

Synthese mittlerer und großer Ringe, XIX¹⁾

Bestimmung der absoluten Konfigurationen von chiralen 3,6-Hexanooxepinen, [6]Paracyclophanen und verwandten Verbindungen

Werner Tochtermann^{*a}, Gesa Olsson^a, Carola Vogt^a, Eva-Maria Peters^b, Karl Peters^b und Hans Georg von Schnering^bInstitut für Organische Chemie der Universität Kiel^a,
Olshausenstr. 40, D-2300 Kiel 1Max-Planck-Institut für Festkörperforschung^b,
Heisenbergstr. 1, D-7000 Stuttgart 80

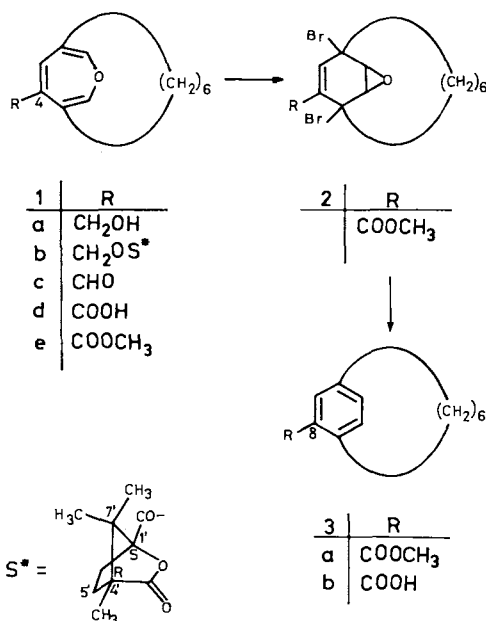
Eingegangen am 13. März 1987

Die absoluten Konfigurationen der chiralen 3,6-Hexanooxepine **1a** und **6aA** wurden durch Röntgenstrukturanalyse der Camphansäureester **1b** und **6bA** bestimmt. Aus stereospezifischen Abwandlungen von **1d** und **1e** folgen auch diejenigen der Dibromide **2**, der [6]Paracyclophane **3** und des Oxatricyclodecadiens **5**. Die frühere Zuordnung für [2.2]Paracyclophan-4-carbonsäure (**4a**) wurde durch Röntgenstrukturanalyse des Esters **4c** bestätigt.

Synthesis of Medium and Large Rings, XIX¹⁾. — Determination of the Absolute Configurations of Chiral 3,6-Hexanooxepines, [6]Paracyclophanes, and Related Compounds

The absolute configurations of the chiral 3,6-hexanooxepines **1a** and **6aA** were determined by X-ray structural analysis of the camphanoyl derivatives **1b** and **6bA**. Stereospecific reactions of **1d** and **1e** lead to the absolute stereochemical assignments of the dibromides **2**, the [6]paracyclophanes **3**, and of the oxatricyclodecadiene **5** as well. The earlier assignments for the enantiomeric [2.2]paracyclophane-4-carboxylic acids **4** were confirmed by X-ray analysis of the ester **4c**.

Zu den planar chiralen Molekülen gehören viel bearbeitete Verbindungsklassen wie Cyclophane, überbrückte Annulene und (*E*)-Cycloalkene, deren chiroptische Eigenschaften besonderes Interesse beanspruchen²⁾



1985 beschrieben wir³⁾ die Synthese der aus Cyclooctin und 3-substituierten Furanen zugänglichen, planar-chiralen 3,6-Hexanooxepine des Typs **1**. Ihre Racematspaltung erfolgte über die (*R*)-1-(1-Naphthyl)ethylammonium-Salze der Carbonsäure **1d**. Die Bestimmung der absoluten Konfigurationen von **1** war wichtig, da z. B. die Methylester **1e** stereospezifisch zu den zentrochiralen Dibromiden **2** und den planar-chiralen [6]Paracyclophanen **3** abge-

wandelt werden konnten³⁾. Die stark gespannten, bootförmigen [6]Paracyclophane **3** besitzen bemerkenswerte UV- und CD-Spektren³⁾.

Wir berichten hier vor allem ausführlich über teilweise vorveröffentlichte Resultate⁴⁾ zur Bestimmung der absoluten Konfigurationen von **1–3** sowie über die entsprechenden Festlegungen bei den planar- bzw. zentro-chiralen Systemen **4–6**.

Das Verfahren von Gerlach⁵⁾ zur Enantiomerentrennung von chiralen Alkoholen über ihre diastereomeren Camphansäureester ist seit seiner Einführung vielfach genutzt worden⁶⁾. Die vorzüglich kristallisierenden Ester erlauben häufig die Bestimmung der absoluten Konfigurationen durch Röntgenstrukturanalyse. Dieser Weg bot sich auch hier an, zumal das (Hydroxymethyl)oxepin **1a** leicht erhältlich ist³⁾. Das durch Veresterung von ($\pm$)-**1a**³⁾ mit (–)-Camphansäurechlorid^{5,7)} anfallende Estergemisch **1bA** und **1bB** ließ sich nach Filtrieren über Kieselgel mit Dichlormethan/Ether (1:2) durch fraktionierende Kristallisation aus Aceton/Ether und nachfolgende Pentanzugabe in die beiden Diastereomeren **1bA** (Schmp. 141–142°C; $[\alpha]_{589}^{20} = -6$, $c = 1.24$ in Dichlormethan) und **1bB** (Schmp. 108–109°C; $[\alpha]_{589}^{20} = -23$, $c = 1.23$ in Dichlormethan) trennen. Zur Charakterisierung und Reinheitsprüfung eignen sich auch die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **1bA** und **1bB** mit unterschiedlichen Signalen für die Protonen und für den Kohlenstoff an der Oxymethylengruppe.

Aufgrund des deutlichen Löslichkeitsunterschieds zwischen **1bA** und **1bB**, die so im 5-g-Maßstab zugänglich sind (Exp. Teil), liegt damit eine zweite Möglichkeit zur Racematspaltung von 4-substituierten 3,6-Hexanooxepinen³⁾ des

Typs 1 vor, zumal sich das chirale Auxiliar wieder abspalten läßt⁵⁾.

Von **1bA** konnten geeignete Einkristalle erhalten werden, deren Röntgenstrukturanalyse unter Zugrundelegung der gesicherten *1S*-Konfiguration^{5,6)} im Camphanoylrest (C-17 in der willkürlichen Bezifferung von Abb. 1) zeigt, daß in **1bA** der (–)-Camphansäureester des (*M*)-(Hydroxymethyl)-oxepins (*M*)-**1a**^{2,8)} vorliegt (Abb. 1).

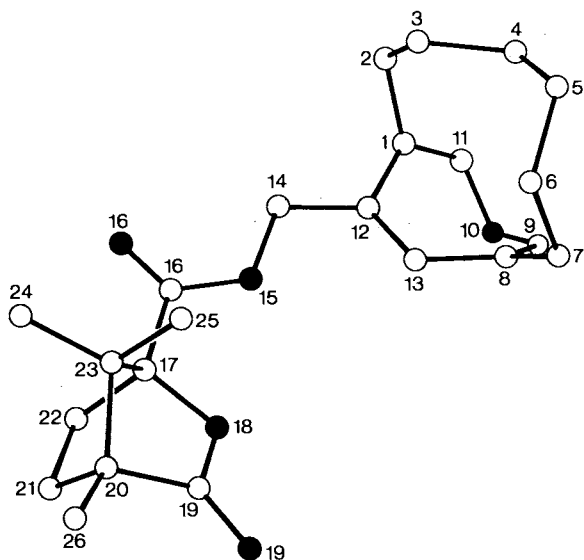


Abb. 1. Darstellung eines Moleküls des Camphansäureesters von (*M*)-**1a** (**1bA**). Der Hexanooxepin-Teil ist als Bicyclus³⁾, der Camphanoyl-Teil willkürlich beziffert

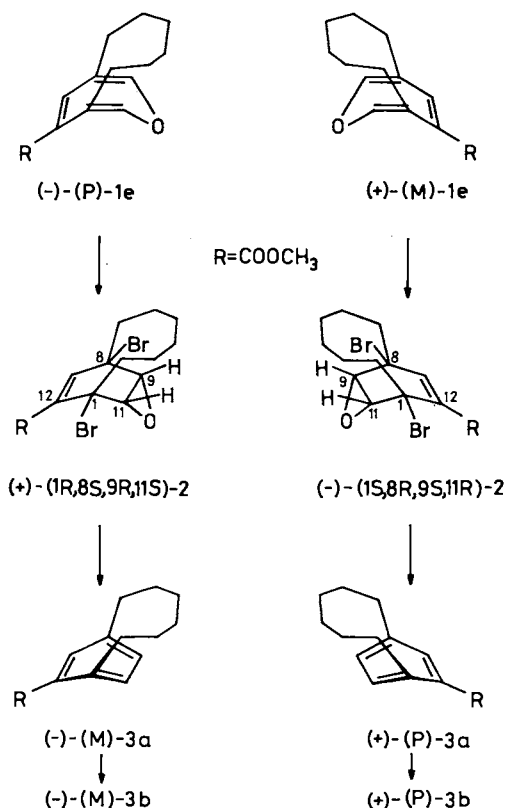
Hieraus und aus den nachstehend beschriebenen stereospezifischen Abwandlungen der Ester **1bA** und **1bB** folgen die absoluten Konfigurationen aller früher von uns^{3,4)} beschriebenen Verbindungen 1–3.

Bei diesen aus **1bA** und **1bB** abgeleiteten Zuordnungen wird vorausgesetzt, daß die kurze Hexanokette eine Racemisierung durch Umklappen der bootförmigen Ringe von 1 und 3 verhindert. Diese Annahme ist vernünftig, da sich die Methylester (+)- und (–)-**1e** ohne Verlust der optischen Aktivität bei 155°C im Kugelrohr destillieren lassen. In der [η]Paracyclophan-Reihe sind schon die decanoüberbrückten Vertreter [**3**, (CH₂)₁₀ statt (CH₂)₆] bei Raumtemperatur optisch stabil^{2,9)}.

