

Untersuchungen zur Synthese des Nodusmicin, II: Synthese und Konformationsuntersuchung von 3,6-disubstituierten Tricyclo[6.2.1.0^{2,7}]undeca-4,9-dienen

Kurt Zimmermann

Institut für Organische Chemie, Universität Wien, Währinger Straße 38, A-1090 Wien, Österreich

Approach to the Synthesis of Nodusmicin, II: Synthesis and Conformational Analysis of 3,6-Disubstituted Tricyclo[6.2.1.0^{2,7}]undeca-4,9-dienes

Summary. Ten 3,6-disubstituted tricyclo[6.2.1.0^{2,7}]undeca-4,9-dienes were prepared and their lowest energy conformations were found by molecular modelling and NMR-data. In 4 cases an X-ray crystal analysis confirmed the structure.

Keywords. 3,6-Disubstituted tricyclo[6.2.1.0^{2,7}]undeca-4,9-dienes, synthesis; Conformational analysis; Molecular modelling.

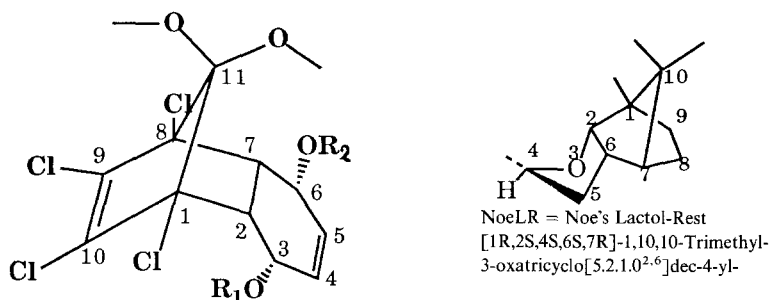
Einleitung

Zunehmend wird die empirische Molekularmechanik in Form von Kraftfeldrechnungen auf Großrechnern zur Syntheseplanung eingesetzt. Durch Ermittlung bevorzugter Konformationen oder reaktiver Geometrien kann das zu erwartende Reaktionsprodukt vorausgesagt werden. Daß auch schon die Verwendung von Force-Field-Programmen, die auf handelsüblichen PC's eingesetzt werden können, eine wertvolle Entscheidungshilfe sein kann, soll die vorliegende Arbeit zeigen.

Ergebnisse und Diskussion

Im Rahmen einer geplanten Nodusmicinsynthese [1] muß eine der beiden OH-Gruppen des *meso*-Diols **1** [2] geschützt werden. Umsetzung mit einem Äquivalent *t*-Butyldimethylsilylchlorid und Imidazol in *DMF* [3] liefert eine Produktverteilung zwischen 1:2:1 (Diol **1**:Monosilylether **4**:Disilylether **5**) und 2:2:1, während Acetylierung (Acetanhydrid/Pyridin/4-Dimethylaminopyridin) eine Verteilung von 2:1:2 (Diol **1**: Monoester **2**: Diester **3**) ergibt. Acetalisierung mit dem chiralen Lactol [4] Bis-[1*R*,2*S*,4*R*,6*S*,7*R*]-1,10,10-trimethyl-3-oxatricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-4-yl-ether ((*NoeLR*)₂O) zeigt fast keine Diastereoselektion (1:1.17), aber überraschenderweise ein Verhältnis von 10:87:3 betreffend 0/1/2-facher Umsetzung (**1**:**6** + **7**:**8**). Diese so

unterschiedlichen Ergebnisse waren der Anlaß, die Konformation des Diols **1** und der geschützten Derivate **2–10** näher zu untersuchen.



	R ₁	R ₂
1	H	H
2	CH ₃ CO	H
3	CH ₃ CO	CH ₃ CO
4	t-C ₄ H ₉ (CH ₃) ₂ Si	H
5	t-C ₄ H ₉ (CH ₃) ₂ Si	t-C ₄ H ₉ (CH ₃) ₂ Si
6	H	NoeLR
7	NoeLR	H
8	NoeLR	NoeLR
9	NoeLR	t-C ₄ H ₉ (CH ₃) ₂ Si
10	NoeLR	CH ₃ CO

Schema 1

Das Norbornen-Gerüst ist konformationell fixiert. Flexibilität gibt es nur im anellierten ungesättigten 6-Ring. Da der Diederwinkel C₃-C₂-C₇-C₆ (vgl. Schema 2) auf ca. 0° fixiert ist, ist dieses System einem 1,4-Cyclohexadien sehr ähnlich. 1,4-Cyclohexadien ist planar, in Position 3 substituierte 1,4-Cyclohexadiene bevorzugen dagegen eine relativ flache Bootform mit pseudo-axialem Substituenten [5]. In 1,4-Dihydronaphthalinen werden Substituenten am C1 bzw. C4 durch *peri*-Wechselwirkungen mit dem *ortho*-ständigen Wasserstoff des aromatischen Ringes in die axiale Stellung gedrängt. Bei voluminösen Substituenten, z.B. R = C(CH₃)₂OH, kann ein Winkel von $\alpha = 145^\circ$ zwischen den Bootshälften erreicht werden [5]. Auch 9,10-*cis*-disubstituierte 9,10-Dihydroanthracene haben Bootkonformation mit axialer Substitution (flag-pole-Positionen) ($\alpha = 146 \pm 9^\circ$) [5].

Bei force-field-Rechnungen [6] für die Moleküle **1–10** wurden nur die beiden Bootformen als Energieminima des Gerüsts gefunden (Schema 2).

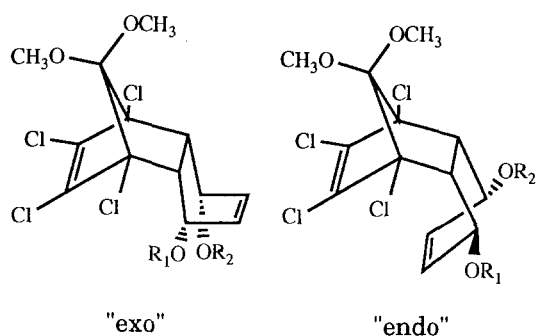
Die starke sterische Wechselwirkung zwischen den Kohlenstoff- und Chloratomen der dichlorsubstituierten Doppelbindung und den OR-Funktionen führt zu einer stärkeren Faltung der Bootkonformation in der „*exo*“-Form (kleinerer Winkel α , größerer Abstand C3-C10, vgl. Tab. 1). Bei der „*endo*“-Konformation haben die Brückenkopfchloratome einen ähnlichen, aber schwächeren Effekt. Zur größeren Abweichung von der Planarität – verglichen mit den substituierten Dihy-

Tabelle 1. Strukturdaten für Verbindungen **1–10** (d: Abstand in Å; α : Winkel in Grad zwischen der Ebene C7-C2-C3 und C3-C4-C5 (Spalte C3) bzw. C2-C7-C6 und C6-C5-C4 (Spalte C6); $\Delta E_{endo}^{endo} - \text{Hf}_{endo}^{endo} - \text{Hf}_{exo}^{exo} = \text{Hf}_{H\text{-Brücke}}^{H\text{-Brücke}} = \text{Hf}_{\text{ohne Brücke}}^{H\text{-Brücke}} - \text{Hf}_{\text{mit Brücke}}^{H\text{-Brücke}}$ in Kcal/mol)

