

## 81. Optisch aktive C<sub>5</sub>-Bausteine zur Synthese von natürlich vorkommenden Terpenen

von Raymond Dumont<sup>1)</sup> und Hanspeter Pfander<sup>2)</sup>

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

(20.I.83)

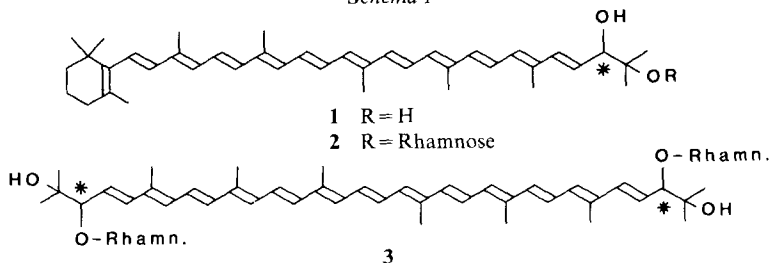
### Optically Active C<sub>5</sub>-Synthons for the Synthesis of Naturally Occurring Terpenes

#### Summary

The optically active synthons (*S*)-**22**, (*R*)-**23**, (*R*)-**25** and (*R*)-**26** were prepared from L-serine. Furthermore the tertiary alcohol **6** was synthesized from L-serine ( $\rightarrow$ (*S*)-**6**) and D-mannitol ( $\rightarrow$ (*R*)-**6**). These compounds are suitable for the synthesis of optically active natural products.

**1. Einleitung und Problemstellung.** – Carotinoide mit der chiralen 1,2-Dihydroxy-3,4-didehydro- $\psi$ -Endgruppe sind bisher aus verschiedenen Organismen isoliert worden. Bekannte Vertreter sind u. a. Plectanixanthin (**1**), Phleixanthophyll (**2**) und Oscillaxanthin (**3**) (Schema 1). Für Plectanixanthin (**1**) zeigte Jensen [2] [3] durch Vergleich der CD.-Spektren mit denjenigen von synthetischem (2'*S*)-16', 17'-Dinorplectanixanthin-acetonid, dass die (*R*)-Konfiguration vorliegt. Durch Vergleich der CD.-Spektren von Oscillaxanthin (**3**) mit denjenigen von natürlichem (2'*R*)-Plectanixanthin wurde auf die (2*R*, 2'*R*)-Konfiguration geschlossen. Die Konfiguration von Phleixanthophyll und von weiteren Carotinoiden mit der 1,2-Dihydroxy-3,4-didehydro- $\psi$ -Endgruppe ist bisher unbekannt. Auch ist bisher keine Synthese von optisch aktiven Carotinoiden mit dieser Endgruppe beschrieben worden.

Schema 1



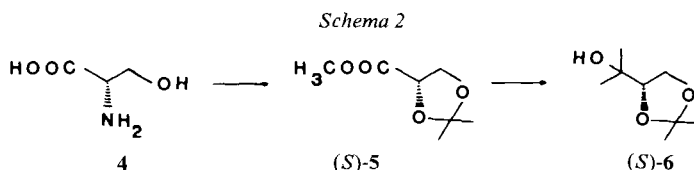
<sup>1)</sup> Teil der geplanten Dissertation von R. Dumont.

<sup>2)</sup> Korrespondenzautor.

Für die Totalsynthese der erwähnten Verbindungen haben wir Wege untersucht, die von Aminosäuren bzw. Kohlenhydraten ausgehen. Diese beiden Naturstoffklassen beinhalten leicht zugängliche, optisch reine Verbindungen, aus denen optisch aktive Bausteine<sup>3)</sup> zur Synthese von Naturstoffen herstellbar sind.

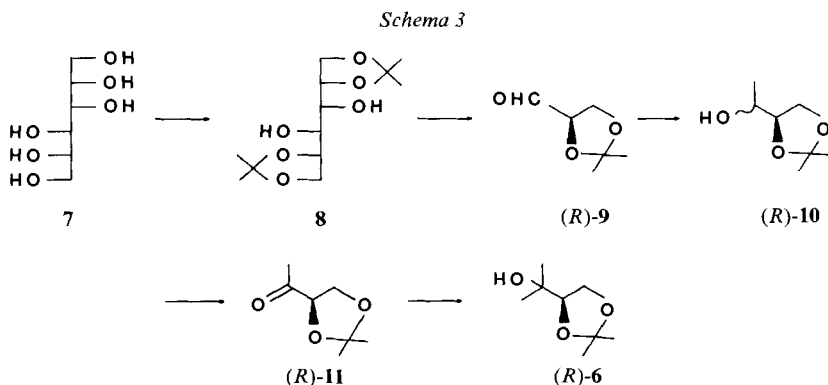
Wir beschreiben im Folgenden die Synthese der optisch aktiven C<sub>5</sub>-Synthesebausteine (*S*)-**22**, (*R*)-**23**, (*R*)-**25** und (*R*)-**26** und die Herstellung der beiden Enantiomeren des tertiären Alkohols **6** aus dem natürlich vorkommenden L-Serin (**4**) ( $\rightarrow$  (*S*)-**6**) bzw. D-Mannit (**7**) ( $\rightarrow$  (*R*)-**6**).

**2. Ergebnisse und Diskussion.** – *Synthese von 2-[(4*S*)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl]-2-propanol ((*S*)-**6**)*. Die Synthese von (*S*)-**6** erfolgte ausgehend von L-Serin (**4**; s. *Schema 2*).



Dieses wurde nach einer gegenüber *Lok et al.* [5] stark verbesserten Methode von *Hirth & Barner* [6] in einer Ausbeute von 68% in den Ester (*S*)-**5** übergeführt. Die anschliessende *Grignard*reaktion ergab den Alkohol (*S*)-**6** in einer Ausbeute von 92%,  $[\alpha]_D^{20} = -17,6^\circ$  ( $c = 2,6$ , CHCl<sub>3</sub>). Nach <sup>1</sup>H-NMR.-Verschiebungsversuchen (100 MHz, Eu(tfc)<sub>3</sub>) besitzt (*S*)-**6** eine optische Reinheit von >98%. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der von uns vorgeschlagenen Struktur überein (s. *Exper. Teil*).

