

# Chemische Berichte

Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

Founded 1868

May 1994 · Volume 127 · Issue 5 · Pages 795–966

**Editorial Board:** Wolfgang Beck  
Rolf Gleiter  
Klaus Hafner  
Henning Hopf

Martin Jansen  
Klaus Müllen  
Heinrich Nöth  
Werner Schroth

Helmut Schwarz  
Werner Tochtermann  
Heinrich Vahrenkamp

**Managing Editor:** Robert Temme  
**Associate Editors:** Udo Eberhardt  
Johannes Strehlow

**Administration:** Hannelore Holm  
**Production:** Olga Olivecká

**Editorial Office:** Chemische Berichte  
P.O. Box 10 11 61  
D-69451 Weinheim  
Federal Republic of Germany  
Telephone (internat.) +49 6201 606-255  
Telefax (internat.) +49 6201 606-328

**Publisher:** VCH Verlagsgesellschaft mbH  
P.O. Box 101161  
D-69451 Weinheim  
Federal Republic of Germany  
Telephone (internat.) +49 6201 606-0  
Telefax (internat.) +49 6201 606-328  
Telex 465516 vchwh d

Die Chemischen Berichte erscheinen monatlich. Die Bezugsbedingungen für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40–42, Postfach 900440, D-60444 Frankfurt, mitgeteilt. Bestellungen richten Sie bitte an Ihre Fachbuchhandlung oder unmittelbar an den Verlag. Abbestellungen nur bis spätestens 3 Monate vor Ablauf des Kalenderjahres. Die Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. Gerichtsstand und Erfüllungsort: Weinheim.

**Subscription rates (1994) including postage and handling:**

Annual subscription: DM 1590.– (Germany), ÖS 11468.– (Austria), SFr 1468.– (Switzerland), GB£ 647.– (Great Britain), US\$ 1030.– (USA), DM 1617.– (elsewhere); single issue: DM 152.– (Germany; elsewhere on request).

Back volumes of Chemische Berichte are available on microfilm (further information and prices on request).

**For the USA and Canada:** Chemische Berichte (ISSN 0009–2940) is published monthly by VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1788; Telefax (305) 428-8201; Telephone (305) 428-5566 or (800) 422-8824. Second-class postage paid at Deerfield Beach FL 33441. Annual subscription price: US \$ 1030.00, single issue: US \$ 107.00 **including** postage and handling charges. Reduced rate for individual members of the American Chemical Society on request. — Printed in the Federal Republic of Germany.

**U.S. POSTMASTER:** Send address changes to Chemische Berichte, c/o VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1788.



# Autorenregister / Author Index

- Adam, W., 875, 941  
Ahrweiler, M., 941  
Angermaier, K., 841  
Bembenek, E., 835  
Bott, K., 933  
Crespo, O., 835  
Dähne, L., 893  
de Meijere, A., 911  
Drost, C., 845  
Duetsch, M., 911  
Düll, B., 881  
Dungler, K., 887  
Englert, U., 853  
Erker, G., 805  
Ettmayer, P., 887  
Fehlhammer, W. P., 829  
Freitag, S., 845  
Funke, F., 911  
Gimeno, M. C., 835  
Grah, W., 893  
Gröschl, D., 955  
Hamann, U., 959  
Henkel, G., 849  
Herkert, T., 921  
Herrmann, W. A., 821  
Heydari, A., 905  
Hopf, H., 959, 965  
Huber, N. W., 821  
Ipaktschi, J., 905  
Jäger, C., 845  
Jochims, J. C., 947  
Jones, P. G., 835  
Kadei, K., 897  
Kalinowski, H.-O., 905  
Kaufmann, B., 825  
Kawamoto, A., 893  
Kehr, G., 813  
Klingebiel, U., 845  
Knollmüller, M., 887  
Köster, R., 813  
Kratz, T., 849  
Krüger, C., 813  
Kuhn, N., 849  
Laguna, A., 835  
Laue, T., 965  
Lutz, F., 813  
Meier, H., 955  
Metzler, N., 825  
Metzner, R., 829  
Meyer, F., 853  
Miculka, C., 887  
Miranda, M. A., 875  
Mitzel, N. W., 841  
Mohr, S., 947  
Mojarrad, F., 875  
Moors, R., 897  
Müllen, K., 881  
Müller, A., 797  
Niedermann, H.-P., 955  
Noe, C. R., 887  
Noe, R., 805  
Noltmeyer, M., 845, 911  
Nöth, H., 825  
Paetzold, P., 853  
Paine, R. T., 825  
Peters, E.-M., 921  
Peters, K., 921  
Quast, H., 921  
Remmler, M., 959  
Riering, H., 859  
Rominger, F., 797  
Sauter, M., 941  
Schäfer, H., J., 859  
Schmidbaur, H., 841  
Seidel, G., 813  
Sheikh, H., 875  
Sheldrick, G. M., 845  
Sperber, W., 829  
Stein, F., 911  
Tanaka, C., 893  
Tanaka, J., 893  
Thewalt, U., 797  
Vögtle, F., 897  
von Schnering, H. G., 921  
Wagner, E., 887  
Wang, Q., 947  
Wingbermhühle, D., 805  
Witzel, A., 921  
Wrackmeyer, B., 813  
Zander, M., 965  
Zimmermann, G., 959

## Allgemeine Hinweise

- Die Chemischen Berichte (zu zitieren als Chem. Ber.) setzen seit 1946 die Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft (zu zitieren als Ber. Dtsch. Chem. Ges.) fort. Die „Berichte“ enthalten Arbeiten aus dem Bereich der Anorganischen und Elementorganischen Chemie (Teil A) sowie der Organischen und Physikalisch-Organischen Chemie (Teil B). Bei der Organischen Chemie liegt der Schwerpunkt auf allgemeinen synthetischen Methoden und mechanistischen Problemen.
- Die „Berichte“ erscheinen monatlich; ein Register beschließt jeden Jahrgang.
- Die Verantwortung für ihre Mitteilungen tragen die Verfasser selbst. – Der Korrespondenzautor ist durch einen hochgestellten Stern hervorgehoben. Die Zugehörigkeit der Autoren zu den Instituten ist durch hochgestellte Kleinbuchstaben markiert.
- Es werden grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind.
- Eine Anweisung zur Abfassung von Manuskripten für die „Berichte“ wird auf Wunsch zugestellt (siehe auch Heft 1, S. AI).
- Manuskripte (in dreifacher Ausfertigung) sind zu senden an Redaktion der Chemischen Berichte, Dr. R. Temme, Postfach 10 11 61, D-69451 Weinheim; Telefon (06201) 606-255.
- Der Eingang der Abhandlungen wird den Autoren am Tage der Registrierung angezeigt.
- Es werden nur Manuskripte in deutscher oder englischer Sprache aufgenommen. Allen Beiträgen ist eine knappe Zusammenfassung in Englisch voranzustellen.
- Der Autor muß das alleinige Urheberrecht besitzen. Mit der Annahme des Manuskriptes durch die Redaktion überträgt er der VCH Verlagsgesellschaft das ausschließliche Nutzungsrecht, insbesondere das Recht der Vervielfältigung wie Fotokopie, Mikrofilm – oder mit irgendeinem anderen Verfahren – oder das Manuskript in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsanlagen, verwendbare Sprache zu übergeben oder zu übersetzen (auch in fremde Sprachen).
- Den Autoren werden 25 Sonderdrucke unentgeltlich portofrei zugesandt. Wünscht ein Autor mehr als 25 Abzüge, so ist dies auf dem Manuskript oder spätestens bei Rücksendung der Korrektur auf dieser zu vermerken. Den Autoren werden nur die Selbstkosten für die Zahl der die Freixemplare überschreitenden Sonderabzüge berechnet.
- Anfragen nach dem Verbleib nicht eingetreffener Berichte-Hefte oder Sonderdrucke sind zu richten an: VCH Verlagsgesellschaft mbH, Postfach 10 11 61, D-69451 Weinheim, Telefon (06201) 606-0.

## General Remarks

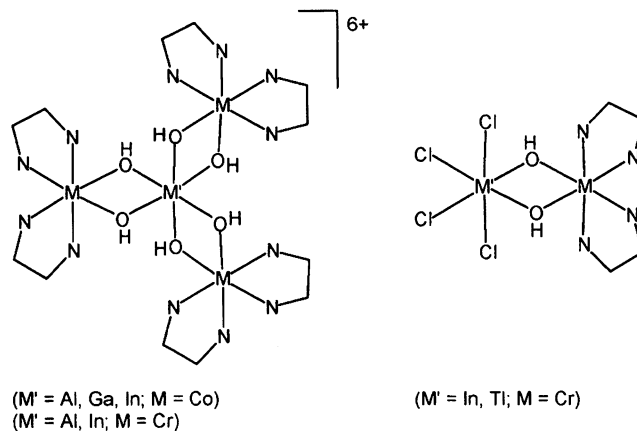
- Chemische Berichte (abbreviated Chem. Ber.; until 1946 Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, abbreviated Ber. Dtsch. Chem. Ges.) publishes articles on studies in inorganic and organometallic chemistry (Part A) as well as in organic and physical organic chemistry (Part B). In organic chemistry, emphasis is given to general synthetic methods and mechanistic problems.
- Chemische Berichte is published monthly; the annual volume concludes with a List of Authors and a List of Contents.
- Authors are solely responsible for their contributions. – The author to whom correspondence should be addressed should be indicated by an asterisk. Different addresses of coauthors should be given in lower-case letters.
- The contents of a manuscript submitted to Chemische Berichte should not have been published previously, nor submitted to any other journal, except in the form of brief preliminary communication.
- For the preparation of manuscripts, a copy of the “Instructions for Authors” is available on request (see also issue 1, p. AI).
- Manuscripts should be submitted in triplicate to: Redaktion Chemische Berichte, Dr. R. Temme, P.O. Box 10 11 61, D-69451 Weinheim (FRG); Telephone (internat.) +49 6201 606-255.
- Acknowledgement of receipt of the manuscript will be confirmed on the day of registration.
- Manuscripts may be submitted in German or in English. All contributions must be accompanied by a summary in English.
- It is assumed that the authors concerned have the necessary authority for publication. Upon acceptance for publication, VCH Verlagsgesellschaft acquires all publishing rights including those of reprinting, translating or reproducing and distributing the manuscript in other forms (e.g. as photocopy, microfilm or in machine-readable form). Moreover, the provisions of the copyright law of the Federal Republic of Germany apply.
- The author will receive one copy of the galley proofs, together with the edited manuscript and a reprint order form; the author will receive 25 reprints free of charge and may order additional copies at cost price.
- All inquiries concerning journals or reprints should be addressed to: VCH Verlagsgesellschaft mbH, P.O. Box 10 11 61, D-69451 Weinheim (FRG). Telephone (internat.) +49 6201 606-0.