	α_{exo} C3, C6	α_{endo} C3, C6	$d_{(C3-C10)^{exo}}$ $d_{(C6-C9)^{exo}}$	$d_{(C3-C10)^{endo}}$ $d_{(C6-C9)^{endo}}$	$d_{(O3-C10)^{exo}}$ $d_{(O6-C9)^{exo}}$	$d_{(O3-C11)^{endo}}$ $d_{(O6-C18)^{endo}}$	$d_{(O3-C110)^{exo}}$ $d_{(O6-C19)^{exo}}$	$\Delta E_{endo}^{endo-exo}$	$\Delta E_{H\text{-Brücke}}^{H\text{-Brücke}}$
1	132, 131	138, 139	3.19, 3.15	3.03, 3.07	2.81, 2.81	3.01, 3.03	3.15, 3.22	4.2	3.4
1^a	130, 132		3.18, 3.22		2.83, 2.83		3.23, 3.24		
2	132, 135	139, 138	3.15, 3.20	3.03, 3.05	2.79, 2.82	3.04, 3.00	3.19, 3.13	1.7	kein Minimum
3	134, 133	138, 140	3.15, 3.21	3.02, 3.08	2.85, 2.81	3.02, 3.02	3.19, 3.21	0.7	
4	132, 128	136, 139	3.22, 3.18	3.09, 3.03	2.88, 2.83	3.05, 3.01	3.29, 3.23	4.6	2.1
5	134, 139	134, 136	3.21, 3.27	3.08, 3.04	2.87, 3.00	3.00, 3.02	3.30, 3.31	-0.3	
6	131, 132	138, 134	3.17, 3.20	3.01, 3.10	2.81, 2.81	3.02, 3.00	3.22, 3.17	5.3	2.9
6^a	130, 132		3.18, 3.17		2.85, 2.75		3.22, 3.15		
7	129, 131	138, 136	3.16, 3.22	3.03, 3.08	2.81, 2.84	3.02, 2.96	3.21, 3.24	4.8	3.1
7^{a,b}	130, 131		3.18, 3.28		2.85, 2.89		3.23, 3.21		
7^{a,b}	130, 133		3.16, 3.29		2.80, 2.89		3.23, 3.21		
9	134, 134	137, 137	3.24, 3.20	3.04, 3.07	2.90, 2.82	3.02, 2.96	3.25, 3.19	-1.2	
9^a		138, 139		3.08, 3.09		3.02, 2.96			
10	128, 136	137, 140	3.07, 3.29	3.09, 3.01	2.95, 2.70	2.97, 3.02	3.17, 3.22	2.7	

^a Werte aus der Röntgenstrukturanalyse

^b 7 hat 2 Moleküle pro Elementarzelle



Schema 2

dronaphthalinen – trägt auch die Tatsache bei, daß der hier untersuchte 6-Ring 4 sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatome enthält.

Die Geometrie der beiden Bootkonformationen ist gegenüber Substitution nahezu invariant, lediglich die relative Energie $\Delta E_{("endo"- "exo")}$ und damit das Besetzungsverhältnis der Populationen ändert sich.

In der „exo“-Konformation ist bei Monosubstitution (R_1 oder $R_2 = H$) die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke möglich (O–O-Abstand 2.71 Å in **1**, zum Vergleich 2.69 Å in 2,4-Pentandiol) und bei **4**, **6**, **7** auch energetisch günstig. Beim Monoacetat **2** führen die verringerte Basizität des Estersauerstoffes und ungünstige sterische Wechselwirkung mit der Methylgruppe (bedingt durch das sp^2 -Zentrum im Acetat) dazu, daß die Ausbildung der Wasserstoffbrücke zu keinem Energieminimum führt.

Betrachtet man $\Delta E_{"endo"- "exo"}$, so gliedern sich die Daten (Tab. 1) in 2 Gruppen. Für die Moleküle **1**, **4**, **6**, **7** ist die „exo“-Form wesentlich günstiger, für **2**, **3**, **5**, **9**, **10** ist der Energieunterschied wesentlich kleiner und nicht mehr signifikant (siehe unten).

Der Unterschied von ΔE zwischen den beiden Konformationsfamilien liegt in der Größenordnung der Stärke der Wasserstoffbrücke. Das heißt, daß die Wasserstoffbrücke entscheidend ist für die Konformation.

Tabelle 2. NMR-Daten für Verbindungen **1–10** (δ in ppm; J in Hertz; Lösungsmittel: C_6D_6 ; m: Multiplett, keine Kopplung ablesbar)

	$\delta_{H4,H5}$	J_{H3-H4} J_{H5-H6}	J_{H2-H3} J_{H6-H7}	$\delta_{C2,C7}$	$\delta_{C3,C6}$	$\delta_{C4,C5}$	δ_{C11}
1	5.89	m	m	52	62	135	115.8
2	5.68, 5.78	3.6, 3.8	6.6, 6.8	48, 50	66, 67	127, 134	114.3
3	5.58	0, 0	5.0	46	67	127	112.7
4	5.95, 5.72	5.0	5.0	51	63, 64	133, 135	115.1
5	5.60	≤ 1	5.5	50	67.7	129.9	112.3
6	6.11, 6.16	6.4, 5.8	4.6	52, 53	62	136	116.8
7	6.02, 6.23	6.5, 5.8	4.8, 5.3	50, 53	62, 63	133, 140	116.9
8	5.73, 5.86	2.5	m	47, 50	68, 69	132	114.0
9	5.63, 5.68	2.5	8.0	48, 50	68, 69	127, 131	112.5
10	5.73	0	7.0, 7.3	47, 49	67, 68	127, 130	113.3

Die NMR-Daten (δ_{1H} , J_{1H1H}^3 und δ_{13C}) in Tab. 2 zeigen im wesentlichen die gleiche Gliederung der untersuchten Substanzen in 2 Gruppen (**1**, **4**, **6**, **7**) gegenüber (**3**, **5**, **8**, **9**, **10**); lediglich das Monoacetat **2** nimmt eine Zwischenstellung ein.

Die Protonen an C4 und C5 liegen in der „endo“-Konformation im Anisotropiekegel der dichlorsubstituierten Doppelbindung und werden dadurch hochfeldverschoben. Die Kopplung zwischen den Protonen an C3 und C4 (bzw. C5 und C6) ist in dieser Konformation wesentlich kleiner, die Kopplung H2–H3 (bzw. H6–H7) dagegen größer. Für die Verschiebung der ¹³C-Signale C4 und C5 gilt das gleiche wie für H4 und H5. In der „exo“-Konformation steht die (allylische) C3–O-Bindung (bzw. C6–O) parallel zu den p-Orbitalen der C=C-Doppelbindung, was die Elektronendichte am allylischen C3 und damit die Abschirmung erhöht [7].

Die NMR-Daten zeigen, daß die Substanzen der oben genannten 2. Gruppe (**3**, **5**, **8**, **9**, **10**), das sind diejenigen, bei denen beide OH-Gruppen durch OR ersetzt sind, zumindest zum überwiegenden Teil in die „endo“-Bootkonformation umgeklappt sind. Bestätigt werden die gerechneten Konformationen durch Röntgenstrukturanalysen von **1**, **6**, **7**, und **9**, die in den ersten 3 Fällen die „exo“-Bootform und bei **9** die „endo“-Form zeigen [8].