*Synthese von 2-[(4*R*)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl]-2-propanol ((*R*)-**6**)*. Die Synthese von (*R*)-**6** erfolgte ausgehend von D-Mannit (**7**; s. *Schema 3*); dessen Derivat 1,2:5,6-Di-*O*-isopropyliden-D-mannit (**8**) wurde mit Bleitetraacetat und Natriumcarbonat zum Aldehyd (*R*)-**9** gespalten. Die Ausbeute nach der Destillation betrug 81%. Dies ist unseres Wissens bis jetzt die höchste je erreichte isolierte Aus-

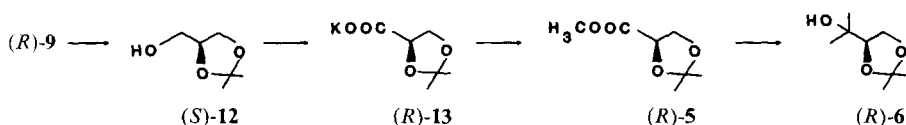


<sup>3)</sup> Für eine Übersicht siehe [1], Fussnote 1.

beute dieser Reaktion. Die anschliessende *Grignard*reaktion ergab den Alkohol (1*RS*, 4'*R*)-**10** (74,2%) [7]. Dessen Oxydation mit Chromtrioxid führte zum Keton (*R*)-**11** (61,3%),  $[\alpha]_D^{20} = +53,3^\circ$  ( $c = 1,56$ ,  $\text{CHCl}_3$ ; [8]:  $+47,1^\circ$  ( $c = 1,87$ ,  $\text{CHCl}_3$ )). Die *Grignard*reaktion mit (*R*)-**11** ergab schliesslich den gewünschten Alkohol (*R*)-**6** (90%),  $[\alpha]_D^{20} = +17,5^\circ$  ( $c = 2,54$ ,  $\text{CHCl}_3$ ), welcher nach  $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungsversuchen (100 MHz,  $\text{Eu}(\text{tfc})_3$ ) eine optische Reinheit von  $>96\%$  besitzt.

Ein anderer Weg zu (*R*)-**6** führt vom Aldehyd (*R*)-**9** über den primären Alkohol (*S*)-**12** (*Schema 4*). Letzterer wurde mit Kaliumpermanganat in einer Ausbeute von 69,4% zum Kaliumsalz (*R*)-**13** oxydiert [9]. Die anschliessende Veresterung mit Diazomethan ( $\rightarrow$  (*R*)-**5**) und *Grignard*reaktion analog (*S*)-**5**  $\rightarrow$  (*S*)-**6** führte zum gewünschten Alkohol (*R*)-**6**.

Schema 4

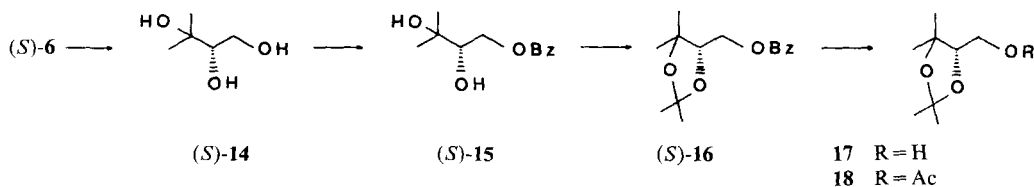


Zusammenfassend darf gesagt werden, dass die Synthesen der Schlüsselverbindungen (*S*)-**6** und (*R*)-**6** einfach und ergiebig sind (62,5% Gesamtausbeute für (*S*)-**6** bzgl. *L*-Serin (**4**), 33% für (*R*)-**6** bzgl. 1,2:5,6-Di-*O*-isopropyliden-*D*-mannit (**8**)). Beide Enantiomere haben eine gute optische Reinheit (Enantiomerenüberschuss  $>98\%$  für (*S*)-**6** bzw.  $>96\%$  für (*R*)-**6**). Der Vergleich der spezifischen optischen Drehwerte der Ester (*S*)-**5** und (*R*)-**5** ( $[\alpha]_D^{20} = -17,3^\circ$  ( $c = 3,3$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) bzw.  $[\alpha]_D^{20} = +17,5^\circ$  ( $c = 2,42$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) zeigt, dass auch beim Syntheseweg ausgehend von *D*-Mannit (**7**) über den Alkohol (*S*)-**12** zum Ester (*R*)-**5** keine Racemisierung eintritt.

*Synthese von (S)-22 und (R)-23.* Gemäss *Schema 5* wurde zuerst die Isopropylidengruppe von (*S*)-**6** mit 5proz. Essigsäure bei  $65^\circ$  abgespalten und das Triol (*S*)-**14** durch die selektive Veresterung der primären Hydroxygruppe mit Benzoylchlorid in Pyridin bei  $4^\circ$  in (*S*)-**15** übergeführt (84,5% bzgl. (*S*)-**6**). Das Einführen der Isopropylidengruppe mit Aceton, Aceton-dimethylacetal und *p*-Toluolsulfonsäure ergab (*S*)-**16** (95,7%) und Hydrolyse führte nach Destillation in 77,6% Ausbeute zum primären Alkohol (*S*)-**17** (Totalausbeute 62,8% bzgl. (*S*)-**6**), dessen Acetylierung (*S*)-**18** ergab.

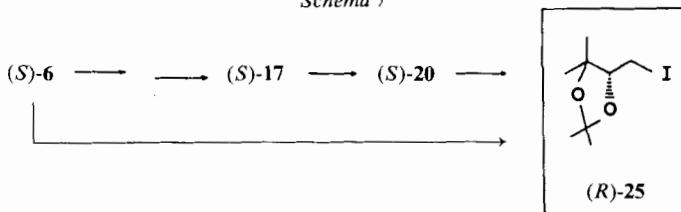
Die Umwandlung von (*S*)-**6** in (*S*)-**17** nach *Schema 5* wurde gewählt, da die in der Zuckerchemie bekannte Methode primär-sekundäre Isopropylidengruppen in sekundär-tertiäre überzuführen [10] im vorliegenden Fall nicht in guter Ausbeute