797

Rominger, F., Müller, A., Thewalt\*, U.

Komplexe von Metallen der dritten Hauptgruppe mit [(en)<sub>2</sub>M<sup>III</sup>(OH)<sub>2</sub>]-Liganden (M = Cr, Co)

Complexes of Third Group Elements with [(en)<sub>2</sub>M<sup>III</sup>(OH)<sub>2</sub>] Ligands (M = Cr, Co)

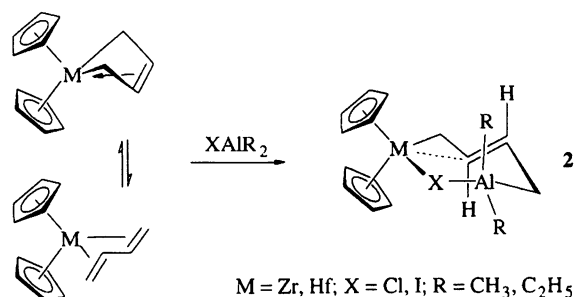


805

Erker\*, G., Noe, R., Wingbermhühle, D.

Siebengliedrige heterodimetallische Ringsysteme aus (1,3-Dien)zirconocen- und -hafnocen-Komplexen und Organoaluminium-Reagenzien

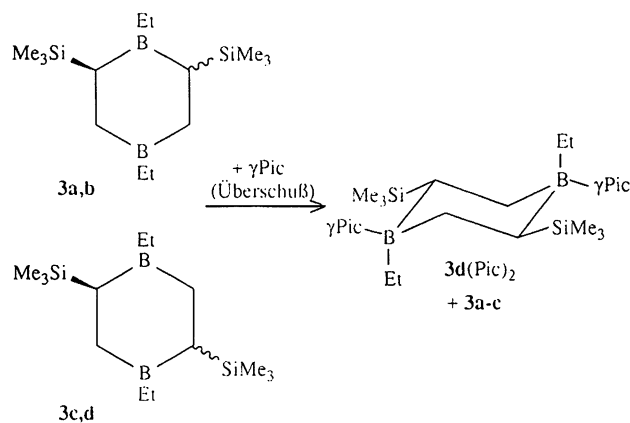
Seven Membered Heterodimetallc Ring Systems from (Conjugated Diene) Group 4 Metallocene Complexes and Organoaluminium Reagents



813

Köster\*, R., Seidel, G., Lutz, F., Krüger, C., Kehr, G., Wrackmeyer\*, B.

Trimethylsilylierte 1,4-Diborinane und 1,3-Diborolane – Bildung, Isomeren-Trennung und Charakterisierung  
Trimethylsilylated 1,4-Diborinanes and 1,3-Diborolanes – Formation, Isomer Separation, and Characterization

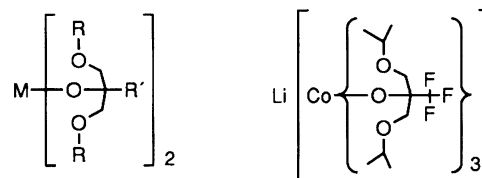


821

Herrmann\*, W. A., Huber, N. W.

Flüchtige Metallalkoxide nach dem Konzept der donorfunktionalisierten Liganden

Volatile Metal Alkoxides According to the Concept of Donor-Functionalized Ligands



R' = CMe<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>; R = Et, CHMe<sub>2</sub>

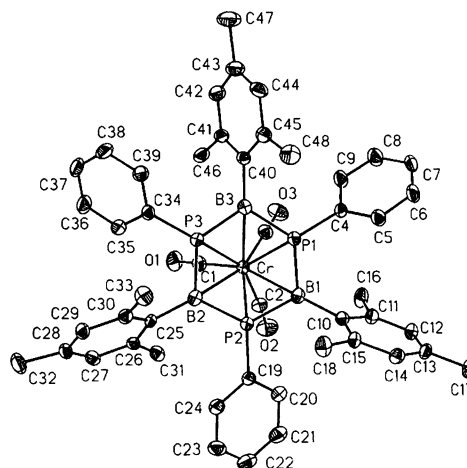
M = Mn, Fe, Co, Zn

825

Kaufmann, B., Metzler, N., Nöth\*, H.,  
Paine, R. T.

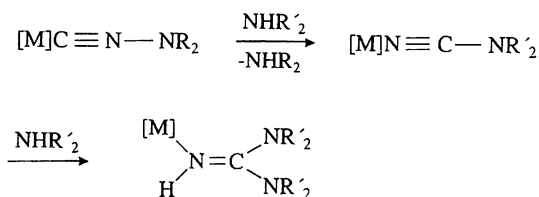
1,3,5-Triphenyl-2,4,6-trimesityl-1,3,5,2,4,6-triphospha-  
triborinan: Ein heteroaromatischer 6- $\pi$ -Elektronen-Li-  
gand

1,3,5-Triphenyl-2,4,6-trimesityl-1,3,5,2,4,6-triphospha-  
triborinane: A 6 $\pi$ -Electron Heteroaromatic Ligand



829

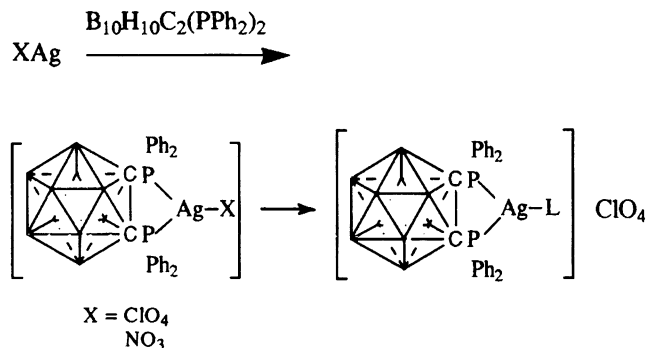
Fehlhammer\*, W. P., Metzner, R., Sperber, W.  
Metallkomplexe funktioneller Isocyanide, XXIV. –  
Reaktionen von *N*-Isocyanodialkylamin-Metallkomple-  
xen mit sekundären Aminen  
Metal Complexes of Functional Isocyanides, XXIV. –  
Reactions of *N*-Isocyanodialkylamine Complexes with  
Secondary Amines



835

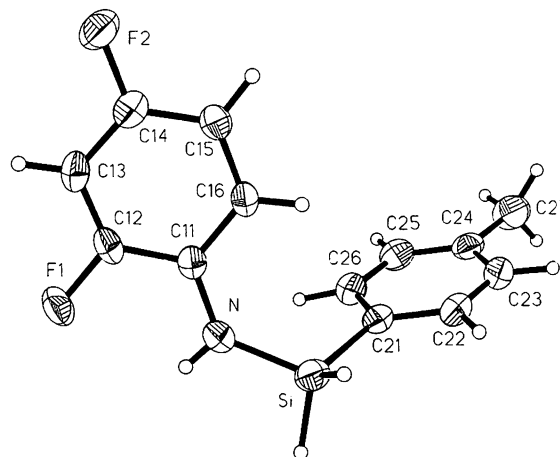
Bembenek, E., Crespo, O., Gimeno, M. C., Jones,  
P. G., Laguna\*, A.

Synthese von Silber(I)-Komplexen mit dem Bis(diphe-  
nylphospanyl)-*o*-carboran-Liganden. Kristallstruktur  
von  $[Ag(phen)\{(PPh_2)_2C_2B_{10}H_{10}\}]ClO_4$  und  
 $[Ag\{(SPPPh_2)_2CH_2\}\{(PPh_2)_2C_2B_{10}H_{10}\}]ClO_4 \cdot CH_2Cl_2$   
Synthesis of Silver(I) Complexes with the Bis(diphenyl-  
phospanyl)-*o*-carborane Ligand. Crystal Structure of  
 $[Ag(phen)\{(PPh_2)_2C_2B_{10}H_{10}\}]ClO_4$  and  $[Ag\{(SPPPh_2)_2-$   
 $CH_2\}\{(PPh_2)_2C_2B_{10}H_{10}\}]ClO_4 \cdot CH_2Cl_2$



841

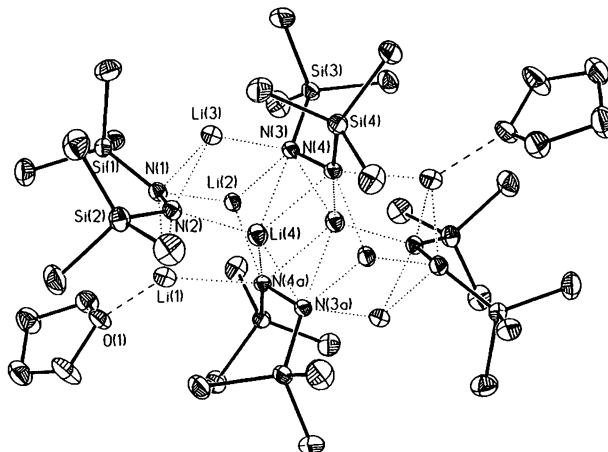
Mitzel, N. W., Angermaier, K., Schmidbaur\*, H.  
Synthese und Struktur von *N*-silylierten Anilinen  
Synthesis and Structure of *N*-Silylated Anilines