Die Diskrepanz zwischen NMR-Daten und Molekularmechanik zeigt, daß force-field-Rechnungen (nicht nur am PC) mit Vorsicht zu interpretieren sind. Daß sie aber durchaus wertvolle Hinweise für synthetische Fragestellungen liefern können, wird im folgenden gezeigt.

Erst durch die Konformationsrechnungen wurde klar, daß die Hauptkonformation des Diols **1** jene ist, die eine intramolekulare Wasserstoffbrücke erlaubt. Deshalb konnte nun die Vorschrift zur Herstellung von **2** und **4** in folgender Weise verändert und damit wesentlich verbessert werden.

Auf Grund der deutlichen *pKa*-Differenz der beiden OH-Gruppen eines Diols mit intramolekularer H-Brücke [9] ist eine selektive Deprotonierung und ein Abfangen des Monoanions mit einem Elektrophil möglich. Da auch **4** diese Wasserstoffbrücke besitzt, ist die Umprotonierung kein Problem. Um sie auch im Fall des Acetates **2** hintanzuhalten, ist es günstig, bei möglichst tiefer Temperatur zu arbeiten. Generell erscheint es empfehlenswert, eine Schutzgruppe zu verwenden, die die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke begünstigt und damit das zweite Proton festhält. Dieser Effekt ist wichtiger als die räumliche Ausdehnung der Schutzgruppe.

Durch die Unterdrückung der Entstehung von **3** bzw. **5** kann eine Ausbeute-steigerung von 13% auf 64% bei **2** bzw. von 42% auf 85% bei **4** erreicht werden.

Experimenteller Teil

Allgemeines

Siehe Untersuchungen zur Synthese des Nodusmicin I [1].

(*meso*)-(1*R**,2*R**,3*S**,6*R**,7*S**,8*S**)-1,8,9,10-Tetrachlor-11,11-dimethoxytricyclo[6.2.1.0^{2,7}]-undeca-4,9-dien-3,6-diol (**1**) [2]

1: ¹H-NMR (C₆D₆) (δ): 2.11 (d) (2H) (mit D₂O austauschbar) $J_{(3,OH)} = J_{(6,OH)} = 12$ Hz O–H; 2.67 (m) (2H) C–H (2), C–H (7); 3.27 (s) (3H) OCH₃; 3.31 (s) (3H) OCH₃; 4.10 (m) (2H) $J_{(3,OH)} = J_{(6,OH)} = 12$ Hz C–H (3), C–H (6); 5.89 (m) (2H) C–H (4), C–H (5); ¹³C-NMR (C₆D₆) (gemessen bei 340 K) (δ):

134.91 C-4, C-5; 129.97 C-9, C-10; 115.83 C-11; 77.42 C-1, C-8; 61.75 C-3, C-6; 52.78, 51.43 OCH₃, OCH₃; 51.79 C-2, C-7.

(±)-(1*R**,2*R**,3*S**,6*R**,7*S**,8*S**)-1,8,9,10-Tetrachlor-11,11-dimethoxy-6-hydroxytricyclo[6.2.1.0^{2,7}]undeca-4,9-dien-3-yl-acetat (**2**) und (*meso*)-(1*R**,2*R**,3*S**,6*R**,7*S**,8*S**)-1,8,9,10-Tetrachlor-11,11-dimethoxy-3,6-diacetoxytricyclo[6.2.1.0^{2,7}]undeca-4,9-dien (**3**)

A) 1.05 g Diol **1** (2.8 mmol) werden in 15 ml absolutem CH₂Cl₂ und 5 ml absolutem Pyridin gelöst, 280 µl Acetanhydrid (2.96 mmol) und eine katalytische Menge 4-Dimethylaminopyridin zugegeben und bei Raumtemperatur 55 h gerührt. Das Pyridin wird durch zweimaliges Abdestillieren mit Toluol entfernt. Säulenchromatographie mit Chloroform:Petrolether 1:1 an Kieselgel liefert 269 mg Diacetat **3** (0.58 mmol, 21%), 148 mg Monoacetat **2** (0.35 mmol, 13%) und 273 mg Diol **1** (0.73 mmol, 26%).

B) 15 mg NaH (0.64 mmol) werden vorgelegt, 3 ml absolutes THF und 3 µl absolutes Ethanol werden zugegeben, der Kolben mit Argon gespült und auf –50 °C abgekühlt. Eine Lösung von 200 mg **1** (0.53 mmol) in 15 ml absolutem THF wird unter Rühren so langsam zugetropft, daß die Temperatur unter –40 °C bleibt. Nach beendeter Zugabe hält man die Reaktionsmischung 3 h bei –30 °C, kühlt dann erneut auf –50 °C ab, gibt 45 µl Acetylchlorid (0.64 mmol) und 6 mg Dimethylaminopyridin (0.05 mmol) (gelöst in wenig absolutem THF) zu und hält anschließend die Mischung noch 1 h bei –30 °C. Man kühlt erneut ab (< –50 °C), tropft langsam gesättigte wäßrige NH₄Cl-Lösung zu, läßt den Ansatz auf Raumtemperatur kommen, extrahiert mit Ethylacetat, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter wäßriger NaCl-Lösung, trocknet mit MgSO₄ und dampft im Vakuum ein. Chromatographische Trennung liefert 141 mg (0.34 mmol, 64%) **2** und 45 mg (0.12 mmol, 23%) **1**.

2: C₁₅H₁₆Cl₄O₅, *M* = 418.10 g/mol. F.p. 157 °C. IR: (als Film) 3529, 2951, 2844, 1742, 1602, 1459, 1369. ¹H-NMR (C₆D₆) (δ): 1.68 (d) (1H) (mit D₂O austauschbar) *J*_(6,OH) = 8 Hz O–H; 1.71 (s) (3H) COC–H₃; 2.76 (dd) (1H) *J*_(2,7) = 10.5 Hz, *J*_(6,7) = 6.6 Hz C–H (7); 3.21 (dd) (1H) *J*_(2,7) = 10.5 Hz, *J*_(2,3) = 6.8 Hz C–H (2); 3.22 (s) (3H) OCH₃; 3.24 (s) (3H) OCH₃; 4.06 (m) (1H) *J*_(5,6) = 3.8 Hz, *J*_(6,OH) = 8 Hz, *J*_(6,7) = 6.6 Hz, *J*_(4,6) = 1.8 Hz, *J*_(3,6) ≈ 1 Hz C–H (6); 5.33 (m) (1H) *J*_(2,3) = 6.8 Hz, *J*_(3,4) = 3.6 Hz, *J*_(3,5) = 1.8 Hz, *J*_(3,6) ≈ 1 Hz C–H (3); 5.68 (ddd) (1H) *J*_(4,5) = 9.4 Hz, *J*_(3,4) = 3.6 Hz, *J*_(4,6) = 1.8 Hz C–H (4); 5.78 (ddd) (1H) *J*_(4,5) = 9.4 Hz, *J*_(5,6) = 3.8 Hz, *J*_(3,5) = 1.8 Hz C–H (5); ¹³C-NMR (C₆D₆) (δ): 170.34 COO; 133.70, 127.60 C-4, C-5; 130.74, 129.88 C-9, C-10; 114.25 C-11; 77.83, 77.75 C-1, C-8; 66.81, 65.75 C-3, C-6; 53.27, 52.24 OCH₃, OCH₃; 50.36, 47.70 C-2, C-7; 21.48 CH₃CO. MS: 416/418/420 (0.6%/0.8%/0.3%) (*M*⁺); 381/383/385/387 (13.0/13.0/4.4/0.8) (*M*⁺ – Cl); 349/351/353 (12.3/11.3/3.7) (*M*⁺ – HCl–CH₃O); 345/347 (6.1/4.1) (*M*⁺ – HCl–Cl); 321/323/325 (5.1/4.8/1.6) (*M*⁺ – HCl–CH₃COO); 320/322/324 (4.0/4.7/1.9) (*M*⁺ – HCl–CH₃COOH); 307/309/311 (5.6/5.0/1.6); 285/287/289 (5.8/4.1/2.5); 275/277/279 (8.3/7.9/2.7); 253/255/257/259 (100/98.0/35.3/8.0) (1-Dimethoxycarbonium-2,3,4-trichlorbenzol); 207/209/211 (15.9/15.6/6.3) (2,3,4-Trichlorbenzacylium); 128 (7.9) (4-Hydroxy-1,3-butadienyl-1-acetat⁺); 86 (69.8) (1,3-Butadien-1,4-diol⁺); 59 (44.6) (CH₃COO⁺); 43 (95.6%) (CH₃CO⁺).

