

# Untersuchungen zur Synthese des Nodusmicin, I: Darstellung von ( $\pm$ )-(1*R*\*,5*R*\*,6*R*\*,7*S*\*,8*R*\*,9*R*\*, 10*R*\*)-5-Acetyl-7,9-dibenzyloxy-10-hydroxy- 8-methylbicyclo[4.4.0]decan-3-on

E. Gössinger, M. Graupe, und K. Zimmermann

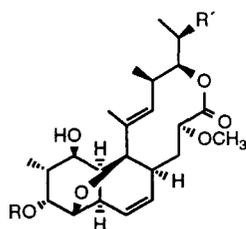
Institut für Organische Chemie, Universität Wien, A-1090 Wien, Österreich

**Summary.** Our first target on the way towards the synthesis of nodusmicin is the preparation of the title compound. Meso diol **1** is partially etherified, then oxidized to the enone. The sterically compressed structure of this compound is the rationale of the highly stereoselective introduction of the substituents.  $(\text{CH}_3)_2\text{CuLi}$  introduces the methyl group and the enolate is captured as silylenol ether, which in turn is transformed to the  $\alpha$ -hydroxyketone by  $\text{OsO}_4$ . Reduction leads to the vicinal *trans* diol. Protection of the *exo*-hydroxy group is followed by treatment with sodium in ethanol. Via intramolecular nucleophilic addition, substitution and dechlorination the tetracyclic diketal **8** is formed. After exchange of the protective groups and partial hydrolysis of the ketals the tertiary alcohol is obtained with methyl Grignard reagent. Acidic fragmentation yields the desired title compound.

**Keywords.** Nodusmicin; Stereoselective synthesis of a highly substituted decalinone; Fragmentation.

## Einleitung

Das Antibiotikum Nodusmicin wurde 1980 aus dem Bodenbakterium *Saccharopolyspora hirsuta* isoliert [1]. Es ist gegen Gram-positive Bakterien wirksam, allerdings schwächer als die strukturell sehr ähnlichen Nargenicine (aus *Nocardia argentineas*) [2]. Diese können aber synthetisch leicht aus den entsprechenden Nodusmicinen durch Veresterung mit Pyrrolcarbonsäure dargestellt werden [3] (Schema 1).



R = H, R' = OH : Nodusmicin

R =  R' = OH : Nargenicin A<sub>1</sub>

R =  R' = H : 18-Desoxynargenicin A<sub>1</sub>

R = R' = H : 18-Desoxynodusmicin

Schema 1

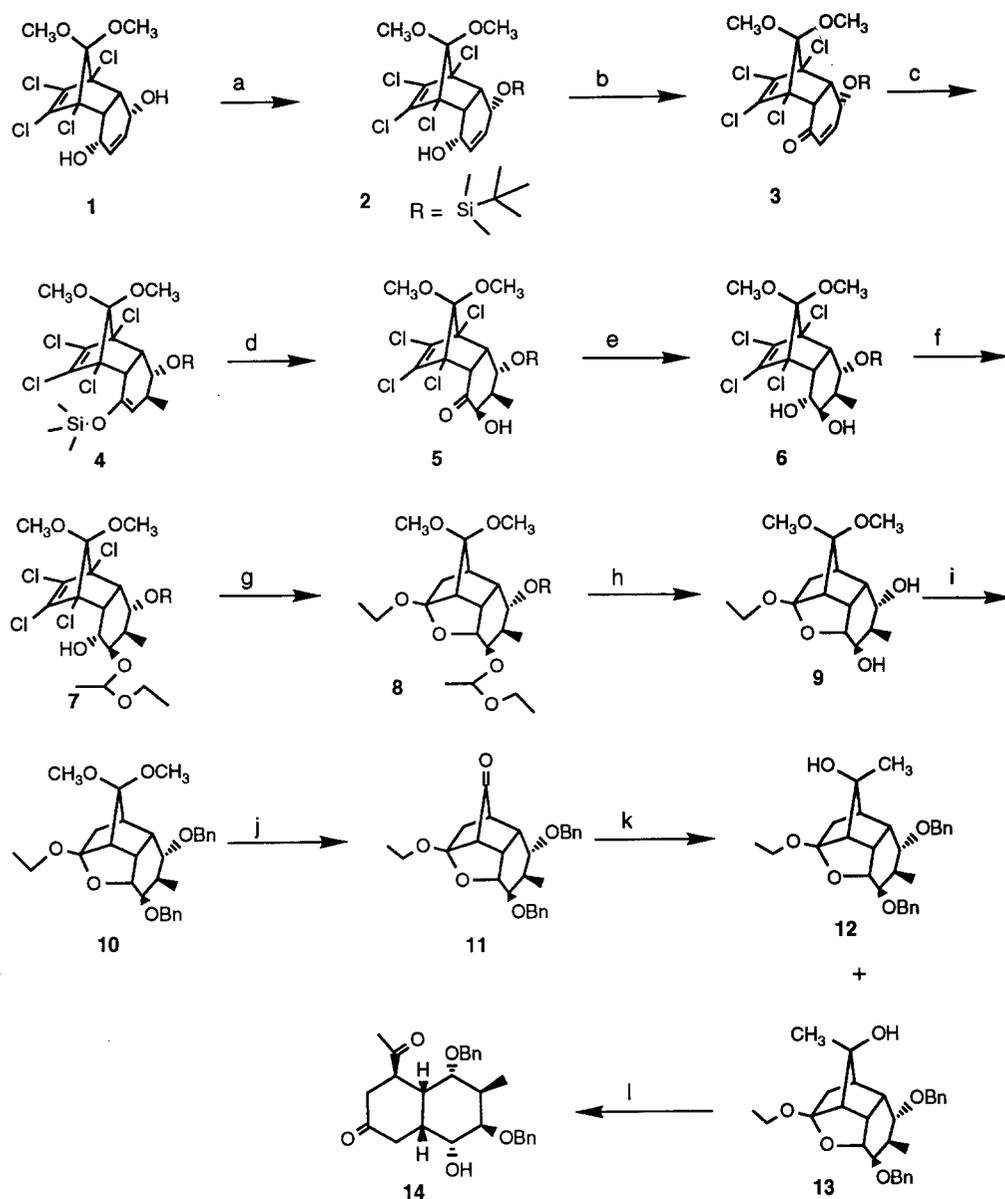
Der Vorteil dieser strukturell ungewöhnlichen Klasse von Antibiotika [4] ist, daß sich ihre Wirksamkeit auf Bakteriengruppen erstreckt, die gegen andere Antibiotika resistent sind [5], dabei aber geringe Toxizität besitzt und bei oraler Gabe aktiv ist. Das ist auch der Grund für die zahlreichen Abwandlungen, die am intakten tetracyclischen Gerüst dieser Verbindungen vorgenommen wurden. Ebenso wurden einige Totalsyntheseversuche unternommen. Diese verliefen bisher alle, wie das auch für die Biosynthese vermutet wird [6], über eine Diels-Alder-Reaktion als Schlüsselschritt des *cis*-Dekalinaufbaus [7–9]. Die Versuche gipfelten in der Synthese des Nebenantibiotikums 18-Desoxynargenicin durch Kallmerten et al. [9c, d]. Nodusmicin selbst und das daraus herstellbare Nargenicin A<sub>1</sub> wurden bisher noch nicht synthetisiert.

Mit der von uns in den letzten Jahren entwickelten Anellierungsmethode [10] haben wir einen günstigen Schlüsselschritt für den stereoselektiven Aufbau der hochsubstituierten *cis*-Dekalineinheit [10c] des Nodusmicins gefunden.

### Ergebnisse und Diskussion

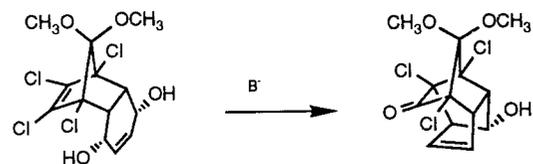
Ausgehend von billigen, symmetrischen Ausgangsmaterialien wird das in der Literatur beschriebene Diol **1** in zwei Stufen aufgebaut [11] (Schema 2). Mit äquivalenten Mengen Tertiärbutyldimethylsilylchlorid nach der Methode von Corey et al. [12] umgesetzt, erhält man das zu erwartende statistische Gemisch aus Ausgangsmaterial **1**, Monotertiärbutyldimethylsilylether **2** und Bistertiärbutyldimethylsilylether. Untersuchungen der Konformationen des Cyclohexenanteils des Diols **1**, einiger Monoether (u. a. auch **2**) und des Bistertiärbutyldimethylsilylethers mit Hilfe der NMR-Daten, unterstützt durch einige Röntgenstrukturanalysen und Berechnungen [13] sowie Vergleich mit Daten strukturell verwandter Systeme [14] zeigen, daß sowohl das Diol **1** als auch der Monoether **2** die sterisch anspruchsvolle Boots-konformation bevorzugen, bei der die Sauerstofffunktionen die Flag-pole-Positionen einnehmen. Dagegen herrscht beim Bistertiärbutyldimethylsilylether jene Boots-konformation vor, bei der die Flag-pole-Positionen von Wasserstoffatomen eingenommen werden. Der Konformationswechsel hängt von der Möglichkeit der Wasserstoffbrückenbildung ab. Wir hofften deshalb, daß beim Umsetzen des Diols bei tiefen Temperaturen mit 1 Äquivalent starker Base in aprotischem Lösungsmittel der Monoether in höherer Ausbeute entstehen würde. Auf Grund der großen  $pK_a$ -Differenz [15] zwischen dem Diol **1** und dem Monoanion des Diols **1**, bzw. zwischen dem Diol **1** und dem Monoether **2** und der temperaturbedingten Absenkung der Geschwindigkeit von Ringinversion und Protonentransfer, sollte bevorzugt das Monoanion von **1** abreagieren. Tatsächlich konnte durch Behandeln des Diols mit NaH und Spuren Ethanol und nachfolgende Zugabe von Tertiärbutyldimethylsilylchlorid und katalytische Mengen 4-Dimethylaminopyridin bei  $-30^\circ\text{C}$  in 85% Ausbeute das Monool **2** erhalten werden [16]. Die tiefen Temperaturen mußten eingehalten werden, weil schon ab  $-25^\circ\text{C}$  als Konkurrenzreaktion nucleophile Addition des Oxianions an die dichlorsubstituierte Doppelbindung mit anschließender  $S_N$ -Reaktion eintritt [17] (Schema 3).

Durch Oxidation mit Jones-Reagenz [18] wird **2** quantitativ in das ungesättigte Keton **3** übergeführt. Die Stereoselektivität des nun folgenden Einbaus der Methylgruppe ist durch die starke sterische Abschirmung der *endo*-Seite des



a) NaH,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  cat.,  $\text{tBu}(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}$ , DMAP, THF,  $-30^\circ\text{C}$ ; b)  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Aceton,  $0^\circ\text{C}$ ; c)  $(\text{CH}_3)_2\text{CuLi}$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ ;  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ ,  $0^\circ\text{C}$ ; d)  $\text{OsO}_4$  cat., NMO, THF/Aceton/ $\text{H}_2\text{O}$ , rt; e)  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $0^\circ\text{C}$ ; f)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ , PPTS, rt; g) Na,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  refl.; h)  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{H}^+$ , rt; i) NaH, BnBr,  $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{I}^-$ , THF, refl.; j)  $\text{H}_3\text{O}^+$ ; k)  $\text{CH}_3\text{MgCl}$ , Tol,  $-78^\circ\text{C}$ ; l)  $\text{H}^+$ , 5M  $\text{LiClO}_4$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ , refl.

