

108. Eine neue Methode zur stereochemischen Analyse offenkettiger terpenoider Carbonyl-Verbindungen¹⁾

von Andreas Knierzinger^{a)}, Willy Walther^{b)}, Beat Weber^{a)}, Robert Karl Müller^{a)} und Thomas Netscher^{a)}*

^{a)} Abteilung für Vitamin- und Ernährungsforschung und

^{b)} Zentrale Forschungseinheiten, F. Hoffmann-La Roche AG, CH-4002 Basel

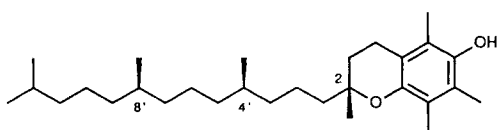
Herrn Dr. Otto Isler zum 80. Geburtstag gewidmet

(23.IV.90)

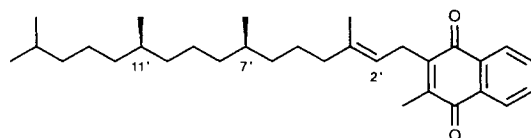
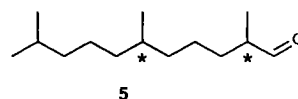
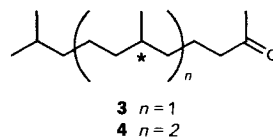
A New Method for the Stereochemical Analysis of Acyclic Terpenoid Carbonyl Compounds

A new method for the determination of the enantiomeric and diastereoisomeric composition of terpenoid carbonyl compounds is presented. Separation of the diastereoisomeric (+)-L-diisopropyl-tartrate acetals derived from dihydrocitronellal (**6**), hexahydropseudoionone (**3**), hexahydrofarnesal (**7**), and hexahydrofarnesylacetone (**4**), the C₁₀, C₁₃, C₁₅, and C₁₈ intermediates in various syntheses of naturally occurring tocopherols and vitamin K₁, can be achieved by capillary GC on a cyanopropylsilicon-coated glass column under standardized conditions. This technique, presenting a significant improvement over existing methodologies, is considered to be particularly useful for the analysis of highly enriched samples, typically obtained by present-day asymmetric synthesis. With reproducibilities of $\pm 0.3\%$, and, therefore, safe for routine analysis, the complete stereochemical characterization of terpenoids with 15 and 18 C-atoms bearing two stereogenic centres is performed in a single operation for the first time.

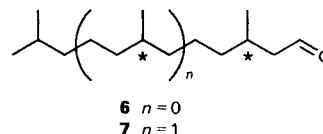
1. Einleitung. – Die Synthese von natürlich vorkommendem (*R,R,R*)- α -Tocopherol (**1**) und Vitamin K₁ ((*E,R,R*)-Phyllochinon, **2**) wird seit vielen Jahren intensiv bearbeitet [2] [3]. Zur Einführung der korrekten Konfiguration an den Verzweigungspunkten der



1 (*2R,4'R,8'R*)- α -Tocopherol



2 (*2'E,7'R,11'R*)-Vitamin K₁



¹⁾ Vorläufige Mitteilung: [1].

aliphatischen Seitenketten dieser fettlöslichen Vitamine wurden in den letzten Jahren eine Reihe leistungsfähiger Syntheseverfahren entwickelt. So verlaufen mikrobiologische Oxidationen [3] [4] und Reduktionen [5] sowie enantioselektive Isomerisierungen (1,3-H-Verschiebung) [6] und Hydrierungen [7] mit Hilfe chiraler Metall-Komplexe mit hohen Stereoselektivitäten.

Bei der Optimierung dieser Verfahren wächst mit zunehmenden Ansprüchen an die Enantiomeren- bzw. Diastereoisomerenreinheit der Produkte der Bedarf an empfindlichen und zuverlässigen Methoden zur Bestimmung der Stereoisomeren-Zusammensetzung von Edukten und Produkten. Für die Synthese der Naturstoffe **1** und **2** sind diesbezüglich die Carbonyl-Verbindungen **3–7** von Interesse. Für deren stereochemische Analyse haben wir jetzt eine Methode entwickelt, die insbesondere die simultane Erkennung beider Asymmetrie-Zentren in **4** und **7** ermöglicht.

2. Bisher verwendete Methoden. – Verglichen mit dem breiten Repertoire zur stereochemischen Charakterisierung von Alkoholen und Carbonsäuren [8] ist über entsprechende Möglichkeiten der Analyse von Aldehyden und Ketonen wenig bekannt. Einige erfolgreich eingesetzte optisch aktive Hilfsstoffe [9] bringen den Nachteil mit sich, dass im Derivatisierungsschritt ein weiteres stereogenes Zentrum erzeugt wird, was das Problem von unerwünschten zusätzlichen Diastereoisomeren schafft.

Diese Schwierigkeit lässt sich durch die Verwendung von Reagenzien mit C_2 -Symmetrie umgehen, wie sie in weiten Bereichen der organischen Chemie Einzug gehalten haben [10]. Bislang auf cyclische Strukturen beschränkt blieb die Unterscheidung von (Thio-)Acetalen aus C_2 -symmetrischen Diolen (Dithiolen) mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie [11]. Wie sich solche Verbindungen bei GC-Trennungen verhalten, ist wenig untersucht [12]. Vereinzelt wurden Racematspaltungen von Ketonen im präparativen Massstab *via* Acetalisierung und Auftrennung der diastereoisomeren Acetale beschrieben [13].

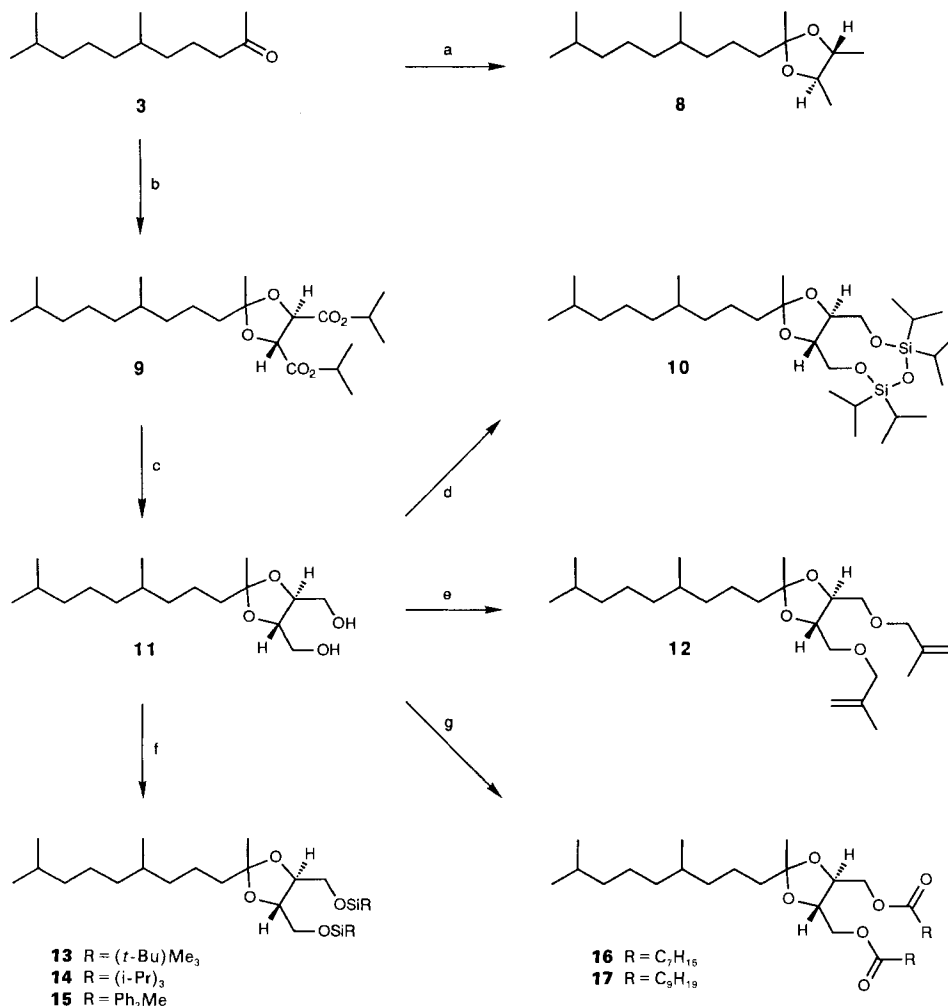
Zusammenfassend lässt sich sagen, dass zur Trennung und Analyse stereoisomerer (speziell enantiomerer) acyclischer Aldehyde und Ketone in der Literatur keine allgemein anwendbare Methodik bekannt ist.

3. Ergebnisse. – 3.1. *Acetale von 3.* Wir beschreiben im folgenden unsere Versuche, ausgehend von C_2 -symmetrischen 1,2-Diolen diastereoisomere Derivate herzustellen und diese zu trennen. Die verwendeten, aus dem Vorrat enantiomerenreiner Naturstoffe stammenden C_2 -symmetrischen Diole sind käuflich oder nach Literaturvorschriften leicht zugänglich. Sauer-katalysierte Kondensation [14] mit racemischem C_{13} -Keton **3** und einige daran anschliessende Umsetzungen liefern die Acetale **8–25** (*Schema 1* und *2*).

Während mit spektroskopischen Methoden keine analytisch brauchbare Information erhalten werden konnte, deutete sich eine Diastereoisomerentrennung durch GC mit Siliconphasen-beschichteten Glas-Kapillar-Säulen an: schrittweise Polaritätserhöhung der stationären Phase (*OV-1* → *SE-54* → *OV-17* → *CW-20M* → *OV-240-OH*) ging mit einer Verbesserung der Trennleistung einher. An einer 75% Cyanopropylsilicon (*SP-2340*)-beschichteten 95-m-Kapillarsäule²⁾ gelang schliesslich die vollständige Basislinien-Trennung der jeweiligen beiden Diastereoisomeren von **9**, **11** (als Bis(trimethylsilyl)-ether) und

²⁾ *Silar 10C* (100% Cyanopropylsilicon, *Socolabo/Alltech*) als stationäre Phase lieferte vergleichbare Trennungen.

Schema 1



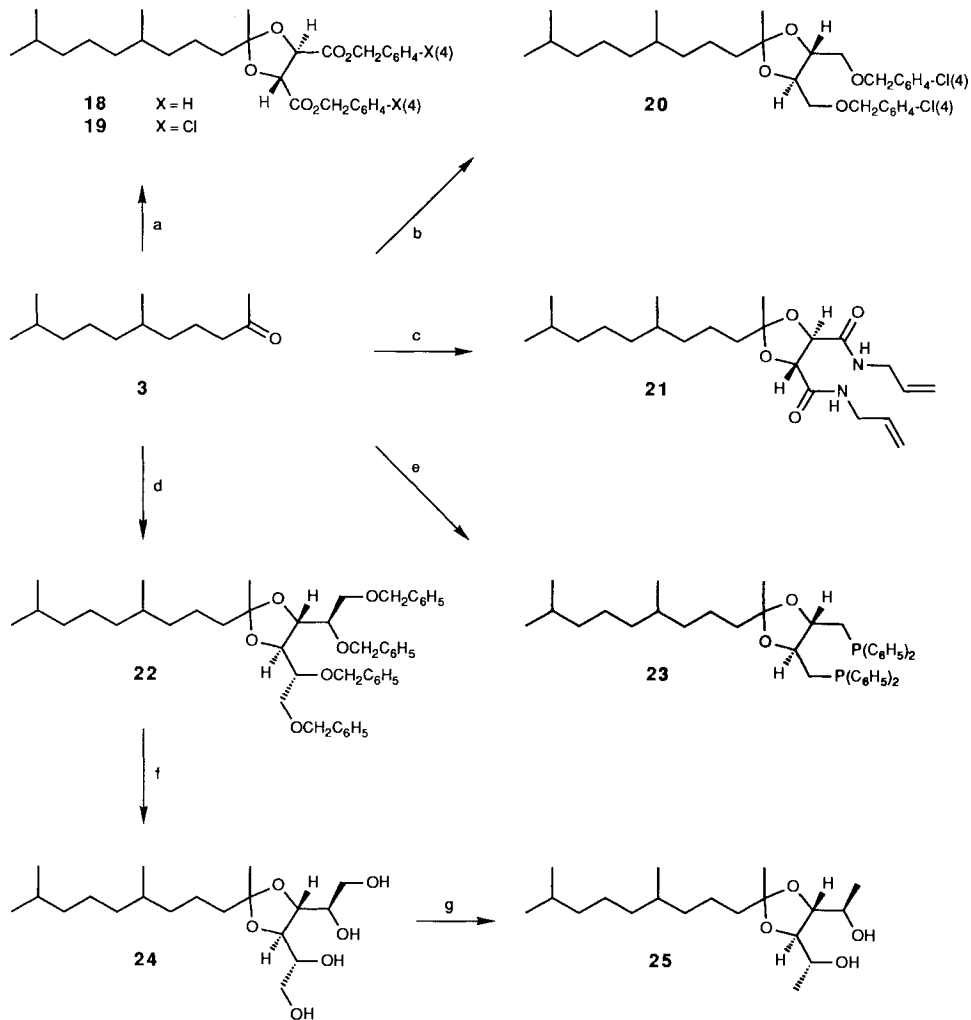
a) (*R,R*)-Butan-2,4-diol, TsOH (kat.), Toluol, Rückfluss. b) Wie a, mit (+)-L-Diisopropyl-tartrat **31**. c) LiAlH₄, THF, RT. d) 1,3-Dichloro-1,1,3,3-tetraisopropylidisiloxan, Et₃N, MeCN, RT. e) 1. NaH, DMF; 2. β-Methallylchlorid, 120°. f) Entsprechendes Silylchlorid, Et₃N, MeCN, RT. bis 40°. g) Capryloyl-/Caprinoylchlorid, Et₃N, MeCN, RT.

12. Aufgrund der präparativ leichten Zugänglichkeit von **9** gegenüber seinen Folgeprodukten **11/12** wurden im weiteren vor allem die von (+)-L-Diisopropyl-tartrat (**31**) abstammenden Acetale untersucht.

3.2. (+)-L-Diisopropyl-tartrat-Acetale. Acetalisierung (Schema 3) der terpenoiden Ketone **3** und **4**³⁾ sowie der Aldehyde **6** und **7**³⁾ (die leicht durch Oxidation aus den

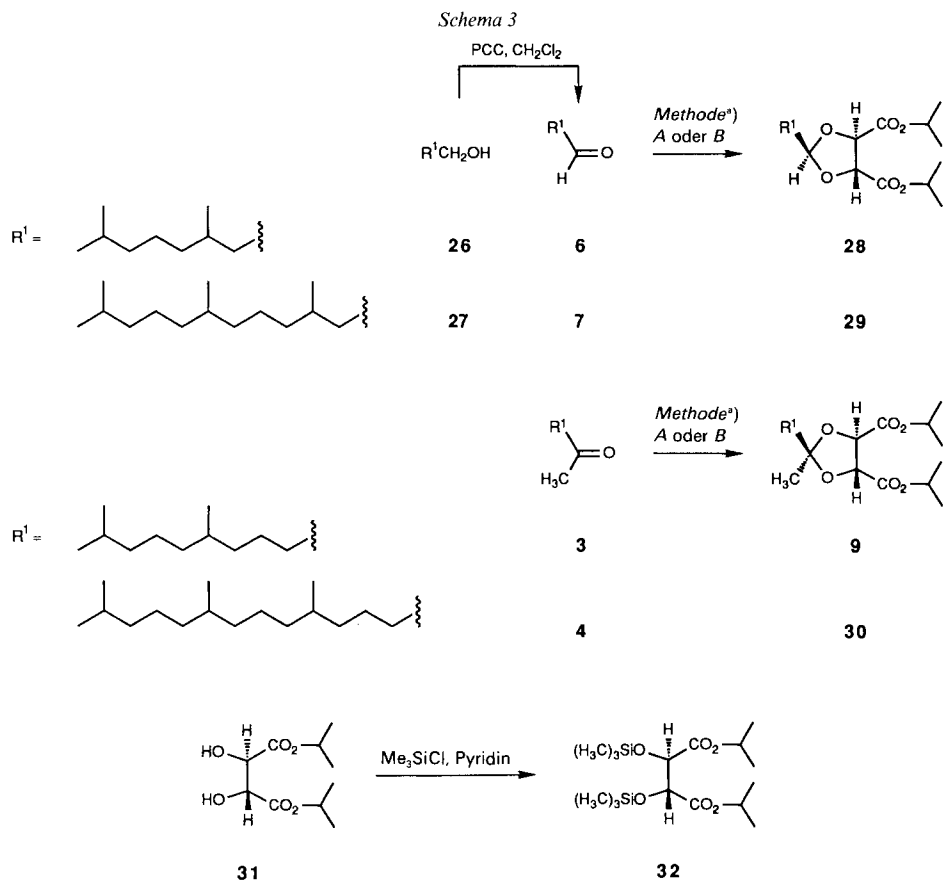
³⁾ Trivialnamen: Dihydrocitronellal (**6**), Hexahydropseudoionon (**3**), Hexahydrofarnesal (**7**), Hexahydrofarnesylacetone (**4**).