3: C₁₇H₁₈Cl₄O₆, *M* = 460.14 g/mol. F.p. 131–136 °C. IR (CCl₄): 2986, 2951, 2846, 1750, 1601, 1368, 1228, 1195. ¹H-NMR (C₆D₆) (δ): 1.80 (s) (6H) COC–H₃, COC–H₃; 3.17 (s) (3H) OCH₃; 3.23 (s) (3H) OCH₃; 3.37 (dd) (2H) *J*_(2,3) = *J*_(6,7) = 5.0 Hz, *J*_(3,7) = *J*_(2,6) = 2.0 Hz C–H (2), C–H (7); 5.29 (dd) (2H) *J*_(2,3) = *J*_(6,7) = 5.0 Hz, *J*_(3,7) = *J*_(2,6) = 2.0 Hz C–H (3), C–H (6); 5.58 (s) (2H) C–H (4), C–H (5). ¹³C-NMR (C₆D₆) (δ): 169.06 COO, COO; 129.41 C-9, C-10; 127.13 C-4, C-5; 112.67 C-11; 77.18 C-1, C-8; 66.88 C-3, C-6; 52.47, 51.59 OCH₃, OCH₃; 45.65 C-2, C-7; 20.78 CH₃CO, CH₃CO. MS: 458/460/462/464 (0.4%/0.5%/0.3%/0.1%) (*M*⁺); 423/425/427/429 (23.7/22.4/8.0/1.1) (*M*⁺ – Cl); 387/389/391 (4.8/3.2/0.5) (*M*⁺ – Cl–HCl); 363/365/367/369 (19.4/19.5/6.5/0.5) (*M*⁺ – HCl–CH₃COO); 253/255/257/259 (50.6/49.3/19.6/5.6) (1-Dimethoxycarbonium-2,3,4-trichlorbenzol); 207/209/211

(8.0/7.6/3.2) (2,3,4-Trichlorbenzacylium); 128 (17.0) (4-Hydroxy-1,3-butadienyl-1-acetat⁺); 86 (27.7) (1,3-Butadien-1,4-diol⁺); 59 (25.3) (CH₃COO⁺); 43 (100%) (CH₃CO⁺).

(±)-(1*R**,2*R**,3*S**,6*R**,7*S**,8*S**)-1,8,9,10-Tetrachlor-11,11-dimethoxy-6-(*t*-butyldimethylsilyl)oxytricyclo[6.2.1.0^{2,7}]undeca-4,9-dien-3-ol (**4**) [1] und (*meso*)-(1*R**,2*R**,3*S**,6*R**,7*S**,8*S**)-1,8,9,10-Tetrachlor-11,11-dimethoxy-3,6-bis-(*t*-butyldimethylsilyl)oxytricyclo[6.2.1.0^{2,7}]undeca-4,9-dien (**5**)

A) 1.14 g **1** (3.03 mmol) werden mit 0.44 g sublimiertem Imidazol (6.46 mmol) in 3.5 ml absolutem Dimethylformamid gelöst, 0.45 g *t*-Butyldimethylsilylchlorid (2.99 mmol) zugesetzt und bei Raumtemperatur über Nacht unter Stickstoff gerührt. Dann wird die Lösung auf Wasser gegossen und 5mal mit Ether extrahiert. Die organischen Phasen werden mit gesättigter wäßriger NaCl-Lösung einmal ausgeschüttelt und dann mit MgSO₄ getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Dabei erhält man Ausgangsmaterial **1**, Monosilyl-ether **4** und disilyliertes Produkt **5**. Flash-Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether: Diethylether (4:1 dann 3:1 und schließlich 2:1) liefert 0.38 g (0.63 mmol, 21%) des disilylierten Produkts **5**, 0.61 g (1.24 mmol, 42%) des monosilylierten Produkts **4** [1] und 0.42 g (1.12 mmol, 37%) Ausgangsmaterial **1**.

B) 766 mg NaH (31.9 mmol) werden vorgelegt, 150 ml absolutes THF und 155 µl absolutes Ethanol (2.7 mmol) werden zugegeben, der Kolben mit Argon gespült und auf –50 °C abgekühlt. 10 g (26.6 mmol) Ausgangsmaterial (**1**) werden in 150 ml absolutem THF gelöst und unter Rühren so langsam zugetropft, daß die Temperatur unter –40 °C bleibt. Nach beendeter Zugabe hält man die Reaktionsmischung 3 h bei –30 °C, kühlt dann erneut auf –50 °C ab und gibt 4.81 g (31.9 mmol) *tert*-Butyldimethylsilylchlorid (gelöst in wenig absolutem THF) und 0.32 g (2.7 mmol) Dimethylaminopyridin (*DMAP*) (gelöst in wenig absolutem THF) zu und hält anschließend die Mischung noch 1 h bei –30 °C. Man kühlt erneut ab (< –50 °C) und tropft langsam gesättigte wäßrige NH₄Cl-Lösung zu, läßt den Ansatz auf Raumtemperatur kommen, extrahiert mit Ethylacetat, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter wäßriger NaCl-Lösung, trocknet mit MgSO₄ und dampft im Vakuum ein. Noch im Reaktionsgemisch vorhandenes Ausgangsmaterial kann aus Petrolether/Ethylacetat auskristallisiert werden. Man erhält 11.08 g (22.6 mmol, 85%) **4**. Zur Charakterisierung wurde mit Petrolether: Ether 4:1 bis 2:1 chromatographiert.