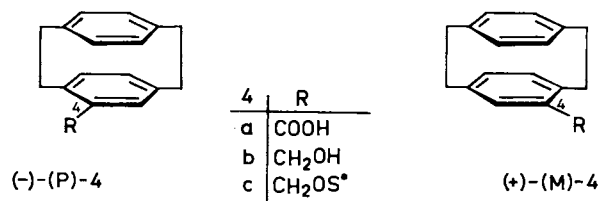
Die alkalische Hydrolyse von **1bA** zu **1a** und die anschließenden Oxidationen, zunächst zu **1c** und dann zu **1d**, lieferten mit vorzüglichen Ausbeuten (+)-(*M*)-**1a**, (+)-(*M*)-**1c** und schließlich (+)-(*M*)-**1d**. Ausgehend von **1bB** resultierte die enantiomere (*P*)-Reihe, wobei die Carbonsäure (–)-(*P*)-**1d** erwartungsgemäß mit höherer optischer Reinheit als bei dem früheren Verfahren anfiel³⁾ (Einzelheiten im Exp. Teil).

Da sich die Methylester (+)- und (–)-**1e** stereospezifisch über die zentro-chiralen Dibromide **2** in die [6]Paracyclophane **3a** und **3b** überführen lassen³⁾, sind damit auch deren absolute Konfigurationen festgelegt (siehe Formelschema). Ausgehend von (+)-(*M*)-**1e** erhält man über (–)-(*1S,8R,9S,11R*)-**2** (+)-(*P*)-**3a** und **3b**.

Der formale Wechsel von der (*M*)- in die (*P*)-Reihe und umgekehrt bei der Abwandlung von **1** in **3** hat seine Ursache in den Prioritätsregeln des Cahn-Ingold-Prelog-Systems: Durch die Entfernung des Oxepin-Sauerstoffs kehrt sich die Helizität hier um⁸⁾. An dieser Stelle sei angemerkt, daß Schlögl und Mitarbb. für die homologen [8]Paracyclophan-10-carbonsäuren (**3b**, (CH₂)₈ statt (CH₂)₆) und [10]Paracyclophan-12-carbonsäuren [**3b**, (CH₂)₁₀ statt (CH₂)₆] ebenfalls (+)-(*P*)- und (–)-(*M*)-Konfigurationen festgelegt haben^{2,9,10)}.



Allerdings besteht im Fall des [8]Paracyclophan-Derivats eine unseres Wissens bislang ungeklärte Diskrepanz zu Untersuchungen von Nakazaki und Mitarbb.¹¹⁾, die durch Korrelation mit (+)-(*M*)-[2.2]Paracyclophan-4-carbonsäure [(+)-(*M*)-**4a**] zum gegenteiligen Schluß kamen. Schwartz und Bathija¹²⁾ diskutierten dabei als mögliches „schwaches Glied“ dieser Festlegung¹¹⁾ die absolute Konfigurations-



zuordnung für (+)-(*M*)-**4a**. Diese Vermutung erschien uns nachprüfenswert, zumal in Lit.²⁾ 1984 angemerkt wurde, daß die nach der Bijvoet-Methode durchgeführte Röntgenstrukturanalyse von (–)-(*P*)-**4a** bislang nicht publiziert worden ist.

Da wir im Zusammenhang mit unserer Gegenüberstellung der UV- und CD-Spektren von (+)-(*P*)-**3b** und (–)-(*P*)-**4a**³⁾ jeden Zweifel bezüglich der Säure **4a**, der in der Reihe der chiralen [2.2]Paracyclophane eine zentrale Bedeutung als Bezugssubstanz zukommt¹³⁾, ausräumen wollten, bestimmten wir deren absolute Konfiguration erneut mit Hilfe des Camphansäureesters **4c**. Hierzu wurden ausgehend von [2.2]Paracyclophan die Hydroxymethyl-Derivate (+)- und (–)-**4b**^{13–15)} hergestellt und zu (+)- und (–)-**4c** umgesetzt. Die Röntgenstrukturanalyse des Diastereomeren (+)-**4c** zeigt (Abb. 2), daß dort der Oxymethyl[2.2]paracyclophan-Teil (*M*)-konfiguriert ist. Da (+)-**4c** ohne Veränderung der planaren Chiralität aus (+)-(*M*)-**4a** hergestellt wurde, ließen sich auch auf diesem Weg alle früheren Festlegungen für **4a** bestätigen^{2,9,13,15b)}.

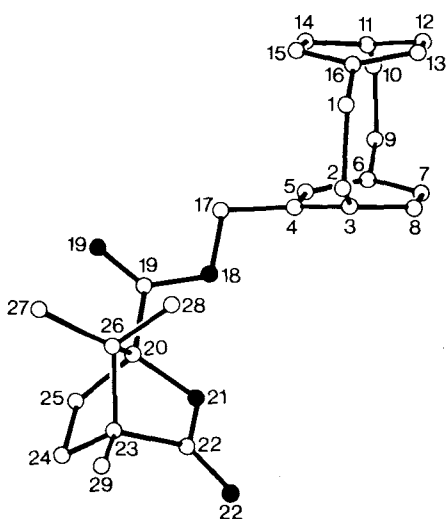
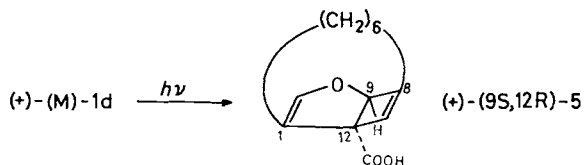


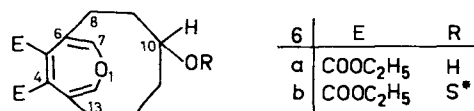
Abb. 2. Darstellung eines Moleküls des Camphansäureesters von (*M*)-**4b** [(+)-**4c**]. Der Cyclophan-Teil ist als Phen³⁾, der Camphanoyl-Teil willkürlich beziffert

Die vorstehend beschriebenen konfigurativen Zuordnungen dürften sowohl für chiroptische Vergleiche als auch zur Festlegung der aus **1–3**^{3,16,17)} durch stereospezifische Reaktionen zugänglichen Folgeprodukte von Nutzen sein.

Als erstes Beispiel sei die photochemische disrotatorische Cyclisierung^{18,19)} der Carbonsäure **1d** zum verbrückten Dihydrofuran **5** angeführt²⁰⁾. Dem ausgehend von (+)-(*M*)-**1d** in 74proz. Ausb. anfallenden optisch aktiven Tricyclus **5** kann man jetzt die (9*S*,12*R*)-Konfiguration zuordnen.



4,5-Bis(alkoxycarbonyl)-substituierte 3,6-Hexanooxepine (**6**, CH₂ statt CHOR in Position 10) gehen eine ungewöhnliche stereoselektive Photoisomerisierung zu Hydro-methanoazulen-Derivaten²⁰⁾ ein. Diese Ansa-Verbindungen werden durch die Einführung eines Substituenten an C-10 zentro- und planar-chiral: Kürzlich haben wir über die Synthese und Trennung der Diastereomeren von **6a** berichtet und für das überwiegend entstehende Enantiomerenpaar **6aA** die (*P*)-(10*S*)-/(*M*)-(10*R*)-Konfiguration abgeleitet²¹⁾.



Im Hinblick auf eine sich anbietende Verwendung von **6** zur stereospezifischen Hydromethanoazulen-Synthese²⁰⁾ war die Racematspaltung von **6aA** und **6aB** wünschenswert. Das nach Lit.²¹⁾ hergestellte racemische Hydroxyoxepin (±)-**6aA** ließ sich zu einem Diastereomeregemisch der Camphansäureester (+)- und (–)-**6bA** verestern. Hiervon konnte (+)-**6bA** durch Umkristallisation aus Ether kristallin und laut ¹³C-NMR-Spektrum rein erhalten werden. Wie Abb. 3 zeigt, handelt es sich nach der Röntgenstrukturanalyse bei (+)-**6bA** um das Diastereomer mit der planaren Chiralität *P* und der zentralen Chiralität *S* im Oxepin-Teil.

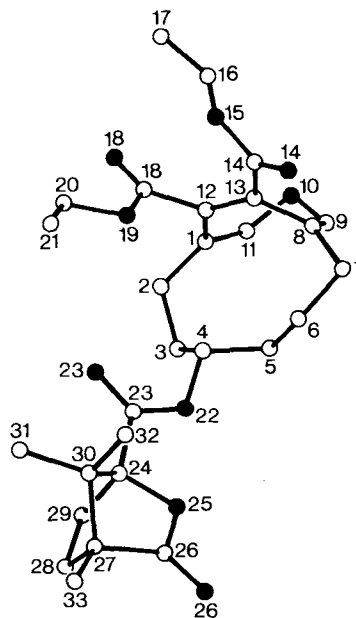


Abb. 3. Darstellung eines Moleküls des Camphansäureesters (+)-**6bA**. Der Oxepin-Teil ist als Bicyclus³⁾, der Camphanoyl-Teil willkürlich beziffert. C-4 in Abb. 3 entspricht C-10 (siehe Formelschema) in der Heterocyclen-Bezeichnung

Durch Umesterung mit Natriumethylat konnte aus (+)-**6bA** in 65proz. Ausbeute der freie Hydroxyoxepin-ester (+)-(*P*)-(10*S*)-**6aA** erhalten werden.

Über stereospezifische Abwandlungen der hier konfiguratativ festgelegten Verbindungen werden wir gesondert berichten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt To 28/14/1) und dem Fonds der Chemischen Industrie schulden wir Dank für finanzielle Unterstützung. Herrn Prof. Dr. C. H. Eugster, Zürich, möchten wir für den Hinweis auf das Gerlach-Verfahren danken. Herrn Prof. Dr. H. Gerlach, Bayreuth, sei für seine Vorschrift zur Herstellung von (–)-Camphansäurechlorid herzlich gedankt.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer 283 B. — UV-Spektren: Zeiss DMR 10. — ^1H -NMR-Spektren: Varian EM 390, Bruker AM 300, TMS als interner Standard. Wenn nicht anders angegeben, handelt es sich um 90-MHz-Spektren. — ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker AM 300 (75.469 MHz), TMS als interner Standard. Die zuerst genannte Aussage zur Multiplizität von Signalen bezieht sich nur auf die $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplung. — Massenspektren: Atlas CH 4 B und Finnigan MAT 8230. Angegeben sind nur der Molekül- und der Basispeak. Weitere Einzelheiten siehe Lit.²². — HPLC-Trennungen: Waters PrepLC/System 500 A, Kartusche PrePAKTM – 500/Silica mit 316 g Kieselgel 125 (0.055–0.105 mm); Flußrate 0.1 l/min; zwei Recyclingschritte. — Die Schmelzpunkte (Fa. Büchi, Gerät nach Dr. Tottoli) sind unkorrigiert. — Drehwerte: Perkin-Elmer Polarimeter 241. — Die Lösungsmittel wurden durch Kochen über Natriumdraht oder durch Filtrieren über basisches Aluminiumoxid (Akt.-Stufe I) getrocknet.