845 Drost, C., Jäger, C., Freitag, S., Klingebiel\*, U., Noltemeyer, M., Sheldrick, G. M.

Dilithium-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)hydrazid und ein Hydrolyseprodukt side-on und end-on an  $N_2^{2-}$ - und  $O_2^{2-}$ -gebundene Li-Kationen

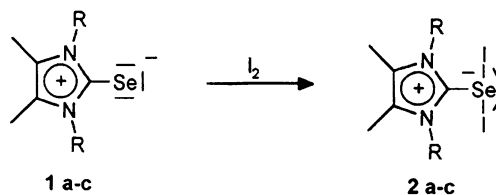
Dilithium *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)hydrazide and a Hydrolysis Product: Side-On- and End-On-Coordinated Li Cations to  $N_2^{2-}$  and  $O_2^{2-}$



849 Kuhn\*, N., Kratz, T., Henkel, G.

Derivate des Imidazols, IX. – Stabilisierung von Selenidiodid durch Komplexbildung

Imidazole Derivatives, 9. – Stabilisation of Selenium Diodide by Complexation

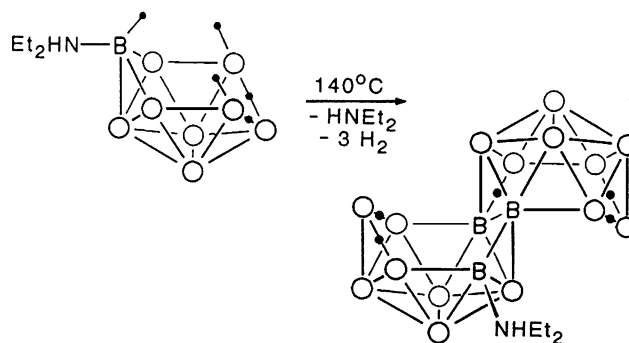


R = Me (a), Et (b), *i* Pr(c)

853 Meyer, F., Englert, U., Paetzold\*, P.

Zur Thermolyse von Amin-*archo*-Nonaboran

On the Thermolysis of Amine-*archo*-Nonaborane



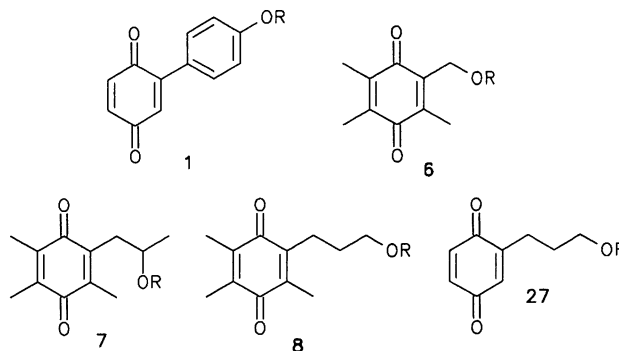
## B

### Teil B: Organische Chemie/Part B: Organic Chemistry

859 Riering, H., Schäfer\*, H. J.

Elektroorganische Synthese, 58. – Synthese substituierter Benzochinone und ihre Verwendung als Elektronenüberträger bei elektrochemischen Umwandlungen

Electroorganic Synthesis, 58. – Synthesis of Substituted Benzoquinones and their Use for Mediated Electrochemical Conversions

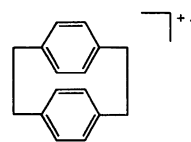


875

Adam, W., Miranda\*, M. A., Mojarrad, F.,  
Sheikh, H.

C–C-Bindungsbruch im durch Elektronen-Transfer-  
Oxidation mit Cer(IV)-ammonium-nitrat erzeugten  
[2.2]Paracyclophan-Radikal-Kation

Carbon-Carbon Bond Cleavage of the [2.2]Paracyclo-  
phane Radical Cation Generated by Electron Transfer  
Oxidation with Cerium(IV) Ammonium Nitrate

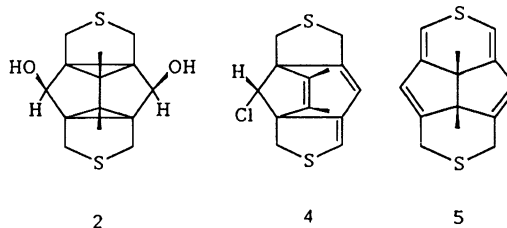


881

Düll, B., Müllen\*, K.

Synthese und Reaktionen der ersten zweifach über-  
brückten Fiscellane

Synthesis and Reactions of the First Doubly-Bridged  
Fiscellanes

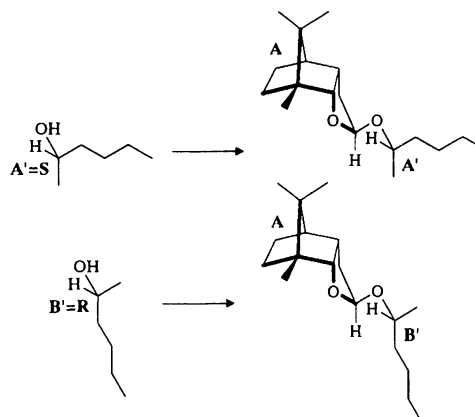


887

Noe\*, C. R., Knollmüller, M., Miculka, C.,  
Dungler, K., Wagner, E., Ettmayer, P.

Chirale Lactole, XI. – Eine Methode zur Bestimmung  
der Absolutkonfiguration chiraler Alkanole

Chiral Lactols, XI. – A Method for the Determination  
of the Absolute Configuration of Chiral Alkanols

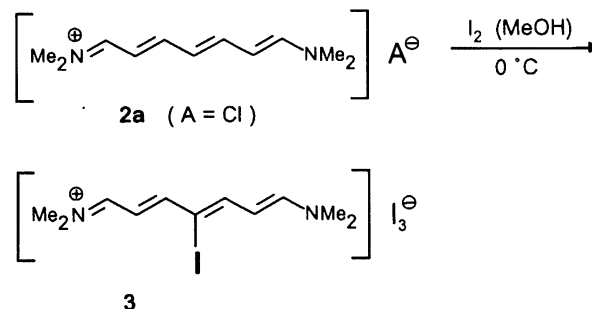


893

Dähne, L., Grahn\*, W., Tanaka, C.,  
Kawamoto, A., Tanaka, J.

J-Aggregate von 4-Iod-bis(dimethylamino)heptame-  
thinium-triiodid. Synthese, Struktur und optische Ei-  
genschaften

J-Aggregates of 4-Iodo-bis(dimethylamino)heptame-  
thine Triiodide. – Synthesis, Structure, and Optical  
Properties

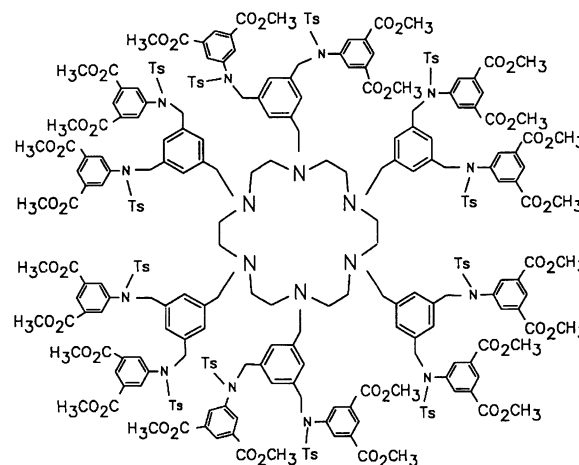


897

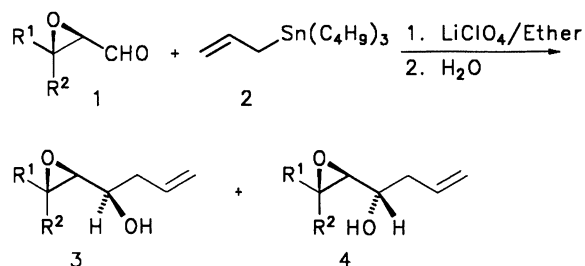
Kadei, K., Moors, R., Vögtle\*, F.

