

193. Synthese von (+)-Aspicilin mit Bausteinen aus nachwachsenden Rohstoffen¹⁾²⁾³⁾

von Gerhard Quinkert*, Erhard Fernholz, Peter Eckes, Doris Neumann und Gerd Dürner

Institut für Organische Chemie, Universität Frankfurt am Main, Niederurseler Hang,
D-6000 Frankfurt am Main 50

(10.X.89)

Synthesis of (+)-Aspicilin Using Building Blocks from Renewable Resources

The 18-membered lichen macrolide (+)-*aspicilin* (**1**) is easily built up from compounds **14**, **16**, **3**, and **24** following the $C_3 + C_7 + C_6 + C_2 = C_{18}$ pattern (see *Schemes*). The synthesis requires 15 steps and gives **1** in 13% overall yield from D-mannose (**2**). The latter compound provides the stereogenic centers C(4), C(5), and C(6). The stereogenic center C(17) is supplied by building block **14** (from (–)-(S)-ethyl lactate).

1. Einleitung. – Das 18gliedrige Flechtenmakrolid (+)-*Aspicilin* (**1**)⁴⁾ ist kürzlich synthetisiert worden [4]. Bei der Synthese spielte eine photochemische Reaktion [5] zum Aufbau des Grundgerüsts eine Schlüsselrolle. Das erste stereogene Zentrum ist bei dieser *photochemischen Aspicilin-Synthese* durch einen Baustein aus nachwachsenden Rohstoffen eingeführt worden, und die weiteren stereogenen Zentren kommen in diastereoselektiven Umsetzungen zustande. Um herauszufinden, was eine solche Synthese wert ist, wäre der Vergleich, nach Anzahl der Syntheseschritte und Gesamtausbeute, mit einer Referenzsynthese ohne jede Stereoselektion wünschenswert. Die vorliegende Mitteilung beschreibt eine solche Referenzsynthese.

2. C₅- und C₆-Zuckerbausteine aus D-Mannose. – Es wurde bereits früher (s. [4]: Kap. 6) die Frage aufgeworfen, ob die Struktureinheit C(3) bis C(8) von **1** mit den Chiralitätszentren C(4), C(5) und C(6) nicht vorteilhaft auf einen Synthesebaustein zurückgeführt werden sollte, der einer ergiebigen Kohlenhydrat-Quelle entstammt. Von

¹⁾ Aus den Dissertationen oder der Diplomarbeit von E. F. [1], P. E. [2] oder D. N. [3].

²⁾ Die im Allgemeinen Teil verwendete Numerierung der C-Gerüste bezieht sich jeweils auf diejenige der Zielverbindung **1** (s. Formelbild von **1** in *Schema 1*).

³⁾ In dieser Mitteilung werden folgende Abkürzungen verwendet: 9-BBN: 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan, COD: Cycloocta-1,5-dien, DBU: 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, DMAP: 4-(Dimethylamino)pyridin, MCPBA: *m*-Chloroperbenzoesäure, MEM: (2-Methoxyethoxy)methyl, NBS: *N*-Bromosuccinimid, NOE: 'nuclear Overhauser enhancement', PPTS: Pyridinium-*p*-toluolsulfonat, (+)-Pr-(hfc)₃: Tris[3-(heptafluoropropyl)-1-hydroxymethylen-(+)-campherato]praseodym(III), TBAF: Tetrabutylammonium-fluorid, TBDMS: (*tert*-Butyl)dimethylsilyl, THP: Tetrahydropyran-2-yl, TMEDA: *N,N,N',N'*-Tetramethylethylen-diamin.

⁴⁾ Das mit dem Trivialnamen (+)-*Aspicilin* versehene Flechtenmakrolid wird semantisch durch den systematischen Namen (2E,4R,5S,6R,17S)-4,5,6-Trihydroxyoctadec-2-en-17-olid oder (3E,5R,6S,7R,18S)-18-Methyl-5,6,7-trihydroxy-1-oxacyclooctadec-3-en-2-on sowie semiotisch durch das Formelbild **1** eindeutig beschrieben und mit Hilfe der CAS-Registry-Number 52461-05-9 leicht bei computer-unterstützten Literaturrecherchen geortet (CAS-RN für *ent*-**1**: 112837-11-3, für *rac*-**1**: 121700-54-7).

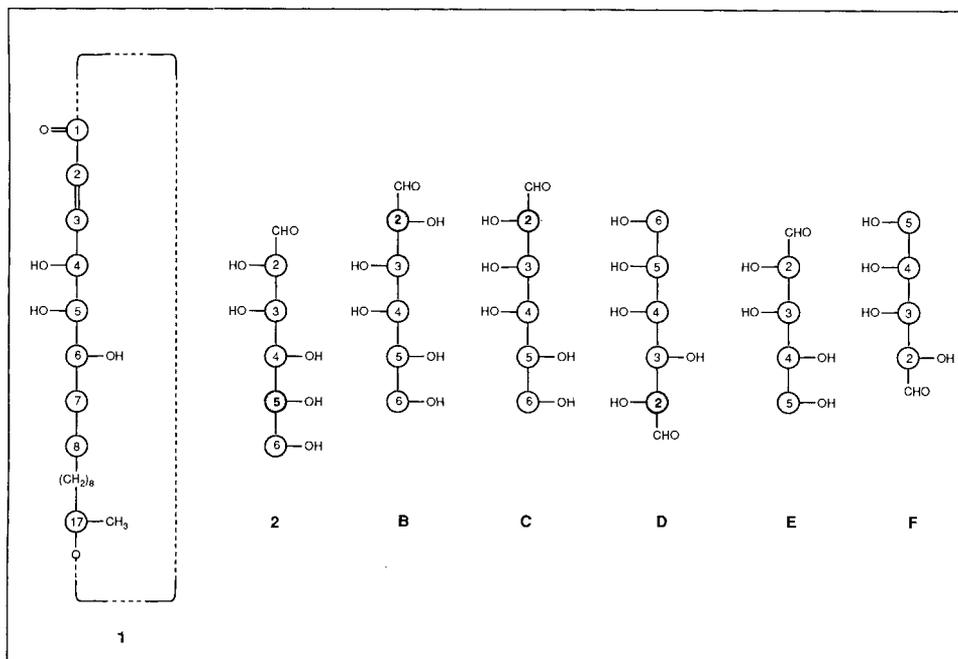


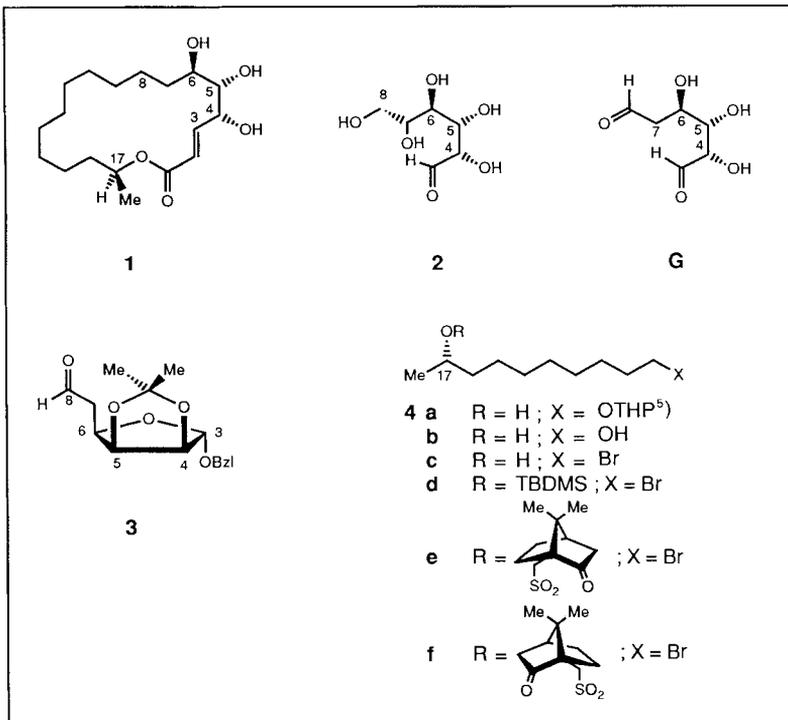
Fig. 1. Vergleich von (+)-Aspicilin (**1**) mit solchen Aldohexosen und Aldopentosen, welche die benötigte absolute Konfiguration an drei benachbarten Zentren aufweisen. CHO- und primäre OH-Gruppe dienen nach entsprechender Funktionalisierung zu den erforderlichen Kettenverlängerungen. Die grau unterlegten sekundären OH-Gruppen der Aldohexosen müssen entfernt werden, soll der in Frage stehende Zucker als nachwachsender Rohstoff für einen Baustein zur Synthese von **1** verwendet werden.

den Aldohexosen haben D-Mannose (**2**), D-Galactose (**B**), D-Talose (**C**), D-Glucose (**D**) und von den Aldopentosen haben D-Lyxose (**E**) sowie D-Arabinose (**F**) drei benachbarte Zentren mit dem gleichen Chiralitätssinn wie C(4), C(5) und C(6) bei **1** (s. Fig. 1).

Es kommt nur ein preisgünstiges, natürlich vorkommendes Monosaccharid als chirales nicht-racemisches Rohmaterial in Betracht, welches sich in einfacher Weise in einen geeigneten Synthesebaustein überführen lässt. Ein Synthesebaustein ist dann geeignet, wenn er ein abgestuftes Reaktionsverhalten für Kettenverlängerungen an beiden Enden und die erforderliche Anzahl OH-Gruppen-haltiger Zentren mit gewünschtem Chiralitätssinn aufweist. D-Talose (**C**) und D-Lyxose (**E**) scheiden aus Kostengründen aus. Von den dann verbleibenden Monosacchariden der Fig. 1 eignet sich **2** optimal als Rohstoff für den fiktiven Synthesebaustein **G** (s. Schema 1), welcher den Strukturbereich C(3) bis C(8) von **1** abdeckt, die 'überflüssige' OH-Gruppe an C(7) los ist und an beiden Enden Kettenverlängerungen zulässt.

Aus dem fiktiven C₆-Baustein **G** des Syntheseentwurfs wird der reale C₆-Baustein **3** der Syntheseausführung. Verbindung **3** gestattet mit der CHO-Gruppe in der Abzweigung an C(6) die Anknüpfung des C₁₀-Teilstückes **4c** mit (*S*)-Konfiguration an C(17) (s. Schema 1) und mit der potentiellen Aldehydgruppe an C(3) die spätere Komplettierung der C₁₈-Kette. Sie hat ihre OH-Gruppen mehr (C(3) von **3**) oder weniger (C(4) und C(5) von **3**) leicht abänderbar geschützt.

Schema 1



Schema 2 weist einen 7stufigen Weg von D-Mannose (**2**) zum C₆-Aldehyd **3** (mit einer Gesamtausbeute von 59%)⁶⁾.

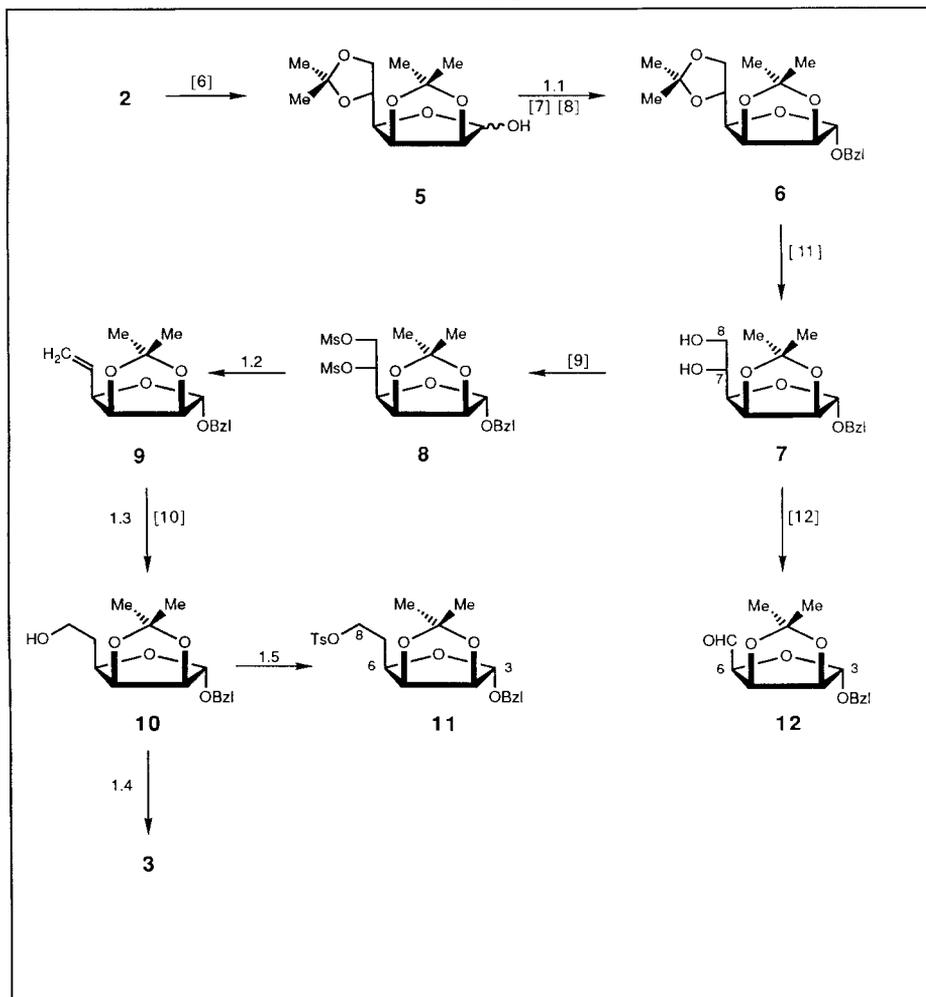
Aus **2** erhält man durch säurekatalysierte Umsetzung mit Aceton die Di-*O*-isopropyliden-Verbindungen vom Typ **5** als ein (30:1)-Gemisch der α - und β -Anomeren. Um die diversen OH-Gruppen, je nach Bedarf, selektiv zur Reaktion zu bringen, wurde O–C(3) mit einer PhCH₂-Gruppe versehen. Bei der Benzylierung isolierte man neben dem als Hauptprodukt auftretenden, am anomeren Zentrum α -konfigurierten Isomeren **6** auch das sich in seinen analytischen Daten deutlich unterscheidende β -konfigurierte Isomere (Verhältnis 13:1; Gesamtausbeute 96%). Nach partieller Freisetzung der OH-Gruppen, spezifisch an C(7) und C(8), gelangt man von **6** zu **7** und von dort über das Dimesylat **8** durch Umsetzung mit NaI in siedendem Butan-2-on zum Dideoxy-Derivat **9**. Hydroborierung von **9** mit 9-BBN⁷⁾ führt zum C(7)-deoxygenierten primären Alkohol **10**, der

5) Wir umgehen die Notwendigkeit, die vorübergehende Überführung eines Alkohols in das Gemisch zweier stereoisomere THP-Ether durch separate Formelbilder berücksichtigen zu müssen dadurch, dass wir das Acetal-Fragment mit 'THP' kennzeichnen, und verzichten dann auch bei der mit arabischen Ziffern geschriebenen Formelnummer auf die Vorsilbe *rac.* bzw. auf die separate Kennzeichnung der Diastereoisomeren.

6) Die Zahlen an den Pfeilen geben an, wo man die experimentellen Details für die einzelnen Reaktionsschritte sowie die physikalischen Daten zur Charakterisierung der individuellen Zwischenverbindungen im *Exper. Teil* finden kann.

7) Die Hydroborierung mit 9-BBN ist notwendig, um die Bildung der regioisomeren sekundären Alkohole, die beim Einsatz vom (BH₃, THF)-Komplex als zusätzliche Produktkomponenten erhalten werden, zu vermeiden.

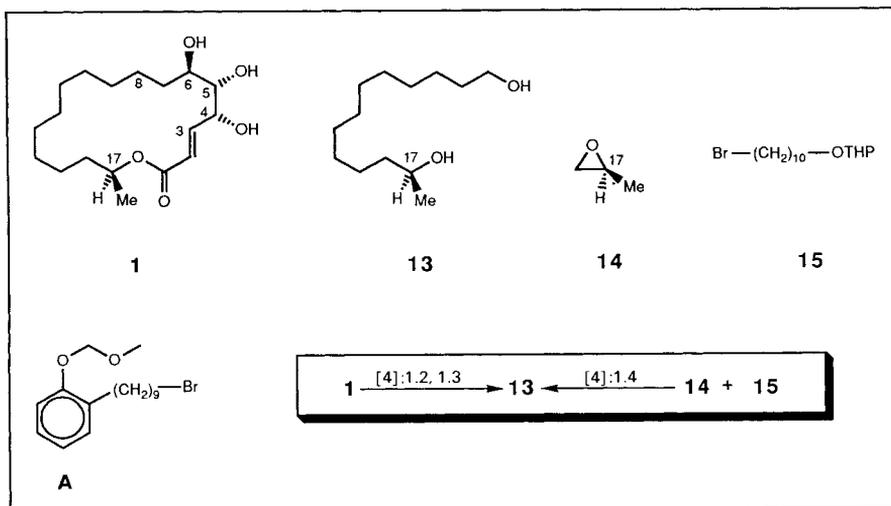
Schema 2



durch *Swern*-Oxidation oder Tosylierung in die zur Kettenverlängerung benötigten C₆-Zuckerbausteine **3** oder **11** (Gesamtausbeute bezogen auf **2**: 63%) umgewandelt werden kann. Alternativ lässt sich aus dem Diol **7** nach Periodat-Spaltung der Aldehyd **12** (Gesamtausbeute bezogen auf **2**: 71%) herstellen, der als C₅-Zuckerbaustein für eine (C–C)-Verknüpfung zur Verfügung steht.

3. C₁₀- und C₁₁-Bausteine für die Kettenverlängerung. – Das stereogene Zentrum C(17) von **1** lässt sich durch Reaktion der *Grignard*-Verbindung eines geeigneten Bromids in Gegenwart der Komplex-Verbindung aus 1,5-Cyclooctadien und CuCl mit (–)-(*S*)-Methyloxiran (**14**) (aus (–)-(*S*)-Milchsäure-ethylester [12]) einführen (*Standardlösung*). Dies geschah zur Bestimmung der absoluten Konfiguration von **1** bereits bei der Herstellung des C₁₃-Abbau-Diols **13** (s. [4]; Schema 1): durch Umsetzung von **14** mit der

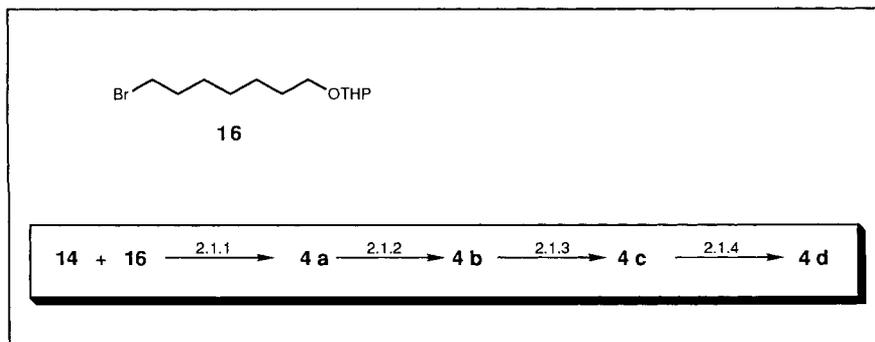
Schema 3



Grignard-Verbindung von **15** (s. *Schema 3*). Bei der *photochemischen Asplicilin-Synthese* (s. [4]: Kap.4 und 5) hat man **14** unter den zuvor genannten Bedingungen mit **A** (s. *Schema 3*) reagieren lassen.

Auch bei der hier zu beschreibenden Referenzsynthese ist natürlich (–)-(S)-Methyloxiran (**14**) benutzt worden. Reaktionspartner war ein niederes Homologes von **15**, das bifunktionalisierte Heptan-Derivat **16**. Man erhielt den C₁₀-Baustein **4a** und hieraus durch Umacetalisierung das Trinorabbau-Diol **4b** (s. *Schema 4*). Diol **4b** kann selektiv mit CBr₄ und Ph₃P in das zuvor erwähnte Monobromid **4c** (s. *Kap.2*) übergeführt werden. Um das primäre Bromid⁸⁾ in möglichst hoher Ausbeute zu gewinnen, muss die

Schema 4

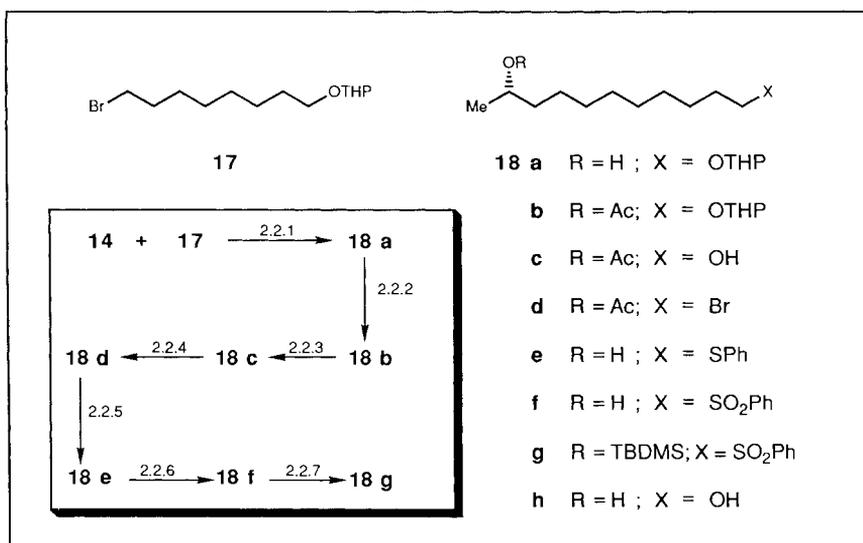


⁸⁾ Dass bei diesem Schritt nicht ein Gemisch der Monobromide und deutlich wahrnehmbare Mengen des Dibromids auftreten, lässt sich verstehen, wenn man eine für S_N2-Substitutionen typische Übergangsstruktur mit eintretender und austretender Gruppierung in den apicalen Positionen annimmt: aus sterischen Gründen wäre dann eine Übergangsstruktur mit einem statt zwei Alkyl-Substituenten in equatorialer Position günstiger.

Konzentration des *in situ* gebildeten Nucleophils so klein wie möglich gehalten werden: d. h. möglichst langsame Zugabe von Ph_3P . Ausser **4c** kann man auch das durch Silylierung mit TBDMS-Cl und DBU leicht zugängliche **4d** für die spätere Kettenverlängerung verwenden.

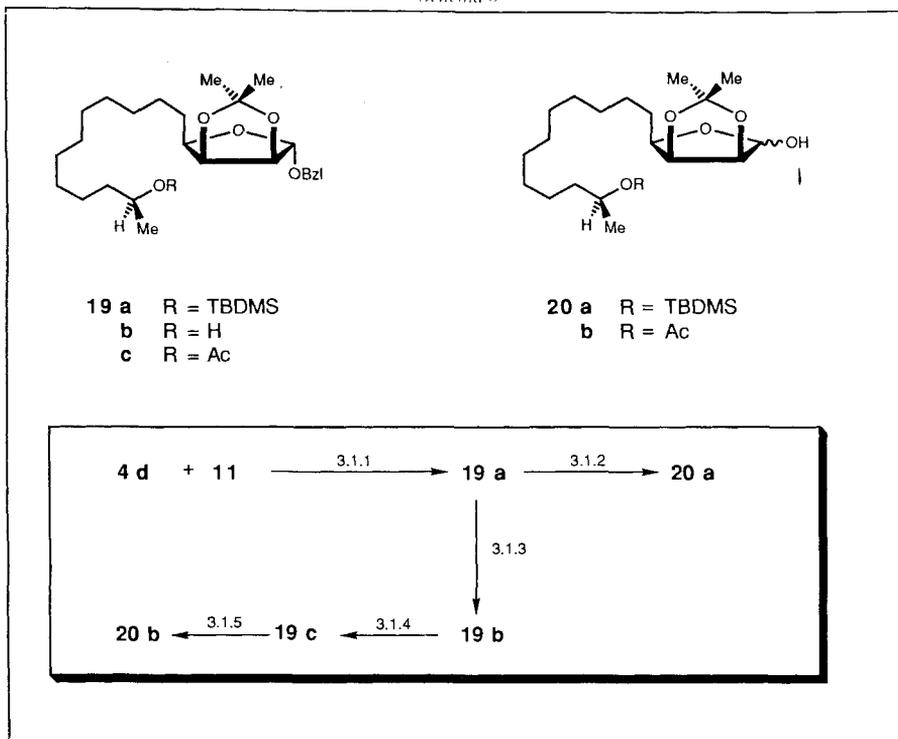
Analog wird **18a**, ein Derivat des Dinorabbau-Diols **18h**, durch Umsetzung des Bromids **17** mit **14** gewonnen. Auf einem 6stufigen Weg lässt sich **18a** mit 87% Ausbeute in das Phenylsulfon **18g** überführen (s. *Schema 5*): Nach Acetylierung der freien OH-Funktion in **18a** entfernte man die THP-Schutzgruppe von **18b**. Der resultierende primäre Alkohol **18c** wurde in das Bromid **18d** umgewandelt, das bei Reaktion mit Natriumthiophenolat unter gleichzeitiger Freisetzung der Ac-Schutzgruppe in den Phenylthioether **18e** überging. Schliesslich erhielt man durch Periodat-Oxidation von **18e** und Silylierung von **18f** mit TBDMS-Cl und Imidazol den zur Kettenverlängerung benötigten C_{11} -Baustein **18g**.

Schema 5



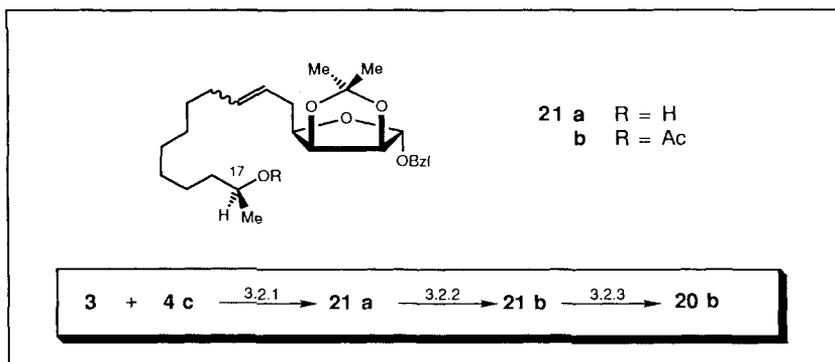
4. Unterschiedliche Wege zu C_{16} -Zwischenverbindungen vom Typ 20. – Das C_{10} -Bromid **4d** setzte man unter den Bedingungen der Standardlösung mit dem C_6 -Zuckerbaustein **11** zum (C–C)-Verknüpfungsprodukt **19a** um (s. *Schema 6*). Aus **19a** liessen sich die beiden C_{16} -Zwischenverbindungen vom Typ **20a** und **20b** erhalten: das Anomerengemisch vom Typ **20a** durch Umsetzen mit Na in flüssigem NH_3 , das vom Typ **20b** nach Desilylierung, Acetylierung des entstandenen Alkohols **19b** und katalytischer Hydrierung von **19c**. Da ein Acetat gegen Säure kinetisch stabiler ist als ein TBDMS-Ether, lohnte es sich, den um zwei Schritte längeren Weg (von **19a** zu den Anomeren des Typs **20b**) dem kürzeren (von **19a** zu den Anomeren des Typs **20a**) vorzuziehen. Leider kann man für die (C–C)-Verknüpfung nicht die metall-organische Verbindung aus dem Acetat von **4c** verwenden.

Schema 6



Das zunächst aus dem C₁₀-Bromid **4c** und Ph₃P intermediär gebildete Phosphonium-Salz wurde bei 90° mit TMEDA in Toluol unter Beschallung mit Ultraschall suspendiert, durch BuLi als Base deprotoniert und mit dem C₆-Zuckerbaustein **3** in einer Wittig-Reaktion glatt zum Olefingemisch des Typs **21a** umgesetzt (Schema 7). Nach Acetylierung von O-C(17) und anschließender katalytischer Hydrierung des Doppelbindungsisomeren-gemisches vom Typ **21b** gelangte man zum Anomeren-gemisch vom Typ **20b**.

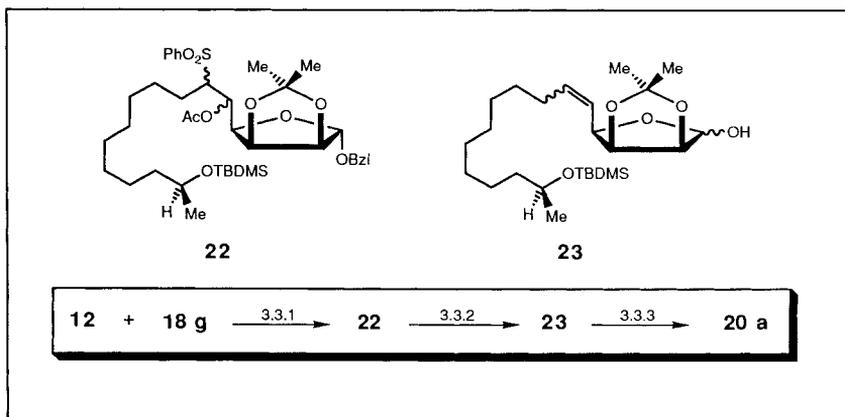
Schema 7



Auf den ersten Blick erscheint die Einführung einer (C=C)-Bindung eher nachteilig. Man erhält ein Gemisch an Stereoisomeren und muss die (C=C)-Bindung entfernen. Das auftretende Gemisch an Stereoisomeren verschwindet jedoch bei der katalytischen Hydrierung, welche zur Entfernung der PhCH₂-Gruppe später sowieso notwendig ist. Die Wittig-Reaktion (s. *Schema 7*) ist aus zwei Gründen der Cu-katalysierten Alkylierung (s. *Schema 6*) überlegen: einmal entsteht das Olefingemisch vom Typ **21a** mit 92%, **19a** dagegen nur mit 78% Ausbeute und zudem kann das Wittig-Produkt unter geringerem Aufwand an Schutzgruppenmanipulationen unmittelbar acetyliert werden.

Obwohl der Weg von **2** nach **12** kürzer ist als derjenige von **2** nach **3** (s. *Schema 2*), wurde Aldehyd **3** dem niederen Homologen **12** seiner grösseren Reaktionsbereitschaft wegen vorgezogen⁹⁾. Der C₅-Zuckerbaustein **12** reagierte mit dem aus *rac*-**18d** (s. [1]: Kap. 4.1.1) gewonnenen Phosphonium-Salz nur mit geringer Ausbeute (< 20%) zum entsprechenden Wittig-Produkt. Er ging dagegen mit dem C₁₁-Phenylsulphon **18g** eine Julia-Reaktion ein (s. *Schema 8*). Das Reaktionsprodukt liess sich nach Acetylierung zu Isomeren des Typs **22** und reduktiver Eliminierung der entstandenen Acetate zur C₁₆-Zwischenverbindung vom Typ **20a** als ein (15:1)-Gemisch der α- und β-Anomeren umsetzen. Die Gesamtausbeute des Anomerengemisches vom Typ **20a** (bezogen auf **2**) betrug 48%.