### Scheme 2

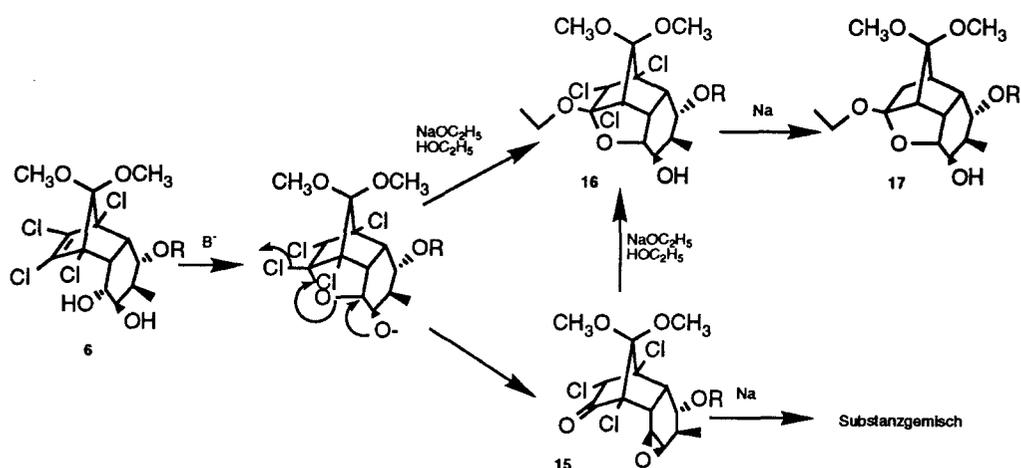


### Scheme 3

Moleküls gesichert. Nach der Umsetzung des Enons **3** mit Dimethylkupferlithium wird das entstandene Enolat durch Zugabe von Trimethylsilylchlorid und Triethylamin als Silylenolether **4** abgefangen [19]. Damit ist der regio- und stereo-selektive Einbau der fehlenden  $\alpha$ -Hydroxygruppe vorbereitet, weil die Konfiguration des Kohlenstoffs, der mit der neu entstehenden Hydroxygruppe verknüpft ist, durch die starke Abschirmung der *endo*-Seite vorgegeben ist. Behandeln des Enoethers **4** mit katalytischen Mengen Osmiumtetroxid und 2.2 Äquivalenten N-Methylmorpholin-N-oxid [20] führt in hohen Ausbeuten zu **5**. Allerdings ist das  $\alpha$ -Hydroxyketon **5** instabil; denn schon an Kieselgel tritt Tautomerisierung und Isomerisierung der  $\alpha$ -Hydroxyketoereinheit auf. Deshalb wird **5** ungereinigt mit Natriumborhydrid zum trans Diol **6** reduziert. Die Ausbeute von **3** bis **6** beträgt dabei 74%.

Damit sind sämtliche Substituenten, die mit diesem Cyclohexanring verknüpft sind, sterisch einheitlich eingebaut worden. Der Umbau zum für die Fragmentierung notwendigen tetracyclischen Diketal sollte nun in einer Eintopfreaktion erfolgen, die nucleophile Addition, Substitution [21, 10a] und Entchlorierung [22, 10a] beinhaltet. Dazu wird **6** in absolutem Ethanol unter Rückfluß mit Natrium behandelt. Doch trotz zahlreicher Abwandlungen der Reaktionsparameter konnte die Ausbeute des erwünschten Reaktionsprodukts **17** nicht über 50% angehoben werden. Da in Modellstudien (u. a. ohne C-4-Hydroxyfunktion) wesentlich bessere Ausbeuten erreicht wurden, haben wir nach den Ursachen der geringen Ausbeute gesucht:

Wird die nucleophile Addition an die dichlorsubstituierte Doppelbindung von **6** in Ethanol mit Ethanolat als Base durchgeführt, so erhält man neben dem erwarteten Cyclisierungsprodukt **16** eine weitere Verbindung, deren spektroskopische Daten mit dem Epoxid **15** im Einklang stehen. Dieses Epoxid kann als alleiniges Produkt erhalten werden, wenn die nucleophile Addition in aprotischem Lösungsmittel durchgeführt wird. Wird Epoxid **15** jedoch längere Zeit mit Natriumethanolat in Ethanol unter Rückfluß behandelt, so wandelt es sich in über 60% Ausbeute in **16** um. Wird allerdings das Epoxid in aprotischem Lösungsmittel mit Ethanolat behandelt, so entsteht das Enolat und **16** bildet sich nicht (Schema 4).



Schema 4

Um die Epoxidbildung zu unterdrücken, wurde **6** regioselektiv in den Mono(1'-ethoxyethyl)ether **7** übergeführt, bevor die Umsetzung mit Natrium in Ethanol unter Rückfluß in nahezu quantitativer Ausbeute den Tetracyclus **8** lieferte. Um das angestrebte *cis*-Decalinsystem für möglichst viele Reaktionen zugänglich zu machen, wurde nun auf sehr stabile Schutzgruppen umgerüstet. Dazu wurde zuerst in saurem Methanol fast quantitativ Diol **9** freigesetzt, das nun mit Natriumhydrid in Tetrahydrofuran mit Benzylbromid im Überschuß und Tetrabutylammoniumjodid als Katalysator [23] in 80% Ausbeute in das dibenzylgeschützte Derivat **10** umgewandelt wurde. Dann wurde durch saure Hydrolyse das Keton **11** in 90% Ausbeute freigesetzt. (Der naheliegende Weg, die Schutzgruppen gleichzeitig mit der Acetalfunktion zu hydrolysieren, wurde wegen der Labilität des dabei entstehenden Ketons zugunsten der hier beschriebenen Variante verworfen.) Sowohl Methylmagnesiumchlorid als auch Methyllithium im Überschuß führten Keton **11** in das 1:1 Gemisch der beiden diastereomeren, tertiären Alkohole **12** und **13** über. Dagegen konnte das Verhältnis auf 2:1 zugunsten von **13** verschoben werden, wenn die Reaktion mit Methylmagnesiumchlorid in Toluol bei  $-78^{\circ}\text{C}$  durchgeführt wird. Überraschenderweise liefert Umsetzung mit Dimethylkupferlithium **12** in nahezu quantitativer Ausbeute. Die Zuordnung der Konfiguration am neu entstandenen Stereozentrum erfolgte durch Messen des NOE-Effekts. Durch Einstrahlen bei der Frequenz der Signale der neu eingebauten Methylgruppe und der Brückenkopfprotonen 8 und 9 konnte **12** die *R*\*-Konfiguration und **13** die *S*\*-Konfiguration an C-6 zugeordnet werden (bezogen auf C-1*R*\*). Anhand von **13** wurde nun nach einer geeigneten Fragmentierungsmethode gesucht. Überraschenderweise ist **13** gegen Fragmentierung weit stabiler als das entsprechende unsubstituierte Modell [10c]. Nach zahlreichen Versuchen konnte **13** in dem von Winstein 1959 eingeführten Lösungsmittelsystem 5 M Lithiumperchlorat in Ether [24] und katalytischen Mengen Camphersulfonsäure in guter Ausbeute (80.7%) zum erwünschten Decalinsystem **14** fragmentiert werden.

## Experimenteller Teil

Die Aufnahmen der NMR-Spektren erfolgten auf einem Bruker-Spektroskop-WM-250-Gerät bzw. AM-400-WB-Gerät. Chemische Verschiebungen ( $\delta$ -Werte) beziehen sich auf Tetramethylsilan. Die Zuordnung der Signale und ihrer Kopplungskonstanten wurde auf Grund von Doppelresonanzversuchen vorgenommen. Die Infrarotspektren wurden mit Hilfe des Gerätes FTIR-Spektrometer 1600, Perkin-Elmer in Lösung oder in Substanz auf einem Siliciumplättchen gemessen. Die Schmelzpunkte wurden auf einem Mikroskop mit Heitzisch (nach Kofler) bestimmt und sind unkorrigiert. Für die Dünnschichtchromatographie wurden DC-Fertigplatten Kieselgel 60 F<sub>254</sub> der Fa. Merck verwendet und die Flecken durch Bedampfen mit Jod bzw. durch Besprühen mit  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  und Erhitzen sichtbar gemacht. Die Säulenchromatographie wurde mit Kieselgel 60 der Korngröße 0.04–0.063 mm von Merck mit 0.6 bar Überdruck durchgeführt. Mit Triethylamin desaktiviertes Kieselgel wird auf folgende Weise hergestellt: Das Kieselgel wird in einem 10:3:1 Gemisch aus Petrolether, Ether und Triethylamin kurz geschüttelt, die Suspension in die Säule übergeführt, mit Stickstoff trockengeblasen und mit Ether gespült (10 ml pro Gramm Kieselgel), um überschüssiges Triethylamin zu entfernen. Nach erneutem Trockenlaufenlassen wird die Säule mit dem jeweiligen Laufmittel konditioniert. Nach der Chromatographie wird die Säule mit Ether (5 ml/g Kieselgel) gespült und ist dann wieder verwendbar.

(±)-(1*R*\*,2*R*\*,3*S*\*,6*R*\*,7*S*\*,8*S*\*)-1,8,9,10-Tetrachlor-11,11-dimethoxy-6-(*t*-butyldimethylsilyl)-oxytricyclo[6.2.1.0<sup>2,7</sup>]undeca-4,9-dien-3-ol (**2**)

766 mg NaH (31.9 mmol) werden vorgelegt, 150 ml absolutes THF und 155 µl absolutes Ethanol (2.7 mmol) werden zugegeben, der Kolben mit Argon gespült und auf –50 °C abgekühlt. 10 g (26.6 mmol) Ausgangsmaterial (**1**) werden in 150 ml absolutem THF gelöst und unter Rühren so langsam zugetropft, daß die Temperatur unter –40 °C bleibt. Nach beendeter Zugabe hält man die Reaktionsmischung 3 h bei –30 °C, kühlt dann erneut auf –50 °C ab und gibt 4.81 g (31.9 mmol) *tert*-Butyldimethylsilylchlorid (gelöst in wenig absolutem THF) und 0.32 g (2.6 mmol) Dimethylaminopyridin (DMAP) (gelöst in wenig absolutem THF) zu und hält anschließend die Mischung noch 1 h bei –30 °C. Man kühlt erneut ab (< –50 °C) und tropft langsam gesättigte NH<sub>4</sub>Cl-Lösung zu, läßt den Ansatz auf Raumtemperatur kommen, extrahiert mit Ethylacetat, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter NaCl-Lösung, trocknet mit MgSO<sub>4</sub> und dampft im Vakuum ein. Noch im Reaktionsgemisch vorhandenes Ausgangsmaterial kann aus Petrolether/Ethylacetat auskristallisiert werden. Man erhält 11.08 g (22.6 mmol, 85%) **2**. Zur Charakterisierung wurde mit Petrolether: Ether 4:1 bis 2:1 chromatographiert, für weitere Ansätze war keine Reinigung erforderlich. F.p. 110 °C–111 °C. IR: 3600, 3460, 3050, 1605 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, δ): 0.09 (s) (3H), 0.12 (s) (3H) SiC–H<sub>3</sub>; 0.87 (s) (9H) SiC(C–H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; 1.62 (1H) (austauschbar mit D<sub>2</sub>O) O–H; 2.93 (ABXY System) (2H) *J*<sub>2,7</sub> = 10.5 Hz, *J*<sub>2,3</sub> = *J*<sub>6,7</sub> = 5 Hz C–H(2), C–H(7); 3.52 (s) (3H) OC–H<sub>3</sub>; 3.57 (s) (3H) OC–H<sub>3</sub>; 4.37 (m) (1H) C–H(3); 4.51(t) (1H) *J*<sub>2,3</sub> = *J*<sub>3,4</sub> = 5 Hz C–H(6); 6.09 (dd) (1H), 6.26 (dd) (AB-Teil eines ABXY-Systems) (1H) *J*<sub>4,5</sub> = 10 Hz, *J*<sub>4,3</sub> = *J*<sub>5,6</sub> = 5 Hz C–H(4), C–H(5). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ): 134.0, 133.3 C–4, C–5; 129.3, 128.7 C–9, C–10; 114.7 C–11; 76.4, 76.4 C–1, C–8; 63.8, 63.0 C–3, C–6; 52.9, 51.7 OCH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>; 51.1, 50.9 C–2, C–7; 26.1 SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; 18.1 SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; –3.8, –4.2 Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. MS: 488/490/492/494 (0.5%/0.6%/0.3%/0.1%) (M<sup>+</sup>); 453/455/457 (3.9%/3.7%/1.3%) (M<sup>+</sup>–Cl); 253/255/257 (100%/94%/35%) (1-Dimethoxycarbonium-2,3,4-trichlorbenzol).