Schema 5

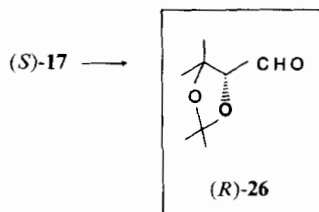




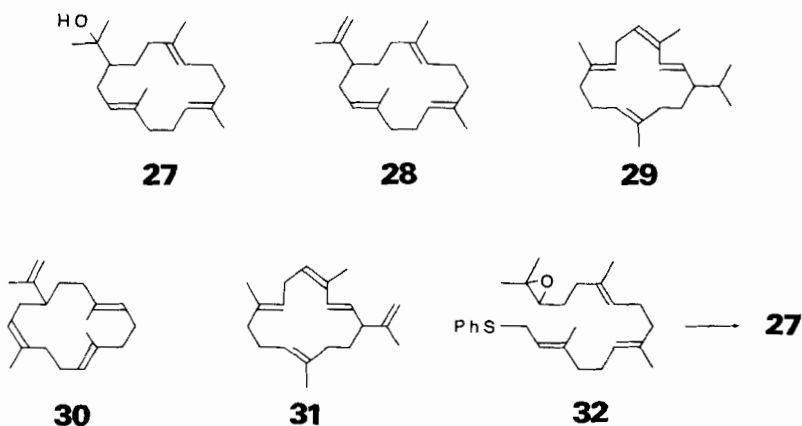
Schema 7



Schema 8



Schema 9



Ausbeuten hergestellt werden können. Arbeiten zur Synthese der C<sub>40</sub>-Carotinoide 1–3 ausgehend von (R)-26 sind zur Zeit im Gang.

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit der beschriebenen C<sub>5</sub>-Bausteine ist die Synthese von optisch aktiven 14-Ring-Diterpenen wie Nephthol (27), Cembren A (28), Cembren (29), (3Z)-Cembren A (30) und Cembrenen (31; Schema 9) ausgehend von (R)-23, (R)-25 oder (R)-26. Diese fünf Diterpene wurden von Itô *et al.* [13] als Racemate hergestellt: Die Autoren verfolgten dabei den biogenetischen Weg,

indem die anioninduzierte Cyclisierung von geeignet funktionalisierten acyclischen Terpenoiden, beispielsweise **32**, verwendet wurde (*Schema 9*, unten).

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und der Firma *F. Hoffmann-La Roche & Co. AG*, Basel, für die Unterstützung dieser Arbeit. Besonderen Dank gilt Herrn Dr. *H. Mayer* und seiner Arbeitsgruppe für die anregenden Diskussionen und Dr. *R. Barner* und *G. Hirth* für die Überlassung einer Arbeitsvorschrift. Ferner danken wir Herrn *A. Kreuzer* für die Mithilfe bei den experimentellen Arbeiten.

### Experimenteller Teil

*Allgemeine Bemerkungen.* Das 1,2:5,6-Di-*O*-isopropyliden-D-mannit (**8**), das (*S*)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-methanol ((*S*)-**12**),  $[\alpha]_D^{20} = +11,5^\circ$  ( $c = 5$ , Methanol) und Methyltriphenoxyphosphoniumjodid (MTP) wurden von der *Fluka AG* bezogen. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden [14] vorgereinigt und destilliert. Säulenchromatographie: an Kieselgel *Merck* der Korngrösse 0,06–0,2 mm. Für die Bestimmung der  $[\alpha]_D$ -Werte: Polarimeter *Perkin-Elmer 241*. IR.-Spektren: *Beckmann IR-9*, Angaben in  $\text{cm}^{-1}$ ,  $w$  = schwache,  $m$  = mittlere und  $s$  = starke Absorption.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: *A-60* (Fa. *Varian*) bei 60 MHz; *WP-80* (Fa. *Bruker-Spectrospin*) bei 80 MHz; *XL-100* (Fa. *Varian*) bei 100 MHz. Chemische Verschiebungen  $\delta$  in ppm bzgl. Tetramethylsilan ( $= 0$  ppm). Kopplungskonstanten  $J$  in Hz;  $s$  = Singulett,  $d$  = Dublett,  $t$  = Triplett,  $qa$  = Quadruplett,  $m$  = Multiplett. Massenspektren: *Varian-Mat. CH-7* mit direkter Probeeinführung. Ionisierungsspannung 70 V; Angabe von  $m/z$  (% relative Intensität). – Abkürzungen: RV. = Rotationsverdampfer, RT. = Raumtemperatur, i.V. = im Vakuum, ges. = gesättigt.

*Herstellung von 2-[(4*S*)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl]-2-propanol ((*S*)-**6**).* Eine Lösung von 113,5 g (0,71 mol) (*S*)-**5** ( $[\alpha]_D^{20} = -17,3^\circ$  ( $c = 3,3$ ,  $\text{CHCl}_3$ )) in 400 ml abs.  $\text{Et}_2\text{O}$  wurde tropfenweise zu einer gerührten Lösung von  $\text{CH}_3\text{MgI}$  in 1000 ml abs.  $\text{Et}_2\text{O}$  (zubereitet aus 65,2 g (2,68 mol) Mg und 381 g (2,68 mol)  $\text{CH}_3\text{I}$ ) gegeben, so dass  $\text{Et}_2\text{O}$  nicht zu heftig siedete. Nach  $2\frac{1}{2}$  Std. Erhitzen unter Rückfluss wurde sorgfältig mit Eis und ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung hydrolysiert, die  $\text{Et}_2\text{O}$ -Phase abgetrennt, die Wasserphase mit festem  $\text{CaCl}_2$  versetzt und 4mal mit  $\text{Et}_2\text{O}$  ausgezogen. Die vereinigten  $\text{Et}_2\text{O}$ -Phasen wurden mit ges.  $\text{NaCl}$ -Lösung neutral gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und i.RV. eingedampft. Destillation des Rückstandes i.V. ergab 104,5 g (92%) farbloses (*S*)-**6**, Sdp. 82–84°/15 Torr. Eine Probe wurde an Kieselgel (Petroläther/ $\text{EtOH}$  9:1) chromatographiert (GC. 97,5%),  $[\alpha]_D^{20} = -17,6^\circ$  ( $c = 2,6$ ,  $\text{CHCl}_3$ ), nach  $^1\text{H-NMR}$ . (100 MHz,  $\text{Eu}(\text{tfc}_3) > 98\%$  optisch rein. – IR. ( $\text{CHCl}_3$ ): 3580 $w$ , 2990 $s$ , 2940 $w$ , 2895 $w$ , 1460 $w$ , 1385 $s$ , 1375 $s$ , 1240–1200 $m$ , 1160 $m$ , 1130 $w$ , 1070 $s$ , 955 $w$ , 860 $m$ . –  $^1\text{H-NMR}$ . (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1,16 und 1,26 (2 s, 6 H,  $\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ ); 1,40 und 1,44 (2 s, 6 H,  $2 \text{H}_3\text{C}-\text{C}(2')$ ); 2,06 (s, 1 H, HO, austauschbar mit  $\text{D}_2\text{O}$ ); 3,74–4,06 (m, 3 H,  $2 \text{H}-\text{C}(5')$  und  $\text{H}-\text{C}(4')$ ). – MS.: 145 (19,  $M^+ - 15$ ), 127 (3), 117 (3), 103 (9), 102 (5), 101 (21), 87 (6), 85 (22), 73 (7), 72 (16), 61 (6), 59 (100), 43 (68).