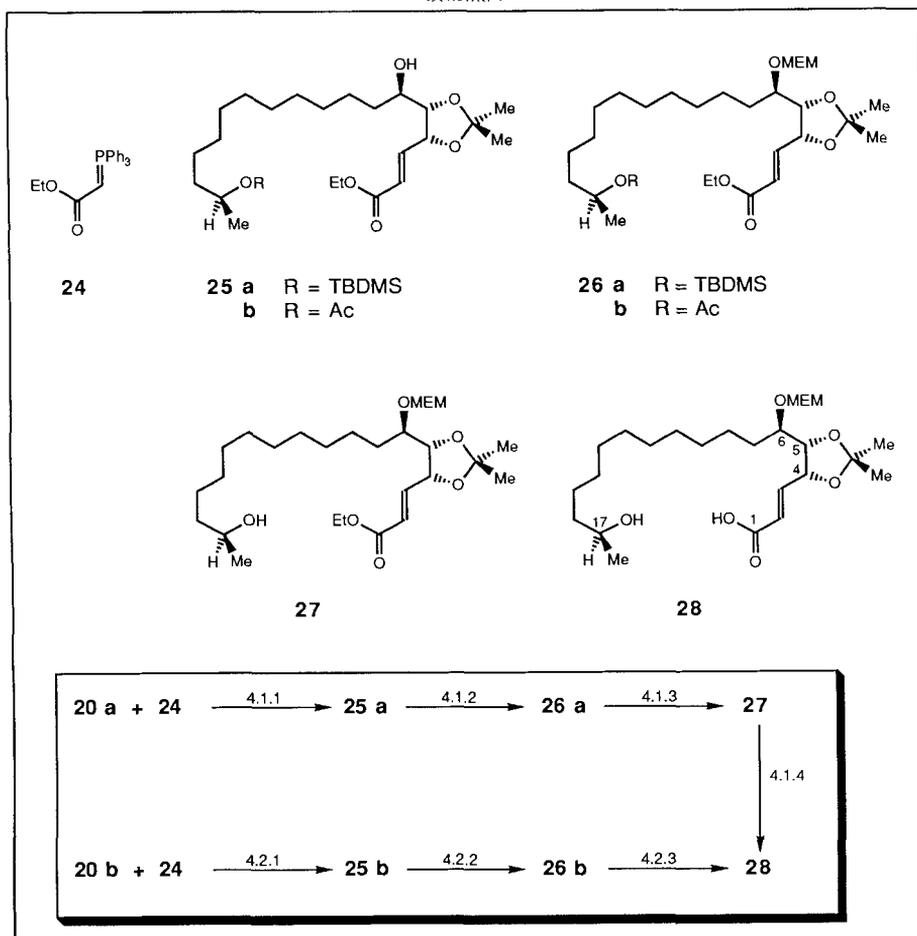
Schema 8



5. Herstellung und Cyclisierung der Hydroxy-carbonsäure 28. – Die potentielle Aldehyd-Gruppe in den C₁₆-Zwischenverbindungen vom Typ **20a** oder **20b** reagierte in einer Wittig-Reaktion glatt mit 2-(Triphenylphosphoranylidene)essigsäure-ethylester (**24**) zu

⁹⁾ Der C₅-Aldehyd **12** ist kinetisch ungewöhnlich stabil: Verbindung **12** lässt sich im Gegensatz zum höheren Homologen über Wochen bei Raumtemperatur ohne Inertgas-Atmosphäre unzersezt aufbewahren. *Dreidimensional*-Modelle lassen unschwer erkennen, dass intermolekulare Addition an C(7) bei **12** im Gegensatz zu C(8) bei **3** erschwert sind. Ein unterschiedliches Reaktionsverhalten ist auch bei der Herstellung der Bromide aus den beiden Alkoholen, welche den homologen Aldehyden **12** und **3** entsprechen, beobachtet worden. Für die Derivate **H** (**H** ≡ **12** mit CH₂OMs statt CHO) und **I** (**I** ≡ **3** mit CH₂Br statt CHO) liegen Röntgenstrukturanalysen (**H, I**: CSD 53981) vor, welche die unterschiedliche räumliche Abschirmung von C(7) und C(8) durch den Rest des Moleküls aufzeigen [2].

Schema 9

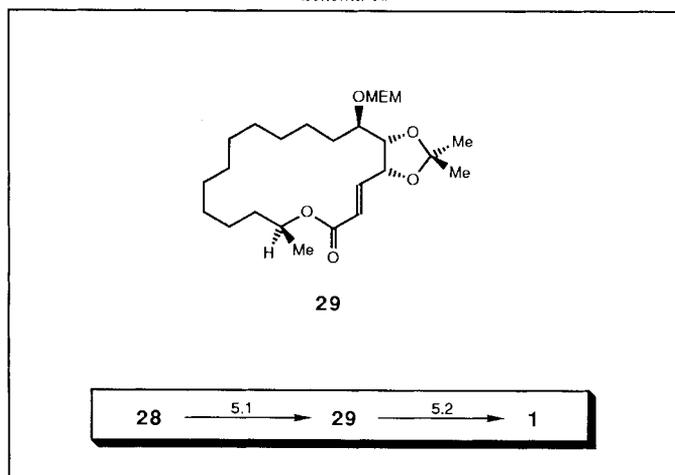


den C_{18} -Verbindungen **25a** oder **25b** (s. *Schema 9*). Von den fünf OH-Gruppen in **25a** oder **25b** ist nur diejenige an C(6) frei, alle anderen sind geschützt. Zur Lactonisierung benötigt man die Hydroxy-carbonsäure **28** mit freien OH-Gruppen an C(1) und C(17) und geschützten OH-Gruppen an C(4), C(5) und C(6). Die Einführung einer Schutzgruppe an O-C(6) ist deshalb notwendig, um die unter basischen Bedingungen (bei Ester-Hydrolyse und Cyclisierung) leicht eintretende intramolekulare *Michael*-Addition zu vermeiden. Die Basenlabilität von **25a** und **25b** schränkt gleichzeitig die Auswahl der möglichen Schutzgruppen ein. Aus dem grossen Schutzgruppenreservoir wurde auf die MEM-Gruppierung als acetalische Schutzgruppe zurückgegriffen, die sich über ihr Ammonium-Salz unter schwach sauren Bedingungen einführen lässt, hohe Stabilität gegenüber Nucleophilen zeigt und unter sauren Reaktionsbedingungen entfernt werden kann. Vom *Wittig*-Addukt **25a** ausgehend erhielt man *via* **26a** und **27** mit 60% Gesamtaus-

beute die Hydroxy-carbonsäure **28**. Der Weg von **25b** zu **28** ist sogar noch kürzer: man erreichte das Ziel hier mit 62% Gesamtausbeute.

Die Lactonisierung von **28** ist nach der Methode von *Yamaguchi* und Mitarbeitern [13] durchgeführt worden. Danach werden der elektrophile Charakter an HO–C(1) durch Anhydrid-Bildung (mit Hilfe von 2,4,6-Trichlorobenzoessäure-chlorid) und der nucleophile Charakter an HO–C(17) durch Deprotonierung (mit Hilfe von Pyrrolidino-pyridin) erhöht. Das resultierende Lacton **29** (s. *Schema 10*) kam mit 85% Ausbeute

Schema 10



zustande. Die Entfernung der Schutzgruppen von den drei benachbarten OH-Gruppen geschah durch Einwirkung von CF_3COOH auf eine Lösung von **29** in $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$: (+)-Aspicilin (**1**) fiel schliesslich mit 60% Ausbeute an.

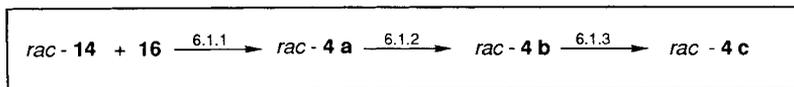
6. Untersuchungen zur Enantiomerenreinheit der Zwischenverbindungen **4b** und **4c**. –

Die C_6 -Zuckerbausteine **3** und **11** sind, ohne dass an einem der 4 Chiralitätszentren eine Epimerisierung eingetreten sein könnte, jeweils in 7 Synthesestufen aus D-Mannose (**2**) enantiomerenrein erhältlich. Sie werden mit Verbindungen des Typs **4** verknüpft, deren Enantiomerenreinheit allerdings erst noch zu beweisen ist. Die mit **16** umgesetzte Epoxid-Komponente entsprach einer Zusammensetzung von **14/ent-14** wie 98:2 bis 99:1¹⁰⁾. Das resultierende Alkylierungsprodukt ist überdies ein Gemisch von Diastereoisomeren (THP!). Der hieraus erhältliche Alkohol war kristallin, und **4b** liess sich bis zur Nachweisbarkeitsgrenze enantiomerenrein gewinnen.

Als Referenzverbindungen stellte man *rac-4b* und *rac-4c* via *rac-4a* aus (*RS*)-Methyloxiran *rac-14* und Bromid **16** her (s. *Schema 11*).

¹⁰⁾ Das nach [12] dargestellte (–)-(*S*)-Methyloxiran (**14**) besass eine Enantiomerenreinheit von 96–98% ee. Die Bestimmung der Enantiomerenreinheit erfolgte durch Messung der optischen Drehung und Vergleich mit den von (*R*)-Methyloxiran durch Drehwertmessung und ¹H-NMR-Messungen mit chiralen nicht racemischen Verschiebungsreagenzien [14] erhaltenen Werten.

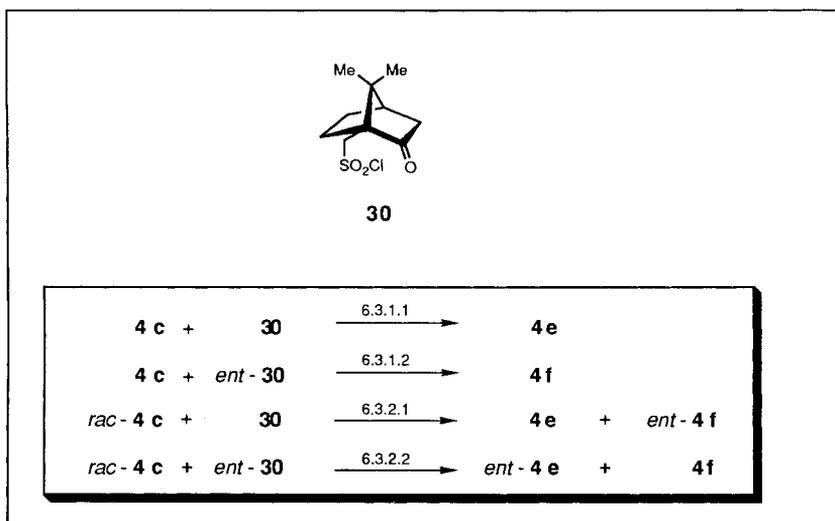
Schema 11



Mit den racemischen Referenzverbindungen als Eichsubstanzen wurde für **4b** durch ¹H-NMR-Messung mit (+)-[Pr(hfc)₃] als chiralem nicht racemischem Verschiebungsreagenz die Enantiomerenreinheit einer Probe vor der Kristallisation zu 98% bestimmt (s. *Exper. 6.2.1*). Nach Kristallisation liess sich *ent-4b* nicht mehr nachweisen, so dass die Enantiomerenreinheit > 98% betrug¹¹⁾ (s. *Exper. 6.2.2*).

Die Enantiomerenreinheit von **4c** wurde ebenfalls durch ¹H-NMR-Spektroskopie ermittelt: hier von den Campher-sulfonaten **4e** und **4f**, welche aus **4c** und **30** bzw. *ent-30* erhalten worden waren (s. *Schema 12*).

Schema 12

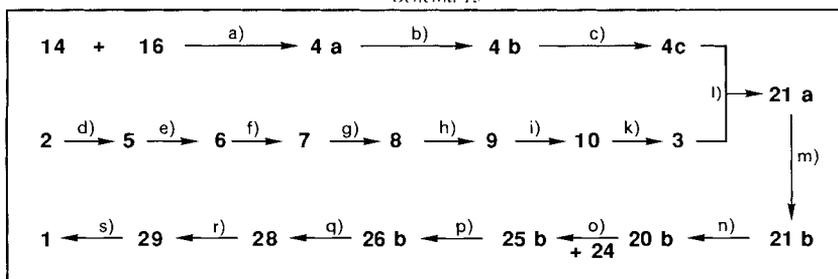


In beiden Fällen konnte das jeweils andere Diastereoisomere nicht festgestellt werden. Im Rahmen der Nachweisbarkeitsgrenze lag **4c** enantiomerenrein vor (> 99%; s. *Exper. 6.3.3.1* und *Exper. 6.3.3.2*). Da die Derivatisierung sowohl mit (+)- als auch mit (–)-2-Oxobornan-10-sulfonsäure-chlorid (**30** bzw. *ent-30*) vorgenommen worden war und zum analogen Ergebnis führte, sind kinetische Differenzierungen bei der Bildung der Sulfonate auszuschliessen.

7. Rückschau und Ausblick. – *Schema 13* fasst die optimierte Synthese von **1** aus **14**, **16**, **3** und **24** zusammen:

¹¹⁾ Die durch Experimente mit geeigneten Verschiebungsreagenzien festgestellte Erhöhung der Enantiomerenreinheit durch Kristallisation geht einher mit der Steigerung der gemessenen spezifischen Drehungen. Während die Proben vor Kristallisation (je nach verwendeter Probe Propen-oxid) in ihren spezifischen Drehungen gewissen Schwankungen unterlagen ($[\alpha]_{365}^{20} = +20,5^\circ$ bis $[\alpha]_{365}^{20} = +21,1^\circ$), beobachtete man nach Kristallisation gleichbleibende spezifische Drehungen ($[\alpha]_{365}^{20} = +21,9^\circ$, s. *Exper. 2.1.2*).

Schema 13



a) **16** (1,45 equiv.), Mg (1,6 equiv.), THF, Rückfluss, 3,75 h; -70° , (CuCl·COD)₂ (0,15 equiv.); **14**, -70° bis RT.; 15 h; 94% (s. *Exper. 2.1.1*). b) PPTS (0,045 equiv.), MeOH, Rückfluss, 2,25 h; 91% (s. *Exper. 2.1.2*). c) CBr₄ (1,1 equiv.), PPh₃ (1,3 equiv.), CH₂Cl₂, 3° , 2 h; 88% (s. *Exper. 2.1.3*). d) Aceton (110 equiv.), konz. H₂SO₄ (2,2 equiv.), 5,5 h, RT.; 91% [6]. e) BzCl (2 equiv.), NaH (1,2 equiv.), 6 h, RT.; 89% (s. *Exper. 1.1*). f) MeOH, H₂O, HCl (0,65 equiv.), 3 h, RT.; 92% [7]. g) MsCl (2,4 equiv.), Et₃N (3 equiv.), CH₂Cl₂, -20° bis 0° , 55 min; 93% [9]. h) NaI (8,5 equiv.), Butan-2-on, Rückfluss, 12 h; 94% (s. *Exper. 1.2*). i) 9-BBN (1,1 equiv.), THF, RT., 3 h; 3N NaOH (1,2 equiv.), 30% H₂O₂ (3,6 equiv.), RT., 1 h; 98% (s. *Exper. 1.3*). k) Oxalyl-chlorid (1,1 equiv.), DMSO (2,4 equiv.), CH₂Cl₂, -75° , 15 min; Et₃N (5,0 equiv.), -60° bis -25° , 50 min; 93% (s. *Exper. 1.4*). l) **4c**, Ph₃P (1,5 equiv.), MeCN, Rückfluss, 68 h; Trocknen, Waschen mit Et₂O; 97% Phosphonium-bromid von **4c**; Phosphonium-bromid von **4c** (2,0 equiv.), TMEDA (7,6 equiv.), 2,5M BuLi/Hexan (3,8 equiv.), **3**, Toluol, Ultraschall, RT., 5 min; 92% (s. *Exper. 3.2.1*). m) Ac₂O (3,0 equiv.), DMAP (2,0 equiv.), CH₂Cl₂, RT., 2,5 h; 99% (s. *Exper. 3.2.2*). n) 10% Pd/C, H₂, MeOH/AcOEt 1:1, RT., 45 min; 97% (s. *Exper. 3.2.3*). o) **24** (6 equiv.), Toluol, Rückfluss, 3,25 h; 80% (s. *Exper. 4.2.1*). p) MEM-NEt₃⁺Cl⁻ (20 equiv.), MeCN, Rückfluss, 4 h; 93% (s. *Exper. 4.2.2*). q) KOH (10 equiv.), EtOH, H₂O, Rückfluss, 45 min; 67% (s. *Exper. 4.2.3*). r) Et₃N (1,1 equiv.), THF, RT., 10 min; 2,4,6-Trichlorbenzoesäure-chlorid (1,05 equiv.), RT., 2 h; in 3 h zu Pyrrolidinopyridin (5 equiv.), Toluol, Rückfluss; 85% (s. *Exper. 5.1*). s) CF₃COOH (54 equiv.), MeOH, H₂O, Rückfluss, 5 h; 60% (s. *Exper. 5.2*).

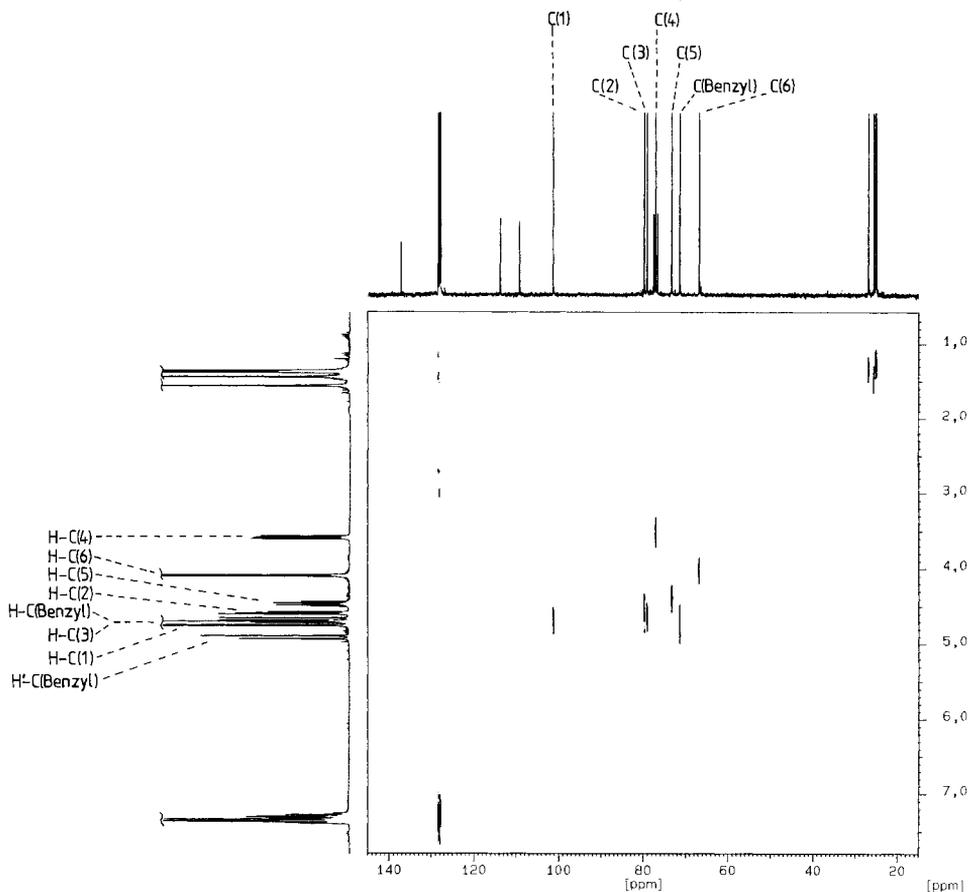
Die hier vorgestellte Synthese entspricht dem Aufbauschema C₃ + C₇ + C₆ + C₂, umfasst 15 Reaktionsschritte, verläuft mit einer Gesamtausbeute von 13% (bezogen auf **2** als Ausgangsverbindung) und übernimmt sämtliche Chiralitätszentren von Bausteinen aus nachwachsenden Rohstoffen, so dass die Frage der Stereoselektion hier gar nicht erst aufkommt. Die *photochemische Aspicilin-Synthese* [4] entsprach dem Aufbauschema C₃ + C₉ + C₆, erreichte die anvisierte Zielverbindung **1** nach 18 Reaktionsschritten mit einer Gesamtausbeute von 8% (bezogen auf Phenol als Ausgangsverbindung) und übernahm immerhin noch das erste im Syntheseverlauf einzuführende Chiralitätszentrum (an C(17)) von einem Baustein aus nachwachsenden Rohstoffen, so dass alle übrigen Chiralitätszentren in diastereoselektiven Umsetzungen zustande kamen. Eine dritte Lösung ist denkbar, bei welcher Bausteine aus nachwachsenden Rohstoffen keinerlei Rolle spielen, so dass sämtliche Chiralitätszentren in stereoselektiven Umsetzungen – das erste von ihnen mit Enantioselektion, alle anderen mit Diastereoselektion – eingeführt würden. Darüber hoffen wir, demnächst zu berichten.

Die Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (Projekt Qu 15/24), vom *Fonds der Chemischen Industrie*, vom *Bundesministerium für Wirtschaft* (Projekt 6845 AIF) und von der *Hoechst AG* gefördert. Dr. G. Zimmermann versorgte uns mit zahlreichen NMR-Spektren, Prof. D. Rehm unterstützte uns durch ausgedehnte Literaturrecherchen. Die Elementaranalysen wurden von M. Pustoslavsek bestimmt. U. May, E. Müller und G. Stracke haben sämtliche Analysen und Trennungen durch HPLC besorgt. Wir bedanken uns bei den genannten Institutionen und bei den erwähnten Damen und Herren für ihre wirkungsvolle Kooperation.

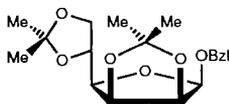
Experimenteller Teil

Allgemeines. Es gelten hier die in [4] [5] gemachten Angaben. FT-IR: FT-IR-Spektrometer Perkin-Elmer 1640. NMR: Bruker AM 250 mit Aspect 3000-Computer.

1. Darstellung der C₆-Zuckerbausteine 3 und 11. – 1.1. *Benzyl 2,3:5,6-Di-O-isopropyliden- α -D-mannofuranosid (6) und Benzyl 2,3:5,6-Di-O-isopropyliden- β -D-mannofuranosid (31).* In einem ausgeheizten 250-ml-Dreihalskolben wurden unter N₂ 10,00 g (38,4 mmol) des Anomerengemisches vom Typ 5 und 8,84 ml (76,8 mmol) PhCH₂Cl in 150 ml H₂O-freiem DMF unter magnetischem Rühren gelöst und innerhalb 1 h 1,84 g (46,0 mmol) einer 60% Suspension von NaH in Mineralöl portionsweise zugefügt; bei der Zugabe des NaH beobachtete man eine rege Gas-Entwicklung und nach kurzer Zeit fiel ein weisser Feststoff aus; die Innentemp. stieg von 20° auf 30° an. Die gelbe Suspension wurde 6 h bei RT. gerührt (DC-Kontrolle: Hexan/AcOEt 4:1). Man verteilte die Reaktionslg. zwischen 300 ml CH₂Cl₂ und 30 ml H₂O, trennte die Phasen, extrahierte die wässr. Phase noch 3mal mit je 150 ml CH₂Cl₂ und trocknete die vereinigten org. Extrakte (MgSO₄). Das Lsgm. wurde i. V. entfernt und das verbleibende DMF und PhCH₂Cl durch Kugelrohr-Destillation (Badtemp. 50°/0,1 Torr) abgetrennt. Das erhaltene gelbe Öl reinigte man durch FC an 250 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 10:1, dann Hexan/AcOEt 4:1). Man erhielt zunächst eine unpolarere Komponente, die nach Entfernen des Lsgm. i. V. kristallisierte. Nach Kristallisation (MeOH/H₂O) wurden 12,00 g (89%) 6 als farblose Kristalle erhalten. Eine anal. Probe erhielt man durch Kristallisation aus AcOEt/Pentan. Schmp. 57,5–58° (AcOEt/Pentan; [7]: 54–55° (H₂O/MeOH)). DC (Hexan/AcOEt 4:1): R_f 0,51. $[\alpha]_D^{20} = +80,2^\circ$ ($c = 1,000$, Aceton); $[\alpha]_{578}^{20} = +83,7^\circ$; $[\alpha]_{546}^{20} = +94,8^\circ$; $[\alpha]_{436}^{20} = +159,3^\circ$; $[\alpha]_{365}^{20} = +246,3^\circ$ ([7]: $[\alpha]_{365}^{20} = +76,5^\circ$ ($c = 1,1$, Aceton)). IR (KBr): 3100w, 3080w, 3040w (arom. CH); 1610w, 1590w, 1500w (arom. C=C); 1380s (CH₃); 1115s, 1080s, 1065s, 1020s (C–O); 735s, 690m (monosubst. Benzol). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,32 (s, CH₃(2,3-O-Isopropyliden)); 1,39 (s, CH₃(5,6-O-Isopropyliden)); 1,46 (s, CH₃(2,3-O-Isopropyliden), CH₃(5,6-O-Isopropyliden)); 3,97 (dd, J(H–C(4), H–C(5)) = 7,7, J(H–C(4), H–C(3)) = 3,5, H–C(4)); überlagert von 3,98 (dd, J(H–C(6), H'–C(6)) = 8,7, J(H–C(6), H–C(5)) = 4,5, H–C(6)); 4,11 (dd, J(H'–C(6), H–C(6)) = 8,7, J(H'–C(6), H–C(5)) = 6,3, H'–C(6)); 4,41 (ddd, J(H–C(5), H–C(4)) = 7,7, J(H–C(5), H'–C(6)) = 6,3, J(H–C(5), H–C(6)) = 4,5, H–C(5)); 4,49 (d, J(PhCH₂, PhCH₂) = 11,9, 1 H, PhCH₂); 4,63 (d, J(PhCH₂, PhCH₂) = 11,0, 1 H, PhCH₂); überlagert von 4,64 (d, J(H–C(2), H–C(3)) = 5,6, H–C(2)); 4,80 (dd, J(H–C(3), H–C(2)) = 5,9, J(H–C(3), H–C(4)) = 3,6, H–C(3)); 5,07 (s, H–C(1)); 7,29–7,38 (m, 5 arom. H). Die Zuordnung der ¹H-Signale erfolgte durch ein (¹H, ¹H)-COSY-Experiment. Das Signal bei 4,64 (H–C(2)) zeigte Kreuzsignale zum dd bei 4,80 (H–C(3)), dieses zum Signal bei 3,97 (H–C(4)), das seinerseits eine Korrelation zum Signal bei 4,41 (H–C(5)) besass. H–C(5) wies Kreuzsignale zu den Signalen bei 3,98 (H–C(6)) und 4,11 (H'–C(6)) auf. Anal. ber. für C₁₉H₂₆O₆ (350,41): C 65,13, H 7,48; gef.: C 65,14, H 7,38. Weiterhin konnte eine polarere Komponente erhalten werden, die durch präp. HPLC (Hexan/AcOMe 10:2 und 20% CH₂Cl₂, Nucleosil 50-10, Refraktom.) weiter gereinigt wurde. Man erhielt 0,95 g (7%) 31 als farbloses Öl. DC (Hexan/AcOEt 4:1): R_f 0,21. $[\alpha]_D^{20} = -78,7^\circ$ ($c = 1,109$, CHCl₃); $[\alpha]_{578}^{20} = -82,3^\circ$; $[\alpha]_{546}^{20} = -93,3^\circ$; $[\alpha]_{436}^{20} = -157,5^\circ$; $[\alpha]_{365}^{20} = -246,1^\circ$ ([8]: $[\alpha]_{365}^{20} = -35,9^\circ$ ($c = 0,85$, CHCl₃)). FT-IR (Film): 3064w, 3031w (arom. CH); 1606w, 1498w (arom. C=C); 1380s, 1371s (CH₃); 1255s, 1214s, 1154s, 1119s, 1068s, 1044s, 1026s (C–O); 738m, 699m (monosubst. Benzol). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,36 (s, CH₃(2,3-O-Isopropyliden)); 1,38 (s, CH₃(5,6-O-Isopropyliden)); 1,44 (s, CH₃(5,6-O-Isopropyliden)); 1,56 (s, CH₃(2,3-O-Isopropyliden)); 3,58 (dd, J(H–C(4), H–C(5)) = 7,8, J(H–C(4), H–C(3)) = 4,0, H–C(4)); 4,09 (d, J(H–C(6), H–C(5)) = 5,3, 2 H–C(6)); 4,47 (dt, J(H–C(5), H–C(4)) = 7,8, J(H–C(5), H–C(6)) = 5,3, H–C(5)); 4,59 (dd, J(H–C(2), H–C(3)) = 6,1, J(H–C(2), H–C(1)) = 3,6, H–C(2)); 4,67 (d, J(PhCH₂, PhCH₂) = 12,5, 1 H, PhCH₂); 4,70 (dd, J(H–C(3), H–C(2)) = 6,2, J(H–C(3), H–C(4)) = 4,0, H–C(3)); 4,75 (d, J(H–C(1), H–C(2)) = 3,6, H–C(1)); 4,92 (d, J(PhCH₂, PhCH₂) = 12,4, 1 H, PhCH₂); 7,27–7,40 (m, 5 arom. H). ¹³C-NMR (CDCl₃): 24,99 (q, CH₃(2,3-O-Isopropyliden)); 25,16 (q, CH₃(5,6-O-Isopropyliden)); 25,58 (q, CH₃(5,6-O-Isopropyliden)); 26,85 (q, CH₃(2,3-O-Isopropyliden)); 66,69 (t, C(6)); 71,31 (t, PhCH₂); 73,21 (d, C(5)); 77,00 (d, C(4)); 79,00 (d, C(3)); 79,66 (d, C(2)); 101,16 (d, C(1)); 109,05 (s, C(5,6-O-Isopropyliden)); 113,60 (s, C(2,3-O-Isopropyliden)); 127,70 (d, C(p-Ph)); 127,89 (d, 2 C(o-Ph)); 128,24 (d, 2 C(m-Ph)); 137,07 (s, C(ipso-Ph)). Die Zuordnung der ¹³C-Signale erfolgte durch ein (¹H, ¹³C)-COSY-Experiment (CDCl₃; s. Fig. 2). Die Zuordnung der quartären ¹³C-Signale der O-Isopropyliden-Gruppen, der ¹³C-Signale der CH₃(2,3- und 5,6-O-Isopropyliden)-Gruppen, sowie der Verknüpfung der PhCH₂-Schutzgruppe mit O–C(1) erfolgte durch ein (¹H, ¹³C)-COLOC-Experiment (CDCl₃). Das Signal bei 71,31 (PhCH₂) zeigte eine Korrelation zu dem Signal bei 4,75 (H–C(1)). Kreuzsignale beobachtete man zwischen dem ¹³C-Signal bei 109,05 (C(5,6-O-Isopropyliden)) und dem Protonensignal bei 4,09 (H–C(6)). C(5,6-O-Isopropyliden) zeigte weitere Kreuzsignale zu den Signalen bei 1,38 (CH₃(5,6-O-Isopropyliden)) und 1,44 (CH₃(5,6-O-Isopropyliden)). Das ¹³C-Signal bei 113,60 (C(2,3-O-Isopropyliden)) wies Kreuzsignale zu den Signalen bei 1,36 (CH₃(2,3-O-Isopropyliden)) und 1,56 (CH₃(2,3-O-Isopropyliden)) auf. Die β -Konfiguration des anomeren Zentrums sowie die Verknüpfung der PhCH₂-Schutzgruppe mit

Fig. 2. 300-MHz- ^1H , ^{13}C -COSY-Spektrum von **31** in CDCl_3 Tab. 1. Beobachtete NOE-Effekte bei Einstrahlen in verschiedene ^1H -Resonanzen von **31**

Eingestrahlt in	NOE [%]
H-C(1)	H-C(2) (8%); H-C(4) (6%)
H-C(2)	H-C(1) (10%); H-C(3) (5%); H-C(4) (1%)
H-C(3)	H-C(2) (3%); H-C(4) (7%)
H-C(4)	H-C(1) (5%); H-C(3) (7%); H-C(5) (3%); H-C(6) (3%)
H-C(5)	H-C(4) (2%); H-C(6) (2%)
H-C(6)	H-C(4) (2%); H-C(5) (5%)
PhCH_2	H-C(1) (3%); PhCH_2 (20%)
PhCH_2	H-C(1) (1,5%); PhCH_2 (16%)

**31**

O–C(1) erfolgte durch die Aufnahme von NOE-Differenzspektren (s. Tab. 1). Anal. ber. für $C_{10}H_{26}O_6$ (350,41): C 65,13, H 7,48; gef.: C 64,93, H 7,37.

