

ermittelt^{7,8)}. **2** und **3** besitzen unterschiedliche R_f -Werte und ließen sich durch einfache Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Akt.-Stufe V) mit Ether/Pentan trennen. **2b, 3b, 3c** und **2d** konnten kristallin und diastereomerenrein erhalten werden (¹H-NMR, ¹³C-NMR)⁷⁾. Die absoluten Konfigurationen aller Verbindungen wurden durch Röntgenstrukturanalyse von (+)-**2b** (Abb.1)⁹⁾ und durch chemische Korrelationen festgelegt.

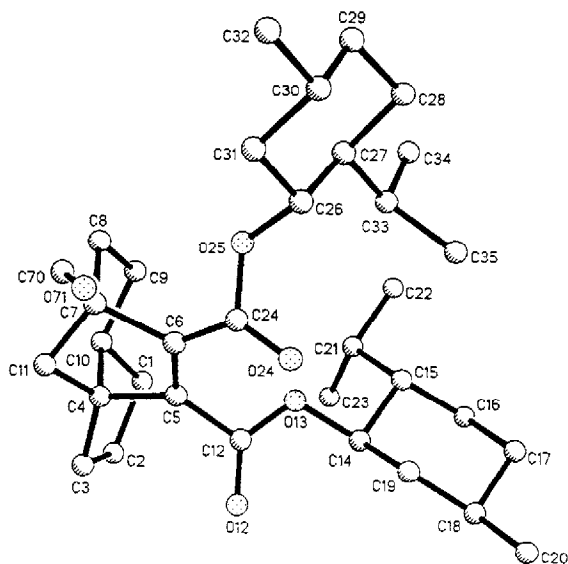


Abb.1 Darstellung eines Moleküls (+)-(3a*S*, 6*R*, 8a*R*)-**2b**. (willkürliche Bezifferung).

So erhielt man nach Acetalisierung der Formylgruppe von (+)-**2d** (ortho-Ameisensäuretrimethylester, *p*-TsOH, 3 Stdn. unter Rückfluß) und anschließender Umesterung mit Natriummethylat/Methanol (15-16 Stdn. unter Rückfluß) in 68proz. Ausbeute das rechtsdrehende Dimethylacetal von (+)-**2a** ((+)-**2a**, CH(OCH₃)₂ statt CHO), welches dann mit Methanol/2*N* HCl (1:1, 7-8 Stdn. unter Rückfluß) in 85proz. Ausb. den Aldehyd (+)-**2a** lieferte. (-)-**3b** und (-)-**3c** ergaben das linksdrehende Dimethylacetal von **3a**. Somit besitzen die rechtsdrehenden Verbindungen die (3a*S*, 6*R*, 8a*R*),- die linksdrehenden die (3a*R*, 6*S*, 8a*S*)-Konfiguration im Hydroazulenteil¹⁰⁾.

Überraschenderweise verlief die *Festkörperbelichtung* des kristallinen Diacetonglucose-Derivats (+)-**1d** in wäßriger Suspension mit deutlich höherer Diastereoselektivität (83% de, ¹H-NMR) als die Photoumlagerung in Lösung und ergab nach einfacher Säulenchromatographie 45% (+)-**2d**, das somit bequem im präparativen Maßstab zugänglich ist¹¹⁾.