*Herstellung von (4*R*)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-carbaldehyd ((*R*)-**9**).* Zu einer auf 0° gekühlten Lösung von 13,7 g (52,3 mmol) *D*-**8** in 200 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden zuerst 55,4 g (0,523 mol)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , dann 24,3 g (54,9 mmol) Bleitetraacetat gegeben. Nach 10 Min. war kein Oxydationsmittel mehr vorhanden (KI-Stärkepapier). Die Lösung wurde über *Celite*/ $\text{Na}_2\text{SO}_4$  filtriert und letzteres 3mal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen. Das  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde i.RV. abgedampft und der Rückstand destilliert. Es wurden 11,0 g (81%) visköses (*R*)-**9** erhalten, Sdp. 39°/15 Torr, die sofort weiter umgesetzt wurden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit [8] überein.

*Herstellung von (1*RS*,4'*R*)-1-[2',2'-Dimethyl-1',3'-dioxolan-4'-yl]äthanol ((1*RS*,4'*R*)-**10**).* Nach *Mori* [7] und *Hagen* [8], Ausbeute 74,2%, Sdp. 70°/15 Torr.

*Herstellung von (4*R*)-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methyl-ke-ton ((*R*)-**11**).* Nach *Hagen* [8], Ausbeute 61,3%, Sdp. 75°/15 Torr. Eine Probe wurde an Kieselgel (Petroläther/ $\text{EtOH}$  10:1) chromatographiert,  $[\alpha]_D^{20} = +53,3^\circ$  ( $c = 1,56$ ,  $\text{CHCl}_3$ ; [8]:  $+47,1^\circ$  ( $c = 1,87$ ,  $\text{CHCl}_3$ )).

*Herstellung von 2-[(4*R*)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl]-2-propanol ((*R*)-**6**).* Eine Lösung von 1,8 g (12,5 mmol) (*R*)-**11** in 75 ml abs.  $\text{Et}_2\text{O}$  wurde tropfenweise zu einer gerührten Lösung von  $\text{CH}_3\text{MgI}$  (zubereitet aus 0,6 g (25 mmol) Mg und 3,55 g (25 mmol)  $\text{CH}_3\text{I}$ ) gegeben, so dass  $\text{Et}_2\text{O}$  nicht zu heftig siedete. Nach 3 Std. Erhitzen unter Rückfluss wurde auf Eis/ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung gegossen und die  $\text{H}_2\text{O}$ -Phase 4mal mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert. Die vereinigten  $\text{Et}_2\text{O}$ -Phasen wurden mit ges.  $\text{NaCl}$ -

Lösung gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und i.RV. eingedampft. Die Destillation des Rückstandes ergab 1,8 g (90%) leicht gelbliches (R)-6, Sdp. 80–82°/15 Torr, spektroskopische Daten identisch mit denjenigen von (S)-6 (s. oben). Eine Probe wurde an Kieselgel (Petroläther/EtOH 9:1) chromatographiert (GC. 98,4%),  $[\alpha]_D^{20} = +17,5^\circ$  ( $c = 2,54$ ,  $\text{CHCl}_3$ ), nach  $^1\text{H-NMR}$ . (100 MHz,  $\text{Eu}(\text{tfc})_3$ ) > 96% optisch rein.

*Herstellung von Kalium-(4R)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-carboxylat ((R)-13).* Zu einer Lösung von 2,8 g (50 mmol) KOH in 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$  wurden 3 g (22,72 mmol) (S)-12 und dann tropfenweise innert  $1\frac{1}{2}$  Std. 6 g (37,97 mmol)  $\text{KMnO}_4$  in 150 ml  $\text{H}_2\text{O}$  so gegeben, dass die Temp. 40° nicht überstieg. Es wurde noch  $1\frac{1}{2}$  Std. gerührt, dann der Braunstein abgenutscht, mit  $\text{H}_2\text{O}$  nachgewaschen und das klare Filtrat unter Rühren und Kühlen mit 20proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung auf pH 6 gestellt. Dann wurde das  $\text{H}_2\text{O}$  i.RV. abgedampft, der Rückstand mit  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und der  $\text{Et}_2\text{O}$ -unlösliche kristalline Rückstand 4mal mit EtOH gewaschen, bis nur noch anorg. Material zurückblieb. Die EtOH-Auszüge wurden i.RV. eingedampft und vorsichtig mit wasserfreiem  $\text{Et}_2\text{O}$  versetzt, so dass noch keine dauernde Fällung entstand. Nach längerem Stehenlassen im Kühlschrank schieden sich 2,9 g (69,4%) (R)-13 als weisses Kristallpulver ab, Smp. > 240° (unkorr.),  $[\alpha]_D^{25} = +57,2^\circ$  ( $c = 1,28$ , EtOH).

*Herstellung von (4R)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-carbonsäure-methylester ((R)-5).* Eine Lösung von 2,5 g (13,59 mmol) (R)-13 in 20 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$  wurde auf  $-10^\circ$  abgekühlt und mit 3,3 ml 4,19M HCl in  $\text{CH}_3\text{OH}$  (13,83 mmol) versetzt. Durch KCl-Abscheidung trat sofort eine starke Trübung ein. Nun wurde unter Rühren soviel ätherische Diazomethanlösung zugegeben, bis keine  $\text{N}_2$ -Entwicklung mehr sichtbar war und die Lösung deutlich gelb blieb. Die Lösungsmittel wurden i.RV. abgedampft, der Rückstand in  $\text{Et}_2\text{O}$  aufgenommen, vom KCl abfiltriert und, nach Eindampfen i.RV., im Kugelrohr destilliert: 1,65 g (76%) farbloses (R)-5, Sdp. 78°/15 Torr, spektroskopische Daten identisch mit denjenigen von (S)-5. Eine Probe wurde an Kieselgel (Petroläther/EtOH 10:1) chromatographiert,  $[\alpha]_D^{20} = +17,5^\circ$  ( $c = 2,42$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

*Herstellung von (2S)-3-Methyl-1,2,3-butantriol ((S)-14).* Eine Lösung von 80 g (0,5 mol) (S)-6 und 1000 ml 5proz. Essigsäure wurde  $1\frac{1}{2}$  Std. bei 60–65° auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wurde das Lösungsmittel i.RV. azeotrop mit Toluol abgedampft und der Rückstand 14 Std. im Exsikkator über  $\text{P}_2\text{O}_5$  i.V. getrocknet. Zurück blieben 66 g gelbes visköses (S)-14, das für die Weiterverarbeitung rein genug war.

