester [11] 2 Std. bei 120° gehalten und das entstehende Methylbromid bei Normaldruck abgezogen. Die erkaltete Kristallmasse wurde auf einer Glasfilternutsche scharf abgesaugt und mit kaltem Äther gewaschen. Das eingedampfte Filtrat wurde nochmals wie beschrieben behandelt, was total 22,5 g (75%) 1 als farblose Kristalle vom Smp. 188° ergab. Zur Analyse wurde einmal aus Essigester umkristallisiert und 16 Std. bei RT/0,01 Torr getrocknet, Smp. 188,5° (Lit. 189°). - UV. (CH₃CN): 279 (3,55) und 221 (4,34). - IR. (KBr): 3400 w , 2970 m , 2690 m , 1720 m , 1660-1590 s , 1445-1410 s , 1350 s , 1248 m , 1096 m , 1033 m . - ¹H-NMR. (Aceton- d_6): 1,65 (t , $J=1,3$, 3 H); 4,57 (qa , $J=1,3$, 2 H); 10,28 (s , 1 H). - MS. (50°): 114 (31, M^+), 96 (3), 86 (6), 85 (18), 83 (3), 57 (7), 56 (100), 55 (17), 54 (3), 43 (9), 42 (22), 39 (8), 32 (6), 31 (8).

C₅H₆O₃(114,10) Ber. C 52,63 H 5,30% Gef. C 52,59 H 5,31%

(\pm)-2-Chloro-2-methyl-3-oxo- γ -butyrolacton (2). Eine Lösung aus 2,00 g (17,5 mmol) 1 und 2,1 g (19,5 mmol) t -Butylhypochlorit [12] in 50 ml abs. Methanol wurde 30 Min. bei 0° gerührt, i. RV. eingedampft und über 100 g Kieselgel mit Äther chromatographiert: 2,45 g (94%) 2, farblose Kristalle vom Smp. 55-60°, nach Sublimation bei 50-55°/0,03 Torr, Smp. 63-65°. Für die Charakterisierung wurde noch 2mal bei 50-60°/0,1 Torr sublimiert: farblose, stechend riechende Nadeln mit Smp. 65-66°. - UV. (CH₃CN): 280 (3,84), 226 S, 211 (4,47). - IR. (CHCl₃): 3560 w , 2970-2860 w , 1815 s , 1772 s , 1415 w , 1374 w , 1333 w , 1270-1165 m , 1085-1025 s . - ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,78 (s , 3 H), 4,69 und 4,94 (AB -System, $J(AB)=17,5$, 2 H). - MS. (50°): 148 (7, M^+), 120 (5), 92 (29), 90 (100), 76 (11), 64 (20), 62 (73), 55 (9), 54 (3), 42 (9), 41 (41).