Dendrimere und Dendrimer-Bausteine mit trisubstitu-  
iertem Benzol und „Hexacyclen“ als Kern

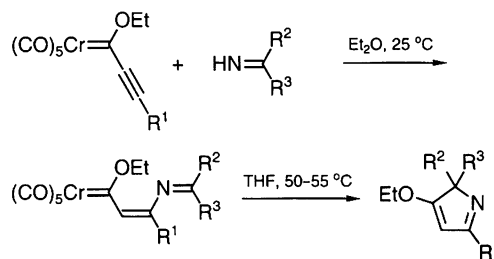
Dendrimers and Dendrimer Building Blocks with Tri-  
substituted Benzene and “Hexacyclene” as Core Units



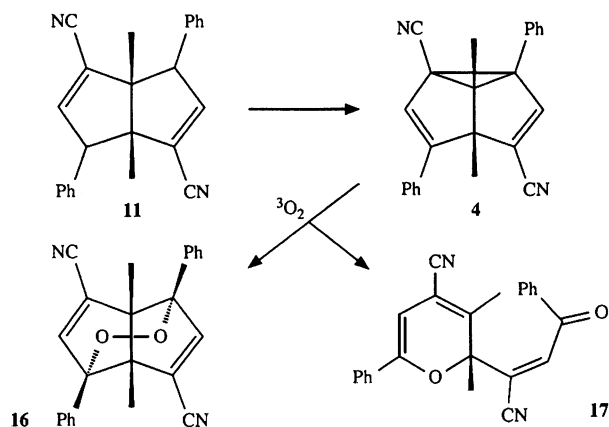
- 905** **Ipaktshi\*, J., Heydari, A., Kalinowski, H.-O.**  
 Chelat-kontrollierte diastereoselektive Addition an  $\alpha,\beta$ -Epoxy-Aldehyde  
 Chelat-Controlled Diastereoselective Addition to  $\alpha,\beta$ -Epoxy Aldehydes



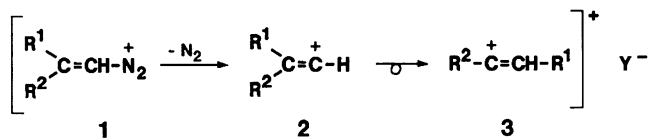
- 911** **Funke, F., Duetsch, M., Stein, F., Noltmeyer, M., de Meijere\*, A.**  
 Michael-Addition von Iminen an Alkynylcarben-Komplexe mit nachfolgender intramolekularer Cyclisierung. – Eine ergiebige Drei-Schritt-Synthese von 2*H*-Pyrrolen  
 Michael Addition of Imines to Alkynylcarbene Complexes with Subsequent Intramolecular Cyclization – An Efficient Three-Step Synthesis of 2*H*-Pyrroles



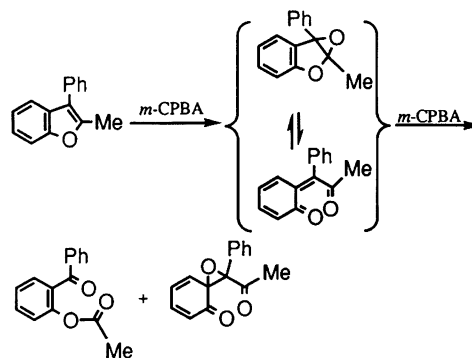
- 921** **Quast\*, H., Herkert, T., Witzel, A., Peters, E.-M., Peters, K., von Schnering, H. G.**  
 2,6-Dicyano-1,5-dimethyl-4,8-diphenylsemibullvalen. – Synthese, Struktur und Reaktionen mit Triplett-Sauerstoff  
 2,6-Dicyano-1,5-dimethyl-4,8-diphenylsemibullvalene. – Synthesis, Structure and the Reactions with Triplet Oxygen



- 933** **Bott, K.**  
 Erzeugung von 2-substituierten 1-Ethenyl-Kationen aus Ethylenediazonium-Salzen  
 Generation of 2-Substituted 1-Ethenyl Cations from Ethylenediazonium Salts

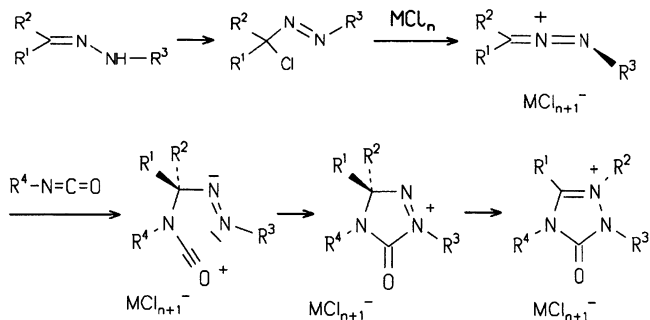


- 941** **Adam\*, W., Ahrweiler, M., Sauter, M.**  
 Ringspaltung von Benzofuranen und Tetrahydrobenzofuranen durch Epoxidierung mit *m*-Chlorperbenzoesäure  
 Ring Cleavage of Benzofurans and Tetrahydrobenzofurans by *m*-Chlorperbenzoic Acid Epoxidation



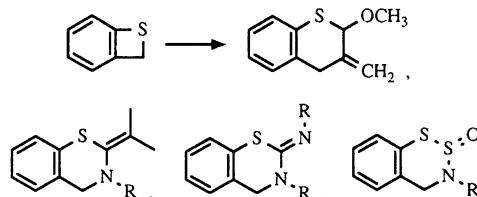
947

Wang, Q., Mohr, S., Jochims\*, J. C.

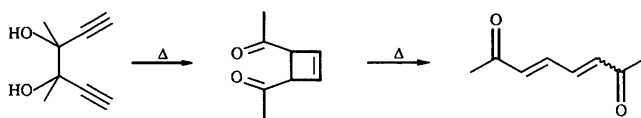
Zur Reaktion von 1-Aza-2-azoniaallen-Salzen mit Iso-  
cyanatenOn the Reaction of 1-Aza-2-azoniaallene Salts with  
Isocyanates

955

Gröschl, D., Niedermann, H.-P., Meier\*, H.

Cycloadditionen von 2*H*-Benzo[*b*]thiet und Verbin-  
dungen mit kumulierten DoppelbindungenCycloaddition Reactions of 2*H*-Benzo[*b*]thiete and  
Compounds with Cumulated Double Bonds

959

Hopf\*, H., Hamann, U., Zimmermann, G.,  
Remmler, M.Thermische Umlagerungen, XXII. – Die Propargyl-  
Cope-Umlagerung von *meso*- und *d,l*-3,4-Dimethyl-  
1,5-hexadiin-3,4-diolThermal Rearrangements, XXII. – The Propargyl-  
Cope Rearrangement of *meso*- and *d,l*-3,4-Dimethyl-  
1,5-hexadiyne-3,4-diol

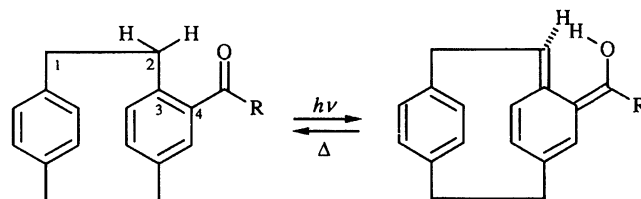
## Notiz / Note

965

Hopf\*, H., Lauc, T., Zander\*, M.

Photoenolisierung von 4-Naphthoyl[2.2]paracyclophan-  
en

Photoenolization of 4-Naphthoyl[2.2]paracyclophanes



R = 1-naphthyl, 2-naphthyl

Heft 5 wurde am 3. Mai 1994 ausgegeben / Issue 5 was distributed on May 3, 1994

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim, 1994 – Printed in the Federal Republic of Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Heinrich Nöth, München (Teil A), Prof. Dr. Henning Hopf, Braunschweig (Teil B). Redaktion: Dr. Robert Temme, Weinheim.

VCH Verlagsgesellschaft mbH (Geschäftsführer: Hans Dirk Köhler, Dr. Karlheinz Köpfer), Pappelallee 3, Postfach 101161, D-69451 Weinheim.

Anzeigenleitung: R. J. Roth, Weinheim.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsanlagen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. – All rights reserved (including those of translation into other languages). No part of this issue may be reproduced in any form – by photoprint, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. – Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen oder sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung. – Der Inhalt dieses Heftes wurde sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autoren, Herausgeber, Redaktion und Verlag für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler keine Haftung. – This journal was carefully produced in all its parts. Nevertheless, authors, editors and publisher do not warrant the information contained therein to be free of errors. Readers are advised to keep in mind that statements, data, illustrations, procedural details or other items may inadvertently be inaccurate.

**Valid for users in the USA:** The appearance of the code at the bottom of the first page of an article in this journal (serial) indicates the copyright owner's consent that copies of the article may be made for personal or internal use, or for the personal or internal use of specific clients. This consent is given on the condition, however, that the copier pay the stated percopy fee through the Copyright Clearance Center, Inc., for copying beyond that permitted by Sections 107 or 108 of the U.S. Copyright Law. This consent does not extend to other kinds of copying, such as copying for general distribution, for advertising or promotional purposes, for creating new collective work, or for resale. For copying from back volumes of this journal see »Permissions to Photo-Copy: Publisher's Fee List« of the CCC.

In der Zeitschrift werden keine Rezensionen veröffentlicht; zur Besprechung eingehende Bücher werden nicht zurückgesandt.

Satz und Druck: Pagina Media, Hemsbach/Bergstraße.

Printed on chlorine- and acid-free paper / Gedruckt auf säurefreiem und chlorfrei gebleichtem Papier.



Chirale Lactole, XI<sup>[1]</sup>

# Eine Methode zur Bestimmung der Absolutkonfiguration chiraler Alkanole

Christian R. Noe<sup>\*1+1a</sup>, Max Knollmüller<sup>b</sup>, Christian Miculka<sup>1+1a</sup>, Karin Dungler<sup>b</sup>, Ernst Wagner<sup>b</sup> und Peter Etmayer<sup>a</sup>Christian Doppler Laboratorium für Chemie Chiraler Verbindungen: Chemische Synthese<sup>a</sup>,  
Getreidemarkt 9, A-1060 Wien, AustriaInstitut für Organische Chemie der Technischen Universität Wien<sup>b</sup>,  
Getreidemarkt 9, A-1060 Wien, Austria

Eingegangen am 7. Oktober 1993

**Key Words:** Configuration, absolute / Alkanols, chiral / Acetals

## Chiral Lactols, XI<sup>[1]</sup>. – A Method for the Determination of the Absolute Configuration of Chiral Alkanols

Chiral secondary alcohols which are protected with the enantiomerically pure lactol **1** or **2** show significant differences in <sup>13</sup>C-chemical shifts around the glycosidic linkage. An

easy method for determination of the absolute configuration of secondary alcohols based on this fact is described.