1.2. *Benzyl 5,6-Dideoxy-2,3-O-isopropyliden- α -D-lyxo-hex-5-enofuranosid (9)*. In einem 1-l-Rundkolben löste man 31,17 g (66,8 mmol) **8** in 750 ml Butan-2-on, gab 85,1 g (0,568 mol) NaI hinzu und erhitze die gelbe Suspension unter magnetischem Rühren 12 h unter Rückfluss (Ölbadtemp. 90–100°) [15]. Die dunkelbraune Reaktionslsg. verteilte man zwischen 500 ml Et_2O und 100 ml halbges. wässr. $Na_2S_2O_3$ -Lsg., trennte die Phasen und wusch die org. Phase mit 100 ml und 50 ml halbges. wässr. $Na_2S_2O_3$ -Lsg., bis eine Entfärbung eintrat. Die vereinigten wässr. Phasen extrahierte man 3mal mit 100 ml Et_2O und trocknete ($MgSO_4$) die vereinigten org. Phasen. Chromatographie an 200 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 10:1) und Kristallisation ($MeOH/H_2O$) ergaben 17,42 g (94%) **9** als farblose Kristalle. Eine anal. Probe wurde durch Kristallisation ($MeOH/H_2O$) und Kugelrohr-Destillation (Badtemp. 190°/0,06 Torr) erhalten. Schmp. 37,5–38° ($MeOH/H_2O$; [10]: Öl). DC (Hexan/AcOEt 2:1): R_f 0,71. $[\alpha]_D^{20} = +56,6^\circ$ ($c = 1,033$, $CHCl_3$); $[\alpha]_{1578}^{20} = +59,0^\circ$; $[\alpha]_{1546}^{20} = +66,3^\circ$; $[\alpha]_{1436}^{20} = +106,0^\circ$; $[\alpha]_{365}^{30} = +152,6^\circ$ ([10]); $[\alpha]_D^{25} = +56,6^\circ$ ($c = 1,14$, $CHCl_3$). FT-IR (KBr): 3092w, 3074w, 3062w, 3035m (arom. und vinyl. CH); 1654w, 1646w (vinyl. C=C); 1608w, 1590w, 1499m (arom. C=C); 1384s, 1376s (CH_3); 1099s, 1083s, 1018s (C–O); 999s, 953s (vinyl. CH); 753m, 695s (monosubst. Benzol). 1H -NMR ($CDCl_3$): 1,31 (s, $CH_3(2,3-O$ -Isopropyliden)); 1,47 (s, $CH_3(2,3-O$ -Isopropyliden)); 4,45–4,49 (m, H–C(4)); 4,51 (d, $J(PhCH_2, PhCH_2) = 11,9$, 1 H, $PhCH_2$); 4,66–4,73 (m, H–C(2), H–C(3)); teilweise überlagert durch 4,71 (d, $J(PhCH_2, PhCH_2) = 11,7$, 1 H, $PhCH_2$); 5,12 (s, H–C(1)); 5,35 (ddd, $J(H-C(6), H-C(5)) = 10,4$, $J(H-C(6), H-C(6)) = 1,7$, $J(H-C(6), H-C(4)) = 0,8$, H–C(6)); teilweise überlagert durch 5,42 (ddd, $J(H-C(6), H-C(5)) = 17,4$, $J(H-C(6), H-C(6)) = 1,6$, $J(H-C(6), H-C(4)) = 1,1$, H–C(6)); 6,01 (ddd, erscheint als 7-Linien-Signal, $J(H-C(5), H-C(6)) = 17,4$, $J(H-C(5), H-C(6)) = 10,4$, $J(H-C(5), H-C(4)) = 7,4$, H–C(5)); 7,26–7,38 (m, 5 arom. H). Anal. ber. für $C_{16}H_{20}O_4$ (276,33): C 69,55, H 7,30; gef.: C 69,61, H 7,28.

1.3. *Benzyl 5-Deoxy-2,3-O-isopropyliden- α -D-mannofuranosid (10)*. In einem 250-ml-Dreihalskolben legte man unter N_2 5,65 g (20,45 mmol) **9** in 100 ml H_2O -freiem THF vor und tropfte unter magnetischem Rühren bei RT. 45 ml (22,5 mmol) 0,5M (9-BBN)-Lsg. in THF innerhalb von 30 min zu. Die farblose homogene Lsg. wurde noch 2,5 h gerührt, auf 3° gekühlt und in 10 min 8,2 ml (24,6 mmol) wässr. 3N NaOH-Lsg., dann in 30 min 8,4 ml (73,6 mmol) 30% wässr. H_2O_2 -Lsg. zuge tropft, so dass die Innentemp. 30° nicht überstieg. Man rührte 1 h bei RT.; in dieser Zeit trat eine Trübung auf und ein farbloser Feststoff fiel aus. Nun wurde die Reaktionslsg. zwischen 200 ml Et_2O und 50 ml ges. wässr. $NaHCO_3$ -Lsg. verteilt, die Phasen getrennt und die wässr. Phase 3mal mit je 50 ml Et_2O extrahiert. Nach Trocknen ($MgSO_4$) der vereinigten org. Phasen reinigte man das Rohprodukt durch FC an 200 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 1:1) und anschließende Kugelrohr-Destillation (150–160°/0,025 Torr). Es wurden 5,90 g (98%) **10** als farbloses, laut DC (Hexan/AcOEt 2:1) einheitliches Öl erhalten, das durch einen 'freeze-pump-thaw'-Cyclus zur Kristallisation gebracht wurde. Eine anal. Probe erhielt man durch Kristallisation aus Et_2O /Pentan. Schmp. 38,5–39,5° (Et_2O /Pentan; [10]: Öl). DC (Hexan/AcOEt 2:1): R_f 0,17. $[\alpha]_D^{20} = +97,8^\circ$ ($c = 1,146$, $CHCl_3$); $[\alpha]_{1578}^{20} = +102,1^\circ$; $[\alpha]_{1546}^{20} = +115,6^\circ$; $[\alpha]_{1436}^{20} = +194,1^\circ$; $[\alpha]_{365}^{30} = +299,3^\circ$ ([10]); $[\alpha]_D^{25} = +97^\circ$ ($c = 1,03$, $CHCl_3$). FT-IR (KBr): 3310s (OH); 3088w, 3064w, 3028w (arom. CH); 1608w, 1586w, 1498w (arom. C=C); 1378m (CH_3); 1087s, 1074s, 1058s, 1024s, 1009s (C–O); 733m, 696s (monosubst. Benzol). 1H -NMR ($CDCl_3$): 1,31 (s, $CH_3(2,3-O$ -Isopropyliden)); 1,46 (s, $CH_3(2,3-O$ -Isopropyliden)); 1,89–2,11 (m, 2 H–C(5), mit D_2O austauschbar, OH); 3,75–3,80 (m, 2 H–C(6)); 4,15 (ddd, $J(H-C(4), H-C(5)) = 8,2$, $J(H-C(4), H-C(5)) = 5,2$, $J(H-C(4), H-C(3)) = 3,3$, H–C(4)); 4,51 (d, $J(PhCH_2, PhCH_2) = 11,9$, 1 H, $PhCH_2$); 4,64–4,70 (m, H–C(2), H–C(3)); teilweise überlagert durch 4,65 (d, $J(PhCH_2, PhCH_2) = 11,8$, 1 H, $PhCH_2$); 5,09 (s, H–C(1)); 7,27–7,38 (m, 5 arom. H). Anal. ber. für $C_{16}H_{22}O_5$ (294,35): C 65,29, H 7,53; gef.: C 65,08, H 7,57.

1.4. *Benzyl 2,3-O-isopropyliden- α -D-lyxo-hexodialdofuranosid(1,4) (3)*. Unter N_2 wurden 0,52 ml (5,9 mmol) Oxalylchlorid in 14 ml H_2O -freiem CH_2Cl_2 vorgelegt und auf –70° gekühlt. Unter magnetischem Rühren setzte man 0,91 ml (12,8 mmol) H_2O -freies DMSO so zu, dass die Temp. –60° nicht überstieg. Man kühlte wiederum auf –70° und rührte 10 min. Nun wurden 1,57 g (5,3 mmol) **10**, gelöst in 6 ml H_2O -freiem CH_2Cl_2 , so zuge tropft, dass die Innentemp. nicht über –55° anstieg. Nach Kühlen auf –75° rührte man weitere 15 min. Anschließend wurden 3,7 ml (26,7 mmol) Et_3N zuge tropft, wobei die Temp. nicht über –60° anstieg. Im auftauenden Kältebad rührte man 50 min; die Innentemp. betrug –25°. Je 60 ml H_2O und CH_2Cl_2 wurden zugesetzt und nach Phasentrennung die wässr. Phase mit 60 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden je einmal mit je 60 ml 1N wässr. HCl-Lsg. und ges. wässr. $NaHCO_3$ -Lsg. gewaschen und getrocknet ($MgSO_4$). FC an 85 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 4:1) lieferte 1,42 g (93%) **3** als farbloses Öl, das beim Steben im Tiefkühlschrank zu einem farblosen Feststoff kristallisierte. Schmp. 31,5–33°. DC (Hexan/AcOEt 2:1): R_f 0,43. $[\alpha]_D^{20} = +92,5^\circ$ ($c = 1,255$, $CHCl_3$); $[\alpha]_{1578}^{20} = +96,6^\circ$; $[\alpha]_{1546}^{20} = +109,7^\circ$; $[\alpha]_{1436}^{20} = +185,4^\circ$; $[\alpha]_{365}^{30} = +291,2^\circ$. FT-IR (Film): 3089w, 3064w, 3032w (arom. CH); 2731w (CH, Aldehyd); 1725s (C=O Aldehyd); 1607w, 1587w, 1497w (arom. C=C); 1382m, 1375m (CH_3); 1210m, 1164m, 1086s, 1022m (C–O); 738w, 700w (monosubst. Benzol). 1H -NMR ($CDCl_3$): 1,30 (s, $CH_3(2,3-O$ -

Isopropyliden)); 1,44 (*s*, CH₃(2,3-*O*-Isopropyliden)); 2,87 (*dd*, *J*(H-C(5), H-C(4)) = 6,4, *J*(H-C(5), H-C(6)) = 1,4, 2 H-C(5)); 4,42–4,48 (*m*, H-C(4)); 4,48 (*d*, *J*(PhCH₂, PhCH₂) = 11,9, 1 H, PhCH₂); 4,66 (*d*, *J*(H-C(2), H-C(3)) = 6,1, H-C(2)); 4,67 (*d*, *J*(PhCH₂, PhCH₂) = 11,6, 1 H, PhCH₂); 4,77 (*dd*, *J*(H-C(3), H-C(2)) = 5,9, *J*(H-C(3), H-C(4)) = 3,7, H-C(3)); 5,08 (*s*, H-C(1)); 7,26–7,36 (*m*, 5 arom. H); 9,81 (*t*, *J*(H-C(6), H-C(5)) = 1,4, H-C(6)). Anal. ber. für C₁₆H₂₀O₅ (292,3): C 65,74, H 6,90; gef.: C 65,81, H 6,93.

1.5. *Benzyl 5-Deoxy-2,3-O-isopropyliden-6-O-(p-toluolsulfonyl)-α-D-mannofuranosid (11)*. In 25 ml H₂O-freiem Pyridin löste man 1,34 g (4,55 mmol) **10** unter N₂, kühlte auf 3° und tropfte in 10 min eine Lsg. von 1,74 g (9,1 mmol) TsCl in 5 ml H₂O-freiem CHCl₃ unter magnetischem Rühren zu. Die gelbe Reaktionslsg. wurde für 18 h bei –20° im Tiefkühlschrank aufbewahrt, in 150 ml Et₂O aufgenommen und 3mal mit je 100 ml und 1mal mit 50 ml wässr. 1N HCl-Lsg. gewaschen. Die vereinigten wässr. Phasen extrahierte man 2mal mit je 50 ml Et₂O und wusch die vereinigten org. Phasen mit 40 ml ges. wässr. NaHCO₃-Lsg., trocknete (MgSO₄) und chromatographierte das Rohprodukt an 40 g Kieselgel (Hexan/Et₂O 3:1). Es wurden 2,04 g (99%) **11** als farbloses, laut DC (Hexan/AcOEt 4:1) einheitliches zähes Öl erhalten. Eine anal. Probe wurde durch Chromatographie an wenig Kieselgel (Hexan/AcOEt 4:1) erhalten. DC (Hexan/AcOEt 4:1): *R_f* 0,24. [α]_D²⁰ = +71,9° (*c* = 2,617, CHCl₃); [α]_D²⁰ = +75,0°; [α]_D³⁰ = +85,0°; [α]_D³⁶ = +142,2°; [α]_D³⁶ = +219,0°. FT-IR (Film): 3088w, 3064w, 3032w (arom. CH); 1598w, 1496w (arom. C=C); 1362s, 1189s, 1177s (SO₂); 1114s, 1078s, 1020s (C–O); 816m, 771m (1,4-disubst. Benzol); 743m, 700m (monosubst. Benzol). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,27 (*s*, CH₃(2,3-*O*-Isopropyliden)); 1,39 (*s*, CH₃(2,3-*O*-Isopropyliden)); 2,01–2,13 (*m*, 2 H-C(5)); 2,40 (*s*, CH₃ von Ts); 4,10 (*ddd*, erscheint als 7-Linien-Signal, *J*(H-C(4), H-C(5)) = 8,4, *J*(H-C(4), H'-C(5)) = 5,6, *J*(H-C(4), H-C(3)) = 3,5, H-C(4)); 4,21 (*ψt*, *J* ≈ 6,2, 2 H-C(6)); 4,37 (*d*, *J*(PhCH₂, PhCH₂) = 11,8, 1 H, PhCH₂); 4,54–4,62 (*m*, H-C(2), H-C(3)); überlagert durch 4,58 (*d*, *J*(PhCH₂, PhCH₂) = 11,8, 1 H, PhCH₂); 4,99 (*s*, H-C(1)); 7,25–7,37 (*m*, 5 arom. H, 2 *m*-H von Ts); 7,79 (*ψd*, *J* ≈ 8,3, 2 *o*-H von Ts). Anal. ber. für C₂₃H₂₈O₇S (448,53): C 61,59, H 6,29, S 7,15; gef.: C 61,57, H 6,33, S 7,27.

2. *Darstellung der C₁₀- und C₁₁-Bausteine für die Kettenverlängerung.* – 2.1. *Von 14 und 16 zu den C₁₀-Bausteinen 4c und 4d.* 2.1.1. (2*S*,2'*RS*)-10-(tetrahydropyran-2'-yloxy)decan-2-ol (**4a**). In einem ausgeheizten 250-ml-Dreihalskolben wurden 1,09 g (44,8 mmol) Mg-Griess mit 30 ml H₂O-freiem und N₂-ges. THF überschichtet und nach Zugabe von 50 ml 1,2-Dibromoethan zum Sieden erhitzt. Man tropfte innerhalb von 45 min unter magnetischem Rühren eine Lsg. von 11,40 g (40,83 mmol) (2'*RS*)-Bromo-7-[(tetrahydropyran-2-yl)oxy]heptan (**16**; s. [16]) in 50 ml H₂O-freiem und N₂-ges. THF zu, erhitze noch weitere 3,75 h unter Rückfluss und liess auf RT. abkühlen. Die grau-braune Suspension wurde nun durch eine 'Flexneedle' in 5 min zu einer magnetisch gerührten, auf –70° gekühlten Suspension von 0,85 g (4,1 mmol) (Cycloocta-1,5-dien)kupfer(I)-chlorid [17] und 1,63 g (28,06 mmol) (S)-Methyloxiran (**14**) [12] (98% ee [14]) in 60 ml H₂O-freiem und N₂-ges. THF zugefügt; man beobachtete eine Farbänderung von weiss, gelb, orange, rotbraun, dunkelbraun, violett nach tiefdunkelblau; die Temp. stieg von –70° auf –15°. Man liess auf RT. erwärmen und rührte noch 15 h. Die Reaktionslsg. wurde zwischen 250 ml Et₂O und 100 ml ges. wässr. NH₄Cl-Lsg. verteilt, die Phasen getrennt und die wässr. Phase 3mal mit je 75 ml Et₂O extrahiert. Nach Trocknen (MgSO₄) der vereinigten org. Phasen, Entfernen des Lsgm. i. V. reinigte man das schwach gelbe Rohprodukt durch FC an 100 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 4:1). Es wurden 6,83 g (94% bezogen auf **14**) **4a** als farbloses Öl erhalten. Eine Mittelfraktion wurde zum Erhalt einer anal. Probe separat getrocknet. DC (Hexan/AcOEt 4:1): *R_f* 0,15. [α]_D²⁰ = +5,0° (*c* = 1,300, CHCl₃); [α]_D²⁰ = +5,2°; [α]_D²⁰ = +5,8°; [α]_D³⁰ = +9,3°; [α]_D³⁶ = +13,9°. FT-IR (Film): 3428m (br., OH); 1137s, 1122s, 1077s, 1034s, 1024s (C–O, THP-Ether). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,18 (*d*, *J*(H-C(1), H-C(2)) = 6,2, CH₃-C(2)); 1,31–1,87 (*m*, 2 H-C(3) bis 2 H-C(9), 2 H-C(3') bis 2 H-C(9')), mit D₂O austauschbar, OH); 3,38 (*dt*, *J*(H-C(10), H'-C(10)) = 9,6, *J*(H-C(10), H-C(9)) = 6,6, H-C(10)); 3,46–3,54 (*m*, H-C(6')); 3,73 (*dt*, *J*(H'-C(10), H-C(10)) = 9,6, *J*(H'-C(10), H-C(9)) = 6,9, H-C(10)); teilweise überlagert durch 3,74–3,91 (*m*, H-C(2), H-C(6')); 4,58 (*dd*, *J*(H-C(2'), H-C(3')) = 4,4, *J*(H-C(2'), H'-C(3')) = 2,7, H-C(2')). Anal. ber. für C₁₅H₃₀O₃ (258,40): C 69,72, H 11,70; gef.: C 69,66, H 11,60.

2.1.2. (9*S*)-Decan-1,9-diol (**4b**). In einem 100-ml-Rundkolben löste man 1,406 g (5,44 mmol) **4a** in 50 ml MeOH, gab 62 mg (0,25 mmol) PPTS hinzu und erhitze 2,25 h zum Rückfluss. Nach Zugabe von 10 ml ges. wässr. NaHCO₃-Lsg. wurde das Lsgm. vorsichtig i. V. entfernt, der Rückstand in 100 ml CH₂Cl₂ aufgenommen, mit 30 ml ges. wässr. NaHCO₃-Lsg. gewaschen und die wässr. Phase 3mal mit je 30 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden getrocknet (MgSO₄), das Lsgm. i. V. wurde entfernt und das Rohprodukt an 50 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 1:1) filtriert. Nach Kugelrohr-Destillation (Badtemp. 170°/0,05 Torr) erhielt man 959 mg (quant.) Diol, das bei RT. langsam zu einem farblosen Feststoff kristallisierte. [α]_D²⁰ = +7,0° (*c* = 1,262, CHCl₃); [α]_D²⁰ = +7,3°; [α]_D³⁰ = +8,3°; [α]_D³⁶ = +13,6°; [α]_D³⁶ = +20,5°. Nach fraktionierter Kristallisation (Et₂O) und anschliessender Kugelrohr-Destillation (Badtemp. 170°/0,05 Torr) erhielt man 862 mg (91%) **4b** als farblose Kristalle. Schmp. 28,5–30° (Et₂O). DC (Hexan/AcOEt 1:1): *R_f* 0,18. GC: 2% Carbowax, 200°. [α]_D²⁰ = +7,5° (*c* = 1,614, CHCl₃); [α]_D²⁰ = +7,8°; [α]_D³⁰ = +8,8°; [α]_D³⁶ = +14,6°; [α]_D³⁶ = +21,9°. FT-IR (Film): 3340s (br., OH);

1374*m* (CH₃); 1057*m* (C–O). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,19 (*d*, *J*(H–C(10), H–C(9)) = 6,2, CH₃–C(9)); 1,20–1,59 (*m*, 2 H–C(2) bis 2 H–C(8), mit D₂O austauschbar, 2 OH); 3,64 (*t*, *J*(H–C(1), H–C(2)) = 6,6, 2 H–C(1)); 3,76–3,82 (*m*, H–C(9)). Anal. ber. für C₁₀H₂₂O₂ (174,28): C 68,92, H 12,72; gef.: C 68,68, H 12,53.

2.1.3. (2*S*)-10-Bromodecan-2-ol (**4c**). In einem 250-ml-Dreihalskolben löste man in 50 ml H₂O-freiem CH₂Cl₂ unter N₂ 4,05 g (23,24 mmol) **4b** und 8,48 g (25,6 mmol) CBr₄, kühlte auf 3° und tropfte in 1,5 h eine Lsg. von 7,93 g (30,2 mmol) Ph₃P in 30 ml H₂O-freiem CH₂Cl₂ unter magnetischem Rühren zu. Es wurde 30 min gerührt. Zu der gelben Reaktionslsg. wurden 100 ml Hexan zugefügt und die Lsg. wurde über 100 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 2:1) filtriert. Nach Entfernen des Lsgm. i. V. reinigte man das Filtrat durch FC an 100 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 4:1). Nach Kugelrohr-Destillation (Badtemp. 170°/0,05 Torr) erhielt man 4,83 g (88%) **4c** als farbloses Öl. DC (Hexan/AcOEt 1:1): R_f 0,53. GC: 3% XE 60, 160°. [α]_D²⁰ = +5,6° (*c* = 2,163, CHCl₃); [α]_D²⁰₅₇₈ = +5,9°; [α]_D²⁰₅₄₆ = +6,7°; [α]_D²⁰₄₃₆ = +11,1°; [α]_D²⁰₃₆₅ = +16,5°. Die IR (Film) und ¹H-NMR-Spektren (CDCl₃) stimmten mit denjenigen von *rac*-**4c** (s. [5]; Exper. 2.2.1.2) überein. Anal. ber. für C₁₀H₂₁BrO (237,18): C 50,64, H 8,92, Br 33,69; gef.: C 50,63, H 8,82, Br 33,77.

2.1.4. (9*S*)-1-Bromo-9-[(*tert*-butyl)dimethylsilyloxy]decan (**4d**). In einem 100-ml-Löwenthal-Kolben löste man unter N₂ 4,43 g (18,68 mmol) **4c** und 5,63 g (37,4 mmol) TBDMS-Cl in 50 ml H₂O-freiem CH₂Cl₂, kühlte auf 3° und tropfte unter magnetischem Rühren in 10 min 5,31 ml (35,5 mmol) DBU zu [18], rührte 1,5 h (DC-Kontrolle: Hexan/AcOEt 10:1) bei 3° und verteilte zwischen 50 ml CH₂Cl₂ und 40 ml wässr. 1*N* HCl-Lsg. Die Phasen wurden getrennt, die wässr. Phase wurde mit 20 ml CH₂Cl₂ extrahiert, die vereinigten org. Phasen wurden mit 40 ml ges. wässr. NaHCO₃-Lsg. gewaschen und die org. Phase wurde getrocknet (MgSO₄). Nach Entfernen des Lsgm. i. V. chromatographierte man das farblose Rohprodukt an 75 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 40:1). Es wurden 6,51 g (99%) **4d** als farbloses Öl erhalten. DC (Hexan/AcOEt 10:1): R_f 0,67. GC: 3% XE 60, 160°. [α]_D²⁰ = +8,7° (*c* = 1,161, CHCl₃); [α]_D²⁰₅₇₈ = +9,1°; [α]_D²⁰₅₄₆ = +10,3°; [α]_D²⁰₄₃₆ = +17,4°; [α]_D²⁰₃₆₅ = +27,0°. FT-IR (Film): 1254*s*, 836*s*, 774*s* (TBDMS-Ether). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,04 (*s*, 2 CH₃Si); 0,89 (*s*, *t*-Bu); 1,11 (*d*, *J*(H–C(10), H–C(9)) = 6,1, CH₃–C(9)); 1,28–1,55 (*m*, 2 H–C(3) bis 2 H–C(8)); 1,85 (*quint.*, *J* ≈ 7,0 2 H–C(2)); 3,41 (*t*, *J*(H–C(1), H–C(2)) = 6,8, 2 H–C(1)); 3,74–3,80 (*m*, H–C(9)). Anal. ber. für C₁₆H₃₅BrOSi (351,44): C 54,68, H 10,04, Br 22,74, Si 7,99; gef.: C 54,77, H 9,90, Br 22,78, Si 7,83.

2.2. Von **14** und **17** zum C₁₁-Baustein **18g**. 2.2.1. (2*S*,2'*RS*)-11-[(*Tetrahydropyran*-2-yl)oxy]undecan-2-ol (**18a**). Unter Ar legte man 0,87 g (35,8 mmol) Mg-Griess vor und überschichtete diesen mit 8 ml H₂O-freiem und N₂-ges. THF. Nach Zugabe von 0,12 ml 1,2-Dibromoethan wurde zum Sieden erhitzt und innerhalb von 1,5 h eine Lsg. von 10,02 g (34,17 mmol) (2'*RS*)-1-Bromo-8-[(*tetrahydropyran*-2-yl)oxy]octan (**17**; s. [16]) in 80 ml H₂O-freiem und N₂-ges. THF unter magnetischem Rühren zugetropft. Anschliessend erhitzte man weitere 1,5 h unter Rückfluss. Nach dem Abkühlen wurde die dunkle, durchsichtige Reagenzslg. mit 80 ml H₂O-freiem und N₂-ges. THF verdünnt, 0,5 h lang bei RT. gerührt und dann auf –20° abgekühlt. Unter intensivem Rühren gab man nun 3,10 ml (44,25 mmol) **14** [12] (95% ee [14]) rasch hinzu. Sodann wurde in einer Portion mit 0,62 g (2,98 mmol) (Cycloocta-1,5-dien)kupfer(I)-chlorid [17] versetzt, worauf sich die Lsg. dunkel verfärbte und die Temp. kurzzeitig auf 5° anstieg. Man liess auf RT. erwärmen, rührte über Nacht und verteilte zwischen 80 ml ges. wässr. NH₄Cl-Lsg. und 160 ml Et₂O. Die wässr. Phase wurde 2mal mit je 100 ml Et₂O extrahiert, die vereinigten org. Phasen wurden getrocknet (MgSO₄) und vom Lsgm. i. V. befreit. Das Rohprodukt wurde durch FC an 200 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 4:1, später 2:1) gereinigt. Man erhielt 6,79 g (73% bezogen auf **17**) **18a** als farbloses Öl. DC (Hexan/AcOEt 2:1): R_f 0,35. [α]_D²⁰ = +4,4° (*c* = 2,670, CHCl₃); [α]_D²⁰₅₇₈ = +4,5°; [α]_D²⁰₅₄₆ = +5,3°; [α]_D²⁰₄₃₆ = +8,7°; [α]_D²⁰₃₆₅ = +13,0°. IR (Film): 3420*s* (br. OH); 1375*m* (CH₃); 1200*m*, 1120*m*, 1020*s* (C–O, THP-Ether). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,18 (*d*, *J*(H–C(1), H–C(2)) = 6,2, CH₃–C(2)); 1,29–1,84 (*m*, 2 H–C(3) bis 2 H–C(10), 2 H–C(3') bis 2 H–C(5')), mit D₂O austauschbar, OH); 3,38 (*dt*, *J*(H–C(11), H–C(11)) = 9,6, *J*(H–C(11), H–C(10)) = 6,7, H–C(11)); 3,50 (*m*, H–C(6')); 3,68–3,91 (*m*, H–C(6'), H–C(2), sowie bei 3,73 (*dt*, *J*(H–C(11), H–C(11)) = 9,6, *J*(H–C(11), H–C(10)) = 6,9, H–C(11)); 4,58 (*m*, H–C(2')). Anal. ber. für C₁₆H₃₂O₃ (272,43): C 70,54, H 11,84; gef.: C 70,33, H 11,68.

2.2.2. (2'*S*,2'*RS*)-Essigsäure-{1-methyl-10-[(*tetrahydropyran*-2-yl)oxy]decyl}ester (**18b**). Verbindung **18a** (7,97 g, 29,26 mmol) wurde in 120 ml H₂O-freiem CH₂Cl₂ sowie 40 ml H₂O-freiem Pyridin gelöst und auf 0° gekühlt. Zu dieser magnetisch gerührten Lsg. gab man 13,8 ml (146,3 mmol) Ac₂O, liess auf RT. erwärmen und rührte über Nacht. Zur Aufarbeitung nahm man die Lsg. in 350 ml Et₂O auf und wusch mit wässr. 10% HCl-Lsg., bis die wässr. Phase sauer reagierte. Die org. Phase wurde nacheinander mit 30 ml wässr. 3*N* NaOH-Lsg., 80 ml ges. wässr. NaHCO₃-Lsg. sowie mit 50 ml ges. wässr. NaCl-Lsg. gewaschen und getrocknet (MgSO₄). Nach Entfernen des Lsgm. i. V. wurde das Rohprodukt durch FC an 240 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 4:1) gereinigt, wonach sich 9,03 g (98%) **18b** als farbloses Öl isolieren liessen. DC (Hexan/AcOEt 4:1): R_f 0,4. [α]_D²⁰ = +0,8° (*c* = 3,169, CHCl₃); [α]_D²⁰₅₇₈ = +0,85°; [α]_D²⁰₅₄₆ = +1,0°; [α]_D²⁰₄₃₆ = +1,1°; [α]_D²⁰₃₆₅ = < +0,1°. IR (Film): 1735*s* (C=O, AcO); 1370*m* (CH₃); 1240*s* (C–O, AcO); 1115*m*, 1020*s* (C–O). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,20 (*d*, *J*(CH₃–C(1'), H–C(1')) = 6,3, CH₃–C(1'));

1,28–1,88 (*m*, 2 H–C(2') bis 2 H–C(9')), sowie 2 H–C(3'') bis 2 H–C(5''); 2,03 (*s*, CH₃COO); 3,38 (*dt*, *J*(H–C(10'), H–C(10'')) = 9,6, *J*(H–C(10'), H–C(9'')) = 6,7, H–C(10'')); 3,50 (*m*, H–C(6'')); 3,73 (*dt*, *J*(H–C(10'), H–C(10'')) = 9,6, *J*(H–C(10'), H–C(9'')) = 6,9, H–C(10'')); 3,87 (*m*, H–C(6'')); 4,58 (*m*, H–C(2'')); 4,88 (*m*, H–C(1'')). Anal. ber. für C₁₈H₃₄O₄ (314,47): C 68,75, H 10,90; gef.: C 68,87, H 10,91.