Schema 2



a) Entsprechendes (+)-L-Diaryl-tartrat, TsOH (kat.), Toluol, Rückfluss. b) Wie a, mit 1,4-Bis-O-(4-chlorobenzyl)-D-threitol. c) Wie a, mit (+)-L-N,N'-Diallyl-tartardiamid. d) Wie a, mit 1,2,5,6-Tetra-O-benzyl-D-mannitol [29]. e) Wie a, mit (2S,3S)-2,3-Dihydroxy-1,4-bis(diphenylphosphino)butan [30]. f) H₂, Pd/C (5%), THF, RT. g) 1. TsCl, Et₃N, 0°; 2. LiAlH₄, THF, RT.

primären Alkoholen **26** und **27** zugänglich sind) erfolgt auf klassischem Weg mit (+)-L-Diisopropyl-tartrat **31** (*Methode A*: azeotrope Entfernung von H₂O unter Säurekatalyse) oder durch Triflat-katalysierte Kondensation [15] mit Bis(silyl-ether) **32** (*Methode B*). Anzumerken ist, dass bei einer nachfolgenden chromatographischen Isomerenbestimmung hinsichtlich der Reproduzierbarkeit (vgl. *Diskussion*) in beiden Fällen identische Resultate erhalten werden.



^{a)} *Methode A*: **31**, TsOH (kat.), Toluol, Rückfluss; *Methode B*: **32**, $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$ (kat.), CH_2Cl_2 , $-78^\circ \rightarrow 20^\circ$. (PCC = Pyridinium-chlorochromat).

Die in *Fig. 1* gezeigten Gaschromatogramme der aus racemischen Carbonyl-Komponenten erhaltenen C_{10} -, C_{13} -, C_{15} - und C_{18} - Acetale **28**, **9**, **29** und **30** belegen die Leistungsfähigkeit der Methodik. Die jeweils gleichen Flächen der einzelnen annähernd bis zur Basislinie getrennten Pike dokumentieren, dass im Derivatisierungsschritt keine Diskriminierung von Stereoisomeren auftritt. Bemerkenswert sind an den aufgezeigten Trennungen vor allem zwei Punkte: 1) In allen Beispielen besitzen die in der aliphatischen Kette 'natürlich' konfigurierten Isomeren die grösste Retentionszeit, was für die quantitative Analyse hoch (*R*)- bzw. (*R,R*)-angereicherter Proben aus der enantioselektiven Synthese als besonderer Glücksfall zu werten ist⁴⁾. 2) Auch die Analyse von Carbonyl-Verbindungen mit zwei Asymmetriezentren gelingt; bei Hexahydrofarnesal **7** und Hexahydrofarnesylaceton **4** ist die klare Trennung sehr überraschend, wenn man berücksichtigt, dass die Asymmetriezentren des Dioxolan-Rings in **29** von $\text{C}(6')$ durch acht, in **30**

⁴⁾ Das bei Einspritzung grösserer Probenmengen zum Zwecke der Steigerung der Messgenauigkeit auftretende 'peak tailing' beim Signal des mengenmässig dominierenden Isomers (vgl. *Fig. 6*) stört die Bestimmung nicht.

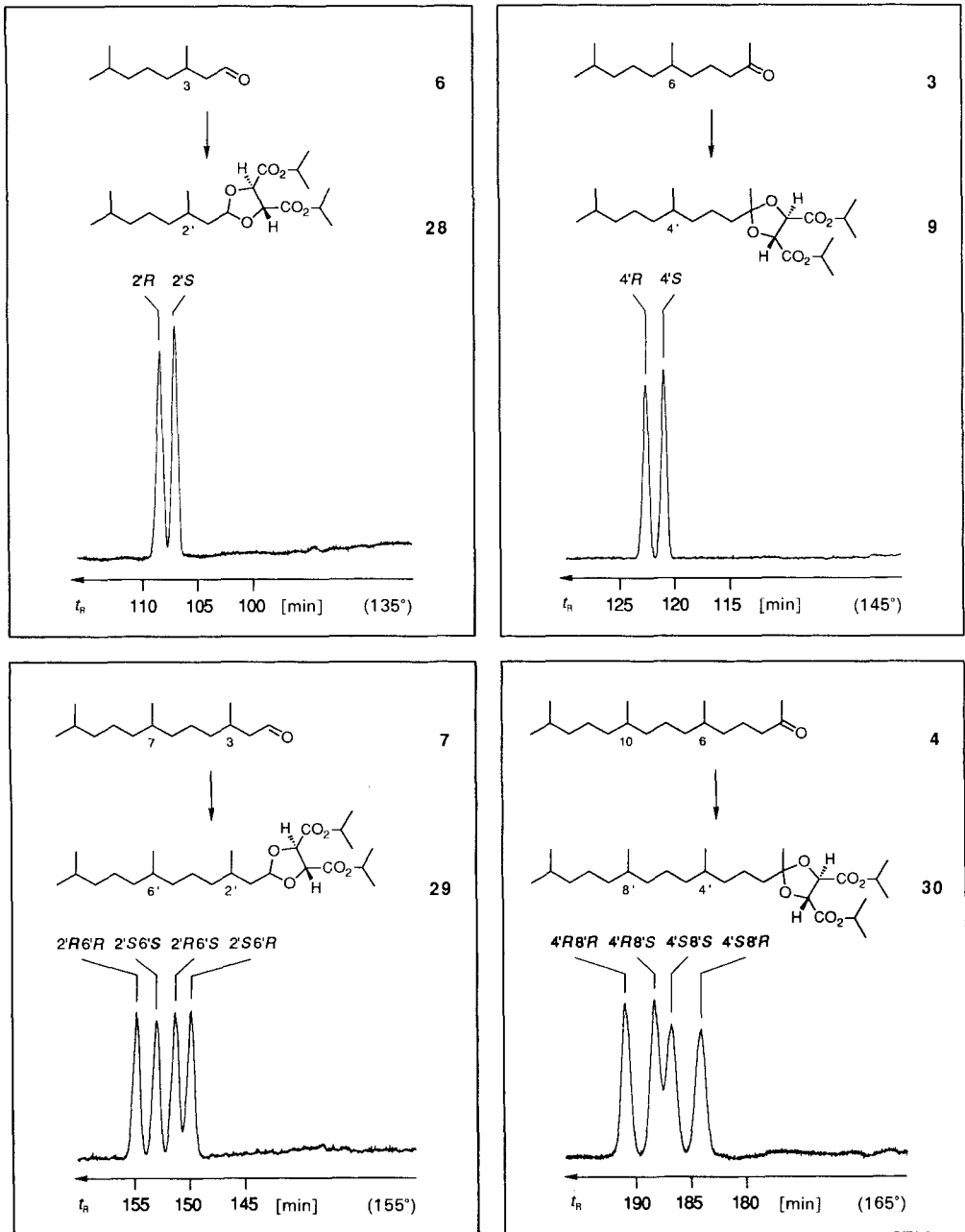


Fig. 1. Gaschromatogramme der (+)-L-Diisopropyl-tartrat-Acetale **28** und **29**, und **9** und **30** aus den Aldehyden/Ketonen **6** und **7**, und **3** und **4** (in Klammer: Säulentemp.)

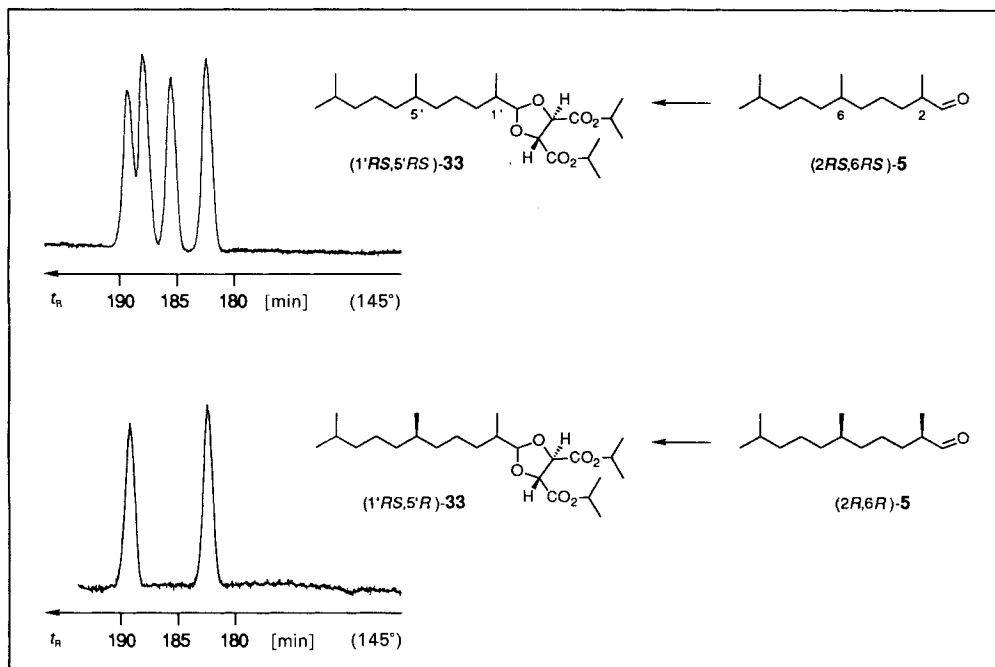


Fig. 2. Gaschromatogramme der (+)-1-Diisopropyl-tartrat-Acetale ($1'RS,5'RS$)-/($1'RS,5'R$)-**33** aus den Aldehyden ($2RS,6RS$)/($2R,6R$)-**5** (in Klammer: Säulentemp.)

von C(8') gar durch zehn(!) (C–C)-Bindungen getrennt sind⁵). Weit geringer fallen die Unterschiede bei 1H - und ^{13}C -NMR-Messungen aus: Bei den Acetalen aus Aldehyden, **28** und **29**, werden zwar geringe Verschiebungsdifferenzen gefunden, die aber für analytische Zwecke ungenügend sind. Die aus den racemischen Ketonen **3** und **4** erhaltenen Acetale **9** bzw. **30** zeigen sogar jeweils völlig einheitliche 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren.

Der ebenfalls untersuchte C_{14} -Aldehyd **5** nimmt in dieser Reihe eine Sonderstellung ein: Ein Vergleich der GC-Bilder der Acetale **33** (Fig. 2) aus (all-*rac*)-**5** und ($2R,6R$)-**5**, welches durch Abbau natürlichen Phytols **34**⁶) erhalten wurde, ergibt, dass der Derivatisierungsschritt unter vollständiger Racemisierung an C(2) verläuft. Die Tartratacetal-Methode scheint daher zur ee-Bestimmung von Carbonyl-Verbindungen mit α -ständigem stereogenem Zentrum ungeeignet; ein Ausweichen auf entsprechende Alkohol [18]- oder Säure-Derivate [19] ist in diesen Fällen angezeigt.

⁵) Derart ausgeprägte Effekte finden vielleicht in der GC-Trennung diastereoisomerer α -Tocopherol-Derivate eine Parallele, vgl. [16].

⁶) $C_{20} \rightarrow C_{14}$ und C_{15} : [17]; Abbau von (R,R)- C_{14} -OH zu ($6R$)-**3** durch Tosylierung, Eliminierung von TsOH und Ozonolyse des Alkens.

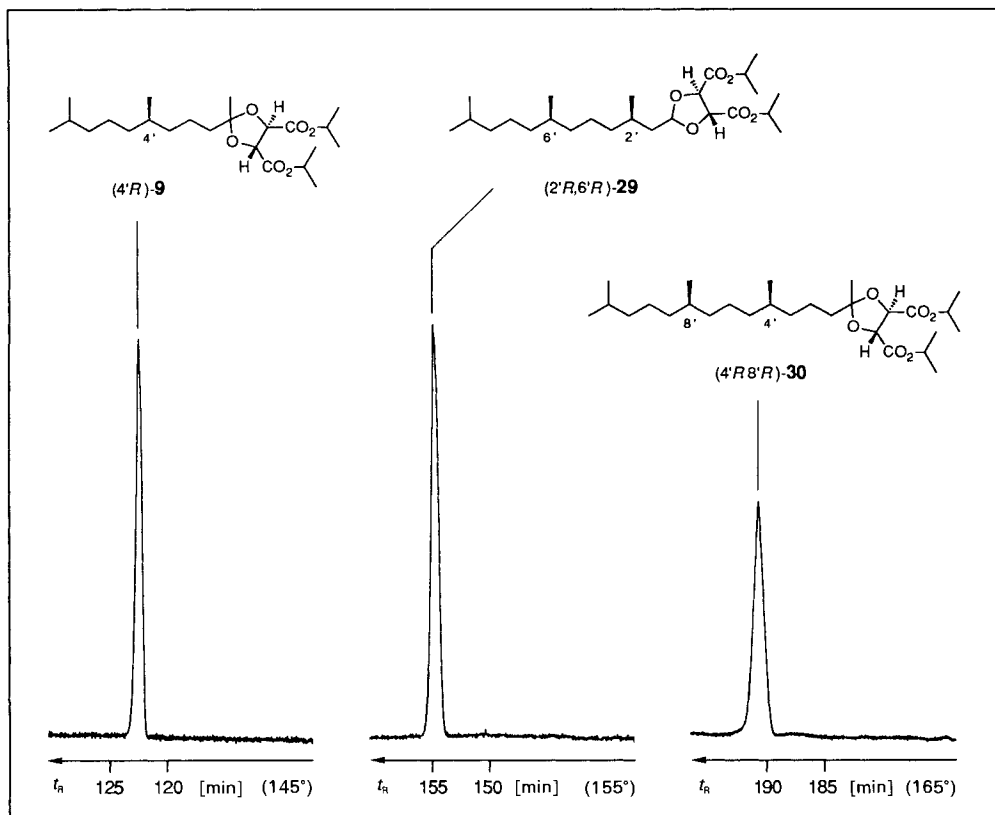


Fig. 3. Gaschromatogramme der (+)-1-Diisopropyl-tartrat-Acetale (*all*-*R*)-**9/29/30** aus den durch Abbau natürlichen Phytols **34** erhaltenen Aldehyden/Ketonen (in Klammer: Säulentemp.)

Jegliche Racemisierung bei der Herstellung der $C_{13}/C_{15}/C_{18}$ -Acetale **9/29/30** kann indes – wie erwartet – ausgeschlossen werden. Dies bestätigen die Chromatogramme der von den rein (*R*)- bzw. (*R,R*)-konfigurierten Aldehyden/Ketonen (wiederrum aus dem Abbau natürlichen Phytols⁶) abgeleiteten Acetale (Fig. 3, im Vergleich zu Fig. 1). Die in Fig. 1 angegebene Zuordnung der Konfigurationen erfolgte in allen Fällen durch Co-injektion mit jedem einzelnen der stereoisomerenreinen Acetale, wie am Beispiel der Hexahydrofarnesal-Derivate in Fig. 4 demonstriert ist.

4. Diskussion. – 4.1. *Grenzen der Methodik.* Obschon mit den Isopropyl-estern von Weinsäure eine sehr befriedigende Lösung der analytisch anspruchsvollen Problemstellung gefunden war, bemühten wir uns um eine weitere Verbesserung der Diastereoisomeren-trennung mit anderen Derivaten.

Enttäuschend verliefen unsere Versuche, die Isomeren-trennung bei den C_{15} -Tartrat-acetalen **35–41** durch Variation der räumlichen Beanspruchung des Alkohol-Restes zu optimieren. Von der Auswahl in Fig. 5 zeigt einzig der Diethyl-ester **36** ein interessantes Bild, was in speziellen Fällen eine Anwendung ermöglichen könnte. Der Diisopropyl-tar-

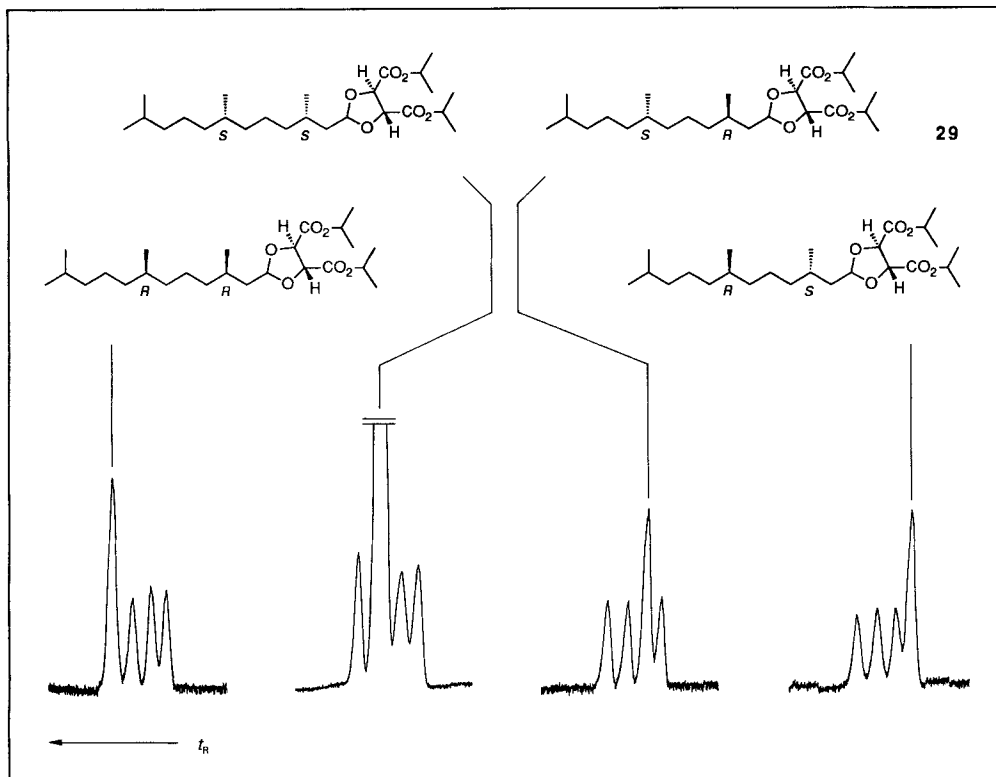


Fig. 4. Gaschromatogramme von Mischungen aus (2' RS,6' RS)-**29** mit jeweils einem reinen Stereoisomer (2' R,6' R)-(2' S,6' S)-(2' R,6' S)-(2' S,6' R)-**29** (Bedingungen s. Fig. 1)

trat-Abkömmling **29** bleibt somit weiterhin konkurrenzlos, auch gegenüber Dioxolan **42**, dessen Diol-Teil (+)-(R,R)-Hydrobenzoin⁷) durch enantioselective Bishydroxylierung [21] gut zugänglich ist. Acetal **41** war übrigens ganz im Gegensatz zu den ansonsten leicht verlaufenden Kondensationen nur durch Triflat-Katalyse aus **43** (vgl. *Schema 3*) in schlechten Ausbeuten neben der 6Ring-Komponente **44** zugänglich (*Schema 4*).