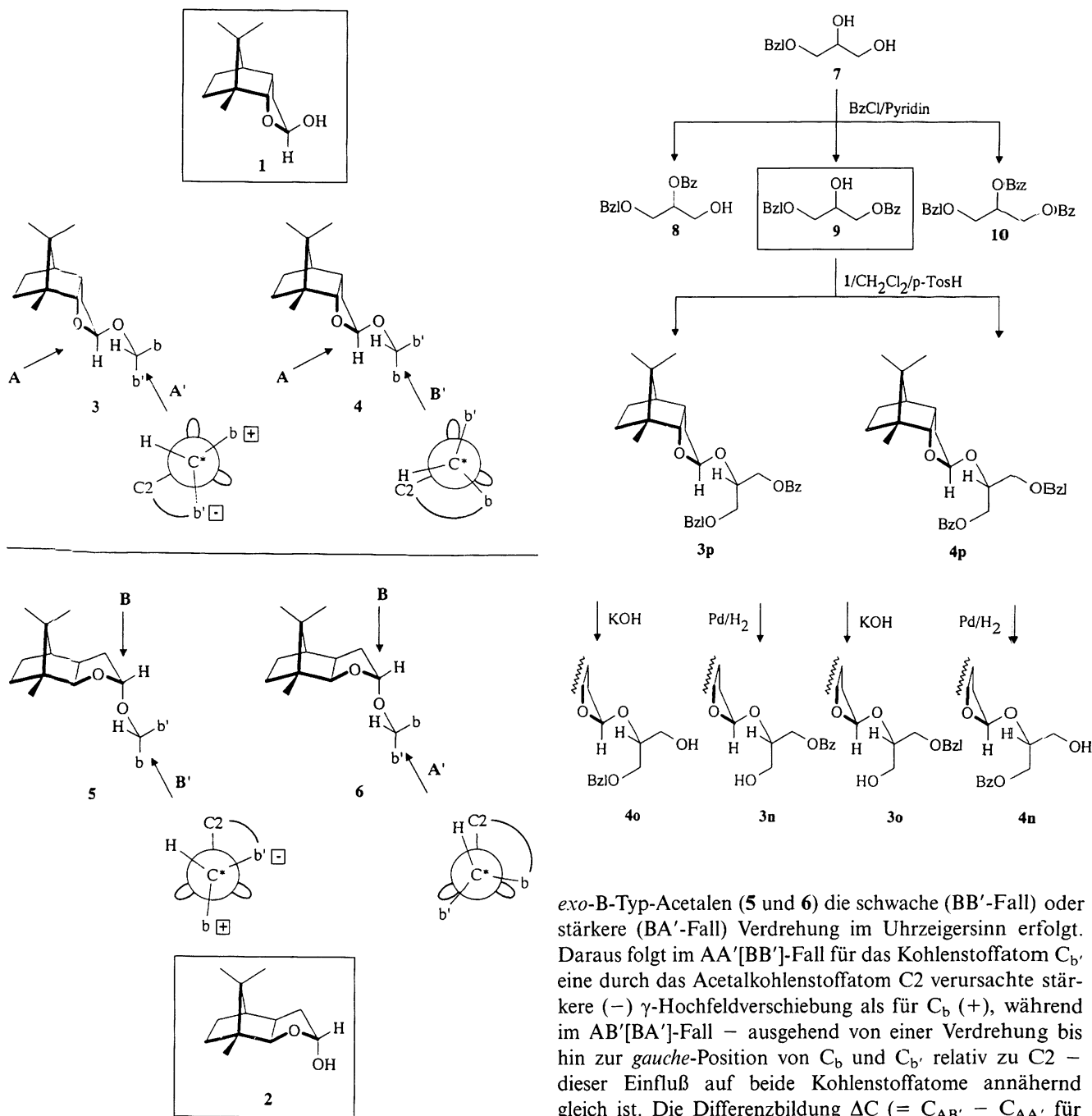
In früheren<sup>[2]</sup> Arbeiten berichteten wir über systematische Unterschiede in den Kernresonanzspektren acetalisch mit **1** oder **2** geschützter chiraler, sekundärer Alkohole mit einem planaren (pl) und einem sp<sup>3</sup>-hybridisierten Rest (bulky = b). Die in einem der beiden Diastereomeren durch n-σ\*-Wechselwirkungen festgelegte relative Position des magnetisch anisotropen pl-Liganden zur Sonde führte zu deutlichen Verschiebungsunterschieden in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren, die sowohl in den Lagen der enantiomerenreinen acetalischen Schutzgruppe (Sonde), als auch in den Signalen der Alkohole beobachtet wurden. Diese Unterschiede erlaubten eine einfache Bestimmung der Absolutkonfiguration der Alkohole. Wird der pl-Rest formal durch einen magnetisch isotropen sp<sup>3</sup>-hybridisierten Rest (kleiner als der bulky-Ligand, daher mit b' bezeichnet) ersetzt, so erhält man ein Acetal eines Alkanols, dessen Absolutkonfiguration wir in Analogie zum b, pl, H-Fall mit dem Deskriptor A' [B'] bezeichnen, wenn die Substituenten in der Reihenfolge b, b', H bei Betrachtung des Chiralitätszentrums in Richtung des Sauerstoffatoms im [gegen den] Uhrzeigersinn angeordnet sind. Diastereomere dieser Verbindungen zeigten weder deutliche Verschiebungsunterschiede in Signalen der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren, noch trat eine auf stereoelektronischen Effekten basierende Enantioselektivität bei der Acetalbildung auf. Aufgrund der fehlenden magnetischen Anisotropie in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurde die Verwendung der <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie zur Bestimmung der Absolutkonfiguration der mit **1** oder **2** acetalisierten chiralen Alkanole vom b, b', H-Typ untersucht, vor allem auch im Vergleich zur in der Literatur beschriebenen Methode der Vermessung natürlicher Glycoside („Glycosidation shift“)<sup>[3]</sup>.

Die für die Untersuchung notwendigen Acetale chiraler Alkanole mit bekannter Absolutkonfiguration wurden durch Acetalbildung (**3b**, **3e**, **3q/4q** und **5d** analog zu **3a** und **3c** in Lit.<sup>[2a]</sup>; zu **3s/4s** s. Lit.<sup>[4]</sup>) mit enantiomerenreinen oder racemischen Alkanolen, Hydrierung entsprechender Thiophencarbinol-Acetale in Gegenwart von Raney-Nickel<sup>[5]</sup> (**3h/4h**, **3i**, **3j/4j**, **4l**, **3m/4m**, **5j/6j**, **5m/6m**) sowie aus den entsprechenden Glycerinderivaten (**3f**, **3g**, **3n/4n**, **3o/4o**, **3p/4p**) hergestellt. Das chromatographisch trennbare Diastereomeregemisch **3p** und **4p** wurde durch Acetalbildung von racemischem 3-O-Benzylglycerin-1-benzoat (**9**) [Hauptprodukt der Benzoylierung von 1-O-Benzylglycerin<sup>[6]</sup> (**7**) neben 3-O-Benzylglycerin-2-benzoat (**8**) und dem Dibenzoat **10**<sup>[7]</sup>] mit **1** erhalten.

Acetalbildung von **1** mit (*S*)-**9**, das aus (*S*)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-methanol über (*R*)-1-O-Benzylglycerin synthetisiert wurde, ergab **3p**, womit dessen Absolutkonfiguration abgesichert wurde. Alkalische Hydrolyse eines Diastereomeregemisches **3p/4p** lieferte die ebenfalls chromatographisch trennbaren O-Benzylglycerin-Acetale **3o** und **4o**, katalytische Hydrierung die O-Benzoylglycerin-Acetale **3n/4n**. Die Konfigurationszuordnung wurde mittels Hydrogenolyse von diastereomerenreinem **3p** zu **3n** abgesichert.

Das Prinzip der beschriebenen Absolutkonfigurations-Bestimmungsmethode beruht auf der Korrelierung von <sup>13</sup>C-NMR-γ-Effekten, welche das Acetalkohlenstoffatom C2 der Sonde auf die dem Chiralitätszentrum C\* des zu untersuchenden Alkohols benachbarten Kohlenstoffatome C<sub>b</sub> und C<sub>b'</sub> ausübt. Sie baut damit auf denselben Effekten auf, welche auch bei Glycosiden beobachtet werden und dort die Basis für die „Glycosidation Shift“-Methode zur Konfigurationsbestimmung sind. Bereits die Acetale der symmetrischen, nicht chiralen Alkanole (**3a–g** und **5d**) weisen in den <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopischen Lagen der diastereotopen Kohlenstoffatome C<sub>b</sub> und C<sub>b'</sub><sup>[8]</sup> Unterschiede (ΔC = C<sub>b</sub> –

[\*] Neue Adresse: Christian Doppler Laboratorium, Institut für Pharmazeutische Chemie, Marie-Curie-Straße 9, D-60439 Frankfurt.