2.2.3. (*2'S*)-Essigsäure-(10-hydroxy-1-methyldecyl)ester (**18c**). Eine Lsg. von 2,65 g (8,43 mmol) **18b** in 45 ml H₂O-freiem MeOH wurde mit 2 Spatelspitzen PPTS versetzt und 2,5 h lang unter magnetischem Rühren zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten gab man 3 Spatelspitzen NaHCO₃ hinzu und rührte 1 h lang bei RT. Anschliessend wurde das Lsgm. vorsichtig i. V. abgezogen und der heterogene Rückstand in 10 ml H₂O und 50 ml Et₂O aufgenommen. Die wässr. Phase extrahierte man 2mal mit je 15 ml Et₂O nach. Die org. Phasen wurden vereinigt und getrocknet (MgSO₄). Schliesslich entfernte man das Lsgm. i. RV. und chromatographierte den Rückstand an 55 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 4:1), wonach sich 1,84 g (95%) **18c** als farbloses Öl isolieren liessen. DC (Hexan/AcOEt 4:1): *R*_f 0,2. [α]_D²⁰ = +1,6° (*c* = 2,049, CHCl₃); [α]₅₇₈²⁰ = +1,6°; [α]₅₄₆²⁰ = +1,7°; [α]₄₃₆²⁰ = +2,0°; [α]₃₆₅²⁰ = +0,9°; IR (Film): 3380s (br., OH); 1735s (C=O Acetat); 1370m (CH₃); 1245s (C–O, Acetat); 1125m, 1050m, 1020m (C–O). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,20 (*d*, *J*(CH₃–C(1'), H–C(1'')) = 6,3, CH₃–C(1')); 1,28–1,61 (*m*, 2 H–C(2') bis 2 H–C(9')), darunter bei 1,43 (br. *s*, mit D₂O austauschbar, OH); 2,02 (*s*, CH₃COO); 3,63 (*ψt*, *J* ≈ 6,5, 2 H–C(10'')); 4,89 (*m*, H–C(1')). Anal. ber. für C₁₃H₂₆O₃ (230,35): C 67,78, H 11,38; gef.: C 67,68, H 11,35.

2.2.4. (*2'S*)-Essigsäure-(10-bromo-1-methyldecyl)ester (**18d**). Eine Lsg. von 1,45 g (6,29 mmol) **18c** und 2,22 g (6,69 mmol) CBr₄ in 70 ml H₂O-freiem CH₂Cl₂ wurde auf 0° gekühlt und portionsweise mit 2,14 g (8,16 mmol) Ph₃P versetzt. Anschliessend entfernte man das Kühlbad und rührte 3 h bei RT. Danach zog man das Lsgm. i. RV. ab, filtrierte den Rückstand an 55 g Kieselgel (CH₂Cl₂/Et₂O 10:1) und unterwarf das erhaltene Rohprodukt einer fraktionierten Kugelrohr-Destillation. Hierbei wurde zunächst CHBr₃ und nicht umgesetztes CBr₄ (Badtemp. 50–75°/0,3 Torr) entfernt, danach das Produkt (Badtemp. 90–110°/0,3 Torr) destilliert. Man erhielt 1,80 g (98%) **18d** als farbloses Öl. DC (Hexan/AcOEt 4:1): *R*_f 0,45. [α]_D²⁰ = +0,9° (*c* = 3,072, CHCl₃); [α]₅₇₈²⁰ = +0,9°; [α]₅₄₆²⁰ = +1,0°; [α]₄₃₆²⁰ = +0,9°; [α]₃₆₅²⁰ = –0,3°. IR (Film): 1735s (C=O, Acetat); 1370m (CH₃); 1245s (C–O, Acetat); 1125m, 1015m (C–O). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,20 (*d*, *J*(CH₃–C(1'), H–C(1'')) = 6,3, CH₃–C(1')); 1,28–1,61 (*m*, 2 H–C(2') bis 2 H–C(8'')); 1,79–1,91 (*m*, 2 H–C(9'')); 2,03 (*s*, CH₃COO); 3,41 (*t*, *J*(H–C(10'), H–C(9'')) = 6,9, 2 H–C(10'')); 4,83–4,94 (*m*, H–C(1')). Anal. ber. für C₁₃H₂₅O₂Br (293,25): C 53,25, H 8,59; gef.: C 53,14, H 8,67.

2.2.5. (*2S*)-11-(Phenylthio)undecan-2-ol (**18e**). Verbindung **18d** (1,71 g, 5,83 mmol) wurde in 60 ml H₂O-freiem MeOH unter magnetischem Rühren gelöst. Hierzu gab man 0,62 ml (5,86 mmol) PhSH sowie 0,75 g (13,88 mmol) NaOMe, rührte das Gemisch 20 min lang bei RT. und erhitzte 4 h lang unter Rückfluss. Anschliessend wurde das Lsgm. i. V. vorsichtig entfernt und der feste, kristalline Rückstand zwischen 10 ml H₂O und 100 ml Et₂O verteilt. Man säuerte mit 2N wässr. HCl-Lsg. an, trennte die Phasen und wusch die org. Phase nacheinander mit 15 ml ges. wässr. NaHCO₃- und 10 ml ges. wässr. NaCl-Lsg. Die wässr. Phasen wurden mit 20 ml Et₂O extrahiert, die org. Phasen vereinigt und getrocknet (MgSO₄). Nach Abziehen des Lsgm. i. V. filtrierte man den festen Rückstand an 55 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 4:1, später 2:1) und erhielt 1,61 g (98%) **18e** als farbloses, kristallines Produkt. Eine Probe wurde für anal. Zwecke aus Hexan/AcOEt kristallisiert. DC (Hexan/AcOEt 4:1): *R*_f 0,2. Schmp. 65° (Hexan/AcOEt). [α]_D²⁰ = +6,8° (*c* = 1,998, CHCl₃); [α]₅₇₈²⁰ = +7,2°; [α]₅₄₆²⁰ = +8,1°; [α]₄₃₆²⁰ = +13,3°; [α]₃₆₅²⁰ = +19,8°. IR (KBr): 3440s (OH); 3400s (br., OH mit H-Brücke); 3070w (arom. CH); 1585m (arom. C=C); 1125m, 1090m, 1070m, 1020m (C–O); 730s, 680s (monosubst. Benzol). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,18 (*d*, *J*(H–C(1), H–C(2)) = 6,1, CH₃); 1,22–1,42 (*m*, 2 H–C(3) bis 2 H–C(9) sowie mit D₂O austauschbar, OH); 1,60–1,69 (*m*, 2 H–C(10)); 2,91 (*t*, *J*(H–C(11), H–C(10)) ≈ 7,3, 2 H–C(11)); 3,78 (*m*, H–C(2)); 7,13–7,34 (*m*, 5 arom. H). Anal. ber. für C₁₇H₂₈OS (280,47): C 72,80, H 10,06, S 11,43; gef.: C 72,68, H 10,01, S 11,55.

2.2.6. (*2S*)-11-(Phenylsulfonyl)undecan-2-ol (**18f**). In einem 100-ml-Rundkolben wurden 1,57 g (5,60 mmol) **18e** in 60 ml H₂O-freiem MeOH unter magnetischem Rühren gelöst und auf 0° gekühlt. Dazu gab man portionsweise 5,07 g (23,1 mmol) 80% MCPBA, spülte mit 10 ml H₂O-freiem MeOH nach, liess auf RT. erwärmen und rührte über Nacht. Nach 16 h wurde das Lsgm. i. V. entfernt und der Rückstand zwischen 100 ml Et₂O und 10 ml H₂O verteilt. Man gab 20 ml wässr. 3N NaOH-Lsg. hinzu, trennte die Phasen und wusch die org. Phase mit 15 ml ges. wässr. NaCl-Lsg. Die wässr. Phasen wurden noch 3mal mit je 20 ml Et₂O/CH₂Cl₂ 3:1 extrahiert, die vereinigten org. Phasen getrocknet (MgSO₄) und vom Lsgm. befreit. Den Rückstand filtrierte man an 45 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 2:1, später 1:1) und erhielt 1,74 g (99%) **18f** als farblose, kristalline Verbindung. Für anal. Zwecke wurde eine Probe aus AcOEt/Hexan kristallisiert. Schmp. 62–63° (AcOEt/Hexan). DC (Hexan/AcOEt 2:1): *R*_f 0,17. [α]_D²⁰ = +4,1° (*c* = 3,057, CHCl₃); [α]₅₇₈²⁰ = +4,4°; [α]₅₄₆²⁰ = +4,9°; [α]₄₃₆²⁰ = +8,2°; [α]₃₆₅²⁰ = +12,2°. IR (KBr): 3500s (OH); 3070w, 3055w (arom. CH); 1395m, 1375m (CH₃); 1310s, 1275s, 1145s (SO₂); 1115m, 1100m, 1080m, 1070m, 1020m (C–O); 715s, 680s (monosubst. Benzol). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,19 (*d*, *J*(H–C(1), H–C(2)) = 6,2, CH₃–C(2)); 1,24–1,50 (*m*, 2 H–C(3) bis 2 H–C(9)); 1,65–1,76 (*m*, 2 H–C(10)); 3,05–3,11 (*m*, 2 H–C(11)); 3,75–3,86 (*m*, H–C(2)); 4,90 (br. *s*, mit D₂O austauschbar, OH); 7,40–7,70 (*m*, 2 *m*-H,

p-H); 7,90–8,09 (*m*, 2 *o*-H). Anal. ber. für C₁₇H₂₈O₃S (312,47): C 65,35, H 9,03, S 10,26; gef.: C 65,19, H 8,95, S 10,12.

2.2.7. (10*S*)-10-[[*tert*-Butyl]dimethylsilyloxy]-1-(phenylsulfonyl)undecan (**18g**). Zu einer Lsg. von 1,62 g (5,18 mmol) **18f** in 8 ml H₂O-freiem DMF wurden unter Eiskühlung nacheinander 850 mg (12,5 mmol) Imidazol, 940 mg (6,24 mmol) TBDMS-Cl und eine Spatelspitze DMAP gegeben, sodann die Kühlung entfernt und 3,5 d unter H₂O-Ausschluss bei RT. gerührt. Danach nahm man das Reaktionsgemisch in 80 ml Et₂O/Hexan 1:1 auf und wusch mit 20 ml ges. wässr. NH₄Cl-Lsg. Die wässr. Phase wurde mit 60 ml Et₂O/Hexan 1:1 und mit 50 ml Et₂O extrahiert, die vereinigten org. Phasen wurden mit 10 ml ges. wässr. NaCl-Lsg. gewaschen und getrocknet (MgSO₄). Nach Entfernen des Lsgm. i. V. chromatographierte man den Rückstand an 55 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 4:1) und erhielt 2,18 g (99%) **18g** als farbloses Öl. DC (Hexan/AcOEt 2:1): R_f 0,5. [α]_D²⁰ = +7,1° (*c* = 2,988, CHCl₃); [α]_D³⁰ = +7,4°; [α]_D³⁵ = +21,2°. IR (Film): 3060w (arom. CH); 1590w (arom. C=C); 1305m (SO₂); 1250m (TBDMS-Ether); 1145s (SO₂); 1080m (C–O); 830m, 770m (TBDMS-Ether); 680m (monosubst. Benzol). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,02 (*s*, 2 CH₃Si), 0,86 (*s*, *t*-Bu), 1,09 (*d*, J(H–C(11), H–C(10)) = 6,1, CH₃–C(10)); 1,21–1,41 (*m*, 2 H–C(3) bis 2 H–C(9)); 1,62–1,74 (*m*, 2 H–C(2)); 3,03–3,09 (*m*, 2 H–C(1)); 3,70–3,77 (*m*, H–C(10)); 7,52–7,68 (*m*, 2 *m*-H, *p*-H); 7,88–7,92 (*m*, 2 *o*-H). Anal. ber. für C₂₃H₄₂O₃SSi (426,74): C 64,74, H 9,92, S 7,51, Si 6,58; gef.: C 64,62, H 9,84, S 7,40, Si 6,43.

3. Herstellung der C₁₆-Zwischenverbindungen vom Typ **20a** und **20b**. – 3.1. Durch (*C*–*C*)-Verknüpfung von C₆-Zuckerbaustein **11** mit **4d** unter den Bedingungen der Standardlsg. 3.1.1. (10'*S*)-Benzyl 5-C-{10'-[*tert*-butyl]-dimethylsilyloxy]undecyl}-5-deoxy-2,3-O-isopropyliden-α-D-lyxofuranosid (**19a**). In einem ausgeheizten 100-ml-Löwenthal-Kolben mit Tropftrichter, Septum und Rückflusskühler wurden unter N₂ 138 mg (5,68 mmol) Mg-Griess mit 10 ml H₂O-freiem und N₂-ges. THF überschichtet und nach Zugabe von 10 μl 1,2-Dibromoethan zum Sieden erhitzt. Man tropfte unter magnetischem Rühren innerhalb von 45 min eine Lsg. von 1,81 g (5,15 mmol) **4d** in 20 ml H₂O-freiem und N₂-ges. THF zu, erhitze noch weitere 3 h zum Rückfluss und kühlte die grau-braune Suspension auf –85° ab. Es wurden 107 mg (0,52 mmol) (Cycloocta-1,5-dien)kupfer(I)-chlorid [17] im N₂-Gegenstrom zugesetzt und 1 h gerührt; die Temp. stieg in dieser Zeit von –85° auf –40°. Man kühlte auf –85°, tropfte in 5 min eine Lsg. von 1,19 g (2,65 mmol) **11** in 10 ml H₂O-freiem und N₂-ges. THF zu und liess in 5 h von –85° auf –10° erwärmen; bei –25° lag eine homogene grau-grüne Lsg. vor, die bei etwa –10° eine leichte Rotfärbung annahm. Nach Erreichen von RT. wurde 12 h gerührt, die schwarze Suspension zwischen 100 ml Et₂O und 40 ml ges. wässr. NH₄Cl-Lsg. verteilt und die wässr. Phase 3mal mit je 40 ml Et₂O extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten org. Phasen (MgSO₄) entfernte man das Lsgm. i. V. und reinigte das verbleibende farblose Öl durch FC an 150 g Kieselgel. Es wurden 1,14 g (78%) **19a** als farbloses Öl erhalten. DC (Hexan/AcOEt 10:1): R_f 0,46. [α]_D²⁰ = +49,5° (*c* = 1,227, CHCl₃); [α]_D³⁰ = +51,6°; [α]_D³⁵ = +58,5°; [α]_D⁴⁰ = +98,3°; [α]_D⁴⁵ = +151,9°. FT-IR (Film): 3090w, 3065w, 3032m (arom. CH); 1608w, 1587w, 1497w (arom. C=C); 1380s, 1372s (CH₃); 1254s (TBDMS-Ether); 1087s, 1019s (C–O); 836s, 774s (TBDMS-Ether); 733m, 698m (monosubst. Benzol). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,04 (*s*, 2 CH₃Si); 0,88 (*s*, *t*-Bu); 1,11 (*d*, J(H–C(11'), H–C(10')) = 6,1, CH₃–C(10')); 1,23–1,45 (*m*, 2 H–C(1') bis 2 H–C(9')); darunter 1,27 (*s*, CH₃(2,3-*O*-Isopropyliden)); darunter 1,41 (*s*, CH₃(2,3-*O*-Isopropyliden)); 1,64–1,73 (*m*, 2 H–C(5)); 3,71–3,80 (*m*, H–C(10')); 3,96 (*ψt*, J ≈ 6,5, H–C(4)); 4,55 (*d*, J(PhCH₂, PhCH₂) = 11,8, 1 H, PhCH₂); 4,60–4,63 (*m*, H–C(2), H–C(3)); teilweise überlagert durch 4,66 (*d*, J(PhCH₂, PhCH₂) = 11,8, 1 H, PhCH₂); 5,05 (*s*, H–C(1)); 7,27–7,35 (*m*, 5 arom. H). Anal. ber. für C₃₂H₅₆O₅Si (544,88): C 70,03, H 10,28, Si 5,12; gef.: C 70,10, H 10,24, Si 5,09.

3.1.2. (10'*S*)-5-C-{10'-[*tert*-Butyl]dimethylsilyloxy]undecyl}-5-deoxy-2,3-O-isopropyliden-ε-D-lyxofuranose vom Typ **20a**. Unter N₂ fügte man zu 15 ml fl. NH₃ bei –35° eine Lsg. von 97 mg (0,177 mmol) **19a** in 2 ml H₂O-freiem THF, gab in kleinen Portionen soviel Na zu, bis eine bleibende tiefblaue Färbung zu beobachten war, und liess bei –35° 1 h rühren. Es wurde bis zur Entfärbung tropfenweise 1,2-Dibromoethan zugegeben und nach Abdampfen des NH₃ in 50 ml Et₂O aufgenommen. Man wusch mit 20 ml wässr. 1*N* HCl-Lsg. und 20 ml ges. wässr. NaHCO₃-Lsg., extrahierte die wässr. Phasen je 2mal mit 20 ml Et₂O und trocknete die vereinigten org. Phasen (MgSO₄). Nach Entfernen des Lsgm. i. V. i. RV. und SC an 20 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 4:1) wurden 74 mg (91%) des Anomerengemisches vom Typ **20a** als farbloses, laut DC (Hexan/AcOEt 2:1) einheitliches Öl erhalten. Zu anal. Zwecken wurden zwei analoge Ansätze vereinigt und durch Filtration an wenig Kieselgel (Hexan/AcOEt 4:1) gereinigt. DC (Hexan/AcOEt 4:1): R_f 0,25. [α]_D²⁰ = +15,0° (*c* = 1,013, CHCl₃); [α]_D³⁰ = +15,7°; [α]_D³⁵ = +17,8°; [α]_D⁴⁰ = +29,5°; [α]_D⁴⁵ = +44,5°. FT-IR (Film): 3418m (br., OH); 1372s (CH₃); 1254s (TBDMS-Ether); 1090s, 1066s, 1006s (C–O); 836s, 774s (TBDMS-Ether). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,05 (*s*, 2 CH₃Si); 0,89 (*s*, *t*-Bu); 1,11 (*d*, J(H–C(11'), H–C(10')) = 6,1, CH₃–C(10')); 1,19–1,46 (*m*, 2 H–C(1') bis 2 H–C(9')); darunter 1,32 (*s*, CH₃(2,3-*O*-Isopropyliden)); darunter 1,46 (*s*, CH₃(2,3-*O*-Isopropyliden)); 1,66–1,74 (*m*, 2 H–C(5)); 2,69 (*d*, J(OH, H–C(1)) = 2,4, mit D₂O austauschbar, OH-α-Anomer); 3,74–3,79 (*m*, H–C(10')); 3,87 (*d*, J(OH, H–C(1)) = 12,2, mit D₂O austauschbar, OH-β-Anomer); 4,12 (*ddd*, erscheint als 6-Linien-Signal, J(H–C(4), H–C(5))

= $J(\text{H}-\text{C}(4), \text{H}'-\text{C}(5)) = 6,7$, $J(\text{H}-\text{C}(4), \text{H}-\text{C}(3)) = 3,4$, $\text{H}-\text{C}(4)$ (α -Anomer); 4,48 (*dd*, $J(\text{H}-\text{C}(2), \text{H}-\text{C}(3)) = 6,0$, $J(\text{H}-\text{C}(2), \text{H}-\text{C}(1)) = 3,5$, $\text{H}-\text{C}(2)$ (β -Anomer)); 4,58 (*dd*, $J(\text{H}-\text{C}(3), \text{H}-\text{C}(2)) = 6,1$, $J(\text{H}-\text{C}(3), \text{H}-\text{C}(4)) = 3,2$, $\text{H}-\text{C}(3)$ (β -Anomer)); teilweise überlagert durch 4,59 (*d*, $J(\text{H}-\text{C}(3), \text{H}-\text{C}(3)) = 5,9$, $\text{H}-\text{C}(2)$ (α -Anomer)); 4,65 (*dd*, $J(\text{H}-\text{C}(3), \text{H}-\text{C}(2)) = 5,9$, $J(\text{H}-\text{C}(3), \text{H}-\text{C}(4)) = 3,5$, $\text{H}-\text{C}(3)$ (α -Anomer)); 4,94 (*dd*, $J(\text{H}-\text{C}(1), \text{OH}) = 12,1$, $J(\text{H}-\text{C}(1), \text{H}-\text{C}(2)) = 3,5$, mit D_2O Signalvereinfachung zu *d*, $\text{H}-\text{C}(1)$ (β -Anomer)); 5,35 (*d*, $J(\text{H}-\text{C}(1), \text{OH}) = 2,4$, mit D_2O Signalvereinfachung zu *s*, $\text{H}-\text{C}(1)$ (α -Anomer)); das Verhältnis von α - zu β -Anomerem wurde anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (CDCl_3) zu 25:1 bestimmt. Anal. ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{50}\text{O}_5\text{Si}$ (458,76): C 65,45, H 10,99, Si 6,12; gef.: C 65,53, H 10,80, Si 6,07.

3.1.3. (*10'S*)-Benzyl 5-Deoxy-5-C-(*10'*-hydroxyundecyl)-2,3-O-isopropyliden- α -D-lyxofuranosid (**19b**). In 5 ml H_2O -freiem THF wurden 866 mg (1,58 mmol) **19a** unter N_2 gelöst und 6,2 ml (6,2 mmol) einer 1M Lsg. von TBAF in H_2O -freiem THF zugegeben. Man rührte 24 h (DC-Kontrolle: Hexan/AcOEt 4:1), verteilte die gelbe Lsg. zwischen 100 ml Et_2O und 40 ml ges. wässr. NaCl-Lsg., extrahierte die wässr. Phase 3mal mit je 40 ml Et_2O und trocknete (MgSO_4) die vereinigten org. Phasen. SC an 50 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 4:1) ergab 672 mg (98%) **19b** als farbloses Feststoff vom Schmp. 41–41,5°. DC (Hexan/AcOEt 4:1): R_f 0,21. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +59,0^\circ$ ($c = 1,046$, CHCl_3); $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +61,5^\circ$; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +69,8^\circ$; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +117,1^\circ$; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +180,7^\circ$. FT-IR (Film): 3423m (br., OH); 3088w, 3064w, 3031w (arom. CH); 1608w, 1587w, 1497w (arom. C=C); 1380m, 1372m (CH_3); 1087s, 1017s (C–O); 734m, 698m (monosubst. Benzol). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1,18 (*d*, $J(\text{H}-\text{C}(11'), \text{H}-\text{C}(10')) = 6,2$, $\text{CH}_3-\text{C}(10')$); 1,21–1,45 (*m*, 2 $\text{H}-\text{C}(1')$ bis 2 $\text{H}-\text{C}(9')$), mit D_2O austauschbar, OH); darunter 1,31 (*s*, $\text{CH}_3(2,3\text{-O-Isopropyliden})$); darunter 1,45 (*s*, $\text{CH}_3(2,3\text{-O-Isopropyliden})$); 1,68–1,73 (*m*, 2 $\text{H}-\text{C}(5)$); 3,75–3,79 (*m*, mit D_2O Signalvereinfachung, $\text{H}-\text{C}(10')$); 3,96 (*wt*, $J \approx 6,5$, $\text{H}-\text{C}(4)$); 4,48 (*d*, $J(\text{PhCH}_2, \text{PhCH}_2) = 11,8$, 1 H, PhCH_2); 4,60–4,63 (*m*, $\text{H}-\text{C}(2)$, $\text{H}-\text{C}(3)$); teilweise überlagert durch 4,66 (*d*, $J(\text{PhCH}_2, \text{PhCH}_2) = 11,8$, 1 H, PhCH_2); 5,06 (*s*, ($\text{H}-\text{C}(1)$)); 7,27–7,37 (*m*, 5 arom. H). Anal. ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{O}_5$ (434,62): C 71,85, H 9,74; gef.: C 71,87, H 9,90.

3.1.4. (*10'S*)-Benzyl 5-C-(*10'*-Acetoxyundecyl)-5-deoxy-2,3-O-isopropyliden- α -D-lyxofuranosid (**19c**). Unter magnetischem Rühren löste man 410 mg (0,94 mmol) **19b** und 231 mg (1,89 mmol) DMAP in 10 ml H_2O -freiem CH_2Cl_2 , gab 270 μl (2,86 mmol) Ac_2O zu und rührte 1,5 h (DC-Kontrolle: Hexan/AcOEt 4:1). Es wurde zwischen 50 ml CH_2Cl_2 und 15 ml wässr. 1N HCl-Lsg. verteilt, die wässr. Phase 3mal mit je 15 ml CH_2Cl_2 extrahiert und die vereinigten org. Phasen wurden getrocknet (MgSO_4). SC an 30 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 4:1) ergab 443 mg (99%) **19c** als farbloses, laut DC (Hexan/AcOEt 4:1) einheitliches Öl. DC (Hexan/AcOEt 4:1): R_f 0,47. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +51,7^\circ$ ($c = 1,180$, CHCl_3); $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +53,6^\circ$; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +61,1^\circ$; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +102,0^\circ$; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +156,6^\circ$. FT-IR (Film): 3089w, 3064w, 3031w (arom. C–H); 1737s (C=O, Acetat); 1608w, 1587w, 1497w (arom. C=C); 1372s (CH_3); 1245s (C–O, Acetat); 1087s, 1019s (C–O); 734m, 699m (monosubst. Benzol). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1,20 (*d*, $J(\text{H}-\text{C}(11'), \text{H}-\text{C}(10')) = 6,3$, ($\text{CH}_3-\text{C}(10')$); 1,27–1,56 (*m*, 2 $\text{H}-\text{C}(1')$ bis 2 $\text{H}-\text{C}(9')$); darunter 1,31 (*s*, $\text{CH}_3(2,3\text{-O-Isopropyliden})$); darunter 1,45 (*s*, $\text{CH}_3(2,3\text{-O-Isopropyliden})$); 1,68–1,78 (*m*, 2 $\text{H}-\text{C}(5)$); 2,02 (*s*, CH_3COO); 3,96 (*wt*, $J \approx 7,1$, $\text{H}-\text{C}(4)$); 4,48 (*d*, $J(\text{PhCH}_2, \text{PhCH}_2) = 11,8$, 1 H, PhCH_2); 4,60–4,65 (*m*, $\text{H}-\text{C}(2)$, $\text{H}-\text{C}(3)$); teilweise überlagert durch 4,66 (*d*, $J(\text{PhCH}_2, \text{PhCH}_2) = 11,8$, 1 H, PhCH_2); 4,89 (*psext.*, $J \approx 5,5$, $\text{H}-\text{C}(10')$); 5,05 (*s*, $\text{H}-\text{C}(1)$); 7,27–7,35 (*m*, 5 arom. H). Anal. ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}_6$ (476,65): C 70,56, H 9,30; gef.: C 70,67, H 9,32.

3.1.5. (*10'S*)-5-C-(*10'*-Acetoxyundecyl)-5-deoxy-2,3-O-isopropyliden- ξ -D-lyxofuranose vom Typ **20b**. In 10 ml MeOH löste man 463 mg (0,97 mmol) **19c**, versetzte mit 130 mg Katalysator (10% Pd auf Aktivkohle) und hydrierte unter magnetischem Rühren 2,5 h (DC-Kontrolle: Hexan/AcOEt 4:1) bei Normaldruck. Die schwarze Suspension wurde durch *Celite* filtriert, das Lsgm. i. V. i. RV. entfernt und das farblose Rohprodukt durch SC an 30 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 4:1) gereinigt. Man erhielt 357 mg (95%) des Anomerengemisches vom Typ **20b** als farbloses Öl. Eine anal. Probe erhielt man durch Chromatographie an wenig Kieselgel (Hexan/AcOEt 4:1). DC (Hexan/AcOEt 4:1): R_f 0,18. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +11,2^\circ$ ($c = 1,206$, CHCl_3); $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +11,8^\circ$; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +13,1^\circ$; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +21,1^\circ$; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +30,0^\circ$. FT-IR (Film): 3432m (br., OH); 1737s (C=O, Acetat); 1718m (C=O, Aldehyd des acyclischen Isomeren); 1373s (CH_3); 1244s (C–O, Acetat); 1092s, 1065s, 1012s (C–O). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1,20 (*d*, $J(\text{H}-\text{C}(11'), \text{H}-\text{C}(10')) = 6,3$, $\text{CH}_3-\text{C}(10')$); 1,27–1,57 (*m*, 2 $\text{H}-\text{C}(1')$ bis 2 $\text{H}-\text{C}(9')$); darunter 1,32 (*s*, $\text{CH}_3(2,3\text{-O-Isopropyliden})$); darunter 1,46 (*s*, $\text{CH}_3(2,3\text{-O-Isopropyliden})$); 1,66–1,74 (*m*, 2 $\text{H}-\text{C}(5)$); 2,02 (*s*, CH_3COO); 2,56 (*d*, $J(\text{OH}, \text{H}-\text{C}(1)) = 2,4$, mit D_2O austauschbar, OH (α -Anomer)); 3,46 (*ddd*, erscheint als 6-Linien-Signal, $J(\text{H}-\text{C}(4), \text{H}-\text{C}(5)) = J(\text{H}-\text{C}(4), \text{H}'-\text{C}(5)) = 6,4$, $J(\text{H}-\text{C}(4), \text{H}-\text{C}(3)) = 3,1$, $\text{H}-\text{C}(4)$ (β -Anomer)); 3,84 (*d*, $J(\text{OH}, \text{H}-\text{C}(1)) = 12,1$, mit D_2O austauschbar, OH (β -Anomer)); 4,12 (*ddd*, erscheint als 6-Linien-Signal, $J(\text{H}-\text{C}(4), \text{H}-\text{C}(5)) = J(\text{H}-\text{C}(4), \text{H}'-\text{C}(5)) = 6,8$, $J(\text{H}-\text{C}(4), \text{H}-\text{C}(3)) = 3,4$, $\text{H}-\text{C}(4)$ (α -Anomer)); 4,48 (*dd*, $J(\text{H}-\text{C}(2), \text{H}-\text{C}(3)) = 6,0$, $J(\text{H}-\text{C}(2), \text{H}-\text{C}(1)) = 3,5$, $\text{H}-\text{C}(2)$ (β -Anomer)); 4,58 (*dd*, $J(\text{H}-\text{C}(3), \text{H}-\text{C}(2)) = 6,0$, $J(\text{H}-\text{C}(3), \text{H}-\text{C}(4)) = 3,2$, $\text{H}-\text{C}(3)$ (β -Anomer)); teilweise verdeckt durch 4,59 (*dd*, $J(\text{H}-\text{C}(2), \text{H}-\text{C}(3)) = 5,9$, $\text{H}-\text{C}(2)$ (α -Anomer)); 4,65 (*dd*, $J(\text{H}-\text{C}(3), \text{H}-\text{C}(2)) = 5,9$, $J(\text{H}-\text{C}(3), \text{H}-\text{C}(4)) = 3,4$, $\text{H}-\text{C}(3)$ (α -Anomer)); 4,88 (*psext.*, $J \approx 6,3$, $\text{H}-\text{C}(10')$); 4,98 (*dd*, $J(\text{H}-\text{C}(1), \text{OH}) = 12,1$, $J(\text{H}-\text{C}(1), \text{H}-\text{C}(2)) = 3,6$, mit D_2O Signalvereinfachung zu *d*, $\text{H}-\text{C}(1)$ (β -Anomer), teilweise verdeckt); 5,34 (*d*, $J(\text{H}-\text{C}(1), \text{OH}) = 2,4$, mit D_2O

Signalvereinfachung zu *s*, H–C(1) (α -Anomer)); das Verhältnis von α - zu β -Anomerem wurde anhand des $^1\text{H-NMR-Spektrums}$ (CDCl_3) zu 35:1 bestimmt. Anal. ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{O}_6$ (386,53): C 65,26, H 9,91; gef.: C 65,02, H 9,90.

