

**STEREOSELEKTIVE EPOXIDIERUNG VON  
DI-[3-O-(1,2:5,6-DIISOPROPYLIDEN)- $\alpha$ -D- UND  
 $\alpha$ -L-GLUCOFURANOSYL]-3,6-HEXANOOXEPIN-4,5-DICARBOXYLAT**

Werner Tochtermann<sup>a</sup>, Brigitta Popp<sup>a</sup>, Frank Ott<sup>a</sup>,  
Eva-Maria Peters<sup>b</sup>, Karl Peters<sup>b</sup> und Hans Georg von Schnering<sup>b</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität Kiel<sup>a</sup>, Olshausenstraße 40, D-2300 Kiel, Germany  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung<sup>b</sup>, Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80, Germany

(Received in Germany 30 March 1993)

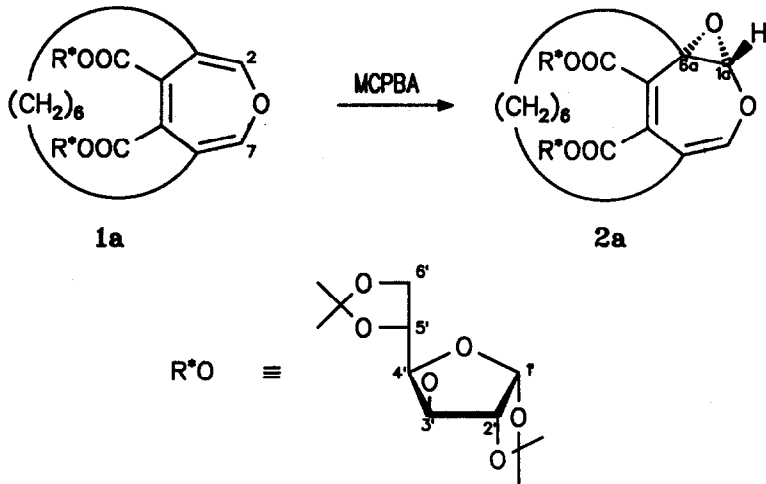
**Key Words:** Epoxidation; Absolute Configuration; Crystal Structure Analysis; Photochemistry

**Abstract:** Epoxidation of the oxepine diester (-)-1a leads to the oxirane (+)-2a with (*S,S*) configuration in high yield. (+)-1b on the other hand gives the (1*aR*,6*R*)-oxirane (-)-2b. (+)-2a undergoes photochemical ring closure to give (+)-(*S,S,S,S*)-3a in 90% yield.

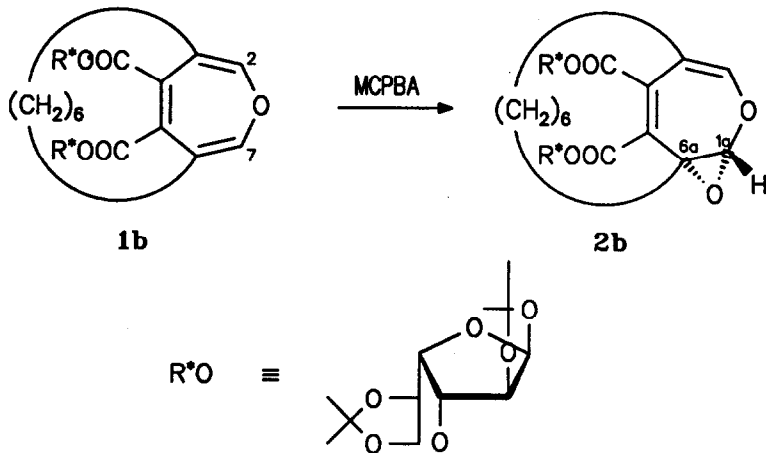
Stereoselektive Synthesen von Epoxiden sind wegen des hohen Synthesepotentials dieser Substanzklasse von großem Interesse<sup>1)</sup>. Seit 1980 haben wir zahlreiche Abwandlungsmöglichkeiten der leicht zugänglichen 3,6-Hexanooxepine des Typs 1 beschrieben<sup>2)</sup>. Wir berichten hier über eine einfache Möglichkeit zur stereoselektiven Epoxidierung der Oxepine (-)-1a und (+)-1b.