1. *Racematspaltung von 4-(Hydroxymethyl)-3,6-hexanooxepin [(±)-1a] über den (1S)-Camphansäureester von (M)- und (P)-4-(Hydroxymethyl)-3,6-hexanooxepin (1bA und 1bB):* Zu einer Lösung von 1.76 g (8.53 mmol) (±)-1a²³ in 40 ml destilliertem Pyridin wurden unter Eiskühlung 2.05 g (9.46 mmol) (–)-(1S)-Camphansäurechlorid^{4,7} gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 23 h bei Raumtemp. gerührt, dann in 40 ml Wasser gegossen und die wäßrige Pyridinphase fünfmal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert. Danach wusch man die vereinigten Dichlormethanphasen dreimal mit je 100 ml 2 N HCl, gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser, engte im Rotavapor ein und filtrierte das Rohprodukt mit Dichlormethan/Ether (1:2) über 50 g Kieselgel (0.063–0.2 mm). Der nach Entfernen des Lösungsmittels verbliebene Rückstand enthielt die diastereomeren Ester 1bA und 1bB, die dann getrennt wurden. Hierzu löste man das Gemisch in warmem Aceton und fügte dann die gleiche Menge Ether hinzu, wobei

in der Wärme alles gelöst bleiben sollte. Nach Abkühlen auf Raumtemp. fiel zunächst 1bA in Form durchsichtiger Kristalle an, die beim Auftreten von trüben Kristallfraktionen (1bA/1bB-Gemische) sofort abgesaugt und gründlich mit Aceton/Ether (1:5) gewaschen wurden (Schmp. 141–142°C). Dieser Vorgang wurde wiederholt. In späteren Fällungen kristallisierte zunächst wieder trübes 1bA/1bB-Gemisch, dann erschienen durchsichtige Nadeln von 1bB. Nach deren Auftreten wurde sofort abgesaugt und die Mutterlauge mit *n*-Pentan versetzt. Nach ein- bis mehrmaligem Umkristallisieren aus Aceton/Ether/*n*-Pentan schmolz 1bB bei 108–109°C. Alle Mischfraktionen wurden erneut der obigen Trennung unterworfen. Insgesamt erhielt man so nach Veresterung von 11.1 g (±)-1a in acht Parallelansätzen 5.6 g (27%) reines 1bA und 5.2 g (25%) reines 1bB.

1bA: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -6$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -6$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -5$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +13$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +89$ (jeweils $c = 1.24$ in Dichlormethan). — ^1H -NMR (CDCl_3 , AM 300): $\delta = 0.9$ – 2.5 (m; 12H, 6CH₂ und 4H, CH₂-5',6'), darin 0.97 (s; 3H, 4'-CH₃), 1.06 (s; 3H, 7'-CH₃) und 1.12 (s; 3H, 7'-CH₃), AB-System bei 5.16 und 4.79 ($J = 12.65$ Hz; 2H, OCH₂), (H_A bei 5.16 ist zusätzlich mit $J = 1.5$ und 0.3 Hz aufgespalten, H_B bei 4.79 ist zusätzlich mit $J = 0.8$ und 0.3 Hz aufgespalten), 6.22 (d, $J = 1.4$ Hz; 1H, 2-H), 6.27 (s, verbreitert; 1H, 7-H), 6.43 (s, verbreitert; 1H, 5-H). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 9.66$ (q; 4'-CH₃), 16.59 (q; 7'-CH₃), 16.73 (q; 7'-CH₃), 24.64 (t; CH₂), 26.33 (t; CH₂), 27.13 (t; CH₂), 27.73 (t; CH₂), 27.86 (t; CH₂), 28.93 (t; C-5'), 29.26 (t; CH₂), 30.60 (t; C-6'), 54.23 (s; C-7')²³, 54.73 (s; C-4')²³, 65.54 (dd; OCH₂), 91.07 (s; C-1'), 127.45 (s; C-6), 129.33 (s; C-3), 132.43 (d; C-5), 136.89 (s; C-4), 142.27 (d; C-7), 143.13 (d; C-2), 167.02 (s; 1'-CO), 177.95 (s; C-3'). — MS (70 eV): m/z (%) = 386 (85, M⁺), 160 (100).

$\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_5$ (386.5) Ber. C 71.48 H 7.82 Gef. C 71.31 H 7.71

1bB: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -23$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -24$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -30$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -76$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -199$ (jeweils $c = 1.23$ in Dichlormethan). — ^1H -NMR (CDCl_3 , AM 300): $\delta = 0.9$ – 2.5 (m; 12H, 6CH₂ und 4H, CH₂-5',6'), darin 0.97 (s; 3H, 4'-CH₃), 1.06 (s; 3H, 7'-CH₃) und 1.12 (s; 3H, 7'-CH₃), AB-System bei 5.08 und 4.87 ($J = 12.8$ Hz; 2H, OCH₂), (H_A bei 5.08 ist zusätzlich mit $J = 1.5$ und 0.3 Hz²³ aufgespalten, H_B bei 4.87 ist zusätzlich mit $J = 0.9$ und 0.4 Hz²³ aufgespalten), 6.22 (d, $J = 1.5$ Hz; 1H, 2-H), 6.27 (s, verbreitert; 1H, 7-H), 6.44 (s, verbreitert; 1H, 5-H). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 9.71$ (q; 4'-CH₃), 16.70 (q; 7'-CH₃), 16.67 (q; 7'-CH₃), 24.79 (t; CH₂), 26.48 (t; CH₂),

Tab. 1. Kristallstrukturdaten von (–)-1bA, (+)-4c und (+)-6bA

Verbindung	(–)-1bA	(+)-4c	(+)-6bA
Kristallgröße [mm]	0.2 x 0.2 x 0.14	0.25 x 0.25 x 3.15	0.6 x 1.0 x 0.9
Anzahl gemessener Intensitäten	2196	2573	5731
Anzahl beobachteter Reflexe $F > 3\sigma(F)$	2005	2553	2116
Anzahl der Strukturaktoren, deren Phasenbeziehungen zur Strukturaufklärung führten	368	156	411
R(aniso)	0.042	0.045	0.080
Summenformel	$\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_5$	$\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_4$	$\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{O}_9$
Kristallklasse	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	$P2_1$ (4)	$P2_12_12_1$ (19)	$P2_1$ (4)
Gitterkonstanten	a [pm] 1379.9(3) b [pm] 1066.2(2) c [pm] 707.3(1) β [°] 103.20(2)	1099.2(4) 2650.3(11) 761.5(4)	1242.6(16) 1249.3(15) 901.2(11)
Moleküle/Elementarzelle	2	4	2
d(ber) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.267	1.253	1.258

Tab. 2. Ortsparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturkoeffizienten ($\text{pm}^2 \times 10^{-3}$) von (–)-**1bA** (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
C(1)	9660(2)	2557(3)	3720(4)	42(1)*
C(2)	9259(3)	2531(3)	5552(4)	53(1)*
C(3)	8354(2)	1638(3)	5171(4)	50(1)*
C(4)	8610(3)	269(3)	4760(4)	50(1)*
C(5)	7810(3)	–483(3)	3360(5)	57(1)*
C(6)	7471(2)	–30(3)	1260(4)	50(1)*
C(7)	8217(2)	–89(3)	–57(4)	44(1)*
C(8)	9007(2)	924(3)	424(4)	39(1)*
C(9)	9963(2)	660(3)	1023(4)	50(1)*
O(10)	10656(1)	1595(3)	1776(3)	60(1)*
C(11)	10465(2)	1905(3)	3581(5)	53(1)*
C(12)	8967(2)	3006(3)	1930(4)	36(1)*
C(13)	8654(2)	2226(3)	435(4)	37(1)*
C(14)	8556(2)	4302(3)	2030(4)	41(1)*
O(15)	7943(1)	4599(2)	128(3)	41(1)*
C(16)	7534(2)	5732(3)	–76(4)	40(1)*
O(16)	7620(2)	6502(2)	1182(3)	62(1)*
C(17)	6883(2)	5931(3)	–2083(4)	36(1)*
O(18)	7099(1)	5000	–3460(3)	43(1)*
C(19)	6273(2)	4945(3)	–4951(4)	44(1)*
O(19)	6227(2)	4253(3)	–6314(3)	66(1)*
C(20)	5532(2)	5890(3)	–4518(4)	41(1)*
C(21)	6024(2)	7168(3)	–4762(4)	47(1)*
C(22)	6948(2)	7220(3)	–3026(4)	45(1)*
C(23)	5746(2)	5739(3)	–2263(4)	39(1)*
C(24)	5257(2)	6733(4)	–1232(5)	58(1)*
C(25)	5503(2)	4436(3)	–1593(4)	53(1)*
C(26)	4478(2)	5750(4)	–5730(5)	56(1)*

27.21 (t; CH₂), 27.84 (t; CH₂), 28.00 (t; CH₂), 29.01 (t; C-5'), 29.36 (t; CH₂), 30.67 (t; C-6'), 54.17 (s; C-7')²³, 54.81 (s; C-4')²³, 65.45 (dd; OCH₂), 91.08 (s; C-1'), 127.53 (s; C-6), 129.38 (s; C-3), 132.41 (d; C-5), 136.93 (s; C-4), 142.35 (d; C-7), 143.17 (d; C-2), 167.07 (s; 1'-CO), 177.96 (s; C-3'). – MS (70 eV): m/z (%) = 386 (25, M⁺), 160 (100).