C<sub>b'</sub>) von 0.9–1.8 ppm auf (s. Tab. 1). Auf Grundlage früherer Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen von Acetalen des b, pl, H-Typs<sup>[2c,d,e]</sup> kann auch bei Acetalen des b, b', H-Typs für die Konformation des Fragments O–C<sub>2</sub>–O–C\* von einer *gauche*-Anordnung ausgegangen werden (*exo*-anomerer Effekt). Konformationelle Unterschiede zwischen den Diastereomeren beschränken sich daher im wesentlichen auf eine Rotation um die Bindung O–C\*. Je nach sterischem Anspruch der Reste b und b' ergibt sich die stabilste Konformation in *endo*-A-Typ-Acetalen (3 und 4) durch eine schwache (AA'-Fall) oder stärkere (AB'-Fall) Verdrehung aus der dargestellten idealisiert gestaffelten Anordnung im Gegen-Uhrzeigersinn, während in

*exo*-B-Typ-Acetalen (5 und 6) die schwache (BB'-Fall) oder stärkere (BA'-Fall) Verdrehung im Uhrzeigersinn erfolgt. Daraus folgt im AA'[BB']-Fall für das Kohlenstoffatom C<sub>b'</sub> eine durch das Acetalkohlenstoffatom C<sub>2</sub> verursachte stärkere (–)  $\gamma$ -Hochfeldverschiebung als für C<sub>b</sub> (+), während im AB'[BA']-Fall – ausgehend von einer Verdrehung bis hin zur *gauche*-Position von C<sub>b</sub> und C<sub>b'</sub> relativ zu C<sub>2</sub> – dieser Einfluß auf beide Kohlenstoffatome annähernd gleich ist. Die Differenzbildung  $\Delta C$  (= C<sub>AB'</sub> – C<sub>AA'</sub> für A-Typ-Acetale bzw. C<sub>BA'</sub> – C<sub>BB'</sub> für B-Typ-Acetale) liefert dann – in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen – negative Werte für  $\Delta C_b$  und positive für  $\Delta C_{b'}$  (s. Tab. 3). Die Differenzen der Signallagen des Chiralitätszentrums  $\Delta C^*$  und des Acetalkohlenstoffs  $\Delta C_2$  (Sonde) waren mit Werten von 0.8–3.9 ppm und von 0.3–2.7 ppm mit Ausnahme der Fälle **m** und **r** immer positiv. Im Gegensatz zu den Acetalen von Alkoholen des b, pl, H-Typs konnten diese Lagen daher nicht mit ausreichender Sicherheit zur Bestimmung der Absolutkonfiguration verwendet werden.

Es werden drei verschiedene Berechnungsmethoden vorgestellt, welche alle auf die oben genannten spektroskopischen Kriterien zurückgeführt werden können. Bei den Methoden I und III genügt es, wenn nur das Enantiomer zur Verfügung steht, dessen Absolutkonfiguration bestimmt

Tab. 1. Ausgewählte  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Daten ( $\delta$ -Werte) der Verbindungen **3a–g** (*endo*-A-Typ-Acetale) und **5d** (*exo*-B-Typ-Acetal)

	b = b'	C2	C'	$C_b^{\text{Ac}}$	$C_{b'}^{\text{Ac}}$	$\Delta\text{C}$
<b>3a</b>	me	106.6	68.3	23.6	21.8	<b>1.8</b>
<b>3b</b>	et	107.4	78.7	27.3	26.0	<b>1.3</b>
<b>3c</b>	cyclohx	106.4	74.4	33.9	32.0	<b>1.9</b>
<b>3e</b>	bu	107.3	76.1	34.7	33.8	<b>0.9</b>
<b>3f</b>	$\text{CH}_2\text{OBz}$	107.8	71.4	64.7	63.6	<b>0.9</b>
<b>3g</b>	$\text{CH}_2\text{OH}$	109.4	81.6	63.4	62.3	<b>1.1</b>
<b>5d</b>	pr	103.6	75.3	37.3	36.3	<b>1.0</b>

werden soll. Methode II ermöglicht es, ohne Isolierung der Alkohole Absolutkonfiguration und Verhältnis der Enantiomere in einem Gemisch zu bestimmen. Zur Konfigurationsbestimmung einer Reinsubstanz muß bei dieser Methode entweder ein Gemisch der Enantiomere, z. B. das Racemat, oder der Antipode zusätzlich verfügbar sein.

*Methode I* (analog zu jener der „Glycosidation shift“) besteht in der Ermittlung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Lagen der dem Asymmetriezentrum benachbarten Kohlenstoffatome des underivatisierten Alkanols ( $C_b^{\text{A}}$  und  $C_{b'}^{\text{A}}$ ) sowie von dessen Acetal mit der *endo*-A-Typ-Sonde **1** (s. Schema 1) oder der *exo*-B-Typ-Sonde **2** ( $C_b^{\text{Ac}}$  und  $C_{b'}^{\text{Ac}}$ ). Aufgrund der Ergebnisse (s. Tab. 2) konnte die folgende Regel formuliert werden: Die Konfiguration des chiralen Alkanols wird dann durch *den gleichen Deskriptor* (A' oder B') wie die der verwendeten Sonde (A oder B) beschrieben, wenn  $\Delta\text{C}_b$  ( $= C_b^{\text{Ac}} - C_b^{\text{A}}$ ) *positiveren Wert* als  $\Delta\text{C}_{b'}$  ( $= C_{b'}^{\text{Ac}} - C_{b'}^{\text{A}}$ ) hat, d. h.  $\Delta\Delta\text{C}$  ( $= \Delta\text{C}_b - \Delta\text{C}_{b'}$ ) *positive* Werte annimmt.

*Methode II*: Ein zweiter – zur Bestimmung der Absolutkonfiguration von Alkoholen des b, pl, H-Typs<sup>[2]</sup> analoger

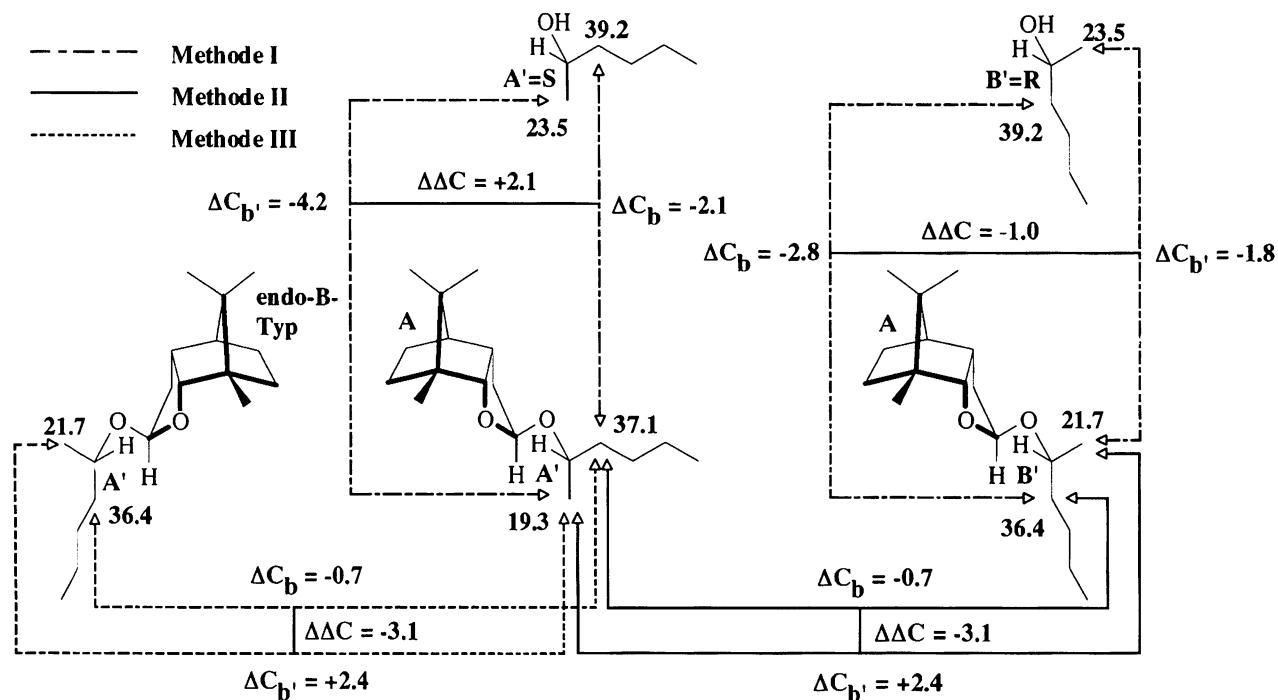
Tab. 2. Ausgewählte  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Daten ( $\delta$ -Werte) zu Methode I

Alkanol	KI <sup>[a]</sup>	$C_b^{\text{A}}$	$C_{b'}^{\text{A}}$	$\Delta\text{C}_b$	$\Delta\text{C}_{b'}$	$\Delta\Delta\text{C}$
<b>3h</b> 2-Octanol	A'=S	39.6	23.4	-2.2	-4.1	<b>+1.9</b>
<b>4h</b>	B'=R			-2.8	-1.7	<b>-1.1</b>
<b>3i</b> 2-Heptanol	A'=S	39.6	23.4	-2.2	-4.3	<b>+2.1</b>
<b>4i</b> <sup>[b]</sup>	B'=R			-3.0	-1.9	<b>-1.1</b>
<b>3j</b> 2-Hexanol	A'=S	39.2	23.5	-2.1	-4.2	<b>+2.1</b>
<b>4j</b>	B'=R			-2.8	-1.8	<b>-1.0</b>
<b>5j</b>	B'=R			-2.1	-4.2	<b>+2.1</b>
<b>6j</b>	A'=S			-2.7	-1.8	<b>-0.9</b>
<b>5k</b> <sup>[b]</sup> 2-Butanol	B'=R	32.0	22.7	-1.7	-3.8	<b>+2.1</b>
<b>6k</b> <sup>[b]</sup>	A'=S			-2.8	-1.5	<b>-1.3</b>
<b>3l</b> <sup>[b]</sup> 3-Heptanol	A'=S	36.9	30.3	-2.9	-3.8	<b>+0.9</b>
<b>4l</b>	B'=R			-3.7	-2.8	<b>-0.9</b>
<b>3m</b> 4-Octanol	A'=S	37.5	40.1	-2.8	-3.7	<b>+0.9</b>
<b>4m</b>	B'=R			-4.0	-2.9	<b>-1.1</b>
<b>5m</b>	B'=R			-2.8	-3.7	<b>+0.9</b>
<b>6m</b>	A'=S			-3.9	-2.8	<b>-1.1</b>
<b>3p</b> 3-(Phenylmethoxy)-1,2-propandiol, 1-Benzozat	A'=S	65.6	70.7	-0.9	-1.6	<b>+0.7</b>
<b>4p</b>	B'=R			-1.8	-1.0	<b>-0.8</b>
<b>3q</b> <i>rac</i> -2,3-Butandiol	A'=S	72.3	19.1	-1.5	-2.5	<b>+1.0</b>
<b>4q</b>	B'=R			-1.4	-1.2	<b>-0.2</b>
<b>3r</b> <sup>[b]</sup> <i>meso</i> -2,3-Butandiol	A'=S	70.8	16.8	-1.2	-1.8	<b>+0.6</b>
<b>4r</b> <sup>[b]</sup>	B'=R			-1.9	-1.7	<b>-0.2</b>
<b>3s</b> <i>erythro</i> -1-Phenyl-1,2-butandiol	A'=S	76.5	24.2	-2.3	-2.4	<b>+0.1</b>
<b>4s</b>	B'=R			-1.7	-0.1	<b>-1.6</b>

[a] Absolutkonfiguration der Alkoholkomponente. – [b] Acetalbildung wurde nur im NMR-Rohr durchgeführt.