3.2. Durch (C=C)-Verknüpfung von C_6 -Zuckerbaustein **3** mit **4c** in einer Wittig-Reaktion. 3.2.1. ($10'S,1'E/Z$)-Benzyl 5-Deoxy-5-C-($10'$ -hydroxyundec- $1'$ -enyl)-2,3-O-isopropyliden- α -D-lyxofuranosid vom Typ **21a**. 1,08 g (4,55 mmol) **4c** und 1,79 g (6,83 mmol) Ph_3P wurden in 20 ml H_2O -freiem MeCN gelöst und 68 h unter Rückfluss erhitzt. Im Ölpumpenvakuum entfernte man das Lsgm. vorsichtig. Der verbleibende weisse Schaum wurde nach Zusatz von etwa 10 ml H_2O -freiem Et_2O in fl. N_2 eingefroren, anschliessend unter Beschallung mit Ultraschall aufgetaut, der Et_2O im N_2 -Gegenstrom abdekantiert und zweimal mit je ca. 5 ml H_2O -freiem Et_2O nachgewaschen. Diese Prozedur wiederholte man etwa 100mal. Die Reinheit der 2,25 g des so erhaltenen farblosen Feststoffs wurde laut $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (s.u.) zu 98% bestimmt. Die Reinausbeute an Phosphonium-bromid betrug somit 97%. FT-IR (KBr): 3356*m* (br., OH); 3053*m*, 3008*m* (arom. CH); 1616*w*, 1586*w*, 1484*w* (arom. C=C); 1438*s* (P-Aryl); 1369*m* (CH_3); 1316*m* (OH); 1113*s*, 1056*m*, 1026*m* (C–O); 749*s*, 691*s* (monosubst. Benzol). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1,16 (*d*, $J(\text{H-C}(10'), \text{H-C}(9')) = 6,2$, $\text{CH}_3\text{-C}(9')$); 1,21–1,64 (*m*, 2 H–C(2') bis 2 H–C(8')); 1,93 (*s*, mit D_2O austauschbar, OH); 3,75–3,84 (*m*, 2 H–C(1'), H–C(9)); 7,33–7,35 (*m*, Ph_3P); 7,67–7,89 (*m*, 15 arom. H). Ein Vergleich der Peaks bei 7,33–7,35 und 7,67–7,89 ergab ein Verhältnis von 98:2 zugunsten des Phosphonium-bromids. Da es nicht möglich war, das Phosphonium-Salz vollständig vom Ph_3P zu befreien, konnte keine korrekte Elementaranalyse erhalten werden. IR- und $^1\text{H-NMR-Spektren}$ und die Struktur der Folgeprodukte legen jedoch die vorgeschlagene Struktur nahe. Das Phosphonium-bromid ist O_2^- - und hydrolyseempfindlich, sowie extrem hygroskopisch. Um eine bessere Handhabung zu erreichen und bei der nachfolgenden Wittig-Reaktion reproduzierbare Ausbeuten zu erzielen, ist es notwendig, es zu der oben angegebenen Reinheit zu waschen. 1,103 g Phosphonium-bromid 98% Reinheit (2,17 mmol) wurden unter N_2 in 50 ml H_2O -freiem Toluol bei einer Ölbadtemp. von 90° unter magnetischem Rühren suspendiert. Bei gleicher Temp. setzte man 1,23 ml (8,23 mmol) TMEDA zu. Das Reaktionsgemisch wurde unter ständiger Beschallung mit Ultraschall mit 1,65 ml (4,11 mmol) einer 2,5*M* Lsg. von BuLi in Hexan versetzt. Die hierbei entstandene orangerote Lsg. beschallte man weitere 10 min mit Ultraschall. Nun wurden 316 mg (1,08 mmol) **3**, gelöst in 35 ml H_2O -freiem Toluol, unter Beschallung mit Ultraschall langsam zutropft. Etwa 5 min nach Zutropfen des Aldehyds entfärbte sich das Reaktionsgemisch. Zu der hellgelben Suspension setzte man 40 ml H_2O zu. Die wässr. Phase wurde einmal mit 150 ml, 2mal mit je 100 ml Et_2O extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wusch man mit 40 ml ges. wässr. NaCl-Lsg., trocknete (MgSO_4) und destillierte das Lsgm. i. V. ab. FC an 200 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 10:1, dann Hexan/AcOEt 4:1) lieferte 429 mg (92%, bezogen auf **3**) des Olefingemisches vom Typ **21a**¹²), das durch mehrere 'freeze-pump-thaw'-Cyclen zur Kristallisation gebracht wurde. Das hierbei isolierte Gemisch wurde quantitativ in der nächsten Stufe weiter umgesetzt. Die anal. Daten erhielt man aus einem analog durchgeführten Ansatz. DC (Hexan/AcOEt 4:1): R_f 0,18. FT-IR (Film): 3448*w* (br., OH); 3089*w*, 3064*w*, 3030*w* (arom. und olefin, CH); 1655*w* (olefin, C=C); 1608*w*, 1497*w* (arom. C=C); 1380*m*, 1372*m* (CH_3); 1209*s*, 1164*s*, 1087*s*, 1020*s* (C–O); 734*m*, 698*m* (monosubst. Benzol). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1,18 (2 ineinandergeschobene *d*, jeweils $J(\text{H-C}(11'), \text{H-C}(10')) = 6,2$, $\text{CH}_3\text{-C}(10')$ der beiden Doppelbindungsisomeren), 1,31–1,47 (*m*, mit D_2O austauschbar, OH, 2 H–C(4') bis 2 H–C(9'), darunter bei 1,31 (*s*, ($\text{CH}_3(2,3\text{-O-Isopropyliden})$)) und bei 1,47 (*s*, ($\text{CH}_3(2,3\text{-O-Isopropyliden})$)); 1,98–2,10 (*m*, 2 H–C(3')); 2,41–2,52 (*m*, 2 H–C(5)); 3,77 (br. *m*, bei D_2O -Zugabe Signalaufspaltung, H–C(10')); 3,94–4,00 (*m*, H–C(4)); 4,48 (*d*, $J(\text{PhCH}_2, \text{PhCH}_2) = 11,8$, 1 H, PhCH_2); 4,62–4,65 (*m*, H–C(2), H–C(3)); 4,67 (*d*, $J(\text{PhCH}_2, \text{PhCH}_2) = 11,8$, 1 H, PhCH_2); 5,07 (*s*, H–C(1)); 5,38–5,64 (*m*, H–C(1'), H–C(2')); 7,26–7,40 (*m*, 5 arom. H). Anal. des (*E/Z*)-Gemisches ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{O}_5$ (432,60): C 72,19, H 9,32; gef.: C 71,99, H 9,28.

3.2.2. ($10'S,1'E/Z$)-Benzyl 5-Deoxy-5-C-($10'$ -acetoxyundec- $1'$ -enyl)-2,3-O-isopropyliden- α -D-lyxofuranosid vom Typ **21b**. Das Olefingemisch vom Typ **21a** (429 mg, 0,99 mmol; aus *Exper.* 3.2.1) wurde in 40 ml H_2O -freiem CH_2Cl_2 gelöst, 0,28 ml (2,97 mmol) Ac_2O und 242 mg (1,98 mmol) DMAP wurden zugesetzt und 2,5 h bei RT. magnetisch gerührt. Nach Zusatz von 1,0 ml MeOH rührte man weitere 15 min, befreite anschliessend vom Lsgm. i. V. und chromatographierte an 50 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 10:1). Man erhielt 466 mg (99%) des Olefingemisches vom Typ **21b** als farbloses Öl. In der nächsten Stufe wurde dieses Gemisch vollständig weiter umgesetzt. Die anal. Daten gewann man aus einem analog durchgeführten Ansatz. DC (Hexan/AcOEt 4:1): R_f 0,43. FT-IR (Film): 3089*w*, 3065*w*, 3030*w* (arom. und olefin, CH); 1737*s* (C=O, Acetat); 1654*w* (olefin, C=C); 1608*w*, 1498*w* (arom. C=C); 1372*s* (CH_3); 1246*s* (C–O, Acetat); 1087*s*, 1021*s* (C–O); 734*m*, 699*m* (monosubst. Benzol).

¹²) Durch $^1\text{H-NMR-Spektroskopie}$ in C_6D_6 erreichte man eine Aufspaltung des (H–C(3'))-Signals in zwei Signalgruppen (erstes Isomer: 2,13–2,20 (*m*, 2 H–C(3')); zweites Isomer: 2,21–2,28 (*m*, 2 H–C(3')). Danach konnte das Verhältnis der Isomeren zu 80:20 bestimmt werden. Eine eindeutige Zuordnung der beiden Isomeren gelang jedoch, auch unter Verwendung von Verschiebungsreagenzien, nicht.

¹H-NMR (CDCl₃): 1,20 (*d*, *J*(H–C(11'), H–C(10')) = 6,6, CH₃–C(10')); 1,26–1,55 (*m*, 2 H–C(4') bis 2 H–C(9'), darunter bei 1,31 (*s*, (CH₃(2,3-*O*-Isopropyliden))) und bei 1,46 (*s*, (CH₃(2,3-*O*-Isopropyliden))); 2,00–2,12 (*m*, 2 H–C(3'), darunter bei 2,02 (*s*, (CH₃COO)); 2,43–2,51 (*m*, 2 H–C(5)); 3,94–3,99 (*m*, H–C(4)); 4,48 (*d*, *J*(PhCH₂, PhCH₂) = 11,8, 1 H, PhCH₂); 4,63–4,65 (*m*, H–C(2), H–C(3)); 4,67 (*d*, *J*(PhCH₂, PhCH₂) = 11,8, 1 H, PhCH₂); 4,85–4,91 (*m*, H–C(10')); 5,06 (*s*, H–C(1)); 5,40–5,54 (*m*, H–C(1'), H–C(2')); 7,26–7,37 (*m*, 5 arom. H). Anal. des (*E/Z*)-Gemisches ber. für C₂₈H₄₂O₆ (474,64): C 70,85, H 8,92; gef.: C 70,62, H 8,70.

3.2.3. (10'*S*)-5-*C*-(10'-Acetoxundecyl)-5-deoxy-2,3-*O*-isopropyliden- ξ -*D*-lyxofuranose vom Typ **20b**. Das Olefingemisch vom Typ **21b** (466 mg, 0,98 mmol; aus *Exper.* 3.2.2) wurde in 80 ml AcOEt/MeOH 1:1 gelöst, 340 mg 10% Pd auf Aktivkohle zugesetzt und bei RT. und Normaldruck unter magnetischem Rühren 45 min hydriert. Der Katalysator wurde durch Filtration über *Celite* abgetrennt und das Lsgm. i. V. entfernt. Man chromatographierte an 50 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 2:1) und erhielt 367 mg (97%) des Anomerengemisches vom Typ **20b** als farbloses Öl. DC (Hexan/AcOEt 4:1): *R*_f 0,13. [α]_D²⁰ = +11,9° (*c* = 1,126, CHCl₃); [α]₅₇₈²⁰ = +12,1°; [α]₅₄₆²⁰ = +13,7°; [α]₄₃₆²⁰ = +22,1°; [α]₃₆₅²⁰ = +31,7°. Die IR- (Film) und ¹H-NMR-Spektren (CDCl₃) stimmen mit denjenigen in *Exper.* 3.1.5 überein. Anal. ber. für C₂₁H₃₈O₆ (386,5): C 65,25, H 9,91; gef.: C 65,20, H 9,90.

3.3. *Durch Julia-Reaktion.* 3.3.1. (*C*-*C*)-*Verknüpfung von 12 mit 18g*. In einem ausgeheizten Dreihalskolben wurden unter Ar 2,80 g (6,56 mmol) **18g** in 10 ml H₂O-freiem THF gelöst und auf –80° gekühlt. Hierzu spritzte man unter magnetischem Rühren 2,60 ml (6,37 mmol) einer 2,45M Lsg. von BuLi in Hexan und rührte 45 min. Nachdem mit 60 ml H₂O-freiem THF verdünnt und 30 min gerührt worden war, tropfte man eine Lsg. von 1,28 g (4,60 mmol) **12** in 30 ml H₂O-freiem THF hinzu, rührte 30 min und liess auf RT. erwärmen. Anschliessend wurden 20 ml ges. wässr. NH₄Cl-Lsg. hinzugegeben und das Gemisch mit 120 ml Et₂O und 10 ml H₂O in einen Scheidetrichter überführt. Die wässr. Phase extrahierte man 2mal mit je 50 ml Et₂O, vereinigte die org. Phasen und trocknete sie (MgSO₄). Schliesslich entfernte man das Lsgm. und trennte überschüssiges Sulfon **18g** durch FC an 130 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 4:1, später 2:1) ab. Das Zwischenprodukt wurde in 30 ml H₂O-freiem Pyridin und 8 ml (8,48 mmol) Ac₂O aufgenommen und unter H₂O-Ausschluss 16 h bei 120° magnetisch gerührt. Nach dem Erkalten nahm man das Reaktionsgemisch in 160 ml Et₂O auf und extrahierte bis zur sauren Reaktion mit wässr. 3N HCl-Lsg. Die org. Phase wurde nacheinander mit 100 ml ges. wässr. NaHCO₃- und 40 ml ges. wässr. NaCl-Lsg. gewaschen. Die wässr. Phasen extrahierte man noch 2mal mit je 60 ml Et₂O, vereinigte die org. Phasen und trocknete sie (MgSO₄). Schliesslich wurde das Lsgm. entfernt und der Rückstand an 140 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 4:1, später 2:1) chromatographiert. Man erhielt 3,14 g (91%) der acetylierten Produktkomponenten vom Typ **22** als farbloses Öl, welches direkt in der nachfolgenden Reaktion eingesetzt wurde. Zur Ermittlung der anal. Daten wurden in einem zweiten Versuch 2,11 g des Zwischenproduktes mit 40 ml H₂O-freiem Pyridin und 5,00 ml (5,30 mmol) Ac₂O umgesetzt. Hierbei erhielt man nach gleicher Durchführung 2,13 g (92%) des Stereoisomerengemisches, das einer präp. HPLC-Trennung (Hexan/AcOEt 10:5:5) unterworfen wurde.

(6*R*,9'*S*)-*Benzyl* und (6*S*,9'*S*)-*Benzyl* 5-*O*-Acetyl-6-*C*-{9'-[*tert*-butyl]dimethylsilyloxy}decyl]-6-deoxy-2,3-*O*-isopropyliden-6-*C*-(phenylsulphonyl)- α -*D*-mannofuranosid sowie (6*R*,9'*S*)-*Benzyl* und (6*S*,9'*S*)-*Benzyl* 5-*O*-Acetyl-6-*C*-{9'-[*tert*-butyl]dimethylsilyloxy}decyl]-6-deoxy-2,3-*O*-isopropyliden-6-*C*-(phenylsulphonyl)- α -*D*-gulofuranosid vom Typ **22**. *Erstes Diastereoisomer*: DC (Hexan/AcOEt 2:1): *R*_f 0,5. [α]_D²⁰ = +52,8° (*c* = 0,988, CHCl₃); [α]₅₇₈²⁰ = +55,1°; [α]₅₄₆²⁰ = +62,8°; [α]₄₃₆²⁰ = +109,6°; [α]₃₆₅²⁰ = +178,8. IR (Film): 3080w, 3040w (arom. CH); 1750s (C=O, Acetat); 1590w (arom. C=C); 1370m (CH₃); 1305m (SO₂); 1225s (C–O Acetat); 1135m (SO₂); 1080s, 1020m (C–O); 830m, 770m (TBDMS-Ether); 730m, 695 (sh, monosubst. Benzol); 685m (PhSO₂). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,04 (*s*, 2 CH₃Si); 0,88 (*s*, *t*-Bu); 1,10 (*d*, *J*(H–C(10'), H–C(9')) = 6,1, CH₃–C(9')); 1,21–1,58 (*m*, 2 H–C(2') bis 2 H–C(8'), H–C(1')); darunter 1,31 (*s*, CH₃(2,3-*O*-Isopropyliden)); darunter 1,44 (*s*, CH₃(2,3-*O*-Isopropyliden)); 1,72 (*s*, CH₃COO); 1,86–1,93 (*m*, H–C(1')); 3,64–3,68 (*m*, H–C(6)); 3,72–3,79 (*m*, H–C(9')); 4,48 (*d*, *J*(PhCH₂, PhCH₂) = 12,0, 1 H, PhCH₂); 4,65 (*d*, *J*(PhCH₂, PhCH₂) = 12,0, 1 H, PhCH₂); 4,72 (*d*, *J*(H–C(2), H–C(3)) = 5,9, H–C(2)); 4,89 (*dd*, *J*(H–C(4), H–C(5)) = 8,7, *J*(H–C(4), H–C(3)) = 3,6, H–C(4)); 5,07 (*dd*, *J*(H–C(3), H–C(2)) = 5,9, *J*(H–C(3), H–C(4)) = 3,6, H–C(3)); 5,10 (*s*, H–C(1)); 5,57 (*dd*, *J*(H–C(5), H–C(4)) = 8,8, *J*(H–C(5), H–C(6)) = 1,4, H–C(5)); 7,29–7,42 (*m*, 5 arom. H); 7,53–7,69 (*m*, 2 *m*-H (PhSO₂), *p*-H (PhSO₂)); 7,88–7,91 (*m*, 2 *o*-H (PhSO₂)). Die Zuordnung der ¹H-Signale erfolgte anhand eines (¹H)-COSY-Experimentes. Das Signal bei 4,72 (H–C(2)) zeigte Kreuzsignale mit dem Signal bei 5,07 (H–C(3)), dieses mit jenem bei 4,89 (H–C(4)), das seinerseits eine Korrelation zum Signal bei 5,57 (H–C(5)) besass. H–C(5) wies Kreuzsignale mit dem Signal bei 3,66 (H–C(6)) auf, welches zwei Kreuzsignale mit dem Signal bei 1,21–1,58 (2 H–C(2') bis 2 H–C(8'), H–C(1')) und 1,86–1,93 (H–C(1')) zeigte. Anal. ber. für C₄₀H₆₂O₉SSi (747,08): C 64,31, H 8,37, S 4,29, Si 3,76; gef.: C 64,07, H 8,21, S 4,11, Si 3,90. *Zweites Diastereoisomer*: DC (Hexan/AcOEt 2:1): *R*_f 0,45. [α]_D²⁰ = +16,9° (*c* = 1,082, CHCl₃); [α]₅₇₈²⁰ = +17,6°; [α]₅₄₆²⁰ = +19,5°; [α]₄₃₆²⁰ = +29,5°; [α]₃₆₅²⁰ = +37,2°. IR (Film): 3080w, 3040w (arom. CH); 1760s (C=O, Acetat); 1590w (arom. C=C); 1370m (CH₃); 1310m (SO₂); 1220s (C–O, Acetat); 1145m (SO₂); 1130m, 1080s, 1025m (C–O); 830m, 770m (TBDMS-Ether); 730m, 695m (monosubst.

Benzol); 685*m* (PhSO₂). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,04 (*s*, CH₃Si); 0,05 (*s*, CH₃Si); 0,89 (*s*, *t*-Bu); 1,10 (*d*, H-C(10'), H-C(9')) = 6,1, CH₃-C(9')); 1,20–1,43 (*m*, 2 H-C(3') bis 2 H-C(8')); darunter 1,28 (*s*, CH₃(2,3-*O*-Isopropyliden)); 1,59–1,80 (*m*, 2 H-C(1'), 2 H-C(2')); 1,94 (*s*, CH₃COO); 3,63 (*dd*, *J*(H-C(6), H-C(1')) = 10,7, *J*(H-C(6), H'-C(1')) = 3,5, H-C(6)); 3,75 (*m*, H-C(9')); 4,53 (*d*, *J*(PhCH₂, PhCH₂) = 11,3, 1 H, PhCH₂); 4,67 (*d*, *J*(H-C(2), H-C(3)) = 5,8, H-C(2)); 4,71 (*dd*, *J*(H-C(3), H-C(2)) = 5,9, *J*(H-C(3), H-C(4)) = 3,4, H-C(3)); 4,88 (*d*, *J*(PhCH₂, PhCH₂) = 11,3, 1 H, PhCH₂); 4,93 (*dd*, *J*(H-C(4), H-C(5)) = 9,9, *J*(H-C(4), H-C(3)) = 3,4, H-C(4)); 5,12 (*s*, H-C(1)); 5,63 (*dd*, *J*(H-C(5), H-C(4)) = 9,9, *J*(H-C(5), H-C(6)) = 0,8, H-C(5)); 7,31–7,46 (*m*, 5 arom. H); 7,50–7,66 (*m*, 2 *m*-H (PhSO₂), *p*-H (PhSO₂)); 7,91–7,95 (*m*, 2 *o*-H (PhSO₂)). Die Zuordnung der ¹H-Signale erfolgte anhand eines (¹H, ¹H)-COSY-Experimentes. Das Signal bei 4,67 (H-C(2)) zeigte Kreuzsignale mit dem Signal bei 4,71 (H-C(3)), dieses mit jenem bei 4,93 (H-C(4)), das seinerseits eine Korrelation zum Signal bei 5,63 (H-C(5)) besass. H-C(5) wies Kreuzsignale mit dem Signal bei 3,63 (H-C(6)) auf, welches zwei Kreuzsignale mit dem Signal bei 1,59–1,80 (2 H-C(1')) zeigte. Anal. ber. für C₄₀H₆₂O₉SSi (747,08): C 64,31, H 8,37, S 4,29, Si 3,76; gef.: C 64,29, H 8,24, S 4,30, Si 3,60. *Drittes Diastereoisomer*: DC (Hexan/AcOEt 2:1): R_f 0,45. [α]_D²⁰ = +44,8° (*c* = 0,875, CHCl₃); [α]_D²⁰ = +46,7°; [α]_D²⁰ = +52,9°; [α]_D²⁰ = +87,7°; [α]_D²⁰ = +133,0°. IR (Film): 3080*w*, 3040*w* (arom. CH); 1760*s* (C=O, Acetat); 1590*w* (arom. C=C); 1370*m* (CH₃); 1325*m*, 1310*m* (SO₂); 1260*s* (C-O, Acetat); 1150*s* (SO₂); 1080*s* (C-O); 830*m*, 770*m* (TBDMS-Ether); 730*m*, 695*m* (monosubst. Benzol); 685*m* (PhSO₂). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,06 (*s*, 2 CH₃Si); 0,90 (*s*, *t*-Bu); 0,91 (*s*, CH₃(2,3-*O*-Isopropyliden)); 1,10 (*s*, CH₃(2,3-*O*-Isopropyliden)); 1,10 (H-C(10'), H-C(9')) = 6,1, CH₃-C(9')); 1,26–1,60 (*m*, H-C(2'), 2 H-C(3') bis 2 H-C(8')); 1,70–1,83 (*m*, H-C(2')); 1,90–2,00 (*m*, H-C(1')); 2,12 (*s*, CH₃COO); 2,20–2,32 (*m*, H-C(1')); 3,24 (*ψt*, *J* ≈ 5,6, H-C(6)); 3,75–3,79 (*m*, H-C(9')); 4,02 (*dd*, *J*(H-C(4), H-C(5)) = 9,0, *J*(H-C(4), H-C(3)) = 3,5, H-C(4)); 4,44 (*d*, *J*(PhCH₂, PhCH₂) = 11,8, 1 H, PhCH₂); 4,51 (*dd*, *J*(H-C(3), H-C(2)) = 5,9, *J*(H-C(3), H-C(4)) = 3,6, H-C(3)); 4,58 (*d*, *J*(H-C(2), H-C(3)) = 5,9, H-C(2)); 4,58 (*d*, *J*(PhCH₂, PhCH₂) = 11,8, 1 H, PhCH₂); 5,02 (*s*, H-C(1)); 5,60 (*d*, *J*(H-C(5), H-C(4)) = 9,0, H-C(5)); 7,27–7,37 (*m*, 5 arom. H); 7,53–7,65 (*m*, 2 *m*-H (PhSO₂), *p*-H (PhSO₂)); 7,95–7,98 (*m*, 2 *o*-H (PhSO₂)). Die Zuordnung der ¹H-Signale erfolgte anhand eines (¹H, ¹H)-COSY-Experimentes. Das Signal bei 4,58 (H-C(2)) zeigte Kreuzsignale mit dem Signal bei 4,51 (H-C(3)), dieses mit jenem bei 4,02 (H-C(4)), das seinerseits eine Korrelation zum Signal bei 5,60 (H-C(5)) besass. H-C(5) wies Kreuzsignale mit dem Signal bei 3,24 (H-C(6)) auf, welches Kreuzsignale mit den Signalen bei 1,90–2,00 (H-C(1')) und 2,20–2,32 (H'-C(1')) zeigte. Anal. ber. für C₄₀H₆₂O₉SSi (747,08): C 64,31, H 8,37, S 4,29, Si 3,76; gef.: C 64,45, H 8,30, S 4,35, Si 3,72. *Viertes Diastereoisomer*: DC (Hexan/AcOEt 2:1): R_f 0,4. [α]_D²⁰ = +26,0° (*c* = 1,108, CHCl₃); [α]_D²⁰ = +27,1°; [α]_D²⁰ = +30,8°; [α]_D²⁰ = +51,7°; [α]_D²⁰ = +79,2°. IR (Film): 3080*w*, 3040*w* (arom. CH); 1770*s*, 1750*s* (C=O, Acetat); 1590*w* (arom. C=C); 1370*s* (CH₃); 1310*s* (SO₂); 1220*s* (C-O, Acetat); 1150*s* (SO₂); 1080*s*, 1025*m* (C-O); 830*s*, 770*s* (TBDMS-Ether); 730*m*, 690*m* (monosubst. Benzol). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,05 (*s*, 2 CH₃Si); 0,89 (*s*, *t*-Bu); 1,11 (*d*, *J*(H-C(10'), H-C(9')) = 6,1, CH₃-C(9')); 1,16 (*s*, CH₃(2,3-*O*-Isopropyliden)); 1,20 (*s*, CH₃(2,3-*O*-Isopropyliden)); 1,25–1,41 (*m*, 2 H-C(3') bis 2 H-C(8')); 1,56–1,72 (*m*, 2 H-C(2')); 1,95 (*s*, CH₃COO); 2,03–2,13 (*m*, 2 H-C(1')); 3,53 (*m*, H-C(6)); 3,73–3,79 (*m*, H-C(9')); 4,13 (*dd*, *J*(H-C(4), H-C(5)) = 7,3, *J*(H-C(4), H-C(3)) = 3,5, H-C(4)); 4,45 (*d*, *J*(PhCH₂, PhCH₂) = 11,6, 1 H, PhCH₂); 4,55 (*d*, *J*(H-C(2), H-C(3)) = 5,8, H-C(2)); 4,62 (*dd*, *J*(H-C(3), H-C(2)) = 5,8, *J*(H-C(3), H-C(4)) = 3,5, H-C(3)); 4,66 (*d*, *J*(PhCH₂, PhCH₂) = 11,7, 1 H, PhCH₂); 4,98 (*s*, H-C(1)); 5,62 (*dd*, *J*(H-C(5), H-C(4)) = 7,3, *J*(H-C(5), H-C(6)) = 1,0, H-C(5)); 7,27–7,37 (*m*, 5 arom. H); 7,53–7,66 (*m*, 2 *m*-H (PhSO₂), *p*-H (PhSO₂)); 7,95–7,98 (*m*, 2 *o*-H (PhSO₂)). Die Zuordnung der ¹H-Signale erfolgte anhand eines (¹H, ¹H)-COSY-Experimentes. Das Signal bei 4,55 (H-C(2)) zeigte Kreuzsignale mit dem Signal bei 4,62 (H-C(3)), dieses mit jenem bei 4,13 (H-C(4)), das seinerseits eine Korrelation zum Signal bei 5,62 (H-C(5)) besass. H-C(5) wies Kreuzsignale mit dem Signal bei 3,53 (H-C(6)) auf, welches Kreuzsignale mit dem Signal bei 2,03–2,13 (2 H-C(1')) zeigte. Anal. ber. für C₄₀H₆₂O₉SSi (747,08): C 64,31, H 8,37, S 4,28, Si 3,76; gef.: C 64,28, H 8,23, S 4,35, Si 3,91.

3.3.2. *Reduktive Eliminierung mit Li in fl. NH₃*. In einem ausgeheizten und mit Ar gespülten Dreihalskolben wurden bei –80° über einen KOH-Trockenturm 230 ml NH₃ einkondensiert. Anschließend liess man auf –40° erwärmen, gab eine Lsg. von 939 mg (1,26 mmol) der in *Exper. 3.2.1* erhaltenen acetylierten Produktkomponenten vom Typ **22** in 80 ml H₂O-freiem THF hinzu und versetzte vorsichtig mit Li-Stückchen. Das Reaktionsgemisch wurde nach einigen min trübe und wechselte seine Farbe von farblos über gelb und orange auf schwarz-blau. Nach dem Erreichen der letztgenannten Farbe wurde 1 min weitergerührt und die Reaktion durch Zugabe einiger Tropfen 1,2-Dibromoethan beendet. Anschließend liess man den NH₃ verdampfen, nahm den verbliebenen Kolbeninhalt in 350 ml Et₂O auf und wusch mit 20 ml wässr. 2*N* HCl-Lsg. Die org. Phase wurde mit 30 ml ges. wässr. NaHCO₃- und 20 ml ges. wässr. NaCl-Lsg. gewaschen. Die wässr. Phasen wurden 2mal mit je 50 ml Et₂O extrahiert und die vereinigten org. Phasen getrocknet (MgSO₄). Schliesslich entfernte man das Lsgm. i. V. und chromatographierte den Rückstand an 60 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 10:1, später 4:1 und 2:1). Man erhielt 329 mg

(57%) des Olefingemisches vom Typ **23**¹³). Für anal. Zwecke wurde eine weitere Reinigung mittels semipräp. HPLC (i-Hexan/AcOEt 10:1,5) durchgeführt.

