

DIASTEREOSELEKTIVE SYNTHESE EINES FUNKTIONALISIERTEN
 2,5-ÜBERBRÜCKTEN TETRAHYDROFURANS¹

WERNER TOCHTERMANN^{a*}, GESA OLSSON^a, EVA-MARIA PETERS^b,
 KARL PETERS^b und HANS GEORG VON SCHNERING^b

^aInstitut für Organische Chemie der Universität, Olshausen-
 straße 40, D-2300 Kiel 1, FRG

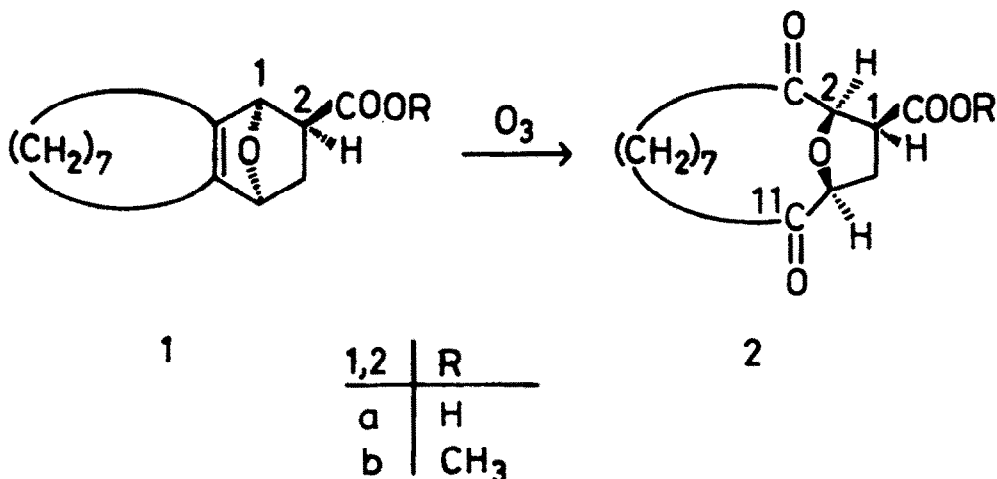
^bMax-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenberg-
 straße 1, D-7000 Stuttgart 80, FRG

(Received in Germany 20 May 1988)

Abstract - A highly diastereoselective synthesis of the 2,5-
 bridged tetrahydrofuran 3a with three hydroxyl groups and five
 centers of chirality is described. The relative 1R*, 2R*, 3R*,
5S*, 6S* configuration was established by X-ray structure
 analysis of the triacetate 3b.

Zahlreiche Naturstoffe enthalten Tetrahydrofuranringe mit komplexen Sauerstoff-
 Substitutionsmustern und mit vielen Chiralitätszentren. Wegen der interessanten
 Eigenschaften dieser Substanzklasse sind in den letzten Jahren hierfür stereose-
 selektive und stereospezifische Synthesekonzepte ausgearbeitet worden^{2,3}.

Wir berichten hier über einen einfachen hochdiastereoselektiven Weg zu dem
 2,5-überbrückten Tetrahydrofuran 3a mit drei Hydroxygruppen und fünf Chiralitäts-
 zentren. Für unsere [n]Paracyclophan-Synthesen^{4,5} haben wir mehrere 3,4-anellierte
 Furane nach dem Verfahren von Garst und Spencer⁶ ausgehend von Cycloalkanonen her-
 gestellt. Wie wir kürzlich fanden¹, zeichnen sich diese Furane durch eine vorzüg-
 liche endo-Selektivität bei der Diels-Alder-Reaktion mit Acrylsäure aus.



So führt auch die Umsetzung von 3,4-Heptamethylenfuran⁵ mit diesem Dienophil in
 89-proz. Reinausb. zur endo-Carbonsäure 1a⁷. Die endo-Stellung der Carboxygruppe
 folgt aus dem ¹H-NMR-Spektrum, in dem 1-H und 4-H bei $\delta = 4.88$ und 4.71 zu einem
 Dublett mit jeweils 4.5 Hz aufgespalten sind.

Ozonolyse von 1a ergab in 90-proz. Ausb. das 2,5-überbrückte Tetrahydrofuran 2a, das mit Diazomethan in den Methylester 2b (92%) übergeführt wurde. Die Reduktion von 2b mit Lithium-tri-tert-butoxyaluminiumhydrid (LTBAH)/Triethylboran in Tetrahydropyran⁸ lieferte überraschenderweise in 86-proz. Reinausb. ein einheitliches kristallines Triol 3a vom Schmp. 132°C, dessen ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren zeigten, daß hier nur eines der möglichen Diastereomeren (als Racemat)⁷ vorliegt. Gleiches gilt für das durch Acetylierung mit Acetanhydrid/Pyridin zugängliche Triacetat 3b. Da die NMR-Spektren von 3a und 3b keine Festlegung der Stereochemie an den im letzten Reduktionsschritt neu entstandenen Chiralitätszentren C-1 und C-6 erlaubten, wurde von 3b eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt und dadurch die relative 1R*,2R*,3R*,5S*,6S*-Konfiguration festgelegt.