Die Umsetzung der Diisopropyliden- $\alpha$ -D- und  $\alpha$ -L-glucofuranosylester (-)-1a und (+)-1b<sup>3)</sup> mit *m*-Chlorperbenzoesäure (MCPBA) in siedendem Dichlormethan führte in bis zu 88proz. Reinausbeute zu den Epoxiden (+)-2a und (-)-2b.

Bei diesen Versuchen zeigten die in CDCl<sub>3</sub> und in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> aufgenommenen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren keine Hinweise auf ein zweites Diastereomer oder ein Diepoxid<sup>4)</sup> (Einzelheiten im Experimentellen Teil).



Schema 1.



Schema 2.

Die absolute Konfiguration von (+)-2a konnte durch Röntgenstrukturanalyse<sup>9)</sup> festgelegt werden. Aus der vorgegebenen Konfiguration der D-Glucufuranosyl-Gruppen folgt die (1a*S*,6a*S*)-Konfiguration im Oxiranring von (+)-2a. Dies entspricht in der willkürlichen Bezifferung von Abb. 1 der (2*S*,3*S*)-Konfiguration im Epoxyoxepin-Teil.

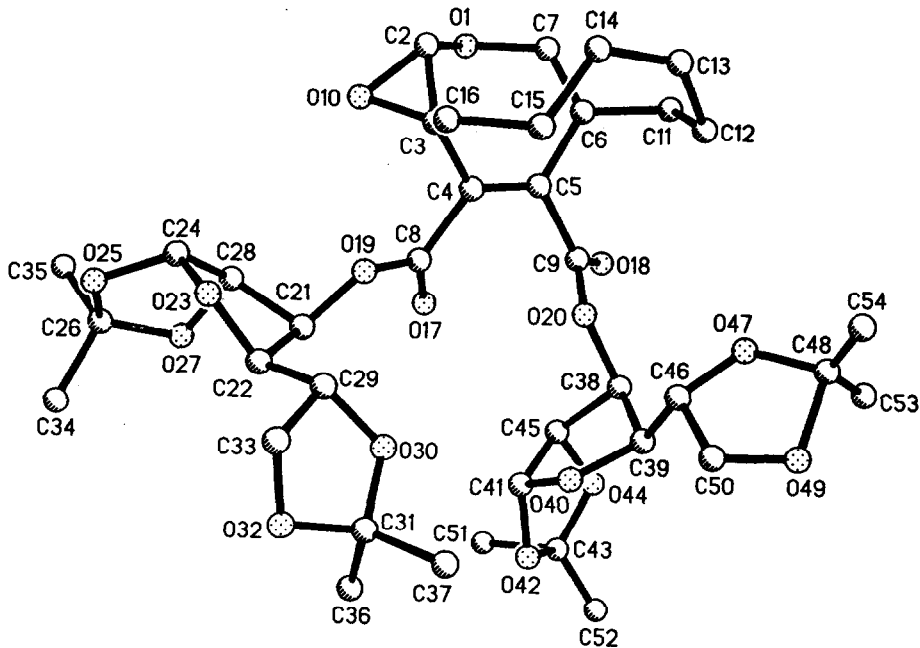


Abb. 1. Molekül (+)-2a im Kristall mit der willkürlichen Bezifferung der Atome. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] (Standardabweichungen): C(2)-C(3) 141.1(10), C(2)-O(10) 137.7(10), C(3)-O(10) 142.8(8), C(6)-C(7) 132.2(10); C(2)-C(3)-O(10) 58.0(4), C(3)-C(2)-O(10) 61.5(5), C(2)-O(10)-C(3) 60.5(4).

Das Enantiomer (-)-2b muß folglich die (1*a*R,6*a*R)-Konfiguration besitzen.

Wie läßt sich diese selektive Epoxidierung nur einer der beiden diastereotopen Enoletherdoppelbindungen von (-)-1a und (+)-1b erklären?

Auffällig war zunächst die erforderliche Verlängerung der Reaktionszeit im Vergleich zur analogen Umsetzung des 3,6-Hexanooxepin-4,5-dicarbonsäurediethylresters (1a, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O statt R'O)<sup>9</sup>.