4 [1]: C₁₉H₂₈Cl₄O₄Si. *M* = 490.33 g/mol. F.p. 110 °C–111 °C. IR: 3600, 3460, 3050, 1605. ¹H-NMR (C₆D₆) (δ): 0.02 (s) (3H), 0.11 (s) (3H) SiC–H₃; 0.93 (s) (9H) SiC(C–H₃)₃; 2.72 (1H) (austauschbar mit D₂O) *J*_{3,OH} = 12 Hz O–H; 2.76 (dd) (1H), 2.82 (dd) (1H) (AB-Teil eines ABXY-Systems) *J*_{2,7} = 10.7 Hz, *J*_{2,3} = *J*_{6,7} = 5 Hz C–H (2), C–H (7); 3.27 (s) (3H) OC–H₃; 3.29 (s) (3H) OC–H₃; 4.22 (t) (1H) *J*_{5,6} = *J*_{6,7} = 5 Hz C–H (6); 4.23 (dt) (1H) *J*_{2,3} = *J*_{3,4} = 5 Hz, *J*_{3,OH} = 12 Hz C–H (3); 5.72 (dd) (1H), 5.95 (dd) (1H) (XY-Teil eines ABXY-Systems) *J*_{4,5} = 10 Hz, *J*_{4,3} = *J*_{5,6} = 5 Hz C–H (4), C–H (5). ¹³C-NMR (C₆D₆) (δ): 134.60, 132.97 C-4, C-5; 130.16, 129.03 C-9, C-10; 115.09 C-11; 77.15, 77.06 C-1, C-8; 64.24, 63.24 C-3, C-6; 52.65, 51.44 OCH₃, OCH₃; 51.40, 51.28 C-2, C-7; 26.34 SiC(CH₃)₃; 18.36 SiC(CH₃)₃; –3.72, –4.17 Si(CH₃)₂. MS: 488/490/492/494 (0.5%/0.6%/0.3%/0.1%) (*M*⁺); 453/455/457 (3.9/3.7/1.3) (*M*⁺ – Cl); 253/255/257 (100/94/35) (1-Dimethoxycarbonium-2,3,4-trichlorbenzol).

5: C₂₅H₄₂Cl₄O₄Si₂. *M* = 604.59 g/mol. F.p. 94–100 °C. IR (als Film): 2952, 2887, 2857, 1600, 1472, 1385, 1257. ¹H-NMR (C₆D₆) (δ): 0.04 (s) (6H) 0.12 (s) (6H) Si(CH₃)₂, Si(CH₃)₂; 1.03 (s) (18H) SiC(C–H₃)₃, SiC(C–H₃)₃; 3.11 (dd) (2H) *J*_(2,3) = *J*_(6,7) = 5.5 Hz, *J*_(2,6) = *J*_(3,7) ≈ 2 Hz, C–H (2), C–H (7); 3.34 (s) (3H) OCH₃; 3.37 (s) (3H) OCH₃; 4.38 (dd) (2H) *J*_(2,3) = *J*_(6,7) = 5.5 Hz, *J*_(2,6) = *J*_(3,7) ≈ 2 Hz, C–H (3), C–H (6); 5.60 (s) (2H) C–H (4), C–H (5). ¹³C-NMR (C₆D₆) (δ): 129.92 C-4, C-5; 129.53 C-9, C-10; 112.27 C-11; 77.28 C-1, C-8; 67.67 C-3, C-6; 52.66, 51.61 OCH₃, OCH₃; 49.91 C-2, C-7; 26.09 SiC(CH₃)₃; 18.33 SiC(CH₃)₃; –4.51, –4.92 Si(CH₃)₂. MS: 602/604/606/608 (0.9%/1.3%/0.8%/0.3%) (*M*⁺); 567/569/571/573 (2.5/2.6/1.2/0.3) (*M*⁺ – Cl); 545/547/549/551/553/555 (3.5/4.9/2.8/1.7/1.1/0.5)

($M^+ - C_4H_9$); 531/533/535 (2.8/2.1/0.6) ($M^+ - Cl-HCl$); 314 (40.6) (1,4-Bis(*t*-butyldimethylsilyloxy)-1,3-butadien⁺); 253/255/257/259 (100/91.6/35.0/8.7) (1-Dimethoxycarbonium-2,3,4-trichlorbenzol); 207/209/211 (5.5/5.2/1.9) (2,3,4-Trichlorbenzacylium); 115 (9.7) (*t*-C₄H₉(CH₃)₂Si⁺); 73 (95.1%) (CH₃Si(O)CH₂⁺).

(1*R*,2*R*,3*S*,6*R*,7*S*,8*S*)-1,8,9,10-Tetrachlor-11,11-dimethoxy-6{[(1'*R*,2'*S*,4'*S*,6'*S*,7'*R*)-1',10',10'-trimethyl-3'-oxatricyclo[5.2.1.0^{2',6'}]dec-4'-yl]oxy}tricyclo[6.2.1.0^{2,7}]undeca-4,9-dien-3-ol (6), (1*S*,2*S*,3*R*,6*S*,7*R*,8*R*)-1,8,9,10-Tetrachlor-11,11-dimethoxy-6{[(1'*R*,2'*S*,4'*S*,6'*S*,7'*R*)-1',10',10'-trimethyl-3'-oxatricyclo[5.2.1.0^{2',6'}]dec-4'-yl]oxy}tricyclo[6.2.1.0^{2,7}]undeca-4,9-dien-3-ol (7) und (1*S*,2*S*,3*R*,6*S*,7*R*,8*R*)-1,8,9,10-Tetrachlor-11,11-dimethoxy-3,6-bis{[(1'*R*,2'*S*,4'*S*,6'*S*,7'*R*)-1',10',10'-trimethyl-3'-oxatricyclo[5.2.1.0^{2',6'}]dec-4'-yl]oxy}tricyclo[6.2.1.0^{2,7}]undeca-4,9-dien (8)

1.034 g Diol **1** (2.75 mmol) und 0.489 g Noe's Reagents (Bis-[1*R*,2*S*,4*R*,6*S*,7*R*]-1,10,10-trimethyl-3-oxatricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-4-yl-ether) (1.31 mmol) (dimer) werden in 50 ml absolutem CH₂Cl₂ mit einer katalytische Menge (–)-Camphersulfonsäure 24 h mit Molsieb (3 Å) gerührt. Festes NaHCO₃ und Na₂SO₄ wird zugegeben, nach 15 min abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Die Trennung der diastereomeren Produkte erfolgt durch Säulenchromatographie an mit Triethylamin behandeltem Kieselgel (Petrolether:Ether 3:1, 1:1, 0:1). Man erhält in der Reihenfolge der Elution: Bis-[1*R*,2*S*,4*R*,6*S*,7*R*]-1,10,10-trimethyl-3-oxatricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-4-yl-ether, 53 mg doppelt acetalisiertes Produkt (**8**) (0.07 mmol, 2.8%), 575 mg (**6**) (1.04 mmol, 40%), 681 mg (**7**) (1.23 mmol, 47%), [1*R*,2*S*,4*S*,6*S*,7*R*]-1,10,10-Trimethyl-3-oxatricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan-4-ol, 103 mg Diol **1** (0.28 mmol, 10%).