C₅H₅ClO₃(148,55) Ber. C 40,42 H 3,39% Gef. C 41,05 H 3,68%

Gemisch von (2R, 3R)- und (2S, 3S)- bzw. (2R, 3S)- und (2S, 3R)-2-Chloro-3-hydroxy-2-methyl- γ -butyrolacton (3a bzw. 3b). - a) Reduktion mit NaBH₄ auf Aluminiumoxid. Das Reduktionsmittel wurde, modifiziert, nach [13] hergestellt: 40 g Aluminiumoxid (neutral, Aktivitätsstufe I, Merck) wurden 10 Min. mit 4 g NaBH₄, suspendiert in 4 ml Wasser, verrührt und 1½ Std. bei 25-30°/0,1 Torr getrocknet. Zu einer Suspension von 32,3 g dieses (75 mmol NaBH₄ entsprechenden) Gemisches in 80 ml abs. Äther wurde die Lösung von 3,7 g (25 mmol) 2 in 40 ml Äther rasch getropft, 1 Std. bei RT. gerührt und filtriert. Das eingedampfte Filtrat wurde in 50 ml Äther aufgenommen und nochmals mit 8,7 g des obigen Gemisches 50 Min. gerührt, filtriert, i. RV. eingedampft und in Rückstand im Kugelrohr bei 35-40°/0,005 Torr destilliert; es resultierten 1,98 g (53%) (3a/3b)-Gemisch 11:1 (gemäß Intensitätsverhältnis der Linien im ¹³C-NMR.-Spektrum) als farblose Flüssigkeit. (Durch Extraktion mit Äther konnte kein weiteres Material gewonnen werden, mit Essigester wurde nur NaBH₄ eluiert.) - IR. (CHCl₃): 2550 m , 3340 w , 2290 w , 1785 s , 1795 S, 1380 w , 1355 w , 1318 w , 1090-1015 s . - ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,78 und 1,79 (2s, im Verhältnis von ca. 1:11, zusammen 3 H); 2,88 ($d \times d$, $J=2,0$; $J=6,0$, 1 H); 4,00-4,60 (m , 3 H). - ¹³C-NMR. (CDCl₃): Signale von 3a: 22,89 (H₃C-C(2)); 66,19 (C(2)); 70,36 (C(4)); 73,21 (C(3)); 173,57 (C(1)); Signale von 3b: 18,99 (H₃C-C(2)); 63,52 (C(2)); 73,40 (C(4));

75,29 (C(3)); 174,56 (C(1)). - MS. (50°): 115 (11), 92 (6), 91 (5), 90 (11), 88 (4), 85 (10), 72 (4), 71 (100), 69 (5), 62 (7), 57 (15), 55 (6), 53 (15), 43 (21), 41 (22).

$C_3H_7ClO_3$ (150,56) Ber. C 39,88 H 4,69% Gef. C 39,72 H 4,78%

b) *Reduktion mit Natriumtriboranzinkat*. Das Reduktionsmittel wurde modifiziert gemäss [1] vorbereitet: 9,85 g (72 mmol) Zinkchlorid (2 Std. mit Thionylchlorid unter Rückfluss erhitzt, eingedampft und 5 Std. bei 90–100°/0,1 Torr getrocknet) wurden in 130 ml abs. Äther beim Erhitzen unter N_2 gelöst. zu einer Suspension von 9,78 g (259 mmol) $NaBH_4$ in 250 ml abs. Äther getropft, 15 Std. bei RT. gerührt und das $NaCl$ unter N_2 abfiltriert (das Filtrat ist 0,19M in bezug auf Zink, gemäss komplexometrischer Titration). Zur Reduktion wurden 0,500 g (3,4 mmol) **2** in 16 ml Äther gelöst, bei 0° unter N_2 mit 7,2 ml obiger (1,37 mmol $NaBH_4$ entsprechender $NaBH_4/ZnCl_2$ -Lösung versetzt, 15 Min. gerührt und durch Zugabe von 20 ml Wasser hydrolysiert. Nach leichtem Ansäuern mit 2N HCl wurde mit Äther extrahiert, die organische Phase 2mal mit ges. $NaCl$ -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde im Kugelrohr bei 35–40°/0,01 Torr destilliert: 0,254 g (50%) **3a/3b** 7:1 (gemäss Intensitätsverhältnis der Linien im ^{13}C -NMR.-Spektrum) als farbloses Öl.