C₂₃H₃₀O₅ (386.5) Ber. C 71.48 H 7.82 Gef. C 71.42 H 7.61

2. Synthese von (+)-(-)-(*M*)-3,6-Hexano-4-oxepincarbonsäure [(+)-(*M*)-**1d**]

a) (+)-(-)-(*M*)-4-(Hydroxymethyl)-3,6-hexanooxepin [(+)-(*M*)-**1a**]: 1.11 g (2.88 mmol) (1*S*)-Camphansäureester **1bA** wurden unter Rückfluß in 50 ml Methanol gelöst und mit einer Lösung von 172 mg (4.30 mmol) Natriumhydroxid in 10 ml Wasser versetzt. Danach wurde noch 11 h unter Rückfluß erhitzt und nach Abkühlen so lange im Rotavapor eingedunstet, bis sich eine schwache Trübung zeigte. Anschließend wurde mit 30 ml Wasser verdünnt und die wäßrige Phase fünfmal mit je 50 ml Ether extrahiert. Der Rückstand der Etherphasen enthielt 575 mg (97%) (+)-(*M*)-**1a** (¹H-NMR³⁾) als gelbes Öl, das im Kühlschrank aus Ether/Pentan kri-

Tab. 3. Bindungslängen (pm) in (–)-**1bA** (Standardabweichungen)

C(1)–C(2)	152.1(5)	C(1)–C(11)	133.3(4)
C(1)–C(12)	148.1(4)	C(2)–C(3)	154.4(5)
C(3)–C(4)	154.5(5)	C(4)–C(5)	153.0(4)
C(5)–C(6)	153.0(4)	C(6)–C(7)	153.9(5)
C(7)–C(8)	151.7(4)	C(8)–C(9)	132.1(4)
C(8)–C(13)	147.2(4)	C(9)–O(10)	140.0(4)
O(10)–C(11)	140.1(4)	C(12)–C(13)	133.7(4)
C(12)–C(14)	150.2(4)	C(14)–O(15)	145.1(3)
O(15)–C(16)	132.6(4)	C(16)–O(16)	119.7(4)
C(16)–C(17)	151.1(3)	C(17)–O(18)	146.8(3)
C(17)–C(22)	153.9(4)	C(17)–C(23)	155.9(4)
O(18)–C(19)	136.6(3)	C(19)–O(19)	120.4(4)
C(19)–C(20)	151.6(4)	C(20)–C(21)	154.9(4)
C(20)–C(23)	156.3(4)	C(20)–C(26)	151.7(4)
C(21)–C(22)	155.7(4)	C(23)–C(24)	152.8(5)
C(23)–C(25)	152.9(5)		

Tab. 4. Bindungswinkel (°) in (–)-**1bA** (Standardabweichungen)

C(2)–C(1)–C(11)	121.6(3)	C(2)–C(1)–C(12)	116.4(3)
C(11)–C(1)–C(12)	119.4(3)	C(1)–C(2)–C(3)	107.5(2)
C(2)–C(3)–C(4)	113.9(3)	C(3)–C(4)–C(5)	117.0(3)
C(4)–C(5)–C(6)	118.6(3)	C(5)–C(6)–C(7)	118.4(3)
C(6)–C(7)–C(8)	112.4(2)	C(7)–C(8)–C(9)	122.3(3)
C(7)–C(8)–C(13)	116.8(2)	C(9)–C(8)–C(13)	120.5(3)
C(8)–C(9)–O(10)	121.0(3)	C(9)–O(10)–C(11)	105.1(2)
C(1)–C(11)–O(10)	121.6(3)	C(1)–C(12)–C(13)	120.3(3)
C(1)–C(12)–C(14)	115.7(2)	C(13)–C(12)–C(14)	123.5(2)
C(8)–C(13)–C(12)	122.9(2)	C(12)–C(14)–O(15)	107.7(2)
C(14)–O(15)–C(16)	116.3(2)	O(15)–C(16)–O(16)	125.2(2)
O(15)–C(16)–C(17)	112.1(2)	O(16)–C(16)–C(17)	122.6(3)
C(16)–C(17)–O(18)	111.2(2)	C(16)–C(17)–C(22)	116.8(2)
O(18)–C(17)–C(22)	106.0(2)	C(16)–C(17)–C(23)	115.5(2)
O(18)–C(17)–C(23)	102.1(2)	C(22)–C(17)–C(23)	103.8(2)
C(17)–O(18)–C(19)	106.3(2)	O(18)–C(19)–O(19)	121.8(3)
O(18)–C(19)–C(20)	107.4(2)	O(19)–C(19)–C(20)	130.9(2)
C(19)–C(20)–C(21)	103.3(2)	C(19)–C(20)–C(23)	99.1(2)
C(21)–C(20)–C(23)	102.6(2)	C(19)–C(20)–C(26)	115.1(2)
C(21)–C(20)–C(26)	114.3(2)	C(23)–C(20)–C(26)	120.0(3)
C(20)–C(21)–C(22)	104.1(2)	C(17)–C(22)–C(21)	101.1(2)
C(17)–C(23)–C(20)	91.3(2)	C(17)–C(23)–C(24)	114.6(2)
C(20)–C(23)–C(24)	114.5(2)	C(17)–C(23)–C(25)	112.4(2)
C(20)–C(23)–C(25)	114.0(2)	C(24)–C(23)–C(25)	109.2(3)

stallisierte, Schmp. 59 °C. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +20$ ($c = 0.95$ in Dichlormethan).

b) (+)-(-)-(*M*)-3,6-Hexano-4-oxepincarbaldehyd [(+)-(*M*)-**1c**]: 526 mg (2.55 mmol) (+)-(*M*)-**1a** in 10 ml Dichlormethan tropfte

Tab. 5. Ortsparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturkoeffizienten ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von (+)-**4c** (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
C(1)	4607(4)	-805(1)	-4074(5)	69(1)*
C(2)	3677(3)	-843(1)	-2505(5)	64(1)*
C(3)	3739(3)	-397(1)	-1289(4)	45(1)*
C(4)	4565(3)	-371(1)	117(4)	39(1)*
C(5)	4973(3)	96(1)	654(4)	44(1)*
C(6)	4573(3)	542(1)	-102(4)	48(1)*
C(7)	3571(3)	510(1)	-1170(5)	53(1)*
C(8)	3167(3)	47(1)	-1743(4)	50(1)*
C(9)	5352(4)	1012(1)	-66(5)	68(1)*
C(10)	6338(4)	1027(1)	-1549(6)	81(2)*
C(11)	6281(3)	581(1)	-2752(5)	56(1)*
C(12)	5447(4)	565(1)	-4124(5)	65(1)*
C(13)	5011(3)	110(1)	-4710(4)	62(1)*
C(14)	6844(3)	136(1)	-2329(5)	55(1)*
C(15)	6426(3)	-324(1)	-2947(5)	54(1)*
C(16)	5401(3)	-343(1)	-4000(4)	53(1)*
C(17)	5195(3)	-829(1)	835(5)	52(1)*
O(18)	4288(2)	-1186(1)	1485(3)	47(1)*
C(19)	4743(3)	-1593(1)	2246(4)	46(1)*
O(19)	5801(2)	-1677(1)	2440(4)	71(1)*
C(20)	3795(3)	-1961(1)	2839(4)	42(1)*
O(21)	2570(2)	-1755(1)	2699(3)	47(1)*
C(22)	1808(3)	-2162(1)	2677(4)	47(1)*
O(22)	727(2)	-2112(1)	2651(4)	68(1)*
C(23)	2575(3)	-2630(1)	2797(4)	48(1)*
C(24)	3053(3)	-2614(1)	4718(5)	58(1)*
C(25)	3902(3)	-2151(1)	4740(4)	57(1)*
C(26)	3692(3)	-2453(1)	1736(4)	45(1)*
C(27)	4799(3)	-2798(1)	1863(5)	66(1)*
C(28)	3415(3)	-2346(1)	-205(5)	62(1)*
C(29)	1952(3)	-3112(1)	2284(6)	67(1)*

man innerhalb von 10 min unter Eiskühlung zu einer Suspension von 1.10 g (5.10 mmol) Pyridinium-chlorochromat in 10 ml Dichlormethan und rührte 2 h bei Raumtemperatur. Nach Zugabe von 25 ml Ether wurde dekantiert, der Rückstand dreimal mit je 15 ml Ether gewaschen und dann die organische Phase mit Ether über 25 g Kieselgel filtriert. Ausb. 520 mg (99%) (+)-**(M)-1c** als hellgelbes Öl ($^1\text{H-NMR}^3$). $[\alpha]_{589}^{20} = +530$ ($c = 0.91$ in Dichlormethan).

c) (+)-**(M)-1d**: 535 mg (2.62 mmol) (+)-**(M)-1c** in 15 ml Ethanol wurden mit 1.08 g (6.37 mmol) Silbernitrat in 5 ml Wasser und 569 mg (14.23 mmol) Natriumhydroxid in 15 ml Wasser versetzt. Anschließend rührte man 2 h bei Raumtemp., filtrierte, säuerte das Filtrat mit konz. HCl an und extrahierte es fünfmal mit je 25 ml Ether. Ausb. 560 mg (97%) (+)-**(M)-1d** als hellgelbes Öl (UV, $^1\text{H-NMR}^3$). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum war lediglich das Carboxylproton ($\delta = 8.55$) im Vergleich zu Lit.³ verschoben. $[\alpha]_{589}^{20} = +217$, $[\alpha]_{578}^{20} = +231$, $[\alpha]_{546}^{20} = +278$, $[\alpha]_{436}^{20} = +673$ (jeweils $c = 0.98$ in Ethanol) (Lit.³) $[\alpha]_{589}^{20} = +210$, $c = 1.20$ in Ethanol).