Die optimierten Bedingungen der Synthese von (+)-2a und (-)-2b hatten beim Diethylrest (1a, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O statt R'O) zur vollständigen Diepoxidierung geführt<sup>9</sup>. Dies belegt die große Reaktionsträgheit der verbleibenden Enoletherdoppelbindung in (+)-2a und (-)-2b gegenüber *m*-Chlorperbenzoesäure.

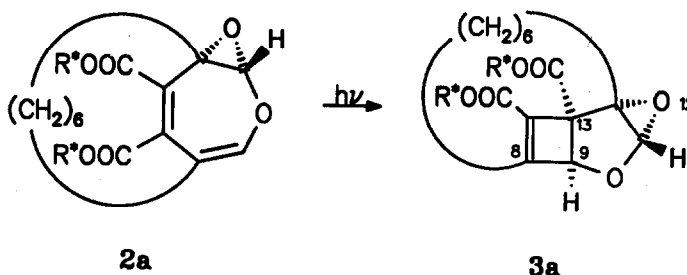
Die Röntgenstrukturanalyse<sup>9</sup> von (+)-2a (Abb. 1) zeigt nun unterschiedliche Verdrillungen der beiden Estercarbonylgruppen aus der C(4)=C(5)-Doppelbindungsebene. Der Torsionswinkel C(5)/C(4)-C(8)/O(17) beträgt -27.8 °, der Winkel C(4)/C(5)-C(9)/O(18) dagegen 126.2 ° bzw. 53.8 °. Ähnliche lokale Konformationen liegen an den beiden Estergruppen des zu 1a homologen Heptanoderivats [1a, (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub> statt (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>] vor<sup>9</sup>. Somit dürfte auch ein Rückschluß vom Produkt (+)-2a auf das Edukt (-)-1a erlaubt sein.

Diese konformativen Unterschiede können bewirken, daß die C(7)=C(6)-Doppelbindung aufgrund besserer

Konjugationsmöglichkeiten der Butadiencarbonsäureester-Partialstruktur elektronärmer ist als die C(2)=C(3)-Doppelbindung. Der elektrophile Angriff der Persäure<sup>9</sup> erfolgt dann bevorzugt - wie beobachtet (sh. Abb. 1) - an C(2)=C(3).

Die selektive Bildung nur eines Diastereomeren bei den Epoxidierungen von (-)-1a [ $\rightarrow$  (+)-2a] und von (+)-1b [ $\rightarrow$  (-)-2b] in siedendem Dichlormethan ist bemerkenswert. Möglicherweise führen die sperrigen Glucofuranosylreste auch in Lösung zu reaktionslenkenden Vorzugskonformationen. Das Ausbleiben der Diepoxidierung von (-)-1a und (+)-1b unter den angegebenen Bedingungen könnte auch auf eine hohe Prelog-Spannung in den entsprechenden Diepoxiden zurückzuführen sein (sh. dazu auch Abb. 1). Bei der photochemischen Umlagerung von (-)-1a und (+)-1b werden hohe Stereoselektivitäten (92-93% de) nur im Festkörper, nicht aber in etherischer Lösung beobachtet<sup>3</sup>. Auch die Dichlorcyclopropanierung von (-)-1a mit Chloroform/Natronlauge unter Phasentransfer-Katalyse führte in 59proz. Ausbeute zu einem bislang noch nicht getrennten Diastereomergemisch<sup>7</sup>.

Der einfache Zugang zu (+)-2a und (-)-2b ist präparativ wertvoll. Wir haben kürzlich über die Synthese überbrückter Methylfuranoside, ausgehend von dem racemischen, zu (+)-2a analogen Epoxyoxepindimethylester (2a, CH<sub>3</sub>O statt R<sup>\*</sup>O), berichtet<sup>9</sup>. Durch die hier vorgestellten Ergebnisse sollte diese Substanzklasse jetzt in zwei enantiomerenreinen Reihen zugänglich sein.



Schema 3.

Die im ersten Schritt erforderliche photochemische Cyclisierung (+)-2a  $\rightarrow$  (+)-3a konnte bereits in 90proz. Ausbeute verwirklicht werden. (+)-3a besitzt im Tetrahydrofuran-Teil die (S,S,S,S)-Konfiguration.