– Weg (s. Schema 1) ergibt sich aus dem Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -Lagen der dem Chiralitätszentrum benachbarten Kohlenstoffatome  $C_b$  und  $C_{b'}$  diastereomerer Acetale. Zuerst erfolgt die Acetalbildung der racemischen Mischung mit der A-Typ-Sonde **1** oder der B-Typ-Sonde **2**. Die gleiche Sonde wird in der Folge zur Acetalbildung des Enantiomers unbe-

Schema 1. Bestimmung der Absolutkonfiguration von b, b', H-Alkoholen am Beispiel des 2-Hexanols



kanter Absolutkonfiguration verwendet. Die Differenzen  $\Delta C$  werden in der Weise berechnet, daß die Verschiebungswerte des im zweiten Acetalisierungsschritt entstandenen Diastereomers von jenen des nicht gebildeten abgezogen werden. Damit ergibt sich für Methode II die folgende Regel (s. Tab. 3): Die Konfiguration des chiralen Alkanols wird dann durch *den gleichen Deskriptor* (A' oder B') wie die der verwendeten Sonde (A oder B) beschrieben, wenn  $\Delta C_b$  *negativeren Wert* als  $\Delta C_b'$  hat, d.h.  $\Delta\Delta C (= \Delta C_b - \Delta C_b')$  *negative Werte* annimmt.

Tab. 3. Ausgewählte  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Daten ( $\delta$ -Werte) der Verbindungen 3/4 (*endo*-A-Typ-Acetale) und 5/6 (*exo*-B-Typ-Acetale) zu Methode II

	b	b'	K	C2	C*	C <sub>2</sub> <sup>Ac</sup>	C <sub>3</sub> <sup>Ac</sup>	$\Delta C2$	$\Delta C^*$	$\Delta C_b$	$\Delta C_b'$	$\Delta\Delta C$
3h	hx	me	A'S	105.6	70.7	37.4	19.3					
4h			B'R	108.3	73.6	36.8	21.7	+2.7	+2.9	-0.6	+2.4	-3.0
3i	pe	me	A'S	105.6	70.6	37.4	19.1					
4i			B'R	108.0	73.4	36.6	21.5	+2.4	+2.8	-0.8	+2.4	-3.2
3j	bu	me	A'S	105.5	70.5	37.1	19.3					
4j			B'R	108.2	73.5	36.4	21.7	+2.7	+3.0	-0.7	+2.4	-3.1
3l	bu	et	A'S	107.1	76.9	34.0	26.5					
4l			B'R	107.4	77.7	33.2	27.5	+0.3	+0.8	-0.8	+1.0	-1.8
3m	bu	pr	A'S	107.4	76.1	34.7	36.4					
4m			B'R	107.0	75.6	33.5	37.2	-0.4	-0.5	-1.2	+0.8	-2.0
3n	CH <sub>2</sub> OBz	CH <sub>2</sub> OH	A'S	107.9	74.6	64.2	61.8					
4n			B'R	109.5	78.5	63.8	63.3	+1.6	+3.9	-0.4	+1.5	-1.9
3o	CH <sub>2</sub> OBzl	CH <sub>2</sub> OH	A'S	107.8	75.4	70.2	62.2					
4o			B'R	109.2	79.3	69.8	63.4	+1.4	+3.9	-0.4	+1.2	-1.6
3p	CH <sub>2</sub> OBz	CH <sub>2</sub> OBzl	A'S	107.4	72.3	64.7	69.1					
4p			B'R	107.8	72.4	63.8	69.7	+0.4	+0.1	-0.9	+0.6	-1.5
3q	CH <sub>3</sub> CHOH	me	A'S	107.5	79.5	70.8	16.6					
4q	( <i>rac</i> )		B'R	109.7	79.7	70.9	17.9	+2.2	+0.2	+0.1	+1.3	-1.2
3r	CH <sub>3</sub> CHOH	me	A'S	107.9	78.1	69.6	15.0					
4r	( <i>meso</i> )		B'R	107.6	76.4	68.9	15.1	-0.3	-1.7	-0.7	+0.1	-0.8
3s	PhCHOH	et	A'S	106.8	81.3	74.2	21.8					
4s			B'R	109.2	83.6	74.8	24.1	+2.4	+2.3	+0.6	+2.3	-1.7
5j	bu	me	B'R	102.0	70.4	37.1	19.3					
6j			A'S	104.6	73.1	36.5	21.7	+2.6	+2.7	-0.6	+2.4	-3.0
5k	et	me	B'R	102.0	71.9	30.3	18.9					
6k			A'S	104.4	74.1	29.2	21.2	+2.2	+2.2	-1.1	+2.3	-3.4
5m	bu	pr	B'R	103.8	75.7	34.7	36.4					
6m			A'S	103.4	75.1	33.6	37.3	-0.4	-0.6	-1.1	+0.9	-2.0

**Methode III:** Steht nur ein Enantiomer unbekannter Absolutkonfiguration zur Verfügung, so kann in Analogie zu Methode II auch der Vergleich der Acetale mit beiden Antipoden der Sonde angewendet werden. Die Differenzbildung  $\Delta C$  erfolgt durch Subtraktion der Verschiebungswerte des mit der *endo*-A-Typ-Sonde 1 gebildeten Acetals von jenen des Acetals mit der enantiomeren *endo*-B-Typ-Sonde oder alternativ mit der *exo*-B-Typ-Sonde 2 und der enantiomeren *exo*-A-Typ-Sonde. In Analogie zu Methode II gilt die folgende Regel: Die Konfiguration des chiralen Alkanols wird dann durch *den gleichen Deskriptor* (A' oder B') wie die der verwendeten Sonde (A oder B) beschrieben, wenn  $\Delta C_b$  *negativeren Wert* als  $\Delta C_b'$  hat, d.h.  $\Delta\Delta C (= \Delta C_b - \Delta C_b')$  *negative Werte* annimmt.

Gegenüber dem in der Literatur beschriebenen Verfahren der Absolutkonfigurationsbestimmung chiraler Alkanole mit Hilfe natürlicher Glycoside<sup>[3]</sup> hat dieses Verfahren deutliche Vorteile: Der von uns beschriebenen Acetalbildung durch Säurekatalyse steht bei Glycosiden eine immer mehrstufige Paal-Knorr-Synthese gegenüber. Weiters entfallen durch die hohe anomere Selektivität der Acetalbildung mit

den enantiomerenreinen Halbacetalen 1 oder 2 sowohl Trennung als auch Identifizierung der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Anomeren. Da diese Acetalbildung auch direkt im NMR-Rohr ohne weitere Aufarbeitung erfolgen kann, ergibt sich eine einfache Alternative zur Veresterungsmethode nach Dale und Mosher<sup>[9]</sup>.

## Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben: siehe Lit.<sup>[2]</sup>. Die Angaben für die Säulenchromatographie (SC) und Vakuum-Flash-Chromatographie (VFC) beziehen sich auf die verwendete Menge Kieselgel feinst und das verwendete Eluens. Abkürzungen: E (Diethylether), D (Dichlormethan), PE (Petrolether).

[2*S*-(2*a*,3*aa*,4*a*,7*a*,7*aa*)]-2-(1-Ethylpropoxy)octahydro-7,8,8-trimethyl-4,7-methanobenzofuran (**3b**): Farbloses Öl, Sdp. 130°C/0.1 Torr,  $[\alpha]_D^{20} = +108.8$  ( $c = 0.900$  in D). -  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.40$  (d,  $J = 6$  Hz, 1H, OCHO), 4.27 (dd,  $J_1 = 9$ ,  $J_2 = 1.5$  Hz, 1H, 7*a*-H), 3.42 (m, 1H, OCHCH<sub>2</sub>), 2.85–3.05 (m, 1H, 3*a*-H), 0.79–1.97 (m, 26H, Aliphaten-H). -  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 107.4$  (d, C-2), 89.2 (d, C-7*a*), 78.7 (d, C-3'), 52.3 (s, C-7), 48.6 (s, C-8), 47.6 (d, C-4), 40.3 (d, C-3*a*), 32.7 (t, C-3), 26.5 (t, C-6), 27.3 (t, C-4'), 26.0 (t, C-2'), 20.9 (q, CH<sub>3</sub>), 20.5 (t, C-5), 18.7 (q, CH<sub>3</sub>), 14.7 (q, CH<sub>3</sub>), 9.9 (q, C-1'), 9.4 (q, C-5'). - C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> (266.4): ber. C 76.64, H 11.35; gef. C 76.46, H 11.47.