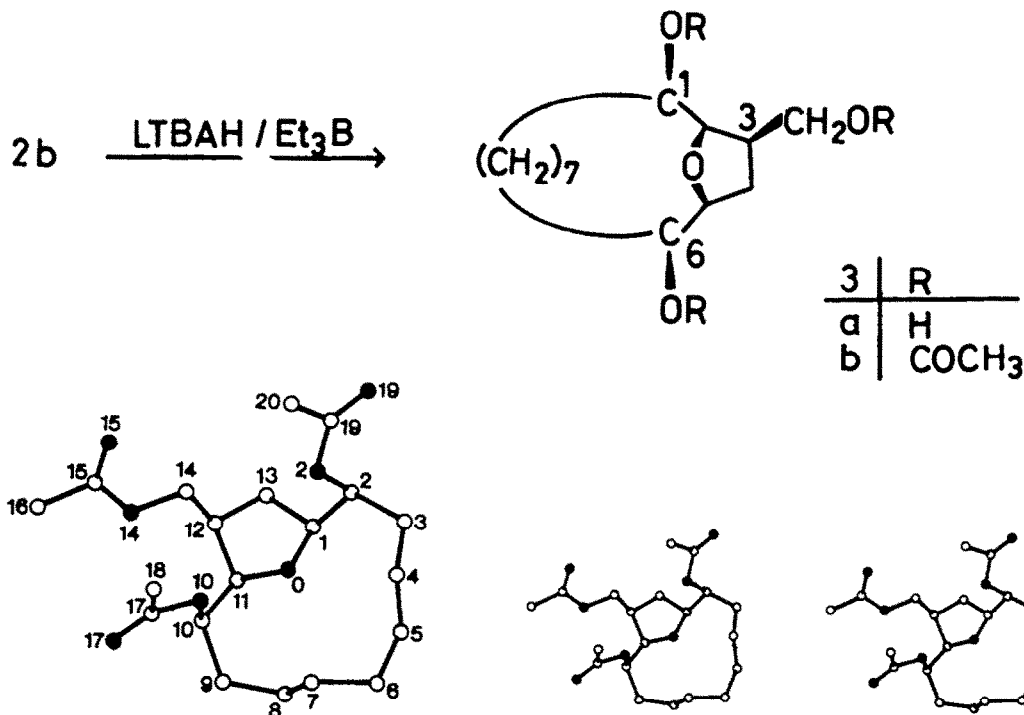


Abb. 1a. Darstellung eines Moleküls von 3b - Abb. 1b. Stereobild von 3b
Die Bezifferung ist willkürlich

Da bei der Abwandlung 3a - 3b die Chiralität an den fünf Stereozentren nicht berührt wird, kann auch dem Triol 3a diese relative Konfiguration zugeordnet werden. In Abb. 1b ist die all-cis-Trisubstitution des Tetrahydrofurans, das in einer etwas verdrehten Briefumschlag-Konformation vorliegt, zu erkennen. Bemerkenswert ist auch, daß die Sauerstoffbrücke etwas nach oben, d.h. in die gleiche Richtung wie die drei Acetoxysubstituenten weist.

Bei der Synthese von 3a und 3b erfolgt somit die Festlegung der relativen Konfigurationen an C-2, C-3 und C-5 bei der Diels-Alder-Reaktion zu 1a, während diejenigen an C-1 und C-6 durch die diastereoselektive Reduktion des Diketoesters 2b zum Triol 3a bestimmt werden. 3a fällt dabei mit einer Diastereomerenreinheit von $\geq 95\%$ (NMR-Nachweisgrenze) an.

Die hohe Selektivität des Schrittes 2b - 3a könnte folgende Ursache haben: Bei der Umsetzung von LTBAH mit Triethylboran entsteht intermediär Lithiumtriethylborhydrid⁸. Sterisch gehinderte Trialkylborhydride reduzieren cyclische Ketone hochstereoselektiv, wobei das Hydridion von der sterisch weniger gehinderten Seite angreift^{8,9}. Im Fall von 2b, bei dem der Carbomethoxysubstituent und die 2,5-

anellierte Brücke auf der gleichen Seite des Tetrahydrofuranringes liegen, dürfte das Hydrid bevorzugt von der entgegengesetzten Seite, d.h. in Formel 2 von hinten, angreifen.