(±)-(1*R*\*,2*R*\*,6*R*\*,7*S*\*,8*S*\*)-1,8,9,10-Tetrachlor-11,11-dimethoxy-6-(*t*-butyldimethylsilyl)-oxytricyclo[6.2.1.0<sup>2,7</sup>]undeca-4,9-dien-3-on (**3**)

0.43 g (0.88 mmol) **2** werden in 20 ml Aceton gelöst und auf 0 °C gekühlt. Unter Rühren wird langsam Jones Reagens (CrO<sub>3</sub> gelöst in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) zugetropft, bis keine Umfärbung des zugetropften Reagenzes mehr eintritt. Nach weiteren 5 min wird mit Ether versetzt und zuerst gegen gesättigte NH<sub>4</sub>OAc-Lösung, dann gegen gesättigte NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und abschließend gegen gesättigte NaCl-Lösung ausgeschüttelt. Die etherische Phase wird mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert, und der Ether abdestilliert. Dabei fällt das Keton **3** kristallin an (0.41 g, 0.84 mmol) (95%). Umkristallisieren aus Petrolether bei –30 °C ist möglich bzw. flash-Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether: Ether (5:1). F.p. 142–144 °C. IR: 3050, 2860, 1685, 1603 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ): 0.08 (s) (3H), 0.13 (s) (3H) SiC–H<sub>3</sub>, SiC–H<sub>3</sub>; 0.94 (s) (9H) SiC(C–H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; 3.32 (A-Teil eines ABXY-System) (1H) *J*<sub>2,7</sub> = 9 Hz C–H(2); 3.40 (B-Teil eines ABXY-System) (1H) *J*<sub>7,2</sub> = 9 Hz, *J*<sub>7,6</sub> = 8.5 Hz, *J*<sub>7,5</sub> = 1.5 Hz C–H(7); 3.55 (s) (3H), 3.62 (s) (3H) OC–H<sub>3</sub>, OC–H<sub>3</sub>; 4.84 (ddd) (1H) *J*<sub>6,7</sub> = 8.5 Hz, *J*<sub>6,4</sub> = 3.5 Hz, *J*<sub>6,5</sub> = 2 Hz C–H(6); 5.91 (dd) (1H) *J*<sub>4,5</sub> = 10.5 Hz, *J*<sub>4,6</sub> = 3.5 Hz C–H(4); 6.56 (ddd) (1H) *J*<sub>5,4</sub> = 10.5 Hz, *J*<sub>5,6</sub> = 2 Hz *J*<sub>5,7</sub> = 1.5 Hz C–H(5). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ): 192.2 C–3; 152.3 C–5; 130.0, 128.5 C–9, C–10; 127.5 C–4; 110.5 C–11; 77.8, 77.0 C–1, C–8; 65.2 C–6; 55.2 C–2; 52.8, 51.9 OCH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>; 47.3 C–7; 25.8 SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; 18.0 SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; –4.7, –5.4 Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. MS: 486/488/490 (1.9%/2.0%/1.1%) (M<sup>+</sup>), 451/453/455/457 (15%/18%/6.2%/1.7%) (M<sup>+</sup>–Cl), 253/255/257/259 (99.5%/100%/38%/6.7%) (1-Dimethoxycarbonium-2,3,4-trichlorbenzol).

(±)-(1*R*\*,2*R*\*,5*S*\*,6*R*\*,7*S*\*,8*S*\*)-1,8,9,10-Tetrachlor-11,11-dimethoxy-5-methyl-6-(*t*-butyldimethylsilyl)oxy-3-(trimethylsilyl)oxytricyclo[6.2.1.0<sup>2,7</sup>]undeca-3,9-dien (**4**)

1.5 g (7.88 mmol) Kupfer(I)iodid werden in 30 ml absolutem Diethylether bei 0 °C unter Argonatmosphäre fein suspendiert. 10.14 ml 1.6 M Methylolithium-Diethyletherlösung (16.22 mmol) werden zugetropft.

Nach 5 min werden 1.3 g Ausgangsmaterial **3** (2.66 mmol) in 60 ml Ether zugegeben und 5 min bei 0 °C gerührt. Danach werden gleichzeitig 5.6 ml (40 mmol) absolutes Triethylamin (getrocknet über Calciumhydrid) und 5.1 ml (40 mmol) trockenes Trimethylsilylchlorid zugegeben und 90 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von einigen ml gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung/Eiswasser (3:1) und einiger ml NH<sub>4</sub>OH/NH<sub>4</sub>Cl-Puffer(pH = 8)-Lösung gestoppt. Zum Abtrennen der Hauptmenge der Cu(I)-Salze wird durch Celite filtriert. Die Reaktionslösung wird an der Luft 3 h weitergerührt, bis alle Kupfersalze in den blauen Cu(II)-Tetraminkomplex übergegangen sind. Man trennt die beiden Phasen und schüttelt die wäßrige Phase viermal mit Ether aus. Die vereinigten organ. Phasen werden einmal mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, abfiltriert, und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Dabei wurden 1.53 g **4** (2.66 mmol, 100%) isoliert. Das Produkt kann aus Petrolether bei -30 °C auskristallisiert werden und liefert dabei farblose Kristalle. F.p. 127–128.5 °C. IR: 3020sh, 2960, 2860, 1670, 1607, 1255, 1210, 1195 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, δ): 0.0 (s) (3H) *SitBuC*-H<sub>3</sub>; 0.12 (s) (9H) Si(C-H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; 0.13 (s) (3H) *SitBuC*-H<sub>3</sub>; 0.86(d) (3H) *J*<sub>5,CH<sub>3</sub></sub> = 6.6 Hz C(5)C-H<sub>3</sub>; 0.88 (s) (9H) Si(C-H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; 2.12(dtq) (1H) *J*<sub>5,6</sub> = 9.2 Hz, *J*<sub>5,CH<sub>3</sub></sub> = 6.6 Hz, *J*<sub>5,2</sub> = *J*<sub>5,4</sub> = 1.7 Hz C-H(5); 3.15 (A-Teil eines ABX-Systems) (1H) *J*<sub>2,7</sub> = 8.6 Hz, *J*<sub>2,4</sub> = 1.8 Hz, *J*<sub>2,5</sub> = 1.7 Hz C-H(2); 3.22 (B-Teil eines ABX-Systems) (1H) *J*<sub>7,2</sub> = 8.6 Hz, *J*<sub>7,6</sub> = 6.3 Hz C-H(7); 3.43 (s) (3H) OC-H<sub>3</sub>; 3.52 (s) (3H) OC-H<sub>3</sub>; 3.58 (dd) (1H) *J*<sub>6,5</sub> = 9.2 Hz, *J*<sub>6,7</sub> = 6.3 Hz C-H(6); 4.46 (d) (1H) *J*<sub>4,5</sub> = 1.6 Hz C-H(4). <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, δ): 147.3 C-3, 130.9, 130.2 C-9, C-10; 113.1 C-11; 110.65 C-4; 79.1, 77.9 C-1, C-8; 75.8 C-6; 53.0, 52.1 OCH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>; 53.05, 50.0 C-2, C-7; 33.6 C-5; 26.7 SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; 21.1 C(5)CH<sub>3</sub>; 18.6 SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; 0.3 Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; -2.5, -4.6 *SitBu*(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. MS: 574/576/578/580 (2.7%/3.1%/1.9%/0.01%) (M<sup>+</sup>); 539/541/543 (30%/21%/12%) (M<sup>+</sup>-Cl); 517/519/521/523 (16%/21%/6%/3%) (M<sup>+</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>); 253/255/257 (17%/13%/5%) 1-Dimethoxycarbonium-2,3,4-trichlorbenzol.

(±)-(1*R*\*,2*R*\*,4*R*\*,5*R*\*,6*R*\*,7*S*\*,8*S*\*)-1,8,9,10-Tetrachlor-11,11-dimethoxy-4-hydroxy-5-methyl-6-(*t*-butyldimethylsilyl)oxytricyclo[6.2.1.0<sup>2,7</sup>]undec-9-en-3-on (**5**)

0.85 g (1.47 mmol) **4** werden in 5 ml Aceton gelöst und einer auf 0 °C gekühlten Lsg. von 0.21 g N-Methylmorpholin-N-oxid (Monohydrat) (1.55 mmol), 7 ml einer 0.004 mmol Lösung von OsO<sub>4</sub> (0.028 mmol) in THF und 5 ml Aceton und 4 ml Wasser zugegeben. Diese Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird ein Überschuß an wäßriger Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Lösung zugegeben und 3 h weitergerührt. Nach dem Zusetzen von 50 ml gesättigter NaCl-Lösung wird mehrmals mit Ethylacetat ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Nach Flash-Chromatographie an Kieselgel (Petrolether:Ether 4:1) werden 420 mg **5** (0.81 mmol, 55%) als farblose Kristalle gewonnen. F.p. 122 °C. IR: 3520, 2960, 2860, 1720, 1605 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, δ): 0.14 (s) (3H) *SitBuC*-H<sub>3</sub>; 0.23 (s) (3H) *SitBuC*-H<sub>3</sub>; 0.79(d) (3H) *J*<sub>CH<sub>3</sub>,5</sub> = 7.3 Hz C(5)C-H<sub>3</sub>; 0.91 (s) (9H) Si(C-H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; 2.31 (m) (1H) *J*<sub>5,CH<sub>3</sub></sub> = 7.3 Hz, *J*<sub>5,4</sub> = 4.9 Hz, *J*<sub>5,6</sub> = 3.2 Hz C-H(5); 3.30 (d) (1H) (mit D<sub>2</sub>O austauschbar) *J*<sub>OH,4</sub> = 2.8 Hz O-H; 3.31(d) (A-Teil eines ABX-Systems) (1H) *J*<sub>2,7</sub> = 10.6 Hz C-H(2); 3.46 (B-Teil eines ABX-Systems) (1H) *J*<sub>7,2</sub> = 10.6 Hz, *J*<sub>7,6</sub> = 8.3 Hz C-H(7); 3.53 (s) (3H) OC-H<sub>3</sub>; 3.59 (s) (3H) OC-H<sub>3</sub>; 4.28 (dd) (1H) *J*<sub>4,5</sub> = 4.9 Hz, *J*<sub>4,OH</sub> = 2.8 Hz C-H(4); 4.31 (dd) (1H) *J*<sub>6,7</sub> = 8.3 Hz, *J*<sub>6,5</sub> = 3.2 Hz C-H(6). <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, δ): 0.21 (s) (3H) *SitBuC*-H<sub>3</sub>; 0.27 (s) (3H) *SitBuC*-H<sub>3</sub>; 0.92(d) (3H) *J*<sub>CH<sub>3</sub>,5</sub> = 7.4 Hz C(5)C-H<sub>3</sub>; 0.94 (s) (9H) Si(C-H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; 2.35 (m) (1H) *J*<sub>5,CH<sub>3</sub></sub> = 7.4 Hz, *J*<sub>5,4</sub> = 5 Hz, *J*<sub>5,6</sub> = 3.7 Hz C-H(5); 3.53 (s) (3H) OC-H<sub>3</sub>; 3.53 (d) (A-Teil eines ABX-Systems) (1H) *J*<sub>2,7</sub> = 10.6 Hz C-H(2); 3.62 (s) (3H) OC-H<sub>3</sub>; 3.65 (B-Teil eines ABX-Systems) (1H) *J*<sub>7,2</sub> = 10.6 Hz, *J*<sub>7,6</sub> = 6.8 Hz C-H(7); 4.19 (m) (1H) *J*<sub>4,5</sub> = 5 Hz, *J*<sub>4,OH</sub> = 3.9 Hz C-H(4); 4.39 (d) (1H) *J*<sub>OH,4</sub> = 3.9 Hz O-H; 4.47 (dd) (1H) *J*<sub>6,7</sub> = 6.8 Hz, *J*<sub>6,5</sub> = 3.7 Hz C-H(6). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ): 207.7 C-3; 134.4, 125.9 C-9, C-10; 113.6 C-11; 77.0, 75.9 C-8, C-1; 74.1 C-4; 70.0 C-6; 55.4 C-2; 53.1 OCH<sub>3</sub>; 52.0 OCH<sub>3</sub>; 50.9 C-7; 43.3 C-5; 26.6 (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C; 18.6 (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C; 10.7 C(5)CH<sub>3</sub>; -2.4, -2.5 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si. MS: 483/485/487 (50%/52%/19%) (M<sup>+</sup>-Cl); 461/463/465/467 (33%/44%/23%/8%) (M<sup>+</sup>-*t*-Bu); 253/255/257 (100%/91%/32%) (1-Dimethoxycarbonium-2,3,4-trichlorbenzol).

