

176. Synthese von Pyrano[3,2-*b*][1]benzopyranen aus 1-Nitroglycalen

von Walter Brade und Andrea Vasella*

Oganisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

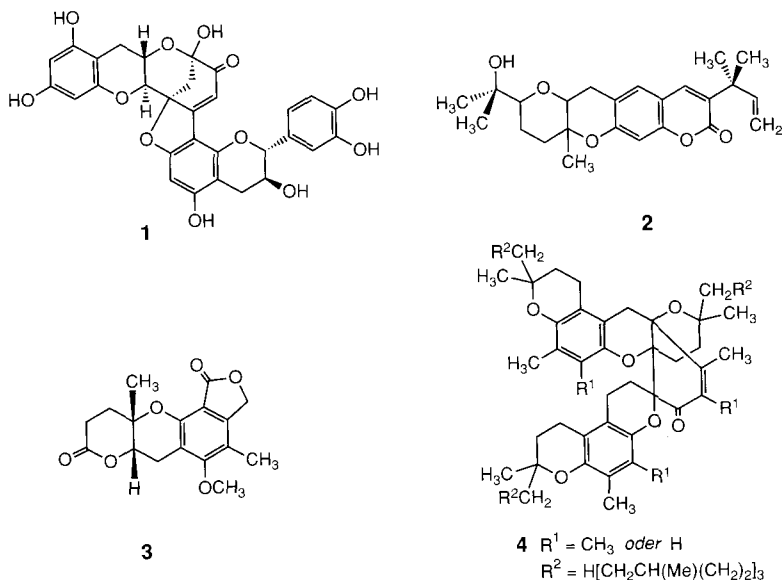
(24. VIII. 90)

Synthesis of Pyrano[3,2-*b*][1]benzopyrans from 1-Nitroglycals

A synthesis of pyrano[3,2-*b*][1]benzopyrans by β -addition of salicylic aldehyde to 1-nitroglycals, followed by a Henry reaction, is described. This sequence gave the *cis*-annulated pyranobenzopyranes **9** and **11** from **5** in 54 and 9% yield, respectively, demonstrating the pronounced diastereoselectivity of the β -addition. Reductive denitration of the crude product mixture yielded **14** (75%), **15** (15%), and **16** (7%), which were oxidized to the aryl ketones **20** and **21**, respectively. Reduction of **20** (NaBH₄) gave exclusively **15**. The ketone **20** was deprotected to **22** and **23**.

Einleitung. – Zu den Pyrano[3,2-*b*][1]benzopyranen gehört eine Reihe von Naturstoffen. Erwähnt seien Dehydrodicatechin A (**1**) [1], das spasmolytisch wirksame Clausmarin A (**2**) [2], das Umwandlungsprodukt **3** der Mycophenolsäure [3] und das durch oxidative Trimerisierung aus Tocopherolen gebildete **4** [4].

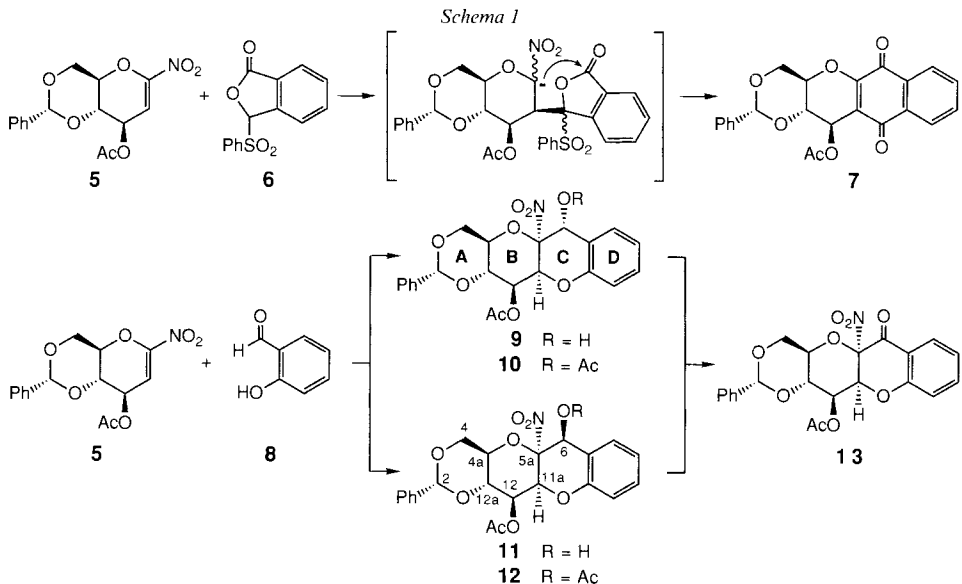
Bis heute ist keine allgemeine Methode zur regio- und enantiospezifischen Synthese solcher hochfunktionalisierter Pyranobenzopyrane bekannt. Im Zusammenhang mit der Synthese von Cryptosporin (bzw. seinem Enantiomeren) haben wir dagegen vor kurzem einen regiospezifischen Aufbau von Naphtho[2,3-*b*]pyrandionen beschrieben, der als



Schlüsselschritt die von einer *C*-Acylierung gefolgte *Michael*-Addition eines Sulfonyllactons vom Typ der Verbindung **6** an ein Nitroglycal vom Typ **5** umfasst. Die im *Schema 1* angegebene Umsetzung ergab **7** in einer Ausbeute von 89% [5].

Es lag nahe, Nitroglycane etwa mit Salicylaldehyd (**8**) umzusetzen und durch eine Sequenz von β -Addition und Hydroxyalkylierung zu geschützten Derivaten des Pyrano[3,2-*b*][1]benzopyrans zu gelangen, in dem die 'tertiäre' NO₂-Gruppe für weitere Funktionalisierungen – etwa der Einführung von Seitenketten [6] – zur Verfügung steht.

Ergebnisse. – Die Anellierung des pyranoiden Nitroglycals **5** [7] mit Salicylaldehyd (**8**) ergab bei der Verwendung von DBU (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en), DABCO (1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan) oder Et₃N die gewünschten Produkte in Ausbeuten von unter 50%. Behandelte man aber das Gemisch von **5** und **8** in MeCN zuerst während 2,5 h mit Ultraschall¹⁾ und versetzte es darauf langsam mit einer Lösung von 2,1 mol-equiv. Bu₄NF in MeCN, so wurden die beiden Hauptprodukte **9** und **11** in 54 bzw. 9% Ausbeute erhalten (*Schema 1*), als die entsprechenden Acetate **10** (83%) bzw. **12** (72%) charakterisiert und durch Oxidation mit MnO₂ in dasselbe α -Nitroketon **13** (45 bzw. 42%) übergeführt.