Vorversuche mit einem zu 2b verwandten Diketon (2b, $(\text{CH}_2)_6$ statt $(\text{CH}_2)_7$, H statt COOCH_3 an C-1) weisen auf die Bedeutung der Carbomethoxygruppe für die beobachtete Diastereoselektivität hin. Fehlt dieser Substituent, so bildet sich ein Diastereomergemisch mehrerer Diole¹⁰. Andererseits bleibt die Selektivität bei Variation der Kettenlänge (2b, $(\text{CH}_2)_4$ und $(\text{CH}_2)_{10}$ statt $(\text{CH}_2)_7$) erhalten¹¹, so daß die vorgestellte Reaktionsfolge eine größere Anwendungsbreite haben dürfte. Da außerdem die zu 1a homologe endo-Carbonsäure mit einer Hexamethylenbrücke (1a, $(\text{CH}_2)_6$ statt $(\text{CH}_2)_7$) bereits enantiomerenrein vorliegt und ihre absolute Konfiguration von uns bestimmt wurde¹, sollte auch die Ausweitung auf die entsprechenden optisch aktiven Verbindungen möglich sein. Aus Abb. 1b und aus Modellbetrachtungen geht hervor, daß im Triol 3a Konformationen möglich sind, in denen alle vier Sauerstoffe nahe beieinander liegen. Es sollte daher lohnend sein, Verbindungen des Typs 3 - gegebenenfalls nach Einbau weiterer Ethersauerstoffe in die Oligomethylenkette - im Hinblick auf komplexbildende Eigenschaften zu prüfen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Gerät nach Dr. Tottoli der Fa. Büchi, Flawil Schweiz, bestimmt und sind nicht korrigiert. IR-Spektren: Infrarot-Gitterspektrometer Perkin-Elmer 283 B. - ¹H-NMR-Spektren: Varian EM 390 (90 MHz), Bruker AM 300 (300 MHz), TMS als interner Standard. Wenn nicht anders angegeben, handelt es sich um 90-MHz-Spektren. - ¹³C-NMR-Spektren: Bruker AM 300 (75.469 MHz) und HX 90 R (22.63 MHz). TMS als interner Standard. Wenn nicht anders angegeben, handelt es sich um 75-MHz-Spektren. Die zuerst genannte Aussage zur Multiplizität von Signalen bezieht sich nur auf die ¹J_{C-H}-Kopplung. - Massenspektren: Finnigan MAT 8230. Angegeben sind nur der Molekül- und Basis-Peak sowie besonders charakteristische Fragment-Peaks. Die Elementaranalysen führte das Mikroanalytische Laboratorium Ilse Beetz, D-8640 Kronach, durch. - Ozonolysen wurden mit dem Labor-Ozonisator 301 der Fa. Erwin Sander, D-3162 Uetze-Eltze, durchgeführt. - Für säulenchromatographische Trennungen oder Filtrationen wurden Kieselgel 60 (Korngröße 0.063-0.2 mm) oder Aluminiumoxid 90 (Korngröße 0.063-0.2 mm, Akt.-Stufe II-III nach Brockmann) der Fa. Merck, D-6100 Darmstadt, sowie neutrales bzw. basisches Aluminiumoxid (Akt.-Stufe I) der Fa. Woelm, D-3440 Eschwege, verwendet. Die Trocknung der Lösungsmittel und Reinigung der Reagenzien erfolgte nach Literaturverfahren oder durch Filtration über basisches Aluminiumoxid (Akt.-Stufe I).

(1R*, 2S*, 4S*)-(±)-1,2,3,4,6,7,8,9,10,11-Decahydro-5H-1,4-epoxybenzocyclonon-2-carbonsäure ((±)-1a): Man rührte 15.70 g (95.59 mmol) 5,6,7,8,9,10-Hexahydro-4H-cyclonona[c]furan und 6.57 ml (95.60 mmol) Acrylsäure bei Raumtemp. bis zur beginnenden Kristallisation (ca. 60 - 90 min) und ließ über Nacht stehen. Nach dem Absaugen und Waschen mit Ether erhielt man 20.07 g (89%) (±)-1a als farblose Kristalle vom Schmp. 110 - 111°C. IR (KBr): $\nu = 3600 - 2340 \text{ cm}^{-1}$ (OH, breit), 1700 (C=O), 1230 (C-O). - ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.30 - 1.80$ (m, 11H, 5 CH₂, 1H an C-3), 1.90 - 2.50 (m, 5H, 2 CH₂, 1H an C-3), 3.07 - 3.30 (m, 1H, 2-H), 4.71 (d, $J = 4.5 \text{ Hz}$, 1H, 4-H), 4.88 (d, $J = 4.5 \text{ Hz}$, 1H, 1-H), 9.84 - 11.00 (s, breit, austauschbar, 1H, COOH). - ¹³C-NMR (CDCl₃, 0°C): $\delta = 177.63$ (s, C=O), 142.90, 137.60 (jeweils s, C=C), 83.47, 83.07 (jeweils d, C-O-C), 44.22 (d, C-2), 28.37, 26.72, 26.22, 25.34, 24.93, 24.81, 24.58, 23.94 (8t, 8 CH₂). - MS (70 eV): m/z (%) = 236 (15, M⁺), 164 (78, M - C₃H₄O₂), 136 (100, M - C₃H₄O₂ - CO), 135 (46), 121