3. *Synthese von (-)-(P)-3,6-Hexano-4-oxepincarbonsäure* [(**-**)-**(P)-1d**]: Ausgehend von 1.11 g Camphansäureester **1bB** wurde analog zu 2. a–c) verfahren, und (**-**)-**(P)-1a–d** wurden jeweils durch ihre $^1\text{H-NMR}$ -Spektren charakterisiert. (**-**)-**(P)-1d** (hellgelbes Öl) zeigte folgende Drehwerte: $[\alpha]_{589}^{20} = -214$, $[\alpha]_{578}^{20} = -228$,

Tab. 6. Bindungslängen (pm) in (+)-**4c** (Standardabweichungen)

C(1)–C(2)	157.5(5)	C(1)–C(16)	150.5(5)
C(2)–C(3)	150.4(5)	C(3)–C(4)	140.5(4)
C(3)–C(8)	137.7(4)	C(4)–C(5)	137.8(4)
C(4)–C(17)	150.1(4)	C(5)–C(6)	138.6(4)
C(6)–C(7)	137.2(5)	C(6)–C(9)	151.0(5)
C(7)–C(8)	137.6(5)	C(9)–C(10)	156.6(6)
C(10)–C(11)	149.7(5)	C(11)–C(12)	139.1(5)
C(11)–C(14)	137.2(5)	C(12)–C(13)	137.3(5)
C(13)–C(16)	138.4(5)	C(14)–C(15)	138.5(5)
C(15)–C(16)	138.4(5)	C(17)–O(18)	146.1(4)
O(18)–C(19)	132.3(4)	C(19)–O(19)	119.4(4)
C(19)–C(20)	149.6(4)	C(20)–O(21)	145.6(4)
C(20)–C(25)	153.7(5)	C(20)–C(26)	155.5(4)
O(21)–C(22)	136.6(4)	C(22)–O(22)	119.5(4)
C(22)–C(23)	150.2(4)	C(23)–C(24)	155.5(5)
C(23)–C(26)	154.3(5)	C(23)–C(29)	150.3(4)
C(24)–C(25)	154.4(5)	C(26)–C(27)	152.5(5)
C(26)–C(28)	153.4(5)		

$[\alpha]_{546}^{20} = -275$, $[\alpha]_{436}^{20} = -667$ (jeweils $c = 0.96$ in Ethanol) (Lit.³) $[\alpha]_{589}^{20} = -180$, $c = 1.95$ in Ethanol).

4. *Synthese von (-)-(1S,8R,9S,11R)-1,8-Dibrom-10-oxatricyclo[6.3.2.0^{9,11}]trideca-12-en-12-carbonsäure-methylester* [(**-**)-**2**]: 328 mg des wie üblich durch Veresterung von (+)-**(M)-1d** mit Methanol (Methanol/ $\text{CCl}_4 = 100:3$, *p*-Toluolsulfonsäure als Katalysator, 20 h unter Rückfluß) gewonnenen Methylesters (+)-**(M)-1e**³ in 20 ml Dichlormethan wurden bei 0°C analog zu Lit.³ mit Brom im gleichen Solvens umgesetzt. Ausb. 133 mg (24%) (**-**)-**2** vom Schmp. 178°C (Lit.³) 178°C; Mischprobe ohne Depression). $[\alpha]_{589}^{20} = -100$, $[\alpha]_{578}^{20} = -106$, $[\alpha]_{546}^{20} = -123$, $[\alpha]_{436}^{20} = -242$, $[\alpha]_{365}^{20} = -468$ (jeweils $c = 0.56$ in Dichlormethan) (Lit.³) $[\alpha]_{589}^{20} = -94$, $c = 0.78$ in Ethanol).

5. *Synthese von (+)-(1R,8S,9R,11S)-1,8-Dibrom-10-oxatricyclo[6.3.2.0^{9,11}]trideca-12-en-12-carbonsäure-methylester* [(**+**)-**2**]: Ausgehend von 484 mg (**-**)-**(P)-1d** stellte man analog zu 4. 376 mg (**-**)-**(P)-1e** her, das gemäß Lit.³ zu 241 mg (38%) (**+**)-**2** vom Schmp. 178°C umgesetzt wurde. $[\alpha]_{589}^{20} = +103$, $[\alpha]_{578}^{20} = +108$, $[\alpha]_{546}^{20} = +126$, $[\alpha]_{436}^{20} = +247$, $[\alpha]_{365}^{20} = +478$ (jeweils $c = 0.55$ in Dichlormethan) (Lit.³) $[\alpha]_{589}^{20} = +90$, $c = 0.75$ in Ethanol).

6. Versuche in der [2.2]Paracyclophan-Reihe

a) *Vorstufen*: ($\pm$)-[2.2]Paracyclophan-4-carbonsäure [($\pm$)-**4a**] wurde nach Lit.¹⁴) ausgehend von [2.2]Paracyclophan hergestellt, wobei sich für die Überführung der 4-Acetylverbindung in **4a** ein Chloroform-Abbau²⁴) als günstiger erwies (Ausb. 68% **4a**). Die Racematspaltung von ($\pm$)-**4a** wurde nach Lit.¹³) mit (**-**)-1-Phenylethylamin vorgenommen, wobei durch Aufarbeitung der Mutterlaugen auch (**-**)-**4a** gewonnen werden konnte.

(**+**)-**4a**: $[\alpha]_{589}^{20} = +170$ ($c = 0.50$ in Chloroform) (Lit.¹³) $[\alpha]_{589}^{20} = +164$.

(**-**)-**4a**: $[\alpha]_{589}^{20} = -175$ ($c = 0.68$ in Chloroform) (Lit.¹³) $[\alpha]_{589}^{20} = -164$.

Die durch Lithiumalanat-Reduktion erhaltenen 4-Hydroxymethyl-Derivate (**+**)-**4b** und (**-**)-**4b** wurden in b) eingesetzt.

Tab. 7. Bindungswinkel ($^{\circ}$) in (+)-**4c** (Standardabweichungen)

C(2)-C(1)-C(16)	113.6(3)	C(1)-C(2)-C(3)	112.8(3)
C(2)-C(3)-C(4)	122.5(3)	C(2)-C(3)-C(8)	119.7(3)
C(4)-C(3)-C(8)	116.4(3)	C(3)-C(4)-C(5)	118.7(3)
C(3)-C(4)-C(17)	122.4(3)	C(5)-C(4)-C(17)	117.9(3)
C(4)-C(5)-C(6)	122.7(3)	C(5)-C(6)-C(7)	116.5(3)
C(5)-C(6)-C(9)	121.0(3)	C(7)-C(6)-C(9)	121.2(3)
C(6)-C(7)-C(8)	120.2(3)	C(3)-C(8)-C(7)	122.3(3)
C(6)-C(9)-C(10)	113.6(3)	C(9)-C(10)-C(11)	113.1(3)
C(10)-C(11)-C(12)	120.8(3)	C(10)-C(11)-C(14)	121.1(3)
C(12)-C(11)-C(14)	116.5(3)	C(11)-C(12)-C(13)	120.1(3)
C(12)-C(13)-C(16)	121.8(3)	C(11)-C(14)-C(15)	121.9(3)
C(14)-C(15)-C(16)	120.0(3)	C(1)-C(16)-C(13)	120.7(3)
C(1)-C(16)-C(15)	121.6(3)	C(13)-C(16)-C(15)	116.6(3)
C(4)-C(17)-O(18)	109.4(2)	C(17)-O(18)-C(19)	114.8(2)
O(18)-C(19)-O(19)	125.0(3)	O(18)-C(19)-C(20)	113.7(3)
O(19)-C(19)-C(20)	121.3(3)	C(19)-C(20)-O(21)	112.2(2)
C(19)-C(20)-C(25)	116.4(3)	O(21)-C(20)-C(25)	105.2(2)
C(19)-C(20)-C(26)	115.8(3)	O(21)-C(20)-C(26)	101.9(2)
C(25)-C(20)-C(26)	103.9(2)	C(20)-O(21)-C(22)	105.9(2)
O(21)-C(22)-O(22)	121.6(3)	O(21)-C(22)-C(23)	107.8(3)
O(22)-C(22)-C(23)	130.5(3)	C(22)-C(23)-C(24)	103.0(3)
C(22)-C(23)-C(26)	99.4(2)	C(24)-C(23)-C(26)	102.5(3)
C(22)-C(23)-C(29)	115.5(3)	C(24)-C(23)-C(29)	114.9(3)
C(26)-C(23)-C(29)	119.0(3)	C(23)-C(24)-C(25)	103.6(3)
C(20)-C(25)-C(24)	101.8(3)	C(20)-C(26)-C(23)	91.7(2)
C(20)-C(26)-C(27)	114.2(3)	C(23)-C(26)-C(27)	114.8(3)
C(20)-C(26)-C(28)	112.4(3)	C(23)-C(26)-C(28)	113.8(3)
C(27)-C(26)-C(28)	109.2(3)		

(+)-**4b**: $[\alpha]_{589}^{20} = +68$, $[\alpha]_{546}^{20} = +87$ (jeweils $c = 0.43$ in Chloroform) (Lit.^{15a)} $[\alpha]_{546}^{20} = +77.5$.

(-)-**4b**: $[\alpha]_{589}^{20} = -68$, $[\alpha]_{546}^{20} = -86$ (jeweils $c = 0.60$ in Chloroform) (Lit.^{15a)} $[\alpha]_{546}^{25} = -78.5$.

b) (1S)-Camphansäureester von (+)-(M)-4-(Hydroxymethyl)-[2.2]paracyclophan [(+)-(M)-**4c**]: 97 mg (0.41 mmol) (+)-(M)-**4b** in 5 ml Pyridin versetzte man mit 100 mg (0.46 mmol) (-)-(1S)-Camphansäurechlorid^{5,7)} und rührte 24 h bei Raumtemperatur. Danach wurde in 10 ml Wasser gegossen und fünfmal mit Dichlormethan extrahiert. Nach Waschen mit 2 N HCl, gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser filtrierte man mit Dichlormethan über Kieselgel (0.063–0.2 mm). Ausb. 125 mg (73%) (+)-**4c** in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 187 $^{\circ}$ C (aus Dichlormethan, Ether, Pentan). $[\alpha]_{589}^{20} = +23$, $[\alpha]_{578}^{20} = +25$, $[\alpha]_{546}^{20} = +31$, $[\alpha]_{436}^{20} = +87$, $[\alpha]_{365}^{20} = +296$ (jeweils $c = 0.26$ in Dichlormethan). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.87$ (s; 3H, 4'-CH₃), 0.97 (s; 3H, 7'-CH₃), 1.08 (s; 3H, 7'-CH₃), 1.44–2.67 (m; 4H, 5'- und 6'-H), 2.69–3.53 (m; 8H, CH₂-1, -2, -9, -10), AB-System bei 5.20 und 5.09 ($J = 12.9$ Hz; 2H, OCH₂), 6.28–6.68 (m; 7H, 5-, 7-, 8-, 12-, 13-, 15-, 16-H). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , Bruker AM 300): $\delta = 0.88$ (s; 3H, 4'-CH₃), 0.98 (s; 3H, 7'-CH₃), 1.09 (s; 3H, 7'-CH₃), 1.67 (ddd, $J = 4.2$; 9.3; 13.3 Hz; 1H, *exo*-5'-H), 1.89 (ddd, $J = 4.5$; 10.7; 13.1 Hz;