(6*Z*,9'*S*)-6-C- $\{9'-[(\text{tert-Butyl})\text{dimethylsilyloxy}]\text{decyl}\}$ -5,6-dideoxy-2,3-O-isopropyliden- ξ -D-hex-5-eno-lyxofuranose vom Typ **23**. DC (Hexan/AcOEt 2:1): R_f 0,48. $[\alpha]_D^{20} = -25,7^\circ$ ($c = 0,723$, CHCl_3); $[\alpha]_{578}^{20} = -27,0^\circ$; $[\alpha]_{346}^{20} = -31,0^\circ$; $[\alpha]_{436}^{20} = -56,4^\circ$; $[\alpha]_{365}^{20} = -96,1^\circ$. IR (Film): 3470*m* (br., OH); 3040*w* (olefin. CH); 1660*w* (olefin. C=C); 1370*m* (CH_3); 1255*m* (TBDMS-Ether); 1210*m*, 1160*m*, 1070*s* (C–O); 830*s*, 770*s* (TBDMS-Ether). ¹H-NMR (CDCl_3): 0,04 (*s*, 2 CH_3Si); 0,88 (*s*, *t*-Bu); 1,11 (*d*, $J(\text{H-C}(10'), \text{H-C}(9')) = 6,1$, $\text{CH}_3\text{-C}(9')$); 1,17–1,48 (*m*, 2 $\text{H-C}(2')$ bis 2 $\text{H-C}(8')$); darunter 1,32 (*s*, $\text{CH}_3(2,3\text{-O-Isopropyliden})$); darunter 1,48 (*s*, $\text{CH}_3(2,3\text{-O-Isopropyliden})$); 2,06–2,19 (*m*, 2 $\text{H-C}(1')$); 2,55 (*d*, $J(\text{OH}, \text{H-C}(1)) \approx 2,2$, mit D_2O austauschbar, OH (α -Anomer)); 3,71–3,81 (*m*, $\text{H-C}(9')$); 3,88 (*d*, $J(\text{OH}, \text{H-C}(1)) = 12,3$, mit D_2O austauschbar, OH (β -Anomer)); 4,29–4,33 (*m*, $\text{H-C}(4)$ (β -Anomer)); 4,53 (*dd*, $J(\text{H-C}(2), \text{H-C}(3)) \approx 5,9$, $J(\text{H-C}(2), \text{H-C}(1)) = 3,5$, $\text{H-C}(2)$ (β -Anomer)); 4,61 (verdecktes *dd*, $J(\text{H-C}(3), \text{H-C}(2)) \approx 5,8$, $J(\text{H-C}(3), \text{H-C}(4)) \approx 3,2$, $\text{H-C}(3)$ (β -Anomer)); 4,63 (*d*, $J(\text{H-C}(2), \text{H-C}(3)) = 5,8$, $\text{H-C}(2)$ (α -Anomer)); 4,68 (*dd*, $J(\text{H-C}(3), \text{H-C}(2)) = 5,8$, $J(\text{H-C}(3), \text{H-C}(4)) = 3,5$, $\text{H-C}(3)$ (α -Anomer)); 4,96 (*dd*, $J(\text{H-C}(4), \text{H-C}(5)) = 8,6$, $J(\text{H-C}(4), \text{H-C}(3)) = 3,5$, $\text{H-C}(4)$ (α -Anomer)); 5,00 (verdecktes *dd*, $J(\text{H-C}(1), \text{OH}) = 12,4$, $J(\text{H-C}(1), \text{H-C}(2)) = 3,6$, nach D_2O -Zugabe Signalvereinfachung zu *d*, $\text{H-C}(1)$ (β -Anomer)); 5,40 (*d*, $J(\text{H-C}(1), \text{OH}) \approx 1,8$, nach D_2O -Zugabe Signalvereinfachung zu *s*, $\text{H-C}(1)$ (α -Anomer)); 5,60 (*ddt*, $J(\text{H-C}(5), \text{H-C}(6)) = 11,0$, $J(\text{H-C}(5), \text{H-C}(4)) = 8,6$, $J(\text{H-C}(5), \text{H-C}(1')) \approx 1,4$, $\text{H-C}(5)$); 5,74 (*dt*, $J(\text{H-C}(6), \text{H-C}(5)) = 11,1$, $J(\text{H-C}(6), \text{H-C}(1')) \approx 7,4$, $\text{H-C}(6)$). Das Verhältnis von α - zu β -Anomerem wurde anhand des ¹H-NMR-Spektrums (CDCl_3) zu 16:1 bestimmt. Anal. ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{48}\text{O}_5\text{Si}$ (456,74): C 65,74, H 10,59, Si 6,15; gef.: C 65,86, H 10,73, Si 5,87.

(6*E*,9'*S*)-6-C- $\{9'-[(\text{tert-Butyl})\text{dimethylsilyloxy}]\text{decyl}\}$ -5,6-dideoxy-2,3-O-isopropyliden- ξ -D-hex-5-eno-lyxofuranose vom Typ **23**. DC (Hexan/AcOEt 2:1): R_f 0,41. $[\alpha]_D^{20} = -17,9^\circ$ ($c = 1,016$, CHCl_3); $[\alpha]_{578}^{20} = -18,6^\circ$; $[\alpha]_{346}^{20} = -21,5^\circ$; $[\alpha]_{436}^{20} = -40,5^\circ$; $[\alpha]_{365}^{20} = -71,9^\circ$. IR (Film): 3430*m* (br., OH); 1670*w* (olefin. C=C); 1370*m* (CH_3); 1255*m* (TBDMS-Ether); 1210*m*, 1160*m*, 1075*s* (C–O); 830*s*, 770*s* (TBDMS-Ether). ¹H-NMR (CDCl_3): 0,04 (*s*, 2 CH_3Si); 0,88 (*s*, *t*-Bu); 1,10 (*d*, $J(\text{H-C}(10'), \text{H-C}(9')) = 6,1$, $\text{CH}_3\text{-C}(9')$); 1,26–1,48 (*m*, 2 $\text{H-C}(2')$ bis 2 $\text{H-C}(8')$); darunter 1,32 (*s*, $\text{CH}_3(2,3\text{-O-Isopropyliden})$); darunter 1,48 (*s*, $\text{CH}_3(2,3\text{-O-Isopropyliden})$); 2,09 (ψq , $J \approx 6,7$, 2 $\text{H-C}(1')$); 2,65 (*d*, $J(\text{OH}, \text{H-C}(1)) \approx 2,2$, mit D_2O austauschbar, OH (α -Anomer)); 3,70–3,79 (*m*, $\text{H-C}(9')$); 3,88 (*d*, $J(\text{OH}, \text{H-C}(1)) = 12,3$, mit D_2O austauschbar, OH (β -Anomer)); 3,93 (*m*, $\text{H-C}(4)$ (α -Anomer)); 4,51 (teilweise verdecktes *dd*, $J(\text{H-C}(2), \text{H-C}(3)) = 6,0$, $J(\text{H-C}(2), \text{H-C}(1)) = 3,7$, $\text{H-C}(2)$ (β -Anomer)); 4,61 (*d*, $J(\text{H-C}(2), \text{H-C}(3)) = 5,8$, $\text{H-C}(2)$ (α -Anomer)); 4,67 (*dd*, $J(\text{H-C}(3), \text{H-C}(2)) = 5,8$, $J(\text{H-C}(3), \text{H-C}(4)) = 3,5$, $\text{H-C}(3)$ (α -Anomer)); 4,99 (*dd*, $J(\text{H-C}(1), \text{OH}) = 12,1$, $J(\text{H-C}(1), \text{H-C}(2)) = 3,6$, nach D_2O -Zugabe Signalvereinfachung zu *d*, $\text{H-C}(1)$ (β -Anomer)); 5,37 (*d*, $J(\text{H-C}(1), \text{OH}) \approx 2,0$, bei D_2O -Zugabe Signalvereinfachung zu *s*, $\text{H-C}(1)$ (α -Anomer)); 5,63 (*ddt*, $J(\text{H-C}(5), \text{H-C}(6)) = 15,5$, $J(\text{H-C}(5), \text{H-C}(4)) = 8,2$, $J(\text{H-C}(5), \text{H-C}(1')) \approx 1,3$, $\text{H-C}(5)$); 5,86 (*dt*, $J(\text{H-C}(6), \text{H-C}(5)) = 15,5$, $J(\text{H-C}(6), \text{H-C}(1')) = 6,7$, $\text{H-C}(6)$). Das Verhältnis von α - zu β -Anomerem wurde anhand des ¹H-NMR-Spektrums (CDCl_3) zu 17:1 bestimmt. Anal. ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{48}\text{O}_5\text{Si}$ (456,74): C 65,74, H 10,59, Si 6,15; gef.: C 65,61, H 10,45, Si 6,07.

3.3.3. (10'*S*)-5-C- $\{10'-[(\text{tert-Butyl})\text{dimethylsilyloxy}]\text{undecyl}\}$ -5-deoxy-2,3-O-isopropyliden- ξ -D-lyxofuranose vom Typ **20a**. Das Olefingemisch (331 mg, 0,725 mmol) vom Typ **23** wurde in 20 ml *i*-PrOH gelöst und mit 52 mg (0,72 mmol) NaHCO_3 versetzt. Nach Zugabe von 68 mg 10% Pd auf Aktivkohle wurde mit 10 ml *i*-PrOH nachgespült und 2,5 h lang unter einem H_2 -Druck von 3,5 bar hydriert. Anschließend wurde mit 150 ml AcOEt verdünnt und über *Celite* filtriert. Das Filtrat wurde *i. V.* vom Lsgm. befreit und das erhaltene Rohprodukt durch SC an 46 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 4:1, später 2:1) gereinigt. Man erhielt 310 mg (93%) des Anomerengemisches vom Typ **20a** als farbloses Öl. DC (Hexan/AcOEt 2:1): R_f 0,5. $[\alpha]_D^{20} = +14,7^\circ$ ($c = 1,060$, CHCl_3); $[\alpha]_{578}^{20} = +15,4^\circ$; $[\alpha]_{346}^{20} = +17,5^\circ$; $[\alpha]_{436}^{20} = +29,2^\circ$; $[\alpha]_{365}^{20} = +44,0^\circ$. Die IR- (Film) und ¹H-NMR-Spektren (CDCl_3) stimmten mit denjenigen in *Exper. 3.1.2* überein. Anal. ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{50}\text{O}_5\text{Si}$ (458,76): C 65,45, H 10,99, Si 6,12; gef.: C 65,27, H 11,10, Si 5,99.

4. Herstellung der Hydroxy-carbonsäure **28**. – 4.1. Vom Anomerengemisch des Typs **20a** zu **28**. 4.1.1. (2*E*,4*R*,5*S*,6*R*,17*S*)-17- $[(\text{tert-Butyl})\text{dimethylsilyloxy}]\text{-6-hydroxy-4,5-(isopropylidendioxy)octadec-2-ensäure-ethylester (25a)}$. Eine magnetisch gerührte Lsg. von 425 mg (0,926 mmol) des Anomerengemisches vom Typ **20a** in 50 ml H_2O -freiem Toluol versetzte man portionsweise mit 1,24 g (3,55 mmol) 2-(Triphenylphosphoranyliden)-

¹³) Das (*E*/*Z*)-Isomerenverhältnis wurde durch ¹H-NMR (CDCl_3) und durch HPLC (i-Hexan/AcOEt 10:15) zu (*E*)/(*Z*) = 1,5:1 bestimmt. Die reduktive Eliminierung der einzelnen Diastereoisomeren führte jeweils zum gleichen (*E*/*Z*)-Isomerenverhältnis. Die Ausbeuten bewegten sich zwischen 50–60%, im Falle des vierten Diastereoisomeren sogar bei 70%.

essigsäure-ethylester (24). Anschliessend wurde unter einer N_2 -Atmosphäre 6 h am Rückfluss erhitzt. Danach liess man erkalten und zog das Lsgm. i. V. ab. Der teils kristalline Rückstand wurde an 40 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 4:1) filtriert und das Rohprodukt durch FC an 90 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 20:1, später 10:1) gereinigt. Man erhielt 410 mg (84%) **25a** als farbloses Öl. DC (Hexan/AcOEt 2:1): R_f 0,5. $[\alpha]_D^{20} = +18,1^\circ$ ($c = 1,113$, $CHCl_3$); $[\alpha]_{378}^{20} = +19,0^\circ$; $[\alpha]_{346}^{20} = +21,6^\circ$; $[\alpha]_{1436}^{20} = +36,7^\circ$; $[\alpha]_{1365}^{20} = +57,9^\circ$. IR (Film): 3520m (br., OH); 1725s (α,β -unges. Ester); 1660m (olefin. C=C); 1370m (CH_3); 1250s (TBDMSEther); 1215m, 1160s, 1045s (C–O); 980w (H–C=C–H, *trans*); 830m, 770m (TBDMSEther). 1H -NMR ($CDCl_3$): 0,04 (s, 2 CH_3Si); 0,88 (s, *t*-Bu); 1,10 (d, $J(H-C(18), H-C(17)) = 6,1$, $CH_3-C(17)$); 1,24–1,54 (m, 2 H–C(7) bis 2 H–C(16)); darunter 1,29 (t, $J(H-C(2'), H-C(1')) = 7,2$, $CH_3-C(1')$); darunter 1,40 (s, $CH_3(4,5-O$ -Isopropyliden)); darunter 1,54 (s, $CH_3(4,5-O$ -Isopropyliden)); 2,08 (br. d, $J(OH, H-C(6)) = 5,0$, mit D_2O austauschbar, OH); 3,54 (m, bei D_2O -Zugabe Signalvereinfachung, H–C(6)); 3,73–3,79 (m, H–C(17)); 4,10 (m, H–C(5)); 4,20 (q, $J(H-C(1'), H-C(2')) = 7,2$, 2 H–C(1')); 4,70 (ddd, erscheint als 6-Linien-Signal, $J(H-C(4), H-C(3)) = J(H-C(4), H-C(5)) = 6,7$, $J(H-C(4), H-C(2)) = 1,3$, H–C(4)); 6,06 (dd, $J(H-C(2), H-C(3)) = 15,6$, $J(H-C(2), H-C(4)) = 1,4$, H–C(2)); 6,93 (dd, $J(H-C(3), H-C(2)) = 15,6$, $J(H-C(3), H-C(4)) = 6,6$, H–C(3)). Anal. ber. für $C_{29}H_{36}O_6Si$ (528,86): C 65,86, H 10,67, Si 5,31; gef.: C 65,73, H 10,62, Si 5,48.

4.1.2. (2*E*,4*R*,5*S*,6*R*,17*S*)-17-[*tert*-Butyl]dimethylsilyloxy]-4,5-(isopropylidendioxy)-6-[2-methoxyethoxy]methoxy]octadec-2-ensäure-ethylester (**26a**). In einem ausgeheizten Rundkolben mit Rückflusskühler wurde unter Ar 351 mg (0,66 mmol) **25a** in 15 ml H_2O -freiem CH_3CN gelöst. Unter einer Ar-Dusche gab man 1,61 g (7,13 mmol) MEMN- $Et_3^+Cl^-$ hinzu und erhitze das Gemisch unter magnetischem Rühren zum Rückfluss. Die Reaktion wurde fortlaufend mittels DC (Hexan/AcOEt 2:1) verfolgt. Nach 2,75 h wurde die Lsg. mit einem Eisbad gekühlt. Zur Aufarbeitung verdünnte man mit 130 ml Et_2O und extrahierte mit 15 ml ges. wässr. NaCl-Lsg. Die wässr. Phase wurde 2mal mit je 15 ml Et_2O extrahiert, die org. Phasen wurden sodann vereinigt und getrocknet ($MgSO_4$). Nach Entfernung des Lsgm. i. V. chromatographierte man den Rückstand an 120 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 10:1). Man erhielt 290 mg (71%) **26a** als farbloses Öl. DC (Hexan/AcOEt 2:1): R_f 0,5. $[\alpha]_D^{20} = +59,9^\circ$ ($c = 0,680$, $CHCl_3$); $[\alpha]_{378}^{20} = +62,4^\circ$; $[\alpha]_{346}^{20} = +70,8^\circ$; $[\alpha]_{1436}^{20} = +118,5^\circ$; $[\alpha]_{1365}^{20} = +182,2^\circ$. IR (Film): 1725s (α,β -unges. Ester); 1660w (olefin. C=C); 1370m (CH_3); 1250s (TBDMSEther); 1160s, 1035s (C–O); 980w (H–C=C–H, *trans*); 830m, 770m (TBDMSEther). 1H -NMR ($CDCl_3$): 0,04 (s, 2 CH_3Si); 0,88 (s, *t*-Bu); 1,10 (d, $J(H-C(18), H-C(17)) = 6,1$, $CH_3-C(17)$); 1,24–1,46 (m, 2 H–C(7) bis 2 H–C(16)); darunter 1,30 (t, $J(H-C(2'), H-C(1')) = 7,1$, $CH_3-C(1')$); darunter 1,37 (s, $CH_3(4,5-O$ -Isopropyliden)); darunter 1,50 (s, $CH_3(4,5-O$ -Isopropyliden)); 3,38 (s, CH_3O); 3,54 (*wt*, $J \approx 4,6$, $OCH_2CH_2OCH_3$); 3,60 (m, H–C(6)); 3,65–3,82 (m, H–C(17), $OCH_2CH_2OCH_3$); 4,20 (q, $J(H-C(1'), H-C(2')) = 7,1$, 2 H–C(1')); 4,23 (dd, $J(H-C(5), H-C(6)) = 8,5$, $J(H-C(5), H-C(4)) = 6,2$, H–C(5)); 4,57 (ddd, $J(H-C(4), H-C(3)) \approx 7,2$, $J(H-C(4), H-C(5)) \approx 6,2$, $J(H-C(4), H-C(2)) \approx 1,1$, H–C(4)); 4,74 (d, $J(OCH_2O, OCH_2O) = 7,1$, 1 H, OCH_2O); 4,92 (d, $J(OCH_2O, OCH_2O) = 7,1$, 1 H, OCH_2O); 6,01 (dd, $J(H-C(2), H-C(3)) = 15,6$, $J(H-C(2), H-C(4)) = 1,2$, H–C(2)); 6,83 (dd, $J(H-C(3), H-C(2)) = 15,6$, $J(H-C(3), H-C(4)) = 7,2$, H–C(3)). Die Zuordnung der 1H -Signale wurde mit Hilfe eines ($^1H, ^1H$)-COSY-Spektrums vorgenommen. Das Signal bei 3,60 (H–C(6)) wies Kreuzsignale mit den Signalen bei 4,23 (H–C(5)) und 1,24–1,46 (2 H–C(7) bis 2 H–C(16)) auf. Das Signal bei 3,65–3,85 (H–C(17), $OCH_2CH_2OCH_3$) zeigte Korrelationen mit den Signalen bei 1,10 ($CH_3-C(17)$) und 3,54 ($OCH_2CH_2OCH_3$). Anal. ber. für $C_{33}H_{64}O_8Si$ (616,95): C 64,25, H 10,46, Si 4,55; gef.: C 64,32, H 10,31, Si 4,67.

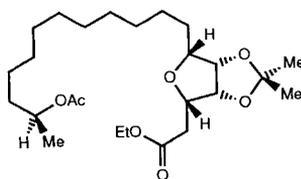
4.1.3. (2*E*,4*R*,5*S*,6*R*,17*S*)-17-Hydroxy-4,5-(isopropylidendioxy)-6-[2-methoxyethoxy]methoxy]octadec-2-en-säureethylester (**27**). Eine Lsg. von 268 mg (0,44 mmol) **26a** in 12,8 ml DMSO/THF/ H_2O (9:2,8:1) wurde mit 89 mg (0,50 mmol) NBS versetzt und unter Lichtausschluss 11 h bei RT. magnetisch gerührt. Zur Aufarbeitung überführte man das Reaktionsgemisch mit 150 ml Et_2O in einen Scheidetrichter, fügte 30 ml ges. wässr. NaCl-Lsg. hinzu und versetzte bis zur Klärung der Phasen mit H_2O . Anschliessend wurde die wässr. Phase 3mal mit jeweils 30 ml Et_2O extrahiert, die org. Phasen vereinigt und getrocknet ($MgSO_4$). Nach Entfernen des Lsgm. chromatographierte man den Rückstand an 46 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 2:1, später 1:1 und 1:2) und erhielt 210 mg (96%) **27** als farbloses Öl. DC (Hexan/AcOEt 2:1): R_f 0,25. $[\alpha]_D^{20} = +69,3^\circ$ ($c = 1,067$, $CHCl_3$); $[\alpha]_{378}^{20} = +72,3^\circ$; $[\alpha]_{346}^{20} = +81,7^\circ$; $[\alpha]_{1436}^{20} = +136,6^\circ$; $[\alpha]_{1365}^{20} = +209,9^\circ$. IR (Film): 3500m (br., OH); 1720s (α,β -unges. Ester); 1660m (olefin. C=C); 1370m (CH_3); 1300m, 1250s, 1215m, 1160s, 1030s (C–O); 980m (H–C=C–H, *trans*). 1H -NMR ($CDCl_3$): 1,18 (d, $J(H-C(18), H-C(17)) = 6,1$, $CH_3-C(17)$); 1,25–1,51 (m, 2 H–C(7) bis 2 H–C(16), mit D_2O austauschbar, OH); darunter 1,31 (t, $J(H-C(2'), H-C(1')) = 7,2$, $CH_3-C(1')$); darunter 1,37 (s, $CH_3(4,5-O$ -Isopropyliden)); darunter 1,51 (s, $CH_3(4,5-O$ -Isopropyliden)); 3,39 (s, CH_3O); 3,55 (*wt*, $J(OCH_2CH_2O, OCH_2CH_2O) \approx 4,7$, $OCH_2CH_2OCH_3$); 3,59 (m, H–C(6)); 3,65–3,83 (m, $OCH_2CH_2OCH_3$); 3,79 (m, H–C(17)); 4,21 (q, $J(H-C(1'), H-C(2')) = 7,1$, 2 H–C(1')); 4,24 (dd, $J(H-C(5), H-C(6)) = 8,5$, $J(H-C(5), H-C(4)) = 6,3$, H–C(5)); 4,58 (*ψ*ddd, $J(H-C(4), H-C(5)) \approx 7,3$, $J(H-C(4), H-C(3)) \approx 6,2$, $J(H-C(4), H-C(2)) \approx 1,1$, H–C(4)); 4,75 (d, $J(OCH_2O, OCH_2O) = 7,1$, 1 H, OCH_2O); 4,93 (d, $J(OCH_2O, OCH_2O) = 7,1$, 1 H, OCH_2O);

6,01 (*dd*, $J(\text{H}-\text{C}(2), \text{H}-\text{C}(3)) = 15,6$, $J(\text{H}-\text{C}(2), \text{H}-\text{C}(4)) = 1,2$, $\text{H}-\text{C}(2)$); 6,84 (*dd*, $J(\text{H}-\text{C}(3), \text{H}-\text{C}(2)) = 15,6$, $J(\text{H}-\text{C}(3), \text{H}-\text{C}(4)) = 7,2$, $\text{H}-\text{C}(3)$). Anal. ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{50}\text{O}_8$ (502,69): C 64,51, H 10,03; gef.: C 64,35, H 9,97.

4.1.4. (2*E*,4*R*,5*S*,6*R*,17*S*)-17-Hydroxy-4,5-(isopropylidendioxy)-6-[(2-methoxyethoxy)methoxy]octadec-2-ensäure (**28**). Eine Lsg. von 198 mg (0,39 mmol) **27** in 7 ml THF/H₂O 6:1 wurde unter magnetischem Rühren mit 94 mg (3,93 mmol) LiOH versetzt und 4 h lang unter Rückfluss erhitzt. Anschliessend liess man erkalten, überführte das Gemisch mit 150 ml Et₂O und 2 ml H₂O in einen Scheidetrichter und säuerte mit wässr. 2*N* HCl-Lsg. an. Die org. Phase wurde mit 15 ml ges. wässr. NaCl-Lsg. gewaschen, die wässr. Phase mit NaCl gesättigt und 4mal mit je 30 ml Et₂O/AcOEt 1:1 extrahiert. Anschliessend vereinigte man die org. Phasen und trocknete sie (MgSO₄). Nach Entfernen des Lsgm. i. v. wurde der Rückstand durch FC an 23 g Kieselgel (Hexan/AcOEt/AcOH 20:20:1) gereinigt. Nach fraktionierter Kristallisation aus Et₂O/Pentan liessen sich 169 mg (90%) **28** isolieren. Schmp. 55,5° (Et₂O/Pentan). DC (Hexan/AcOEt/AcOH 20:20:1): R_f 0,3. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +76,5^\circ$ ($c = 1,239$, CHCl₃); $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +79,9^\circ$; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +90,4^\circ$; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +150,3^\circ$; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +229,1^\circ$. IR (KBr): 3600–2400*m* (br., OH, COOH); 1705*s* (α,β -unges. Säure); 1655*m* (olefin. C=C); 1370*m* (CH₃); 1245*s*, 1210*s*, 1160*s*, 1110*s*, 1020*s* (C–O); 980*m* (H–C=C–H, *trans*). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,20 (*d*, $J(\text{H}-\text{C}(18), \text{H}-\text{C}(17)) = 6,2$, CH₃–C(17)); 1,23–1,51 (*m*, 2 H–C(7) bis 2 H–C(16)); darunter 1,38 (*s*, CH₃(4,5-*O*-Isopropyliden)); darunter 1,51 (*s*, CH₃(4,5-*O*-Isopropyliden)); 3,39 (*s*, CH₃O); 3,55 (ψt , $J(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}, \text{OCH}_2\text{CCH}_2\text{O}) \approx 4,8$, OCH₂CH₂OCH₃); 3,61 (*m*, H–C(6)); 3,70 (*m*, 1 H, OCH₂CH₂OCH₃); 3,76–3,87 (*m*, H–C(17), OCH₂CH₂OCH₃); 4,25 (*dd*, $J(\text{H}-\text{C}(5), \text{H}-\text{C}(6)) = 8,4$, $J(\text{H}-\text{C}(5), \text{H}-\text{C}(4)) = 6,3$, H–C(5)); 4,61 (ψt mit Feinstruktur, H–C(4)); 4,76 (*d*, $J(\text{OCH}_2\text{O}, \text{OCH}_2\text{O}) = 7,0$, 1 H, OCH₂O); 4,94 (*d*, $J(\text{OCH}_2\text{O}, \text{OCH}_2\text{O}) = 7,1$, 1 H, OCH₂O); 6,04 (*dd*, $J(\text{H}-\text{C}(2), \text{H}-\text{C}(3)) = 15,5$, $J(\text{H}-\text{C}(2), \text{H}-\text{C}(4)) \approx 1$, H–C(2)); 6,46 (*m*, mit D₂O austauschbar, HO–C(17) und HO–C(1)); 6,94 (*dd*, $J(\text{H}-\text{C}(3), \text{H}-\text{C}(2)) = 15,6$, $J(\text{H}-\text{C}(3), \text{H}-\text{C}(4)) = 7,1$, H–C(3)). Anal. ber. für C₂₅H₄₆O₈ (474,64): C 63,26, H 9,77; gef.: C 63,29, H 9,59.

4.2. Vom Anomerengemisch des Typs **20b** zu **28**. 4.2.1. Wittig-Reaktion von Zwischenverbindungen des Typs **20b** mit **24**. Unter N₂ löste man 358 mg (0,93 mmol) des Anomerengemisches vom Typ **20b** in 25 ml H₂O-freiem Toluol, gab 323 mg (0,93 mmol) **24** zu und erhitzte zum Rückfluss. In 2 h wurden portionsweise weitere 1,61 g (4,62 mmol) **24** unter magnetischem Rühren zugefügt, nach 1,25 h (DC-Kontrolle: Hexan/AcOEt 2:1), das Lsgm. i. v. entfernt und das gelbe Rohprodukt an 30 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 4:1) chromatographiert, die Mischfraktionen vereinigt und nochmals an 30 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 4:1) gereinigt. Man erhielt 339 mg (80%) (*2E*,4*R*,5*S*,6*R*,17*S*)-17-Acetoxy-6-hydroxy-4,5-(isopropylidendioxy)octadec-2-ensäure-ethylester (**25b**) als polare Komponente des SC. DC (Hexan/AcOEt 2:1): R_f 0,55. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +14,7^\circ$ ($c = 1,059$, CHCl₃); $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +15,3^\circ$; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +17,3^\circ$; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +29,1^\circ$; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +45,0^\circ$. FT-IR (Film): 3511*m* (br., OH); 1727*s* (C=O, Acetat; C=O, α,β -unges. Ester); 1655*m* (olefin. C=C); 1372*s* (CH₃); 1249*s* (C–O, Acetat); 1218*s*, 1176*s*, 1163*s*, 1128*m*, 1097*m*, 1048*s* (C–O); 986*m* (H–C=C–H, *trans*). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,20 (*d*, $J(\text{H}-\text{C}(18), \text{H}-\text{C}(17)) = 6,3$, CH₃–C(17)); 1,23–1,61 (*m*, 2 H–C(7) bis 2 H–C(16)); darunter 1,29 (*t*, $J(\text{H}-\text{C}(2'), \text{H}-\text{C}(1')) = 7,1$, CH₃–C(1')); darunter 1,40 (*s*, CH₃(4,5-*O*-Isopropyliden)); darunter 1,54 (*s*, CH₃(4,5-*O*-Isopropyliden)); 2,02 (*s*, CH₃COO); 2,27 (*s* br., mit D₂O austauschbar, OH); 3,53 (*m*, H–C(6)); 4,11 (ψt , $J \approx 5,3$, H–C(5)); 4,21 (*q*, $J(\text{H}-\text{C}(1'), \text{H}-\text{C}(2')) = 7,1$, 2 H–C(1')); 4,71 (*ddd*, erscheint als 6-Linien-Signal, $J(\text{H}-\text{C}(4), \text{H}-\text{C}(3)) = J(\text{H}-\text{C}(4), \text{H}-\text{C}(5)) = 6,7$, $J(\text{H}-\text{C}(4), \text{H}-\text{C}(2)) = 1,3$, H–C(4)); 4,88 ($\psi sext.$, $J \approx 6,5$, H–C(17)); 6,07 (*dd*, $J(\text{H}-\text{C}(2), \text{H}-\text{C}(3)) = 15,6$, $J(\text{H}-\text{C}(2), \text{H}-\text{C}(4)) = 1,3$, H–C(2)); 6,94 (*dd*, $J(\text{H}-\text{C}(3), \text{H}-\text{C}(2)) = 15,6$, $J(\text{H}-\text{C}(3), \text{H}-\text{C}(4)) = 6,6$, H–C(3)). Die Zuordnung der ¹H-Signale von **25b** erfolgte durch ein (¹H,¹H)-COSY-Experiment. Das Signal bei 4,11 (H–C(5)) zeigte Kreuzsignale mit den Signalen bei 4,71 (H–C(4)) und 3,53 (H–C(6)); H–C(6) korrelierte weiterhin mit dem *m* bei 1,23–1,61 (2 H–C(7) bis 2 H–C(16)). Zwischen dem Signal bei 4,88 (H–C(17)) und dem *d* bei 1,20 (CH₃–C(17)) zeigten sich Kreuzsignale. Anal. ber. für C₂₅H₄₄O₇ (456,62): C 65,76, H 9,71; gef.: C 65,52, H 9,50. Als Nebenprodukt wurden 55 mg (13%) einer unpolareren Fraktion erhalten, die laut anal. HPLC (Hexan/AcOEt 10:2 und 50% CH₂Cl₂, Nucleosil 50-10, Refraktom.) die Produktkomponenten **32/33/34** im Verhältnis von 24:15:61 enthielt. Zu anal. Zwecken wurden die Nebenprodukt-Fractionen mehrerer analoger Ansätze vereinigt und durch semipräp. HPLC (Hexan/AcOEt 10:2 und 50% CH₂Cl₂, Nucleosil 50-10, Refraktom.) getrennt.