(27), 96 (56), 91 (25), 79 (27), 77 (22). -

$C_{14}H_{20}O_3$ (236.3) Ber. C, 71.16; H, 8.53; Gef. C, 71.12; H, 8.62.

(1R*,2S*,4S*)-(±)-1,2,3,4,6,7,8,9,10,11-Decahydro-5H-1,4-epoxybenzocyclononen-2-carbonsäure-methylester ((±)-1b): 754 mg (3.19 mmol) (±)-1a in 20 ml Ether und 10 ml Dichlormethan wurden mit etherischer Diazomethanlösung bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von wenig Kieselgel zur Zerstörung des Diazomethanüberschusses und Filtration mit Ether über Kieselgel erhielt man 730 mg (91%) (±)-1b als hellgelbes Öl.

IR (Film): $\nu = 1740\text{ cm}^{-1}$ (C=O), 1197, 1175 (C-O). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.35 - 1.80$ (m, 11H, 5 CH_2 , 3-H), 1.86 - 2.55 (m, 5H, 2 CH_2 , 3-H), 3.01 - 3.26 (m, 1H, 2-H), 3.63 (s, 3H, CH_3), 4.68 (d, $J = 4.8$ Hz, 1H, 4-H), 4.84 (d, $J = 4.8$ Hz, 1H, 1-H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , Bruker HX 90 R): $\delta = 172.48$ (s, C=O), 142.98, 138.04 (jeweils s, C=C), 83.87, 83.25 (jeweils d, C-O-C), 51.37 (q, CH_3), 44.39 (d, C-2), 28.82, 27.20, 26.65, 25.54, 25.25, 25.05, 24.92, 24.27 (8t, 8 CH_2). - MS (70 eV): m/z (%) = 250 (10, M^+), 164 (59, $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$), 136 (100, $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2] - \text{CO}$), 135 (40), 121 (23), 96 (48), 91 (27), 79 (29), 77 (25), 55 (32).

$C_{15}H_{22}O_3$ (250.3) Ber. C, 71.97; H, 8.86; Gef. C, 71.73; H, 8.89.

(1R*,2S*,12R*)-(±)-3,11-Dioxo-2,12-epoxycyclotridecan-1-carbonsäure ((±)-2a):

In eine auf -70°C gekühlte Lösung von 7.12 g (30.13 mmol) (±)-1a in 150 ml trockenem Methanol leitete man ca. 30 min lang einen Sauerstoff-Ozonstrom ein, bis sich die Reaktionslösung blau färbte. Anschließend spülte man mit Stickstoff bis zur Entfärbung der Lösung und gab 1.15 g (15.10 mmol) Thioharnstoff in 100 ml Methanol zu. Nach Entfernen des Methanols am Rotavapor wurde der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und zur Entfernung des Thioharnstoffdioxids dreimal mit Wasser gewaschen. Aus der organischen Phase isolierte man nach Trocknen über Natriumsulfat und Kristallisation aus Dichlormethan/Pentan 7.30 g (90%) (±)-2a als farblose Kristalle vom Schmp. $134 - 135^\circ\text{C}$.

IR (KBr): $\nu = 3160 - 2360\text{ cm}^{-1}$ (OH, breit), 1715 - 1695 (C=O, aufgespalten), 1265 (C-O). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.07 - 1.97$ (m, 10H, 5 CH_2), 2.04 - 2.64 (m, 4H, 2 CH_2), 2.70 - 3.16 (m, 2H, CH_2), 3.20 - 3.67 (m, 1H, 1-H), 4.34 (t, $J = 8.7$ Hz, 1H, 12-H), 4.57 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, 2-H), 7.15 - 8.75 (s, breit, austauschbar, 1H, COOH). - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 210.59$, 208.63 (2s, 2 C=O), 176.10 (s, COOH), 84.49, 84.10 (jeweils d, C-O-C), 45.63 (d, C-1), 37.43, 35.96, 30.57, 26.01, 25.73, 22.94, 22.76, 21.53 (8t, 8 CH_2). - MS (CI): m/z (%) = 269 (37, $[\text{M}+1]^+$), 252 (16), 251 (100, $[\text{M}+1] - \text{H}_2\text{O}$), 250 (15), 223 (18, $[\text{M}+1] - \text{CH}_2\text{O}_2$).