Die Leistungsgrenze unserer Methodik wird bei der Ausweitung auf ein Terpen-Gerüst mit drei Asymmetriezentren deutlich: im GC des aus racemischem Phytol über **45a**→**45b** hergestellten Acetals **45c** (*Schema 5*) sind die acht möglichen Isomeren durch immerhin sechs (allerdings weit von einer Basislinien-Trennung entfernte) Pike repräsentiert. Die simultane Bestimmung aller Stereoisomeren war bereits früher an Derivaten von Dihydrophytol **45a** [22] und der entsprechenden Säure [23] ebenfalls vergeblich versucht worden. Von den aus Phytal **46b** gewonnenen Acetalen **46c** konnten schliesslich keine auswertbaren Gaschromatogramme mehr erhalten werden. Auch bleibt anzumerken, dass bei der Acetalisierung von Citronellal, das eine nicht-konjugierte olefinische

⁷) Präparative Anwendungen s. z. B. [20].

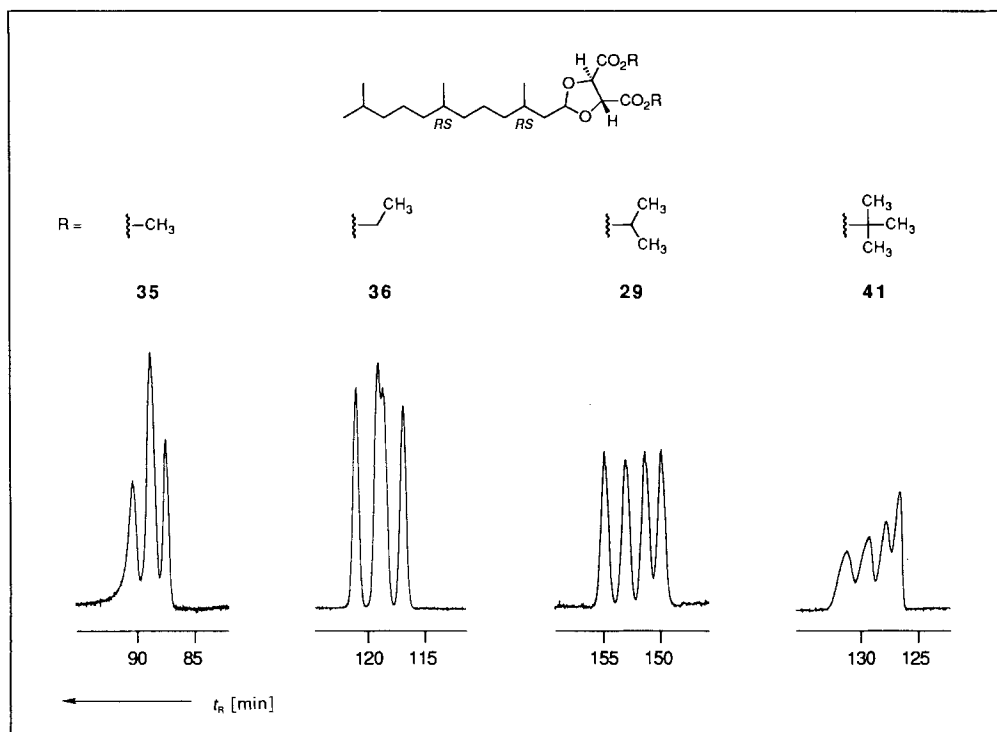
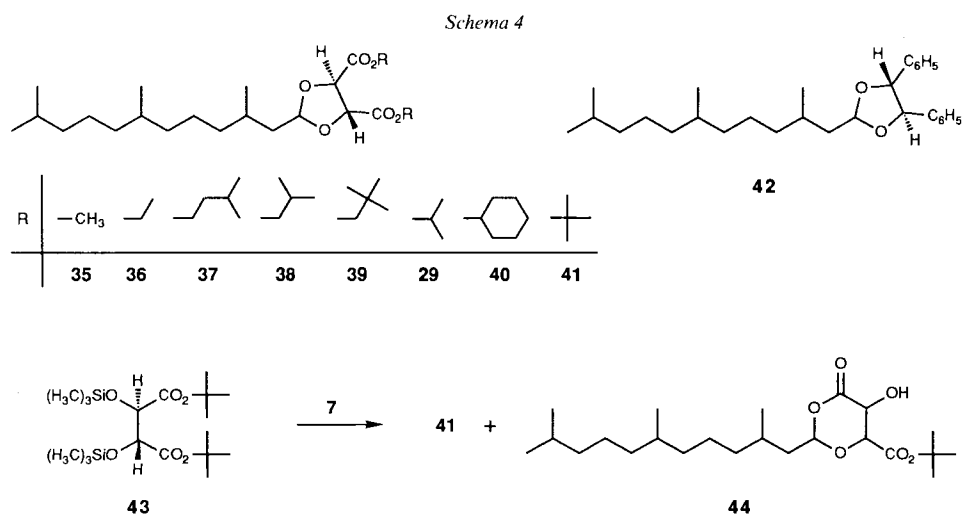
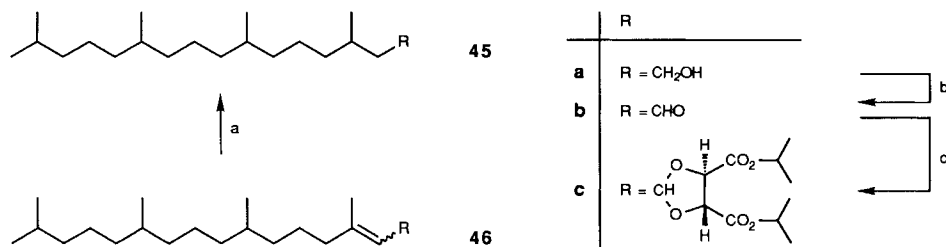


Fig. 5. Gaschromatogramme der Acetale 35, 36, 29, 41 (Säulentemp. für 35, 36, 41 160°, für 29 155°)



Schema 5



a) H₂, Pd/C (5%), MeOH (**46b**→**45b**). b) MnO₂, Hexan (**46a**→**46b**). c) **31**, TsOH (kat.), Toluol, Rückfluss.

(C=C)-Bindung enthält, nur komplexe, nicht näher charakterisierte Reaktionsgemische erhalten wurden.

4.2. *Fehlergrenze und Reproduzierbarkeit.* Aus sorgfältigen systematischen Untersuchungen liess sich die Genauigkeit der Methode hinsichtlich der chromatographischen wie der präparativen Arbeitsschritte festlegen. Wiederholte Einspritzung identischer Proben ergab eine Reproduzierbarkeit der chromatographischen Ergebnisse von ± 0,3% (Standardabweichung, bezogen auf gesamte Pik-Fläche). Die Anreicherung von Isomeren und eine Racemisierung während der Derivatisierung kann – wie bereits diskutiert und experimentell bestätigt – ausgeschlossen werden. Acetalisierung stereochemisch definierter Edukte durch mehrere Experimentatoren nach beiden Varianten (*Methoden A und B, Schema 3*) lieferte Tartrat-Acetale, welche (als Rohprodukt oder nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel) die Bestimmung auch geringer Anteile von Isomeren mit einer Abweichung von ± 0,2% (bezüglich 100% Pik-Fläche) erlaubte. Das typische GC einer Probe mit einem mengenmässig dominierenden Stereoisomer zeigt *Fig. 6*.

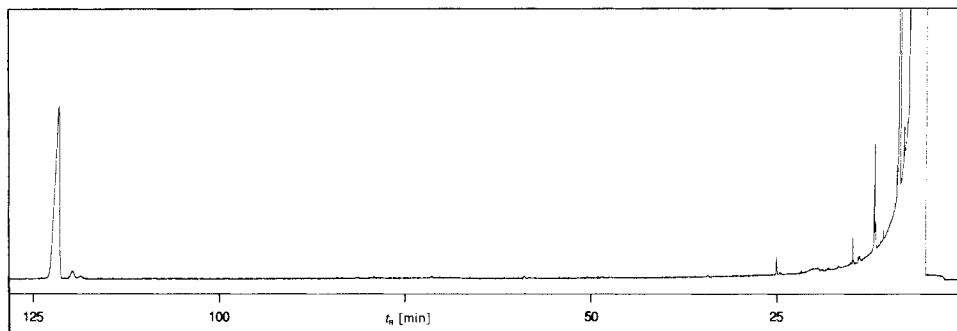


Fig. 6. *Typisches Gaschromatogramm von 29* (Gehalt an (2'R,6'R)-**29** ca. 95%; Säulentemp. 160°)

Es sei angemerkt, dass für eine mögliche Routine-Anwendung die Trimethylsilyltri-*flat*-katalysierte Kondensation besonders vorteilhaft scheint; die im *Exper. Teil* spezifizierte Vorschrift ist für 0,25-mmol-Ansätze ausgelegt und kann durchaus noch weiter verkleinert werden. Einfachheit der Durchführung, kürzere Reaktionszeit als bei der azeotropen Variante und geringer Mengenbedarf schlagen bei dieser Methode gleichermaßen positiv zu Buche.

4.3. *Anwendungen und Vergleich mit anderen Methoden.* Diverse Seitenketten-Bausteine für Synthesen von E- und K-Vitaminen können mit der vorgestellten Methode auf der C₁₀-, C₁₃-, C₁₅- und C₁₈-Stufe vollständig stereochemisch charakterisiert werden. Bisher war eine Analyse der C₁₃- und C₁₈-Ketone, Hexahydropseudoionon **3** und Hexahydrofarnesylaceton **4**, nicht möglich. Nur C₁₀-Bausteine konnten direkt als Amid-Derivate von Dihydrocitronellensäure [24] [25] analysiert werden. Frühere Versuche zur gleichzeitigen Bestimmung beider Stereozentren in C₁₅-Komponenten (Chrysanthemsäure-ester von Hexahydrofarnesol [22] und Menthyl-ester der Säure [23]) blieben für analytische Zwecke unbrauchbar. Bei Synthesen von α -Tocopherol war man auf Rückschlüsse von der Analyse des Endprodukts [16] [26] angewiesen. Alternativen boten nur Kombinationen von Methoden zur Erkennung der Diastereoisomerenzusammensetzung [5] [27] und der Bestimmung der Enantiomerenreinheit an C(3) über Derivate von C₁₅-Alkohol oder C₁₅-Säure [24] [28].

Für zahlreiche Spektren-Interpretationen und analytische Untersuchungen bei den Zentralen Forschungseinheiten der *F. Hoffmann-La Roche AG* danken wir Dr. *W. Arnold* (NMR), Dr. *W. Vetter* und *W. Meister* (MS), *A. Bubendorf* (IR), Dr. *M. Grosjean* und *J. Kohler* (Optische Rotation) und Dr. *A. Dirscherl†* und *G. Nein* (Mikroanalysen). Dr. *M. Vecchi†* gebührt für die tatkräftige Unterstützung der chromatographischen Analytik unser besonderer Dank. Dr. *R. Schmid*, Dr. *E. A. Broger* und Dr. *Y. Cramer* sind wir für die Überlassung optisch aktiver Ausgangsverbindungen dankbar.

Experimenteller Teil

Wir danken den Herren *H. Willmann*, *N. Kuralli* und *I. Gautschi* für ihre ausgezeichnete experimentelle Mitarbeit.

1. *Allgemeines.* Reaktionen mit feuchtigkeitsempfindlichen Reagenzien wurden in getrockneten Apparaturen unter Ar mittels Spritzen-Technik durchgeführt. CH₂Cl₂ wurde über CaH₂, THF über Na/Benzophenon (Ar-Atmosphäre) frisch destilliert, andere Lsgm. und Reagenzien (*Fluka*, falls nicht anders angegeben) wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Weinsäure-ester wurden durch azeotrope Veresterung von Weinsäure mit dem entsprechenden Alkohol erhalten. Herstellung von 1,2,5,6-Tetra-*O*-benzyl-*D*-mannitol: [29], von (2*S*,3*S*)-2,3-Dihydroxy-1,4-bis(diphenylphosphino)butan: [30]. Anal. DC: Dünnschichtplatten Kieselgel 60 *F*₂₅₄, Schichtdicke 0,25 mm (*E. Merck*); Detektion durch UV (254/366 nm) und Ansprühen mit 2% Vanillin in EtOH/H₂O/H₂SO₄ oder Ammonium-molybdat/Ce(SO₄)₂ in H₂O/H₂SO₄ und anschliessendes Erwärmen. Säulenchromatographie: Kieselgel 60, 0,040–0,063 mm (*E. Merck*) mit max. 0,2 bar Ar, vgl. [31]. Optische Rotation: *Perkin Elmer 241* Polarimeter, *c* in g/100 ml. IR: *Nicolet 170-SX FT-IR*; Angaben in cm⁻¹. ¹H-NMR: 60 MHz (*Varian A-60D*); 250,1 MHz (*Bruker AC-250*) und 400,1 MHz (*Bruker AM-400*); falls nicht anders vermerkt, wurde bei 250 MHz in CDCl₃-Lsg. mit TMS als internem Standard gemessen, chemische Verschiebung in ppm (δ), *mc* = zentriertes Multipllett; Kopplungskonstanten *J* in Hz. ¹³C-NMR: 62,9 MHz (*Bruker AC-250*) in CDCl₃-Lsg. MS: *MS9 (AEI, Manchester, GB)*; EI-MS: Ionisierungsenergie 70 eV, Temp. der Ionenquelle 250°; *m/z* in % relativ zum Basis-Pik (= 100%). GC: Reinheitsbestimmungen: *PS-086*-, *OV-1-OH*-Kapillarsäulen, Trägergas H₂, gefahren mit Temp.-Programm, Retentionszeit *t_R* in min, Gehaltsangaben in Flächen-%. Diastereoisomeren-Trennungen: *Hewlett-Packard HP 5890* mit Flammenionisations-Detektor und Split/Splitless-Injektor; Glaskapillare (Länge 95 m, Innendurchmesser 0,3 mm), belegt mit *SP-2340* (75% Cyanopropylsilicon-Phase, *Supelco*), Trägergas H₂ (40 cm·s⁻¹); Injektortemp. 260°, die Säulentemp. (isotherme Durchführung) sind in *Fig. 1–6* angegeben; Pikintegration mit GC-Datensystem *Varian DS-654*.

2. *Allgemeine Arbeitsvorschriften.* 2.1. *Oxidation der Alkohole 26/27/45a zu den Aldehyden 6/7/45b.* Die Lsg. von 8,6 mmol Alkohol **26/27/45a** (vgl. [3–7], [28]) in 10 ml CH₂Cl₂ wird mit 2,05 g (9,5 mmol, 1,1 equiv.) Pyridinium-chlorochromat versetzt und 2–3 h bei RT. gerührt (DC-Kontrolle, Hexan/AcOEt 9:1, z. B. *R_f(27)* 0,1, *R_f(7)* 0,4). Man verdünnt mit 30 ml Et₂O, filtriert über *Whatman GF/A* und anschliessend mit 300 ml Et₂O über 30 g Kieselgel. Der nach Einengen i. V. erhaltene Rückstand (**6/7/45b**) wird ohne weitere Reinigung zur Acetalisierung eingesetzt.

2.2. *Herstellung der isomeren Ketone 4 aus 7.* Überführung von 500 mg (2,2 mmol) des entsprechenden Alkohols **7** in das Tosylat mit TsCl, Et₃N in CH₂Cl₂ bei RT. liefert nach Chromatographie (Kieselgel, Hexan/AcOEt 19:1) 93% farbloses Öl⁸⁾, das mit einer Lsg. von 55 mg (2,4 mmol) Na und 0,38 ml (3,0 mmol) Ethyl-acetoacetat in 4 ml EtOH versetzt und 2 d unter Rückfluss erhitzt wird. Man giesst die Mischung auf 30 ml ges. NH₄Cl-Lsg., extrahiert mit Et₂O (2 × 100 ml), wäscht die org. Phase mit 2 × 30 ml H₂O, trocknet (MgSO₄) und engt i. V. zur Trockne ein. Der Rückstand wird mit 3 ml Ethylen-glycol und 3 ml konz. (36%) HCl 2 d auf 100° erhitzt. Danach gibt man erneut 3 ml konz. HCl zu und erwärmt nochmals 1 d. Nach Totalumsatz (DC-Kontrolle, Hexan/AcOEt 9:1: R_f(Kondensationsprodukt) 0,26, R_f(**4**) 0,30) giesst man auf 30 ml ges. NaHCO₃-Lsg. und extrahiert mit Et₂O (2 × 100 ml). Nach Waschen der vereinigten org. Phasen mit H₂O (2 × 30 ml) wird getrocknet (MgSO₄), i. V. eingengt und chromatographiert (Kieselgel, Hexan/AcOEt 9:1): 460 mg (78%) **4** als farbloses Öl.