6: C₂₅H₃₂Cl₄O₅, *M* = 554.34 g/mol. F.p. 147–149 °C. IR (CCl₄): 3464, 2950, 2855, 1608, 1460, 1278, 1183, 1116, 1008, 961, 930. ¹H-NMR(C₆D₆) (δ): 0.77 (s)(3H) C–H₃; 0.80 (s)(3H) C–H₃; 0.89 (s)(3H) C–H₃; 1.11 (m)(1H), 1.21 (m)(1H), 1.29 (m)(1H), 1.39 (m)(1H), 1.57 (m)(1H), 1.80 (m)(2H) C–H(5'), C–H(5''), C–H(7'), C–H(8'), C–H(8''), C–H(9'), C–H(9''); 2.56 (m)(1H) C–H(6'); 2.68 (dd)(1H) *J*_{2,7} = 11.6 Hz, *J*_{2,3} = 4.6 Hz, C–H(2); 2.78 (dd)(1H) *J*_{2,7} = 11.6 Hz, *J*_{6,7} = 4.6 Hz, C–H(7); 3.16 (d)(1H) (austauschbar mit D₂O) *J*_{3,OH} = 12.2 Hz O–H; 3.26 (s)(3H) OC–H₃; 3.32 (s)(3H) OC–H₃; 4.10 (t)(1H) *J*_{6,7} = 4.6 Hz, *J*_{5,6} = 5.8 Hz, C–H(6); 4.13 (d)(1H) *J*_{2',6'} = 10.2 Hz C–H(2'); 4.30 (ddd)(1H) *J*_{3,4} = 6.4 Hz *J*_{2,3} = 4.6 Hz, *J*_{3,OH} = 12.2 Hz C–H(3); 5.19 (d)(1H) *J*_{4',5'} = 5.2 Hz C–H(4'); 6.11 (dd)(1H) *J*_{4,5} = 9.6 Hz, *J*_{3,4} = 6.4 Hz C–H(4); 6.16 (dd)(1H) *J*_{4,5} = 9.6 Hz, *J*_{5,6} = 5.8 Hz C–H(5). ¹³C-NMR(C₆D₆) (δ): 136.28, 135.87 C-4, C-5; 131.19, 129.80 C-9, C-10; 116.83 C-11; 110.68 C-4'; 90.37 C-2'; 77.90, 77.67 C-1, C-8; 67.48 C-6; 62.10 C-3; 53.37 C-1'; 53.34, 52.60, 52.09, 51.79 OCH₃, OCH₃, C-2, C-7; 49.37 C-10'; 48.30 C-7'; 40.61 C-6'; 33.26 C-5'; 27.46 C-9'; 21.37 C-8'; 21.59, 19.44 C(10')–CH₃, C(10')–CH₃, 15.58 C(1')–CH₃. MS: 517/519 (0.9%/0.8%) ($M^+ - Cl$); 485/487/489 (1.4/1.5/0.3) ($M^+ - Cl-CH_3OH$); 337/339/341 (8.4/7.4/3.8) ($M^+ - HCl-NoeLR$); 253/255/257 (68/66/25) (1-Dimethoxycarbonium-2,3,4-trichlorbenzol); 207/209/211 (14/12/7) (2,3,4-Trichlorbenzacylium); 179 (100) *NoeLR*⁺; 161 (40) (*NoeLR*⁺ – H₂O); 135 (77) (*NoeLR*⁺ – 44); 109 (45); 95 (79%). [α]₂₀^D = +17.1, *c* = 0.48 in THF.

7: C₂₅H₃₂Cl₄O₅, *M* = 554.34 g/mol. F.p. 161–164 °C. IR (CCl₄): 3466, 2952, 1608, 1449, 1373, 1280, 1183, 1118, 1100, 1030, 1007, 985. ¹H-NMR(C₆D₆) (δ): 0.79 (s)(3H) C–H₃; 0.88 (s)(3H) C–H₃; 0.95 (s)(3H) C–H₃; 1.16 (m)(2H), 1.36 (m)(1H), 1.42 (m)(1H), 1.53 (m)(2H), 1.87 (m)(1H) C–H(5'), C–H(5''), C–H(7'), C–H(8'), C–H(8''), C–H(9'), C–H(9''); 2.65 (dd)(1H) *J*_{2,7} = 11.4 Hz, *J*_{2,3} = 4.8 Hz C–H(2); 2.86 (dd)(1H) *J*_{2,7} = 11.4 Hz, *J*_{6,7} = 5.3 Hz C–H(7); 2.94 (d)(1H) (austauschbar mit D₂O) *J*_{3,OH} = 12.6 Hz O–H; 2.96 (m)(1H) C–H(6'); 3.23 (s)(3H) OC–H₃; 3.30 (s)(3H) OC–H₃; 4.32 (ddd)(1H) *J*_{3,OH} = 12.6 Hz, *J*_{3,4} = 6.5 Hz, *J*_{2,3} = 4.8 Hz C–H(3); 4.54 (d)(1H) *J*_{2',6'} = 9.3 Hz C–H(2'); 4.62 (t)(1H) *J*_{5,6} ≈ *J*_{6,7} ≈ 5.3 Hz C–H(6); 5.22 (t)(1H) *J*_{4',5'ax} = *J*_{4',5'eq} = 3.0 Hz C–H(4'); 6.02 (dd)(1H) *J*_{4,5} = 9.5 Hz, *J*_{5,6} = 6.4 Hz, C–H(5); 6.23 (dd)(1H) *J*_{4,5} = 9.5 Hz, *J*_{3,4} = 6.5 Hz C–H(4). ¹³C-NMR(C₆D₆) (δ): 139.95 C-4*; 132.97 C-5*, 131.48, 130.00 C-9, C-10; 116.96 C-11; 105.21 C-4'; 91.82 C-2'; 77.72, 77.70

* Zugeordnet nach empirischer Regel von C. Noe [4c]

C-1, C-8; 62.74, 62.17 C-3, C-6; 53.32 C-1'; 53.35, 52.46, 52.08, 51.11 OCH₃, OCH₃, C-2, C-7; 49.84 C-10'; 48.49 C-7'; 41.69 C-6'; 33.01 C-5'; 27.68 C-9'; 21.27 C-8'; 21.48, 19.66 C(10')-CH₃, C(10')-CH₃, 15.82 C(1')-CH₃. MS: 337/339/341 (4.3%/4.3%/2.0%) (M^+ - HCl-*NoeLR*); 253/255/257 (31/31/13) (1-Dimethoxycarbonium-2,3,4-trichlorbenzol); 207/209/211 (9.7/8.7/4.7) (2,3,4-Trichlorbenzacylium); 179 (100) *NoeLR*⁺; 161 (22) (*NoeLR*⁺ - H₂O); 135 (40) (*NoeLR*⁺ - 44); 109 (28); 95 (52%). [α]₂₀^D = +92.4, c = 1.22 in THF.