(±)-(1*R*\*,2*R*\*,3*R*\*,4*R*\*,5*R*\*,6*R*\*,7*S*\*,8*S*\*)-1,8,9,10-Tetrachlor-3,4-dihydroxy-11,11-dimethoxy-5-methyl-6-(*t*-butyldimethylsilyl)oxytricyclo[6.2.1.0<sup>2,7</sup>]undec-9-en (**6**)

A) 420 mg **5** (0.81 mmol) werden in 10 ml *MeOH* gelöst und 488 mg (12.9 mmol)  $\text{NaBH}_4$  in kleinen Portionen bei 0 °C zugegeben. Es wird eine weitere Stunde bei 0 °C gerührt, dann Wasser zugegeben und 5 mal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die org. Phasen werden mit gesättigter  $\text{NaCl}$ -Lösung gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Die 420 mg Rohprodukt werden mit Ether/Petrolether umkristallisiert. Dabei werden 400 mg (7.66 mmol, 95%) farblose Kristalle **5** erhalten.

B) **6** aus **4**: 5.96 g **4** (10.34 mmol) werden in 65 ml Aceton, 28 ml Wasser und 50 ml *THF* gelöst, 3.0 g (22.2 mmol) *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid (Monohydrat) und 50 mg Osmiumtetroxid werden zugeben, der Kolben mit Argon gespült und 40 h unter Lichtausschluß gerührt. Das Reaktionsgemisch wird im Vakuum eingeeengt und mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen werden mit gesättigter  $\text{NaCl}$ -Lösung gewaschen und sofort eingedampft. Man erhält einen feuchten Brei des Hydroxyketons, der in 250 ml Methanol gelöst wird, auf 0 °C abgekühlt und mit 1.56 g  $\text{NaBH}_4$  (41.4 mmol) reduziert wird. Nach einer Stunde quencht man die Reaktion mit gesättigter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung, extrahiert mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , wäscht die gesammelten organischen Phasen mit gesättigter  $\text{NaCl}$ -Lösung, trocknet mit  $\text{MgSO}_4$  und dampft im Vakuum ein. Das erhaltene Produkt wird aus Petrolether/Ether umkristallisiert. Man erhält 4.0 g **6** (7.65 mmol, 74%). Als Nebenprodukt wurde das C-4-Epimere identifiziert. Dieses wird bei der Kristallisation abgetrennt.

Schmelzverhalten: Die Substanz **6** bildet 2 feste Phasen, von denen eine bei 119–122 °C schmilzt und die zweite, stabilere bei 160–162 °C. Oft erstarrt die Schmelze der ersten Phase sofort nach der Verflüssigung wieder (bei steigender Temperatur), um dann bei 160 °C erneut zu schmelzen.

IR: 3630, 3420br, 1610  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 0.17 (s) (3H) *SitBuC*- $\text{H}_3$ ; 0.21 (s) (3H) *SitBuC*- $\text{H}_3$ ; 0.9 (s) (9H)  $\text{SiC}(\text{C}-\text{H}_3)_3$ ; 1.01(d) (3H)  $J_{\text{CH}_3,5} = 7.7 \text{ Hz}$  C(5) C- $\text{H}_3$ ; 1.83 (d) (1H) (mit  $\text{D}_2\text{O}$  austauschbar)  $J_{\text{OH},4} = 3.7 \text{ Hz}$  C(4) O-H; 2.42 (m) (1H)  $J_{5,\text{CH}_3} = 7.8 \text{ Hz}$ ,  $J_{5,4} = 8 \text{ Hz}$ ,  $J_{5,6} = 2 \text{ Hz}$  C-H(5); 2.96 (A-Teil eines ABX-Systems) (1H)  $J_{7,2} = 11.7 \text{ Hz}$ ,  $J_{7,6} = 4.3 \text{ Hz}$  C-H(7); 3.1 (B-Teil eines ABX-Systems) (1H)  $J_{2,7} = 11.7 \text{ Hz}$ ,  $J_{2,3} = 3.9 \text{ Hz}$  C-H(2); 3.56 (s) (3H) OC- $\text{H}_3$ ; 3.6 (s) (3H) OC- $\text{H}_3$ ; 3.93(dt) (1H)  $J_{3,\text{OH}} = 12.3 \text{ Hz}$ ,  $J_{3,2} \sim J_{3,4} \sim 3.5 \text{ Hz}$  C-H(3); 4.04 (dd) (1H)  $J_{6,7} = 4.3 \text{ Hz}$ ,  $J_{6,5} = 2 \text{ Hz}$  C-H(6); 4.21 (m) (1H)  $J_{4,5} = 8 \text{ Hz}$ ,  $J_{4,\text{OH}} = 3.7 \text{ Hz}$ ,  $J_{4,3} = 3.3 \text{ Hz}$  C-H(4); 4.29(d) (1H) (mit  $\text{D}_2\text{O}$  austauschbar)  $J_{\text{OH},3} = 12.3 \text{ Hz}$  C(3)O-H.  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 130.5, 128.1 C-9, C-10; 115.6 C-11; 77.5, 76.8 C-1, C-8; 71.6, 70.5, 69.4 C-3, C-4, C-6; 53.2, 51.9,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{OCH}_3$ ; 47.6, 46.7 C-2, C-7; 38.8 C-5; 26.3  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ; 18.3  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ; 13.6 C(5) $\text{CH}_3$ ; -3.0, -3.9  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ . MS: 520/522/524 (1.7%/2.9%/1.2%) ( $M^+$ ); 485/487/489 (7%/7%/4%) ( $M^+ - \text{Cl}$ ); 463/465/467/469 (20%/31%/14%/5%) ( $M^+ - \text{C}_4\text{H}_9$ ); 253/255/257 (100%/92%/34%) (1-Dimethoxycarbonium-2,3,4-trichlorbenzol).

(±)-(1*R*\*,2*R*\*,3*R*\*,4*R*\*,5*R*\*,6*R*\*,7*S*\*,8*S*\*)-1,8,9,10-Tetrachlor-4-(1'-ethoxyethyl)oxy-3-hydroxy-11,11-dimethoxy-5-methyl-6-(*t*-butyldimethylsilyl)oxytricyclo[6.2.1.0<sup>2,7</sup>]undec-9-en (**7**)

6 g **6** (11.49 mmol) werden in 200 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst, 22 ml Ethylvinylether (230 mmol) und 289 mg Pyridiniumparatoluolsulfonat (1.15 mmol) werden zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wird mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gequencht, mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert, mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und dann gesättigter  $\text{NaCl}$ -Lösung gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und im Vakuum eingedampft. Man erhält die beiden möglichen Diastereomeren von **7** im Verhältnis 1:1 in quantitativer Ausbeute.

(±)-(1*R*\*,3*R*\*,5*R*\*,7*R*\*,8*S*\*,9*R*\*,10*S*\*,11*R*\*,12*R*\*)-3-Ethoxy-12-(1'-ethoxyethyl)oxy-6,6-dimethoxy-11-methyl-10-(*t*-butyldimethylsilyl)oxy-2-oxatetracyclo[6.4.0.0<sup>3,7</sup>.0<sup>5,9</sup>]dodecan (**8**)

Zu 10 ml absolutem Ethanol (unter Argon) werden 0.8 g Natrium (35 mmol) unter Rückfluß zugesetzt. Nach dem Verschwinden des Natrium werden 244 mg (**7**) (0.41 mmol), gelöst in 4 ml absolutem

Ethanol, zuge tropft. Mit 4 ml absolutem Ethanol wird nach gespült und 1 h am Rückfluß gekocht. Dann werden 3 g Natrium (130 mmol) in kleinen Stückchen innerhalb von 2 h zugegeben. Um das Reaktionsgemisch flüssig zu halten, werden ca. 12 ml absolutes Ethanol in kleinen Portionen zugegeben. (Temperatur des Ölbad: 150 °C.) Dann wird weiter bis zum Verschwinden der Natriumstückchen unter Rückfluß gehalten. In die heiße Reaktionsmischung wird sehr vorsichtig Ethanol eingetropft, um ein Erstarren der Mischung beim Abkühlen zu verhindern. Nach dem Abkühlen wird 5 mal mit Ether ausgeschüttelt, die organischen Phasen mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, eingedampft, in Ether aufgenommen, gegebenenfalls nochmals die wäßrige Phase abgetrennt und die organische Phase mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Abdampfen des Lösungsmittels liefert 205 mg **8** (100%, Diastereomerenmischung, farbloses Öl). Zur Charakterisierung wurde eine kleine Menge von **8** mit Dioxan + 2%iger wäßriger HCl (2 + 1) bei Raumtemperatur in 15 min zu **17** hydrolysiert (s. u.).

(±)-(1*R*\*,3*R*\*,5*R*\*,7*R*\*,8*S*\*,9*R*\*,10*S*\*,11*R*\*,12*R*\*)-3-Ethoxy-6,6-dimethoxy-11-methyl-2-oxatetracyclo[6.4.0.0<sup>3,7</sup>.0<sup>5,9</sup>]dodecan-10,12-diol (**9**)

560 mg **8** (1.12 mmol) werden in 20 ml absolutem THF gelöst, mit 20 ml 0.12 molarer methanolischer HCl versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung neutralisiert und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen werden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum eingedampft. Man erhält 345 mg (1.10 mmol, 98%) an **9** als farbloses Öl. Zur Charakterisierung wurde mit Toluol:Ethylacetat 1:3 über Et<sub>3</sub>N-behandeltes Kieselgel chromatographiert, doch kann das Rohprodukt direkt weiterverwendet werden. IR: 3424, 2973, 2934, 2833, 1454 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ): 1.11 (d) (3H) *J*<sub>CH<sub>3</sub>,11</sub> = 6.8 Hz C(11) C-H<sub>3</sub>; 1.21 (t) (3H) *J*<sub>1',2'</sub> = 7 Hz C-H(2'); 1.8–1.9 (b) (2H) (mit D<sub>2</sub>O austauschbar) O-H, O-H; 2.03 (d) (1H) *J*<sub>4,4</sub> = 12.9 Hz C-H (4 *endo*); 2.11 (ddq) (1H) *J*<sub>11,10</sub> = 11 Hz, *J*<sub>11,CH<sub>3</sub></sub> = 6.8 Hz, *J*<sub>11,12</sub> = 2.5 Hz C-H(11); 2.22 (ddd) (1H) *J*<sub>4,4</sub> = 12.9 Hz, *J*<sub>4,5</sub> = 3.5 Hz, *J*<sub>4,9</sub> = 1.6 Hz C-H (4 *exo*); 2.42 (m) (1H) *J*<sub>5,4</sub> ~ *J*<sub>5,9</sub> ~ 3.5 Hz C-H(5); 2.70–2.82 (m) (3H) C-H(7,8,9); 3.23 (s) (3H) OC-H<sub>3</sub>; 3.24 (s) (3H) OC-H<sub>3</sub>; 3.54 (A-Teil eines ABX<sub>3</sub>-Systems) (1H) *J*<sub>1',1'</sub> = 9 Hz, *J*<sub>1',2'</sub> = 7 Hz C-H(1'); 3.70 (B-Teil eines ABX<sub>3</sub>-Systems) (1H) *J*<sub>1',1'</sub> = 9 Hz, *J*<sub>1',2'</sub> = 7 Hz C-H(1'); 3.90 (dd) (1H) *J*<sub>10,11</sub> = 11 Hz, *J*<sub>10,9</sub> = 9 Hz C-H(10); 3.90 (m) (1H) *J*<sub>12,11</sub> ~ 2.5 Hz, *J*<sub>12,1</sub> ~ 3.9 Hz C-H(12); 4.08 (t) (1H) *J*<sub>1,12</sub> ~ *J*<sub>1,8</sub> ~ 3.9 Hz C-H(1). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ): 113.68 C-6; 111.71 C-3; 75.65 C-1; 72.56, 69.84 C-10, C-12; 58.77 C-1'; 50.55, 50.38, 49.82 OCH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, C-7; 39.12 C-4; 38.72, 38.56, 38.41 C-5, C-8, C-9; 33.35 C-11; 15.45, 14.71 C-1'', C-2''. MS: 299 (1.1%) (*M*<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>); 282 (17.9%) (*M*<sup>+</sup>-CH<sub>4</sub>O); 265 (7.7%) (*M*<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>O-H<sub>2</sub>O); 250 (18.5%); 232 (12.6%); 209 (25.8%); 192 (21.5%); 171 (22.7%); 113 (42.7%); 91 (100%) (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>).