2.3. *Säure-katalysierte Herstellung von (+)-1-Diisopropyl-tartrat-Acetalen. Methode A* (Die Methode gilt sinngemäss abgewandelt auch für die anderen Acetale). Die Mischung aus 3,5 mmol Keton/Aldehyd, 902 mg (3,85 mmol, 1,1 equiv.)⁹⁾ (+)-1-Diisopropyl-tartrat **31** und ca. 20 mg (ca. 0,1 mmol, kat. Menge) TsOH in 5 ml Toluol wird am Wasserabscheider zum Rückfluss erhitzt; Reaktionszeit bei Aldehyden 1–6 h, bei Ketonen wird über Nacht (16 h) gekocht (DC-Kontrolle). Man giesst die Mischung auf 30 ml ges. NaHCO₃-Lsg., extrahiert zweimal mit je 30 ml AcOEt oder Et₂O, trocknet die org. Phase (MgSO₄), engt i. V. zur Trockne ein und reinigt chromatographisch.

2.4. *Triflat-katalysierte Herstellung von (+)-1-Diisopropyl-tartrat-Acetalen. Methode B.* In einem gut getrockneten, mit Septum versehenen 5-ml-Kolben werden 0,25 mmol Keton/Aldehyd und 142 mg (0,38 mmol, 1,5 equiv.) Bissilyl-ether **32** in 1 ml trockenem CH₂Cl₂ (Ar-Atmosphäre) vorgelegt. Bei –78° spritzt man unter Rühren 20 µl (0,1 mmol, 0,4 equiv., kat. Menge) Trimethylsilyl-triflat zu, lässt auf RT. erwärmen und rührt noch 2–4 h (bei Ketonen) bzw. 1–3 h (bei Aldehyden). Zur DC-Kontrolle wird der Mischung eine Probe entnommen und mit Et₃N versetzt, um die Rückreaktion zu vermeiden. Man quencht mit 0,14 ml (1,0 mmol) Et₃N, engt i. V. ein, filtriert mit Et₂O über 2 g Kieselgel und dampft erneut ein. Es verbleiben ca. 150 mg gelbes, manchmal zweiphasig anfallendes Öl, das u. a. noch überschüssiges Silyl-tartrat enthält, jedoch als homogene Lsg. direkt zur GC-Analyse verwendet werden kann (falls gewünscht, kann eine chromatographische Reinigung erfolgen).

(4*R*,5*R*)-2-[(RS)-4,8-Dimethylnonyl]-2,4,5-trimethyl-1,3-dioxolan ((4*RS*)-**8**). Aus 624 mg *rac*-**3** und (*R,R*)-Butan-2,3-diol nach *Methode A*. DC (Hexan/Et₂O 9:1): R_f(**3**) 0,28, R_f(**8**) 0,48. Nach Kugelrohrdestillation (87°/2·10⁻² Torr) 92% farbloses Öl. [α]_D²⁰ = –108,0 (*c* = 1, EtOH). IR (Film): 2927s; 1461*m*; 1375*m*; 1243*m*; 1135*m*; 1099*s* (C–O–C-Ether). ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄): 0,88 (*d*, *J* = 6, 3 CH₃–C(4'), H–C(8'')); 1,0–1,7 (*m*, 23 H); 3,48 (*mc*, H–C(4), H–C(5)). MS: 255 (34, [M – CH₃]⁺), 115 (100, C₆H₁₁O₂⁺).

Di(1-methylethyl)- (4*R*,5*R*)-2-[(RS)-4,8-dimethylnonyl]-2-methyl-1,3-dioxolan-4,5-dicarboxylat ((4*RS*)-**9**). Aus 694 mg *rac*-**3** und **31** nach *Methode A* (16 h Rückfluss). DC (Hexan/AcOEt 9:1): R_f(**3**) 0,32, R_f(**9**) 0,27. Chromatographische Reinigung an 120 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 97,5:2,5) liefert 720–850 mg (50–59%) farbloses Öl. Diastereoisomerentrennung (GC): s. *Fig. 1*. [α]_D²⁰ = –17,4 (*c* = 1, CHCl₃). IR (Film): 2954s; 1755s (Ester–C=O); 1485*m*; 1378*m* (gem. Dimethyl); 1279*m*; 1214*m* (Ester); 1107*m* (C–O–C-Ether). ¹H-NMR: 0,85 (*d*, *J* = 6,4, CH₃–C(4')); 0,86 (*d*, *J* = 6,6, 2 CH₃–C(8'')); 1,00–1,60 (*m*, 12 H); 1,29 (*d*, *J* = 6,3, 4 CH₃–C–OC=O); 1,45 (*s*, CH₃–C(2)); 1,70 (*mc*, 2 H); 4,65, 4,69 (*AB*, *J*_{AB} = 6,1, H–C(4), H–C(5)); 5,13 (*sept.*, *J* = 6,3, 2 CH–OC=O). ¹³C-NMR: 19,74 (*t*, CH₃–C(4')); 21,46 (*t*, C(2'')); 21,61, 21,63 (*q*, 4 CH₃–C–OC=O); 22,74, 22,85 (*q*, 2 CH₃–C(8'')); 24,58 (*q*, CH₃–C(2)); 24,94 (*t*, C(6'')); 28,10 (*d*, C(8'')); 32,67 (*d*, C(4')); 37,23, 37,40 (*t*, C(3'), C(5'')); 39,45, 39,91 (*t*, C(1'), C(7'')); 69,68 (*d*, 2 CH–OC=O); 77,47, 77,74 (jeweils *d*, C(4), C(5)); 115,55 (*s*, C(2)); 169,03, 169,54 (*s*, 2 C=O). MS: 399 (8, [M – CH₃]⁺), 327 (2, [M – COO(i-Pr)]⁺), 259 (100, [M – C₁₁H₂₃]⁺), 217 (10, 259 – C₃H₆), 175 (18, 259 – 2 C₃H₆), 43 (51, C₃H₇⁺). Anal. ber. für C₂₃H₄₂O₆ (414,58): C 66,63, H 10,21; gef.: C 66,68, H 10,19.

(4*R*)-**9**. Analog aus (*R*)-**3**. Nach Chromatographie (Kieselgel, Hexan/CH₂Cl₂ 1:1) 69% farbloses Öl; Gehalt an (4*R*)-Isomer 93,9% (zu 100% (4*R*)-konfiguriertes **9**: aus (*R*)-**3** durch Abbau natürlichen Phytols **34**, vgl. *Fig. 3*). [α]_D²⁰, IR, ¹H- und ¹³C-NMR, MS: keine Unterschiede zu den Spektren von (4*RS*)-**9**.

(3*aS*,10*aS*)-2-[(RS)-4,8-Dimethylnonyl]-3*a*,4,10,10*a*-tetrahydro-6,6,8,8-tetraisopropyl-2-methyl-1,3-dioxolo-[4,5-*g*] [1,3,5,2,4]trioxadisilanonin ((4*RS*)-**10**). Die Mischung aus 350 mg (1,16 mmol) (4*RS*)-**11**, 1,9 ml (13,9 mmol, 12,0 equiv.) Et₃N und 1,1 ml (3,47 mmol, 3,0 equiv.) 1,3-Dichloro-1,1,3,3-tetraisopropylidisiloxan in 10 ml MeCN wird 2,5 d bei RT. gerührt, dann auf 30 ml H₂O gegossen und mit AcOEt (2 × 100 ml) extrahiert. Nach Waschen der org. Extrakte mit H₂O (2 × 30 ml), Trocknen (MgSO₄) und Einengen i. V. wird an 100 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 97,5:2,5) chromatographiert: 550 mg (87%) farbloses Öl, Reinheit 97,4% (GC). [α]_D²⁰ = +37,7

⁸⁾ Mit dem Chlorid (aus Alkohol und *N*-Bromosuccinimid/Ph₃P in CH₂Cl₂, 96%) wurden im folgenden Kondensationsschritt geringere Ausbeuten erzielt.

⁹⁾ Bei kleineren Ansätzen wurde mit einem grösseren Überschuss (2,0 equiv.) **31** gearbeitet.

($c = 0,7$, CHCl_3). IR (Film): 2848s; 1465m; 1243w; 1112m, 1082m, 1046m (Si–O–C-Ether); 885m; 783m, 701m. $^1\text{H-NMR}$: 0,84 (*d*, $\text{CH}_3\text{-C}(4')$); 0,86 (*d*, $J = 6,5$, 2 $\text{CH}_3\text{-C}(8')$); 0,93–1,70 (*m*, 42 H); 1,37 (*s*, CH_3CO); 3,90–4,21 (*m*, 2 CH-O , 2 CH_2O). $^{13}\text{C-NMR}$: 12,79, 12,92, 12,99, 13,11 (4 *d*, CHSi); 17,22, 17,36 (*q*, CH_3CSi); 19,64 (*q*, $\text{CH}_3\text{-C}(4')$); 21,39 (*t*, $\text{C}(3')$); 22,62, 22,73 (2 *q*, 2 $\text{CH}_3\text{-C}(8')$); 24,81 (*t*, $\text{C}(6')$); 25,19 (*t*, $\text{CH}_3\text{-CO}$); 27,98 (*d*, $\text{C}(8')$); 32,71 (*d*, $\text{C}(4')$); 37,30 (*t*, $\text{C}(3')$, $\text{C}(5')$); 39,34 (*t*, $\text{C}(7')$); 40,48 (*t*, $\text{C}(1')$); 62,74, 63,02 (2 *t*, CH_2O); 77,16, 77,24, 78,88, 78,95 (4*d*, 2 CH-O , Diastereoisomere); 109,82 (*s*, O–C–O). MS: 529 (2, $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$), 501 (100, $[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7]^+$), 389 (49, $[\text{M} - \text{C}_{11}\text{H}_{23}]^+$).

(4*S*,5*S*)-2-[(*RS*)-4,8-Dimethylnonyl]-2-methyl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanol ((4'*RS*)-11). Zur Lsg. von 380 mg (0,92 mmol) (4'*R*)-9 in 5 ml THF gibt man unter Rühren 90 mg (2,37 mmol) LiAlH_4 , rührt 5 h bei RT., quencht mit EtOH und arbeitet wässrig (ges. NH_4Cl -Lsg., Eis/ Et_2O) auf. Nach Trocknen (MgSO_4) und Einengen i. V. verbleiben 190 mg (68%) gelbliches, anal. reines Öl. Diastereoisomerentrennung (GC, Säulentemp. 130°): t_R (Bis-*O*-trimethylsilyl-(4'*S*/4'*R*)-11) 79/81 min. $[\alpha]_{589}^{20} = +1,0$ ($c = 1$, CHCl_3). IR (Film): 3388s (br., OH); 2952s; 1464m; 1378m; 1243m; 1116w (C–O–C-Ether); 1050s (OH). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): 0,85 (*d*, $J = 6,5$, $\text{CH}_3\text{-C}(4')$); 0,86 (*d*, $J = 6,6$, $\text{CH}_3\text{-C}(8')$); 1,00–1,70 (*m*, 14 H); 1,38 (*s*, $\text{CH}_3\text{-C}(2)$); 2,30 (*mc*, 2 OH); 3,71, 3,80 (2 *mc*, 2 CH_2O); 3,94, 4,04 (*AB*, $J_{AB} = 8,5$, $J(\text{CH}-\text{CH}_2) = 4,3$, H–C(4), H–C(5)). $^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O): 19,62, 19,65 (*q*, $\text{CH}_3\text{-C}(4')$, Diastereoisomere); 21,46 (*t*, $\text{C}(2)$); 22,62, 22,73 (*q*, 2 $\text{CH}_3\text{-C}(8')$); 24,60 (*t*, $\text{C}(6')$); 25,20 (*q*, $\text{CH}_3\text{-C}(2)$); 27,97 (*d*, $\text{C}(8')$); 32,74 (*d*, $\text{C}(4')$); 37,23, 37,29, 37,32 (*t*, $\text{C}(1')$, Diastereoisomere); 39,33 (*t*, $\text{C}(7')$); 40,50 (*t*, $\text{C}(1')$); 62,26 (*t*, 2 CH_2O); 78,11, 78,85 (2 *d*, $\text{C}(4)$, $\text{C}(5)$); 110,96 (*s*, $\text{C}(2)$). MS: 287 (8, $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$), 271 (1, $[\text{M} - \text{CH}_2\text{OH}]^+$), 147 (100, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4^+$). Anal. ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_4$ (302,46): C 67,51, H 11,33; gef.: C 67,54, H 11,10.

(4'*R*)-11. Analog aus (*R*)-9. Nach chromatographischer Reinigung (Kieselgel, Hexan/AcOEt 3:2) 60% farbloses Öl; Gehalt an (4'*R*)-Isomer 95,5%, Reinheit 99,3% (GC). $[\alpha]_{589}^{20} = +1,1$ ($c = 0,7$, CHCl_3). IR, $^1\text{H-NMR}$, MS: keine Unterschiede zu den Spektren von (4'*RS*)-11. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 19,62 (*q*, $\text{CH}_3\text{-C}(4')$); 21,46 (*t*, $\text{C}(2)$); 22,62, 22,73 (2 $\text{CH}_3\text{-C}(8')$); 24,81 (*t*, $\text{C}(6')$); 25,21 (*q*, $\text{CH}_3\text{-C}(2)$); 27,98 (*d*, $\text{C}(8')$); 32,75 (*d*, $\text{C}(4')$); 37,26, 37,30 (2*t*, $\text{C}(3')$, $\text{C}(5')$); 39,34 (*t*, $\text{C}(7')$); 40,53 (*t*, $\text{C}(1')$); 62,32, 62,30 (2*t*, CH_2O); 78,15, 78,88 (2*d*, $\text{C}(4)$, $\text{C}(5)$); 110 (*s*, $\text{C}(2)$).

(4*S*,5*S*)-4,5-Bis{[(2-methylprop-2-en-2-yl)oxy]methyl}-2-[(*RS*)-4,8-dimethylnonyl]-1,3-dioxolan ((4'*RS*)-12). Die Mischung aus 500 mg (1,65 mmol) (4'*R*)-11, 290 mg 60% NaH (7,26 mmol, 4,4 equiv. NaH) und 1,29 ml (13,2 mmol, 8 equiv.) β -Methallyl-chlorid in 10 ml DMF wird 2 d bei 120° gerührt. Man gießt auf 30 ml H_2O und extrahiert mit AcOEt (2 \times 100 ml). Nach Waschen (2 \times 30 ml H_2O) und Trocknen (Na_2SO_4) der org. Extrakte wird zur Trockne eingengt und chromatographiert (100 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 19:1): 465 mg (69%) farbloses Öl, Reinheit 98,9% (GC). Diastereoisomerentrennung (GC, Säulentemp. 140°): t_R ((4'*S*/4'*R*)-12) 98/100 min. $[\alpha]_{589}^{20} = -1,4$ ($c = 0,7$, CHCl_3). IR (Film): 3080w ($\text{C}=\text{CH}_2$); 2928s; 1660w ($\text{C}=\text{C}$); 1460m; 1374m; 1250m; 1092s (C–O–C-Ether); 899m ($\text{CH}=\text{CH}_2$). $^1\text{H-NMR}$: 0,84 (*d*, $\text{CH}_3\text{-C}(4')$); 0,86 (*d*, 2 $\text{CH}_3\text{-C}(8')$); 0,90–1,85 (*m*, 14 aliph. H); 1,37 (*s*, $\text{CH}_3\text{-C}(2)$); 1,73 (*s*, 2 $\text{CH}_3\text{-C}=\text{C}$); 3,545, 3,555 (2*d*, $J = 5$, 2 $\text{OCH}_2\text{-CH}$); 3,82–4,11 (*AB*, 2*dt*, H–C(4), H–C(5)); 3,94 (*s*, $\text{OCH}_2\text{-C}=\text{C}$); 4,89, 4,96 (2 br. s, 4 $\text{CH}_2=\text{C}$). MS: 395 (8, $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$), 325 (4, $[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{13}]^+$), 255 (100, $[\text{M} - \text{C}_{11}\text{H}_{23}]^+$). Anal. ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{46}\text{O}_4$ (410,64): C 73,12, H 11,29; gef.: C 73,04, H 11,40.

(4'*R*)-12. Analog aus (4'*R*)-11. Nach chromatographischer Reinigung Gehalt an (4'*R*)-Isomer 94,0%. $[\alpha]_{589}^{20} = -0,2$ ($c = 1$, CHCl_3). IR, $^1\text{H-NMR}$, MS: keine Unterschiede zu den Spektren von (4'*RS*)-12. Anal. gef.: C 73,27, H 11,41.