*Herstellung von Benzoessäure-[(2S)-2,3-dihydroxy-3-methylbutyl]ester ((S)-15).* In 600 ml dest. Pyridin wurden 66 g (S)-14 vorgelegt und unter Ar bei  $-7^\circ$  innert 30 Min. mit 80 g (0,57 mol) frisch destilliertem Benzoylchlorid versetzt. Das Gemisch wurde dann 24 Std. bei 4° stengelassen. Nach der Zugabe von 500 ml  $\text{H}_2\text{O}$  wurde 4mal mit je 200 ml  $\text{CHCl}_3$  extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden i.RV. eingedampft. Der Rückstand wurde in 400 ml  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen, mit 2N HCl, ges.  $\text{NaHCO}_3$ - und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und i.RV. eingedampft. Es wurden 94,6 g (84,5% bzgl. (S)-6) weisser Feststoff (S)-15 erhalten, der für die Weiterverarbeitung rein genug war. Eine Probe wurde an Kieselgel ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$  100:8) chromatographiert, Smp. 72° (unkorr.),  $[\alpha]_D^{20} = -21,2^\circ$  ( $c = 1,57$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). – IR. ( $\text{CHCl}_3$ ): 3560w, 3440w, 2970m, 1715s, 1600w, 1580w, 1450m, 1370m, 1315m, 1270s, 1200m, 1175m, 1120s, 1095m, 1070m, 1025m, 975w, 950w, 915w. –  $^1\text{H-NMR}$ . (60 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{D}_2\text{O}$ ): 1,27 und 1,30 (2 s, 6 H,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$  und 3 H–C(4)); 3,58–4,05 (m, 1 H, H–C(2)); 4,22–4,70 (m, 2 H, 2 H–C(1)); 7,27–8,22 (m, 5 H, 5 arom. H). – MS.: 180 (2,  $M^+ - 44$ ), 164 (2), 162 (3), 123 (58), 105 (100), 77 (30), 59 (59).

*Herstellung von Benzoessäure-[(4S)-2,2,5,5-tetramethyl-1,3-dioxolan-4-yl]methyl]ester ((S)-16).* Zu einer Lösung von 94,5 g (0,42 mol) (S)-15 in 500 ml Aceton wurden 60 g (0,58 mol) Aceton-dimethylacetal und 1 g (5,26 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure gegeben und unter Ar bei RT. 13 Std. gerührt. Dann wurden 930 mg (9,2 mmol) Triäthylamin zugegeben und das Lösungsmittel i.RV. abgedampft. Der Rückstand wurde in 250 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  aufgenommen und 3mal mit je 100 ml ges. NaCl-Lösung geschüttelt, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und i.RV. eingedampft. Es wurden 106,7 g (95,7%) weisser Feststoff (S)-16 erhalten, der für die Weiterverarbeitung rein genug war. Eine Probe wurde aus EtOH umkristallisiert, Smp. 47° (unkorr.),  $[\alpha]_D^{20} = -3,6^\circ$  ( $c = 1,32$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). – IR. ( $\text{CHCl}_3$ ): 2980m, 2930w, 2880w, 1715s, 1600w, 1450m, 1380m, 1370m, 1335w, 1315m, 1280s, 1265s, 1200s, 1175m, 1110s, 1070m, 1025m, 1000m, 980w, 935w, 895w, 850w, 840w. –  $^1\text{H-NMR}$ . (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1,23 und 1,40 (3 s, 9 H, 2  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5)$  und  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$ ); 1,48 (s, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$ ); 4,00–4,20 (m, 1 H, H–C(4)); 4,40–4,50 (m, 2 H,  $\text{CH}_2-\text{C}(4)$ ); 7,20–8,20 (m, 5 H, 5 arom. H). – MS.: 249 (36,  $M^+ - 15$ ), 188 (7), 163 (3), 142 (2), 127 (7), 105 (100), 85 (9), 77 (10), 59 (10).

*Herstellung von (4S)-2,2,5,5-Tetramethyl-1,3-dioxolan-4-methanol ((S)-17).* Eine Lösung von 106,7 g (0,4 mol) (S)-16 in 600 ml 1M KOH in CH<sub>3</sub>OH und 100 ml H<sub>2</sub>O wurde 30 Min. bei RT. gerührt. Dann wurde das CH<sub>3</sub>OH i.RV. abdestilliert und der Rückstand mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ausgezogen. Die org. Phase wurde mit ges. NaCl-Lösung neutral gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und i.RV. eingedampft. Die Destillation des Rückstandes i.V. ergab 50,2 g (77,6%) farbloses (S)-17, Sdp. 95–96°/15 Torr. Eine Probe wurde an Kieselgel (Petroläther/EtOH 10:1) chromatographiert,  $[\alpha]_D^{25} = +11,4^\circ$  ( $c = 1,88$ , CHCl<sub>3</sub>). – IR. (CHCl<sub>3</sub>): 3610w, 2990s, 2940m, 2890w, 1460w, 1385s, 1375s, 1235–1195m, 1125m, 1070m, 1035m, 1000m, 910s, 840m. – <sup>1</sup>H-NMR. (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>/D<sub>2</sub>O): 1,13 und 1,33 (2 s, 6 H, 2 H<sub>3</sub>C–C(5)); 1,38 und 1,45 (2 s, 6 H, 2 H<sub>3</sub>C–C(2)); 3,50–4,10 (m, 3 H, CH<sub>2</sub>–C(4) und H–C(4)). – MS.: 145 (45, M<sup>+</sup> – 15), 129 (8), 115 (6), 103 (8), 85 (38), 71 (10), 67 (7), 61 (10), 59 (100), 43 (75).