(±)-(1*R*\*,3*R*\*,5*R*\*,7*R*\*,8*S*\*,9*R*\*,10*S*\*,11*R*\*,12*R*\*)-10,12-Dibenzoyloxy-3-ethoxy-6,6-dimethoxy-11-methyl-2-oxatetracyclo[6.4.0.0<sup>3,7</sup>.0<sup>5,9</sup>]dodecan (**10**)

1.03 g **9** (3.28 mmol) werden in absolutem THF gelöst, 790 mg NaH (33 mmol), 3.9 ml Benzylbromid (33 mmol) und 120 mg Bu<sub>4</sub>Ni (0.33 mmol) werden zugegeben und 4 h am Rückfluß gekocht. Die Reaktion wird mit NH<sub>4</sub>Cl-Lösung gequenchet und das Produkt mit Ether extrahiert. Die organischen Phasen werden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum eingedampft. Säulenchromatographie über Et<sub>3</sub>N-behandeltes Kieselgel mit Toluol trennt das überschüssige Benzylbromid ab, und anschließend wird mit Toluol:Essigester 10:1 das Produkt eluiert (1.30 g, 2.62 mmol, 80%). IR: 3089, 3064, 3030, 2976, 2932, 2876, 1496, 1454 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ): 1.03 (d) (3H) *J*<sub>CH<sub>3</sub>,11</sub> = 6.6 Hz C(11)C-H<sub>3</sub>; 1.16 (t) (3H) *J*<sub>1',2'</sub> = 7 Hz C-H(2'); 2.05 (d) (1H) *J*<sub>4,4</sub> = 13 Hz C-H (4 *endo*); 2.15 (m) (1H) C-H (4 *exo*); 2.19 (m) (1H) C-H(11); 2.28 (m) (1H) C-H(5); 2.66 (m) (2H) C-H(7,8); 2.85 (m) (1H) C-H(9); 3.15 (s) (3H) OC-H<sub>3</sub>; 3.19 (s) (3H) OC-H<sub>3</sub>; 3.47 (A-Teil eines ABX<sub>3</sub>-Systems) (1H) *J*<sub>1',1'</sub> = 9 Hz, *J*<sub>1',2'</sub> = 7 Hz C-H(1'); 3.54–3.69 (m) (3H) C-H(1', 10, 12); 4.17 (t) (1H) *J*<sub>1,12</sub> ~ *J*<sub>1,8</sub> ~ 3.9 Hz C-H(1); 4.40 (d) (1H) *J*<sub>1',1''</sub> = 11.4 Hz benzyl-H; 4.45 (d) (1H) *J*<sub>1'',1'''</sub> = 11.7 Hz

benzyl-H; 4.52 (d) (1H)  $J_{1''',1''} = 11.7$  Hz benzyl-H; 4.59 (d) (1H)  $J_{1'',1'} = 11.7$  Hz benzyl-H; 7.17–7.29 (m) (10H) arom.-H.  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 138.82, 138.62, 128.32, 128.28, 127.83, 127.60, 127.54, 127.52 arom.-C; 113.81 C-6; 111.66 C-3; 80.45, 78.11, 72.70 C-1, C-10, C-12; 73.39, 72.33 benzyl-C; 58.79 C-1'; 50.87, 50.68, 49.85  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{OCH}_3$ , C-7; 39.33, 38.91, 35.34, 32.72 C-5, C-8, C-9, C-11; 39.13 C-4; 15.57, 15.15 C(11)- $\text{CH}_3$ , C-2'; MS: 494 (0.5%) ( $M^+$ ); 463 (0.5%) ( $M^+ - \text{CH}_3\text{O}$ ); 403 (1%) ( $M^+ - \text{C}_7\text{H}_7$ ); 389 (8.6%); 371 (3.2%) ( $M^+ - \text{C}_7\text{H}_7 - \text{CH}_4\text{O}$ ); 356 (3.6%); 322 (1.9%); 265 (3.6%); 158 (13.9%); 91 (100%) ( $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ).

(±)-(1*R*\*,3*R*\*,5*R*\*,7*R*\*,8*S*\*,9*R*\*,10*S*\*,11*R*\*,12*R*\*)-10,12-Dibenzyl-3-ethoxy-11-methyl-2-oxatetracyclo[6.4.0.0<sup>3,7</sup>.0<sup>5,9</sup>]dodecan-6-on (**11**)

860 mg **10** (1.74 mmol) werden in 50 ml 1,4-Dioxan + 25 ml 2%iger wäßriger HCl gelöst und 2 h am Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch wird mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gequench und mit Ether extrahiert. Die organischen Phasen werden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und im Vakuum eingedampft. Chromatographie mit Toluol:Ethylacetat (10:1) über mit  $\text{Et}_3\text{N}$ -behandeltem Kieselgel ist möglich, aber nicht notwendig. Man erhält 733 mg **11** (1.63 mmol, 94%) als farbloses Öl. IR: 3088, 3063, 3030, 2975, 2929, 2875, 1778, 1495, 1454  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 1.12 (d) (3H)  $J_{\text{CH}_3,11} = 6,5$  Hz C(11) $\text{CH}_3$ ; 1.19 (t) (3H)  $J_{1',2'} = 7$  Hz C-H (2'); 2.11 (ddd) (1H)  $J_{4,4} = 13.8$  Hz,  $J_{4,5} = 3.8$  Hz,  $J_{4,9} = 1.4$  Hz C-H (4 *exo*); 2.27 (ddq) (1H)  $J_{11,10} = 11.7$  Hz,  $J_{11,\text{CH}_3} = 6,5$  Hz,  $J_{11,12} = 2.2$  Hz C-H (11); 2.36 (m) (1H) C-H (5); 2.51 (d) (1H)  $J_{4,4} = 13.8$  Hz C-H (4 *endo*); 2.69 (dd) (1H)  $J_{7,8} = 5$  Hz,  $J_{5,7} = 1$  Hz C-H (7); 2.80 (ddt) (1H)  $J_{9,10} = J_{9,8} = 9.5$  Hz,  $J_{9,5} = 3.5$  Hz,  $J_{9,4} = 1.4$  Hz C-H(9); 2.92 (dt) (1H)  $J_{8,9} = 9.5$  Hz,  $J_{1,8} = J_{7,8} = 5.0$  Hz C-H(8); 3.47–3.57 (A-Teil eines  $\text{ABX}_3$ -Systems) (1H)  $J_{1',1'} = 9$  Hz,  $J_{1',2'} = 7$  Hz C-H(1'); 3.67–3.75 (m) (3H) C-H(1'), C-H(10), C-H(12); 4.29 (t) (1H)  $J_{1,12} \sim J_{1,8} \sim 4.4$  Hz C-H(1); 4.40 (d) (1H)  $J_{1'',1''} = 11.2$  Hz benzyl-H; 4.53 (d) (1H)  $J_{1''',1''} = 11.6$  Hz benzyl-H; 4.58 (d) (1H)  $J_{1''',1''} = 11.6$  Hz benzyl-H; 4.62 (d) (1H)  $J_{1'',1''} = 11.2$  Hz benzyl-H; 7.15–7.30 (m) (10H) arom.-H.  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 209.95 C-6; 138.17, 138.13, 128.32, 127.82, 127.77, 127.69, 127.58 arom.-C; 111.10 C-3; 79.31, 77.22, 73.99 C-1, C-10, C-12; 73.61, 72.11 benzyl-C; 59.17 C-1'; 52.46 C-7; 42.90 C-5; 39.30 C-4; 37.81, 33.64, 32.91 C-8, C-9, C-11; 15.28, 15.18 C-2', C(11) $\text{CH}_3$ . MS: 448 (3.4%) ( $M^+$ ); 357 (1%) ( $M^+ - \text{C}_7\text{H}_7$ ); 342 (4.4%) ( $M^+ - \text{C}_7\text{H}_6\text{O}$ ); 280 (4.2%); 251 (3.7%); 205 (6.8%); 144 (11.3%); 91 (100%) ( $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ).

(±)-(1*R*\*,3*R*\*,5*R*\*,6*R*\*,7*S*\*,8*S*\*,9*R*\*,10*S*\*,11*R*\*,12*R*\*)-10,12-Dibenzyl-3-ethoxy-6,11-dimethyl-2-oxatetracyclo[6.4.0.0<sup>3,7</sup>.0<sup>5,9</sup>]dodecan-6-ol (**12**) und  
(±)-(1*R*\*,3*R*\*,5*R*\*,6*S*\*,7*S*\*,8*S*\*,9*R*\*,10*S*\*,11*R*\*,12*R*\*)-10,12-Dibenzyl-3-ethoxy-6,11-dimethyl-2-oxatetracyclo[6.4.0.0<sup>3,7</sup>.0<sup>5,9</sup>]dodecan-6-ol (**13**)

A) 80 mg **11** (0.18 mmol) in 10 ml absolutem *THF* lösen, bei Raumtemperatur 1 ml  $\text{CH}_3\text{MgCl}$ -Lösung (3 molar, in *THF*, 3 mmol) zugeben und 1 h rühren. Die Reaktion wird mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung gequench, mit Ether extrahiert, die gesammelten organischen Phasen mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Die Trennung der beiden Diastereomeren erfolgt durch Chromatographie über Kieselgel mit Toluol:Ethylacetat 10:1. Man erhält 38 mg (0.082 mmol, 46%) **13** und 40 mg (0.086 mmol, 48%) **12** in dieser Reihenfolge.

B) 129 mg **11** (0.29 mmol) in 10 ml Toluol lösen, auf  $-78^\circ\text{C}$  abkühlen, 1 ml Methylmagnesiumchlorid in *THF* (3 molare Lösung, 3 mmol) zutropfen und 2 h bei  $-78^\circ\text{C}$  rühren. Quenchen mit Methanol, dann mit gesättigter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung, extrahieren mit Methylchlorid, waschen der gesammelten organischen Phasen mit gesättigter NaCl-Lösung, trocken über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Chromatographie an Kieselgel mit Toluol:Ethylacetat 10:1 liefert 84 mg **13** (0.181 mmol, 63%) und 40 mg **12** (0.086 mmol, 30%).