(4*S*,5*S*)-4,5-Bis{[(tert-butyl)silyloxy]methyl}-2-[(*RS*)-4,8-dimethylnonyl]-2-methyl-1,3-dioxolan ((4'*RS*)-13). In 10 ml MeCN werden 500 mg (1,65 mmol) 11, 0,92 ml (6,6 mmol, 4 equiv.) Et_3N und 746 mg (4,95 mmol, 3 equiv.) (*t*-Bu) Ph_2SiCl 3 h bei 40° gerührt. Man engt zur Trockne ein, nimmt in wenig Pentan auf, filtriert ab und dampft das Filtrat ein: 811 mg farbloses Öl, Gehalt (GC) 92,2% (Ausbeute 85%). $[\alpha]_{589}^{20} = +3,0$ ($c = 0,6$, CHCl_3). IR (Film): 2928s; 1467m; 1254m (CH_3Si); 1145m; 1089m (C–O–C/Si–O–C-Ether); 837s, 778m (CH_3Si). $^1\text{H-NMR}$: 0,07 (*s*, 4 CH_3Si); 0,81–0,93 (*m*, 3 CH_3CH , 6 CH_3CSi); 1,00–1,69 (*m*, 14 H); 1,30 (*s*, $\text{CH}_3\text{-C}(2)$); 3,77 (*mc*, 2 CH_2O); 3,89, 4,00 (*AB*, 2*dt*, H–C(4), H–C(5)). MS: 515 (4, $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$), 473 (2, 515 – C_3H_6), 375 (53, $[\text{M} - \text{C}_{11}\text{H}_{23}]^+$), 315 (28), 275 (26), 145 (39), 117 (100, (*t*-Bu) Me_2Si^+), 89 (95), 73 (38).

(4*S*,5*S*)-4,5-Bis{[(triisopropylsilyloxy)methyl]-2-[(*RS*)-4,8-dimethylnonyl]-2-methyl-1,3-dioxolan ((4'*RS*)-14). In 10 ml MeCN werden 500 mg (1,65 mmol) 11, 2,75 ml (19,8 mmol, 12 equiv.) Et_3N und 1,05 ml (4,95 mmol, 3 equiv.) (*i*-Pr) Ph_2SiCl 16 h bei RT. und anschliessend 5 h bei 40° gerührt. Man gießt auf 30 ml H_2O , extrahiert mit AcOEt (2 \times 70 ml), wäscht die org. Phasen mit H_2O (2 \times 30 ml), trocken (Na_2SO_4), engt ein und chromatographiert (100 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 19:1): 803 mg (79%) farbloses Öl. $[\alpha]_{589}^{20} = +1,3$ ($c = 0,6$, CHCl_3). IR (Film): 2944s; 2867m; 1464m; 1146m; 1092m (C–O–C/Si–O–C-Ether); 1012w; 882m; 684w. $^1\text{H-NMR}$: 0,84 (*d*, $\text{CH}_3\text{-C}(4')$); 0,93–1,69 (*m*, 59 H); 1,34 (*s*, $\text{CH}_3\text{-C}(2)$); 3,87 (*mc*, 2 CH_2O); 3,96, 4,07 (*AB*, 2*dt*, H–C(4), H–C(5)). MS: 599 (1, $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$), 571 (1, $[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7]^+$), 459 (13, $[\text{M} - \text{C}_{11}\text{H}_{23}]^+$), 373 (11), 173 (66), 157 (36, (*i*-Pr) Si^+), 145 (100).

(4*S*,5*S*)-4,5-Bis{[(methyl)diphenylsilyloxy]methyl}-2-[(*RS*)-4,8-dimethylnonyl]-2-methyl-1,3-dioxolan ((4'*RS*)-15). Herstellung wie bei **14**, mit Ph₂MeSiCl (2 h, RT.). Nach chromatographischer Reinigung (100 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 19:1) 836 mg farbloses Öl. [α]_D²⁰ = -2,3 (*c* = 0,7, CHCl₃). IR (Film): 3070*m* (arom. CH); 2925*s*; 1590*w*; 1490*w* (Aromat); 1428*m*; 1254*m*; 1117*m*; 1082*m* (Si–O–C-Ether); 791*m*; 736*w*; 698*m* (monosubst. Benzol). ¹H-NMR: 0,54–1,78 (*m*, 14 H); 0,61 (*s*, 2 CH₃Si); 0,81 (*d*, *J* = 6,0, CH₃–C(4')); 0,85 (*d*, *J* = 6,6, 2 CH₃–C(8')); 1,31 (*s*, CH₃–C(2)); 3,79 (*mc*, CH₂O); 3,92, 4,03 (*AB*, 2*dt*, H–C(4), H–C(5)); 7,27–7,70 (*m*, 20 arom. H). MS: 679 (3, [M – CH₃]⁺), 617 (2, [M – C₆H₅]⁺), 539 (36, [M – C₁₁H₂₃]⁺), 197 (100, Ph₂MeSi⁺). Anal. ber. für C₄₃H₅₈O₄Si₂ (695,11): C 74,30, H 8,41; gef.: C 74,09, H 8,61.

{(4*S*,5*S*)-2-[(*RS*)-4,8-Dimethylnonyl]-2-methyl-1,3-dioxolan-4,5-diyloxy}dimethylenedioctanoat ((4'*RS*)-16). In 10 ml MeCN werden 500 mg (1,65 mmol) **11** mit 2,75 ml (19,8 mmol, 12 equiv.) Et₃N und 0,85 ml (4,95 mmol, 3 equiv.) Capryloyl-chlorid versetzt und über Nacht bei RT. gerührt. Nach Aufarbeitung und Chromatographie wie bei **12** 834 mg (91%) farbloses Öl, Reinheit 98,2% (GC). [α]_D²⁰ = -11,0 (*c* = 0,6, CHCl₃). IR (Film): 2927*s*; 1743*s* (Ester-C=O); 1482*m*; 1378*m*; 1164*m* (Ester); 1105*m* (C–O–C-Ether). ¹H-NMR: 0,82–0,94 (*m*, 5 CH₃); 1,00–1,72 (*m*, 34 H); 1,38 (*s*, CH₃COO); 2,35 (*t*, *J* = 7,5, 2 OCOCH₂); 3,94–4,37 (*m*, 2 OCHCH₂O). ¹³C-NMR: 14,08 (*q*, C(8)); 19,63; 21,22; 22,61 (C(7)); 22,73; 24,86 (C(6), + 1 C); 25,30; 27,99; 28,93, 29,10 (C(4), C(5)); 31,53 (C(3)); 32,79 (C(4')); 34,09 (C(2)); 37,20, 37,33 (C(3'), C(5')); 39,35 (*t*, C(7')); 40,33 (*t*, C(1')); 63,46, 63,71 (2 *t*, CH₂O); 75,68, 76,22 (2 *d*, OCH); 111,90 (*s*, OCO); 173,49 (*s*, C=O). MS: 539 (13, [M – CH₃]⁺), 399 (100, [M – C₁₁H₂₃]⁺), 357 (6), 213 (7), 199 (13), 127 (64, C₈H₁₅O⁺). Anal. ber. für C₃₃H₄₆O₆ (554,85): C 71,44, H 11,26; gef.: C 71,56, H 11,23.

{(4*S*,5*S*)-2-[(*RS*)-4,8-Dimethylnonyl]-2-methyl-1,3-dioxolan-4,5-diyloxy}dimethylenedecanoat ((4'*RS*)-17). Wie vorstehend (Herstellung von **16**), mit 1,02 ml Caprinoyl-chlorid: 934 mg (92%) farbloses Öl, Reinheit 98,0% (GC). [α]_D²⁰ = -10,0 (*c* = 0,4, CHCl₃). IR (Film): 2925*s*; 1744*s* (Ester-C=O); 1463*m*; 1378*m*; 1162*m* (Ester); 1108*m* (C–O–C-Ether). ¹H-NMR: 0,81–0,95 (*m*, 5 CH₃); 1,00–1,72 (*m*, 42 H); 1,37 (*s*, CH₃COO); 2,35 (*t*, *J* = 7,5, 2 OCOCH₂); 3,94–4,35 (*m*, 2 OCHCH₂O). MS: 595 (13, [M – CH₃]⁺), 455 (100, [M – C₁₁H₂₃]⁺), 413 (7), 241 (5), 227 (11), 155 (39, C₁₀H₁₉O⁺). Anal. ber. für C₃₇H₅₀O₆ (610,96): C 72,74, H 11,55; gef.: C 72,04, H 11,59.

Dibenzyl-(4*R*,5*R*)-2-[(*RS*)-4,8-dimethylnonyl]-2-methyl-1,3-dioxolan-4,5-dicarboxylat ((4'*RS*)-18). Aus 2,45 g (12,35 mmol) **3** und 4,49 g (13,59 mmol, 1,1 equiv.) (+)-L-Weinsäuredibenzyl-ester nach *Methode A*. DC (Hexan/AcOEt 9:1): R_f(**3**) 0,27, R_f(**18**) 0,22. Chromatographische Reinigung (200 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 19:1): 4,35 g (69%) schwach gelbes Öl. [α]_D²⁰ = -20,4 (*c* = 0,5, CHCl₃). IR (Film): 2953*s*; 1760*s* (Ester-C=O); 1457*m*; 1381*m*; 1262*m*; 1204*s* (Ester); 1119*s* (C–O–C-Ether); 970*m*; 750*m*, 697*m* (monosubst. Benzol). ¹H-NMR: 0,82 (*d*, *J* = 6,4, CH₃–C(4')); 0,86 (*d*, *J* = 6,6, 2 CH₃–C(8')); 0,93–1,72 (*m*, 14 aliph. H); 1,41 (*s*, CH₃COO); 4,77, 4,81 (*AB*, *J* = 6,0, 2 CHO); 5,14–5,29 (*AB*, 2 CH₂O); 7,29–7,37 (*m*, 10 arom. H). MS: 495 (5, [M – CH₃]⁺), 355 (61, [M – C₁₁H₂₃]⁺), 91 (100, C₇H₇⁺). Anal. ber. für C₃₁H₄₂O₆ (510,67): C 72,91, H 8,29; gef.: C 73,20, H 8,46.

Bis(4-chlorobenzyl)-(4*R*,5*R*)-2-[(*RS*)-4,8-dimethylnonyl]-2-methyl-1,3-dioxolan-4,5-dicarboxylat ((4'*RS*)-19). Aus 1,80 g (9,09 mmol) **3** und 3,99 g (10,0 mmol) (+)-L-Bis(4-chlorobenzyl)-tartrat nach *Methode A*. Nach Chromatographie an 200 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 19:1) 3,69 g (70%) gelbliches Öl. [α]_D²⁰ = -17,4 (*c* = 0,5, CHCl₃). IR (Film): 2953*s*; 1760*s* (Ester-C=O); 1494*m* (Aromat); 1462*m*; 1380*m*; 1257*m*; 1200*m* (Ester); 1094*m* (C–O–C-Ether); 1016*w*; 809*m* (*p*-disubst. Benzol). ¹H-NMR: 0,82 (*d*, *J* = 6,4, CH₃–C(4')); 0,86 (*d*, *J* = 6,6, 2 CH₃–C(8')); 0,94–1,73 (*m*, 14 H); 1,40 (*s*, CH₃COO); 4,74, 4,78 (*AB*, *J*_{AB} = 6,0, 2 CHO); 5,14, 5,19 (*AB*, *J*_{AB} = 13, 2 CH₂O); 7,22–7,34 (*AA'**BB'*, 8 arom. H). MS: 563/565 (2,5/2, [M – CH₃]⁺), 423/425 (36/24, [M – C₁₁H₂₃]⁺), 125/127 (100/32, C₇H₇⁺).

(4*R*,5*R*)-4,5-Bis{[(4-chlorobenzyl)oxy]methyl}-2-[(*RS*)-4,8-dimethylnonyl]-2-methyl-1,3-dioxolan ((4'*RS*)-20). Aus 1,98 g (10,0 mmol) **3** und 4,08 g (11,0 mmol) 1,4-Bis-*O*-(4-chlorobenzyl)-*D*-threitol nach *Methode A*. DC (Hexan/AcOEt 9:1): R_f(**3**) 0,30, R_f(**20**) 0,20. Nach Chromatographie (200 g Kieselgel, selbes Laufmittel) wird noch vorhandenes **3** durch Kugelrohrdestillation (180°, HV.) entfernt: 4,81 g (87%) schwach gelbes Öl. [α]_D²⁰ = +3,2 (*c* = 0,6, CHCl₃). IR (Film): 2951*s*; 1492*m* (Aromat); 1464*m*; 1375*m*; 1245*m*; 1090*s* (C–O–C-Ether); 805*m* (*p*-disubst. Benzol). ¹H-NMR: 0,83 (*d*, CH₃–C(4')); 0,86 (*d*, 2 CH₃–C(8')); 0,94–1,70 (*m*, 14 aliph. H); 1,37 (*s*, CH₃–C(2)); 3,59, 3,60 (2 *d*, *J* = 4,7, OCH₂–CH); 3,95, 4,07 (*AB*, 2 *dt*, H–C(4), H–C(5)); 4,50, 4,56 (*AB*, *J* = 12, 2 OCH₂–C (arom.)); 7,20–7,33 (*AA'**BB'*, 8 arom. H). MS: 535/537 (1,5/1, [M – CH₃]⁺), 395/397 (20/13, [M – C₁₁H₂₃]⁺), 227/229 (7/3), 125/127 (100/32, C₇H₇⁺). Anal. ber. für C₃₁H₄₄Cl₂O₄ (551,60): C 67,50, H 8,04; gef.: C 67,57, H 7,96.

(4*R*,5*R*)-2-[(*RS*)-4,8-Dimethylnonyl]-2-methyl-N,N'-di(prop-2-enyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarboxamid ((4'*RS*)-21). Aus 3,17 g (16,0 mmol) **3** und 4,02 g (17,6 mmol, 1,1 equiv.) (+)-L-N,N'-Diallylweinsäurediamid nach *Methode A* (3 d Rückfluss). Nach chromatographischer Reinigung farbloses Öl. [α]_D²⁰ = -0,6 (*c* = 0,5, CHCl₃). IR (Film): 3319*s* (br., NH); 3080*w* (C=CH₂); 2953*s*; 1668*s* (Amid-C=O); 1250*m*; 1094*m* (C–O–C-Ether); 990*w*, 920*m* (CH=CH₂). ¹H-NMR: 0,85 (*d*, *J* = 6,4, CH₃–C(4')); 0,86 (*d*, *J* = 6,6, 2 CH₃–C(8')); 0,95–1,85 (*m*, 14 H); 1,26 (*s*, CH₃–C(2)); 3,95 (*tm*, *J* = 5,7, 2 CH₂N); 4,51, 4,58 (*AB*, *J* = 7,5, H–C(4), H–C(5)); 5,17 (*dm*, 2 (*E*-

CH=C, $J_{cis}(CH=CH) = 10$; 5,26 (*dm*, 2 (*Z*)-HC=C, $J_{trans}(CH=CH) = 17$); 5,86 (*mc*, 2 C-CH=C); 7,12 (*mc*, 2 NH). MS: 409 (2, [$M + H$]⁺), 393 (6,5, [$M - CH_3$]⁺), 324 (5,5, [$M - CONHC_3H_3$]⁺), 253 (100, [$M - C_{11}H_{23}$]⁺), 126 (96). Anal. ber. für C₂₃H₄₀N₂O₄ (408,58): C 67,61, H 9,87, N 6,86; gef.: C 67,61, H 9,90, N 6,56.

(4*R*,5*R*)-4,5-Bis[(*R*)-1,2-bis(benzyloxy)ethyl]-2-[(*RS*)-4,8-dimethylnonyl]-2-methyl-1,3-dioxolan ((4*RS*)-**22**). Aus 2,32 g (11,7 mmol) **3** und 7,00 g (12,9 mmol, 1,1 equiv.) 1,2,5,6-Tetra-*O*-benzyl-*D*-mannitol [29] nach *Methode A*. DC(Hexan/AcOEt 9:1): $R_f(\mathbf{3})$ 0,27, $R_f(\mathbf{22})$ 0,22. Nach chromatographischer Reinigung (200 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 19:1) und Entfernung von **3** (während der Chromatographie entstanden?) durch Kugelrohrdestillation (230°, HV.) verbleiben 4,24 g (50%) farbloses Öl. [α]₅₈₉²⁰ = +8,0 (*c* = 0,4, CHCl₃). IR (Film): 2925*s*; 1497*w* (Aromat); 1453*m*; 1370*m*; 1249*w*; 1207*w*; 1098*s* (C-O-C-Ether); 735*s*, 698*m* (monosubst. Benzol). ¹H-NMR: 0,82 (*d*, *J* = 6,4, CH₃-C(4')); 0,86 (*d*, *J* = 6,6, 2 CH₃-C(8')); 0,95-1,62 (*m*, 14 H); 1,29 (*s*, CH₃-C(2)); 3,56-3,82 (*m*, 2 OCH₂CHO); 4,10, 4,21 (*AB*, 2 *dd*, H-C(4), H-C(5)); 4,44, 4,49 (*AB*, *J* = 12, 2 CH₂C(arom.)); 4,57 (*AB*, *J* = 11,7, CH₂C(arom.)); 4,73 (*AB*, *J* = 11,7, CH₂C(arom.)); 7,20-7,34 (*m*, 20 arom. H). MS: 707 (0,8, [$M - CH_3$]⁺), 631 (0,8, [$M - C_7H_7$]⁺), 567 (14, [$M - C_{11}H_{23}$]⁺), 181 (33), 91 (100, C₇H₇⁺).