### EXPERIMENTELLER TEIL

IR-Spektren: Perkin-Elmer 283 B. - <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian EM 390 und Bruker AM 300, AC200 P; TMS als interner Standard. Wenn nicht anders angegeben, handelt es sich um 90-MHz-Spektren. - <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: AM 300 (75.492 MHz), AC 200 P (50.323 MHz); TMS als interner Standard. Die zuerst genannte

Aussage zur Multiplizität von Signalen bezieht sich nur auf die  $^1J_{\text{C,H}}$ -Kopplung. - Die Signale der Glucofuranosylgruppen sind mit einem Apostroph gekennzeichnet. - Mit \* gekennzeichnete Zuordnungen sind austauschbar. - Massenspektren: Finnigan MAT 8230. Angegeben sind nur der Molekül- und der Basis-Peak sowie besonders charakteristische Fragmentpeaks; weitere Einzelheiten siehe Lit.<sup>7)</sup>. - Röntgenstrukturanalyse: Siemens R3m/V Diffraktometer,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator; Strukturbestimmung: Direkte Methoden mit dem SHELXTL PLUS Programm (Siemens); Micro VAX II. - Drehwerte: Perkin-Elmer 241. - Säulenchromatographie: Kieselgel MN 60, Korngröße 0.04-0.063 mm, der Fa. Macherey-Nagel und Kieselgel, Korngröße 0.032-0.062 mm, der Fa. ICN, Eschwege. - Schmelzpunkte: Büchi-Gerät nach Dr. Tottoli.

**(+)-(1aS,6aS)-1a,6a-Dihydro-4,6a-hexano-oxireno[b]oxepin-5,6-dicarbonsäure-di-[3'-O-(1',2':5',6'-di-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranosyl)]ester [(+)-2a]**

a) 300 mg (0.41 mmol) 3,6-Hexanooxepin-di- $\alpha$ -D-glucofuranosylester (-)-1a<sup>3)</sup> wurden in 5 ml Dichlormethan gelöst und mit 92 mg (0.53 mmol) 85proz. *m*-Chlorperbenzoesäure (MCPBA) versetzt. Danach wurde 1 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. filtrierte man den Rückstand über wenig basisches Aluminiumoxid mit Dichlormethan. Anschließende Chromatographie an Kieselgel mit Ether/Pentan (1:1) lieferte in der ersten Fraktion 120 mg (40 %) nicht umgesetztes (-)-1a, in der zweiten erhielt man 165 mg (51 %) des Monoepoxids (+)-2a in Form feinsten Nadeln vom Schmp. 211-212 °C.

b) 1.85 g (2.48 mmol) (-)-1a in 20 ml Dichlormethan versetzte man mit 633 mg (2.57 mmol) MCPBA und erhitzte anschließend 4 h unter Rückfluß. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde mit Dichlormethan über neutrales Aluminiumoxid (Akt.-Stufe II-III) filtriert. Ausb. 1.67 g (88 %) (+)-2a vom Schmp. 211-212 °C (aus Ether/Pentan).