Gemisch von (2R, 3S)- und (2S, 3R)- bzw. (2R, 3R)- und (2S, 3S)-3-Hydroxy-2-methyl- γ -butyrolacton (5a bzw. 5b). Eine Lösung von 0,375 g (2,5 mmol) des Gemisches **3a/3b** 11:1 in 19 ml Eisessig wurde 30 Min. mit 3,75 g (57 mmol) Zinkpulver (aktiviert durch kurze Säurebehandlung, gewaschen mit Wasser, Äthanol, Aceton und getrocknet i. HV.) heftig gerührt, filtriert, mit Äther gewaschen und i. RV. eingedampft. Das Rohprodukt wurde über 21 g Kieselgel mit Äther chromatographiert und ergab 2 Fraktionen: Die erste Fraktion (DC. (Äther): Rf 0,38) enthielt 0,110 g (45%) farbloses Öl, das im Kugelrohr bei 30°/0,01 Torr destilliert wurde und sich als 2-Methyl-2,3-didehydro- γ -butyrolacton (**6**) erwies [1H -NMR. ($CDCl_3$): 1,88 (m, 3 H); 4,75 (m, 2 H); 7,44 (m, 1 H)]; der Rückstand der zweiten Fraktion (DC. (Äther): Rf 0,12) wurde im Kugelrohr bei 70–75°/0,01 Torr destilliert und lieferte 0,106 g (36%) **5a/5b** als langsam kristallisierendes Öl. - IR. ($CHCl_3$): 3680w, 3610w, 2940w, 1775s, 1600w, 1455w, 1365w, 1162m, 1105m, 1040m. - 1H -NMR. ($CDCl_3$): 1,25 (d, J = 7,5, 3 H); 2,63 (d x qa, $J_d = 5,5$, $J_{qa} = 7,5$, 1 H); 3,12 (br.s, 1 H); 4,00–4,60 (m, 3 H). - ^{13}C -NMR. ($CDCl_3$): Signale von **5a**: 7,68 ($H_3C-C(2)$); 39,96 (C(2)); 69,52 (C(3)); 74,47 (C(4)); 179,75 (C(1)); Signale von **5b**: 12,49 ($H_3C-C(2)$); 42,94 (C(2)); 72,80 (C(4)); 73,20 (C(3)); 179,39 (C(1)) (Intensitätsverhältnis der Linien **5a/5b** 8:1). - MS. (20°): 117 (4), 116 (29, M^+), 98 (5), 89 (5), 72 (12), 71 (13), 69 (4), 59 (3), 58 (86), 57 (100), 56 (17), 55 (8), 54 (25), 53 (3), 45 (4), 44 (9), 43 (65), 42 (3), 41 (14).

$C_5H_8O_3$ (116,12) Ber. C 51,72 H 6,94% Gef. C 51,53 H 6,99%

Gemisch von (2R,3R)- und (2S,3S)- bzw. (2R,3S)- und (2S,3R)-2-Chloro-2-methyl-3-(2-oxapropoxy)- γ -butyrolacton (4a bzw. 4b). Die Lösung von 0,45 g (3,0 mmol) des (11:1)-Gemisches **3a/3b** und 18 ml Formaldehyd-dimethylacetal (*puriss.*) in 18 ml Chloroform wurde 1 Std. bei RT. heftig mit 8 g Phosphorpentoxid gerührt. Dann wurde auf ca. 500 ml ges. $NaHCO_3$ -Lösung/Eis gegossen, mit CH_2Cl_2 extrahiert, die organische Phase mit ges. $NaCl$ -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, i. RV. eingedampft und der Rückstand im Kugelrohr bei 35–40°/0,02 Torr destilliert: 0,55 g (93%) (**4a/4b**)-Gemisch als farblose Flüssigkeit. Für die Charakterisierung wurde das Produkt nochmals im Kugelrohr bei 33–37°/0,005 Torr destilliert. - IR. ($CHCl_3$): 3550w, 2890w, 1785s, 1705w, 1375w, 1335w, 1150–1010s. - 1H -NMR. ($CDCl_3$): 1,81 (s, 3 H); 3,44 (s, 3 H); 4,03–4,75 (m, 3 H); 4,78 (s, 2 H). - ^{13}C -NMR. ($CDCl_3$): Signale von **4a**: 23,40 ($H_3C-C(2)$); 56,00 (OCH_3); 63,70 (C(2)); 68,76 (C(4)); 78,80 (C(3)); 96,89 (OCH_2O), 172,07 (C(1)); Signale von **4b**: 19,72 ($H_3C-C(2)$); 56,00 (OCH_3); 62,74 (C(2)); 70,68 (C(4)); 80,00 (C(3)); 96,09 (OCH_2O). Intensitätsverhältnis der Linien **4a/4b** 11:1. - MS. (70°): 196 (4), 194 (11, M^+), 164 (7), 162 (13), 130 (7), 128 (12), 105 (6), 99 (5), 97 (8), 92 (6), 91 (11), 90 (17), 89 (19), 85 (8), 83 (5), 79 (5), 77 (16), 75 (6), 73 (7), 71 (12), 69 (16), 63 (8), 62 (10), 61 (8), 59 (8), 58 (8), 57 (5), 55 (10), 53 (47), 51 (5), 49 (8), 46 (56), 45 (100), 44 (13), 42 (6), 41 (92).