Die Werte der Kopplungskonstanten $J(11a,12)$ von 2–3 Hz der Verbindungen **9**–**12** sind in Übereinstimmung mit einer *mano*-Konfiguration der Pyranose-Teilstruktur. Dies entspricht dem Ergebnis eines (pseudo)axialen Angriffs an **5** unter Bedingungen einer kinetisch kontrollierten Reaktion (vgl.[7]). Angesichts der *trans*-Trioxadecalin-Struktur der Ringe A und B, des niedrigen Wertes von $J(11a,12)$ und dem daraus gefolgerten axialen Angriff muss eine *cis*-Verknüpfung der Ringe B und C vorliegen; die NO₂-Gruppe steht dann axial. Die starken IR-Banden bei 1566 (**9**) und 1567 cm⁻¹ (**11**) sind bezüglich tertiärer Nitroether mit axialer NO₂-Gruppe [9] um ca. 10 cm⁻¹ nach höheren Wellenzahlen verschoben. Die Konfiguration an C(6) der Epimeren **9** und **11** lässt sich aufgrund der auffälligen relativen Abschirmung von H–C(6) in **9** (4,84 vs. 5,26 ppm in **11**), der analogen Verhältnisse bei den entsprechenden Acetaten (H–C(6) bei 6,17 (**10**) und 6,65 ppm (**12**)) und eines NOE's (7%) zwischen H–C(6) und

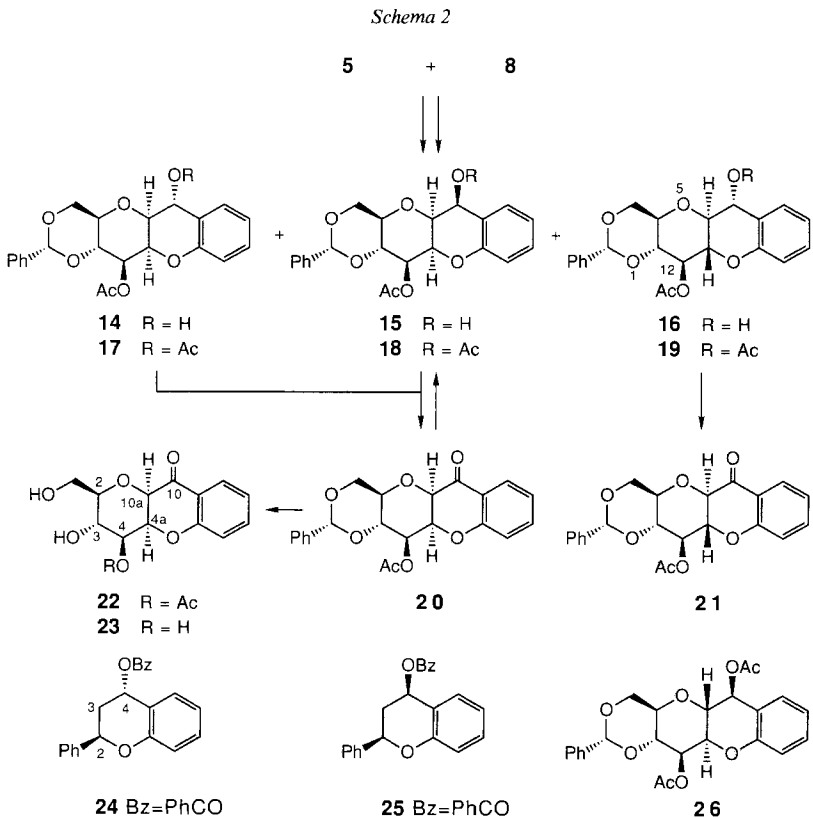
¹⁾ Zum Einfluss von Ultraschall auf chemische Reaktionen vgl. [8].

einem aromatischen H-Atom des D-Ringes von **10** ableiten. Danach ist H-C(6) von **9** und **10** bezogen auf die mittlere Ringebene β -ständig. Diese Zuordnung wird gestützt durch einen NOE (11%) zwischen H-C(6) und H-C(11a) in **12**.

Das UV-Maximum von **13** bei 259 nm ($\log \epsilon = 3,90$) ist in Einklang mit dem nach den *Scott*-Regeln für die Lage der K-Bande [10] berechneten Wert von 253 nm für aromatische Carbonyl-Verbindungen mit einem *ortho*-OR-Substituenten (die entsprechenden Werte für **20** und **21** (s. unten) betragen 254 ($\log \epsilon = 3,90$) bzw. 252 nm ($\log \epsilon = 3,89$)). Die IR-Bande von **13** bei 1711 cm^{-1} spricht für das Vorliegen eines Aryl-ketons, dessen Absorption wegen der Akzeptorsubstituenten in α -Stellung um $10\text{--}20 \text{ cm}^{-1}$ nach höheren Wellenzahlen verschoben ist (die Werte für **20** und **21** betragen 1696 bzw. 1697 cm^{-1}). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **13** sind neben den Signalen der Schutzgruppen jene der vier aromatischen H-Atome des Ringes D zu finden. Die Werte der chemischen Verschiebung und der Kopplungskonstanten der Trioxadecalin-Teilstruktur von **13** ähneln den entsprechenden Werten von **9** und **11**, bestätigen also die *manno*-Konfiguration. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **13** fallen gegenüber **9** und **11** das Fehlen eines *Dubletts* und ein zusätzliches *Singulett* bei $177,8 \text{ ppm}$ auf.

Angeichts der unbefriedigenden Stabilität der in einer Gesamtausbeute von 63% isolierten Anellierungsprodukte **9** und **11** wurde das Rohprodukt mit Bu_3SnH reductiv entnitiert [11]. Dabei entstanden in sehr guter Gesamtausbeute die Produkte **14** (75%), **15** (15%) und **16** (7%), die als ihre Acetate **17–19** charakterisiert wurden (*Schema 2*).

Aus den Werten der Kopplungskonstanten von $J(11a,12)$ in **17** und **18** von je 2,9 Hz lässt sich eine *manno*-Konfiguration und aufgrund ähnlicher Überlegungen, wie jene, die zur Konfigurationsableitung von **9** und **11** führten, eine B/C-*cis*-Verknüpfung ableiten. Diese wird durch die kleinen Werte von $^3J(5a,11a) = 0,8$ bzw. *ca.* 0 Hz bestätigt. Die Konfiguration an C(6) von **17** und **18** lässt sich aus dem Vergleich ihrer $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit



denjenigen von 4 α - und 4 β -(Benzoyloxy)flavan (**24** bzw. **25**) [12] bestimmen. Die relativen chemischen Verschiebungen von H–C(5a) und H–C(6) von **17** und **18** und ihre $A\delta$ -Werte (0,41 ppm für H–C(5a) bzw. 0,18 ppm für H–C(6)) stimmen gut mit den entsprechenden Werten von **24** und **25** (0,37 ppm für H $_{\alpha}$ –C(3) bzw. 0,28 ppm für H–C(4)) überein²⁾. Zusätzlich zeigt H–C(6) von **18** NOE's mit H–C(5a) (8%) bzw. mit H–C(11a) (5%). Diese H-Atome liegen also angesichts der oben beschriebenen Effekte unterhalb der mittleren Ringebene.

Die Konfiguration von **16** und **19** lässt sich aus $^3J(6,5a)$, $^3J(5a,11a)$, $^3J(11a,12)$ und $^3J(12,12a)$ von **19** ableiten, die alle einen Wert zwischen 8,5 und 10,4 Hz aufweisen und eine *trans*-diaxiale oder eine synperiplanare Anordnung der entsprechenden H-Atome anzeigen, was für das D-*threo*-D-*gluco*-konfigurierte **19** (Ring B: $^{11a}C_{4a}$), aber auch für das L-*threo*-D-*manno*-konfigurierte **26** (Ring B: $^{5a,12a}B$) zutrifft. In beiden Fällen sind die Ringe B/C *trans*-verknüpft und AcO–C(6) pseudoäquatorial angeordnet. NOE's zwischen H–C(5a) und H–C(4a) (14%) bzw. H–C(12) (8%) sowie zwischen H–C(11a) und H–C(12a) (8%) bzw. H–C(6) (11%) bestätigen die Sesselkonformation von Ring B und die pseudoäquatoriale Lage von AcO–C(6) und somit das Vorliegen von **19**.

Die Dehydrierung von **14** oder **15** mit MnO₂ ergab das *manno*-konfigurierte Arylketon **20** (54 bzw. 58%) und jene von **16** das *gluco*-Isomere **21** (41%). Um die Konfigurationsbestimmung der Alkohole **14** und **15** zu überprüfen, wurde das Arylketon **20** mit NaBH₄ reduziert. Die bei einer *cis*-Verknüpfung der Ringe B und C gegebenen sterischen Verhältnisse lassen einen Hydrid-Angriff von der konvexen Seite erwarten. Nach Acetylierung des Reduktionsproduktes fassten wir in 93% Ausbeute ein *einheitliches* Produkt, das mit dem 6 β -Acetat **18** identisch war, in Übereinstimmung mit der für **15** und **18** abgeleiteten Konfiguration. Die Behandlung von **20** mit CF₃COOH [15] ergab das Diol **22** (63%), das mit *ca.* 30% HCl zu **23** (72%) hydrolysiert wurde.