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 91.6$ ,  $[\alpha]_{578}^{20} + 97.7$ ,  $[\alpha]_{546}^{20} + 118.0$ ,  $[\alpha]_{436}^{20} + 291.1$  (c 0.98,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). - IR (KBr):  $\nu = 1738, 1705 \text{ cm}^{-1}$  (Ester-C=O). -  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.21 - 2.19 \text{ ppm}$  (m, 10 H, CH,  $\text{CH}_2$ ), darin bei 1.29 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.31 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.32 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.37 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.41 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.44 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.54 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.61 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.35 - 2.56 (m, 2 H, =C- $\text{CH}_2$ ), 3.94 - 4.28 (m, 8 H, 4'-H, 5'-H, 6'-H), 4.62 (d,  $J = 3.7 \text{ Hz}$ , 1 H, 2'-H), 4.93 (d,  $J = 3.7 \text{ Hz}$ , 1 H, 2'-H), 5.09 (s, 1 H, 1a-H), 5.35 (d,  $J = 2.6 \text{ Hz}$ , 1 H, 3'-H), 5.41 (d,  $J = 2.7 \text{ Hz}$ , 1 H, 3'-H), 5.88 (d,  $J = 3.6 \text{ Hz}$ , 1 H, 1'-H), 5.94 (d,  $J = 3.7 \text{ Hz}$ , 1 H, 1'-H), 6.82 (d,  $J = 1.6 \text{ Hz}$ , 1 H, 3-H). -  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.01 - 1.80 \text{ ppm}$  (m, 10 H, CH,  $\text{CH}_2$ ), darin bei 1.02 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.11 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.32 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.38 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.40 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.41 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.48 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.49 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.58 - 2.65 (m, 2 H, =C- $\text{CH}_2$ ), 4.09 - 4.20 (m, 4 H, 4'-H, 5'-H, 6'-H), 4.44 - 4.63 (m, 4 H, 4'-H, 5'-H, 6'-H), 4.73 (s, 1 H, 1a-H), 5.36 (d,  $J = 3.5 \text{ Hz}$ , 1 H, 2'-H), 5.37 (d,  $J = 3.6 \text{ Hz}$ , 1 H, 2'-H), 5.80 (d,  $J = 2.8 \text{ Hz}$ , 1 H, 3'-H), 5.84 (d,  $J = 2.7 \text{ Hz}$ , 1 H, 3'-H), 5.96 (d,  $J = 3.6 \text{ Hz}$ , 1 H, 1'-H), 6.18 (d,  $J = 3.7 \text{ Hz}$ , 1 H, 1'-H), 6.23 (d,  $J = 1.7 \text{ Hz}$ , 1 H, 3-H). -  $^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 21.65 \text{ ppm}$  (q,  $\text{CH}_3$ ), 23.67 (q,  $\text{CH}_3$ ), 25.08 (q,  $\text{CH}_3$ ), 25.22 (q,  $\text{CH}_3$ ), 25.45 (t,  $\text{CH}_2$ ), 26.27 (t,  $\text{CH}_2$ ), 26.44 (t,  $\text{CH}_2$ ), 26.74 (t,  $\text{CH}_2$ ), 26.81 (2 q, 2  $\text{CH}_3$ ), 26.93 (q,  $\text{CH}_3$ ), 27.67 (t,  $\text{CH}_2$ ), 29.40 (t,  $\text{CH}_2$ ), 31.39 (t,  $\text{CH}_2$ ), 62.31 (s, C-6a), 67.57 (t,  $\text{CH}_2$ ), 67.72 (t,  $\text{CH}_2$ ), 72.47 (d, C-5'), 72.53 (d, C-5'), 77.66 (d, C-4'), 77.68 (d, C-4'), 79.88 (d, C-3'), 79.92 (d, C-3'), 81.62 (d, C-2'), 83.10 (d, C-2'), 93.77 (d, C-1a), 105.30 (2 d, 2 C-1'), 109.45 (s, C-7')\*, 109.61 (s, C-7')\*, 112.42 (s, C-8')\*, 112.53 (s, C-8')\*, 129.39 (s, C-4), 130.14

(s, C-6), 140.93 (s, C-5), 145.53 (d, C-3), 163.22 (s, C=O), 164.91 (s, C=O). - MS (70eV):  $m/z$  (%) = 749 ( $M^+ -CH_3$ , 32); 101 ( $C_3H_9O_2^+$ , 100);  $C_{38}H_{52}O_{16}$  (764.8): Ber. C, 59.68; H, 6.85; Gef. C, 59.55; H, 6.83%.

Kristallstrukturdaten von (+)-2a<sup>5</sup>:

Formel  $C_{38}H_{52}O_{16}$ . - Molmasse 764.8. - Kristallgröße [mm] 0.15 × 1.1 × 0.1 (aus Ether/Pentan bei Raumtemp.). Gitterkonstanten (Standardabweichungen)  $a = 1306.2(4)$ ,  $b = 1252.8(2)$ ,  $c = 1229.6(3)$  pm;  $\beta = 90.71(2)^\circ$ . -  $d(\text{ber}) = 1.262 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . - Absorptionskoeffizient =  $0.09 \text{ mm}^{-1}$ . - Kristallklasse monoklin, Raumgruppe  $P2_1$ ,  $Z = 2$ . - Anzahl gemessener Intensitäten 5026 zwischen  $\Theta = 1.75^\circ - 27.5^\circ$  (Wyckoff-Verfahren). - Anzahl unabhängiger Reflexe: 4829;  $R, R_w = 0.105, 0.070$ . Differenz-Fourier-Synthese: Größte Restdichte =  $0.47 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ; größter Restfehler =  $0.37 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ; Absorptionskorrektur:  $\psi$ -scan; Extinktionskorrektur keine.