$C_7H_{11}ClO_4$ (194,62) Ber. C 43,20 H 5,70% Gef. C 43,06 H 5,62%

Gemisch von (2R, 3S)- und (2S, 3R)- bzw. (2R, 3S)- und (2S, 3S)-2-methyl-3-(2-oxapropoxy)- γ -butyrolacton (7a bzw. 7b). Die Lösung 0,48 g (2,5 mmol) des (11:1)-Gemisches **4a/4b** in 24 ml Eisessig/Wasser 1:1 wurde 15 Min. bei RT. heftig mit 4,8 g (73 mmol) aktiviertem Zinkpulver gerührt, dann filtriert und der Filtrerrückstand reichlich mit Wasser und CH_2Cl_2 gewaschen. Das Filtrat wurde mit ges. $NaHCO_3$ -Lösung neutralisiert, mit CH_2Cl_2 extrahiert, die organische Phase mit ges. $NaCl$ -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und i. RV. eingedampft. Säulenchromatographie über 19 g

Kieselgel mit Äther ergab neben Spuren von **6** eine Hauptfraktion (DC. (Äther): Rf 0,37), die nach Kugelrohrdestillation bei 35–40°/0,01 Torr 0,28 g (71%) (**7a/7b**)-Gemisch als Kristalle vom Smp. 41,5–42,5° lieferte. Einmaliges Umkristallisieren aus CCl₄/Hexan bei –10°, gefolgt von Sublimation bei 38°/0,01 Torr lieferte 0,22 g Kristalle vom Smp. 42,5–43,5°. – IR. (CHCl₃): 2950_m, 2890_m, 2830_w, 1775_s, 1600_w, 1380_m, 1150_s, 1105_m, 1090_m, 1035_s, 1000_s. – ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,28 (*d*, *J* = 7,0, 3 H); 2,65 (*d* × *qa*, *J*_d = 5,5, *J*_{qa} = 7,0, 1 H); 3,40 (*s*, 3 H); 4,10–4,50 (*m*, 3 H); 4,67 und 4,74 (*AB*-System, *J*_{AB} = 6,6, 2 H). – ¹³C-NMR. (CDCl₃): *Signale von 7a*: 8,40 (H₃C–C(2)); 39,10 (C(2)); 55,57 (OCH₃); 71,77 (C(4)); 75,10 (C(3)); 95,67 (OCH₂O); 178,07 (C(1)); *Signale von 7b*: 13,17 (H₃C–C(2)); 41,03 (C(2)), 55,57 (OCH₃), 71,05 (C(4)), 79,65 (C(3)), 96,35 (OCH₂O). Intensitätsverhältnis der Signale **7a/7b** 31:1. (Das Intensitätsverhältnis der Signale **7a/7b** betrug im Rohprodukt vor dem Umkristallisieren 8:1.). – MS. (20°): 117 (4), 100 (9), 99 (7), 98 (5), 85 (11), 72 (9), 71 (4), 69 (4), 59 (3), 58 (22), 57 (5), 45 (100).