8: C₃₇H₅₀Cl₄O₆. M = 732.61 g/mol. IR (CCl₄): 3000, 2960, 2940, 2880, 2855, 1610, 1605, 1460, 1395, 1375. ¹H-NMR (C₆D₆) (δ): 0.85 (s) (3H) C-H₃; 0.86 (s) (3H) C-H₃; 0.88 (s) (3H) C-H₃, 0.96 (s) (3H) C-H₃; 0.97 (s) (3H) C-H₃; 1.04 (s) (3H), C-H₃; 2.1–1.1 (m) (14H), C-H(5'), C-H(5''), C-H(7'), C-H(8'), C-H(8''), C-H(9'), C-H(9''), C-H(5''), C-H(5''), C-H(7''), C-H(8''), C-H(8''), C-H(9''), C-H(9''); 3.15–2.60 (m) (4H) C-H(2), C-H(7), C-H(6'), C-H(6''); 3.34 (s) (3H) OC-H₃; 3.37 (s) (3H) OC-H₃; 4.27 (m) (1H), 4.40 (m) (1H) C-H(3), C-H(6); 4.35 (d) (1H), 4.60 (d) (1H) $J_{2',6'} = J_{2'',6''} = 10$ Hz C-H(2'), C-H(2''); 5.29 (d) (1H), 5.48 (d) (1H) $J_{4',5'} = J_{4'',5''} = 5$ Hz C-H(4'), C-H(4''); 5.73 (dt) (1H), 5.86 (dt) (1H) $J_{4,5} = 10$ Hz, $J_{3,4} = J_{3,5} = J_{4,6} = J_{5,6} = 2.5$ Hz C-H(4), C-H(5). ¹³C-NMR (C₆D₆) (δ): 131.61 C-4, C-5; 130.47, 130.06 C-9, C-10; 113.96 C-11; 108.47, 107.60 C-4', C-4''; 90.89, 90.57 C-2', C-2''; 78.37, 78.11 C-1, C-8; 69.43, 68.83 C-3, C-6; 53.33, 53.25 C-1', C-1''. 53.28 OCH₃; 52.17 OCH₃; 49.66 C-10', C-10''; 49.81, 48.51, 48.44, 47.38 C-2, C-7, C-7', C-7'', 41.49, 41.26 C-6', C-6'', 33.45, 33.33 C-5', C-5'', 27.74, 27.59 C-9', C-9'', 21.60, 21.54 C-8', C-8'', 21.67, 21.67, 19.58, 19.50 C(10')-CH₃, C(10')-CH₃, C(10'')-CH₃, C(10'')-CH₃; 15.93, 15.80 C(1')-CH₃, C(1')-CH₃. MS: 551/553/555 (1.2%/1.7%/0.7%) (M^+ - *NoeLR*); 516/518/520 (8.3/8.5/3.1) (M^+ - Cl-*NoeLR*); 253/255/257/259 (27/26/8.9/1.5) (1-Dimethoxycarbonium-2,3,4-trichlorbenzol); 179 (100) *NoeLR*⁺; 161 (33) (*NoeLR*⁺ - H₂O); 135 (70) (*NoeLR*⁺ - 44); 109 (41); 95 (68%). [α]₂₀^D = +79.9, c = 2.21 in THF. Plasmadesorptionsmassenspektrum: m/z = 734(M + H⁺).

(1*S*,2*S*,3*R*,6*S*,7*R*,8*R*)-1,8,9,10-Tetrachlor-11,11-dimethoxy-3-(dimethyl-*t*-butylsilyloxy)-6-{[(1'*R*,2'*S*,4'*S*,6'*S*,7'*R*)-1',10',10'-trimethyl-3'-oxatricyclo[5.2.1.0^{2',6'}]dec-4'-yl]oxy}tricyclo[6.2.1.0^{2,7}]undeca-4,9-dien (9)

100 mg des einfach acetalisierten Alkohols 7 (0.18 mmol) werden in 5 ml absolutem DMF gelöst, bei 0 °C werden 0.083 ml (0.72 mmol) 2,6-Lutidin und 0.084 ml *t*-Butyldimethylsilyltriflat (0.36 mmol) zugegeben und 2 h bei 0 °C gerührt. Die Reaktion wird mit gesättigter wäßriger NaHCO₃-Lösung gestoppt und das Rohprodukt mit Ether extrahiert. Die organischen Phasen werden 1 × mit Wasser und 1 × mit gesättigter wäßriger NaCl-Lösung gewaschen und mit Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingedampft. Säulenchromatographie über mit Triethylamin belegtes Kieselgel mit Petrol-ether: Ether 50:1 liefert 126 mg (0.18 mmol, 100%) des gewünschten Produktes 9 als farblose Kristalle.

9: C₃₁H₄₆Cl₄O₅Si. M = 668.60 g/mol. F.p. 147–148 °C. IR (CCl₄): 2987, 2952, 2930, 2858, 1600, 1472, 1462, 1390, 1374, 1362, 1341, 1257, 1213, 1196, 1121, 1107, 1044. ¹H-NMR (C₆D₆) (δ): 0.02 (s) (3H) SiC-H₃; 0.09 (s) (3H) SiC-H₃; 0.83 (s) (3H) C-H₃; 0.92 (s) (3H) C-H₃; 1.00 (s) (3H) C-H₃; 1.03 (s) (9H) SiC(C-H₃)₃; 1.05–2.0 (m) (7H) C-H(5'), C-H(5''), C-H(7'), C-H(8'), C-H(8''), C-H(9'), C-H(9''); 2.97 (dd) (1H) (koppelt mit Signal bei 4.21), 3.26 (dd) (1H) (koppelt mit Signal bei 4.47) $J_{2,7} = 9$ Hz, $J_{2,3} = J_{6,7} = 8$ Hz, C-H(2), C-H(7); 3.03 (m) (1H) C-H(6'); 3.35 (s) (3H) OC-H₃; 3.36 (s) (3H) OC-H₃; 4.21 (dq) (1H), 4.47 (dq) (1H) $J_{3,4} = J_{3,5} = J_{3,6} = J_{4,6} = J_{5,6} = 2.5$ Hz, $J_{2,3} = J_{6,7} = 8$ Hz C-H(3), C-H(6); 4.63 (dd) (1H) $J_{2',6'} = 9$ Hz, $J_{2',9'} = 1$ Hz C-H(2'); 5.28 (d) (1H) $J_{4',5'} = 5.5$ Hz C-H(4'); 5.63 (dt) (1H), 5.68 (dt) (1H) $J_{4,5} = 11$ Hz, $J_{3,4} = J_{4,6} = J_{5,6} = 2.5$ Hz C-H(4), C-H(5). ¹³C-NMR (C₆D₆) (δ): 130.89, 127.00 C-4, C-5; 129.50, 129.49 C-9, C-10; 112.49 C-11; 107.47 C-4'; 90.30 C-2'; 77.71, 77.16 C-1, C-8; 69.36, 67.52 C-3, C-6; 52.51 OCH₃; 51.40 OCH₃; 48.89 C-1', C-10'; 49.87, 48.80, 47.61 C-2, C-7, C-7'; 40.63 C-6'; 32.76 C-5'; 26.77 C-9'; 26.03 SiC(CH₃)₃; 20.86 C(10')-CH₃; 20.81 C-8'; 18.76 C(10')-CH₃; 18.23 SiC(CH₃)₃; 15.15 C(1')-CH₃; -4.52, -5.08 Si(CH₃)₂. MS: 609/611/613 (2.3%/3.6%/1.4%) (M^+ - C₄H₉); 451/453/455 (5.4/8.2/4.4) (M^+ - HCl-*NoeLR*); 395/397/399 (4.5/4.6/3.0) (M^+ - HCl-C₄H₉ - *NoeLR*); 253/255/257 (84/79/30) (1-Dimethoxycarbonium-2,3,4-trichloroben-

zol); 207/209/211 (10.2/14.8/4.4) (2,3,4-Trichlorbenzacylium); 200 (34); 179 (100) (*NoeLR*⁺); 161 (21) (*NoeLR*⁺–H₂O); 135 (44) (*NoeLR*⁺ – 44); 109 (30); 95 (62%). [α]₂₀^D = + 58.7, *c* = 0.625 in *THF*.

(1*S*,2*S*,3*R*,6*S*,7*R*,8*R*)-1,8,9,10-Tetrachlor-11,11-dimethoxy-6{[(1'*R*,2'*S*,4'*S*,6'*S*,7'*R*)-1',10',10'-trimethyl-3'-oxatricyclo[5.2.1.0^{2',6'}]dec-4'-yl]oxy}-tricyclo-[6.2.1.0^{2,7}]undeca-4,9-dien-3-ylacetat (**10**)

50 mg Monolactolether **7** (0.09 mmol), 3 ml Acetanhydrid, 3 ml Pyridin und eine katalytische Menge 4-Dimethylaminopyridin werden 1 h am Rückfluß gekocht. Abdestillieren des Pyridins und überschüssigen Acetanhydrids, 3 × mit Toluol abdestillieren und Chromatographie an Kieselgel (triethylamin-behandelt) mit Petrolether:Ether 10:1 liefert 48 mg (0.08 mmol, 89%) an **10**.