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

	x	y	z	$U_{eq}$
O (1)	-5556 (5)	-2228 (8)	694 (5)	106 (2)
C (2)	-5757 (5)	-2779 (7)	-285 (7)	91 (3)
C (3)	-5146 (5)	-2557 (6)	-1199 (5)	77 (2)
C (4)	-4449 (4)	-1600 (5)	-1117 (4)	50 (2)
C (5)	-3741 (4)	-1535 (5)	-366 (4)	54 (2)
C (6)	-3755 (5)	-2224 (6)	635 (4)	67 (2)
C (7)	-4625 (7)	-2481 (6)	1105 (5)	81 (3)
C (8)	-4603 (4)	-272 (6)	-1918 (4)	57 (2)
C (9)	-2910 (4)	-703 (6)	-351 (4)	59 (2)
O (10)	-6198 (3)	-2252 (6)	-1154 (5)	123 (2)
C (11)	-2786 (6)	-2662 (7)	1095 (5)	108 (3)
C (12)	-2219 (6)	-3326 (8)	269 (7)	127 (4)
C (13)	-2647 (9)	-4379 (8)	-86 (8)	158 (5)
C (14)	-3692 (6)	-4436 (6)	-638 (6)	110 (4)
C (15)	-3752 (7)	-3877 (6)	-1736 (5)	117 (4)
C (16)	-4802 (7)	-3425 (6)	-2025 (5)	115 (3)
O (17)	-4409 (3)	202 (5)	-1719 (3)	65 (1)
O (18)	-2718 (3)	-81 (5)	391 (3)	82 (2)
O (19)	-5009 (3)	-1048 (5)	-2853 (3)	69 (1)
O (20)	-2408 (2)	-751 (5)	-1280 (2)	53 (1)
C (21)	-5371 (4)	-249 (6)	-3601 (4)	65 (2)
C (22)	-5360 (4)	-681 (6)	-3745 (4)	63 (2)
O (23)	-6200 (3)	-1386 (5)	-4808 (3)	76 (1)
C (24)	-6988 (5)	-977 (6)	-4165 (5)	78 (2)
O (25)	-7733 (3)	-448 (5)	-4816 (4)	100 (2)
C (26)	-7739 (5)	679 (6)	-4539 (5)	74 (2)
O (27)	-6865 (3)	852 (5)	-3883 (3)	74 (1)
C (28)	-6526 (4)	-141 (5)	-3412 (4)	66 (2)

C (29)	-4393 (4)	-1272 (6)	-5063 (4)	71 (2)
O (30)	-3530 (3)	-616 (5)	-4903 (3)	76 (1)
C (31)	-3164 (5)	-272 (6)	-5942 (5)	78 (2)
O (32)	-3937 (3)	-583 (5)	-6702 (3)	87 (2)
C (33)	-4395 (5)	-1494 (7)	-6272 (5)	89 (3)
C (34)	-7642 (5)	1300 (7)	-5548 (5)	109 (3)
C (35)	-8695 (5)	928 (7)	-3926 (6)	121 (3)
C (36)	-3136 (6)	915 (7)	-5964 (5)	111 (3)
C (37)	-2169 (5)	-791 (7)	-6183 (5)	113 (3)
C (38)	-1584 (3)	14 (5)	-1426 (4)	56 (3)
C (39)	-945 (4)	-338 (5)	-2373 (4)	63 (2)
O (40)	-1488 (3)	26 (5)	-3310 (3)	78 (1)
C (41)	-2056 (5)	946 (6)	-3062 (4)	76 (2)
O (42)	-1516 (4)	1862 (5)	-3424 (3)	113 (3)
C (43)	-1385 (5)	2574 (6)	-2557 (5)	87 (3)
O (44)	-1347 (3)	1912 (5)	-1626 (3)	78 (1)
C (45)	-2043 (4)	1063 (5)	-1829 (4)	63 (2)
C (46)	-809 (4)	-1559 (6)	-2508 (5)	71 (2)
O (47)	-393 (3)	-1976 (5)	-1529 (3)	88 (2)
C (48)	550 (6)	-2397 (9)	-1736 (7)	120 (4)
O (49)	847 (4)	-1953 (6)	-2751 (5)	147 (3)
C (50)	-21 (5)	-1839 (6)	-3359 (5)	83 (2)
C (51)	-2277 (6)	3376 (7)	-2497 (6)	118 (3)
C (52)	-356 (6)	3093 (6)	-2673 (7)	141 (4)
C (53)	1294 (6)	-2000 (12)	-955 (8)	306 (12)
C (54)	506 (10)	-3576 (9)	-1639 (9)	239 (8)