*Herstellung von Essigsäure-(((4S)-2,2,5,5-tetramethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methyl)ester ((S)-18).* Eine Lösung von 200 mg (1,25 mmol) (S)-17 in 9 ml Ac<sub>2</sub>O/Pyridin 1:2 wurde über Nacht bei RT. gerührt. Dann wurde auf Eis/ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gegossen und 2 Std. gerührt. Darauf wurde 3mal mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert, die org. Phase 2mal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, i.RV. eingedampft und der Rückstand an Kieselgel (Petroläther/EtOH 10:1) chromatographiert: 230 mg (91%) farbloses (S)-18,  $[\alpha]_D^{25} = -24,8^\circ$  ( $c = 0,32$ , CHCl<sub>3</sub>). – IR. (CHCl<sub>3</sub>): 2980s, 2930m, 2885w, 1735s, 1450m, 1370s, 1235s, 1195s, 1125s, 1040s, 1000s, 930–880w, 840m, 820w. – <sup>1</sup>H-NMR. (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1,13 und 1,31 (2 s, 6 H, 2 H<sub>3</sub>C–C(5)); 1,37 und 1,48 (2 s, 6 H, 2 H<sub>3</sub>C–C(2)); 2,10 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>COO); 3,80–4,30 (m, 3 H, H<sub>2</sub>C–C(4) und H–C(4)). – MS.: 187 (41, M<sup>+</sup> – 15), 145 (10), 129 (8), 127 (27), 103 (7), 101 (26), 85 (55), 67 (9), 59 (35), 47 (100).

*Herstellung von Methansulfonsäure-(((4S)-2,2,5,5-tetramethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methyl)ester ((S)-19).* Zu 1,27 g (7,94 mmol) (S)-17 in 15 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden unter Ar 2 ml (14,4 mmol) über CaH<sub>2</sub> destilliertes Triäthylamin gegeben. Dann wurde auf 0° gekühlt und 1 ml (12,8 mmol) Mesylchlorid in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zugetropft. Nach 30 Min. Rühren bei 0° wurde auf Eis/2N HCl gegossen, die CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Phase abgetrennt, die wässr. Phase 2mal mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ausgezogen und die vereinigten CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Phasen mit ges. NaHCO<sub>3</sub>- und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und i.RV. eingedampft. Der Rückstand wurde an Kieselgel (Petroläther/EtOH 10:1) chromatographiert: 1,72 g (91,1%) weisses (S)-19 vom Smp. 57,5° (unkorr.),  $[\alpha]_D^{25} = +1,6^\circ$  ( $c = 1,54$ , CHCl<sub>3</sub>). – IR. (CHCl<sub>3</sub>): 2980s, 2930m, 2880w, 1460m, 1450m, 1410w, 1375s, 1340s, 1270m, 1190s, 1170s, 1125s, 1080m, 1065m, 1000s, 985s, 960s, 900m, 835s. – <sup>1</sup>H-NMR. (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1,17 und 1,37 (2 s, 6 H, 2 H<sub>3</sub>C–C(5)); 1,38 und 1,47 (2 s, 6 H, 2 H<sub>3</sub>C–C(2)); 3,10 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>); 3,93–4,37 (m, 3 H, H<sub>2</sub>C–C(4) und H–C(4)). – MS.: 223 (20, M<sup>+</sup> – 15), 163 (15), 137 (45), 127 (16), 85 (75), 79 (14), 67 (38), 59 (74), 43 (100).

*Herstellung von p-Toluolsulfonsäure-(((4S)-2,2,5,5-tetramethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methyl)ester ((S)-20).* Zu einer auf 0° gekühlten Lösung von 3 g (18,7 mmol) (S)-17, 4 ml (28,7 mmol) über CaH<sub>2</sub> destilliertem Triäthylamin und 20 ml CHCl<sub>3</sub> wurden unter Rühren 4 g (20,9 mmol) Tosylchlorid in mehreren Portionen gegeben. Dann wurde 30 Min. unter Ar bei 0° und über Nacht bei RT. gerührt. Die Lösung wurde auf Eiswasser gegossen, die org. Phase abgetrennt, 2mal mit ges. NaHCO<sub>3</sub>- und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und i.RV. eingedampft: 5,82 g (98,9%) gelber Feststoff (S)-20, der zur Weiterverarbeitung rein genug war. Eine Probe wurde an Kieselgel (Petroläther/EtOH 9:1) chromatographiert. Es wurden weisse Nadeln vom Smp. 65,5° (unkorr.),  $[\alpha]_D^{25} = +2,3^\circ$  ( $c = 0,76$ , CHCl<sub>3</sub>) erhalten. – IR. (CHCl<sub>3</sub>): 3000w, 2975w, 2930w, 1600w, 1460w, 1375s, 1310w, 1270w, 1190s, 1180s, 1130w, 1100m, 1005m, 980m, 900w, 835m. – <sup>1</sup>H-NMR. (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1,07 und 1,27 (3 s, 9 H, 2 H<sub>3</sub>C–C(5) und H<sub>3</sub>C–C(2)); 1,37 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C–C(2)); 2,43 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 3,78–4,27 (m, 3 H, H<sub>2</sub>C–C(4) und H–C(4)); 7,29–8,00 (m, 4 H, 4 arom. H). – MS.: 299 (29, M<sup>+</sup> – 15), 239 (12), 208 (9), 173 (3), 155 (100), 139 (8), 129 (7), 127 (23), 91 (46), 85 (41), 71 (6), 65 (7), 59 (20), 43 (21).