Tab. 8. Ortsparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturkoeffizienten ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von (+)-**6bA** (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
C(1)	4723(3)	1576	10777(4)	56(1)*
C(2)	4463(3)	2764(4)	10586(4)	67(2)*
C(3)	4732(4)	3422(4)	12070(5)	70(2)*
C(4)	5862(4)	3166(3)	13069(4)	62(2)*
C(5)	5849(4)	2324(4)	14236(4)	69(2)*
C(6)	6886(4)	1635(4)	14762(4)	80(2)*
C(7)	6645(4)	430(4)	14678(4)	72(2)*
C(8)	5960(4)	148(3)	13105(4)	64(2)*
C(9)	4935(4)	-136(4)	12873(5)	74(2)*
O(10)	4252(3)	-174(3)	11429(3)	77(1)*
C(11)	3985(4)	898(4)	11057(5)	72(2)*
C(12)	5831(3)	1202(3)	10765(4)	54(1)*
C(13)	6413(3)	491(4)	11778(4)	57(1)*
C(14)	7512(4)	94(4)	11709(4)	70(2)*
O(14)	8220(3)	-126(5)	12758(4)	136(2)*
O(15)	7600(2)	-46(3)	10299(3)	90(1)*
C(16)	8678(4)	-377(6)	10060(6)	115(3)*
C(17)	8722(6)	-373(10)	8651(7)	221(6)*
C(18)	6303(3)	1688(4)	9504(4)	62(2)*
O(18)	5887(3)	1571(3)	8186(3)	90(1)*
O(19)	7174(2)	2269(3)	10067(3)	69(1)*
C(20)	7647(4)	2855(5)	8957(5)	96(2)*
C(21)	8594(6)	3274(10)	9541(8)	234(6)*
O(22)	6330(2)	4134(2)	13915(3)	67(1)*
C(23)	6889(4)	4783(4)	13241(5)	81(2)*
O(23)	6969(4)	4678(3)	11936(3)	122(2)*
C(24)	7398(4)	5700(4)	14180(4)	66(2)*
O(25)	7491(3)	5489(3)	15804(3)	91(1)*
C(26)	8257(4)	6169(5)	16558(6)	92(2)*
O(26)	8536(3)	6190(4)	17930(4)	130(2)*
C(27)	8658(4)	6841(4)	15400(5)	78(2)*
C(28)	7632(6)	7529(5)	14785(7)	131(3)*
C(29)	6758(5)	6732(5)	13913(6)	110(3)*
C(30)	8559(4)	5994(4)	14136(5)	73(2)*
C(31)	8699(5)	6459(6)	12615(6)	121(3)*
C(32)	9356(5)	5069(6)	14529(7)	150(4)*
C(33)	9726(6)	7394(6)	15995(7)	150(4)*

1H, *exo*-6'-H), 2.03 (ddd, $J = 4.5$; 8.9; 13.3 Hz; 1H, *endo*-5'-H), 2.41 (ddd, $J = 4.3$; 10.7; 13.4 Hz; 1H, *endo*-6'-H), 2.89 (ddd, $J = 5.8$; 10.7; 13.3 Hz; 6H, 1-, 2-, 9- oder 10-H), 3.17 (ddd, $J = 2.4$; 10.7; 13.0 Hz; 1H, 1-, 2-, 9- oder 10-H), 3.36 (ddd, $J = 2.3$; 9.8; 13.3 Hz; 1H, 1-, 2-, 9- oder 10-H), AB-System bei 5.21 und 5.02 ($J = 12.3$ Hz; 2H, OCH₂), 6.38 (d, $^4J_m = 1.8$ Hz; 1H, 5-H), 6.40 (dd, $^4J_m = 1.8$, $^3J_o = 5.2$ Hz; 1H, 12-, 13-, 15- oder 16-H), 6.42 (dd, $^4J_m = 1.8$, $^3J_o = 8.1$ Hz; 1H, 12-, 13-, 15- oder 16-H), 6.47 (d, $^3J_o = 7.7$ Hz; 1H, 8-H), 6.53 (dd, $^4J_m = 1.8$, $^3J_o = 5.2$ Hz; 1H, 12-, 13-, 15- oder 16-H), 6.54 (dd, $^4J_m = 1.8$, $^3J_o = 7.9$ Hz; 1H, 7-H), 6.60 (dd, $^4J_m = 1.6$, $^3J_o = 8.1$ Hz; 1H, 12-, 13-, 15- oder 16-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , Bruker AM 300): $\delta = 9.64$ (q; 4'-CH₃), 16.66 (q; 7'-CH₃), 16.71 (q; 7'-CH₃), 28.96 (t; C-5'), 30.64 (t; C-6'), 32.93, 34.50, 35.00, 35.28 (4 t; C-1, -2, -9, -10), 54.12 (s; C-7' oder C-4'), 54.72 (s; C-4' oder C-7'), 66.35 (t; OCH₂), 91.01 (s; C-1'), 129.44 (d; C-7), 132.22 (d; C-5), 133.12, 133.14, 133.30, 133.87 (4 d; C-12, -13, -15, -16), 133.74, 138.12, 139.04, 139.49 (4 s; C-3, -6, -11, -14), 135.06 (d, C-8),

Tab. 9. Bindungslängen (pm) in (+)-**6bA** (Standardabweichungen)

C(1)–C(2)	152.1(5)	C(1)–C(11)	131.4(6)
C(1)–C(12)	145.7(5)	C(2)–C(3)	154.1(6)
C(3)–C(4)	152.3(6)	C(4)–C(5)	152.8(6)
C(4)–O(22)	147.8(5)	C(5)–C(6)	152.8(7)
C(6)–C(7)	153.4(7)	C(7)–C(8)	152.2(5)
C(8)–C(9)	129.4(6)	C(8)–C(13)	149.4(6)
C(9)–O(10)	138.6(5)	O(10)–C(11)	140.1(6)
C(12)–C(13)	136.0(5)	C(12)–C(18)	151.7(6)
C(13)–C(14)	146.7(6)	C(14)–O(14)	117.1(5)
C(14)–O(15)	131.1(5)	O(15)–C(16)	146.3(7)
C(16)–C(17)	128.3(9)	C(18)–O(18)	119.3(4)
C(18)–O(19)	130.8(5)	O(19)–C(20)	146.4(7)
C(20)–C(21)	128.7(10)	O(22)–C(23)	130.3(6)
C(23)–O(23)	120.9(6)	C(23)–C(24)	148.0(6)
C(24)–O(25)	146.6(5)	C(24)–C(29)	150.5(8)
C(24)–C(30)	149.9(7)	O(25)–C(26)	134.2(6)
C(26)–O(26)	120.8(6)	C(26)–C(27)	150.8(8)
C(27)–C(28)	153.4(8)	C(27)–C(30)	153.9(7)
C(27)–C(33)	148.6(8)	C(28)–C(29)	155.2(8)
C(30)–C(31)	153.4(8)	C(30)–C(32)	151.1(9)

140.12 (s, C-4), 167.32 (s; 1'-CO), 177.89 (s; C-3'). – MS (70 eV): m/z (%) = 418 (41, M^+), 104 (100).

$C_{27}H_{30}O_4$ (418.5) Ber. C 77.48 H 7.22 Gef. C 77.56 H 7.15

c) (1*S*)-Camphansäureester von (–)-(P)-4-(Hydroxymethyl)-[2.2]paracyclophan [(–)-**4c**]: Aus 96 mg (0.40 mmol) (–)-**4b** in 5 ml Pyridin und 97 mg (0.45 mmol) (–)-(1*S*)-Camphansäurechlorid erhielt man analog zu b) 117 mg (70%) (–)-**4c** vom Schmp. 188–189°C. $[\alpha]_{D}^{20} = -35$, $[\alpha]_{D}^{20} = -37$, $[\alpha]_{D}^{20} = -45$, $[\alpha]_{D}^{20} = -112$, $[\alpha]_{D}^{20} = -332$ (jeweils $c = 0.21$ in Dichlormethan). – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.90$ (s; 3H, 4'-CH₃), 0.97 (s; 3H, 7'-CH₃), 1.09 (s; 3H, 7'-CH₃), 1.45–2.66 (m; 4H, 5'- und 6'-H), 2.70–3.56 (m; 8H, CH₂-1, -2, -9, -10), AB-System bei 5.22 und 4.98 ($J = 12.5$ Hz; 2H, OCH₂), 6.29–6.69 (m; 7H, 5-, 7-, 8-, 12-, 13-, 15-, 16-H). – MS (70 eV): m/z (%) = 418 (63, M^+), 104 (100).