**(+)-(1aR,6aR)-1a,6a-Dihydro-4,6a-hexano-oxireno[b]oxepin-5,6-dicarbonsäure-di-[3'-O-(1',2':5',6'-di-O-isopropyliden- $\alpha$ -L-glucofuranosyl)]ester [(-)-2b]**

308 mg (0.41 mmol) (+)-1b<sup>9</sup> in 20 ml Dichlormethan wurden analog zu 1b) mit 140 mg (0.57 mmol) MCPBA umgesetzt und anschließend aufgearbeitet. Ausb. 249 mg (79 %) (-)-2b vom Schmp. 211-212 °C (aus Ether/Pentan).  $[\alpha]_D^{18} = -88.5$ ,  $[\alpha]_{578}^{18} = -94.2$ ,  $[\alpha]_{546}^{18} = -114.1$ ,  $[\alpha]_{436}^{18} = -285.2$  (c 0.88, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). - Die NMR-Spektren stimmen mit denen von (+)-2a überein.

**(+)-(1S,9S,11S,13S)-10,12-Dioxa-tetracyclo-[6.4.2.0<sup>11,10</sup>.0<sup>9,13</sup>]tetra-dec-8(14)-en-13,14-dicarbonsäure-di-[3'-O-(1',2':5',6'-di-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranosyl)]ester [(+)-3a]**

205 mg (0.27 mmol) (+)-2a wurden in 4 ml Ether und 1 ml Dichlormethan gelöst und 2 h mit einer Durantauchlampe (TQ 750, 500 W) belichtet. Nach Entfernen des Lösungsmittels reinigte man das Rohprodukt durch Filtration über Kieselgel mit Ether/Pentan (2:3). Ausb. 180 mg (90 %) (+)-3a als analysenreines Öl. -  $[\alpha]_D^{20} = +2.1$ ,  $[\alpha]_{578}^{20} = +2.5$ ,  $[\alpha]_{546}^{20} = +3.8$ ,  $[\alpha]_{436}^{20} = +17.1$  (c 0.48, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.05 - 1.98$  ppm (m, 10 H, CH<sub>2</sub>), darin bei 1.22 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.23 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.35 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.50 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 2.21 - 2.82 (m, 2 H, =CH-CH<sub>2</sub>), 3.87 - 4.30 (m, 6 H, H an C-5' und C-6'), darin bei 4.18 (s, 1 H, 11-H), 4.48 (d, J = 3.0 Hz, 1 H, 4'-H), 4.52 (d, J = 3.0 Hz, 1 H, 4'-H), 4.80 (s, 1 H, 9-H),