Das UV-Spektrum von **23** zeigt wiederum die erwähnte, charakteristische K-Bande bei 254 nm ($\log \epsilon = 3,93$). In den IR-Spektren von **22** und **23** ist jeweils die für Arylketone typische Bande bei 1698 bzw. 1703 cm⁻¹ sichtbar. Das ¹³C-NMR-Spektrum von **23** zeigt zwischen 163 und 119 ppm 4 *Dublette* und 2 *Singulette*, die dem aromatischen Ring, sowie zwischen 83 und 62 ppm 5 *Dublette* und 1 *Triplette*, die dem Pyranose-Fragment zugeschrieben werden (vgl. *Exper. Teil*). Bei 188,7 ppm ist das charakteristische (C=O)-*Singulett* sichtbar. Der Vergleich der Verschiebungswerte der Protonen des Pyran-Ringes von **22** und **23** zeigt die erwartete Entschirmung von H–C(4) in **22**. Die Kopplungskonstanten von **22** und **23** sind von gleicher Grösse, stimmen gut mit den entsprechenden Werten von **20** überein und zeigen, dass sich die betreffenden Konformationen kaum voneinander unterscheiden, und also auch der Pyranose-Ring von **23** die gleiche Sessel-Konformation ($^2C_{4a}$) einnimmt.

Wir danken Dr. B. Bernet für die engagierte Mithilfe beim Verfassen des Manuskripts, dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, F. Hoffmann-La Roche AG, Basel, und Sandoz AG, Basel, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Allgemeines. S. [5]. Normale Aufarbeitung bedeutet dreimalige Verteilung zwischen dem in Klammern angegebenen Lsgm. und den angegebenen wässr. Phasen, Trocknen der org. Phase mit MgSO₄ und Eindampfen des Lsgm. unterhalb 40° im Wasserstrahlpumpenvakuum. Blitzchromatographie (FC): Kieselgel *Merck 60* (70–230 mesh); Mitteldruckchromatographie (MPLC): Kieselgel *Merck 60* (230–400 mesh). UV-Spektren: λ_{\max} in nm ($\log \epsilon$). CD-Spektren: λ_{\max} in nm ($\Delta \epsilon$).

[(2R,4aR,5aS,6R,11aS,12R,12aR)- und (2R,4aR,5aS,6S,11aS,12R,12aR)-4a,5a,6,11a,12,12a-Hexahydro-6-hydroxy-5a-nitro-2-phenyl-2H,4H-[1,3]dioxino[4',5':5,6]pyrano[3,2-b][1]benzopyran-12-yl]-acetat (**9** bzw. **11**). Eine Lsg. von 1,016 g (3,16 mmol) **5** [7] in 20 ml abs. MeCN wurde mit 1,4 ml (13,3 mmol) frisch dest. **8** und 8,25 g frisch aktiviertem (180°/HV., 4 h) bas. Aluminiumoxid (*Woelm*, Akt. I) versetzt (sofort intensiv gelbe Verfärbung) und 2,5 h bei RT. in einem Ultraschallbad beschallt. Nach Kühlung des Gemisches auf –13° wurde während 1 h eine Lsg. von 998 mg Bu₄NF·3H₂O in 3,9 ml MeCN zugetropft und die Suspension auf RT. aufgewärmt. Dann wurden über Nacht bei RT. nochmals 1,102 g Bu₄NF·3H₂O (gesamt 6,66 mmol) in 4,2 ml

²⁾ Entgegen der allgemeinen Regel (vgl. [10] [13] [14]) ist das pseudoaxiale H–C(6) von **18** (6,04 ppm) infolge des Einflusses des aromatischen π -Systems stärker entschirmt als das pseudoäquatoriale H–C(6) von **17** (5,86 ppm).

MeCN mit Hilfe einer Infusionspumpe zugegeben. Nach 24 h wurde das Gemisch durch *Celite*/*Florisil* filtriert: 3,738 g Rohprodukt. FC (Kieselgel mit 2% NaHCO₃ behandelt, AcOEt/Hexan 3:7) von 1,727 g Rohprodukt ergab 350 mg **9** (54%) und 61 mg **11** (9%).

Daten von 9: R_f 0,15. IR (CHCl₃): 3600w, 3350w (br.), 3040w, 3015w, 2990w, 2930w, 2870w, 1750s, 1616w, 1595m, 1566s, 1492m, 1465m, 1395w (sh), 1373m, 1287w, 1235s (br.), 1158s, 1126m (sh), 1105s, 1064s, 1044s, 1012m (br.), 965w, 944m, 916w. ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 7,46–7,03 (*m*, 9 arom. H); 5,53–5,43 (*m*, 3 H); 4,84 (*d*, $J = 5,7$; mit D₂O: *s*, H–C(6)); 4,30 (*dd*, $J = 10,2, 4,4$, H_{eq}–C(4)); 4,25 (br. *t*, $J \approx 9,8$, H–C(12a)); 3,75 (br. *t*, $J \approx 10,1$, H_{ax}–C(4)); 3,30 (*m*, H–C(4a)); 2,43 (*d*, $J = 6,1$; verschwindet mit D₂O, HO); 2,22 (*s*, Ac). ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆): 7,47–6,63 (*m*, 9 arom. H); 5,80 (*dd*, $J = 10,3, 2,8$, H–C(12)); 5,57 (*d*, $J = 2,7$, H–C(11a)); 5,03 (*s*, PhCH); 4,60 (br. *s*; mit D₂O: *s*, H–C(6)); 4,24 (br. *t*, $J \approx 10,0$, H–C(12a)); 3,82 (*dd*, $J = 10,3, 4,8$, H_{eq}–C(4)); 3,51 (br. *td*, $J \approx 9,8, 4,8$, H–C(4a)); 2,97 (br. *t*, $J \approx 10,0$, H_{ax}–C(4)); 1,70 (*s*, Ac); 1,65 (*m*, verschwindet mit D₂O, OH). ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): 170,1 (*s*); 150,9 (*s*); 136,5 (*s*); 131,2 (*d*); 130,2 (*d*); 129,3 (*d*); 128,3 (*2d*); 126,2 (*2d*); 122,3 (*d*); 120,0 (*s*); 117,0 (*d*); 109,7 (*s*); 102,2 (*d*); 74,7 (*d*); 69,6 (*d*); 69,4 (*d*); 68,7 (*d*); 67,8 (*d*); 67,6 (*t*); 20,9 (*q*).

Daten von 11: R_f 0,27. IR (CHCl₃): 3600w, 3580w (sh), 3340w (br.), 3070w (sh), 3035w, 3015w, 2990w (sh), 2925w, 2875w, 1750s, 1738m (sh), 1614w, 1593m, 1567s, 1490m, 1462m, 1418w (sh), 1390w (sh), 1372m, 1338w (br.), 1288w, 1225s (br.), 1156s, 1122m (sh), 1103s, 1063s, 1043s, 1032m (sh), 1008m (br.), 968w, 942m, 918w. ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 7,54–6,98 (*m*, 9 arom. H); 5,56 (*s*, PhCH); 5,45 (*d*, $J = 2,4$, H–C(11a)); 5,26 (*d*, $J = 12,0$; mit D₂O: *s*, H–C(6)); 5,14 (*dd*, $J = 10,1, 2,5$, H–C(12)); 4,44 (*dd*, $J = 10,1, 4,5$, H_{eq}–C(4)); 4,34 (br. *t*, $J \approx 10,0$, H–C(12a)); 4,16 (*m*, H–C(4a)); 3,79 (br. *t*, $J \approx 9,8$, H_{ax}–C(4)); 2,43 (*d*, $J = 12,0$; verschwindet mit D₂O, OH); 2,19 (*s*, Ac). ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): 169,9 (*s*); 150,5 (*s*); 136,3 (*s*); 130,2 (*d*); 129,5 (*d*); 128,4 (*2d*); 127,2 (*d*); 126,2 (*2d*); 122,9 (*d*); 122,2 (*s*); 116,7 (*d*); 105,5 (*s*); 102,2 (*d*); 76,2 (*d*); 75,2 (*d*); 71,8 (*d*); 70,6 (*d*); 69,0 (*t*); 66,2 (*d*); 20,8 (*q*).