$C_{14}H_{20}O_5$ (268.3) Ber. C, 62.67; H, 7.51; Gef. C, 62.75; H, 7.36.

(1R*,2S*,12R*)-(±)-3,11-Dioxo-2,12-epoxycyclotridecan-1-carbonsäure-methylester ((±)-2b): 1.48 g (5.52 mmol) (±)-2a in 100 ml Dichlormethan wurden mit etherischer Diazomethanlösung bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt und 15 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von wenig Kieselgel, Abfiltrieren und Kristallisation aus Ether/Pentan erhielt man 1.43 g (92%) (±)-2b in Form farbloser Kristalle vom Schmp. 58°C .

IR (KBr): $\nu = 1728\text{ cm}^{-1}$ (C=O, Ester), 1712 (C=O, Keton), 1240 (C-O). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.10 - 2.00$ (m, 10H, 5 CH_2), 2.10 - 2.60 (m, 4H, 2 CH_2), 2.78 - 3.16 (m, 2H, CH_2), 3.37 (q, $J = 8.7$ Hz, 1H, 1-H), 3.65 (s, 3H, CH_3), 4.35 (t, $J = 8.7$ Hz, 1H, 12-H), 4.56 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H, 2-H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 210.64$, 209.04

(2s, 2 C=O), 172.06 (s, COOCH_3), 84.30, 84.25 (jeweils d, C-O-C), 52.15 (q, CH_3), 45.42 (d, C-1), 37.09, 35.97, 30.83, 25.86, 25.54, 22.67, 22.60, 21.53 (8t, 8 CH_2). - MS (CI): m/z (%) = 283 (54, $[\text{M}+1]^+$), 265 (13, $[\text{M}+1] - \text{H}_2\text{O}$), 252 (15), 251 (100, $[\text{M}+1] - \text{CH}_4\text{O}$), 250 (11), 223 (30, $[\text{M}+1] - \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$), 205 (12), 69 (16).

(1R*,2R*,3R*,5S*,6S*)-(±)-3-Hydroxymethyl-2,5-epoxycyclotridecan-1,6-diol ((±)- $\underline{3a}$): Zu einer Suspension von 5.69 g (22.38 mmol) Lithiumaluminium-tri-tert.-butoxyhydrid (LTBAH) in 6 ml trockenem Tetrahydropyran (THP) gab man 1.05 g (3.73 mmol) (±)- $\underline{2b}$ in ca. 15 ml THP, tropfte dann unter Stickstoff innerhalb von 15 min 22.38 ml (22.38 mmol) 1M Triethylboranlösung in THP zu und rührte 6 h bei Raumtemp. Unter Eis-Kochsalz-Kühlung hydrolysierte man innerhalb von 30 min mit einem Gemisch aus 20 ml 3N Natronlauge und 10 ml 30-proz. Wasserstoffperoxidlösung und rührte anschließend 1 h bei Raumtemp. Nach Absaugen und Waschen des Niederschlages mit Dichlormethan wurde noch dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden dann mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bei 50°C eingeeengt. Das verbleibende hellgelbe Öl trocknete man über Nacht i. Ölpumpenvak.. Beim leichten Erwärmen mit Ether löste sich der Rückstand zunächst und kristallisierte dann. Ausb. nach Waschen mit Ether 825 mg (86%) farbloses Triol (±)- $\underline{3a}$ vom Schmp. 132°C.

IR (KBr): $\nu = 3800 - 3010 \text{ cm}^{-1}$ (OH, breit), 1065 (C-O). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , Bruker AM 300): $\delta = 1.13 - 1.72$ (m, 12H, je 2H an C-4, C-8, C-9, C-10, C-11, C-12), 1.81 - 2.17 (m, 4H, 2H an C-7, 2H an C-13), 2.32 - 2.47 (m, 1H, 3-H), 3.61 - 3.80 (m, 2H, CH_2OH), 3.80 - 3.98 (m, 4H, davon 1H austauschbar) und 4.05 (s, breit, 1H) [zusammen 5H: 1-H, 2-H, 5-H, 6-H, OH], 4.27 (s, breit, austauschbar, 1H, OH), 4.44 (s, breit, austauschbar, 1H, OH). - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 82.07$, 79.58 (2d, C-2, C-5), 71.37, 69.92 (2d, C-1, C-6), 62.45 (t, CH_2OH), 43.03 (d, C-3), 34.55, 34.44 (2t, C-7, C-13), 32.22, 27.06, 25.77, 25.22, 22.12, 21.47 (6t, C-4, C-8, C-9, C-10, C-11, C-12). - $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD): $\delta = 83.04$, 81.52 (2d, C-2, C-5), 72.05, 71.30 (2d, C-1, C-6), 63.44 (t, CH_2OH), 45.12 (d, C-3), 34.92, 34.35 (2t, C-7, C-13), 32.53, 27.18, 26.59, 25.98, 23.46, 23.38 (6t, C-4, C-8, C-9, C-10, C-11, C-12). - MS (CI): m/z (%) = 259 (68, $[\text{M}+1]^+$), 241 (37, $[\text{M}+1] - \text{H}_2\text{O}$), 239 (13), 224 (15), 223 (100, $[\text{M}+1] - 2 \text{H}_2\text{O}$), 205 (12, $[\text{M}+1] - 3 \text{H}_2\text{O}$), 157 (12), 101 (12), 84 (20), 69 (13).