{[(4*S*,5*S*)-2-[(*RS*)-4,8-Dimethylnonyl]-2-methyl-1,3-dioxolan-4,5-diyl]dimethylen}bis(diphenylphosphino)butan ((4*RS*)-**23**). Aus 198 mg (1,0 mmol) **3** und 92 mg (0,2 mmol) rohem (2*S*,3*S*)-2,3-Dihydroxy-1,4-bis(diphenylphosphino)butan (aus (+)-DIOP: [30]) nach *Methode A*. Nach wässr. Aufarbeitung wird überschüssiges **3** durch Kugelrohrdestillation (10⁻³ Torr, 120°) entfernt, und der Rückstand an Kieselgel (Hexan/CH₂Cl₂ 3:1) chromatographiert: 89 mg (70%) farbloses Öl. [α]₅₈₉²⁰ = +13,5 (*c* = 0,75, Hexan). IR (Film): 3050*w*; 2924*s*; 1462*m*; 1433*m* (P-Aryl); 1376*m*, 1095*m* (C-O-C-Ether); 739*m*, 895*m* (monosubst. Benzol). ¹H-NMR: 0,81, 0,82 (2 *d*, *J* = 6,4, CH₃-C(4')), Diastereoisomere); 0,86 (*d*, *J* = 6,5, 2 CH₃C(8')); 0,93-1,62 (*m*, 14 H); 1,27 (*s*, CH₃COO); 2,36 (*mc*, 2 CH₂P); 3,83, 3,94 (*AB*, 2 *mc*, 2 CHO); 7,24-7,46 (*m*, 20 arom. H).

1,1'-{[(4*R*,5*R*)-2-[(*RS*)-4,8-Dimethylnonyl]-2-methyl-1,3-dioxolan-4,5-diyl]bis[(*R*)-ethan-1,2-diol]} ((4*RS*)-**24**). In 20 ml THF werden 513 mg (0,71 mmol) **22** mit 50 mg Pd/C (5%) unter H₂ bei RT. 2 h gerührt. Nach Totalsatz (DC) wird abfiltriert, eingeeignet und chromatographiert (50 g Kieselgel, CHCl₃/EtOH 19:1 → 9:1). Nochmalige Chromatographie (50 g Kieselgel, CHCl₃/EtOH 9:1 + 1% 25% wässr. NH₃) liefert 236 mg (92%) farbloses Öl. Reinheit 95,2% (GC, Derivatisierung mit Pyridin/*N,O*-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamid). [α]₅₈₉²⁰ = +6,5 (*c* = 0,6, CHCl₃). IR (Film): 3353*s* (br., OH); 2926*s*; 1463*m*; 1379*m*; 1242*m*; 1079*s* (C-O-C-Ether, OH); 886*m*. ¹H-NMR: ((D₆)DMSO): 0,82 (*d*, CH₃-C(4')); 0,84 (*d*, 2 CH₃-C(8')); 0,95-1,65 (*m*, 14 H); 1,23 (*s*, CH₃COO); 3,25-3,61 (*m*, 6 H, CH₂OH, CHOH); 3,78, 3,88 (*AB*, 2 *t*, OCHCHO); 4,47 (*t*, 2 prim. OH); 5,10 (*d*, 2 sec. OH). MS: 347 (5, [$M - CH_3$]⁺), 301 (2, [$M - C_2H_5O_2$]⁺), 207 (100, [$M - C_{11}H_{23}$]⁺), 129 (33).

(*R,R*)-1,1'-{[(4*R*,5*R*)-2-[(*RS*)-4,8-Dimethylnonyl]-2-methyl-1,3-dioxolan-4,5-diyl]diethanol} ((4*RS*)-**25**). Zur Lsg. von 300 mg (0,83 mmol) **24** in 10 ml Pyridin gibt man bei 0° 316 mg (1,66 mmol, 2,0 equiv.) TsCl, lässt auf RT. kommen, gießt auf 20 ml Eis/H₂O und extrahiert mit CHCl₃ (2 × 50 ml). Nach Waschen mit 20 ml H₂O und Trocknen (MgSO₄) engt man i. V. ein, nimmt das Rohprodukt in 10 ml THF auf und trägt unter Rühren portionsweise 157 mg (4,15 mmol, 5 mol-equiv.) LiAlH₄ ein. Das Gemisch wird auf 50 ml Eis/H₂O gegossen und mit Et₂O (2 × 100 ml) extrahiert. Man wäscht die vereinigten org. Phasen mit je 50 ml ges. NH₄Cl-Lsg. und H₂O, trocknet (MgSO₄), dampft ein und chromatographiert (100 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 3:1): 120 mg (44%) farbloses Öl. [α]₅₈₉²⁰ = -0,5 (*c* = 0,8, CHCl₃). IR (Film): 3294*s* (br., OH); 2927*s*; 1463*m*; 1376*m*; 1240*m*; 1075*s* (C-O-C-Ether, OH); 903*m*. ¹H-NMR (400 MHz): 0,85 (*d*, CH₃-C(4')); 0,87 (*d*, 2 CH₃-C(8')); 1,00-1,63 (*m*, 14 H); 1,31 (*s*, CH₃COO); 1,32 (*d*, *J* = 6, CH₃COH); 3,19 (br. *s*, 2 OH); 3,58, 3,65 (*AB*, 2 *t*, *J* = 7,5, C-O-CH); 3,76 (*mc*, 2 CHOH). MS: 315 (6, [$M - CH_3$]⁺), 285 (4, [$M - C_2H_5O$]⁺), 175 (100, [$M - C_{11}H_{23}$]⁺).

Di(1-methylethyl)-(4*R*,5*R*)-2-[(*RS*)-2,6-dimethylheptyl]-1,3-dioxolan-4,5-dicarboxylat ((2*RS*)-**28**). Aus 300 mg (1,92 mmol) *rac*-**6** und **31** werden nach *Methode A* (DC(Hexan/AcOEt 9:1): $R_f(\mathbf{6})$ 0,45, $R_f(\mathbf{28})$ 0,30; Chromatographie: Hexan/AcOEt 19:1) und anschließender Kugelrohrdestillation (0,1 mbar/200°) 522 mg (73%) farbloses Öl erhalten, Reinheit 99,8% (GC). Diastereoisomerentrennung (GC): *s. Fig. 1*. [α]₅₈₉²⁰ = -33,8 (*c* = 1, CHCl₃). IR (Film): 2930*s*; 1754*s* (Ester-C=O); 1466*m*; 1377*m*; 1280*m*; 1218*s* (Ester); 1147*m*; 1108*s* (C-O-C-Ether); 956*m*, 833*w*. ¹H-NMR: 0,86 (*d*, *J* = 6,6, 2 CH₃-C(6')); 0,95, 0,96 (2 *d*, *J* = 6,4, CH₃-C(2'))¹⁰⁾; 1,08-1,88 (*m*, 10 H); 1,30 (*d*, *J* = 6,2, 4 CH₃-C-OC=O); 4,57/4,58, 4,65/4,66 (2 *AB*, *J* = 4,2, H-C(4), H-C(5))¹⁰⁾; 5,09, 5,10 (2 *sept.*, *J* = 6,3, 2 CH-OC=O)¹⁰⁾; 5,31 (*t*, H-C(2)). MS: 285 (2, [$M - COO(i-Pr)$]⁺), 245 (43, [$M - C_9H_{19}$]⁺), 43 (> 100, C₃H₇⁺). Anal. ber. für C₂₀H₃₆O₆ (372,50): C 64,49, H 9,74; gef.: C 64,39, H 9,81.

(2*R*)-**28**. Analog aus (3*R*)-**6**. 71% farbloses Öl, Reinheit 99,7% (GC), Gehalt an (2*R*)-Isomer 95,6%. [α]₅₈₉²⁰ = -32,8 (*c* = 0,6, CHCl₃). IR: kein Unterschied zu dem Spektrum von (2*R*)-**28**. ¹H-NMR: 0,86 (*d*, *J* = 6,6, 2 CH₃-C(6')); 0,96 (*d*, *J* = 6,3, CH₃-C(2'))¹⁰⁾; 1,08-1,85 (*m*, 10 H); 1,30 (*d*, *J* = 6,3, 4 CH₃-C-OC=O); 4,58, 4,65

¹⁰⁾ Aufgrund der Diastereoisomerie treten diese Signale mehrfach auf.

(*AB*, *J* = 4,2, H–C(4), H–C(5)); 5,11 (*sept.*, *J* = 6,2, 2 CH–OC=O); 5,31 (*t*, *J* = 5,5, H–C(2)). MS: 371 (1, [*M* – H]⁺), 285 (2, [*M* – COO(*i*-Pr)]⁺), 245 (100, [*M* – C₉H₁₉]⁺). Anal. gef.: C 64,53, H 9,65.

(2'*S*,2'*S*)-**28**. Analog aus (3*S*)-**6**: 70% leicht gelbliches Öl, Reinheit 98,5% (GC), Gehalt an (2'*S*)-Isomer 99,5%. IR, MS: keine Unterschiede zu den Spektren von (2'*RS*)-**28**. ¹H-NMR: 0,86 (*d*, *J* = 6,6, 2 CH₃–C(6')); 0,95 (*d*, *J* = 6,5, CH₃–C(2')); 1,08–1,88 (*m*, 10 H); 1,30 (*d*, *J* = 6,3, 4 CH₃–C–OC=O); 4,57, 4,66 (*AB*, *J* = 4,2, H–C(4), H–C(5)); 5,11, 5,12 (2 *sept.*, 2 CH–OC=O)¹⁰); 5,30 (*t*, H–C(2)). Anal. gef.: C 64,68, H 9,91.

Di(1-methylethyl)-(4*R*,5*R*)-2-[(2*RS*,6*RS*)-2,6,10-trimethylundecyl]-1,3-dioxolan-4,5-dicarboxylat ((2'*RS*,6'*RS*)-**29**). Aus (all-*rac*)-**7** und **31** nach *Methode A*. DC(Hexan/AcOEt 9:1): *R_f*(**7**) 0,45, *R_f*(**29**) 0,25 (*R_f*(**27**) 0,15; PCC-Oxidation). Chromatographische Reinigung an 200 g Kieselgel für 10 mmol (Hexan/AcOEt 19:1) liefert 60% farbloses Öl, Reinheit 98,0% (GC). Diastereoisomerentrennung (GC): s. *Fig. 1* und 5. [α]_D²⁰ = –27,7 (*c* = 1, CHCl₃). IR (Film): 2927*s*; 1755*s* (Ester-C=O); 1464*m*; 1377*m*; 1279*m*; 1218*m* (Ester); 1146*m*; 1108*s* (C–O–C-Ether); 957*m*, 832*m*. ¹H-NMR: 0,84 (*d*, CH₃–C(6')); 0,86 (*d*, 2 CH₃–C(10')); 0,955, 0,964 (2 *d*, *J* = 6,4, CH₃–C(2'))¹⁰); 1,00–1,88 (*m*, 17 H); 1,30 (*d*, *J* = 6,4, 4 CH₃–C–OC=O); 4,57/4,58, 4,65/4,66 (2 *AB*, *J* = 4,2, H–C(4), H–C(5))¹⁰); 5,11, 5,12 (2 *sept.*, *J* = 6,3, 2 CH–OC=O)¹⁰); 5,31 (*t*, *J* = 5,0, H–C(2)). ¹³C-NMR: 19,64, 19,71, 19,77, 19,80, 19,83 (5 *q*, CH₃–C(2'), CH₃–C(6'))¹⁰); 21,68 (*q*, 4 CH₃–C–OC=O); 22,61, 22,70 (2 *q*, 2 CH₃–C(10')); 24,15, 24,18, 24,79 (3 *t*, C(4'), C(8'))¹⁰); 27,96 (*d*, C(10')); 29,11 (*d*, C(2')); 32,75 (*d*, C(6')); 37,24, 37,34, 37,51, 37,54, 37,57, 37,62 (6 *q*, C(3'), C(5'), C(7'))¹⁰); 39,34 (*t*, C(9')); 40,62, 40,68, 40,75 (3 *t*, C(1')); 69,59 (*d*, 2 CH–OC=O); 77,22, 77,29 (2 *d*, C(4), C(5)); 106,95, 107,01 (2 *d*, 2 OCHO)¹⁰); 168,80, 169,58 (2 *s*, 2 C=O). MS: 441 (0,5, [*M* – H]⁺), 355 (0,5, [*M* – CO₂(*i*-Pr)]⁺), 313 (2, 355 – C₃H₆), 245 (100, [*M* – C₁₄H₂₉]⁺). Anal. ber. für C₂₅H₄₆O₆ (442,64): C 67,84, H 10,48; gef.: C 67,93, H 10,39.

(2'*R*,6'*R*)-**29**. Analog aus (3*R*,7*R*)-**7** durch Abbau natürlichen Phytols **34** [17]. Farbloses Öl, Gehalt an (2'*R*,6'*R*)-Isomer 100%, vgl. *Fig. 3*. [α]_D²⁰ = –26,0 (*c* = 1, CHCl₃). IR, MS: keine Unterschiede zu den Spektren von (2'*RS*,6'*RS*)-**29**. ¹H-NMR: 0,84 (*d*, CH₃–C(6')); 0,86 (*d*, 2 CH₃–C(10')); 0,96 (*d*, *J* = 6,4, CH₃–C(2')); 1,00–1,88 (*m*, 17 H); 1,30 (*d*, *J* = 6,4, 4 CH₃–C–OC=O); 4,58, 4,65 (*AB*, *J* = 4,2, H–C(4), H–C(5)); 5,11, 5,12 (2 *sept.*, *J* = 6,3, 2 CH–OC=O)¹⁰); 5,31 (*t*, *J* = 5,0, H–C(2)). ¹³C-NMR: 19,74, 19,83 (2 *q*, CH₃–C(2'), CH₃–C(6')); 21,71 (*q*, 4 CH₃–C–OC=O); 22,64, 22,74 (2 *q*, 2 CH₃–C(10')); 24,24, 24,80 ((2 *t*, C(4'), C(8'))¹⁰); 27,99 (*d*, C(10')); 29,16 (*d*, C(2')); 32,78 (*d*, C(6')); 37,27, 37,66 (2 *t*, C(3'), C(5'), C(7')); 39,38 (*t*, C(9')); 40,65 (*t*, C(1')); 69,60 (*d*, 2 CH–OC=O); 77,23, 77,30 (2 *d*, C(4), C(5)); 106,96 (*d*, 2 OCHO); 168,82, 169,59 (2 *s*, 2 C=O).

(2'*S*,6'*S*)-**29**. Analog aus (3*S*,7*S*)-**7**: 63% farbloses Öl, Reinheit 97,8% (GC), Gehalt an (2'*S*,6'*S*)-Isomer 98,2%. ¹H-NMR, MS: keine Unterschiede zu den Spektren von (2'*R*,6'*R*)-**29**.

(2'*R*,6'*S*)-**29**. Analog aus (3*R*,7*S*)-**7**: 78% farbloses Öl, Gehalt an (2'*R*,6'*S*)-Isomer 95,1%. ¹H-NMR, MS: keine Unterschiede zu den Spektren von (2'*R*,6'*R*)-**29**.

(2'*S*,6'*R*)-**29**. Analog aus (3*S*,7*R*)-**7**: 78% farbloses Öl, Gehalt an (2'*S*,6'*R*)-Isomer 97,5%. ¹H-NMR, MS: keine Unterschiede zu den Spektren von (2'*R*,6'*R*)-**29**.

Di(1-methylethyl)-(4*R*,5*R*)-2-methyl-2-[(4*RS*,8*RS*)-4,8,12-trimethyltridecyl]-1,3-dioxolan-4,5-dicarboxylat ((4'*RS*,8'*RS*)-**30**). Aus 1,07 g (4,0 mmol) (all-*rac*)-**4** und **31** werden nach *Methode A* (DC (Hexan/AcOEt 9:1): *R_f*(**4**) 0,43, *R_f*(**30**) 0,36; Chromatographie: Hexan/AcOEt 19:1). 1,50 g (77%) farbloses Öl erhalten; Reinheit 99,7% (GC). Diastereoisomerentrennung (GC): s. *Fig. 1*. [α]_D²⁰ = –15,1 (*c* = 1, CHCl₃). IR (Film): 2927*s*; 1755*s* (Ester-C=O); 1464*m*; 1378*m*; 1281*m*; 1214*m* (Ester); 1107*s* (C–O–C-Ether); 982*w*; 888*w*. ¹H-NMR: 0,81–0,93 (*m*, 4 CH₃); 0,97–1,77 (*m*, 21 H); 1,29 (*d*, *J* = 6,3, 4 CH₃–C–OC=O); 1,44 (*s*, CH₃–C(2)); 4,64, 4,69 (*AB*, *J* = 6,2, H–C(4), H–C(5)); 5,13 (*sept.*, *J* = 6,3, 2 CH–OC=O). MS: 469 (13, [*M* – CH₃]⁺), 397 (1, [*M* – COO(*i*-Pr)]⁺), 259 (100, [*M* – C₁₆H₃₃]⁺), 217 (12, 259 – C₃H₆), 175 (24, 259 – 2 C₃H₆). Anal. ber. für C₂₈H₅₂O₆ (484,72): C 69,38, H 10,81; gef.: C 69,52, H 11,00.

(4'*R*,8'*R*)-**30**. Durch Ozonolyse von natürlichem Phytol **34** und anschließende Acetalisierung nach *Methode A*. Farbloses Öl, Gehalt an (4'*R*,8'*R*)-Isomer 100% (vgl. *Fig. 3*). ¹H-NMR, MS: keine Unterschiede zu den Spektren von (4'*RS*,8'*RS*)-**30**.

(4'*S*,8'*S*)-**30**. Durch C₃-Homologisierung von (3*S*,7*S*)-**27** (s. *Allgemeine Vorschrift*) und anschließende Acetalisierung nach *Methode A*. Farbloses Öl, Gehalt an (4'*S*,8'*S*)-Isomer 98,3%. IR, ¹H-NMR, MS: keine Unterschiede zu den Spektren von (4'*RS*,8'*RS*)-**30**.