[(2*R*,4*aR*,5*aR*,6*R*,11*aS*,12*R*,12*aR*)-4*a*,5*a*,6,11*a*,12,12*a*-Hexahydro-5*a*-nitro-2-phenyl-2*H*,4*H*-[1,3]dioxino[4',5':5,6]pyrano[3,2-*b*][1]benzopyran-6,12-diyl]-diacetat (**10**). Eine Lsg. von 300 mg **9** in in 3,5 ml abs. Pyridin wurde bei 0° mit 1,5 ml Ac₂O versetzt, 20 min bei RT. gerührt und bei < 40° i.HV. konzentriert. FC (Toluol/AcOEt 96:4) des Rückstandes ergab 273 mg **10** (83%; R_f 0,23) als farbloses Öl. $[\alpha]_D^{25} = -254,2$ ($c = 0,80$, CHCl₃). IR (CHCl₃): 3040w, 3020w (sh), 2925w (sh), 2920w, 2860w, 1755s, 1738m (sh), 1612w, 1592w, 1567s, 1560m (sh), 1490w, 1462w, 1388w (sh), 1371m, 1363w (sh), 1338w, 1314w, 1286w, 1220m (br.), 1153s, 1122m (sh), 1102s, 1045s, 1020m, 981w, 938w, 916w, 894w. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7,44–7,39 (*m*, 2 arom. H; Einstrahlen bei 6,17: NOE von 7,1%); 7,38–7,34 (*m*, Ph); 7,07–7,00 (*m*, 2 arom. H); 6,17 (*s*, H–C(6)); 5,53 (*s*, PhCH); 5,52 (*d*, $J = 2,8$, H–C(11a)); 5,48 (*dd*, $J = 10,1, 2,8$, H–C(12)); 4,30 (*dd*, $J = 10,3, 4,7$, H_{eq}–C(4)); 4,24 (br. *t*, $J \approx 9,9$, H–C(12a)); 3,74 (br. *t*, $J \approx 10,1$, H_{ax}–C(4)); 3,60 (br. *ddd*, H–C(4a)); 2,25 (*s*, Ac); 2,00 (*s*, Ac). ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): 169,9 (*s*); 168,5 (*s*); 151,5 (*s*); 136,4 (*s*); 131,6 (*d*); 131,3 (*d*); 129,3 (*d*); 128,3 (*2d*); 126,2 (*2d*); 122,1 (*d*); 117,0 (*s*); 116,7 (*d*); 107,8 (*s*); 102,2 (*d*); 74,4 (*d*); 69,7 (*d*); 69,2 (*d*); 69,1 (*d*); 67,5 (*t*); 67,3 (*d*); 20,9 (*q*). CI-MS: 487 (8), 486 (73, [M + 1]⁺), 441 (9), 439 (100, [M – NO₂]⁺), 397 (5), 380 (11), 321 (4), 155 (3), 143 (5), 131 (5), 129 (8), 127 (6), 115 (11), 113 (17), 99 (15), 87 (14), 85 (19), 73 (50), 71 (21). Anal. ber. für C₂₄H₂₃NO₁₀ (485,45): C 59,38, H 4,78, N 2,89; gef.: C 59,40, H 4,84, N 3,01.

[(2*R*,4*aR*,5*aR*,6*S*,11*aS*,12*R*,12*aR*)-4*a*,5*a*,6,11*a*,12,12*a*-Hexahydro-5*a*-nitro-2-phenyl-2*H*,4*H*-[1,3]dioxino[4',5':5,6]pyrano[3,2-*b*][1]benzopyran-6,12-diyl]-diacetat (**12**). Eine Lsg. von 11,8 mg **11** in 1 ml abs. Pyridin wurde bei 0° mit 0,5 ml Ac₂O versetzt, 30 min bei RT. gerührt und normal aufgearbeitet (CH₂Cl₂; NaHCO₃, NaCl, MgSO₄). FC (Toluol/AcOEt 96:4) des Rückstandes ergab 9,3 mg **12** (72%; R_f 0,16) als farbloses Öl. $[\alpha]_D^{25} = -129,6$ ($c = 0,88$, CHCl₃). IR (CHCl₃): 3045w, 3010w, 2955w (sh), 2925w, 2875w (sh), 2855w, 1760s, 1737w (sh), 1593w, 1568s, 1552m (sh), 1490w, 1460w, 1373m, 1318w, 1272w (sh), 1220m (br.), 1180w, 1158w, 1124w, 1106s, 1096m (sh), 1056m (sh), 1040s, 1032m (sh), 1018m, 978w, 860w. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7,45–7,30 (*m*, 6 arom. H); 7,06–7,02 (*m*, 3 arom. H); 6,65 (*s*, H–C(6)); 5,56 (*s*, PhCH); 5,48 (*d*, $J = 2,5$, H–C(11a)); Einstrahlen bei 6,65: NOE von 11,2%); 5,15 (*dd*, $J = 10,3, 2,5$, H–C(12)); 4,45 (*dd*, $J = 10,3, 4,7$, H_{eq}–C(4)); 4,34 (br. *t*, $J \approx 10,1$, H–C(12a)); 4,04 (br. *ddd*, H–C(4a)); 3,82 (br. *t*, $J \approx 10,1$, H_{ax}–C(4)); 2,26 (*s*, Ac); 2,20 (*s*, Ac). ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): 169,8 (*s*); 169,7 (*s*); 151,3 (*s*); 136,4 (*s*); 130,3 (*d*); 129,3 (*d*); 128,3 (*2d*); 126,3 (*d*); 126,1 (*2d*); 122,4 (*d*); 117,8 (*s*); 116,5 (*d*); 105,8 (*s*); 102,2 (*d*); 74,0 (*d*); 73,5 (*d*); 69,8 (*d*); 69,0 (*d*); 68,6 (*d*); 67,9 (*t*); 20,8 (*q*); 20,3 (*q*). Anal. ber. für C₂₄H₂₃NO₁₀ (485,45): C 59,38, H 4,78, N 2,89; gef.: C 59,35, H 5,00, N 2,81.

[(2*R*,4*aR*,5*aR*,11*aS*,12*R*,12*aR*)-4*a*,5*a*,6,11*a*,12,12*a*-Hexahydro-5*a*-nitro-6-oxo-2-phenyl-2*H*,4*H*-[1,3]dioxino[4',5':5,6]pyrano[3,2-*b*][1]benzopyran-12-yl]-acetat (**13**). Eine Lsg. von 54,3 mg (0,12 mmol) **9** in 4 ml abs. CH₂Cl₂ wurde bei RT. mit 89,0 mg (1,02 mmol) MnO₂ versetzt und die schwärzliche Suspension über Nacht gerührt. Nachdem DC (Et₂O/Hexan 6:4) die Bildung nur eines Produktes mit R_f 0,14 zeigte, ergab Filtrieren durch Florisil (6mal Nachwaschen mit trockenem AcOEt) 32,5 mg Rohprodukt. FC (Et₂O/Hexan 1:1, teilweise Zersetzung) ergab 24,5 mg (45%) **13**.