$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_4$ (258.4) Ber. C, 65.09; H, 10.14; Gef. C, 64.80; H, 9.95.

(1R*,2R*,3R*,5S*,6S*)-(±)-3-Acetoxyethyl-1,6-diacetoxy-2,5-epoxycyclotridecan ((±)- $\underline{3b}$): 634 mg (2.45 mmol) (±)- $\underline{3a}$, 10 ml (0.11 mol) Acetanhydrid und 10 ml trockenes Pyridin werden 5 h bei Raumtemp. gerührt, anschließend in Wasser gegossen und mit Ether extrahiert. Die organische Phase wurde fünfmal mit 1N Salzsäure, dreimal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und zweimal mit Wasser gewaschen, eingeeengt und mit Ether über basisches Aluminiumoxid (Akt.-St. II - III) filtriert. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Einengen am Rotavapor erhielt man aus Ether/Pentan 602 mg (64%) farbloses (±)- $\underline{3b}$ vom Schmp. 75 - 76°C.

IR (CCl_4): $\nu = 1730 \text{ cm}^{-1}$ (C=O, aufgespalten, Ester), 1260, 1240, 1040 (C-O). - $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , Bruker AM 300): $\delta = 1.22 - 2.18$ (m, 14H, je 2H an C-7, C-8, C-9, C-10, C-11, C-12, C-13), 1.40 (ddd, $J = 12.5, 9.1, 6.9 \text{ Hz}$, 1H, endo-4-H), 1.71 (ddd, $J = 12.5, 8.1, 6.6 \text{ Hz}$, 1H, exo-4-H), 1.80, 1.82, 1.84 (3s, 9H, 3CH_3), 2.26 (dddd, $J = 8.1, 7.9, 7.6, 7.4, 6.9 \text{ Hz}$, 1H, 3-H), 3.49 (dd, $J = 7.4, 2.1 \text{ Hz}$, 1H, 2-H), 3.55 (ddd, $J = 9.1, 6.6, 2.7 \text{ Hz}$, 1H, 5-H), AB-Teil von ABX bei 4.30 (H_A) und 4.09 (H_B) ($J_{AB} = 10.8 \text{ Hz}$, $J_{AX} = 7.6 \text{ Hz}$, $J_{BX} = 7.9 \text{ Hz}$, 2H, OCH_2), 5.12 (ddd,

$J = 7.2, 2.9, 2.7$ Hz, 1H, 6-H), 5.20 (ddd, $J = 4.9, 4.5, 2.1$ Hz, 1H, 1-H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 170.80, 170.31, 170.06$ (3s, 3 C=O), 79.28, 78.41 (2d, C-2, C-5), 72.72, 72.55 (2d, C-1, C-6), 64.41 (t, CH_2OAc), 40.58 (d, C-3), 31.34, 30.10 (2t, C-7, C-13), 28.56, 25.62, 24.91, 24.51, 23.11, 22.04 (6t, C-4, C-8, C-9, C-10, C-11, C-12), 21.38, 21.10, 20.79 (3q, 3 CH_3). - MS (CI): m/z (%) = 385 (9, $[\text{M}+1]^+$), 325 (29, $[\text{M}+1] - \text{CH}_3\text{COOH}$), 266 (18), 265 (100, $[\text{M}+1] - 2 \text{CH}_3\text{COOH}$), 223 (11), 205 (15, $[\text{M}+1] - 3 \text{CH}_3\text{COOH}$).

$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_7$ (384.5) Ber. C, 62.48; H, 8.39; Gef. C, 62.43; H, 8.18.