Eine mögliche Erklärung für die vergleichsweise hohe chirale Induktion im Kristall ergibt sich aus dem IR-Spektrum (KBr) von **1d**, das zwei Ester-carbonylbanden bei 1740 und 1710 cm^{-1} zeigt, was auf unterschiedliche Konformationen der Estergruppen hindeutet. Die stereochemischen Weichen der Photoumlagerung **1** \rightarrow **2** oder **3** werden bereits im 1. Teilschritt, dem electrocyclic Ringschluß oder der gekreuzten [2+2]-Cycloaddition unter Beteiligung der tetrasubstituierten Doppelbindung und einer der beiden diastereotopen trisubstituierten Doppelbindungen des Oxepinringes, gestellt¹²⁾. Konformative Effekte können hier die bevorzugte Reaktivität einer der beiden ROOC-C=C-CH -Partialstrukturen bewirken. Da die über mehrere Zwischenstufen verlaufende Photoumlagerung von **1a**¹²⁾ in Ether ca. 65% **2a/3a** liefert, ist die hier vorgestellte Reinausbeute von 45% (+)-**2d** bei der Festkörperbelichtung¹³⁾ von **1d** zufriedenstellend. Die bequeme Zugänglichkeit von (+)-**2d** und (+)-**2a** ermöglicht jetzt die Synthese homochiraler trans-Hydrindane^{1,12)}. Durch Verwendung weiterer Auxiliare¹⁴⁾ soll geprüft werden, ob sich auch die Ausbeuten in der linksdrehenden Reihe (bislang: 21% reines (-)-**3c** in Ether)⁷⁾ verbessern lassen.

Danksagung: Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung. Frau Karin Stein sei für die Durchführung zahlreicher (+)-**2d**-Synthesen herzlich gedankt. Herrn Dipl.-Chem. Hermann Pitulle sind wir für wertvolle Ratschläge zur Festkörperbelichtung dankbar.

Literatur und Anmerkungen

- 1) Synthese mittlerer und großer Ringe, XXVI; XXV.Mitteil.: Tochtermann,W.; Sönnichsen,F.; Wolff,Ch.; Peters,E.-M.; Peters,K.; von Schnering,H.G., *Chem.Ber.* im Druck.
- 2) Sczostak,A.; Sönnichsen,F.; Tochtermann,W.; Peters,E.-M.; Peters,K.; von Schnering,H.G., *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 5677-5680.
- 3) Sönnichsen,F., *Dissertation* Univ.Kiel 1988; Peters,U., *Diplomarbeit* Univ.Kiel 1989.
- 4) Neises,B.; Steglich,W., *Angew.Chem.* **90** (1978) 556-557; *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **17** (1978) 522-523. Hassner,A.; Alexanian,V., *Tetrahedron Lett.* **1978**, 4475-4478 haben so Diester aus Phthalsäureanhydrid hergestellt. Zur Namensgebung sh. Grove,J.F.; McAlees,A.J.; Taylor,A., *J.Org.Chem.* **53** (1988) 3860-3862.
- 5) Tochtermann,W.; Rösner,P., *Chem.Ber.* **114** (1981) 3725-3736. **1a** wurde dazu mit methanolischer Natronlauge verseift und die Carbonsäure anschließend mit Acetanhydrid 15 min auf 80°C erhitzt (Ausb. 93%).
- 6) **1b**: Öl; Ausb. 46%; $[\alpha]_D^{20} = -95$ ($c = 0.77$, alle Drehwerte bei 20°C und in CH_2Cl_2); **1c**: Schmp. 70-71°C (Ether/Pentan), Ausb. 72%; $[\alpha]_D^{20} = -18$ ($c = 1.1$); **1d**: Schmp. 160-161°C (Ether/Pentan); Ausb. 59%; $[\alpha]_D^{20} = -56$ ($c = 0.99$).