Analoge Oxidation von **11** ergab **13** (42%). [α] $_{D}^{25}$ = -146,2 ($c = 2,60$, CHCl_3). UV ($c = 3,39 \cdot 10^{-4}$ M, EtOH): 325 (3,34), 259 (3,90). IR (CHCl_3): 3070 w (sh), 3015 w , 2980 w , 2940 w , 2875 w , 1752 s (br.), 1711 s , 1608 s , 1578 s (sh), 1572 s , 1560 w (sh), 1474 w , 1466 s , 1458 w (sh), 1416 w , 1388 w (sh), 1370 m , 1330 w , 1308 m , 1298 s , 1287 w (sh), 1210 m (br.), 1182 w (sh), 1162 w , 1148 w , 1133 w , 1104 s , 1088 m (sh), 1042 s , 1021 m , 993 w , 970 w , 966 w , 925 w (br.), 893 w , 878 w . $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): 7,99–7,94 (m , 1 arom. H); 7,74–7,64 (m , 1 arom. H); 7,48–7,36 (m , Ph); 7,25–7,16 (m , 2 arom. H); 5,76 (d , $J = 2,7$, H–C(11a)); 5,61 (s , PhCH); 5,15 (dd , $J = 10,2$, 2,8, H–C(12)); 4,50 (dd , $J = 10,3$, 4,6, $\text{H}_{\text{eq}}\text{-C}(4)$); 4,45 (br. t , $J \approx 10,0$, H–C(12a)); 4,25 (br. ddd , H–C(4a)); 3,87 (br. t , $J \approx 10,0$, $\text{H}_{\text{ax}}\text{-C}(4)$); 2,20 (s , Ac). $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): 177,8 (s); 169,7 (s); 159,5 (s); 138,4 (d); 136,3 (s); 129,4 (d); 128,7 (d); 128,3 ($2d$); 126,2 ($2d$); 123,7 (d); 118,4 (d); 117,9 (s); 106,1 (s); 102,4 (d); 76,8 (d); 73,9 (d); 70,3 (d); 68,0 (d); 67,7 (t); 20,8 (q). CI-MS: 443 (2), 442 (10, $[M + 1]^+$), 433 (2), 412 (2), 411 (6, $[M - \text{NO}]^+$), 397 (6), 396 (23), 395 (100, $[M - \text{NO}_2]^+$), 352 (1), 337 (2), 335 (4), 289 (6), 247 (4), 149 (1), 107 (2). Anal. ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{NO}_9$ (441,39): C 59,87, H 4,34, N 3,17; gef.: C 59,59, H 4,60, N 3,34.

Reduktive Entnitrung von 9/11. Zu einer 6mal entgasten (Ar), siedenden Lsg. eines (6:1)-Gemisches (587 mg, 1,33 mmol) aus **9** und **11** in 25 ml abs. Benzol wurde während 25 min eine Lsg. von 1,76 ml (6,64 mmol) Bu_3SnH (frisch dest. bei 69°/0,07 bar) und 79,5 mg (0,48 mmol) α,α' -azoisobutyronitrile in 8 ml Benzol zugetropft. Die Lsg. wurde weitere 4 h unter Rückfluss gerührt und nach Erkalten eingengt. MPLC (Toluol/AcOEt 4:1) des verbleibenden Öls ergab 79 mg **15** (15%, R_f (Toluol/AcOEt 7:3) 0,54), 37 mg **16** (7%, R_f 0,37) und 396 mg **14** (75%, R_f 0,30).

[*2R, 4aR, 5aR, 6R, 11aR, 12R, 12aR*] - 4a, 5a, 6, 11a, 12, 12a - Hexahydro-2-phenyl-2H, 4H-[1,3]dioxino[4',5':5,6]pyrano[3,2-b][1]benzopyran-6,12-diyl]-diacetat (**17**). Eine Lsg. von 24,2 mg **14** in 3 ml abs. CH_2Cl_2 wurde bei 0° mit 2 ml Pyridin, 1,5 ml Ac_2O und 0,7 mg 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) versetzt und 70 min bei 0° gerührt. Nach Abziehen des Lsgm. bei 35°/0,06 mbar und 3mal Eindampfen des Rückstandes mit Toluol ergab FC (AcOEt/Hexan 3:7) 17,6 mg (59%) **17**. R_f 0,30. [α] $_{D}^{25}$ = -210,5 ($c = 1,10$, CHCl_3). IR (CHCl_3): 3070 w , 3035 w (sh), 3005 w , 2925 w , 2895 w (sh), 2875 w , 1737 s , 1612 w , 1588 w , 1488 w , 1462 w , 1413 w , 1389 w (sh), 1371 m , 1354 w (sh), 1324 w , 1312 w , 1278 w , 1230 m (br.), 1147 w , 1125 m (br.), 1108 s , 1097 s (sh), 1072 m , 1038 m , 1030 m , 1020 m , 968 m , 933 w , 916 w , 897 w , 887 w . $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 7,48–7,44 (m , 2 arom. H); 7,40–7,28 (m , 4 arom. H); 7,25–7,19 (m , 1 arom. H); 7,00–6,93 (m , 2 arom. H); 5,86 (d , $J = 2,7$, H–C(6)); 5,56 (s , PhCH); 5,23 (dd , $J = 10,1$, 3,0, H–C(12)); 4,66 (dd , $J = 2,9$, 0,7, H–C(11a)); 4,25 (dd , $J = 10,2$, 4,6, $\text{H}_{\text{eq}}\text{-C}(4)$); 4,20 (br. t , $J \approx 9,6$, H–C(12a)); 3,93 (dd , $J = 2,7$, 0,9, H–C(5a)); 3,72 (br. t , $J \approx 10,2$, $\text{H}_{\text{ax}}\text{-C}(4)$); 3,63 (br. ddd , H–C(4a)); 2,22 (s , Ac); 2,09 (s , Ac). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): 7,57 (dd , $J = 6,9$, 1,6, 1 arom. H); 7,36 (dd , $J = 7,7$, 1,7, 1 arom. H); Einstrahlen bei 6,02: NOE (5,4%); 7,17–7,07 (m , Ph); 6,99 (td , $J = 7,8$, 1,7, 1 arom. H); 6,71 (td , $J = 7,5$, 1,2, 1 arom. H); 6,02 (d , $J = 2,8$, H–C(6)); 5,35 (dd , $J = 10,2$, 2,9 H–C(12)); 5,19 (s , PhCH); 4,79 (dd , $J = 3,0$, 0,8, H–C(11a)); 4,26 (dd , $J = 10,1$, 9,1, H–C(12a)); 3,95 (dd , $J = 9,9$, 4,4, $\text{H}_{\text{eq}}\text{-C}(4)$); 3,51 (dd , $J = 2,8$, 1,0, H–C(5a)); Einstrahlen bei 6,02: NOE von 3,9%); 3,27 (br. ddd , H–C(4a)); 3,19 (br. t , $J \approx 10,0$, $\text{H}_{\text{ax}}\text{-C}(4)$); 1,72 (s , Ac); 1,51 (s , Ac). $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): 170,7 (s); 169,7 (s); 153,3 (s); 137,0 (s); 131,5 (d); 130,6 (d); 129,1 (d); 128,3 ($2d$); 126,1 ($2d$); 121,5 (d); 117,3 (s); 117,0 (d); 101,8 (d); 75,7 (d); 72,4 (d); 72,2 (d); 71,9 (d); 69,7 (d); 68,3 (t); 65,6 (d); 21,2 (q); 21,1 (q). EI-MS (140°): 441 (6), 440 (19, M^+), 320 (4), 232 (6), 231 (38), 215 (10), 202 (3), 190 (7), 189 (54), 188 (10), 186 (2), 171 (7), 160 (7), 149 (13), 147 (100), 131 (36), 122 (11), 105 (25), 91 (23), 77 (17), 43 (69). Anal. ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_8$ (440,45): C 65,45, H 5,49; gef.: C 65,40, H 5,32.