$C_{27}H_{30}O_4$ (418.5) Ber. C 77.48 H 7.22 Gef. C 77.41 H 7.16

7. Belichtung von (+)-(*M*)-**1d** zu (+)-(*9S,12R*)-10-Oxatricyclo-[6.3.2.0^{9,12}]trideca-1(11),8(13)-dien-12-carbonsäure [(+)-**5**]: 1.08 g (+)-**1d** in 180 ml trockenem Ether wurden bei 16°C in einem Duran-Photoreaktor mit einer Hanau TQ 150-Lampe unter Stickstoff 10 h belichtet. Nach Entfernen des Ethers i. Vak. (Badtemp. unterhalb 20°C) erhielt man 796 mg (74%) hellgelbes (+)-**5** vom Schmp. 110–112°C (Reinheit ca. 95%, 1H -NMR). Zweimaliges Umkristallisieren aus Ether/Pentan ohne Erwärmen führte zu farblosem (+)-**5** vom Schmp. 118–119°C. $[\alpha]_{D}^{20} = +297$, $[\alpha]_{D}^{20} = +311$, $[\alpha]_{D}^{20} = +357$, $[\alpha]_{D}^{20} = +666$, $[\alpha]_{D}^{20} = +1156$ (jeweils $c = 0.296$ in Dichlormethan); $[\alpha]_{D}^{20} = +548$, $[\alpha]_{D}^{20} = +573$, $[\alpha]_{D}^{20} = +662$, $[\alpha]_{D}^{20} = +1241$, $[\alpha]_{D}^{20} = +2242$ (jeweils $c = 0.224$ in Ethanol). – IR (KBr): 2930 cm^{-1} (breit, OH), 1698 (C=O), 1627 (C=C). – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ): 202 nm (3.80), sh 237 (3.07). – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.73$ –2.50 (m; 12H, 6CH₂), 5.40 (s; 1H, 9-H), 6.14 (s; 1H, 13-H), 6.72 (s; 1H, 11-H), 8.40–9.30 (s, breit, aus-

Tab. 10. Bindungswinkel (°) in (+)-**6bA** (Standardabweichungen)

C(2)–C(1)–C(11)	120.8(4)	C(2)–C(1)–C(12)	119.3(3)
C(11)–C(1)–C(12)	119.7(3)	C(1)–C(2)–C(3)	115.1(3)
C(2)–C(3)–C(4)	113.1(4)	C(3)–C(4)–C(5)	114.5(4)
C(3)–C(4)–O(22)	109.7(3)	C(5)–C(4)–O(22)	104.8(3)
C(4)–C(5)–C(6)	116.2(4)	C(5)–C(6)–C(7)	113.3(4)
C(6)–C(7)–C(8)	109.6(3)	C(7)–C(8)–C(9)	122.6(4)
C(7)–C(8)–C(13)	116.5(4)	C(9)–C(8)–C(13)	118.9(3)
C(8)–C(9)–O(10)	122.3(4)	C(9)–O(10)–C(11)	104.8(3)
C(1)–C(11)–O(10)	121.5(4)	C(1)–C(12)–C(13)	124.5(4)
C(1)–C(12)–C(18)	113.6(3)	C(13)–C(12)–C(18)	121.9(4)
C(8)–C(13)–C(12)	119.1(4)	C(8)–C(13)–C(14)	117.3(3)
C(12)–C(13)–C(14)	123.5(4)	C(13)–C(14)–O(14)	125.7(4)
C(13)–C(14)–O(15)	111.5(3)	O(14)–C(14)–O(15)	122.7(4)
C(14)–O(15)–C(16)	117.3(3)	O(15)–C(16)–C(17)	112.8(5)
C(12)–C(18)–O(18)	122.8(4)	C(12)–C(18)–O(19)	110.9(3)
O(18)–C(18)–O(19)	126.2(4)	C(18)–O(19)–C(20)	115.9(3)
O(19)–C(20)–C(21)	113.2(5)	C(4)–O(22)–C(23)	117.3(3)
O(22)–C(23)–O(23)	123.7(5)	O(22)–C(23)–C(24)	114.8(4)
O(23)–C(23)–C(24)	121.5(5)	C(23)–C(24)–O(25)	111.1(4)
C(23)–C(24)–C(29)	115.4(4)	O(25)–C(24)–C(29)	103.6(4)
C(23)–C(24)–C(30)	117.7(4)	O(25)–C(24)–C(30)	102.0(3)
C(29)–C(24)–C(30)	105.3(4)	C(24)–O(25)–C(26)	106.3(4)
O(25)–C(26)–O(26)	122.7(5)	O(25)–C(26)–C(27)	108.0(4)
O(26)–C(26)–C(27)	129.3(5)	C(26)–C(27)–C(28)	100.7(4)
C(26)–C(27)–C(30)	98.4(4)	C(28)–C(27)–C(30)	101.3(4)
C(26)–C(27)–C(33)	114.6(4)	C(28)–C(27)–C(33)	118.2(5)
C(30)–C(27)–C(33)	120.2(5)	C(27)–C(28)–C(29)	104.7(4)
C(24)–C(29)–C(28)	100.6(4)	C(24)–C(30)–C(27)	93.8(4)
C(24)–C(30)–C(31)	114.7(4)	C(27)–C(30)–C(31)	113.3(4)
C(24)–C(30)–C(32)	113.0(4)	C(27)–C(30)–C(32)	114.4(4)
C(31)–C(30)–C(32)	107.4(5)		

tauschbar; 1H, CO₂H). – MS (70 eV): m/z (%) = 220 (12, M^+), 59 (100).

$C_{13}H_{16}O_3$ (220.3) Ber. C 70.89 H 7.32 Gef. C 70.83 H 7.46

8. Synthese von (+)-(*P*)-(10*S*)-10-Hydroxy-3,6-hexanooxepin-4,5-dicarbonsäure-diethylester [(+)-**6aA**]

a) Vorstufen: Das Diastereomerenmischung der Ester (±)-**6aA** und (±)-**6aB** wurde nach Lit.²¹⁾ hergestellt und wie dort angegeben durch präparative HPLC getrennt. Insgesamt erhielt man aus 15.8 g Gemisch 7.2 g (±)-**6aA** (1H -NMR).

b) Diastereomere (1*S*)-Camphansäureester von (±)-**6aA** [(+)- und (–)-**6bA**]: 1.04 g (3.11 mmol) (±)-**6aA** in 30 ml Pyridin wurden mit 867 mg (4.00 mmol) (–)-(1*S*)-Camphansäurechlorid analog zu 1. verestert und aufgearbeitet. Zur Abtrennung von restlichem (±)-**6aA** wurde an Kieselgel (0.063–0.2 mm) mit Ether chromatographiert. Ausb. 876 mg (55%) (+)- und (–)-**6aA**-Gemisch vom Schmelzbereich 105–136°C. Zur Trennung wurde 1.00 g Gemisch in 50 ml Ether unter Rückfluß gelöst; dann ließ man bei Raumtemp.

bis zur beginnenden Kristallisation eindunsten. Die erste Fraktion besaß einen Schmp. von 142°C. Reinausb. an (+)-**6bA** 300 mg vom Schmp. 142.5°C nach fünfmaliger Umkristallisation aus Ether. $[\alpha]_{589}^{20} = +42$, $[\alpha]_{578}^{20} = +45$, $[\alpha]_{546}^{20} = +51$, $[\alpha]_{436}^{20} = +117$, $[\alpha]_{365}^{20} = +296$ (jeweils $c = 1.01$ in Dichlormethan). — IR (KBr): 3020 cm^{-1} (=CH), 2975, 2940, 2870, 1760 (C=O, Lacton), 1735, 1730 und 1715 (C=O, Ester), 1630, 1610 (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , AM 300): $\delta = 0.68$ (s; 3H, 4'-CH₃), 0.86 (s; 6H, 7'-CH₃), 0.91 (t; $^3J_{\text{CH}} = 7.1$ Hz; 3H, CH₃CH₂O), 1.00 (t; $^3J_{\text{CH}} = 7.1$ Hz; 3H, CH₃CH₂O), 1.13 (m; 1H, CH₂), 1.26 (m; 2H, CH₂), 1.43 (m; 4H, CH₂), 1.70 (m; 2H, CH₂), 1.87 (m; 1H, CH₂), 2.09 (m; 1H, CH₂), 2.26 (m; 1H, CH₂), 2.52 (m; 1H, CH₂), 2.69 (d, $^3J_{\text{CH}} = 12$ Hz; 1H), AB-System bei 3.98 und 3.99 ($J = 7.1$ Hz; 2H, CH₃CH₂O), (H_A bei 3.98 ist zusätzlich mit $J = 10.8$ Hz aufgespalten), AB-System bei 4.10 und 4.06 (q, $J = 7.1$ Hz; 2H, CH₃CH₂O), (H_A bei 4.06 ist zusätzlich mit $J = 10.8$ Hz aufgespalten), 4.90 (m; 1H, CH—O), 5.91 (dd, $J = 0.9$; 0.5 Hz; 1H, =CH—O), 6.16 (dd, $J = 0.9$; 0.5 Hz; 1H, =CH—O). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 9.83$ (q; 4'-CH₃), 13.89 (q; CH₃CH₂O), 13.94 (q; CH₃CH₂O), 16.58 (q; 7'-CH₃), 16.85 (q; 7'-CH₃), 23.81 (t; CH₂), 24.06 (t; CH₂), 28.85 (t; CH₂), 29.10 (t; C-5'), 29.33 (t; CH₂), 30.87 (t; C-6'), 33.21 (t; CH₂), 53.81 (s; C-7' oder C-4'), 54.65 (s; C-4' oder C-7'), 61.33 (t; CH₃CH₂O), 61.48 (t; CH₃CH₂O), 77.16 (d; C-10), 90.74 (s; C-1'), 126.47 (s; C-3 oder C-6), 128.06 (s; C-3 oder C-6), 137.09 (s, t, $^3J_{\text{CH}} = 7$ Hz; C-4 oder C-5), 139.92 (s, t, $^3J_{\text{CH}} = 7$ Hz; C-4 oder C-5), 147.77 (d, t, $^1J_{\text{CH}} = 210$; $^3J_{\text{CH}} = 7.5$ Hz; C-2 oder C-7), 148.09 (d, t, $^1J_{\text{CH}} = 210$; $^3J_{\text{CH}} = 7.5$ Hz; C-2 oder C-7), 165.25 (s, t, $^3J_{\text{CH}} = 3$ Hz; 4- oder 5-CO), 165.28 (s, t, $^3J_{\text{CH}} = 3$ Hz; 4- oder 5-CO), 166.86 (s, d, $^3J_{\text{CH}} = 3$ Hz; 1'-CO), 177.27 (s, t, $^3J_{\text{CH}} = 8$ Hz; C-3'). — MS (70 eV): m/z (%) = 516 (18, M⁺), 83 (100).