*Herstellung von p-Toluolsulfonsäure-[(2S)-2,3-dihydroxy-3-methylbutyl]ester ((S)-21).* Zu 6 g (19,1 mmol) (S)-20 in 30 ml THF wurden 30 ml 2N HCl gegeben und 2 Std. bei 60–65° unter Rückfluss erhitzt. Dann wurde unter Kühlung mit festem NaHCO<sub>3</sub> neutralisiert und das THF i.RV. abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Petroläther versetzt, der ausgefallene Feststoff abfiltriert und in CHCl<sub>3</sub> gelöst. Die CHCl<sub>3</sub>-Phase wurde mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und i.RV. eingedampft. Der Rückstand wurde aus CH<sub>3</sub>OH/Et<sub>2</sub>O umkristallisiert. Man erhielt 4,27 g (81,6%) (S)-21 als weisse Nadeln vom Smp. 64° (unkorr.),  $[\alpha]_D^{25} = +2,7^\circ$  ( $c = 1,3$ , CHCl<sub>3</sub>). – IR. (CHCl<sub>3</sub>): 3620w, 3010w, 2980w, 1590w, 1370s, 1190s, 1175s, 1095m, 1000s, 980w, 830m. – <sup>1</sup>H-NMR. (60 MHz,



$\text{CDCl}_3/\text{D}_2\text{O}$ ): 1,13 und 1,20 (2 s, 6 H,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$  und 3  $\text{H}-\text{C}(4)$ ); 2,45 (s, 3 H,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ); 3,57–4,40 (m, 3 H, 2  $\text{H}-\text{C}(1)$  und  $\text{H}-\text{C}(2)$ ); 7,28–7,90 (m, 4 H, 4 arom. H). – MS.: 257 (1), 239 (13), 213 (9), 211 (3), 173 (4), 155 (100), 139 (10), 129 (9), 127 (29), 91 (67), 85 (58), 71 (10), 67 (10), 65 (18), 59 (40), 43 (41).

*Herstellung von (3S)-3,4-Epoxy-2-methyl-2-butanol ((S)-21)*. Zu 1,41 g (5,15 mmol) (S)-21 in 30 ml THF wurden in einer Portion 288 mg (5,15 mmol) KOH in 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gegeben. Nach 30 Min. Rühren bei 40° wurde abgekühlt, mit festem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  neutralisiert und das THF i.RV. abdestilliert. Die  $\text{H}_2\text{O}$ -Phase wurde filtriert, mit festem  $\text{CaCl}_2$  versetzt und 4mal mit  $\text{CHCl}_3$  ausgezogen. Die vereinigten  $\text{CHCl}_3$ -Phasen wurden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und i.RV. eingedampft. Der Rückstand wurde an Kieselgel ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$  100:4) chromatographiert: 400 mg (76,2%) (S)-21 als farblose Flüssigkeit,  $[\alpha]_D^{25} = -20,7^\circ$  ( $c = 0,30$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). – IR. ( $\text{CHCl}_3$ ): 3560m, 3000m, 2980m, 2930w, 1465w, 1385w, 1370m, 1330m, 1260m, 1205s, 1140m, 1075w, 1010w, 960m, 910s, 870s. –  $^1\text{H-NMR}$ . (80 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{D}_2\text{O}$ ): 1,22 und 1,30 (2 s, 6 H, 3  $\text{H}-\text{C}(1)$  und  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$ ); 2,63–2,78 (m, 2 H, 2  $\text{H}-\text{C}(4)$ ); 2,80–2,95 (d, 1 H,  $\text{H}-\text{C}(3)$ ). – MS.: 87 (11,  $M^+ - 15$ ), 72 (1), 71 (1), 59 (100), 57 (12), 55 (5), 43 (75).

*Herstellung von (2R)-2,3-Epoxy-3-methyl-1-butanol ((R)-23)*. Zu 1 g (3,65 mmol) (S)-21 in 30 ml THF wurden in einer Portion 240 mg (4,29 mmol) KOH in 40 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gegeben. Nach 30 Min. Rühren bei 40° wurde abgekühlt, mit festem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  neutralisiert, das THF i.RV. abdestilliert und der Rückstand filtriert. Die  $\text{H}_2\text{O}$ -Phase wurde mit festem  $\text{CaCl}_2$  versetzt und 4mal mit  $\text{CHCl}_3$  ausgezogen. Die vereinigten  $\text{CHCl}_3$ -Phasen wurden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und i.RV. eingedampft. Der Rückstand wurde an Kieselgel ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$  100:4) chromatographiert (GC. 94%): 200 mg (53,7%) (R)-23 als farblose Flüssigkeit,  $[\alpha]_D^{25} = +21,0^\circ$  ( $c = 1,71$ ,  $\text{CHCl}_3$ ), nach  $^1\text{H-NMR}$ . (80 MHz,  $\text{Eu}(\text{tfc})_3$ ) > 93% optisch rein. – IR. ( $\text{CHCl}_3$ ): 3600m, 3450m, 2980m, 2960m, 2925m, 2880w, 1450m, 1380s, 1200m, 1120m, 1020s, 945w, 905w, 855m. –  $^1\text{H-NMR}$ . (80 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{D}_2\text{O}$ ): 1,30 und 1,33 (2 s, 6 H,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$  und 3  $\text{H}-\text{C}(4)$ ); 2,88–3,10 (m, 1 H,  $\text{H}-\text{C}(2)$ ); 3,63–3,90 (m, 2 H, 2  $\text{H}-\text{C}(1)$ ). – MS.: 85 (3), 71 (3), 61 (8), 59 (100), 57 (17), 55 (4), 43 (54), 41 (55).

*Herstellung von (5R)-5-Iodmethyl-2,2,4,4-tetramethyl-1,3-dioxolan ((R)-25)*. a) Eine Lösung von 5,24 g (16,7 mmol) (S)-20 und 37,5 g (0,25 mol) NaI in 100 ml Aceton wurde nach Zusatz von 2,1 g (25 mmol)  $\text{NaHCO}_3$  unter Lichtausschluss 48 Std. unter Rückfluss erhitzt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und gut mit Aceton gewaschen. Das Filtrat wurde i.RV. bei möglichst niedriger Temp. stark eingengt und in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$  aufgenommen. Die  $\text{H}_2\text{O}$ -Phase wurde abgetrennt und 3mal mit  $\text{Et}_2\text{O}$  ausgezogen. Die vereinigten org. Phasen wurden mit wenig  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ -Lösung,  $\text{H}_2\text{O}$  und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und i.RV. bei möglichst tiefer Temp. eingedampft. Das Rohprodukt enthielt noch über 50% (S)-20 und wurde an 160 g Kieselgel (Hexan/ $\text{Et}_2\text{O}$  1:1) chromatographiert. Neben 2,3 g nicht umgesetztem (S)-20 wurden 1,05 g (41,5%) leicht gelbliches (R)-25 erhalten,  $[\alpha]_D^{25} = -1,9^\circ$  ( $c = 1,44$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). – IR. ( $\text{CHCl}_3$ ): 2980s, 2930m, 2875w, 1460w, 1455w, 1380s, 1370s, 1265m, 1190s, 1160s, 1110s, 1080m, 1035m, 1010s, 1000m, 990w, 910m, 870m, 840w. –  $^1\text{H-NMR}$ . (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1,13 und 1,37 (3 s, 9 H, 2  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(4)$  und  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$ ); 1,43 (s, 3 H,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$ ); 3,13 und 3,20 (2 d,  $J = 7$ , 2 H,  $\text{H}_2\text{C}-\text{C}(5)$ ); 4,03–4,17 (αt),  $J = 7$ , 1 H,  $\text{H}-\text{C}(5)$ ). – MS.: 255 (100,  $M^+ - 15$ ), 208 (18), 197 (8), 195 (45), 141 (17), 133 (5), 132 (6), 105 (2), 85 (49), 68 (14), 67 (11), 59 (20), 43 (48).