Röntgenstrukturanalyse von (\pm)- $\underline{\underline{3b}}^{12}$: Vermessen wurde ein farbloser, transparenter Einkristall der Größe 0.9 x 1.0 x 1.2 mm, der durch langsames Kristallisieren aus Ether/Pentan erhalten worden war. Die Zellparameter wurden auf der Basis von 15 Reflexen auf einem Syntex-P3-Vierkreisdiffraktometer bestimmt. 4858 Reflexintensitäten wurden nach dem ω -Verfahren (Molybdänstrahlung, Graphitmonochromator) mit einem Scanbereich von 1° und einer Scangeschwindigkeit zwischen 0.5 und 29.3 Grad/min in Abhängigkeit von der Höhe der Reflexintensität gemessen. Bei $2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$ wurden 4145 beobachtete Reflexe hkl ($F > 3\sigma(F)$) erhalten, die zur Strukturbestimmung verwendet wurden. Die Auswertung erfolgte auf einer Rechenanlage Eclipse S/250. Die Struktur wurde mit Hilfe Direkter Methoden gelöst. Die Verfeinerungen der Parameter wurden mit der Methode der kleinsten Quadrate vorgenommen und führten bei anisotroper Beschreibung zu $R(\text{aniso}) = 0.055$. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet und mit isotroper Beschreibung bei den Verfeinerungen berücksichtigt. Verwendet wurde das SHELXTL-Programm.

Kristallstrukturdaten: Kristallklasse triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 947.4(4)$, $b = 1345.3(5)$, $c = 886.7(4)$ pm, $\alpha = 107.87(3)^\circ$, $\beta = 100.89(3)^\circ$, $\gamma = 85.36(3)^\circ$
 $Z = 2$, $d_{\text{ber}} = 1.209 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Tab. 1. Ortsparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturkoeffizienten ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von $\underline{\underline{3b}}$ (Standardabweichungen). Die isotropen Temperaturkoeffizienten U_{eq} wurden aus den anisotropen Temperaturkoeffizienten berechnet (U definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors)

	x	y	z	U		x	y	z	U
0	8483(1)	2207(1)	-854(2)	50(1)*	C(12)	7531(2)	810(2)	-3037(3)	51(1)*
C(1)	9436(2)	1350(2)	-691(3)	54(1)*	C(13)	8860(3)	392(2)	-2098(3)	62(1)*
C(2)	10977(2)	1625(2)	-629(3)	58(1)*	C(14)	7906(2)	1027(2)	-4506(3)	55(1)*
O(2)	10971(2)	1904(1)	-2091(2)	59(1)*	O(14)	6571(2)	1171(1)	-5525(2)	58(1)*
C(3)	11639(3)	2498(2)	827(3)	70(1)*	C(15)	6673(3)	1214(2)	-6997(3)	62(1)*
C(4)	10908(3)	3583(2)	1081(3)	65(1)*	O(15)	7794(2)	1194(2)	-7434(2)	89(1)*
C(5)	9903(3)	3857(2)	2322(3)	65(1)*	C(16)	5225(3)	1299(2)	-7945(3)	87(1)*
C(6)	8901(3)	4795(2)	2229(3)	71(1)*	C(17)	6093(3)	3594(2)	-4016(3)	56(1)*
C(7)	7709(3)	4559(2)	739(3)	62(1)*	O(17)	4811(2)	3546(1)	-4374(2)	81(1)*
C(8)	6552(3)	3850(2)	820(3)	60(1)*	C(18)	7020(3)	4124(2)	-4713(3)	76(1)*
C(9)	5519(2)	3394(2)	-753(3)	59(1)*	C(19)	12181(3)	1693(2)	-2739(3)	61(1)*
C(10)	6127(2)	2625(2)	-2160(3)	48(1)*	O(19)	13232(2)	1274(1)	-2212(2)	81(1)*
O(10)	6903(1)	3177(1)	-2924(2)	47(1)*	C(20)	12005(3)	2085(2)	-4180(3)	82(1)*
C(11)	7134(2)	1777(2)	-1714(3)	47(1)*					

Tab. 2. Bindungslängen (pm) in $\underline{3b}$ (Standardabweichungen)

O-C(1)	143.2(3)	O-C(11)	142.4(2)
C(1)-C(2)	152.2(3)	C(1)-C(13)	154.3(3)
C(2)-O(2)	145.5(3)	C(2)-C(3)	152.3(3)
O(2)-C(19)	135.0(3)	C(3)-C(4)	153.4(4)
C(4)-C(5)	153.2(4)	C(5)-C(6)	153.0(4)
C(6)-C(7)	153.4(3)	C(7)-C(8)	153.5(4)
C(8)-C(9)	152.7(3)	C(9)-C(10)	153.1(3)
C(10)-O(10)	146.2(3)	C(10)-C(11)	152.5(3)
O(10)-C(17)	135.0(3)	C(11)-C(12)	153.6(3)
C(12)-C(13)	153.9(3)	C(12)-C(14)	152.8(4)
C(14)-O(14)	144.4(2)	O(14)-C(15)	134.6(3)
C(15)-O(15)	119.4(4)	C(15)-C(16)	148.1(4)
C(17)-O(17)	119.7(3)	C(17)-C(18)	149.8(4)
C(19)-O(19)	119.2(3)	C(19)-C(20)	150.2(4)