(4'*S*,8'*R*)-**30**. Analog aus (3*S*,7*R*)-**27**. Farbloses Öl; Reinheit 96,9% (GC); Gehalt an (4'*S*,8'*R*)-Isomer 91,7%. IR, ¹H-NMR: keine Unterschiede zu den Spektren von (4'*RS*,8'*RS*)-**30**.

Di(1-methylethyl)-(2*R*,3*R*)-2,3-bis[(trimethylsilyl)oxy]butandioat (**32**). Zur Lsg. von 11,71 g (50 mmol) (+)-*L*-Diisopropyl-tartrat (**31**) und 15,33 ml (110 mmol) Et₃N in 100 ml frisch dest. CH₂Cl₂ spritzt man bei 0° unter Rühren durch ein Septum 13,95 ml (110 mmol) Me₃SiCl. Nach 10 min Rühren bei 0° lässt man auf RT. kommen und rührt noch 5 h bei dieser Temp. (Umsatz-Kontrolle: GC (14-m-*PS*-086-Säule): *t_R*(Monosilyl-ether) 15,6 min,

t_R (**32**) 17,3 min; DC (Hexan/AcOEt 3:1): R_f (**31**) 0,14 R_f (Monosilyl-ether) 0,35, R_f (**32**) 0,58; Anfärbung mit Molybdat-Ce(IV)-Reagenz). Man wäscht mit 2N NaOH (100, 50 ml), trocknet ($MgSO_4$), engt i. V. ein und destilliert das Rohprodukt (19,1 g bräunliches Öl) zweimal über eine 10-cm-*Vigreux*-Kolonne (Sdp. 73°/0,1 mbar): 18,1 g (96%) farbloses Öl, Reinheit $\approx 100\%$ (GC¹¹). [α]_D²⁰ = +57,0 ($c = 1$, $CHCl_3$). IR (Film): 2982s; 1758s, 1730s (Ester-C=O); 1465m; 1375m; 1261s (Ester; Me_3Si); 1106s (Si-O-C-Ether); 935m; 844s; 756m (Me_3Si). ¹H-NMR: 0,14 (s, 6 CH_3Si); 1,29 (d, $J = 6,3$, 4 $CH_3-C-OC=O$); 4,61 (s, H-C(2), H-C(3)); 5,05 (sept., $J = 6,3$, 2 $CH-OC=O$). MS: 363 (1, [$M - CH_3$]⁺), 321 (4, [$M - (CH_3 + C_3H_6)$]⁺), 291 (6, [$M - CO_2(i-Pr)$]⁺), 279 (20), 262 (27), 189 (26), 147 (64), 73 (100, Me_3Si ⁺). Anal. ber. für $C_{16}H_{34}O_6Si_2$ (378,61): C 50,76, H 9,05; gef.: C 50,76, H 9,12.

Di(1-methylethyl)-(4R,5R)-2-[1(1RS,5RS)-1,5,9-trimethyldecyl]-1,3-dioxolan-4,5-dicarboxylat ((1'RS,5'RS)-**33**). Aus 1,08 g (5,09 mmol) (all-*rac*)-**5** und **31** werden nach *Methode A* (DC (Hexan/AcOEt 3:1): R_f (**5**) 0,52, R_f (**33**) 0,46; Chromatographie: Hexan/AcOEt 19:1) 1,79 g (82%) farbloses Öl erhalten. Reinheit 99,8% (GC). Diastereoisomerentrennung (GC): s. *Fig. 2*. [α]_D²⁰ = -28,2 ($c = 1$, CH_2Cl_2). IR (Film): 2929s; 1754s (Ester-C=O); 1466m; 1376m; 1279m; 1217m (Ester); 1107s (C-O-C-Ether); 956m. ¹H-NMR: 0,84 (d, $CH_3-C(5')$); 0,86 (d, 2 $CH_3-C(9')$); 0,98 (d, $J = 6,8$, $CH_3-C(1')$); 1,00-1,59 (m, 14 H); 1,29 (d, $J = 6,3$, 4 $CH_3-C-OC=O$); 1,84 (mc, H-C(1')); 4,588/4,594, 4,68 (AB, $J = 4,4$, H-C(4), H-C(5), Diastereoisomere); 5,09 (d, $J = 7,0$, H-C(2)); 5,135/5,140 (sept., $J = 6,3$, 2 $CH-OC=O$, Diastereoisomere). ¹³C-NMR: s. (1'RS,5'RS)-**33**; zusätzlich wird innerhalb eines Bereiches von 0,002 ppm eine Aufspaltung folgender Signale beobachtet (in Klammern: Zahl der Signale): 31,65 (2-3), 36,53 (2). MS: 427 (0,3, [$M - H$]⁺), 341 (0,8, [$M - (CO_2 + C_3H_7)$]⁺), 299 (2, 341 - C_3H_6), 245 (100, [$M - C_{13}H_{27}$]⁺).

(1'RS,5'RS)-**33**. Analog aus (2R,6R)-**5** (erhalten durch Abbau von **34** [17] und **31** nach *Methode A*. Diastereoisomerentrennung (GC): s. *Fig. 2*. [α]_D²⁰ = -8,0 ($c = 0,7$, $CHCl_3$). IR, ¹H-NMR, MS: keine Unterschiede zu den Spektren von (1'RS,5'RS)-**33**. ¹³C-NMR: 13,45, 13,52 (q, $CH_3-C(1')$)¹⁰; 19,61, 19,74 (q, $CH_3-C(5')$)¹⁰; 21,71 (q, 4 $CH_3-C-OC=O$); 22,64, 22,73 (q, $CH_3-C(9')$)¹⁰; 24,29, 24,38, 24,80, 24,82 (t, C(3'), C(7'))¹⁰; 27,99 (d, C(9')); 31,54, 31,65 (t, C(2'))¹⁰; 32,70, 32,74 (d, C(5'))¹⁰; 36,47, 36,53 (d, C(1'))¹⁰; 37,19, 37,25, 37,43 (t, C(4'), C(6'))¹⁰; 39,37 (t, C(8')); 69,58 (d, 2 $CH-OC=O$); 77,29 (d, C(4), C(5)); 110,49, 110,60 (2d, 2 OCHO); 168,69, 169,63 (2s, 2 C=O).

Dimethyl-(4R,5R)-2-[2(2RS,6RS)-2,6,10-trimethylundecyl]-1,3-dioxolan-4,5-dicarboxylat ((2'RS,6'RS)-**35**). Aus 1,13 g (5,0 mmol) (all-*rac*)-**7** und 0,98 g (5,5 mmol) (+)-L-Dimethyl-tartrat werden nach *Methode A* (DC (Hexan/AcOEt 9:1): R_f (**7**) 0,41, R_f (**35**) 0,10; Chromatographie: 60 g Kieselgel, selbes Laufmittel) 1,33 g (69%) farbloses Öl erhalten. Reinheit 99,4% (GC). Diastereoisomerentrennung (GC): s. *Fig. 5*. [α]_D²⁰ = -26,3 ($c = 0,7$, CH_2Cl_2). IR (Film): 2955s; 1763s (Ester-C=O); 1463m; 1437m; 1378w; 1280m; 1220s (Ester); 1145s (C-O-C-Ether); 1088m; 1017w. ¹H-NMR: 0,84 (d, $CH_3-C(6')$); 0,86 (d, 2 $CH_3-C(10')$); 0,95, 0,96 (2d, $J = 6,3$, $CH_3-C(2')$)¹⁰; 1,00-1,89 (m, 17 H); 3,82, 3,825 (2s, CH_3O)¹⁰; 4,685/4,69, 4,78/4,79 (2 AB, $J = 4,0$, H-C(4), H-C(5))¹⁰; 5,30 (t, $J = 5,0$, H-C(2)). MS: 385 (0,2, [$M - H$]⁺), 189 (100, [$M - C_{14}H_{29}$]⁺).

Diethyl-(4R,5R)-2-[2(2RS,6RS)-2,6,10-trimethylundecyl]-1,3-dioxolan-4,5-dicarboxylat ((2'RS,6'RS)-**36**). Analog aus (all-*rac*)-**7** und (+)-L-Diethyl-tartrat. DC (Hexan/AcOEt 9:1): R_f (**7**) 0,48, R_f (**36**) 0,26; Chromatographie: selbes Laufmittel: 83% fast farbloses Öl, Reinheit 98,2% (GC). Diastereoisomerentrennung (GC): s. *Fig. 5*. IR (Film): 2927s; 1761s (Ester-C=O); 1472m; 1378m; 1276w; 1213s; 1145s (C-O-C-Ether); 1092w; 1028m; 859w. ¹H-NMR: 0,84 (d, $CH_3-C(6')$); 0,86 (d, 2 $CH_3-C(10')$); 0,95, 0,96 (2d, $J = 6,3$, $CH_3-C(2')$)¹⁰; 1,00-1,88 (m, 17 H); 1,32 (t, $J = 7,1$, 2 CH_3CH_2); 4,275, 4,28 (2q, $J = 7,1$, 2 CH_3CH_2)¹⁰; 4,65/4,66, 4,74/4,75 (2 AB, $J = 4,0$, H-C(4), H-C(5)); 5,31 (t, $J = 5,0$, H-C(2)). MS: 413 (1, [$M - H$]⁺), 217 (100, [$M - C_{14}H_{29}$]⁺). Anal. ber. für $C_{23}H_{42}O_6$ (414,58): C 66,63, H 10,21; gef.: C 66,87, H 10,16.

Di(3-methylbutyl)-(4R,5R)-2-[2(2RS,6RS)-2,6,10-trimethylundecyl]-1,3-dioxolan-4,5-dicarboxylat ((2'RS,6'RS)-**37**). Analog aus (all-*rac*)-**7** und (+)-L-Diisopentyl-tartrat. Chromatographie: Hexan/AcOEt 19:1: 79% farbloses Öl. [α]_D²⁰ = -24,3 ($c = 0,8$, $CHCl_3$). IR (Film): 2957s; 1760s (Ester-C=O); 1465m; 1367w; 1279w; 1209m (Ester); 1141m (C-O-C-Ether); 1088w; 966w. ¹H-NMR (400 MHz): 0,84 (d, $J = 7,0$, $CH_3-C(6')$); 0,86 (d, $J = 6,6$, 2 $CH_3-C(10')$); 0,92-0,98 (m, 5 CH_3); 1,02-1,87(m, 23 H); 4,22-4,27 (m, 2 CH_2O); 4,63/4,64, 4,72/4,73 (2 AB, $J = 4,0$, H-C(4), H-C(5))¹⁰; 5,30 (t, $J \approx 5$, H-C(2)). MS: 497 (0,4, [$M - H$]⁺), 301 (70, [$M - C_{14}H_{29}$]⁺), 71 (100, C_5H_{11} ⁺). Anal. ber. für $C_{29}H_{54}O_6$ (498,75): C 69,84, H 10,91; gef.: C 69,73, H 10,90.

¹¹) Wässr. Aufarbeitung mit verd. HCl (wir danken Herrn Dr. A. Rüttimann für diesen Hinweis) und längeres Stehen von **32** an der Raumluft führt zu teilweiser Hydrolyse der Me_3SiO -Gruppen. Die Verwendung von reinem **32** und von **32**, das bis zu 2% Monosilyl-ether enthielt, ergab bei Acetalisierung und anschließender GC-Bestimmung von Diastereoisomeren innerhalb der Fehlergrenzen identische Resultate.

Di(2-methylpropyl)-(4R,5R)-2-[(2RS,6RS)-2,6,10-trimethylundecyl]-1,3-dioxolan-4,5-dicarboxylat ((2'RS, 6'RS)-**38**). Analog aus (all-*rac*)-**7** und (+)-L-Diisobutyl-tartrat. DC und chromatographische Reinigung (Hexan/AcOEt 9:1): R_f (**7**) 0,43, R_f (**38**) 0,38: 58% gelbliches Öl, Reinheit 97,9% (GC). $[\alpha]_{589}^{20} = -27,5$ ($c = 1$, AcOEt); $[\alpha]_{589}^{20} = -25,0$ ($c = 1$, CHCl₃). IR (Film): 2958s; 1760s (Ester-C=O); 1467m; 1379m; 1280m; 1210s (Ester); 1142s, 1088m (C–O–C-Ether); 998m; 944w. ¹H-NMR (400 MHz): 0,84 (*d*, $J = 6,5$, CH₃–C(6')); 0,86 (*d*, $J = 6,7$, 2 CH₃–C(10')); 0,95 (*d*, $J = 6,7$, 4 H₃C–C–O); 1,00–1,42 (*m*, 13 H); 1,54, 1,63, 1,73, 1,82 (4 *mc*, 4 H); 1,99 (*mc*, $J = 6,7$, 2 H); 3,99s, 4,00 (2*d*, $J = 6,7$, 2 CH₂O)¹⁰; 4,66/4,67, 4,745/4,755 (2 *AB*, $J = 4,0$, H–C(4), H–C(5))¹⁰; 5,31s, 5,32 (2*t*, $J \approx 5$, H–C(2))¹⁰. MS: 469 (0,4, [M – H]⁺), 273 (70, [M – C₁₄H₂₉]⁺), 57 (100, C₄H₉⁺). Anal. ber. für C₂₇H₅₀O₆ (470,69): C 68,90, H 10,71; gef.: C 68,70, H 10,71.

Di(2,2-dimethylpropyl)-(4R,5R)-2-[(2RS,6RS)-2,6,10-trimethylundecyl]-1,3-dioxolan-4,5-dicarboxylat ((2'RS,6'RS)-**39**). Analog aus (all-*rac*)-**7** und (+)-L-Bis(2,2-dimethylpropyl)-tartrat: 60% gelbliches Öl. $[\alpha]_{589}^{20} = -23,4$ ($c = 0,8$, CHCl₃). IR (Film): 2957s; 1762s (Ester-C=O); 1464m; 1370m; 1278w; 1201m (Ester); 1145 (C–O–C-Ether); 1090m; 998m. ¹H-NMR (400 MHz): 0,84 (*d*, $J = 6,5$, CH₃–C(6')); 0,86 (*d*, $J = 6,6$, 2 CH₃–C(10')); 0,95s (*d*, CH₃–C(2')); 0,96s (*s*, 6 CH₃–C(*tert.*)); 1,00–1,44 (*m*, 13 H); 1,52, 1,65, 1,74, 1,83 (4 *mc*, 4 H); 3,90, 3,93 (*AB*, $J = 10,6$, CH₂O); 4,685/4,695, 4,780/4,785 (2 *AB*, $J = 4,0$, H–C(4), H–C(5))¹⁰; 5,33 (*mc*, H–C(2)). MS: 483 (1, [M – CH₃]⁺), 301 (64, [M – C₁₄H₂₉]⁺), 71 (100, C₅H₁₁⁺).

Dicyclohexyl-(4R,5R)-2-[(2RS,6RS)-2,6,10-trimethylundecyl]-1,3-dioxolan-4,5-dicarboxylat ((2'RS, 6'RS)-**40**). Analog aus (all-*rac*)-**7** und (+)-L-Dicyclohexyl-tartrat. Chromatographische Reinigung: Kieselgel, Hexan/AcOEt 9:1: 51% gelbliches Öl, Reinheit 97,9% (GC). $[\alpha]_{589}^{20} = -28,2$ ($c = 1$, AcOEt); $[\alpha]_{589}^{20} = -26,2$ ($c = 1$, CHCl₃). IR (Film): 2938s; 1754s (Ester-C=O); 1452m; 1362w; 1213s (Ester); 1144s; 1090m (C–O–C-Ether); 1013m; 963m. ¹H-NMR (400 MHz): 0,84 (*d*, $J = 6,5$, CH₃–C(6')); 0,86 (*d*, $J = 6,6$, 2 CH₃–C(10')); 0,95, 0,96 (2 *d*, $J = 6,5$, 6,3, CH–C(2'))¹⁰; 1,00–1,92 (*m*, 37 H); 4,59/4,60, 4,675/4,68 (2 *AB*, $J = 4,2$, H–C(4), H–C(5))¹⁰; 4,89 (*mc*, 2 CH–OC=O); 5,31 (*t*, $J \approx 5$, H–C(2)). MS: 521 (0,6, [M – H]⁺), 325 (100, [M – C₁₄H₂₉]⁺), 243 (20, 325 – C₆H₁₁ + H), 161 (40, C₅H₉O₆⁺), 83 (94, C₆H₁₁⁺). Anal. ber. für C₃₁H₅₄O₆ (522,77): C 71,23, H 10,41; gef.: C 71,27, H 10,55.

Di(tert-butyl)-(4R,5R)-2-[(2RS,6RS)-2,6,10-trimethylundecyl]-1,3-dioxolan-4,5-dicarboxylat ((2'RS, 6'RS)-**41**) und *tert-Butyl-5-hydroxy-6-oxo-2-[(2RS,6RS)-2,6,10-trimethylundecyl]-1,3-dioxolan-4-carboxylat* (**44**). Zur Lsg. von 158 mg (0,7 mmol) (all-*rac*)-**7** und 313 mg (0,77 mmol) **43** in 5 ml frisch dest. CH₂Cl₂ spritzt man bei –78° 20 µl (0,07 mmol, kat. Menge) Trimethylsilyl-triflat. Man lässt auf RT. kommen, rührt 1 h, giesst auf ges. NaHCO₃-Lsg., extrahiert mit Et₂O, trocknet, engt i. V. ein und chromatographiert (20 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 97,5:2,5; R_f -Werte in Hexan/AcOEt 9:1). Man eluiert nacheinander 33 mg eines Öls (R_f 0,74) mit unbekannter Struktur, 50 mg (15%) **41** (R_f 0,35) und 20 mg (7%) **44** (R_f 0,14); R_f (**43**) 0,45, R_f ((+)-L-Di(tert-butyl)-tartrat) 0,07. Nach Methode A konnte kein **41** erhalten werden.