b) Eine Lösung von 1,5 g (9,38 mmol) (S)-6 und 4,5 g (9,96 mmol) Methyltriphenoxyphosphoniumjodid (MTP) in 20 ml THF wurde 24 Std. unter Lichtausschluss bei RT. gerührt. Dann wurde die Lösung auf Petroläther gegossen und mit 30 ml  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt. Die  $\text{H}_2\text{O}$ -Phase wurde abgetrennt und mit Petroläther ausgezogen. Die vereinigten org. Phasen wurden mit 10proz.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ -, 5proz. NaOH- und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und i.RV. eingedampft. Der Rückstand wurde an Kieselgel (Hexan/ $\text{Et}_2\text{O}$  1:1) chromatographiert: 1,8 g (71,1%) farbloses (R)-25, spektroskopische Daten mit denjenigen von (R)-25 aus (S)-20 identisch.

*Herstellung von (4R)-2,2,5,5-Tetramethyl-1,3-dioxolan-4-carbaldehyd ((R)-26)*. Zu 320 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (über basisches  $\text{Al}_2\text{O}_3$  filtriert) und 11,8 g (0,15 mol) Pyridin wurden 7,5 g (75 mmol)  $\text{CrO}_3$  (24 Std. über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet) gegeben und unter Ar 15 Min. bei RT. gerührt. Dabei entstand eine tiefrote Lösung. Dann wurden 2 g (12,5 mmol) (S)-17 in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in einer Portion zugegeben. Nach 30 Min. wurde das  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  abdekantiert und der braunschwarze Rückstand 3mal mit  $\text{CHCl}_3$  gewaschen. Die vereinigten org. Phasen wurden i.RV. (30°) stark eingengt. Dann wurde mit 50 ml 2N HCl, 50 ml ges.  $\text{NaHCO}_3$ - und ges. NaCl-Lösung gewaschen und i.RV. eingedampft. Der Rückstand

wurde in Et<sub>2</sub>O aufgenommen, mit Petroläther versetzt, über *Celite* filtriert, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und i.R.V. eingedampft: 980 mg (49,6%) hellgelbes (*R*)-26, das für die Weiterverarbeitung rein genug war. Eine Probe wurde an Kieselgel (Hexan/Et<sub>2</sub>O 1:4) chromatographiert: Farblose Flüssigkeit,  $[\alpha]_D^{25} = +87,1^\circ$  ( $c = 0,21$ , CHCl<sub>3</sub>). – IR. (CHCl<sub>3</sub>): 2985<sub>s</sub>, 2940<sub>m</sub>, 2880<sub>w</sub>, 2830<sub>w</sub>, 1735<sub>s</sub>, 1710<sub>m</sub>, 1460<sub>w</sub>, 1380<sub>s</sub>, 1370<sub>s</sub>, 1255<sub>m</sub>, 1220<sub>s</sub>, 1200<sub>s</sub>, 1130<sub>s</sub>, 1100<sub>m</sub>, 1070<sub>m</sub>, 1000<sub>s</sub>. – <sup>1</sup>H-NMR. (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1,19 und 1,40 (2 s, 6 H, 2 H<sub>3</sub>C–C(5)); 1,43 und 1,54 (2 s, 6 H, 2 H<sub>3</sub>C–C(2)); 4,08 (*d*, *J* = 3, 1 H, H–C(4)); 9,70 (*d*, *J* = 3, 1 H, CHO). – MS.: 143 (3, *M*<sup>+</sup> – 15), 129 (3), 101 (1), 100 (1), 85 (15), 71 (4), 59 (33), 55 (4), 43 (100).

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *D. L. Boger & J. S. Panek*, *J. Org. Chem.* **46**, 1208 (1981).
- [2] *H. Rønneberg & S. Liaaen-Jensen*, *Proc. 5th Int. IUPAC Carotenoid Symp. Madison (1978)*, Abstr. Contributed Papers, S. 52.
- [3] *H. Rønneberg & S. Liaaen-Jensen*, in Vorbereitung.
- [4] *H. Rønneberg, P. Foss, T. Ramdahl, G. Borch, O. M. Skulberg & S. Liaaen-Jensen*, *Phytochemistry* **19**, 2167 (1980).
- [5] *C. M. Lok, J. P. Ward & D. A. van Dorp*, *Chem. Phys. Lipids* **16**, 115 (1976).
- [6] *G. Hirth & R. Barner*, persönliche Mitteilung.
- [7] *K. Mori*, *Tetrahedron* **32**, 1979 (1976).
- [8] *S. Hagen, T. Anthonsen & L. Kilaas*, *Tetrahedron* **35**, 2583 (1979).
- [9] *T. Reichstein, A. Pedolin & A. Güssner*, *Helv. Chim. Acta* **18**, 598 (1935).
- [10] *H. Paulsen, V. Sinnwell & P. Stadler*, *Chem. Ber.* **105**, 1978 (1972).
- [11] *T. Katsuki & K. B. Sharpless*, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 5976 (1980).
- [12] *B. E. Rossiter, T. Katsuki & K. B. Sharpless*, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 464 (1981).
- [13] Nephthenol und Cembren A: *M. Kodama, Y. Matsuki & S. Itô*, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 3065; Cembren: *M. Kodama, K. Shimoda & S. Itô*, *ibid.* **1977**, 2763; (3*Z*)-Cembren A und Cembrenen: *K. Shimada, M. Kodama & S. Itô*, *ibid.* **1981**, 4275.
- [14] *R. K. Müller & R. Keese*, «Grundoperationen der präparativen organischen Chemie», Juris Verlag, Zürich 1975.