[*2R, 4aR, 5aR, 6S, 11aR, 12R, 12aR*] - 4a, 5a, 6, 11a, 12, 12a - Hexahydro-2-phenyl-2H, 4H-[1,3]dioxino[4',5':5,6]pyrano[3,2-b][1]benzopyran-6,12-diyl]-diacetat (**18**). Analog zur Acetylierung von **14** wurden 37 mg **15** in 4 ml CH_2Cl_2 mit 1,5 ml Pyridin, 1 ml Ac_2O und 0,3 mg DMAP umgesetzt. FC ($\text{Et}_2\text{O/Hexan}$ 1:1) ergab 32,7 mg (80%) **18**. R_f 0,26. [α] $_{D}^{25}$ = -191,7 ($c = 1,46$, CHCl_3). UV ($c = 3,25 \cdot 10^{-5}$ M, EtOH): 279 (3,25), 273 (3,26). IR (CHCl_3): 3070 w , 3050 w (sh), 3035 w (sh), 2935 w (sh), 2900 w (sh), 2875 w , 1755 m (sh), 1738 s , 1718 w (sh), 1610 w , 1589 w , 1488 w , 1458 w , 1392 w (sh), 1372 m , 1316 w , 1267 w (sh), 1220 s (br.), 1136 m , 1115 m (sh), 1100 s , 1078 m , 1047 m (sh), 1033 m , 1016 m , 970 w , 933 w , 916 w , 897 w , 863 w . $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 7,48–7,44 (m , 2 arom. H); 7,40–7,28 (m , 4 arom. H); 7,25–7,19 (m , 1 arom. H); 7,00–6,93 (m , 2 arom. H); 6,04 (d , $J = 4,1$, H–C(6)); 5,57 (s , PhCH); 5,17 (dd , $J = 10,1$, 2,9, H–C(12)); 4,73 (br. d , $J \approx 2,9$, H–C(11a)); Einstrahlen bei 6,04: NOE von 4,9%); 4,34 (br. d , $J \approx 4,2$, H–C(5a)); Einstrahlen bei 6,04: NOE von 7,7%); 4,30 (dd , $J = 10,4$, 4,7, $\text{H}_{\text{eq}}\text{-C}(4)$); 4,23 (br. t , $J \approx 9,7$, H–C(12a)); 3,77 (br. t , $J \approx 10,2$, $\text{H}_{\text{ax}}\text{-C}(4)$); 3,63 (br. ddd , H–C(4a)); 2,27 (s , Ac); 2,20 (s , Ac). $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): 170,9 (s); 170,7 (s); 152,8 (s); 137,0 (s); 129,5 (d); 129,1 (d); 128,2 ($2d$); 126,5 (d); 126,1 ($2d$); 121,5 (d); 118,0 (s); 116,3 (d); 101,9 (d); 75,7 (d); 72,5 (d); 72,2 (d); 72,0 (d); 70,0 (d); 68,5 (t); 67,3 (d); 21,1 (q); 21,0 (q). Anal. ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_8$ (440,45): C 65,45, H 5,49; gef.: C 65,32, H 5,54.

[*2R, 4aR, 5aR, 6R, 11aS, 12R, 12aR*] - 4a, 5a, 6, 11a, 12, 12a - Hexahydro-2-phenyl-2H, 4H-[1,3]dioxino[4',5':5,6]pyrano[3,2-b][1]benzopyran-6,12-diyl]-diacetat (**19**). Analog zur Acetylierung von **14** wurden 24,8 mg **16** in 4 ml CH_2Cl_2 mit 2 ml Pyridin, 1,5 ml Ac_2O und 4,8 mg DMAP umgesetzt. FC ($\text{Et}_2\text{O/Hexan}$ 1:1) ergab 19 mg (69%) **19**. Schmp. 210–211° (farblose Nadeln aus $\text{Et}_2\text{O/Hexan}$ 3:4). R_f 0,30. [α] $_{D}^{25}$ = -27,3 ($c = 0,96$, CHCl_3). IR

(CHCl₃): 3070w, 3035w, 2935w (sh), 2900w (sh), 2875w, 1757m (sh), 1738s, 1610w, 1587w, 1488w, 1392w (sh), 1373m, 1316w, 1220s (br.), 1139m, 1123m (sh), 1103s, 1093m (sh), 1075m, 1049m (sh), 1034m, 1019m, 967w, 932w, 915w, 899w, 865w. ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 7,49–7,32 (m, 5 arom. H); 7,28–6,85 (m, 4 arom. H); 6,27 (d, J = 7,6, H–C(6)); 5,58 (br. t, J ≈ 8,7, H–C(12)); 5,52 (s, PhCH); 4,38 (dd, J = 9,9, 4,1, H_{eq}–C(4)); 4,06–3,62 (m, 5 H); 2,22 (s, Ac); 2,17 (s, Ac). ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): 7,58–7,54 (m, 2 arom. H); 7,21–7,04 (m, 4 arom. H); 6,93–6,83 (m, 2 arom. H); 6,79–6,74 (m, 1 arom. H); 6,43 (d, J = 8,5, H–C(6)); Einstrahlen bei 3,68: NOE von 11%; 5,78 (dd, J = 9,6, 9,1, H–C(12)); Einstrahlen bei 3,57: NOE von 8%; 5,22 (s, PhCH); 4,03 (dd, J = 10,3, 4,9, H_{eq}–C(4)); 3,68 (dd, J = 10,4, 9,0, H–C(11a)); 3,57 (dd, J = 10,4, 8,6; Einstrahlen bei 6,43: d, J = 10,4, H–C(5a)); 3,35 (br. t, J ≈ 9,5, H–C(12a)); Einstrahlen bei 3,68: NOE von 8%; 3,32 (br. t, J ≈ 10,3, H_{ax}–C(4)); 3,16 (br. td, J ≈ 10,0, 4,9, H–C(4a)); Einstrahlen bei 3,57: NOE von 14%; 1,79 (s, Ac); 1,74 (s, Ac). ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): 171,2 (s); 170,0 (s); 153,5 (s); 136,8 (s); 129,6 (d); 129,1 (d); 128,2 (2d); 127,7 (d); 126,1 (2d); 122,0 (d); 120,3 (s); 116,8 (d); 101,6 (d); 78,7 (d); 75,9 (d); 75,7 (d); 72,0 (d); 70,8 (d); 69,8 (d); 68,5 (t); 21,2 (q); 21,0 (q). Anal. ber. für C₂₄H₂₄O₈ (440,45): C 65,45, H 5,49; gef.: C 65,68, H 5,67.

(2R,4aR,5aR,11aR,12R,12aR)-4a,5a,6,11a,12,12a-Hexahydro-6-oxo-2-phenyl-2H,4H-[1,3]dioxino[4',5':5,6]pyrano[3,2-b][1]benzopyran-12-yl)-acetate (**20**). Eine Lsg. von 27,2 mg **14** in 4 ml CH₂Cl₂ wurde bei RT. mit 154 mg MnO₂ versetzt und 16 h heftig gerührt. Filtrieren durch Celite und FC (Toluol/AcOEt 88:12) ergab 14,7 mg (54%) **20**.