C₇H₁₂O₄ (160,17) Ber. C 52,49 H 7,55% Gef. C 52,35 H 7,62%

Gemisch von (2R, 3R)- und (2S, 3S)- bzw. (2R, 3S)- und (2S, 3R)-2-Chloro-2-methyl-2-desoxy-D,L-tetrofuranose (8a bzw. 8b). Zu einer Lösung von 0,602 g (4,0 mmol) des Gemisches **3a/3b** 11:1 in 40 ml abs. Äther wurden bei –78° unter N₂ 1,75 g (12,0 mmol) Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL) in 10 ml Äther getropft, 10 Min. gerührt, bei 0° die Lösung von 1,59 g (12,6 mmol) Oxalsäure-dihydrat in 100 ml Äther portionsweise gegeben, die entstehende Gallert sofort über eine Glasfritte *G4* abgesaugt und reichlich mit Äther und Aceton gewaschen. Das Filtrat wurde i. RV. eingedampft und der Rückstand im Kugelrohr bei 65–75°/0,02 Torr destilliert, was 0,378 g (62%) **8a/8b** als farblose Flüssigkeit ergab. Für die Charakterisierung wurde eine ätherische Lösung durch wenig Kieselgel filtriert und im Kugelrohr bei 70–75°/0,02 Torr destilliert. – IR. (CHCl₃): 3690_w, 3600_m, 3560_m, 2980_m, 2900_m, 1600_m, 1445–1380_m, 1150–1115_m, 1085_s, 1025_s. – ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,61 und 1,67 (2*s*, 3 H); 2,19–2,38 und 2,90–2,72 (2*m*, 1 H); 3,50–4,55 (*m*, 3 H); 3,64 und 3,80 (2*d*, *J* = 3,8 und *J* = 11,0, 1 H); 5,04 und 5,39 (2*d*, *J* = 11,0 und *J* = 3,8, 1 H). ¹H-NMR. (DMSO-*d*₆): 1,48 und 1,50 (2*s*, 3 H); 3,45–4,35 (*m*, 3 H); 5,00 und 5,14 (2*d*, *J* = 8,0 und *J* = 5,8, 1 H); 5,40 (*d*, *J* = 6,0, 1 H); 6,36 und 6,66 (2*d*, *J* = 8,0 und *J* = 5,8, 1 H). – ¹³C-NMR. (Aceton-*d*₆): *Signale von CH₃*: 19,74 (**8ba**); 20,54 (**8bβ**); 22,17 (**8aa**); 24,41 (**8aβ**); Intensitätsverhältnis der Linien von **8a/8b** 11:1, von **8aa/8aβ** 6:1 und von **8ba/8bβ** 4:1; weitere Signale: 65,53, 70,24, 70,93, 74,16, 75,00, 75,60, 76,23, 77,62, 77,77, 78,67, 101,68, 104,07, 104,42. – MS. (20°): 106 (3), 105 (3), 99 (15), 94 (4), 93 (3), 92 (13), 91 (3), 88 (4), 87 (21), 85 (3), 72 (4), 71 (100), 69 (3), 60 (3), 57 (11), 53 (9), 42 (15), 41 (20).