$\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{O}_9$ (516.6) Ber. C 65.10 H 7.02 Gef. C 65.07 H 6.91

Eine Reinheitskontrolle ist auch über das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum möglich. Zum Vergleich wurde ein ca. 4:1-Gemisch vermessen. Die Signale von (+)-**6bA** sind mit (+) gekennzeichnet. — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 9.83$ (q; 4'-CH₃(+)), 13.90 (q; CH₃CH₂O(+)), 13.95 (q; CH₃CH₂O(+)), 16.59 (q; 7'-CH₃(+)), 16.65 (q; 7'-CH₃), 16.85 (q; 7'-CH₃(+)), 23.66 (t; CH₂), 23.81 (t; CH₂(+)), 23.99 (t; CH₂), 24.06 (t; CH₂(+)), 28.87 (t; CH₂(+)), 28.99 (t; CH₂), 29.10 (t; C-5'(+)), 29.34 (t; CH₂(+)), 30.87 (t; C-6'(+)), 30.93 (t; C-6'), 33.25 (t; CH₂(+)), 53.82 (s; C-7' oder C-4'(+)), 53.88 (s; C-7' oder C-4'), 54.64 (s; C-7' oder C-4'), 54.66 (s; C-4' oder C-7'(+)), 61.34 (t; CH₃CH₂O(+)), 61.50 (t; CH₃CH₂O(+)), 76.95 (d; C-10), 77.19 (d; C-10(+)), 90.71 (s; C-1'), 90.76 (s; C-1'(+)), 126.42 (s; C-3 oder C-6), 126.48 (s; C-3 oder C-6(+)), 128.07 (s; C-3 oder C-6(+)), 137.08 (s; C-5 oder C-4(+)), 139.91 (s; C-5 oder C-4(+)), 147.77 (d; C-2 oder C-7(+)), 148.10 (t; C-2 oder C-7(+)), 165.24 (s; 4- oder 5-CO), 165.26 (s; 4- oder 5-CO(+)), 165.69 (s; 4- oder 5-CO(+)), 166.79 (s; 1'-CO), 166.84 (s; 1'-CO(+)), 177.26 (s; 4'-CO), 177.31 (s; 4'-CO(+)).

Nach drei weiteren schwach rechtsdrehenden Mischfraktionen enthielt die Mutterlauge linksdrehenden Ester (–)-**6bA**. $[\alpha]_{589}^{20} = -45$, $[\alpha]_{578}^{20} = -49$, $[\alpha]_{546}^{20} = -55$, $[\alpha]_{436}^{20} = -117$, $[\alpha]_{365}^{20} = -232$ (jeweils $c = 1.53$ in Dichlormethan).

c) (+)-(P)-(10S)-**6aA**: Zu einer Natriumethylatlösung, bereitet aus 100 mg (4.35 mmol) Natrium und 15 ml Ethanol, wurden 135 mg (0.26 mmol) (+)-**6bA** in 5 ml Ethanol getropft. Dann wurde 4 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen engte man i. Vak. ein, versetzte mit 30 ml gesättigter Kaliumcarbonat-Lösung und extrahierte fünfmal mit je 50 ml Essigester. Der Rückstand der organischen Phase wurde an 30 g Kieselgel (0.063–0.2 mm) mit Ether chromatographiert. Nach wenig Ester wurden 53 mg (65%) (+)-**6aA** als farbloses Öl eluiert (MS, $^1\text{H-NMR}$)²¹⁾. $[\alpha]_{589}^{20} = +59$, $[\alpha]_{578}^{20} = +61$, $[\alpha]_{546}^{20} = +71$, $[\alpha]_{436}^{20} = +144$ (jeweils $c = 0.40$ in Dichlormethan).

9. Röntgenstrukturanalysen²⁵⁾ (Tabb. 1–10): Vermessen wurden farblose, transparente Einkristalle der in Tab. 1 angegebenen Größen, die durch langsames Kristallisieren aus den vorstehend beschriebenen Lösungsmitteln erhalten worden waren. Die Zellparameter wurden auf der Basis von 15 Reflexen auf einem Syntex-P3-Vierkreisdiffraktometer bestimmt. Die Reflexintensitäten wurden nach dem ω -Verfahren (Molybdänstrahlung, Graphitmonochromator) mit einem Scanbereich von 1° und einer Scangeschwindigkeit zwischen 0.5 und 29.3 Grad $\cdot$ min^{–1} in Abhängigkeit von der Höhe der Reflexintensität gemessen. Bei $2\Theta_{\text{max}} = 55^\circ$ wurde die in Tab. 1 angegebene Anzahl beobachteter Reflexe hkl ($F > 3\sigma(F)$) erhalten, die zur Strukturbestimmung verwendet wurden. Auswertung: Rechenanlage Eclipse S/250. Die Strukturen wurden mit Hilfe Direkter Methoden gelöst. Die Verfeinerungen der Parameter wurden mit der Methode der kleinsten Quadrate vorgenommen und führten bei anisotroper Beschreibung zu den in Tab. 1 angegebenen R-Werten. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet und mit isotroper Beschreibung bei den Verfeinerungen berücksichtigt.

CAS-Registry-Nummern

1a-(+): 97341-56-5 / **1a**-(M)-(+): 97373-07-4 / **1a**-(P)-(–): 108340-92-7 / **1b**-A: 97362-69-1 / **1b**-B: 97414-32-9 / **1c**-(M)-(+): 97341-57-6 / **1c**-(P)-(–): 108340-93-8 / **1d**-(M)-(+): 97341-58-7 / **1d**-(P)-(–): 97373-12-1 / **1e**-(M)-(+): 97341-59-8 / **1e**-(P)-(–): 97373-13-2 / **2**-(–): 97362-70-4 / **2**-(+): 97414-33-0 / **4a**-(+): 20586-49-6 / **4a**-(–): 19776-83-1 / **4a**-(–): 108340-94-9 / **4b**-(+): 24351-80-2 / **4b**-(–): 108235-40-1 / **4c**-(+): 108235-41-2 / **4c**-(–): 108341-50-0 / **5**-(+): 108340-95-0 / **6aA**-(+): 108235-42-3 / **6aA**-(–): 108340-96-1 / **6bA**-(+): 108235-43-4 / **6bA**-(–): 108341-51-1 / (–)-(1S)-Camphansäurechlorid: 39637-74-6

- ¹⁾ XVIII. Mitteilung: U. Vagt, M. Haase, J. Konusch, W. Tochtermann, *Chem. Ber.* **120** (1987) 769.
- ²⁾ Neueste Übersicht: K. Schlögl, *Top. Curr. Chem.* **125** (1984) 27.
- ³⁾ W. Tochtermann, U. Vagt, G. Snatzke, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1996.
- ⁴⁾ G. Beitz, U. Vagt, W. Tochtermann, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 721.
- ⁵⁾ H. Gerlach, *Helv. Chim. Acta* **51** (1968) 1587; **61** (1978) 2773; H. Gerlach, W. Müller *ibid.* **55** (1972) 2277; H. Gerlach, K. Oertle, A. Thalman, *ibid.* **59** (1976) 755.
- ⁶⁾ Beispiele: P. Ackermann, H. Tobler, C. Ganter, *Helv. Chim. Acta* **55** (1972) 2731; G. Helmchen, G. Staiger, *Angew. Chem.* **89** (1977) 119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 116; R. K. Müller, H. Mayer, K. Noack, J. J. Daly, J. D. Tauber, S. Liaaen-Jensen, *Helv. Chim. Acta* **61** (1978) 2881; A. Haag, W. Eschenmoser, C. H. Eugster, *ibid.* **63** (1980) 10; D. Seebach, P. Renaud, W. B. Schweizer, M. F. Züger, M.-J. Brienne, *ibid.* **67** (1984) 1843; W. Oppolzer, C. Chapuis, D. Dupuis, M. Guo, *ibid.* **68** (1985) 2100. Auswertung auf Aminosäuren: D. Gani, D. W. Young, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1985**, 1355; D. Gani, P. B. Hitchcock, D. W. Young, *ibid.* **1985**, 1363.
- ⁷⁾ (–)-(1S)-4,7,7-Trimethyl-3-oxo-2-oxabicyclo[2.2.1]heptan-1-carbonylchlorid: Handelsprodukt der Firma Fluka, D-7910 Neu-Ulm.
- ⁸⁾ R. S. Cahn, C. K. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem.* **78** (1966) 413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5** (1966) 385; V. Prelog, G. Helmchen, *ibid.* **94** (1982) 614; **21** (1982) 567.
- ⁹⁾ H. Eberhardt, K. Schlögl, *Liebigs Ann. Chem.* **760** (1972) 157.
- ¹⁰⁾ E. Langer, H. Lehner, K. Schlögl, *Tetrahedron* **29** (1973) 2473.
- ¹¹⁾ M. Nakazaki, K. Yamamoto, M. Ito, S. Tanaka, *J. Org. Chem.* **42** (1977) 3468.
- ¹²⁾ L. H. Schwartz, B. L. Bathija, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 5344.
- ¹³⁾ H. Falk, P. Reich-Rohrwig, K. Schlögl, *Tetrahedron* **26** (1970) 511.
- ¹⁴⁾ D. J. Cram, N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955) 6289.
- ^{15a)} D. J. Cram, L. A. Singer, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 1075.
- ^{15b)} J. Tribout, R. H. Martin, M. Doyle, H. Wynberg, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 2839.

- ¹⁶⁾ ^{16a)} Y. Tobe, K. Kakiuchi, Y. Odaira, T. Hosaki, Y. Kai, N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 1376. — ^{16b)} Y. Tobe, K.-I. Ueda, K. Kakiuchi, Y. Odaira, Y. Kai, N. Kasai, *Tetrahedron* **42** (1986) 1851.
- ¹⁷⁾ J. L. Jessen, G. Schröder, W. Tochtermann, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3287.
- ¹⁸⁾ Nguyen-Trong Anh, *Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung*, Verlag Chemie, Weinheim 1972.
- ¹⁹⁾ L. A. Paquette, J. H. Barrett, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 1718.
- ²⁰⁾ A. Sczostak, F. Sönnichsen, W. Tochtermann, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 5677; A. Sczostak, *Dissertation*, Univ. Kiel 1985.
- ²¹⁾ J. L. Jessen, Chr. Wolff, W. Tochtermann, *Chem. Ber.* **119** (1986) 297.
- ²²⁾ G. Beitz, *Diplomarbeit*, Univ. Kiel 1984; C. Vogt, *Diplomarbeit*, Univ. Kiel 1986, und G. Olsson, geb. Beitz, geplante *Dissertation*, Univ. Kiel 1987.
- ²³⁾ Diese Zuordnungen können vertauscht sein.
- ²⁴⁾ L. F. Tietze, Th. Eicher, *Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum*, S. 107, Thieme, Stuttgart 1981.
- ²⁵⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52185, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[90/87]