Analoge Oxidation von **15** mit 12 equiv. MnO₂ ergab **20** (58%). R_f 0,42. [α]_D²⁵ = –171,8 (c = 1,14, CHCl₃). UV (c = 1,95 · 10^{–4} M, EtOH): 322 (3,47), 254 (3,90). IR (CHCl₃): 3070w, 3035w (sh), 3005w, 2935w, 2885w, 2845w (sh), 1752m (sh), 1738s, 1696s, 1685m (sh), 1608s, 1579w, 1474m (sh), 1467s, 1459m (sh), 1412w, 1382w (sh), 1370m, 1347m, 1312s, 1287w, 1252m (sh), 1220m (br.), 1175w (sh), 1152w, 1142w, 1125m, 1102s, 1057m, 1034m, 1022m, 1002m, 967w, 913w, 895m, 868w, 847w. ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 7,93 (dd, J = 8,2, 1,8, 1 arom. H); 7,62–7,36 (m, 6 arom. H); 7,25–7,06 (m, 2 arom. H); 5,61 (s, PhCH); 5,24 (dd, J = 10,2, 3,2, H–H(12)); 4,89 (dd, J = 3,2, 0,9, H–C(11a)); 4,35 (dd, J = 9,8, 3,7, H_{eq}–C(4)); 4,32 (t, J = 10,1, H–C(12a)); 4,10 (d, J = 1,2, H–C(5a)); 3,80 (t, J = 9,8, H_{ax}–C(4)); 3,72 (br. ddd, H–C(4a)); 2,21 (s, Ac). ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): 185,2 (s); 170,5 (s); 160,3 (s); 136,9 (s); 136,8 (s); 129,2 (d); 128,3 (2d); 127,9 (d); 126,1 (2d); 122,5 (d); 119,2 (s); 118,1 (d); 101,9 (d); 75,8 (d); 75,6 (d); 75,5 (d); 72,1 (d); 71,1 (d); 68,2 (t); 21,0 (q). EI-MS (150°): 397 (5), 396 (20, M⁺), 337 (5), 336 (9), 247 (2), 230 (4), 217 (3), 205 (3), 190 (11), 189 (70), 176 (11), 163 (5), 149 (5), 147 (18), 131 (7), 127 (5), 121 (45), 120 (42), 111 (9), 105 (34), 97 (16), 91 (16), 85 (19), 83 (18), 77 (16), 57 (12), 55 (19), 43 (100), 41 (21). Anal. ber. für C₂₂H₂₀O₇ (396,40): C 66,66, H 5,09; gef.: C 66,82, H 5,16.

Reduktion von **20** mit NaBH₄. Eine Lsg. von 13,1 mg **20** in 4 ml EtOH wurde bei 0° mit 17,1 mg NaBH₄ versetzt und 1 h heftig gerührt. Normale Aufarbeitung (CHCl₃; H₂O, NaCl, Na₂SO₄) ergab 12,2 mg Rohprodukt, welches in 5 ml THF gelöst und bei 0° mit 2 ml Pyridin, 1 ml Ac₂O und 0,6 mg DMAP versetzt wurde. Nach 1 h Rühren bei RT. ergab FC (AcOEt/Hexan 3:7) 13,6 mg (93%) (**18**, rein gemäss ¹H-NMR).

((2R,4aR,5aR,11aS,12R,12aR)-4a,5a,6,11a,12,12a-Hexahydro-6-oxo-2-phenyl-2H,4H-[1,3]dioxino[4',5':5,6]pyrano[3,2-b][1]benzopyran-12-yl)-acetat (**21**). Analog zu **14** wurde **16** mit 12 equiv. MnO₂ zu **21** (41%) oxidiert. R_f (Toluol/AcOEt 7:3) 0,52. [α]_D²⁵ = +12,7 (c = 0,45, CHCl₃). UV (c = 4,36 · 10^{–5} M, EtOH): 316 (3,41), 252 (3,89). IR (CHCl₃): 3070w, 3010w, 2945w, 2890w, 1755m (sh), 1738s, 1697s, 1612s, 1582w, 1476m (sh), 1469s, 1415w, 1385w (sh), 1372m, 1347m, 1313s, 1252m (sh), 1220m (br.), 1180w (sh), 1151w, 1126m, 1105s, 1058m, 1035m, 1023m, 966w, 896m, 868w, 852w. ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 7,94 (dd, J = 8,0, 1,7, 1 arom. H); 7,58–7,32 (m, 6 arom. H); 7,15–7,00 (m, 2 arom. H); 5,76 (dd, J = 9,4, 8,7, H–C(12)); 5,54 (s, PhCH); 4,58–4,50 (m, H_{eq}–C(4)); 4,50 (d, J = 12,4, H–C(5a)); 4,35 (dd, J = 12,4, 8,6, H–C(11a)); 3,89 (br. t, J ≈ 10,1, H–C(12a)); 3,80–3,69 (m, 2 H); 2,20 (s, Ac). ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): 187,5 (s); 170,0 (s); 160,1 (s); 136,6 (s); 136,5 (s); 129,2 (d); 128,3 (2d); 127,7 (d); 126,1 (2d); 122,6 (d); 119,7 (s); 117,9 (d); 101,6 (d); 78,4 (d); 77,8 (d); 71,8 (d); 71,3 (d); 68,4 (t); 20,9 (q). EI-MS (130°): 397 (3), 396 (27, M⁺), 336 (7), 247 (3), 230 (3), 217 (2), 205 (2), 190 (9), 189 (68), 176 (9), 163 (5), 149 (6), 147 (21), 131 (8), 127 (6), 121 (48), 120 (53), 105 (37), 97 (15), 91 (17), 85 (19), 83 (8), 77 (13), 57 (13), 55 (18), 43 (100), 41 (17). Anal. ber. für C₂₂H₂₀O₇ (396,40): C 66,66, H 5,09; gef.: C 66,44, H 5,27.

((2R,3R,4S,4aR,10aR)-2,3,4,4a,10,10a-Hexahydro-3-hydroxy-2-(hydroxymethyl)-10-oxopyranol[3,2-b]-[1]benzopyran-4-yl)-acetat (**22**). Eine Lsg. von 105,4 mg (0,27 mmol) **20** in 10 ml CH₂Cl₂ wurde bei 0° tropfenweise mit 1 ml CF₃COOH versetzt. Nach Aufwärmen auf RT. wurde das Gemisch während 2 h gerührt, auf Eis gegossen und normal aufgearbeitet (CHCl₃; H₂O, NaHCO₃, NaCl, MgSO₄). FC (CH₂Cl₂/AcOEt/MeOH 49:49:2 → 48:48:4) ergab 51,4 mg (63%) **22** als schwach gelben Schaum. R_f (CH₂Cl₂/AcOEt/MeOH 49:49:2) 0,25. IR (CHCl₃): 3600w, 3420w (br.), 3035w (sh), 3005w, 2960s, 2925s, 2875w, 2855w, 1755w (sh), 1732s, 1721m (sh), 1698s, 1687w (sh), 1608m, 1578w, 1473w (sh), 1456s, 1468m (sh), 1413w, 1373w, 1342w, 1313m, 1294w, 1238s (br.), 1200s (sh), 1146m, 1118s, 1089s, 1072s, 1040s, 1022m, 961w, 936w, 877w, 866w, 847w. ¹H-NMR (200 MHz,

CDCl_3): 7,91 (br. *dd*, $J \approx 8,4, 1,7, 1$ arom. H); 7,60–7,51 (*m*, 1 arom. H); 7,13–7,04 (*m*, 2 arom. H); 4,99 (*dd*, $J = 9,8, 3,1$, H–C(4)); 4,78 (*dd*, $J = 3,0, 0,9$, H–C(4a)); 4,27 (br. *td*, mit D_2O : br. *t*, $J \approx 9,5$ H–C(3)); 4,02 (*d*, $J = 1,0$, H–C(10a)); 3,97–3,80 (*m*; mit D_2O : 3,93 *dd*, $J = 12,2, 3,4$ und 3,83 *dd*, $J = 12,2, 4,2, 2$ H–C(1')); 3,58 (*ddd*, $J = 9,5, 4,2, 3,5$, H–C(2)); 2,56–2,52 (br. *d*, mit D_2O ausgetauscht, OH); 1,96–1,91 (br. *s*, mit D_2O ausgetauscht, OH); 2,25 (*s*, Ac).