C₅H₉ClO₃ (152,58) Ber. C 39,36 H 5,95% Gef. C 39,18 H 6,11%

Gemisch von (2R, 3R)- und (2S, 3S)- bzw. (2R, 3S)- und (2S, 3R)-2-Chloro-2-methyl-3-O-(2-oxapropyl)-2-desoxy-D,L-tetrofuranose (9a bzw. 9b). Zu einer Lösung von 0,487 g (2,5 mmol) des (11:1)-Gemisches **4a/4b** in 30 ml abs. Äther wurde bei –78° unter N₂ die Lösung von 0,71 g (5,0 mmol) Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL) in 4 ml Äther zugetropft, 10 Min. gerührt, dann bei 0° die Lösung von 0,662 g (5,25 mmol) Oxalsäure-dihydrat in 50 ml Äther portionsweise gegeben, die entstehende Gallert sofort über eine Glasfritte *G4* abgesaugt und reichlich mit Äther gewaschen. Das Filtrat wurde i. RV. zu 0,46 g (93%) (**9a/9b**)-Gemisch als gelbliche Flüssigkeit eingedampft. Für die Charakterisierung wurde mit Äther chromatographiert und der Eindampfungsrückstand im Kugelrohr bei 45–50°/0,01 Torr destilliert, was eine farblose Flüssigkeit lieferte. – IR. (CHCl₃): 3600_m, 3550_w, 3370_w, 2940_m, 2890_m, 2830_w, 1600_w, 1445–1415_m, 1375_m, 1150_s, 1125–1010_s. – ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,62 und 1,68 (2*s*, 3 H); 3,40 (*s*, 3 H); 3,58 und 3,71 (2*d*, *J* = 3,5 und *J* = 12,0, 1 H); 3,58–4,38 (*m*, 3 H); 4,62–4,85 (überlagerte *AB*-Systeme, 2 H); 5,10 und 5,32 (2*d*, *J* = 12,0 und *J* = 3,5, 1 H). – ¹H-NMR. (DMSO-*d*₆): 1,50 und 1,55 (2*s*, 3 H); 3,29 (*s*, 3 H); 3,45–4,30 (*m*, 3 H); 4,55–4,75 überlagerte *AB*-Systeme, 2 H); 4,98 und 5,08 (2*d*, *J* = 7,5 und *J* = 5,8, 1 H); 6,52 und 6,69 (2*d*, *J* = 7,5 und *J* = 5,8, 1 H). – ¹³C-NMR. (CDCl₃): *Signale von CH₃*: 19,73 (**9ba**); 20,45 (**9bβ**); 22,18 (**9aa**); 24,74 (**9aβ**); Intensitätsverhältnisse der Linien von **9a/9b** 13:1, von **9aa/9aβ** 2:1, von **9ba/9bβ** 2:1; weitere Signale bei: 55,70, 55,80, 69,21, 69,57, 71,26, 71,93, 73,31, 73,86, 74,29, 80,20, 82,49, 95,91, 96,40, 96,82, 96,90, 101,07, 103,43, 104,22. – MS. (20°): 136 (9), 134 (24), 105 (4), 99 (26), 93 (3), 92 (4), 89 (5), 88 (3), 86 (4), 73 (8), 71 (12), 59 (5), 57 (4), 53 (7), 46 (4), 45 (100), 43 (5), 41 (6).

C₇H₁₃ClO₄ (196,63) Ber. C 42,76 H 6,66% Gef. C 42,59 H 6,72%

Gemisch von 2-Methyl-3-O-(2-oxapropyl)-D,L-threo(bzw. erythro)furanose (10a bzw. 10b). Eine Lösung von 0,31 g (1,6 mmol) des (13:1)-Gemisches **9a/9b** in 1,2 ml 2N NaOH wurde 50 Min. bei 60° gerührt, mit 2N HCl knapp sauer gestellt, das Wasser i. RV. abgezogen und der Rückstand mehrmals mit CH₂Cl₂ gewaschen, was nach dem Eindampfen 0,22 g (78%) **10a/10b** als farblose Flüssigkeit ergab. Für die Charakterisierung wurde eine ätherische Lösung durch Kieselgel filtriert und der Rückstand im Kugelrohr bei 55-60°/0,01 Torr destilliert. - IR. (CHCl₃): 3680w, 3600m, 3540m, 2940s, 2890m, 2825w, 1600w, 1450-1340m, 1145-1015s. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,31 und 1,44 (2s, 3 H); 3,22 (s, 1 H); 3,38 (s, 3 H); 3,60 und 4,44 (2d, J=10,0 und J=5,8, 1 H); 3,75-4,32 (m, 3 H), 4,55-4,78 (überlagerte AB-Systeme, 2 H); 4,94 und 4,98 (2d, J=10,0 und J=5,8, 1 H). - ¹H-NMR. (DMSO-d₆): 1,13 (s, 3 H); 3,27 (s, 3 H); 3,40-4,15 (m, 3 H); 4,50-4,68 (überlagerte AB-Systeme, 2 H); 4,73 und 4,82 (2d, J=7,0 und J=5,8, 1 H); 4,86 (s, 1 H); 5,81 und 6,06 (2d, J=5,8 und J=7,0). - ¹³C-NMR. (CDCl₃): Signale von CH₃: 17,36 (**10aβ**); 18,54 (**10aα**); 19,75 (**10bβ**); 22,89 (**10bα**); Intensitätsverhältnisse der Linien von **10a/10b** 15:1, von **10aα/10aβ** 4:1, von **10bα/10bβ** 3:1, weitere Signale bei: 55,45, 55,52, 55,64, 69,60, 70,46, 71,56, 78,04, 78,10, 79,75, 80,32, 81,85, 81,93, 95,86, 96,04, 96,44, 100,50, 100,82, 102,47, 103,41. - MS. (40°): 129 (6), 118 (3), 117 (20), 116 (50), 115 (14), 105 (3), 103 (3), 100 (23), 99 (15), 89 (3), 88 (27), 87 (68), 86 (4), 85 (3), 75 (6), 74 (14), 73 (18), 72 (4), 71 (46), 70 (73), 69 (3), 61 (19), 59 (7), 58 (7), 57 (12), 56 (3), 55 (39), 46 (9), 45 (100), 44 (9), 43 (78), 41 (10).