5.04 (d,  $J = 1.0$  Hz, 1 H, 2'-H), 5.21 (d,  $J = 1.0$  Hz, 1 H, 2'-H), 5.28 (d,  $J = 3.0$  Hz, 1 H, 3'-H), 5.31 (d,  $J = 3.0$  Hz, 1 H, 3'-H), 5.79 (d,  $J = 4.5$  Hz, 1 H, 1'-H), 5.87 (d,  $J = 4.5$  Hz, 1 H, 1'-H). -  $^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 24.51$  ppm (t,  $\text{CH}_2$ ), 25.05 (q,  $\text{CH}_3$ ), 25.27 (q,  $\text{CH}_3$ ), 26.19 (t,  $\text{CH}_2$ ), 26.29 (q,  $\text{CH}_3$ ), 26.35 (q,  $\text{CH}_3$ ), 26.41 (t,  $\text{CH}_2$ ), 26.75 (2 q, 2  $\text{CH}_3$ ), 26.88 (q,  $\text{CH}_3$ ), 26.95 (q,  $\text{CH}_3$ ), 27.93 (t,  $\text{CH}_2$ ), 29.49 (t,  $\text{CH}_2$ ), 30.78 (t,  $\text{CH}_2$ ), 61.59 (s, C-13), 67.25 (t,  $\text{CH}_2$ , C-6'), 67.48 (t,  $\text{CH}_2$ , C-6'), 67.75 (s, C-1), 72.38 (2 d, 2 C-5'), 77.14 (d, C-4'), 77.18 (d, C-4'), 79.70 (d, C-3'), 79.95 (d, C-3'), 83.04 (d, C-2'), 83.20 (d, C-2'), 85.05 (d, C-9), 89.71 (d, C-11), 105.05 (d, C-1'), 105.13 (d, C-1'), 109.45 (s, C-7')\*, 109.71 (s, C-7')\*, 112.50 (s, C-8')\*, 112.64 (s, C-8')\*, 130.90 (s, C-14), 160.32 (s, C-8), 166.35 (s, 14-COOR\*), 169.67 (s, 13-COOR\*). - MS (CI):  $m/z$  (%) = 765 ( $\text{M}^+ + 1$ , 1); 749 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ , 36); 649 ( $\text{M}^+$ , 100). - Ber. C, 59.68; H, 6.85.; Gef. C, 59.79; H, 6.85%.

**Danksagung:** Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die gewährte Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Dr. Christian Wolff schulden wir Dank für die Aufnahme und Interpretation zahlreicher NMR-Spektren.

## LITERATUR

- 1) Ausgewählte Beispiele: Hanessian, S. *Total Synthesis of Natural Products: The "Chiron Approach"*, Pergamon Press, Oxford 1983; Rossiter, B. E. in *Asymmetric Synthesis* (Hrsg.: Morrison, J. D.) Academic Press, Inc., Orlando, Florida, 1985, Vol. 5, S. 193-246; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. ebenda, S. 247-308; Nógrádi, M., *Stereoselective Synthesis*, VCH, Weinheim, 1987, S. 149-156. Neueste Beispiele: Kočovský, P.; Starý, I. *J. Org. Chem.* 1990, 55, 3236-3243; Schultz, A. G.; Harrington, R. E.; Tham, F. S. *Tetrahedron Lett.* 1992, 33, 6097-6100 und die dort zitierte Literatur.
- 2) Übersicht: Tochtermann, W.; Olsson, G. *Chem. Rev.* 1989, 89, 1203-1214.
- 3) Tochtermann, W.; Schlösser, U.; Popp, B.; Peters, E.-M.; Peters, K.; von Schnering, H. G. *Tetrahedron Lett.* 1989, 30, 6855-6858; Tochtermann, W.; Schlösser, U.; Ott, F.; Popp, B.; Sdunnus, N.; Peters, E.-M.; Peters, K.; von Schnering, H. G. eingereicht bei *Chem. Ber.*
- 4) Rösner, P.; Wolff, C.; Tochtermann, W. *Chem. Ber.* 1982, 115, 1162-1169.
- 5) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57092, der Autoren und des Zeitschriftenzititates angefordert werden.
- 6) Streitwieser, Jr., A.; Heathcock, C. H. *Organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1980, S. 772.
- 7) Popp, B. *Dissertation*, Universität Kiel, 1992; Ott, F. *Diplomarbeit*, Universität Kiel, 1992, *geplante Dissertation*, Universität Kiel, 1994.
- 8) Popp, B.; Sdunnus, N.; Sönnichsen, F.; Tochtermann, W.; Peters, E.-M.; Peters, K.; von Schnering, H. G. *Tetrahedron Lett.* 1992, 33, 8023-8026.