- 7) **2b/3b**: de = 7%; Reinausb. 9% (+)-**2b**, 15% (-)-**3b**. **2c/3c**: de = 23%; Reinausb. 7% (+)-**2c**, 21% (-)-**3c**. **2d/3d**: de = 11%; Reinausb. 32% (+)-**2d**, 17% (-)-**3d**.
- 8) Ausgewählte Daten der Photoprodukte **2** und **3**: (+)-**2a**: Schmp. 75-76°C (Ether/Pentan), $[\alpha]_D = +126.9$ (c = 0.58). Dimethylacetal von (+)-**2a**: Schmp. 80-81°C (Ether/Pentan), $[\alpha]_D = +102$ (c = 0.53). (+)-**2b**: Schmp. 120-121°C (Ether/Pentan), $[\alpha]_D = +35$ (c = 0.91), $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 9.48$ (s,CHO), $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 200.85$ (d,CHO). (-)-**3b**: Schmp. 118-119°C (Ether/Pentan), $[\alpha]_D = -152$ (c = 0.72), $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 9.59$ (s,CHO), $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 200.64$ (d,CHO). (+)-**2c**: Öl, $[\alpha]_D = +51$ (c = 0.49), $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 9.73$ (s,CHO). (-)-**3c**: Schmp. 82-83°C (Ether), $[\alpha]_D = -119$ (c = 1.17), $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 9.63$ (s,CHO). (+)-**2d**: Schmp. 157-158°C (Ether/Pentan), $[\alpha]_D = +35$ (c = 0.74), $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 9.53$ (s,CHO), $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 200.18$ (d,CHO). (-)-**3d**: farbloser Schaum, $[\alpha]_D = -84$ (c = 1.01), $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 9.64$ (s,CHO), $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 200.31$ (d,CHO).
- 9) Ein geeigneter Kristall von (+)-**2b** wurde durch Kristallisation aus Ether/Pentan bei 10°C erhalten. Kristallographische Daten: orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 1272(4)$, $b = 2473(6)$, $c = 1048(1)$ pm, $Z = 4$, $d_{\text{ber.}} = 1.089$ gcm $^{-3}$, $R = 0.079$, $R_w = 0.061$. Weitere Einzelheiten können auf Anfrage vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW, erhalten werden.
- 10) Diese Festlegungen werden auch durch Vergleich der CD-Spektren gestützt, über die wir gesondert berichten werden. Tochtermann,W.; Schlösser,U.; Snatzke,G., unveröffentlicht.
- 11) 10 g fein pulverisiertes **1d** werden mittels weniger Tropfen eines kommerziellen Tensids in 900 ml Wasser suspendiert. Gegebenenfalls wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert. Danach belichtet man unter kräftigem Rühren 6.5 Stdn. in einem Duran-Photoreaktor (Hanau TQ 718, 500 Watt) und läßt dann den Feststoff sich über Nacht absetzen. Dieser wird abgesaugt, in Ether gelöst und mit dem etherischen Extrakt der Wasserphase vereinigt. Das nach dem Einengen im Vakuum durch Zugabe von Ether/Pentan kristallisierende Aldehydgemisch **2d/3d** wird mit Ether an 450 g neutralem Aluminiumoxid (5% Wasser) chromatographiert. Die erste Fraktion enthält 300 mg (3%) (-)-**3d** ($R_f = 0.80$), die zweite das Hauptprodukt (+)-**2d** ($R_f = 0.57$). Reinausb. 4.5 g (45%) nach Umkristallisation aus Ether/Pentan.
- 12) Mechanismus der Photoumlagerung: Tochtermann,W.; Olsson,G.; Sczostak,A.; Sönnichsen,F.; Frauenrath,H.; Runsink,J.; Peters,E.-M.; Peters,K.; von Schnering,H.G., *Chem.Ber.* **122** (1989) 199-207; Tochtermann,W.; Olsson,G., *Chem.Rev.* **89** (1989) 1203-1214.
- 13) Zum Vergleich von Photoumlagerungen in Lösung und im Festkörper sh. Zimmerman,H.E.; Zuraw,M.J., *J.Am.Chem.Soc.* **111** (1989) 2358-2361 und die dort angegebene Literatur.
- 14) Zur Verwendung von Diacetonglucose und weiteren Kohlenhydratauxiliaren für chirale Induktionen von anderen Photoreaktionen sh. Pelzer,R.; Jütten,P.; Scharf,H.-D., *Chem.Ber.* **122** (1989) 487-491.

(Received in Germany 9 October 1989)