Tab. 3. Bindungswinkel ($^{\circ}$) in $\underline{3b}$ (Standardabweichungen)

C(1)-O-C(11)	107.0(2)	O-C(1)-C(2)	110.0(2)
O-C(1)-C(13)	106.1(2)	C(2)-C(1)-C(13)	115.0(2)
C(1)-C(2)-O(2)	105.8(2)	C(1)-C(2)-C(3)	116.9(2)
O(2)-C(2)-C(3)	109.6(2)	C(2)-O(2)-C(19)	117.3(2)
C(2)-C(3)-C(4)	117.1(2)	C(3)-C(4)-C(5)	114.7(2)
C(4)-C(5)-C(6)	113.1(2)	C(5)-C(6)-C(7)	113.5(2)
C(6)-C(7)-C(8)	113.0(2)	C(7)-C(8)-C(9)	115.7(2)
C(8)-C(9)-C(10)	118.2(2)	C(9)-C(10)-O(10)	110.8(2)
C(9)-C(10)-C(11)	114.7(2)	O(10)-C(10)-C(11)	107.9(2)
C(10)-O(10)-C(17)	116.1(2)	O-C(11)-C(10)	110.1(2)
O-C(11)-C(12)	104.3(2)	C(10)-C(11)-C(12)	120.1(2)
C(11)-C(12)-C(13)	100.5(2)	C(11)-C(12)-C(14)	115.5(2)
C(13)-C(12)-C(14)	110.7(2)	C(1)-C(13)-C(12)	104.9(2)
C(12)-C(14)-O(14)	107.6(2)	C(14)-O(14)-C(15)	116.3(2)
O(14)-C(15)-O(15)	123.2(2)	O(14)-C(15)-C(16)	110.6(2)
O(15)-C(15)-C(16)	126.3(3)	O(10)-C(17)-O(17)	124.6(3)
O(10)-C(17)-C(18)	110.6(2)	O(17)-C(17)-C(18)	124.8(2)
O(2)-C(19)-O(19)	124.3(3)	O(2)-C(19)-C(20)	109.8(2)
O(19)-C(19)-C(20)	125.9(3)		

Danksagung - Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die gewährte Unterstützung.

Literatur und Anmerkungen

1. Tetrahydrofurane und Lactone, II.-I. Mitteil.: W.Tochtermann, G.-R. Schröder, G. Snatzke, E.-M.Peters, K.Peters, H.G. von Schnering, eingereicht bei Chem.Ber.
2. Neueste Übersichten: T.L.Boivin, *Tetrahedron* **43**, 3309 (1987); H.J.Altenbach, *Nachr.Chem.Techn.Lab.* **36**, 382 (1988); sh. dazu auch die in Lit. 1. zitierte Literatur.
3. Neueste Arbeiten mit 2,5-überbrückten und 2,5-disubstituierten Tetrahydrofuranen: G.Adam, R.Zibuck, D.Seebach, *J.Am.Chem.Soc.* **109**, 6176 (1987); T.R.Hoye, S.A.Jenkins, ebenda **109**, 6197 (1987); B.Lygo, N.O.Connor, *Tetrahedron Lett.* **28**, 3597 (1987); T.Winkler, B.Ernst, *Helv.Chim.Acta* **71**, 120 (1988); R.L.Mulholland, Jr., A.R.Chamberlin, *J.Org.Chem.* **53**, 1082 (1988).

4. W.Tochtermann, M.Haase, *Chem.Ber.* 117, 2293 (1984); J.L.Jessen, G.Schröder, W.Tochtermann, *ebenda* 118, 3287 (1985).
5. J.Hunger, Chr.Wolff, W.Tochtermann, E.-M.Peters, K.Peters, H.G. von Schnering, *Chem.Ber.* 119, 2698 (1986).
6. M.E.Garst, T.A.Spencer, *J.Am.Chem.Soc.* 95, 250 (1973).
7. Alle neuen Verbindungen in dieser Arbeit sind racemisch. In den Formeln ist jeweils nur ein Enantiomer gezeichnet.
8. S.Krishnamurthy, H.C.Brown, *J.Org.Chem.* 44, 3678 (1979).
9. H.C.Brown, S.Krishnamurthy, *Tetrahedron* 35, 567 (1979). Sh. dazu auch R.J.Moss, B.Rideborn, *J.Org.Chem.* 50, 1381 (1985); 51, 1992 (1986).
10. Dissertation J.Konusch, Universität Kiel, 1987.
11. Geplante Diplomarbeit Ch. Salzbrenner, Universität Kiel, 1988.
12. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53028, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.