C) 127 mg  $\text{CuI}$  (0.67 mmol) werden bei  $0^\circ\text{C}$  in 4.2 ml absolutem Ether suspendiert, 0.83 ml Methylithium-Lösung (1.6 *M* in Ether, 1.33 mmol) zugegeben und 20 min gerührt. 81 mg **11** (0.181 mmol) in 15 ml Toluol lösen, auf  $-78^\circ\text{C}$  abkühlen und die Cupratlösung langsam zutropfen. Nach 2 h Quenchen mit 5 ml Methanol, dann  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung, extrahieren mit Methylchlorid,

waschen der gesammelten organischen Phasen mit gesättigter NaCl-Lösung, trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Chromatographie an Kieselgel mit Toluol: Ethylacetat 10:1 liefert 74 mg **12** (0.159 mmol, 88%).

**12:** IR: 3564, 3468, 3088, 3063, 3030, 2968, 2929, 2875, 1496, 1454 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ): 1.08 (d) (3H)  $J_{\text{CH}_3,11} = 6,5$  Hz C(11) C-H<sub>3</sub>; 1.20 (t) (3H)  $J_{1',2'} = 7$  Hz C-H(2'); 1,34 (s) (3H) C(6) C-H<sub>3</sub>; 2.03 (m) (1H) C-H(5); 2.20 (d) (1H)  $J_{4,4} = 13.7$  Hz C-H (4 *endo*); 2.25 (m) (1H) C-H (11); 2.30 (ddd) (1H)  $J_{4,4} = 13.7$  Hz,  $J_{4,5} = 4.0$  Hz,  $J_{4,9} = 2.5$  Hz C-H (4 *exo*); 2.32 (dd) (1H)  $J_{7,8} = 5$  Hz,  $J_{5,7} = 1.6$  Hz C-H (7); 2.5H (s) (1H) O-H; 2.59 (dt) (1H)  $J_{8,9} = 10$  Hz,  $J_{1,8} = J_{7,8} = 5.0$  Hz C-H (8); 2.72 (ddt) (1H)  $J_{9,10} = J_{9,8} = 9$  Hz,  $J_{9,5} = 3$  Hz,  $J_{9,4} = 2.5$  Hz C-H (9); 3.55–3.65 (A-Teil eines ABX<sub>3</sub>-Systems) (1H)  $J_{1',1'} = 9$  Hz,  $J_{1',2'} = 7$  Hz C-H(1'); 3.60 (m) (1H) C-H (12); 3.61 (dd) (1H)  $J_{10,11} = 11.5$  Hz,  $J_{10,9} = 8.5$  Hz C-H (10); 3.65–3.75 (B-Teil eines ABX<sub>3</sub>-Systems) (1H)  $J_{1',2'} = 7$  Hz C-H (1'); 4.22 (t) (1H)  $J_{1,12} \sim J_{1,8} \sim 4.4$  Hz C-H (1); 4.42 (d) (1H)  $J_{1'',1''} = 11.3$  Hz benzyl-H; 4.49 (d) (1H)  $J_{1''',1'''} = 11.7$  Hz benzyl-H; 4.56 (d) (1H)  $J_{1''',1'''} = 11.7$  Hz benzyl-H; 4.61 (d) (1H)  $J_{1''',1'''} = 11.3$  Hz benzyl-H; 7.23–7.35 (m) (10H) arom.-H. <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ): 138.67, 138.45, 128.30, 127.94, 127.69, 127.62, 127.58 arom.-C; 116.00 C-3; 82.58 C-6; 80.20, 78.11, 73.13 C-1, C-10, C-12; 73.48, 72.42 benzyl-C; 59.10 C-1'; 55.91 C-7; 45.53 C-5; 39.23 C-4; 37.86, 35.91, 32.91 C-8, C-9, C-11; 20.84 C(6)CH<sub>3</sub>; 15.55, 15.25 C-2', C(11)CH<sub>3</sub>. MS: 405 (1%); 301 (2.8%); 256 (3.5%); 205 (6.7%); 149 (34.9%); 91 (55.2%) (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>); 71 (61.5%); 57 (100%).

**13:** IR: 3454, 3088, 3064, 3030, 2969, 1496, 1454 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ): 1.14 (t) (3H)  $J_{1',2'} = 7$  Hz C-H(2'); 1.23 (d) (3H)  $J_{\text{CH}_3,11} = 6.5$  Hz C(11) C-H<sub>3</sub>; 1.28 (s) (3H) C(6) C-H<sub>3</sub>; 1.95 (m) (1H) C-H (5); 2.02 (ddd) (1H)  $J_{4,4} = 13.7$  Hz,  $J_{4,5} = 3.9$  Hz,  $J_{4,9} = 2.4$  Hz C-H (4 *exo*); 2.22 (dd) (1H)  $J_{7,8} = 5$  Hz,  $J_{5,7} = 1.7$  Hz C-H(7); 2.34 (d) (1H)  $J_{4,4} = 13.7$  Hz C-H (4 *endo*); 2.50 (ddq) (1H)  $J_{11,10} = 12.5$  Hz,  $J_{11,\text{CH}_3} = 6.5$  Hz,  $J_{11,12} = 2.5$  Hz C-H(11); 2.86 (dt) (1H)  $J_{8,9} = 9.5$  Hz,  $J_{1,8} = J_{7,8} = 5.0$  Hz C-H (8); 3.41 (ddt) (1H)  $J_{9,10} = J_{9,8} = 9.5$  Hz,  $J_{9,5} = 3.5$  Hz,  $J_{9,4} = 2.4$  Hz C-H(9); 3.50 (A-Teil eines ABX<sub>3</sub>-Systems) (1H)  $J_{1',1'} = 9$  Hz,  $J_{1',2'} = 7$  Hz C-H(1'); 3.61 (m) (1H) C-H (12); 3.65 (B-Teil eines ABX<sub>3</sub>-Systems) (1H)  $J_{1',1'} = 9$  Hz,  $J_{1',2'} = 7$  Hz C-H(1'); 3.80 (dd) (1H)  $J_{10,11} = 12.5$  Hz,  $J_{10,9} = 9.5$  Hz C-H (10); 4.19 (t) (1H)  $J_{1,12} \sim J_{1,8} \sim 4.4$  Hz C-H(1); 4.22 (d) (1H)  $J_{1'',1''} = 11.7$  Hz benzyl-H; 4.23 (d) (1H)  $J_{1''',1'''} = 11.7$  Hz benzyl-H; 4.34 (d) (1H)  $J_{1''',1'''} = 11.7$  Hz benzyl-H; 4.60 (d) (1H)  $J_{1''',1'''} = 11.7$  Hz benzyl-H; 7.15–7.30 (m) (10H) arom.-H. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ): 1.09 (d) (3H)  $J_{\text{CH}_3,11} = 6.5$  Hz C(11) C-H<sub>3</sub>; 1.20 (t) (3H)  $J_{1',2'} = 7$  Hz C-H (2'); 1.44 (s) (3H) C(6) C-H<sub>3</sub>; 1.98 (ddd) (1H)  $J_{4,4} = 13.7$  Hz,  $J_{4,5} = 3.9$  Hz,  $J_{4,9} = 2.4$  Hz C-H (4 *exo*); 2.00 (m) (1H) C-H (5); 2.14 (d) (1H)  $J_{4,4} = 13.7$  Hz C-H (4 *endo*); 2.24 (ddq) (1H)  $J_{11,10} = 12.5$  Hz,  $J_{11,\text{CH}_3} = 6.5$  Hz,  $J_{11,12} = 2.5$  Hz C-H (11); 2.40 (dd) (1H)  $J_{7,8} = 5$  Hz,  $J_{5,7} = 1.7$  Hz C-H(7); 2.87 (dt) (1H)  $J_{8,9} = 9.5$  Hz,  $J_{1,8} = J_{7,8} = 5.0$  Hz C-H (8); 3.32 (ddt) (1H)  $J_{9,10} = J_{9,8} = 9.5$  Hz,  $J_{9,5} = 3.5$  Hz,  $J_{9,4} = 2.4$  Hz C-H (9); 3.52 (A-Teil eines ABX<sub>3</sub>-Systems) (1H)  $J_{1',1'} = 9$  Hz,  $J_{1',2'} = 7$  Hz C-H (1'); 3.62 (B-Teil eines ABX<sub>3</sub>-Systems) (1H)  $J_{1',1'} = 9$  Hz,  $J_{1',2'} = 7$  Hz C-H (1'); 3.62 (m) (1H) C-H (12); 3.73 (dd) (1H)  $J_{10,11} = 12.5$  Hz,  $J_{10,9} = 9.5$  Hz C-H (10); 4.22 (t) (1H)  $J_{1,12} \sim J_{1,8} \sim 4.4$  Hz C-H(1); 4.41 (d) (1H)  $J_{1'',1''} = 11.4$  Hz benzyl-H; 4.50 (d) (1H)  $J_{1''',1'''} = 11.7$  Hz benzyl-H; 4.58 (d) (1H)  $J_{1''',1'''} = 11.7$  Hz benzyl-H; 4.68 (d) (1H)  $J_{1''',1'''} = 11.4$  Hz benzyl-H; 7.22–7.37 (m) (10H) arom.-H. <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ): 138.94, 138.69, 128.25, 128.23, 127.93, 127.54, 127.49, 127.40 arom.-C; 113.82 C-3; 81.80 C-6; 80.69, 78.24, 72.53 C-1, C-10, C-12; 73.30, 71.95 benzyl-C; 58.79 C-1'; 56.32 C-7; 45.33 C-5; 39.75 C-4; 39.72, 35.68, 32.80 C-8, C-9, C-11; 20.92 C(6)CH<sub>3</sub>; 15.55, 15.24 C-2', C(11)CH<sub>3</sub>. MS: 462 (3.7%); 375 (4.4%); 373 (4.2%) (M<sup>+</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>); 356 (2.0%) (M<sup>+</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O); 265 (3.9%); 161 (7.8%); 91 (100%) (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>).

(±)-(1R\*,5R\*,6R\*,7S\*,8R\*,9R\*,10R\*)-5-Acetyl-7,9-dibenzyloxy-10-hydroxy-8-methylbicyclo[4.4.0]decan-3-on (**14**)

84 mg **13** (0.181 mmol) werden in 5 ml absolutem Diethylether gelöst und 2.66 g LiClO<sub>4</sub> zugegeben. Dann werden 30 mg Camphersulfonsäure (0.13 mmol) zugegeben und 2 h unter Argon am Rückfluß gekocht (Innentemperatur 52 °C). Das Reaktionsgemisch wird mit NaHCO<sub>3</sub>-gesättigtem Wasser versetzt und 5 mal mit Ether extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen werden 1 mal mit Wasser und 1 mal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum

eingedampft. Chromatographie an Kieselgel mit Toluol:Ethylacetat 8:1 liefert 64 mg (0.146 mmol, 81%) an **14**. F.p. 128–132 °C. IR: 3436, 3089, 3064, 3031, 2916, 1709, 1496, 1454 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ): 1.35 (d) (3H)  $J_{\text{CH}_3,8} = 6.7$  C(8) C–H<sub>3</sub>; 1.93 (s) (3H) C–H (2'); 2.25–2.32 (m) (2H) C–H (2 *endo*), C–H (2 *exo*); 2.35–2.55 (m) (2H) C–H (1), C–H (4 *exo*); 2.50 (m) (1H) C–H(8); 2.60 (dd) (1H)  $J_{4,4} = 15$  Hz,  $J_{4,5} = 5.3$  Hz C–H (4 *endo*); 2.98 (dt) (1H)  $J_{5,6} = 11.6$  Hz,  $J_{1,6} = J_{6,7} = 4.8$  Hz C–H (6); 3.59 (t) (1H)  $J_{8,9} = J_{9,10} = 2.7$  Hz C–H(9); 3.65 (dd) (1H)  $J_{6,7} = 4.8$  Hz,  $J_{7,8} = 11.4$  Hz C–H(7); 3.78 (b) (1H) (mit D<sub>2</sub>O austauschbar) O–H; 3.88 (dt) (1H)  $J_{4\text{endo},5} = J_{5,6} = 11.6$  Hz,  $J_{4\text{exo},5} = 5.3$  Hz C–H (5); 3.96 (m) (1H) C–H (10); 4.12 (d) (1H)  $J_{1'',1''} = 10.4$  Hz benzyl-H; 4.41 (d) (1H)  $J_{1''',1'''} = 11.7$  Hz benzyl-H; 4.55 (d) (1H)  $J_{1''',1'''} = 11.7$  Hz benzyl-H; 4.62 (d) (1H)  $J_{1'',1''} = 10.4$  Hz benzyl-H; 7.20–7.60 (m) (10H) arom.-H. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ): 1.03 (d) (3H)  $J_{\text{CH}_3,8} = 6.7$  C(8) C–H<sub>3</sub>; 1.93 (s) (3H) C–H(2'); 2.15–2.55 (m) (6H) C–H(1), C–H (2 *endo*), C–H (2 *exo*), C–H (4 *endo*), C–H (4 *exo*), C–H(8); 2.90 (dt) (1H)  $J_{5,6} = 11.6$  Hz,  $J_{1,6} = J_{6,7} = 4.8$  Hz C–H(6); 3.42 (t) (1H)  $J_{8,9} = J_{9,10} = 3.2$  Hz C–H(9); 3.49 (dd) (1H)  $J_{6,7} = 4.8$  Hz,  $J_{7,8} = 11.4$  Hz C–H(7); 3.55 (dt) (1H)  $J_{4\text{endo},5} = J_{5,6} = 11.6$  Hz,  $J_{4\text{exo},5} = 5.3$  Hz C–H(5); 3.80 (b) (1H) C–H(10); 4.10 (d) (1H)  $J_{1'',1''} = 10.7$  Hz benzyl-H; 4.32 (d) (1H)  $J_{1''',1'''} = 10.7$  Hz benzyl-H; 4.43 (d) (1H)  $J_{1''',1'''} = 11.7$  Hz benzyl-H; 4.47 (d) (1H)  $J_{1'',1''} = 11.7$  Hz benzyl-H; 7.17–7.30 (m) (10H) arom.-H. <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ): 211.46, 210.37 C-3, C-1'; 138.29, 138.12, 128.47, 128.39, 128.11, 127.79, 127.55, 127.51 arom.-C; 82.90, 80.60 C-7, C-9; 73.14, 72.06 benzyl-C; 71.51 C-10; 47.93 C-5; 43.77, 42.90 C-2, C-4; 39.41, 37.54 C-1, C-6; 31.57 C-8; 31.21 C-2'; 13.71 C(8)-CH<sub>3</sub>. MS: 436 (7.9%) (*M*<sup>+</sup>); 393 (2.2%) (*M*<sup>+</sup>–C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O); 312 (7.2%); 221 (3.9%); 91 (100%) (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>). Hochauflösende MS: ber. 436.22497, gem. 436.2249.

(±)-(1*S*\*,2*R*\*,3*S*\*,5*R*\*,6*R*\*,7*R*\*,8*S*\*,9*S*\*,10*S*\*)-1,9,10-Trichloro-12,12-dimethoxy-6-methyl-7-(*t*-butyldimethylsilyl)oxy-4-oxatetracyclo[7.2.1.0<sup>2,8</sup>.0<sup>3,5</sup>]dodecan-11-on (**15**)

A) Zu 5 ml absolutem Ethanol werden 0.2 g Natrium (8.7 mmol) unter Rückfluß zugesetzt. Nach dem Verschwinden des Natrium werden in die siedende Lösung 100 mg **6** (0.19 mmol, gelöst in 1 ml absolutem Ethanol) zugetropft. Nach 45 min Sieden wird der Ansatz auf Eis gegossen und 5 mal mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen werden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum eingedampft. Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether:Ethylacetat 10:1 liefert 29 mg **15** (0.059 mmol, 31%) und 36 mg **16** (0.067 mmol, 35%).

B) 11 mg NaH (0.46 mmol) (mit absolutem Petrolether vom Schweröl befreit) werden in 5 ml DMF suspendiert, auf –60 °C abgekühlt und 100 mg **6** (0.191 mmol, in 2 ml DMF gelöst) zugegeben. Das Reaktionsgemisch auf –30 °C erwärmen lassen und 2 h bei dieser Temperatur rühren. Die orange Lösung wird mit gesättigter NH<sub>4</sub>Cl-Lösung gequench und 3 mal mit Ether extrahiert. Die organischen Phasen werden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum eingedampft. Man erhält 91 mg **15** (0.187 mmol, 97%).

**15**: F.p. 146 °C. IR: 2953, 2885, 2856, 1788, 1473, 1463 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ): 0.03 (s) (3H) SiC–H<sub>3</sub>; 0.10 (s) (3H) SiC–H<sub>3</sub>; 0.91 (s) (9H) SiC(C–H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; 1.10 (d) (3H)  $J_{\text{CH}_3,6} = 6.7$  Hz C(6) C–H<sub>3</sub>; 2.88 (qdd) (1H)  $J_{6,7} = 10.6$  Hz,  $J_{6,\text{CH}_3} = 6.7$  Hz,  $J_{5,6} \sim 0.8$  Hz C–H (6); 3.00 (dt) (1H)  $J_{3,5} = 4.0$  Hz,  $J_{5,2} \sim J_{5,6} \sim 0.8$  Hz C–H (5); 3.08 (dd) (1H)  $J_{3,5} = 4.0$  Hz,  $J_{2,3} = 0.8$  Hz C–H(3); 3.15 (A-Teil eines ABXY-Systems) (1H)  $J_{2,8} = 12$  Hz,  $J_{8,7} = 7.0$  Hz,  $J_{8,10} = 1.0$  Hz C–H(8); 3.19 (B-Teil eines ABXY-Systems) (1H)  $J_{8,2} = 12$  Hz,  $J_{2,3} = 0.8$  Hz,  $J_{2,5} \sim 0.8$  Hz C–H(2); 3.65 (s) (3H) OC–H<sub>3</sub>; 3.69 (s) (3H) OC–H<sub>3</sub>; 3.89 (dd) (1H)  $J_{7,6} = 10.6$  Hz,  $J_{7,8} = 7$  Hz C–H(7); 5.13 (d) (1H)  $J_{10,8} = 1.0$  Hz C–H(10). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ): 194.85 C-11; 103.74 C-12; 77.05 C-1; 73.27 C-9; 69.33 C-10; 64.83 C-7; 59.40 C-3; 52.23, 52.10 OCH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>; 50.62 C-5; 44.06 C-2; 42.29 C-8; 32.97 C-6; 26.11 SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; 17.91 SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; 16.90 C(6)-CH<sub>3</sub>; –2.70, –4.58 SiCH<sub>3</sub>. MS: 449/451/453 (25.2%/19.2%/3.9%) (*M*<sup>+</sup>–Cl); 427/429/431/433 (17.7%/17.7%/6.1%/1.4%) (*M*<sup>+</sup>–*t*-Butyl); 391/393/395 (10.0%/6.9%/2.0%) (*M*<sup>+</sup>–*t*-Butyl-HCl); 317 (7.0%); 281 (6.4%); 249 (7.3%); 223 (9.2%); 163 (17.6%); 93 (49.7%); 73 (100%).

(±)-(1*R*\*,3*R*\*,4*S*\*,5*S*\*,7*S*\*,8*R*\*,9*S*\*,10*R*\*,11*R*\*,12*R*\*)-4,5,7-Trichlor-3-ethoxy-6,6-dimethoxy-11-methyl-10-(*t*-butyldimethylsilyl)oxy-2-oxatetracyclo[6.4.0.0<sup>3,7</sup>.0<sup>5,9</sup>]dodecan-12-ol (**16**)

A) Siehe bei **15**.

B) 100 mg Na (4.4 mmol) werden in 5 ml absolutem Ethanol gelöst. In dieses Gemisch werden 75 mg **15** (0.154 mmol, in 2 ml Ethanol + 1 ml Ether) zugegeben und 3 h am Rückfluß gekocht. Dann läßt man abkühlen, versetzt mit 20 ml gesättigter NH<sub>4</sub>Cl-Lösung und 5 ml Wasser und extrahiert 3 mal mit Ether. Die organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum eingedampft. Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether:Ethylacetat 5:1 liefert 53.3 mg (0.10 mmol, 65%) an **16**. IR: 3519, 2950, 2857, 1472, 1276, 1257 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ): 0.03 (s) (3H) SiC–H<sub>3</sub>; 0.12 (s) (3H) SiC–H<sub>3</sub>; 0.91 (s) (9H) SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; 1.00 (d) (3H) *J*<sub>CH<sub>3</sub>,11</sub> = 6.8 Hz C(11) C–H<sub>3</sub>; 1.21 (t) (3H) *J*<sub>1',2'</sub> = 7 Hz C–H(2'); 1.57 (breites s) (1H) (mit D<sub>2</sub>O austauschbar) O–H; 2.78 (dd) (1H) *J*<sub>8,1</sub> = 3.9 Hz, *J*<sub>8,9</sub> = 10.5 Hz C–H(8); 3.03 (ddq) (1H) *J*<sub>11,10</sub> = 11.5 Hz, *J*<sub>11,CH<sub>3</sub></sub> = 6.8 Hz, *J*<sub>11,12</sub> = 2.5 Hz C–H(11); 3.13 (ddd) (1H) *J*<sub>9,10</sub> = 8 Hz, *J*<sub>9,8</sub> = 10.5 Hz, *J*<sub>9,4</sub> = 1.8 Hz C–H(9); 3.60 (s) (3H) OC–H<sub>3</sub>; 3.62 (s) (3H) OC–H<sub>3</sub>; 3.84 (AB-Teil eines ABX<sub>3</sub>-Systems) (2H) *J*<sub>1',2'</sub> = 7 Hz C–H(1',1'); 4.00 (dd) (1H) *J*<sub>10,11</sub> = 11.5 Hz, *J*<sub>10,9</sub> = 8 Hz C–H(10); 4.01 (m) (1H) *J*<sub>12,11</sub> = 2.5 Hz, *J*<sub>12,1</sub> = 3.9 Hz C–H (12); 4.44 (t) (1H) *J*<sub>1,12</sub> ~ *J*<sub>1,8</sub> ~ 3.9 Hz C–H(1); 4.77 (d) (1H) *J*<sub>4,9</sub> = 1.8 Hz C–H (4*exo*). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ): 106.28, 102.95 C-3, C-6; 78.47 C-7; 76.86 C-1; 74.41 C-5; 71.66 C-10; 69.16, 69.04 C-4, C-12; 60.79 C-1'; 52.33, 51.05 OCH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>; 48.03 C-8; 44.23 C-9; 33.48 C-11; 26.25 SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; 17.95 SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; 15.61, 14.73 C(11)-CH<sub>3</sub>, C-2'; -2.61, -4.53 Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. MS: 495/497/499 (8.5%/6.3%/1.3%) (*M*<sup>+</sup>-Cl); 473/475 (1.6%/1.2%) (*M*<sup>+</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>); 427/429/431 (4.6%/4.7%/1.7%); 369/371/373 (13.5%/14.8%/6.4%); 259/261/263/265 (19%/12.5%/4.4%/2.5%); 217/219/221 (20.5%/20.9%/10.1%); 151 (23.0%); 115 (37.2%) (*t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si<sup>+</sup>); 105 (47.5%); 73 (100%).