(1'*S*,5'*R*,6'*S*,8'*R*,11'*S*)-2-[8'-(11'-Acetoxylododecyl)-3',3'-dimethyl-2',4',7'-trioxabicyclo[3.3.0]oct-6'-yl]-essigsäure-ethylester (**32**). DC (Hexan/AcOEt 2:1): R_f 0,64. FT-IR (Film): 1737*s* (C=O, Acetat; C=O, ges. Ester); 1372*s* (CH₃); 1245*s* (C–O, Acetat); 1209*s*, 1187*s*, 1165*s*, 1124*m*, 1090*s*, 1060*s*, 1030*s* (C–O). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,20 (*d*, $J(\text{H}-\text{C}(12''), \text{H}-\text{C}(11'')) = 6,3$, CH₃–C(11'')); 1,24–1,61 (*m*, 2 H–C(2'') bis 2 H–C(10'')); darunter 1,27 (*t*, $J(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}) = 7,1$, CH₃CH₂O); darunter 1,32 (*s*, CH₃–C(3'')); darunter 1,46 (*s*, CH₃–C(3'')); 1,66–1,74 (*m*, 2 H–C(1'')); 2,03 (*dd*, $J(\text{H}-\text{C}(2), \text{H}-\text{C}(2)) = 17,0$, $J(\text{H}-\text{C}(2), \text{H}-\text{C}(6')) = 6,7$, H–C(2)); 2,81 (*dd*, $J(\text{H}-\text{C}(2), \text{H}-\text{C}(2)) = 16,9$, $J(\text{H}-\text{C}(2), \text{H}-\text{C}(6')) = 6,7$, H–C(2)); H–C(2) und H'–C(2) erscheinen als 7-Linien-Signal; 3,43 (*ddd*, erscheint als 6-Linien-Signal, $J(\text{H}-\text{C}(8''), \text{H}-\text{C}(1'')) = J(\text{H}-\text{C}(8''), \text{H}-\text{C}(1'')) = 6,8$, $J(\text{H}-\text{C}(8''), \text{H}-\text{C}(1')) = 3,5$, H–C(8'')); 3,86 (*ddd*, erscheint als 6-Linien-Signal, $J(\text{H}-\text{C}(6'), \text{H}-\text{C}(2)) = J(\text{H}-\text{C}(6'), \text{H}-\text{C}(2)) = 6,8$, $J(\text{H}-\text{C}(6'), \text{H}-\text{C}(5')) = 3,7$, H–C(6')); 4,16 (*q*, $J(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})$

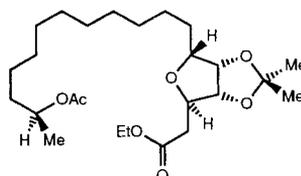

32

= 7,2, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 4,60 (*dd*, $J(\text{H}-\text{C}(1'), \text{H}-\text{C}(5')) = 6,1$, $J(\text{H}-\text{C}(1'), \text{H}-\text{C}(8')) = 3,5$, $\text{H}-\text{C}(1')$); 4,72 (*dd*, $J(\text{H}-\text{C}(5'), \text{H}-\text{C}(1')) = 6,1$, $J(\text{H}-\text{C}(5'), \text{H}-\text{C}(6')) = 3,7$, $\text{H}-\text{C}(5')$); 4,83-4,94 (*ψ sext.*, $J \approx 6,3$, $\text{H}-\text{C}(11'')$). Die Zuordnung der ^1H -Signale von **32** erfolgte durch ein ($^1\text{H}, ^1\text{H}$)-COSY-Experiment. Zwischen dem *m* bei 1,66-1,74 (2 $\text{H}-\text{C}(1'')$) und dem *ddd* bei 3,43 ($\text{H}-\text{C}(8')$) traten Kreuzsignale auf. Das *ψ sext.* bei 4,83-4,94 ($\text{H}-\text{C}(11'')$) zeigte Kreuzsignale mit dem *d* bei 1,20 ($\text{CH}_3-\text{C}(11')$). Die Zuordnung der rel. Konfiguration der Substituenten des furanoiden Fünfrings erfolgte durch die Aufnahme von NOE-Differenzspektren (s. Tab. 2). Anal. ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{44}\text{O}_7$ (456,62): C 65,76, H 9,71; gef.: C 65,82, H 9,84.

 Tab. 2. Beobachtete NOE-Effekte bei Einstrahlen in verschiedene ^1H -Resonanzen von **32**

Eingestrahlt in	NOE [%]
H-C(6')	H-C(2) (2%); H'-C(2) (2%); H-C(5') (6%); H-C(1') (1%); H-C(8') (6%)
H-C(5')	H-C(6') (6%); $\text{CH}_3-\text{C}(3')$ (6%)
H-C(1')	H-C(6') (1%); H-C(8') (5%); $\text{CH}_3-\text{C}(3')$ (4%)
H-C(8')	H-C(6') (7%); H-C(5') (1%); H-C(1') (5%); H-C(1'') (4%)
H-C(1'')	H-C(1') (1%); H-C(8') (3%)

(1'S, 5'R, 6'R, 8'R, 11''S)-2-[8'-(11''-Acetoxydodecyl)-3', 3'-dimethyl-2', 4', 7'-trioxabicyclo[3.3.0]oct-6'-yl]essigsäure-ethylester (33). DC (Hexan/AcOEt 2:1): R_f 0,64. FT-IR (Film): 1738s (C=O, Acetat); 1732s (C=O, ges. Ester); 1372s (CH_3); 1245s (C-O, Acetat); 1210s, 1163s, 1125s, 1087s, 1040s (C-O). ^1H -NMR (CDCl_3): 1,20 (*d*, $J(\text{H}-\text{C}(12''), \text{H}-\text{C}(11'')) = 6,2$, $\text{CH}_3-\text{C}(11'')$); 1,22-1,61 (*m*, 2 $\text{H}-\text{C}(2'')$ bis 2 $\text{H}-\text{C}(10'')$); darunter 1,27 (*t*, $J(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}) = 7,2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); darunter 1,33 (*s*, $\text{CH}_3-\text{C}(3'')$); darunter 1,49 (*s*, $\text{CH}_3-\text{C}(3'')$); 1,64-1,72 (*m*, 2 $\text{H}-\text{C}(1'')$); 2,03 (*s*, CH_3COO); 2,43 (*dd*, $J(\text{H}-\text{C}(2), \text{H}-\text{C}(2)) = 14,9$, $J(\text{H}-\text{C}(2), \text{H}-\text{C}(6')) = 7,2$, $\text{H}-\text{C}(2)$); 2,51 (*dd*, $J(\text{H}-\text{C}(2), \text{H}-\text{C}(2)) = 14,9$, $J(\text{H}-\text{C}(2), \text{H}-\text{C}(6')) = 7,8$, $\text{H}-\text{C}(2)$); H-C(2) und H'-C(2)

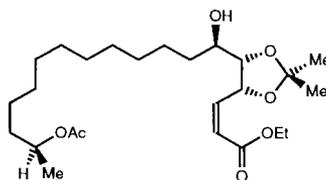

33

erscheinen als 7-Linien-Signal; 3,76 (*ddd*, erscheint als 6-Linien-Signal, $J(\text{H}-\text{C}(8'), \text{H}-\text{C}(1'')) = J(\text{H}-\text{C}(8'), \text{H}-\text{C}(1'')) = 6,7$, $J(\text{H}-\text{C}(8'), \text{H}-\text{C}(1')) = 3,4$, $\text{H}-\text{C}(8')$); 4,16 (*ψ q*, $J(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}) \approx 7,2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 4,45 (*dd*, erscheint als 3-Linien-Signal, $J(\text{H}-\text{C}(6'), \text{H}-\text{C}(2)) = J(\text{H}-\text{C}(6'), \text{H}-\text{C}(5')) = 7,4$, $\text{H}-\text{C}(6')$); 4,57-4,64 (*m*, $\text{H}-\text{C}(1')$, $\text{H}-\text{C}(5')$); 4,88 (*ψ sext.*, $J \approx 6,3$, $\text{H}-\text{C}(11'')$). Die Zuordnung der ^1H -Signale von **33** erfolgte durch ein ($^1\text{H}, ^1\text{H}$)-COSY-Experiment. Das Signal bei 3,76 ($\text{H}-\text{C}(8')$) zeigte Kreuzsignale mit den *m*'s bei 1,64-1,72 (2 $\text{H}-\text{C}(1'')$) und 4,57-4,64 ($\text{H}-\text{C}(1')$, $\text{H}-\text{C}(5')$). Letzteres wies ausserdem Kreuzsignale mit dem *dd* bei 4,45 ($\text{H}-\text{C}(6')$) auf. Das Signal bei 4,45 korrelierte mit den Signalen bei 2,43 ($\text{H}-\text{C}(2)$) und 2,51 ($\text{H}'-\text{C}(2)$). Zwischen dem *ψ sext.* bei 4,88 ($\text{H}-\text{C}(11'')$) und dem *d* bei 1,20 ($\text{CH}_3-\text{C}(11')$) waren Kreuzsignale zu sehen. Die Aufklärung der rel. Konfiguration der Substituenten des furanoiden Fünfrings erfolgte durch die Aufnahme von NOE-Differenzspektren (s. Tab. 3). Anal. ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{44}\text{O}_7$ (456,62): C 65,76, H 9,71; gef.: C 65,83, H 9,78.

Tab. 3. Beobachtete NOE-Effekte bei Einstrahlen in verschiedene ¹H-Resonanzen von 33

Eingestrahlt in	NOE [%]
H-C(2)	H-C(5') (3%); H-C(8') (3%)
H'-C(2)	H-C(5') (3%); H-C(8') (4%); CH ₃ -C(3') (6%)
H-C(5')	H-C(2) (2%); H-C(2') (2%); CH ₃ -C(3') (1,5%)
H-C(1')	H-C(8') (4%); CH ₃ -C(3') (2%)
H-C(8')	H-C(2) (3%); H-C(2') (3%); H-C(1') (4%); H-C(1'') (3%)
H-C(1'')	H-C(1') (1%); H-C(8') (2%); H-C(2'') (9%)

(2Z,4R,5S,6R,17S)-17-Acetoxy-6-hydroxy-4,5-(isopropylidendioxy)octadec-2-ensäure-ethylester (34). DC (Hexan/AcOEt 2:1): R_f 0,64. [α]_D²⁰ = -90,2° (c = 1,452, CHCl₃); [α]_D²⁰₅₇₈ = -94,3°; [α]_D²⁰₅₄₆ = -107,7°; [α]_D²⁰₄₃₆ = -188,6°; [α]_D²⁰₃₆₅ = -306,6°. FT-IR (Film): 3546m (br., OH); 1736s (C=O, Acetat); 1718s (C=O, α,β-unges. Ester); 1647m (olefin. C=C); 1374s (CH₃); 1245s (C-O, Acetat); 1220s, 1192s, 1165s, 1128s, 1096s, 1050s, 1031s (C-O). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,20 (d, J(H-C(18), H-C(17)) = 6,3, CH₃-C(17)); 1,25-1,60 (m, 2 H-C(7) bis 2 H-C(16)); darunter 1,29 (t, J(H-C(2'), H-C(1')) = 7,1, CH₃-C(1')); darunter 1,40 (s, CH₃(4,5-O-Isopropyliden)); darunter 1,53 (s, CH₃(4,5-O-Isopropyliden)); 1,89 (d, J(OH, H-C(6)) = 8,7, mit D₂O austauschbar, OH);



34

2,02 (s, CH₃COO); 3,38 (m, H-C(6)); 4,18 (q, J(H-C(1'), H-C(2')) = 7,1, 2 H-C(1')); 4,40 (dd, J(H-C(5), H-C(4)) = 7,7, J(H-C(5), H-C(6)) = 2,3, H-C(5)); 4,88 (ψsext., J ≈ 6,3, H-C(17)); 5,61 (ddd, erscheint als 6-Linien-Signal, J(H-C(4), H-C(3)) = J(H-C(4), H-C(5)) = 7,6, J(H-C(4), H-C(2)) = 1,7, H-C(4)); 5,93 (dd, J(H-C(2), H-C(3)) = 11,6, J(H-C(2), H-C(4)) = 1,7, H-C(2)); 6,50 (dd, J(H-C(3), H-C(2)) = 11,6, J(H-C(3), H-C(4)) = 7,0, H-C(3)). Die Zuordnung der ¹H-Signale von 34 erfolgte durch ein (¹H, ¹H)-COSY-Experiment. Das Signal bei 3,38 (H-C(6)) zeigte Kreuzsignale mit dem dd bei 4,40 (H-C(5)) und dem d bei 1,89 (OH). Das ψsext. bei 4,88 (H-C(17)) korrelierte mit dem d bei 1,20 (CH₃-C(17)). Anal. ber. für C₂₅H₄₄O₇ (456,62): C 65,76, H 9,71; gef.: C 65,51, H 9,63.

4.2.2. (2E,4R,5S,6R,17S)-17-Acetoxy-4,5-(isopropylidendioxy)-6-[(2-methoxyethoxy)methoxy]octadec-2-ensäure-ethylester (26b). In einem ausgeheizten 25-ml-Löwenthal-Kolben löste man unter N₂ 97 mg (0,212 mmol) 25b in 6 ml H₂O-freiem MeCN, gab unter magnetischem Rühren 240 mg (1,06 mmol) MEMN-Et₃⁺Cl⁻ hinzu und erhitzte zum Rückfluss. Nach 1 h, 2 h und 3 h wurde im N₂-Gegenstrom nochmals je 240 mg (1,06 mmol) MEMN-Et₃⁺Cl⁻ zugegeben und die Reaktionslg. nach insgesamt 4 h (DC-Kontrolle: Hexan/AcOEt 2:1) zwischen 20 ml H₂O und 80 ml Et₂O verteilt, die wässr. Phase je 2mal mit 25 ml Et₂O und je 2mal 25 ml CH₂Cl₂ extrahiert und die vereinigten org. Phasen wurden getrocknet (MgSO₄), Entfernen des Lsgm. i. V. und SC des Rohproduktes an 30 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 4:1) ergab 108 mg (93%) 26b als farbloses Öl. DC (Hexan/AcOEt 2:1): R_f 0,5. [α]_D²⁰ = +62,1° (c = 1,250, CHCl₃); [α]_D²⁰₅₇₈ = +64,7°; [α]_D²⁰₅₄₆ = +73,2°; [α]_D²⁰₄₃₆ = +122,3°; [α]_D²⁰₃₆₅ = +187,1°. FT-IR (Film): 1727s (C=O, Acetat); C=O, α,β-unges. Ester); 1657m (olefin. C=C); 1371s (CH₃); 1249s (C-O, Acetat); 1219s, 1163s, 1110s, 1036s (C-O); 985m (H-C=C-H, trans). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,20 (d, J(H-C(18), H-C(17)) = 6,2, CH₃-C(17)); 1,25-1,61 (m, 2 H-C(7) bis 2 H-C(16)); darunter 1,30 (d, J(H-C(2'), H-C(1')) = 7,1, CH₃-C(1')); darunter 1,37 (s, CH₃(4,5-O-Isopropyliden)); darunter 1,51 (s, CH₃(4,5-O-Isopropyliden)); 2,02 (s, CH₃COO); 3,39 (s, CH₃O); 3,55 (t, J(OCH₂CH₂O, OCH₂CH₂O) = 4,5, OCH₂CH₂OCH₃); teilweise überlagert durch 3,56-3,63 (m, H-C(6)); 3,66-3,72 (m, 1 H, OCH₂CH₂OCH₃); 3,76-3,83 (m, 1 H, OCH₂CH₂OCH₃); 4,21 (q, J(H-C(1'), H-C(2')) = 7,2, 2 H-C(1')); teilweise überlagert durch 4,24 (dd, J(H-C(5), H-C(6)) = 8,4, J(H-C(5), H-C(4)) = 6,3, H-C(5)); 4,59 (ψt, J ≈ 7,2, H-C(4)); 4,75 (d, J(OCH₂O, OCH₂O) = 7,1, 1 H, OCH₂O); 4,85-4,92 (m, H-C(17)); teilweise überlagert durch 4,93 (d, J(OCH₂O,

$\text{OCH}_2\text{O}) = 7,1$, 1 H, $\text{OCH}_2\text{O})$; 6,02 (*dd*, $J(\text{H}-\text{C}(2), \text{H}-\text{C}(3)) = 15,5$, $J(\text{H}-\text{C}(2), \text{H}-\text{C}(4)) = 1,2$, $\text{H}-\text{C}(2))$; 6,86 (*dd*, $J(\text{H}-\text{C}(3), \text{H}-\text{C}(2)) = 15,5$, $J(\text{H}-\text{C}(3), \text{H}-\text{C}(4)) = 7,1$, $\text{H}-\text{C}(3)$). Die Zuordnung der ^1H -Signale von **26b** erfolgte durch ein ($^1\text{H}, ^1\text{H}$)-COSY-Experiment. Die Signale bei 3,66–3,72 (1 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$) und 3,76–3,83 (1 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$) zeigten sowohl untereinander Kreuzsignale, als auch zu dem Signal bei 3,55 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$). Das Signal bei 4,59 ($\text{H}-\text{C}(4)$) wies Kreuzsignale mit dem Signal bei 4,24 ($\text{H}-\text{C}(5)$) auf. Letzteres besass ausserdem eine Korrelation zum Signal bei 3,56–3,63 ($\text{H}-\text{C}(6)$). $\text{H}-\text{C}(6)$ zeigte weiterhin Kreuzsignale mit dem *m* bei 1,25–1,61 (2 $\text{H}-\text{C}(7)$ bis 2 $\text{H}-\text{C}(16)$). Zwischen dem Signal bei 4,85–4,92 ($\text{H}-\text{C}(17)$) und dem *d* bei 1,20 ($\text{CH}_3-\text{C}(17)$) traten Kreuzsignale auf. Anal. ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{52}\text{O}_9$ (544,73): C 63,94, H 9,62; gef.: C 64,19, H 9,66.

4.2.3. **Säure 28**. In 15 ml EtOH löste man 362 mg (0,66 mmol) **26b**, gab 100 mg (1,78 mmol) KOH zu und erhitzte nach Zugabe von 1,5 ml H_2O 45 min zum Rückfluss (DC-Kontrolle: Hexan/AcOEt/AcOH 40:40:1). Es wurde zwischen 150 ml CH_2Cl_2 und 30 ml wässr. 1N HCl-Lsg. verteilt, die wässr. Phase 3mal mit 30 ml CH_2Cl_2 extrahiert und die vereinigten org. Phasen wurden getrocknet (MgSO_4). Nach Entfernen des Lsgm. i. V. chromatographierte man das Rohprodukt an 40 g Kieselgel (Hexan/AcOEt/AcOH 40:40:1). Fraktionierte Kristallisation (Et_2O /Pentan) ergab 210 mg (67%) **28** als feine farblose Kristalle. Schmp. 54–55° (Et_2O /Pentan). DC (Hexan/AcOEt/AcOH 40:40:1): R_f 0,19. $[\alpha]_D^{20} = +76,7^\circ$ ($c = 1,103$, CHCl_3); $[\alpha]_{578}^{20} = +80,1^\circ$; $[\alpha]_{546}^{20} = +90,6^\circ$; $[\alpha]_{436}^{20} = +150,8^\circ$; $[\alpha]_{365}^{20} = +230,0^\circ$. FT-IR (Film): 3615–2365 *m* (br. OH, COOH); 1703 *s* (α, β -unges. Säure); 1659 *m* (olefin. C=C); 1381 *s*, 1372 *s* (CH_3); 1250 *s*, 1218 *s*, 1163 *s*, 1110 *s*, 1038 *s* (C–O); 986 *m* ($\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{H}$, *trans*). ^1H -NMR ((D_6) DMSO): 1,02 (*d*, $J(\text{H}-\text{C}(18), \text{H}-\text{C}(17)) = 6,1$, $\text{CH}_3-\text{C}(17)$); 1,23–1,43 (*m*, 2 $\text{H}-\text{C}(7)$ bis 2 $\text{H}-\text{C}(16)$); darunter 1,30 (*s*, $\text{CH}_3(4,5\text{-}O\text{-Isopropyliden})$); darunter 1,43 (*s*, $\text{CH}_3(4,5\text{-}O\text{-Isopropyliden})$); 3,23 (*s*, CH_3O); 3,23–3,67 (*m*, $\text{H}-\text{C}(6)$, $\text{H}-\text{C}(17)$, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, mit D_2O austauschbar, OH); darunter 3,43 (*t*, $J(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}, \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}) = 4,7$, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$); 4,20 (*dd*, $J(\text{H}-\text{C}(5), \text{H}-\text{C}(6)) = 8,0$, $J(\text{H}-\text{C}(5), \text{H}-\text{C}(4)) = 6,2$, $\text{H}-\text{C}(5)$); 4,62 (*d*, $J(\text{OCH}_2\text{O}, \text{OCH}_2\text{O}) = 6,8$, 1 H, OCH_2O); 4,71 (*ψt*, $J \approx 6,7$, $\text{H}-\text{C}(4)$); 4,76 (*d*, $J(\text{OCH}_2\text{O}, \text{OCH}_2\text{O}) = 6,7$, 1 H, OCH_2O); 6,00 (*d*, $J(\text{H}-\text{C}(2), \text{H}-\text{C}(3)) = 15,5$, $\text{H}-\text{C}(2)$); 6,69 (*dd*, $J(\text{H}-\text{C}(3), \text{H}-\text{C}(2)) = 15,5$, $J(\text{H}-\text{C}(3), \text{H}-\text{C}(4)) = 8,1$, $\text{H}-\text{C}(3)$); 12,45 (br. *s*, mit D_2O austauschbar, COOH). Anal. ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{46}\text{O}_8$ (474,64): C 63,26, H 9,77; gef.: C 63,19, H 9,78.

5. **Cyclisierung der Hydroxy-carbonsäure 28 und Entfernen der Schutzgruppen von 29**. – 5.1. (1R,2E,6S,17R,18S)-17-[(2-Methoxyethoxy)methoxy]-6,20,20-trimethyl-5,19,21-trioxabicyclo[16.3.0]henicos-2-en-4-on (**29**). In einem 10-ml-Spitzkolben wurden 61 mg (0,128 mmol) **28** in 0,5 ml H_2O -freiem THF unter magnetischem Rühren gelöst. Hierzu tropfte man unter Ar 0,46 ml einer Lsg. von 0,2 ml H_2O -freiem Et_3N in 8,8 ml H_2O -freiem THF (0,141 mmol) und rührte die Lsg. 10 min lang bei RT. Danach wurden 0,35 ml einer Lsg. von 47 mg 2,4,6-Trichlorobenzoessäure-chlorid in 0,5 ml H_2O -freiem THF (0,135 mmol) hinzugegeben. Nach 10 min setzte eine Trübung des Reaktionsgemisches ein, die mit fortschreitender Reaktionsdauer zunahm. Man liess 2 h bei RT. rühren und presste dann das Reaktionsgemisch mit Ar durch eine Schlenk-Fritte in einen 100-ml-Tropftrichter. Kolben und Fritte wurden 2mal mit je 0,7 ml H_2O -freiem THF und einmal mit 2 ml H_2O -freiem Toluol gespült. Das Filtrat verdünnte man mit 50 ml H_2O -freiem Toluol und tropfte die Lsg. unter Ar innerhalb von 2,5 h zu einer siedenden Lsg. von 94 mg (0,63 mmol) Pyrrolidinopyridin in 10 ml H_2O -freiem Toluol. Es wurde noch 0,5 h unter Rückfluss erhitzt, das Gemisch mit 100 ml Et_2O in einen Scheidetrichter übergeführt und nacheinander mit 15 ml wässr. 1N HCl-Lsg., 15 ml ges. wässr. NaHCO_3 -Lsg. sowie 10 ml ges. wässr. NaCl-Lsg. gewaschen. Die wässr. Phasen extrahierte man 2mal mit je 10 ml Et_2O , vereinigte die org. Phasen und trocknete sie (MgSO_4). Nach Entfernen des Lsgm. i. V. wurde das Rohprodukt durch FC an 25 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 4:1, später 2:1) gereinigt, wonach man 50 mg (85%) **29** erhielt, das beim Trocknen im Ölumpervakuum kristallisierte. Schmp. 66° (Pentan/Hexan). DC (Hexan/AcOEt 2:1): R_f 0,43. $[\alpha]_D^{20} = +89,6^\circ$ ($c = 0,708$, CHCl_3); $[\alpha]_{578}^{20} = +93,6^\circ$; $[\alpha]_{546}^{20} = +105,8^\circ$; $[\alpha]_{436}^{20} = +175,3^\circ$; $[\alpha]_{365}^{20} = +266,2^\circ$. IR (KBr): 1710 *s* (C=O, α, β -unges. Laktone); 1660 *m* (olefin. C=C); 1370 *s* (CH_3); 1255 *s*, 1220 *m*, 1180 *m*, 1155 *m*, 1110 *m*, 1080 *m*, 1030 *s* (C–O); 990 *m* ($\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{H}$, *trans*). ^1H -NMR (CDCl_3): 1,21–1,58 (*m*, 2 $\text{H}-\text{C}(7)$ bis 2 $\text{H}-\text{C}(16)$); darunter 1,23 (*d*, $J(\text{CH}_3-\text{C}(6), \text{H}-\text{C}(6)) = 6,3$, $\text{CH}_3-\text{C}(6)$); darunter 1,37 (*s*, $\text{CH}_3-\text{C}(20)$); darunter 1,50 (*s*, $\text{CH}_3-\text{C}(20)$); 3,40 (*s*, CH_3O); 3,56 (*t*, $J(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}, \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}) \approx 4,7$, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$); 3,54–3,73 (*m*, 2 H, $\text{H}-\text{C}(17)$, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$); 3,78–3,84 (*m*, 1 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$); 4,15 (*dd*, $J(\text{H}-\text{C}(18), \text{H}-\text{C}(17)) = 9,4$, $J(\text{H}-\text{C}(18), \text{H}-\text{C}(1)) = 5,7$, $\text{H}-\text{C}(18)$); 4,47 (*dd* mit Feinstruktur, $J(\text{H}-\text{C}(1), \text{H}-\text{C}(2)) \approx 9,4$, $J(\text{H}-\text{C}(1), \text{H}-\text{C}(18)) \approx 5,7$, $\text{H}-\text{C}(1)$); 4,76 (*d*, $J(\text{OCH}_2\text{O}, \text{OCH}_2\text{O}) = 7,0$, 1 H, OCH_2O); 5,03 (*d*, $J(\text{OCH}_2\text{O}, \text{OCH}_2\text{O}) = 7,0$, 1 H, OCH_2O); 5,11 (*m*, $\text{H}-\text{C}(6)$); 5,95 (*d* mit Feinstruktur, $J(\text{H}-\text{C}(3), \text{H}-\text{C}(2)) = 15,6$, $\text{H}-\text{C}(3)$); 6,83 (*dd*, $J(\text{H}-\text{C}(2), \text{H}-\text{C}(3)) = 15,6$, $J(\text{H}-\text{C}(2), \text{H}-\text{C}(1)) = 9,5$, $\text{H}-\text{C}(2)$). Die Zuordnung der ^1H -Signale wurde anhand eines ($^1\text{H}, ^1\text{H}$)-COSY-Spektrums vorgenommen. Das Signal bei 5,11 ($\text{H}-\text{C}(6)$) zeigte Kreuzsignale mit dem *d* bei 1,23 ($\text{CH}_3-\text{C}(6)$). Das Signal bei 4,15 ($\text{H}-\text{C}(18)$) korrelierte mit den Signalen bei 4,47 ($\text{H}-\text{C}(1)$) und 3,54–3,73 ($\text{H}-\text{C}(17)$, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$). $\text{H}-\text{C}(1)$ wies zusätzliche Kreuzsignale mit dem *dd* bei 6,83 ($\text{H}-\text{C}(2)$) auf. Zwischen dem Signal bei 3,54–3,73 und den

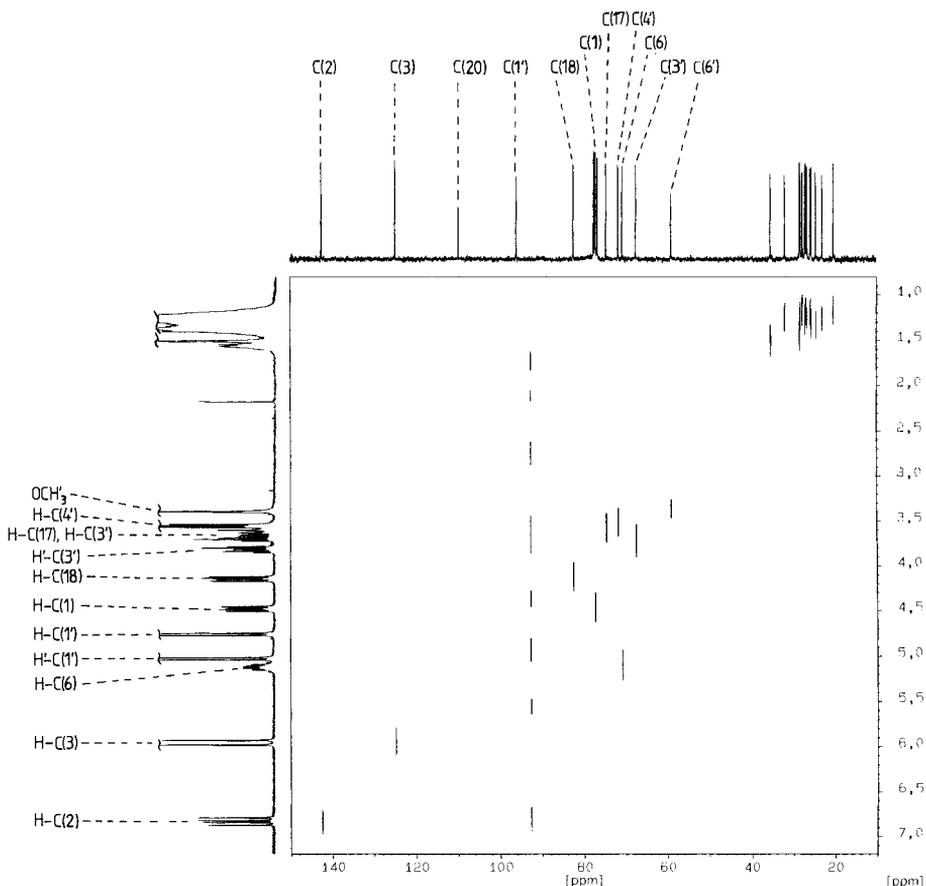


Fig. 3. 300-MHz- ^1H , ^{13}C -COSY-Spektrum von **29** in CDCl_3

Signalen bei 3,78–3,84 (1 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$) und 3,56 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$) traten Kreuzsignale auf. ^{13}C -NMR (CDCl_3): 20,30 (q, CH_3 -C(6)); 23,04, 24,53, 25,85, 26,69, 26,92, 27,13, 27,72, 28,20, 31,89, 35,34 (10 t, C(7) bis C(16)); 25,63, 28,34 (2 q, CH_3 -C(20), CH_3 -C(20)); 59,01 (q, CH_2O); 67,42 (t, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$); 70,72 (d, C(6)); 71,72 (t, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$); 74,53 (d, C(17)); 77,16 (d, C(1)); 82,36 (d, C(18)); 95,93 (t, OCH_2O); 109,66 (s, C(20)); 124,79 (d, C(3)); 142,42 (d, C(2)); 165,19 (d, C(4)). Die Zuordnung der ^{13}C -Signale erfolgte durch (^1H , ^{13}C)-COSY-Experiment (s. Fig. 3). Anal. ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{44}\text{O}_7$ (456,62): C 65,76, H 9,71; gef.: C 65,91, H 9,51.