C₇H₁₄O₅ (178,18) Ber. C 47,18 H 7,92% Gef. C 47,11 H 7,86%

Gemisch von 2-Desoxy-2-methyl-3-O-(2-oxapropyl)-D,L-erythro(bzw. threo)furanose (11a bzw. 11b). Zu einer Lösung von 0,280 g (1,75 mmol) des (8:1)-Gemisches **7a/7b** in 15 ml abs. Äther wurde bei -78° unter N₂ die Lösung von 0,45 g (3,15 mmol) Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL) in 4 ml Äther getropft, 15 Min. gerührt, bei 0° die Lösung von 0,417 g (3,30 mmol) Oxalsäure-dihydrat in 30 ml Äther gegeben, die entstehende Gallert über eine Glasfritte G4 abgesaugt und reichlich mit Äther gewaschen. Das Filtrat wurde i. RV. eingedampft, an Kieselgel mit Äther chromatographiert und der Eindampfungsrückstand im Kugelrohr bei 35-40°/0,005 Torr destilliert, was 0,218 g (77%) **11a/11b** als farblose Flüssigkeit ergab. - IR. (CHCl₃): 3600w, 2940m, 2890w, 1600w, 1455w, 1150m, 1105m, 1080m, 1035s, 1015m. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,02, 1,10 und 1,18 (3d, J=4,0, J=5,0 und J=5,6, 3 H); 1,95-2,38 (m, 1 H); 3,38 und 3,40 (2s, 3 H); 3,53 und 4,30 (d, J=11,0 und br.s, 1 H); 3,75-4,25 (m, 3 H); 4,55-4,80 (überlagerte AB-Systeme, 2 H); 5,18 und 5,20 (br. s und d×d, J=11,0 und 5,0, 1 H). - ¹H-NMR. (DMSO-d₆): 0,97 (d, J=7,0, 3 H); 1,80-2,20 (m, 1 H); 3,28 (s, 3 H); 3,50-4,22 (m, 3 H); 4,48-4,65 (überlagerte AB-Systeme, 2 H); 4,90 und 5,10 (2t, J=6,0 und J=6,0, 1 H); 5,42 und 6,09 (2d, J=6,0 und J=6,0, 1 H). - ¹³C-NMR. (CDCl₃): Signale von CH₃: 8,04 (**11aβ**); 10,17 (**11aα**); 11,24 (**11bβ**); 15,16 (**11bα**); Intensitätsverhältnisse der Linien von **11a/11b** 7:1, von **11aα/11aβ** 2:1, von **11bα/11bβ** 2:1; weitere Signale bei: 42,15, 44,58, 46,64, 55,24, 55,35, 70,76, 71,07, 71,23, 72,59, 77,84, 78,37, 82,56, 82,82, 95,69, 95,82, 96,42, 99,07, 99,87, 103,86, 104,01. - MS. (20°): 101 (4), 100 (22), 87 (15), 85 (4), 83 (6), 82 (3), 73 (4), 72 (11), 71 (39), 61 (4), 59 (20), 58 (6), 57 (11), 56 (6), 55 (14), 54 (6), 53 (6), 45 (100), 43 (9).