10: C₂₇H₃₄Cl₄O₆. *M* = 596.38 g/mol. IR (CCl₄): 2986, 2953, 2928, 2869, 2856, 1744, 1601, 1460, 1371, 1261, 1236, 1213, 1195, 1155, 1121, 1107, 1077, 1062, 1044. ¹H-NMR (C₆D₆) (δ): 0.85 (s)(3H) C–H₃; 0.94 (s)(3H) C–H₃; 1.03 (s)(3H) C–H₃; 1.82 (s)(3H) COC–H₃; 1.05–2.05 (m)(7H) C–H(5'), C–H(5''), C–H(7'), C–H(8'), C–H(8''), C–H(9'), C–H(9''); 3.05 (m)(1H) C–H(6'); 3.08 (dd)(1H) *J*_{6,7} = 7 Hz, *J*_{2,7} = 10 Hz C–H(7); 3.27 (dd)(1H) *J*_{2,7} = 10 Hz, *J*_{2,3} = 7 Hz C–H(2); 3.23 (s)(3H) OC–H₃; 3.30 (s)(3H) OC–H₃; 4.38 (dd)(1H) *J*_{3,6} = 1.5 Hz, *J*_{6,7} = 7 Hz, C–H(6); 4.57 (dd)(1H) *J*_{2',6'} = 9.5 Hz, *J*_{2',9'} = 1 Hz, C–H(2'); 5.18 (d)(1H) *J*_{4',5'} = 5 Hz, C–H(4'); 5.32 (dd)(1H) *J*_{3,6} = 1.5 Hz, *J*_{2,3} = 7 Hz, C–H(3); 5.73 (s)(2H) C–H(4), C–H(5). ¹³C-NMR (C₆D₆) (δ): 169.62 COO; 130.24, 129.00 C-9, C-10; 129.92, 127.41 C-4, C-5; 113.34 C-11; 106.75 C-4'; 90.40 C-2'; 77.56, 77.32 C-1, C-8; 67.57, 66.73 C-3, C-6; 52.62 C-1'; 52.60, 51.51 OCH₃, OCH₃; 49.04 C-10'; 48.95, 47.86, 46.39 C-2, C-7, C-7'; 40.82 C-6'; 32.74 C-5'; 26.94 C-9'; 20.95, 20.80 C(10')–CH₃, CH₃CO; 20.89 C-(8'); 18.89 C(10')–CH₃; 15.13 C(1')–CH₃. MS: 559/561/563 (1.4%/0.7%/0.3%) (*M*⁺ – Cl); 558/560/562 (0.7/1.2/0.7) (*M*⁺ – HCl); 523/525/527 (1.4/1.2/0.2) (*M*⁺ – HCl–Cl); 380/382/384 (4.7/4.5/1.5) (*M*⁺ – Cl–*NoeLR*); 379/381/383 (6.7/7.5/3.0) (*M*⁺ – HCl–*NoeLR*); 253/255/257 (22/21/8) (1-Dimethoxycarbonium-2,3,4-trichlorbenzol); 179 (100) (*NoeLR*⁺); 161 (19) (*NoeLR*⁺ – H₂O); 135 (41) (*NoeLR*⁺ – 44); 109 (26); 95 (53%). [α]₂₀^D = + 50.7, *c* = 0.625 in *THF*.

Dank

Ich möchte Frau Prof. Gössinger für wertvolle Anregungen danken. Mein Dank gilt auch Herrn Prof. C. Kratky für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen der Substanzen **1**, **6**, **7** und **9** [8]. Für die Messung eines Plasmadesorptionsmassenspektrums danke ich Herrn Dr. Ernst Pittenauer. Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danke ich für seine Unterstützung im Rahmen der Projekte P 8872-CHE, P 7772-CHE und P 6537 C.

Literatur

- [1] Gössinger E., Graupe M., Zimmermann K. (1993) Monatsh. Chem. **124**: 965
- [2] Marchand A. P., LaRoe W. D., Sharma G. V. M., Suri S. C., Reddy D. S. (1986) J. Org. Chem. **51**: 1622
- [3] Corey E. J., Venkatesvarlu A. (1972) J. Am. Chem. Soc. **94**: 6190
- [4] (a) Noe C. R. (1982) Chem. Ber. **115**: 1576; (b) Noe C. R. (1982) Chem. Ber. **115**: 1591; (c) Noe C. R., Knollmüller M., Oberhauser B., Steinbauer G., Wagner E. (1986) Chem. Ber. **119**: 729
- [5] Rabideau P. W. (1989) The Conformational Analysis of Cyclohexenes, Cyclohexadienes and Related Hydroaromatic Compounds. Verlag Chemie, Weinheim, und die dort zitierte Literatur
- [6] Programm PCMODEL, Version 4.0. Serena Software. Die verwendeten Kraftfelder heißen „MMX“ und leiten sich von den MM2-Feldern (QCPE-395, 1977) ab. π -Elektronensysteme werden wie in MMP1 (QCPE-318) behandelt. Diese beiden Programme stammen von N. L. Allinger. Das Grafikinterface stammt aus dem Programm „Model“ von W. C. Still

- [7] Fleming J. (1976) *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*. Wiley, New York
- [8] Kristallstruktur von **1**: C₁₃H₁₄Cl₄O₄, Monoklin, P 2₁/c, Z = 4, *a* = 13.214(8) Å, *b* = 8.292(4) Å, *c* = 13.612(6) Å, β = 86.11(4)°, *R* = 0.074 für 190 Parameter und 2620 Reflexionen, gemessen bei 297 K, MoKα-Strahlung. Kristallstruktur von **6**: C₂₅H₃₂Cl₄O₅, Orthorhombisch, P 2₁2₁2₁, Z = 4, *a* = 12.225(8) Å, *b* = 7.417(6) Å, *c* = 29.144(12) Å, *R* = 0.039 für 309 Parameter und 2052 Reflexionen, gemessen bei 297 K, MoKα-Strahlung. Absolutstruktur: η = 1.4(2). Kristallstruktur von **7**: C₂₅H₃₂Cl₄O₅, Monoklin, P 2₁, Z = 4, *a* = 13.570(10) Å, *b* = 13.255(8) Å, *c* = 14.893(8) Å, β = 89.57(4)°, *R* = 0.046 für 614 Parameter und 3554 Reflexionen, gemessen bei 297 K, MoKα-Strahlung. Absolutstruktur: η = 3.2(3). Kristallstruktur von **9**: C₃₁H₄₆Cl₄O₅Si, Orthorhombisch, P 2₁2₁2₁, Z = 4, *a* = 8.111(2) Å, *b* = 12.140(2) Å, *c* = 34.556(7) Å, *R* = 0.047 für 372 Parameter und 2622 Reflexionen, gemessen bei 120 K, CuKα-Strahlung. Absolutstruktur: η = 1.06(5)
- [9] Hibbert F., Emsley J. (1990) *Adv. Phys. Org. Chem.* **26**:255

Eingegangen 7. Januar 1993. Angenommen 12. Februar 1993