Daten von 41: farbloses Öl, Reinheit 95,8%. Diastereoisomerentrennung (GC): s. Fig. 5. ¹H-NMR: 0,84 (*d*, CH₃–C(6')); 0,86 (*d*, 2 CH₃–C(10')); 0,95, 0,96 (2 *d*, CH₃–C(2'))¹⁰; 0,90–1,90 (*m*, 17 H); 1,50 (*s*, 6 CH₃–C(*tert.*)); 4,43/4,435, 4,50 (*AB*, H–C(4), H–C(5))¹⁰; 5,30 (*t*', H–C(2)). MS: 357 (1, [M – C₄H₈ – C₄H₉]⁺), 313 (1, 357 – CO₂), 273 (8, [M – C₁₄H₂₉]⁺), 217 (6, 273 – C₄H₈), 161 (11, 273 – 2 C₄H₈), 57 (100, C₄H₉⁺).

Daten von 44: farbloses Öl. ¹H-NMR: 0,84 (*d*, CH₃–C(6')); 0,87 (*d*, 2 CH₃–C(10')); 0,95 (*d*, CH₃–C(2')); 1,00–2,93 (*m*, 17 H); 1,51s, 1,52 (2 *s*, *t*-Bu, Diastereoisomere); 3,17, 3,28 (2 *d*, $J \approx 7$, OH, Diastereoisomere); 4,48 (*t*', H–C(5)); 4,66 (*d*', $J \approx 7$, H–C(4)); 5,66, 5,85 (2 *t*', H–C(2), Diastereoisomere). MS: 359 (0,9, [M – C₄H₇]⁺), 357 (1, [M – C₄H₉]⁺), 313 (0,9, [M – CO₂(*t*-Bu)]⁺), 284 (12, 313 – COH), 57 (100, C₄H₉⁺).

(4R,5R)-2-[(2RS,6RS)-2,6,10-Trimethylundecyl]-4,5-diphenyl-1,3-dioxolan ((2'RS,6'RS)-**42**). Aus 226 mg (1,0 mmol) (all-*rac*)-**7** und 236 mg (1,1 mmol) (+)-(*R,R*)-Hydrobenzoin (*Aldrich*) werden nach Methode A (DC (Hexan/AcOEt 9:1): R_f (**7**) 0,40, R_f (**42**) 0,46; chromatographische Reinigung an 60 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 97,5:2,5) 238 mg (56%) farbloses Öl erhalten. Reinheit 98,5% (GC). $[\alpha]_{589}^{20} = +32,6$ ($c = 0,5$, CH₂Cl₂). IR (Film): 3033w (Aromat); 2927s; 1457m; 1371w; 1128s (C–O–C-Ether); 1024m; 760s, 698s (monosubst. Benzol). ¹H-NMR: 0,85 (*d*, $J = 6,4$, CH₃–C(6')); 0,86 (*d*, $J = 6,6$, 2 CH₃–C(10')); 0,88–1,61 (*m*, 14 H); 1,035, 1,04 (2 *d*, $J = 6,3$, CH₃–C(2'))¹⁰; 1,66–1,99 (*m*, 3 H); 4,72, 4,76 (*AB*, $J \approx 8$, H–C(4), H–C(5)); 5,57 (*t*, $J = 4,7$, H–C(2)); 7,20–7,40 (*m*, 10 arom. H). MS: 316 (6, [M – C₆H₅CO]⁺), 225 (51, [M – C₁₄H₂₉]⁺), 197 (50, 225 – CO), 107 (100), 105 (80, C₆H₅CO⁺).

Di(tert-butyl)-(2R,3R)-2,3-bis[(trimethylsilyl)oxy]butandioat (**43**). Zur Lsg. von 1,31 g (5,0 mmol) (+)-L-Di(tert-butyl)-tartrat [32] und 2,09 ml (15,0 mmol) Et₃N in 40 ml frisch dest. CH₂Cl₂ tropft man bei 0° unter Rühren mittels einer Spritze 1,52 ml (12,0 mmol, 2,4 equiv.) Me₃SiCl. Man lässt auf RT. kommen, rührt 1 h (DC (Hexan/AcOEt 3:1): R_f (Diol) 0,29, R_f (**43**) 0,65) und giesst auf 50 ml 2N H₂SO₄. Nach Waschen mit H₂O (2 × 30 ml) und 30 ml ges. NaHCO₃-Lsg. und Trocknen (MgSO₄) wird i. V. eingengt, mit Pentan über 10 g Kieselgel filtriert, und das Lsgm. abdestilliert: 1,91 g (94%) farbloses Öl, Reinheit 99,6% (GC). $[\alpha]_{589}^{20} = +61,8$ ($c = 1$,

CHCl₃). IR (Film): 2978m; 1755s (Ester-C=O); 1368m; 1250s (Me₃Si); 1137s (Si-O-C-Ether); 933m; 844s, 756m (Me₃Si). ¹H-NMR: 0,16 (s, 6 CH₃Si); 1,49 (s, 6 CH₃-C); 4,51 (s, 2 CH). MS: 294 (7, [M - 2 C₄H₈]⁺), 279 (22, 294 - CH₃), 249 (15, 294 - COOH); 233 (10, [M - (SiMe₃ + CO₂ + C₄H₈)]⁺), 220 (15), 205 (12), 189 (21, C₇H₁₇O₂Si₂), 73 (67, Me₃Si⁺), 57 (100, C₄H₉⁺).

Di(1-methylethyl)-(4R,5R)-2-[(2RS,6RS,10RS)-2,6,10,14-tetramethylpentadecyl]-1,3-dioxolan-4,5-dicarboxylat ((2'RS,6'RS,10'RS)-45c). (*E/Z*, all-*rac*)-Phytol (**34** = **46a**) wird mit MnO₂ (*Merck*, gefällt aktiv) in Hexan (RT., über Nacht) zu **46b** oxidiert und anschliessend mit Pd/C (5%) in MeOH (RT., 3 h) zu **45b** hydriert. Mit **31** wird nach *Methode A* (Chromatographie: Hexan/AcOEt 19:1) **45c** als farbloses Öl (Reinheit 96,8%, GC) erhalten. IR (Film): 2927s; 1755s (Ester-C=O); 1464m; 1377m; 1279m; 1217m (Ester); 1146m; 1108s (C-O-C-Ether); 957m; 833w. ¹H-NMR: 0,84 (d, 2 CH₃); 0,86 (d, 2 CH₃); 0,95, 0,96 (2 d, CH₃-C(2')¹⁰); 0,91-1,88 (m, 24 H); 1,29 (d, *J* = 6,2, 4 CH₃-C-OC=O); 4,57/4,58, 4,65/4,655 (2 *AB*, H-C(4), H-C(5))¹⁰); 5,11, 5,12 (2 *sept.*, 2 CH-OC=O)¹⁰); 5,31 (*t*, H-C(2)). MS: 511 (1,5, [M - H]⁺), 425 (1, [M - CO₂(i-Pr)]⁺), 383 (3, 425 - C₃H₆); 245 (> 100, [M - C₁₀H₃₀]⁺), 43 (> 100, C₃H₇⁺).

Di(1-methylethyl)-(4R,5R)-2-[(6RS,10RS, E/Z)-2,6,10,14-tetramethylpentadec-2-en-1-yl]-1,3-dioxolan-4,5-dicarboxylat ((2'E/Z,6'RS,10'RS)-46c). Verbindung (2*E/Z*,7*RS*,11*RS*)-**46b** wird nach *Methode B* (DC (Hexan/AcOEt 9:1): *R_f*(**46b**) 0,32, *R_f*(**46c**) 0,25; chromatographische Reinigung, Hexan/AcOEt 19:1) mit 1,5 equiv. **32** umgesetzt: 44% farbloses Öl, Gehalt (*E*)/(*Z*)-Isomere 80,5/16,7% (GC). IR (Film): 2928s; 1753s (Ester-C=O); 1675w (C=C); 1465m; 1379m; 1278w; 1217m (Ester); 1151m; 1107s (C-O-C-Ether); 947m. ¹H-NMR: 0,84 (d, 2 CH₃); 0,86 (d, 2 CH₃); 0,94-1,69 (m, 19 H); 1,30 (d, *J* = 6,3, 2 CH₃); 1,305 (d, *J* = 5,8, 2 CH₃); 1,775, 1,78 (2s, CH₃-C=C); 2,02 (*t*, CH₂-C=C, (*E*)-Isomer); 2,13 (*t*, CH₂-C=C, (*Z*)-Isomer); 4,61, 4,68 (*AB*, *J* = 4,2, H-C(4), H-C(5)); 5,125, 5,13 (2 *sept.*, 2 CH-OC=O); 5,35, 5,355 (2d, CH=C); 5,90 (d, H-C(2), (*Z*)-Isomer); 5,92 (d, *J* = 7,5, H-C(2), (*E*)-Isomer). MS: 510 (3, M⁺), 509 (3, [M - H]⁺), 495 (3, [M - CH₃]⁺), 467 (1,5, [M - C₃H₇]⁺), 423 (16, [M - CO₂(i-Pr)]⁺), 355 (10, [M - C₁₁H₂₃]⁺), 293 (52, C₂₀H₃₇O⁺), 285 (100, [M - C₁₆H₃₃]⁺), 245 (15, [M - C₁₉H₃₇]⁺).

((2'*E/Z*,6'*R*,10'*R*)-**46c**). Analog aus (*E,R,R*)-Phytol **34** (= **46a**): 47% farbloses Öl, Gehalt (*E*)/(*Z*)-Isomere 88,5/9,7% (GC). IR, ¹H-NMR, MS: keine Unterschiede zu den Spektren von ((2'*E/Z*,6'*RS*,10'*RS*)-**46c**).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. Knierzinger, W. Walther, B. Weber, Th. Netscher, *Chimia* **1989**, *43*, 163.
- [2] a) O. Isler, G. Brubacher, 'Vitamine I', Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1982; b) H. G. Ernst, W. Kuhn in 'Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie', Verlag Chemie, Weinheim, 1983, Bd. 23, S. 643, 649; c) A. Rüttimann, *Chimia* **1986**, *40*, 290.
- [3] G. Saucy, N. Cohen, in 'New Synthetic Methodology and Biologically Active Substances', Ed. Z. Yoshida, Elsevier, Amsterdam, 1981, p. 155.
- [4] N. Cohen, W. F. Eichel, R. J. Lopresti, Ch. Neukom, G. Saucy, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 3505.
- [5] a) P. Gramatica, P. Manitto, D. Monti, G. Speranza, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 4481, und zit. Lit.; b) S. Servi, *Synthesis* **1990**, 1; c) H. G. W. Leuenberger, W. Boguth, R. Barner, M. Schmid, R. Zell, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 455; d) D. H. G. Crout, M. Christen, in 'Modern Synthetic Methods', Ed. R. Scheffold, Springer-Verlag, Berlin, 1989, Vol. 5, p. 1.
- [6] a) K. Tani, Y. Yamagata, S. Akutagawa, H. Kumabayashi, T. Taketomi, H. Takaya, A. Miyashita, R. Noyori, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5208; b) K. Tani, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 1845; c) R. Schmid, M. Cereghetti, B. Heiser, P. Schönholzer, H.-J. Hansen, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 897; d) R. Schmid, H.-J. Hansen, *ibid.* zur Publikation eingereicht.
- [7] a) H. Takaya, T. Ohta, N. Sayo, H. Kumabayashi, S. Akutagawa, S. Inoue, I. Kasahara, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1596; b) R. Noyori, M. Kitamura, in 'Modern Synthetic Methods', Ed. R. Scheffold, Springer-Verlag, Berlin, 1989, Vol. 5, p. 115; c) A. Pfaltz, *ibid.* p. 199; d) I. Ojima, N. Clos, C. Bastos, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 6901.
- [8] a) V. Schurig; W. H. Pirkl, J. Finn, in 'Asymmetric Synthesis', Ed. J. D. Morrison, Academic Press, New York, 1983, Vol. 1, Chapt. 5, 6; b) W. A. König, 'The Practice of Enantiomer Separation by Capillary Gas Chromatography', Hüthig-Verlag, Heidelberg, 1987.
- [9] a) W. E. Pereira Jr., M. Solomon, B. Halpern, *Aust. J. Chem.* **1971**, *24*, 1103; b) P. E. Sonnet, R. R. Heath, *J. Chromatogr.* **1985**, *321*, 127; c) A. I. Meyers, Z. Brich, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 567; d) C. Agami, F. Meynier, J. Berlan, Y. Besace, L. Brochard, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 73.

- [10] a) J. K. Whitesell, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1581; b) H. Brunner, *Synthesis* **1988**, 645.
- [11] a) R. Helder, R. Arends, W. Bolt, H. Hiemstra, H. Wynberg, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 2181; b) H. Hiemstra, H. Wynberg, *ibid.* **1977**, 2183; c) A. I. Meyers, D. R. Williams, G. W. Erickson, S. White, M. Druelinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3081.
- [12] H. C. Brown, M. Srebnik, R. K. Bakshi, Th. E. Cole, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5420.
- [13] a) M. Demuth, P. Ritterskamp, E. Weigt, K. Schaffner, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4149; b) J. J. Plattner, H. Rapoport, *ibid.* **1971**, *93*, 1758; c) E. J. Corey, R. B. Mitra, *ibid.* **1962**, *84*, 2938; d) R. K. Hill, G. H. Morton, J. R. Peterson, J. A. Walsh, L. A. Paquette, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5528; e) K. Tamoto, M. Sugimori, S. Terashima, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 4617; f) J. Casanova Jr., E. J. Corey, *Chem. Ind.* **1961**, 1664; g) J. Brugidou, H. Christol, R. Sales, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1979**, II-40.
- [14] a) F. A. J. Meskens, *Synthesis* **1981**, 501; b) H.-J. Altenbach, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **1988**, *36*, 1212.
- [15] a) T. Tsunoda, M. Suzuki, R. Noyori, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 1357; b) J. R. Hwu, L.-Ch. Leu, J. A. Robl, D. A. Anderson, J. M. Wetzel, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 188; c) T. Harada, T. Hayashiya, I. Wada, N. Iwa-Ake, A. Oku, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 527; d) T. Harada, I. Wada, A. Oku, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 4181; e) T. Matsumoto, M. Ohsaki, F. Matsuda, Sh. Terashima, *ibid.* **1987**, *28*, 4419.
- [16] M. Vecchi, W. Walther, E. Glinz, Th. Netscher, R. Schmid, M. Lalonde, W. Vetter, *Helv. Chim. Acta* **1990**, *73*, 782.
- [17] a) H. Mayer, P. Schudel, R. Rüegg, O. Isler, *Helv. Chim. Acta* **1963**, *46*, 650; b) H. Mayer, P. Schudel, R. Rüegg, O. Isler, *ibid.* **1963**, *46*, 963; c) J. W. Scott, F. T. Bizzarro, D. R. Parrish, G. Saucy, *ibid.* **1976**, *59*, 290.
- [18] G. Bérubé, P. Deslongchamps, *Can. J. Chem.* **1984**, *62*, 1558.
- [19] G. Helmchen, R. Schmierer, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 1235.
- [20] E. A. Mash, D. S. Torok, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 250.
- [21] E. N. Jacobsen, I. Markó, W. S. Mungall, G. Schröder, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1968.
- [22] a) S. J. Rowland, J. R. Maxwell, *J. Chromatogr. Sci.* **1983**, *21*, 298; b) J. B. Risatti, S. J. Rowland, D. A. Yon, J. R. Maxwell, *Org. Geochem.* **1984**, *6*, 93.
- [23] a) R. G. Ackman, R. E. Cox, G. Eglinton, S. N. Hooper, J. R. Maxwell, *J. Chromatogr. Sci.* **1972**, *10*, 392; b) A. S. Mackenzie, R. L. Patience, D. A. Yon, J. R. Maxwell, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1982**, *46*, 783; c) S. J. Rowland, A. V. Larcher, R. Alexander, R. I. Kagi, *J. Chromatogr.* **1984**, *312*, 395.
- [24] D. Valentine Jr., K. K. Chan, C. G. Scott, K. K. Johnson, K. Toth, G. Saucy, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 62.
- [25] K. Mori, S. Kuwahara, H. Z. Levinson, A. R. Levinson, *Tetrahedron* **1982**, 2291.
- [26] N. Cohen, C. G. Scott, Ch. Neukom, R. J. Lopresti, G. Weber, G. Saucy, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 1158.
- [27] a) M. Koreeda, L. Brown, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2122; b) B. M. Trost, Th. P. Klun, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1864; c) J. Fujiwara, Y. Fukutani, M. Hasegawa, K. Maruoka, H. Yamamoto, *ibid.* **1984**, *106*, 5004.
- [28] a) K. Takabe, Y. Uchiyama, K. Okisaka, Y. Yamada, T. Katagiri, T. Okazaki, Y. Oketa, H. Kumobayashi, S. Akutagawa, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 5153, und dort zit. Lit.; b) T. Fujisawa, T. Sato, T. Kawara, K. Ohashi, *ibid.* **1981**, *22*, 4823.
- [29] a) H. F. G. Beving, H. B. Borén, P. J. Garegg, *Acta Chem. Scand.* **1967**, *21*, 2083; b) H. Eibl, O. Westphal, *Liebigs Ann. Chem.* **1970**, *738*, 161.
- [30] R. Deschenaux, J. K. Stille, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2299.
- [31] W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923.
- [32] G. Uray, W. Lindner, AT 385984 B (19.9.1986).