(±)-(1*R*\*,3*R*\*,5*R*\*,7*R*\*,8*S*\*,9*R*\*,10*S*\*,11*R*\*,12*R*\*)-3-Ethoxy-6,6-dimethoxy-11-methyl-10-(*t*-butyldimethylsilyl)oxy-2-oxatetracyclo[6.4.0.0<sup>3,7</sup>.0<sup>5,9</sup>]dodecan-12-ol (**17**)

Zu 10 ml absolutem Ethanol werden 0.55 g Natrium (24 mmol) unter Rückfluß zugesetzt. Nach dem Verschwinden des Natrium werden 251 mg **6** (0.481 mmol, gelöst in 10 ml absolutem Ethanol) zugetropft. Mit 1 ml absolutem Ethanol wird nachgespült, dann werden 4.72 g Natrium (205 mmol) in kleinen Stückchen innerhalb von 2 h zugegeben. Um das Reaktionsgemisch flüssig zu halten, werden ca. 20 ml absolutes Ethanol in kleinen Portionen zugegeben. Dann wird weiter bis zum Verschwinden der Natriumstückchen unter Rückfluß gehalten. Nach dem Abkühlen wird Eis, dann Wasser zur erstarrten Masse zugesetzt. Dann wird 5 mal mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ausgeschüttelt, die organischen Phasen mit gesättigter NaCl-Lösung nachgewaschen und mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Chromatographie mit Toluol:Ethylacetat (3:1) lieferte 99 mg (0.231 mmol, 48%) des gewünschten Materials **17**. IR: 3456, 2958, 2930, 2858, 1463, 1329 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ): 0.06 (s) (3H) SiC–H<sub>3</sub>; 0.08 (s) (3H) SiC–H<sub>3</sub>; 0.87 (s) (9H) SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; 1.01 (d) (3H) *J*<sub>CH<sub>3</sub>,11</sub> = 6.7 Hz C(11) C–H<sub>3</sub>; 1.2 (t) (3H) *J*<sub>1',2'</sub> = 7 Hz C–H(2'); 1.6 (breites s) (1H) (mit D<sub>2</sub>O austauschbar) O–H; 2.07 (A-Teil eines ABXY-Systems) (1H) *J*<sub>4,4</sub> = 13 Hz, *J*<sub>4,5</sub> = 0.8 Hz C–H (4*endo*); 2.17 (B-Teil eines ABXY-Systems) (1H) *J*<sub>4,4</sub> = 13 Hz, *J*<sub>4,5</sub> = 3.8 Hz, *J*<sub>4,9</sub> = 1.6 Hz C–H (4*exo*); ~2.09 (ddq) (1H) *J*<sub>11,10</sub> = 10.7 Hz, *J*<sub>11,CH<sub>3</sub></sub> = 6.7 Hz, *J*<sub>11,12</sub> = 2.3 Hz C–H (11); 2.32 (m) (1H) *J*<sub>5,4</sub> ~ *J*<sub>5,9</sub> ~ 3.5 Hz C–H(5); 2.61 (m) (1H) *J*<sub>9,10</sub> = 8.5 Hz, *J*<sub>9,8</sub> = 9 Hz, *J*<sub>9,5</sub> = 3.8, *J*<sub>9,4</sub> = 1.6 Hz C–H(9); 2.65–2.73 (m) (2H) C–H(7,8); 3.19 (s) (3H) OC–H<sub>3</sub>; 3.24 (s) (3H) OC–H<sub>3</sub>; 3.52 (A-Teil eines ABX<sub>3</sub>-Systems) (1H) *J*<sub>1',1'</sub> = 9.1 Hz, *J*<sub>1',2'</sub> = 7 Hz C–H(1'); 3.69 (B-Teil eines ABX<sub>3</sub>-Systems) (1H) *J*<sub>1',1'</sub> = 9.1 Hz, *J*<sub>1',2'</sub> = 7 Hz C–H(1'); 3.86 (dd) (1H) *J*<sub>10,11</sub> = 10.7 Hz, *J*<sub>10,9</sub> = 8.5 Hz C–H(1); 3.88 (m) (1H) *J*<sub>12,11</sub> = 2.5, *J*<sub>12,1</sub> = 3.9 Hz C–H(12); 4.07 (t) (1H) *J*<sub>1,12</sub> ~ *J*<sub>1,8</sub> ~ 3.9 Hz C–H(1). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ): 113.7 C-6; 111.6 C-3; 75.7 C-1; 73.1 C-10; 70.3 C-12; 58.8 C-1'; 50.9, 50.8, 49.6 OCH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, C-7; 39.7 C-5; 38.9 C-4; 38.9, 38.8 C-9, C-8; 33.9 C-11; 25.8 SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; 18.0 (SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 15.6, 15.5 C-1', C-2'; -3.7, -5.0 Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. MS: 413 (4.8%) (*M*<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>); 396 (19.2%) (*M*<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>OH); 381 (4.9%) (*M*<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>OH-CH<sub>3</sub>); 371 (68.6%) (*M*<sup>+</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>); 353 (1.0%) (*M*<sup>+</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-H<sub>2</sub>O); 339 (100%) (*M*<sup>+</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-CH<sub>4</sub>O); 323 (12.8%); 307 (19.3%); 267 (41.9%); 236 (54.0%); 191 (19.8%); 157 (30.2%); 133 (17.1%); 115 (15.9%) (*t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si<sup>+</sup>); 89 (28.5%); 73 (46.7%).

## Dank

Unser Dank gilt Herrn Mag. H. P. Kählig für die Messung zahlreicher NMR-Spektren, insbesondere der Kern-Overhauser-Effekte. Für ihre Mithilfe möchten wir Frau J. Humpelstetter danken, sowie zahlreichen Studenten des Fortgeschrittenenpraktikums, insbesondere Herrn Mag. W. Friedl und Herrn C. Flamm. Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danken wir für seine Unterstützung im Rahmen der Projekte P 8872-CHE, P 7772-CHE und P 6537 C.

## Literatur

- [1] Whalley H. A., Chidester C. G., Miszak S. A., Wnuk R. J. (1980) *Tetrahedron Lett.*: 3659
- [2] Celmer W. D., Chmurny G. N., Moppett C. E., Ware R. S., Watts P. C., Whipple E. B. (1980) *J. Am. Chem. Soc.* **102**: 4203. Weitere Antibiotika dieser Strukturgruppe: Whalley H. A., Coats J. H. (1981) 21<sup>st</sup> Interscience Conf. Antimicrob. Agents Chemother. Nr. 187; Rinehart Jr. K. L. (1984) *J. Am. Chem. Soc.* **106**: 787; Tone J., Shibakawa R., Maeda H., Yamauchi Y., Niki K., Saito M., Tsukuda K., Whipple E. B., Watts P. C., Moppett C. E., Jefferson M. T., Huang L. H., Cullen W. P., Celmer W. D. (1980) 20<sup>th</sup> Interscience Conf. Antimicrob. Agents Chemother. Nr. 62
- [3] Magerlein B. J., Reid R. J. (1982) *J. Antibiot.* **35**: 254
- [4] In jüngerer Zeit gefundene strukturell verwandte Antibiotica: Coloradocin(bis macrolid) = Luminamicin: Jackson M., Karwowski J. P., Theriault R. J., Fernandes P. B., Semon R. C., Kohl W. H. (1987) *J. Antibiot.* **40**: 1375; Rasmussen R. R., Scherr M. H., Whittern D. N., Buko A. M., McAlpine J. B. (1987) *J. Antibiot.* **40**: 1383; Omura S., Iwata R., Iwai Y., Taga S., Tanaka Y., Tomada H. (1986) *J. Antibiot.* **39**: 1323; Lustromycin: Tomada H., Iwata R., Takahashi Y., Iwai Y., Oiwa R., Omura S. (1985) *J. Antibiot.* **38**: 1205
- [5] Celmer W. D., Chmurny G. N., Moppett C. E., Ware R. S., Watts P. C., Whipple E. B. (1980) *J. Am. Chem. Soc.* **102**: 4203; Magerlein B. J., Miszak S. A. (1982) *J. Antibiot.* **35**: 111; Magerlein B. J. (1981) 182<sup>nd</sup> Nat. Meeting of the Am. Chem. Soc. Nr. Medi 72
- [6] Cane D. E., Yang, C.-C. (1984) *J. Am. Chem. Soc.* **106**: 784, 4203; (1985) *J. Antibiot.* **38**: 423; Snyder W. C., Rinehart Jr. K. L. (1984) *J. Am. Chem. Soc.* **106**: 787; Cane D. E., Ott W. R. (1988) *J. Am. Chem. Soc.* **110**: 4840
- [7] Jones R. C. F., Tunnicliffe J. H. (1985) *Tetrahedron Lett.*: 5845
- [8] (a) Roush W. R., Coe J. W. (1987) *Tetrahedron Lett.*: 931; (b) Coe J. W., Roush W. R. (1989) *J. Org. Chem.* **54**: 915
- [9] (a) Kallmerten J. (1984) *Tetrahedron Lett.*: **25**: 2843; (b) Plata D. J., Kallmerten J. (1987) *Heterocycles* **25**: 145; (c) Plata D. J., Kallmerten J. (1988) *J. Am. Chem. Soc.* **110**: 4041; (d) Rossano L. T., Plata D. J., Kallmerten J. (1988) *J. Org. Chem.* **53**: 5189; (e) Syntheseversuch von Coloradocin: Evans J. M., Kallmerten J. (1992) *Synlett*: 269
- [10] (a) Gössinger E., Müller R. (1989) *Tetrahedron* **45**: 1377; (b) Böhm K., Gössinger E., Müller R. (1989) *Tetrahedron* **45**: 1391; (c) Gössinger E., Müller R., Pitterna T. (1990) *Tetrahedron* **46**: 407
- [11] Marchand A. P., LaRoe W. D., Sharma G. V. M., Suri S. C., Reddy D. S. (1986) *J. Org. Chem.* **51**: 1622
- [12] Corey E. J., Venkatesvarlu A. (1972) *J. Am. Chem. Soc.* **94**: 6190
- [13] (a) Zimmermann K. (1991) Diplomarbeit, Wien; (b) Zimmermann K. (in Druck) *Monatsh. Chem.*
- [14] Rabideau P. W. (1989) *The Conformational Analysis of Cyclohexenes, Cyclohexadienes and Related Hydroaromatic Compounds*. Verlag Chemie, Weinheim
- [15] Hibbert F., Emsley J. (1990) *Adv. Phys. Org. Chem.* **26**: 255
- [16] Vgl. McDougal P. G., Rico J. G., Oh Y.-I., Condon B. D. (1986) *J. Org. Chem.* **51**: 3388. Die Autoren führen in ihren Beispielen die selektive Bildung des Monosilyl ethers aus symmetrischen Diolen auf die Bildung eines voluminösen Niederschlags der Base mit dem Monoanion zurück. In unserem Fall war keine Niederschlagsbildung zu beobachten

- [17] (a) Aichberger W.-D. (1990) Diplomarbeit, Wien; (b) Suri S. C. (1990) *Tetrahedron Lett.*: 3695; (c) Aichberger W.-D., Gössinger E., Kratky C., Zimmermann K. (in Vorbereitung)
- [18] Bowden K., Heilbron I. M., Jones E. R. H., Weedon B. C. L. (1946) *J. Chem. Soc.*: 39
- [19] Dickson Jr. J. K., Tsang R., Llera J. M., Fraser-Reid B. (1989) *J. Org. Chem.* **54**: 5351
- [20] McCormick J. P., Tomasik W., Johnson M. W. (1981) *Tetrahedron Lett.*: 607; Sivik M. R., Gallucci J. C., Paquette L. A. (1990) *J. Org. Chem.* **55**: 391 und die dort zitierte Literatur
- [21] Hoch P. E., Stratton G. B., Colson J. G. (1969) *J. Org. Chem.* **34**: 1219
- [22] Lap B. V., Paddon-Row M. N. (1979) *J. Org. Chem.* **44**: 4979
- [23] Czernecki S., Georgoulis C., Provelenghiou C. (1976) *Tetrahedron Lett.*: 3535
- [24] Winstein S., Smith S., Darwish D. (1959) *J. Am. Chem. Soc.* **81**: 5511; Herter R., Föhlisch B. (1982) *Synthesis*: 976; Braun R., Sauer J. (1986) *Chem. Ber.* **119**: 1269; Pocker Y., Ciula J. C. (1989) *J. Am. Soc.* **111**: 4728; Waldmann H. (1991) *Angew. Chem.* **103**: 1335 [*Int.* (1991) **30**: 1306]; Forman M. A., Dailey W. P. (1991) *J. Am. Chem. Soc.* **113**: 2761; Ipaktschi J., Heydari A. (1992) *Angew. Chem.* **104**: 335 [*Int.* (1992) **31**: 313]

*Eingegangen 14. Dezember 1992. Angenommen 28. Januar 1993*