(2R,3S,4S,4aS,10aR)-3,4,4a,10a-Tetrahydro-3,4-dihydroxy-2-(hydroxymethyl)pyrano[3,2-b][1]benzopyran-10(2H)-on (**23**). Eine Lsg. von 398,0 mg (1,29 mmol) **22** in 5 ml Aceton und 2,5 ml H_2O (bidest.) wurde mit 1 ml konz. HCl versetzt und 3 h unter Rückfluss gekocht (ca. 70° Badtemp.) Nach Zugabe von 10 ml H_2O wurde das Gemisch 2mal mit Et_2O ausgeschüttelt. Die H_2O -Phase wurde neutralisiert (1M NaOH) und eingengt. Der Rückstand wurde 2mal mit EtOH versetzt, eingengt, mit 850 mg MgSO_4 versetzt und 5mal mit AcOEt extrahiert. Kristallisieren aus MeOH/AcOEt/Hexan 90:9:1 ergab 247,5 mg **23** (72%) als feine abgeplattete Nadeln. Schmp. 194,3–195,8°. R_f 0,32. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -76,2$ ($c = 0,80$, MeOH). UV ($c = 8,83 \cdot 10^{-5}$ M, MeOH): 324 (3,55), 254 (3,93). CD ($c = 8,83 \cdot 10^{-5}$ M, MeOH): 385 (0), 351 (–4,9), 336 (0), 317 (8,2), 275 (0,4), 253 (1,5), 240 (0), 222 (–8,2), 212 (0). IR (KBr): 3360 (*m* (br.)), 2975 *w*, 2945 *w*, 2925 *w*, 2910 *w*, 2875 *w*, 2850 *w*, 1703 *s*, 1683 *w* (sh), 1602 *s*, 1576 *w*, 1482 *w* (sh), 1474 *m*, 1466 *s*, 1438 *w*, 1413 *w*, 1394 *w* (sh), 1356 *m*, 1343 *w*, 1333 *w*, 1314 *s*, 1286 *w*, 1277 *w*, 1250 *w*, 1220 *m*, 1204 *w*, 1194 *w* (sh), 1159 *w*, 1147 *w*, 1127 *m*, 1111 *m*, 1102 *m* (sh), 1091 *s*, 1080 *m* (sh), 1067 *m*, 1059 *m*, 1032 *w*, 1020 *m*, 1009 *w*, 958 *w*, 903 *w*, 891 *m*, 872 *w*, 848 *w*, 802 *w*, 798 *w*, 769 *m*, 751 *w*, 700 *w*, 688 *w*, 637 *w*. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 7,94 (br. *dd*, $J = 8,2, 1,8$ arom. H); 7,59–7,54 (*m*, 1 arom. H); 7,14–7,05 (*m*, 2 arom. H); 4,66 (*dd*, $J = 3,2, 1,0$, H–C(4a)); 4,05 (br. *t*, $J \approx 9,4$, H–C(3)); 3,99 (*d*, $J = 1,1$ H–C(10a)); 3,93 (*dd*, $J = 12,1, 3,4$, H–C(1')); 3,86–3,81 (*m*, 2 H); 3,50 (*ddd*, $J = 9,5, 4,7, 3,5$, H–C(2)). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD): 7,82 (*dd*, $J = 7,7, 1,7, 1$ arom. H); 7,59–7,54 (*m*, 1 arom. H); 7,10 (br. *d*, $J = 8,4, 1$ arom. H); 7,08–7,03 (*m*, 1 arom. H); 4,61 (*dd*, $J = 2,5, 1,0$, H–C(4a)); 3,96 (*d*, $J = 0,9$, H–C(10a)); 3,86 (*dd*, $J = 12,3, 2,2$ H–C(1')); 3,82–3,75 (*m*, 2 H); 3,65 (*dd*, $J = 12,2, 6,0$, H–C(1')); 3,40 (*ddd*, $J = 9,3, 5,9, 2,2$, H–C(2)). $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): 188,7 (*s*); 162,3 (*s*); 137,8 (*d*); 128,3 (*d*); 122,9 (*d*); 120,8 (*s*); 119,2 (*d*); 82,9 (*d*); 79,8 (*d*); 76,6 (*d*); 74,2 (*d*); 68,7 (*d*); 62,8 (*t*). CI-MS (200°): 269 (5), 268 (29), 267 (100, M^+), 251 (5), 249 (7), 231 (5), 210 (5), 203 (6), 187 (3), 147 (17), 135 (6), 121 (5), 89 (9), 69 (3). Anal. ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_6$ (266,25): C 58,65, H 5,30; gef.: C 58,37, H 5,56.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] T. C. van Soest, *Liebigs Ann. Chem.* **1971**, 754, 137; K. Chen, D. Pan, G. Xu, *Zhongcaoyao* **1986**, 17, 97.
- [2] K. P. Madhusudanani, A. Shoeb, *Org. Mass Spectrom.* **1985**, 20, 134; G. K. Patnaik, B. N. Dhawan, *J. Ethnopharmacol.* **1982**, 6, 127; A. Shoeb, M. D. Manandhar, R. S. Kapil, S. P. Popli, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 281.
- [3] R. M. Carman, *Aust. J. Chem.* **1978**, 31, 353; D. F. Jones, R. H. Moore, G. C. Crawley, *J. Chem. Soc. C* **1970**, 1725.
- [4] J. Lars, G. Nilsson, in 'Scand. Symp. Lipids', Ed. R. Marcuse, Lipidforum, Goeteborg, Sweden, 1977, Vol. 9, p. 352; J. Lars, G. Nilsson, G. D. Daves, K. Folkers *Acta Chem. Scand.* **1968**, 22, 207.
- [5] W. Brade, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1989**, 72, 1649.
- [6] N. Kornblum, A. S. Erickson, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 1037; R. Meuwly, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1986**, 69, 751; A. Vasella, R. Wyler, *Helv. Chim. Acta* **1990**, 73, 1742.
- [7] F. Baumberger, D. Beer, M. Christen, R. Prewo, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1986**, 69, 1191.
- [8] V. L. Steven, C. M. R. Low, 'Ultrasound in Synthesis', Springer-Verlag, Berlin, 1989; T. J. Mason, J. P. Lorimer, 'Sonochemistry', Ellis Horwood, Chichester, 1988; K. S. Suslick, S. J. Doktyez, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2342; K. S. Suslick, *Spektrum Wissensch.* **1989**, 60.
- [9] R. Julina, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1985**, 68, 819.
- [10] E. Pretsch, J. Seibl, W. Simon, T. Clerc, 'Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden', Springer-Verlag, Berlin, 1981.
- [11] F. Baumberger, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1983**, 66, 2210; R. Julina, I. Müller, A. Vasella, R. Wyler, *Carbohydr. Res.* **1987**, 164, 415.
- [12] B. J. Bolger, A. Hirwe, G. K. Marathe, E. M. Philbin, M. A. Vickars, C. P. Lillya, *Tetrahedron* **1966**, 22, 621.
- [13] L. M. Jackman, S. Sternhell, 'Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry', Pergamon Press, Oxford, 1969, pp. 238–241.
- [14] R. U. Lemieux, J. D. Stevens, *Can. J. Chem.* **1966**, 44, 249; R. U. Lemieux, R. K. Kullnig, H. J. Bernstein, W. G. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 6098.
- [15] T. W. Greene, 'Protective Groups in Organic Synthesis', John Wiley, New York, 1981, p. 79–81.