Aus kristallinem **7a** konnte mit 1,2 Mol-Äquiv. Diisobutylaluminiumhydrid in 92% Ausbeute reines **11a** erhalten werden.

C₇H₁₄O₄ (162,19) Ber. C 51,84 H 8,70% Gef. C 51,73 H 8,82%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Nöth, E. Wiberg & L. P. Winter, Z. Anorg. Allg. Chem. 370, 209 (1969).
H. Nöth, E. Wiberg & L. P. Winter, Z. Anorg. Allg. Chem. 386, 73 (1971).
- [2] J. Dale, J. Chem. Soc. 1961, 910.
- [3] T. Nakata & T. Oishi, Tetrahedron Lett. 21, 1641 (1980).
- [4] A. S. Dreiding & J. A. Hartman, J. Amer. Chem. Soc. 75, 939 (1953).
A. S. Dreiding & J. A. Hartman, J. Amer. Chem. Soc. 75, 3723 (1953).
- [5] R. Scheffold, L. Révész, J. Aebersold & A. Schaltegger, Chimia 30, 57 (1976).
- [6] P. A. Grieco, M. Nishizawa, T. Oguri, S. D. Burke & N. Marinovic, J. Amer. Chem. Soc. 99, 5773 (1977).

- S. Danishefsky, P. F. Schuda, T. Kitahara & S. J. Etheredge*, J. Amer. Chem. Soc. *99*, 6066 (1977).
G. R. Kieczykowski & R. H. Schlessinger, J. Amer. Chem. Soc. *100*, 1938 (1978).
H. Ideo, M. Isobe, T. Kawai & T. Goto, Tetrahedron *35*, 941 (1979).
H. Ideo, M. Isobe, T. Kawai & T. Goto, J. Amer. Chem. Soc. *101*, 6076 (1979).
F. Zutterman, H. De Wilde, R. Mijngheer, P. De Clercq & M. Vandewalle, Tetrahedron *35*, 2389 (1979).
- [7] *M. Kato, R. Tanaka & A. Yoshikoshi*, Chem. Commun. 1971, 1561.
M. Kato, M. Kageyama, R. Tanaka, K. Kuwahara & A. Yoshikoshi, J. Org. Chem. *40*, 1932 (1975).
R. M. Carlson & A. R. Oyler, J. Org. Chem. *41*, 4065 (1976).
R. C. Anderson & B. Fraser-Reid, Tetrahedron Lett. 1978, 3233.
H. Kosugi, S. Sekiguchi, R. Sekita & H. Uda, Bull. Chem. Soc. Jpn. *49*, 520 (1976).
- [8] *H. Grisebach*, Adv. Carbohydr. Chem. and Biochem. *35*, 81 (1978).
- [9] *J. W. Cornforth, R. H. Cornforth & K. K. Mathew*, J. Chem. Soc. 1959, 112.
- [10] *N. T. Ann & O. Eisenstein*, Nouv. J. de Chim. *1*, 61 (1977).
- [11] *A. Svendsen & P. M. Boll*, Tetrahedron *29*, 4251 (1973).
- [12] Org. Synth. *49*, 9 (1969), Wiley, New York.
- [13] *F. Hodoşan & N. Şerban*, Rev. Roum. Chim. *14*, 121 (1969).
- [14] *E. Santaniello, F. Ponti & A. Manzocchi*, Synthesis 1978, 891.
- [15] *F. W. Wehrli & T. Wirthlin*, 'Interpretation of Carbon-13 NMR. Spectra'. p.37, Heyden, London 1978.
- [16] *M. Christl, H. J. Reich & J. D. Roberts*, J. Amer. Chem. Soc. *93*, 3463 (1971).
- [17] *M. Lutstorf*, Dissertation, Universität Bern 1979.
- [18] *A. R. Pinder*, Synthesis 1980, 425.
- [19] *K. Fuji, S. Nakano & E. Fujita*, Synthesis 1975, 276.
- [20] *R. R. Fraser, M. Kaufman & P. Morand*, Can. J. Chem. *47*, 403 (1969).