5.2. (+)-*Aspicilin* (**1**). Eine Lsg. von 33 mg (0,072 mmol) **29** in 6,5 ml $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ 5:1,5 wurde unter magnetischem Rühren mit 0,30 ml (3,86 mmol) CF_3COOH versetzt und 5 h lang bei einer Badtemp. von 65–70° gerührt. Danach liess man abkühlen, überführte das Reaktionsgemisch mit 40 ml $\text{Et}_2\text{O}/\text{AcOEt}$ 1:1 in einen Scheidetrichter und extrahierte mit 15 ml ges. wässr. NaHCO_3 - und 15 ml ges. wässr. NaCl -Lsg. Die wässr. Phasen wurden noch 3mal mit jeweils 20 ml $\text{Et}_2\text{O}/\text{AcOEt}$ 1:1 extrahiert, danach die org. Phasen vereinigt und getrocknet (MgSO_4). Schliesslich entfernte man das Lsgm. i. V. und reinigte das Rohprodukt durch FC an 13 g Kieselgel ($\text{Hexan}/\text{AcOEt}$ 2:1, später 1:1 und 1:2). Nach Kristallisation aus $\text{Hexan}/\text{AcOEt}$ erhielt man 15 mg (60%) **1** als eine wattleichte, in kleinen, farblosen Flittern kristallisierende Substanz. Schmp. 154–156° ($\text{Hexan}/\text{AcOEt}$; [19]: 153–154° (MeOH); [4]: 155–157° ($\text{Hexan}/\text{AcOEt}$))¹⁴. DC ($\text{Hexan}/\text{AcOEt}$ 1:1): R_f 0,3. $[\alpha]_D^{20} = +42,7^\circ$ ($c = 0,377$,

¹⁴) Mischschmelzpunkt von totalsynthetischem **1** mit aus *Aspicilia caesiocinerea* isoliertem **1** ohne Depression.

MeOH); $[\alpha]_{D}^{20} = +44,3^\circ$; $[\alpha]_{D}^{20} = +50,4^\circ$; $[\alpha]_{D}^{20} = +85,2^\circ$; $[\alpha]_{D}^{20} = +131,8^\circ$ ([19]: $[\alpha]_{D}^{20} = +32^\circ$ ($c = 2,31$, CHCl_3); [4]: $[\alpha]_{D}^{20} = +42,9^\circ$ ($c = 1,000$, MeOH)); $[\alpha]_{D}^{20} = +45,6^\circ$; $[\alpha]_{D}^{20} = +51,5^\circ$; $[\alpha]_{D}^{20} = +86,6^\circ$; $[\alpha]_{D}^{20} = +133,6^\circ$. UV (TFE): $\lambda_{\text{max}} 207$ (12700) ([4]: UV (TFE): $\lambda_{\text{max}} 207$ (13080)). IR (KBr): 3460s, 3300s (OH); 3080w, 3050w (olefin. CH); 1720s (C=O, α,β -unges. Laktone); 1665m (olefin. C=C); 1365m (CH₃); 1250s (sh), 1235s, 1180s, 1120m, 1070m, 1030m (C–O); 985s (H–C=C–H, *trans*). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,14–1,60 (*m*, 2 H–C(7) bis 2 H–C(16)); darunter 1,25 (*d*, $J(\text{CH}_3\text{–C}(17), \text{H–C}(17)) = 6,3$, CH₃–C(17)); 2,54 (*ψs*, mit D₂O austauschbar, HO–C(6)); 3,10 (*d*, $J(\text{HO–C}(5), \text{H–C}(5)) = 7,1$, mit D₂O austauschbar, HO–C(5)); 3,34 (*d*, $J(\text{HO–C}(4), \text{H–C}(4)) = 6,6$, mit D₂O austauschbar, HO–C(4)); 3,59 (*m*, H–C(5), nach D₂O-Zugabe Signalvereinfachung zu *dd*, erscheint als 3-Linien-Signal, $J(\text{H–C}(5), \text{H–C}(4)) = J(\text{H–C}(5), \text{H–C}(6)) = 3,0$, H–C(5)); 3,78 (*m*, H–C(6), nach D₂O-Zugabe Signalvereinfachung zu *dt*, $J(\text{H–C}(6), \text{H–C}(7)) = 6,8$, $J(\text{H–C}(6), \text{H–C}(5)) = 3,0$, H–C(6)); 4,59 (*m*, H–C(4), nach D₂O-Zugabe Signalvereinfachung zu *ddd*, erscheint als 7-Linien-Signal, $J(\text{H–C}(4), \text{H–C}(3)) = 5,0$, $J(\text{H–C}(4), \text{H–C}(5)) = 3,0$, $J(\text{H–C}(4), \text{H–C}(2)) = 1,9$, H–C(4)); 5,05 (*m*, H–C(17)); 6,12 (*dd*, $J(\text{H–C}(2), \text{H–C}(3)) = 15,8$, $J(\text{H–C}(2), \text{H–C}(4)) = 1,8$, H–C(2)); 6,91 (*dd*, $J(\text{H–C}(3), \text{H–C}(2)) = 15,8$, $J(\text{H–C}(3), \text{H–C}(4)) = 5,0$, H–C(3)). IR- und ¹H-NMR-Daten stimmten bis auf die Lage der OH-Protonen im ¹H-NMR-Spektrum mit denen aus [4] überein. Anal. ber. für C₁₈H₃₂O₅ (328,45): C 65,82, H 9,82; gef.: C 65,64, H 9,77.

6. Untersuchungen zur Enantiomerenreinheit der Zwischenverbindungen 4b und 4c. – 6.1. *Herstellung der racemischen Vergleichsverbindungen rac-4b und rac-4c.* 6.1.1. *Decanol rac-4a.* Analog zur Vorschrift von *Exper. 2.1.1* erhielt man aus 537 mg (22,09 mmol) Mg-Griess, 5,56 g (19,91 mmol) **16** und 50 µl 1,2-Dibromoethan in 30 ml H₂O-freiem und N₂-ges. THF eine *Grignard*-Lsg., die zu einer auf -75° gekühlten Suspension von 413 mg (1,99 mmol) (Cycloocta-1,5-dien)kupfer(I)-chlorid und 2,32 g (39,95 mmol) *rac-14* in 30 ml H₂O-freiem und N₂-ges. THF zugefügt wurde. 15 h RT. Nach Aufarbeitung und FC an 100 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 4:1) erhielt man 3,70 g (72% bezogen auf **16**) *rac-4a* als farbloses Öl. DC (Hexan/AcOEt 4:1): R_f 0,15. Die IR- (Film) und ¹H-NMR-Spektren (CDCl₃) stimmten mit denjenigen von **4a** in *Exper. 2.1.1* überein. Anal. ber. für C₁₅H₃₀O₃ (258,40): C 69,72, H 11,70; gef.: C 69,62, H 11,65.

6.1.2. *Decandiol rac-4b.* Analog zur Vorschrift von *Exper. 2.1.2* setzte man 7,80 g (30,19 mmol) *rac-4a* und 150 mg (0,60 mmol) PPTS in 250 ml MeOH um, verteilte nach Entfernen des Lsgm. i. V. zwischen 150 ml CH₂Cl₂ und 100 ml wässr. 3N NaOH-Lsg., trennte die Phasen und extrahierte die wässr. Phase 3mal mit je 75 ml CH₂Cl₂. Die vereinigten org. Phasen wurden getrocknet (MgSO₄) und das Rohprodukt wurde an 50 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 1:1) chromatographiert. Nach Kugelrohr-Destillation (Badtemp. 170°/0,2 Torr), erhielt man 5,20 g (29,84 mmol, 99%) *rac-4b* als farblosen Feststoff, dessen Reinheit laut GC (3% *XE 60*, 160°) > 99% war. Eine anal. Probe erhielt man durch Kristallisation (Et₂O). Schmp. 31,5–32,5° (Et₂O). DC (Hexan/AcOEt 1:1): R_f 0,18. GC: 3% *XE 60*, 160°. Die IR- (Film) und ¹H-NMR-Spektren (CDCl₃) stimmten mit denjenigen von **4b** in *Exper. 2.1.2* überein. Anal. ber. für C₁₀H₂₂O₂ (174,28): C 68,92, H 12,72; gef.: C 68,68, H 12,86.

6.1.3. *Decanol rac-4c.* Analog zur Vorschrift von *Exper. 2.1.3* erhielt man aus 592 mg (3,40 mmol) *rac-4b*, 1,24 g (3,74 mmol) CBr₄ und 1,16 g (4,42 mmol) PPh₃ 700 mg (87%) *rac-4c* als farbloses Öl. DC (Hexan/AcOEt 1:1): R_f 0,53. Die IR- (Film) und ¹H-NMR-Spektren (CDCl₃) stimmten mit denjenigen von *rac-4c* (s. [5]; *Exper. 2.2.1.2*) überein. Anal. ber. für C₁₀H₂₁BrO (237,18): C 50,64, H 8,92, Br 33,69; gef.: C 50,59, H 8,86, Br 33,58.

6.2. *Bestimmung der Enantiomerenreinheit von 4b durch ¹H-NMR-Messung unter Zusatz eines chiralen, nicht-racemischen Verschiebungsreagenzes.* 6.2.1. *Untersuchung einer Probe vor Kristallisation.* In 0,5 ml CDCl₃ löste man 20,8 mg **4b**/ent-**4b** >> 1:1 (aus einem analog zu *Exper. 2.1.2* durchgeführten Versuch) und gab 8 mg (+)-[Pr(hfc)₃] zu. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte eine Aufspaltung des hochfeldverschobenen CH₃–C(9)-Signals in 2 *d* (zwei Linienpaare sehr unterschiedlicher Intensität; 0,56 (*d*, $J(\text{H–C}(10), \text{H–C}(9)) = 6,2$, CH₃–C(9) (9*R*)); 0,57 (*d*, $J(\text{H–C}(10), \text{H–C}(9)) = 6,2$, CH₃–C(9) (9*S*)); Signalaufspaltung = 2,6). Zur Verbesserung der Auflösung wurde eine *Lorentz-Gauss*-Transformation (GB = 0,25, LB = –1,3) vorgenommen. Die Integration der beiden *d*'s zeigte ein Verhältnis von 1:99. Um die Nachweisbarkeitsgrenze festzulegen, gab man 30 µl einer Eichlsg. (110,1 mg *rac-4b* in 10 ml CDCl₃; das sind 0,33 mg *rac-4b*) zu. Das unter obigen Bedingungen aufgenommene ¹H-NMR-Spektrum zeigte nun die beiden *d*'s im Verhältnis von 1,5:98,5. Der Enantiomerenüberschuss von **4b** betrug demzufolge 98%.

6.2.2. *Untersuchung einer Probe nach Kristallisation.* In 0,5 ml CDCl₃ löste man 27,8 mg **4b**/ent-**4b** >> 1:1 (aus *Exper. 2.1.2*) und gab 12 mg (+)-[Pr(hfc)₃] zu. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte nur ein *d* für das hochfeldverschobene (CH₃–C(9))-Signal. Um die Nachweisbarkeitsgrenze festzulegen, gab man 17,5 µl einer Eichlsg. (317,3 mg *rac-4b* in 10 ml CDCl₃; das sind 0,56 mg *rac-4b*) zu. Das unter obigen Bedingungen aufgenommene ¹H-NMR-Spektrum zeigte nun eine Aufspaltung des hochfeldverschobenen CH₃–C(9)-Signals in 2 *d* (zwei Linienpaare sehr unterschiedlicher Intensität; 0,55 (*d*, $J(\text{H–C}(10), \text{H–C}(9)) = 6,2$, CH₃–C(9) (9*R*)); 0,56 (*d*, $J(\text{H–C}(10), \text{H–C}(9)) = 6,2$, CH₃–C(9) (9*S*)); Signalaufspaltung = 2,5). Zur Verbesserung der Auflösung wurde eine *Lorentz*-

Gauss-Transformation (GB = 0,25, LB = -1,3) vorgenommen. Die Integration der beiden *d*'s zeigte ein Verhältnis von 1:99. Der Enantiomerenüberschuss von **4b** betrug daher > 98%.

6.3. Nachweis der Enantiomerenreinheit von **4c**. 6.3.1. Umsetzung von **4c** mit **30** bzw. ent-**30**. 6.3.1.1. (*1S,1'S*)-2-Oxobornan-10-sulfonsäure-(9'-bromo-1'-methylonyl)ester ((*1S,1'S*)-(7,7-Dimethyl-2-oxobicyclo[2.2.1]hept-1-yl)methansulfonsäure-(9'-bromo-1'-methylonyl)ester; **4c**). In einem 50-ml-Löwenthal-Kolben löste man unter magnetischem Rühren 113 mg (0,476 mmol) **4c** (aus *Exper. 2.1.3*) sowie 132 µl (0,95 mmol) H₂O-freies Et₃N in 5 ml H₂O-freiem CH₂Cl₂ unter N₂, kühlte auf 3° und tropfte in 10 min eine Lsg. von 239 mg (0,95 mmol) (*1S*)-2-Oxobornan-10-sulfonsäure-chlorid ((*1S*)-(7,7-Dimethyl-2-oxobicyclo[2.2.1]hept-1-yl)methansulfonsäure-chlorid; **30**) in 10 ml H₂O-freiem CH₂Cl₂ zu. Es wurde 1,5 h gerührt, zwischen 40 ml CH₂Cl₂ und 20 ml wässr. 1N HCl-Lsg. verteilt, die wässr. Phase 3mal mit je 20 ml CH₂Cl₂ extrahiert und die vereinigten org. Phasen wurden getrocknet (MgSO₄). Nach Filtration des Rohproduktes über 20 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 4:1) erhielt man 212 mg (99%) **4c** als farbloses Öl. Eine anal. Probe wurde durch semipräp. HPLC (Hexan/AcOEt 10:1, *Nucleosil 50-10*, Refraktom.) gereinigt. DC (Hexan/AcOEt 4:1): R_f 0,36. [α]_D²⁰ = +26,9° (c = 1,235, CHCl₃); [α]_D²⁰₅₇₈ = +28,3°; [α]_D²⁰₅₄₆ = +33,3°; [α]_D²⁰₄₃₆ = +71,5°; [α]_D²⁰₃₆₅ = +170,2°. FT-IR (Film): 1748s (C=O); 1359s, 1339s, 1174s (SO₂). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,89 (s, CH₃-C(7)); 1,14 (s, CH₃-C(7)); 1,31-1,48 (m, H-C(6), 2 H-C(3') bis 2 H-C(7)); darunter 1,42 (d, J(CH₃-C(1'), H-C(1')) = 6,3, CH₃-C(1'), (*1S,1'S*)); 1,55-1,77 (m, H-C(6), 2 H-C(2')); 1,80-1,90 (m, 2 H-C(8')); 1,95 (d, J(H_{endo}-C(3), H_{exo}-C(3)) = 18,5, H_{endo}-C(3)); 2,01-2,14 (m, H-C(4), H-C(5)); 2,40 (ddd, erscheint als 6-Linien-Signal, J(H_{exo}-C(3), H_{endo}-C(3)) = 18,4, J(H_{exo}-C(3), H-C(4)) = J(H_{exo}-C(3), H-C(5)) = 4,3, H_{exo}-C(3)); 2,48-2,57 (m, H-C(5)); 3,00 (d, J(H-C(10), H'-C(10)) = 15,0, H-C(10) (*1S,1'S*)); 3,41 (t, J(H-C(9'), H-C(8')) = 6,9, 2 H-C(9')); 3,58 (d, J(H'-C(10), H-C(10)) = 15,0, H-C(10) (*1S,1'S*)); 4,85 (ψsext., J ≈ 6,3, H-C(1')). Anal. ber. für C₂₀H₃₅BrO₄S (451,46): C 53,21, H 7,82, Br 17,70, S 7,10; gef.: C 53,09, H 7,71, Br 17,84, S 7,34.

6.3.1.2. (*1R,1'S*)-2-Oxobornan-10-sulfonsäure-(9'-bromo-1'-methylonyl)ester ((*1R,1'S*)-(7,7-Dimethyl-2-oxobicyclo[2.2.1]hept-1-yl)methansulfonsäure-(9'-bromo-1'-methylonyl)ester; **4f**). Analog zur Vorschrift von *Exper. 6.3.1.1* erhielt man aus 117 mg (0,493 mmol) **4c** (aus *Exper. 2.1.3*), 138 µl (0,99 mmol) H₂O-freiem NEt₃ und 247 mg (0,99 mmol) ent-**30** in 10 ml H₂O-freiem CH₂Cl₂ 221 mg (99%) **4f** als farbloses Öl. Eine anal. Probe wurde durch semipräp. HPLC (Hexan/AcOEt 10:1, *Nucleosil 50-10*, Refraktom.) gereinigt. DC (Hexan/AcOEt 4:1): R_f 0,36. [α]_D²⁰ = -20,8° (c = 1,235, CHCl₃); [α]_D²⁰₅₇₈ = -22,1°; [α]_D²⁰₅₄₆ = -26,4°; [α]_D²⁰₃₆₅ = -155,2°. FT-IR (Film): 1748s (C=O); 1359s, 1340s, 1173s (SO₂). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,89 (s, CH₃-C(7)); 1,14 (s, CH₃-C(7)); 1,31-1,48 (m, H-C(6), 2 H-C(3') bis 2 H-C(7)); darunter 1,41 (d, J(CH₃-C(1'), H-C(1')) = 6,3, CH₃-C(1') (*1R,1'S*)); 1,54-1,76 (m, H-C(6), 2 H-C(2')); 1,80-1,90 (m, 2 H-C(8')); 1,95 (d, J(H_{endo}-C(3), H_{exo}-C(3)) = 18,5, H_{endo}-C(3)); 2,00-2,14 (m, H-C(4), H-C(5)); 2,40 (ddd, erscheint als 6-Linien-Signal, J(H_{exo}-C(3), H_{endo}-C(3)) = 18,5, J(H_{exo}-C(3), H-C(4)) = J(H_{exo}-C(3), H-C(5)) = 4,4, H_{exo}-C(3)); 2,48-2,57 (m, H-C(5)); 2,99 (d, J(H-C(10), H'-C(10)) = 15,0, H-C(10) (*1R,1'S*)); 3,41 (t, J(H-C(9'), H-C(8')) = 6,8, 2 H-C(9')); 3,60 (d, J(H'-C(10), H-C(10)) = 15,1, H-C(10) (*1R,1'S*)); 4,85 (ψsext., J ≈ 6,3, H-C(1')). Anal. ber. für C₂₀H₃₅BrO₄S (451,46): C 53,21, H 7,82, Br 17,70, S 7,10; gef.: C 53,09, H 7,70, Br 17,64, S 7,07.

6.3.2. Umsetzung von rac-**4c** mit **30** bzw. ent-**30**. 6.3.2.1. Ester **4e** und Ester ent-**4f**. Analog zur Vorschrift von *Exper. 6.3.1.1* erhielt man aus 251 mg (1,06 mmol) rac-**4c** (aus *Exper. 6.1.3*), 295 µl (2,12 mmol) H₂O-freiem Et₃N und 531 mg (2,12 mmol) **30** in 10 ml H₂O-freiem CH₂Cl₂ 432 mg (91%) eines Gemisches von **4e** und ent-**4f** als farbloses Öl. Zur Bestimmung des Diastereoisomerenverhältnisses wurde eine Probe in 0,5 ml CDCl₃ zur Aufnahme eines ¹H-NMR-Spektrums (CDCl₃) gelöst. Es zeigte sich eine Aufspaltung der beiden (H-C(10))-Signale in je 2 *d* (a: 2,98 (d, J(H-C(10), H'-C(10)) = 15,0, H-C(10) (*1S,1'R*)); 3,00 (d, J(H-C(10), H'-C(10)) = 14,9, H-C(10) (*1S,1'S*)); Signalaufspaltung = 2,8; b: 3,58 (d, J(H'-C(10), H-C(10)) = 15,0, H'-C(10) (*1S,1'S*)); 3,60 (d, J(H'-C(10), H-C(10)) = 15,1, H'-C(10) (*1S,1'R*)); Signalaufspaltung = 5,1). Die Integration der beiden *d*'s zeigte in beiden Fällen ein Verhältnis von 50:50. Das Diastereoisomerenverhältnis von **4e**/ent-**4f** betrug 1:1. Eine anal. Probe wurde durch semipräp. HPLC (Hexan/AcOEt 10:1, *Nucleosil 50-10*, Refraktom.) gereinigt. DC (Hexan/AcOEt 4:1): R_f 0,36. [α]_D²⁰ = +23,6° (c = 1,353, CHCl₃); [α]_D²⁰₅₇₈ = +24,9°; [α]_D²⁰₅₄₆ = +29,5°; [α]_D²⁰₄₃₆ = +65,4°; [α]_D²⁰₃₆₅ = +159,9°. FT-IR (Film): 1748s (C=O); 1359s, 1340s, 1173s (SO₂). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,89 (s, CH₃-C(7)); 1,14 (s, CH₃-C(7)); 1,31-1,48 (m, H-C(6), 2 H-C(3') bis 2 H-C(7)); darunter 1,41 (d, J(CH₃-C(1'), H-C(1')) = 6,2, CH₃-C(1') (*1S,1'S*)); 1,42 (d, J(CH₃-C(1'), H-C(1')) = 6,3, CH₃-C(1') (*1S,1'R*)); 1,54-1,78 (m, H-C(6), 2 H-C(2')); 1,80-1,90 (m, 2 H-C(8')); 1,95 (d, J(H_{endo}-C(3), H_{exo}-C(3)) = 18,5, H_{endo}-C(3)); 2,01-2,14 (m, H-C(4), H-C(5)); 2,40 (ddd, erscheint als 6-Linien-Signal, J(H_{exo}-C(3), H_{endo}-C(3)) = 18,5, J(H_{exo}-C(3), H-C(4)) = J(H_{exo}-C(3), H-C(5)) = 4,5, H_{exo}-C(3)); 2,47-2,57 (m, H-C(5)); 2,99 (d, J(H-C(10), H'-C(10)) = 15,0, H-C(10) (*1S,1'R*)); 3,00 (d, J(H-C(10), H'-C(10)) = 15,0, H-C(10) (*1S,1'S*)); 3,41 (t, J(H-C(9'), H-C(8')) = 6,9, 2 H-C(9')); 3,58 (d, J(H'-C(10), H-C(10)) = 15,0, H-C(10) (*1S,1'S*)); 3,60 (d, J(H'-C(10), H-C(10)) = 15,0, H-C(10) (*1S,1'R*)); 4,85 (ψsext., J ≈ 6,3, H-C(1')). Die Zuordnung der ¹H-Si-

gnale des Gemisches von **4e** und *ent-4f* erfolgte durch ein (¹H,¹H)-COSY-Experiment. Das *m* bei 1,31–1,48 (H–C(6), 2 H–C(3')) bis 2 H–C(7')) zeigte Kreuzsignale mit den *m*'s bei 1,54–1,78 (H–C(6), 2 H–C(2')) und 1,80–1,90 (2 H–C(8')). Zwischen dem Signal bei 1,80–1,90 (2 H–C(8')) und demjenigen bei 3,41 (2 H–C(9')) traten Kreuzsignale auf. Das *ψ*_{sext.} bei 4,85 (H–C(1')) korrelierte mit den *d*'s bei 1,41 und 1,42 (CH₃–C(2')) (1*S*,1'*S*) und (1*S*,1'*R*). Das Signal bei 2,01–2,14 (H–C(4), H–C(5)) ergab Kreuzsignale mit den Signalen bei 2,40 (H_{exo}–C(3)) und 2,47–2,57 (H–C(5)). Zusätzlich zeigten die beiden *m*'s bei 2,01–2,14 und 2,47–2,57 jeweils Kreuzsignale zu den beiden Signalen bei 1,31–1,48 (H–C(6), 2 H–C(3')) und 1,54–1,78 (H–C(6)). Anal. ber. für C₂₀H₃₅BrO₄S (451,46): C 53,21, H 7,82, Br 17,70, S 7,10; gef.: C 53,13, H 7,69, Br 17,93, S 6,95.

6.3.2.2. *Ester 4f und Ester ent-4e*. Analog zur Vorschrift von *Exper. 6.3.1.1* erhielt man aus 190 mg (0,801 mmol) *rac-4e* (aus *Exper. 6.1.3*), 223 µl (1,60 mmol) H₂O-freiem Et₃N und 402 mg (1,60 mmol) *ent-30* in 10 ml H₂O-freiem CH₂Cl₂ 365 mg (quant.) eines Gemisches von *ent-4e* und **4f** als farbloses Öl. Zur Bestimmung des Diastereoisomerenverhältnisses wurde eine Probe zur Aufnahme eines ¹H-NMR-Spektrums in 0,5 ml CDCl₃ gelöst. Im Spektrum zeigte sich eine Aufspaltung der beiden H–C(10)-Signale in je zwei *d*'s (a: 2,99 (*d*, *J*(H–C(10), H'–C(10)) = 15,0, H–C(10) (1*R*,1'*S*)); 3,00 (*d*, *J*(H–C(10), H'–C(10)) = 15,0, H–C(10) (1*R*,1'*R*)); Signalaufspaltung = 2,9; b: 3,58 (*d*, *J*(H'–C(10), H–C(10)) = 15,0, H–C(10) (1*R*,1'*R*)); 3,60 (*d*, *J*(H'–C(10), H–C(10)) = 15,1, H–C(10) (1*R*,1'*S*)); Signalaufspaltung = 5,1). Die Integration der beiden *d*'s zeigte in beiden Fällen ein Verhältnis von 50:50. Das Diastereoisomerenverhältnis von *ent-4e/4f* betrug 1:1. Eine anal. Probe wurde durch semipräp. HPLC (Hexan/AcOMe 10:1, *Nucleosil 50-10*, Refraktom.) gereinigt. DC (Hexan/AcOEt 4:1): R_f 0,36. [α]_D²⁰ = –23,3° (c = 1,258, CHCl₃); [α]_D²⁰ = –24,6°; [α]_D²⁰ = –29,2°; [α]_D²⁰ = –64,6°; [α]_D²⁰ = –159,5°. Die IR- (Film) und ¹H-NMR-Spektren (CDCl₃) stimmten mit denjenigen von **4e** und *ent-4f* in *Exper. 6.3.2.1* überein. Anal. ber. für C₂₀H₃₅BrO₄S (451,46): C 53,21, H 7,82, Br 17,70, S 7,10; gef.: C 53,16, H 7,70, Br 17,57, S 7,31.

6.3.3. *Bestimmung der Enantiomerenreinheit von 4e durch Ermittlung des Diastereoisomerenverhältnisses 4e/ent-4f bzw. ent-4e/4f*. 6.3.3.1. *Ermittlung der Diastereoisomerenreinheit von 4e durch ¹H-NMR*. In 0,5 ml CDCl₃ löste man 67,4 mg **4e** (aus *Exper. 6.3.1.1*) und nahm ein ¹H-NMR-Spektrum auf. Es zeigte sich nur ein *d* bei 3,58. Um die Nachweisbarkeitsgrenze festzulegen, gab man 81 µl einer Eichslg. (83,5 mg des (1:1)-Gemisches aus **4e** und *ent-4f* aus *Exper. 6.3.2.1* in 10 ml CDCl₃; das sind 0,68 mg **4e** und *ent-4f*) zu. Das unter obigen Bedingungen aufgenommene ¹H-NMR-Spektrum zeigte nun ein zusätzliches *d* (zwei Linienpaare sehr unterschiedlicher Intensität; 3,58 (*d*, *J*(H'–C(10), H–C(10)) = 15,0, H–C(10) (1*S*,1'*S*)); 3,60 (*d*, *J*(H'–C(10), H–C(10)) = 15,1, H–C(10) (1*S*,1'*R*)); Signalaufspaltung = 5,0). Die Integration der beiden *d*'s zeigte ein Verhältnis von 99,5:0,5. Das Diastereoisomerenverhältnis **4e/ent-4f** betrug > 99,5; < 0,5. Dies entspricht einem Enantiomerenüberschuss von > 99% für **4e**.

6.3.3.2. *Bestimmung der Diastereoisomerenreinheit von 4f durch ¹H-NMR*. In 0,5 ml CDCl₃ löste man 44,6 mg **4f** (aus *Exper. 6.3.1.2*) und nahm ein ¹H-NMR-Spektrum auf. Es zeigte sich nur ein *d* bei 3,60. Um die Nachweisbarkeitsgrenze von *ent-4e* festzulegen, gab man 49 µl einer Eichslg. (90,8 mg des (1:1)-Gemisches aus **4f** und *ent-4e* aus *Exper. 6.3.2.2* in 10 ml CDCl₃; das sind 0,45 mg *ent-4e* und **4f**) zu. Das unter obigen Bedingungen aufgenommene ¹H-NMR-Spektrum zeigte nun ein zusätzliches *d* (zwei Linienpaare sehr unterschiedlicher Intensität; 3,58 (*d*, *J*(H'–C(10), H–C(10)) = 15,0, H–C(10) (1*R*,1'*R*)); 3,60 (*d*, *J*(H'–C(10), H–C(10)) = 15,1, H–C(10) (1*R*,1'*S*)); Signalaufspaltung = 5,1). Die Integration der beiden *d*'s zeigte ein Verhältnis von 0,5:99,5. Das Diastereoisomerenverhältnis *ent-4e/4f* betrug daher < 0,5; > 99,5. Dies entspricht einem Enantiomerenüberschuss von > 99% für **4e**.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. Fernholz, Dissertation, Univ. Frankfurt am Main, 1988.
- [2] P. Eckes, Dissertation, Univ. Frankfurt am Main, 1989.
- [3] D. Neumann, Diplomarbeit, Univ. Frankfurt am Main, 1989.
- [4] G. Quinkert, N. Heim, J. Glenneberg, U. Döllner, M. Eichhorn, U.-M. Billhardt, C. Schwarz, G. Zimmermann, J. W. Bats, G. Dürner, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1719.
- [5] G. Quinkert, U.-M. Billhardt, H. Jakob, G. Fischer, J. Glenneberg, P. Nagler, V. Autze, N. Heim, M. Wacker, T. Schwalbe, Y. Kurth, J. W. Bats, G. Dürner, G. Zimmermann, H. Kessler, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 771.
- [6] a) K. Freudenberg, A. Wolf, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1927**, *60*, 232; b) J. B. Lee, T. J. Nolan, *Tetrahedron* **1967**, *23*, 2789.
- [7] J. S. Brimacombe, F. Hunedy, L. C. N. Tucker, *J. Chem. Soc. (C)* **1968**, 1381.
- [8] R.-A. Boigegrain, B. Castro, B. Gross, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1974**, *11*, 2623.

- [9] J. S. Brimacombe, F. Hunedy, A. Husain, *J. Chem. Soc. (C)* **1970**, 1273.
- [10] R. E. Ireland, J.-P. Vevert, *Can. J. Chem.* **1981**, *59*, 572.
- [11] J. S. Brimacombe, A. K. M. S. Kabir, *Carbohydr. Res.* **1986**, *150*, 35.
- [12] B. Seuring, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 1175.
- [13] J. Inanaga, K. Hirata, H. Saeiki, T. Katsuki, M. Yamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *52*, 1989.
- [14] V. Autze, Diplomarbeit, Univ. Frankfurt am Main, 1984.
- [15] J. K. N. Jones, J. L. Thompson, *Can. J. Chem.* **1957**, *35*, 955.
- [16] a) W. F. Huber, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 2730; b) F. Camps, J. M. Casamor, J. Coll, A. Guerrero, M. Riba, *Org. Prep. Proc. Int.* **1983**, *15*, 63; c) O. L. Chapman, K. C. Mattes, R. S. Sheridan, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4878.
- [17] a) B. W. Cook, R. G. J. Miller, P. F. Todd, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *19*, 421; b) G. Voss, H. Gerlach, *Liebigs. Ann. Chem.* **1982**, 1466; c) G. Voss, H. Gerlach, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 2294.
- [18] J. M. Aizpurua, C. Palomo, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 475.
- [19] S. Huneck, K. Schreiber, W. Steglich, *Tetrahedron* **1973**, *29*, 3687.