[2*S*-(2*a*,3*aa*,4*a*,7*a*,7*aa*)]-2-(1-Butylpentoxy)octahydro-7,8,8-trimethyl-4,7-methanobenzofuran (**3e**): Farbloses Öl, Sdp. 130°C/0.1 Torr,  $[\alpha]_D^{20} = +81.8$  ( $c = 0.660$  in D). -  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.40$  (d,  $J = 6$  Hz, 1H, OCHO), 4.24 (d,  $J = 10$  Hz, 1H, 7*a*-H), 3.40–3.63 (m, 1H, OCHCH<sub>2</sub>), 2.83–3.04 (m, 1H, 3*a*-H), 0.77–1.96 (m, 30H, Aliphaten-H). -  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 107.3$  (d, C-2), 89.1 (d, C-7*a*), 76.1 (d, C-5'), 52.5 (s, C-7), 48.5 (s, C-8), 47.5 (d, C-4), 40.2 (d, C-3*a*), 34.7 (t, C-6'), 33.8 (t, C-4'), 32.7 (t, C-3), 27.7 (t, C-7'), 27.5 (t, C-3'), 26.5 (t, C-6), 23.0 (t, C-8'), 22.7 (t, C-2'), 20.9 (q, CH<sub>3</sub>), 20.5 (t, C-5), 18.7 (q, CH<sub>3</sub>), 16.2 (q, C-9'), 14.7 (q, CH<sub>3</sub>), 14.1 (q, C-1'). - C<sub>21</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub> (322.5): ber. C 78.20, H 11.88; gef. C 77.93, H 11.90.

[2*R*-(2*a*(2*S*\*,3*S*\*),3*aa*,4*a*,7*a*,7*aa*)]-3-[(Octahydro-7,8,8-trimethyl-4,7-methanobenzofuran-2-yl)oxy]-2-butanol (**3q**): Farbloses Öl, Sdp. 80°C/0.03 Torr,  $[\alpha]_D^{20} = +112.7$  ( $c = 1.272$  in D). -  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.42$  (dd,  $J_1 = 5.4$ ,  $J_2 = 1.8$  Hz, 1H, OCHO), 4.34 (d,  $J = 9.5$  Hz, 1H, 7*a*-H), 3.84 (s, 1H, OH), 3.3–3.6 (m, 2H, OCHCH<sub>3</sub>), 2.8–3.2 (m, 1H, 3*a*-H), 1.2–2.3 (m, 7H, Aliphaten-H), 1.11 (d,  $J = 5$  Hz, 6H, OCHCH<sub>3</sub>), 0.87, 0.92, 0.97 (3 s, 9H, CH<sub>3</sub>). -  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 107.5$  (d, C-2), 89.5 (d, C-7*a*), 79.5 (d, C-3'), 70.8 (d, C-2'), 51.7 (s, C-7), 48.7 (s, C-8), 47.4 (d, C-4), 40.1 (d, C-3*a*), 32.7 (t, C-3), 26.4 (t, C-6), 20.5 (q, CH<sub>3</sub>), 20.3 (t, C-5), 18.6 (q, CH<sub>3</sub>, C-1'), 16.6 (q, C-4'), 14.4 (q, CH<sub>3</sub>). - C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub> (264.4): ber. C 71.60, H 10.52; gef. C 71.68, H 10.66.

[2*R*-(2*a*(2*R*\*,3*R*\*),3*aa*,4*a*,7*a*,7*aa*)]-3-[(Octahydro-7,8,8-trimethyl-4,7-methanobenzofuran-2-yl)oxy]-2-butanol (**4q**): Farbloses Öl, Sdp. 70°C/0.01 Torr,  $[\alpha]_D^{20} = +91.0$  ( $c = 1.37$  in D). -  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.45$  (dd,  $J_1 = 4.5$ ,  $J_2 = 1.8$  Hz, 1H, OCHO), 4.3 (d,  $J = 9.5$  Hz, 1H, 7*a*-H), 3.2–3.7 (m, 2H, OCHCH<sub>3</sub>), 2.8–3.1 (m, 1H, 3*a*-H), 2.7 (s, 1H, OH), 1.2–2.3 (m, 7H, Aliphaten-H), 1.13, 1.20 (2 d,  $J = 4.5$  Hz, 6H, OCHCH<sub>3</sub>), 0.87, 0.92, 0.98 (3 s, 9H, CH<sub>3</sub>). -  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 109.7$  (d, C-2), 89.5 (d, C-7*a*), 79.7 (d, C-3'), 70.9 (d, C-2'), 52.1 (s, C-7), 48.7 (s, C-8), 47.5 (d, C-4), 40.1 (d, C-3*a*), 32.9 (t, C-3), 26.6 (t, C-6), 20.8 (q, CH<sub>3</sub>), 20.4 (t, C-5), 18.6, 18.7 (2 q, CH<sub>3</sub>, C-1'), 17.9 (q, C-4'), 14.6 (q, CH<sub>3</sub>). - C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub> (264.4): ber. C 71.60, H 10.52; gef. C 71.34, H 10.81.

[2*R*-(2*a*,3*aa*,4*a*,7*a*,7*aa*)]-2-[*(*Octahydro-7,8,8-trimethyl-4,7-methanobenzofuran-2-yl)oxy]-1,3-propandiol, Dibenzoat (**3f**): Aus 1.75 g (8.95 mmol) **1** und 3.50 g (11.7 mmol) Glycerin-1,3-dibenzoat durch Acetalbildung in 30 ml wasserfreiem Chloroform (*p*-TsOH-Katalyse). Nach Verteilen zwischen wäßriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und D, Trocknen der organischen Phase und Eindampfen wurden durch SC (250 g, PE/E, 6:1 bis 3:1) 3.07 g (72%) **3f** als farbloses Öl erhalten.  $[\alpha]_D^{20} = +75.7$  ( $c = 1.48$  in D). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.96$ –8.14 und 7.30–7.61 (m, 10H, ar. H), 5.55 (dd,  $J_1 = 5.4$ ,  $J_2 = 1.8$  Hz, 1H, O–CH–O), 4.27–4.60 (m, 5H, CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>), 4.24 (d,  $J = 9.5$  Hz, 1H, 7*a*-H), 2.65–3.07 (m, 1H, 3*a*-H), 1.0–1.9 (m, 7H, Aliphaten-H), 0.72, 0.84, 0.86 (3 s, 9H, 3 CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 166.1$  (s, CO), 133.0 (d), 129.7 (s und d), 128.4 (d) (ar. C), 107.8 (d, C-2), 89.7 (d, C-7*a*), 71.4 (d, CH–O), 63.6, 64.7 (2 t, 2 CH<sub>2</sub>), 52.5 (s, C-7), 48.6 (s, C-8), 47.4 (d, C-4), 40.0 (d, C-3*a*), 32.5 (t, C-3), 26.4 (t, C-6), 20.9 (q, CH<sub>3</sub>), 20.5 (t, C-5), 18.6 (q, CH<sub>3</sub>), 14.5 (q, CH<sub>3</sub>). – C<sub>29</sub>H<sub>34</sub>O<sub>6</sub> (478.6): ber. C 72.78, H 7.16; gef. C 73.07, H 7.35.

[2*R*-(2*a*,3*aa*,4*a*,7*a*,7*aa*)]-2-[*(*Octahydro-7,8,8-trimethyl-4,7-methanobenzofuran-2-yl)oxy]-1,3-propandiol (**3g**): Eine Lösung von 1 g Kaliumhydroxid in 2 ml Wasser und 20 ml Methanol wurde mit 560 mg (1.17 mmol) **3f** versetzt und 90 min bei 35°C gerührt. Das Methanol wurde i.Vak. abdestilliert, der Rückstand mit Wasser auf 30 ml verdünnt und die Mischung mehrmals mit D extrahiert. Trocknen und Eindampfen ergab quantitativ **3g**. Farblose Kristalle, Schmp. 30–33°C (PE/E),  $[\alpha]_D^{20} = +89$  ( $c = 1.0$  in D). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 5.44$  (dd,  $J_1 = 5.0$ ,  $J_2 = 2.3$  Hz, 1H, 7*a*-H), 3.31–3.96 (m, 7H, CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>, 2 OH), 2.79–3.15 (m, 1H, 3*a*-H), 1.0–2.24 (m, 7H, Aliphaten-H), 0.87, 0.92, 0.97 (3 s, 9H, 3 CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 109.4$  (d, C-2), 90.0 (d, C-7*a*), 81.6 (d, CH–O), 62.3, 63.4 (2 t, 2 CH<sub>2</sub>), 51.9 (s, C-7), 48.9 (s, C-8), 47.5 (d, C-4), 40.1 (d, C-3*a*), 32.7 (t, C-3), 26.5 (t, C-6), 20.6 (q, CH<sub>3</sub>), 20.3 (t, C-5), 18.6 (q, CH<sub>3</sub>), 14.6 (q, CH<sub>3</sub>). – C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub> (270.4): ber. C 66.64, H 9.69; gef. C 66.60, H 9.78.

3-(Phenylmethoxy)-1,2-propandiol, 1-Benzoat (**9**): Zu einer Lösung von 27.5 g (0.151 mol) 1-*O*-Benzylglycerin in 150 ml wasserfreiem Pyridin wurden bei 0°C 22.2 g (0.159 mol) Benzoylchlorid getropft. Es wurde 6 h bei Raumtemp. gerührt, dann wäßrige NaHCO<sub>3</sub>-Lösung zugegeben und mit E extrahiert. Die organische Phase wurde mit verd. Salzsäure, dann mit Wasser und wäßriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen, getrocknet und i.Vak. eingedampft. Das erhaltene Rohprodukt wurde durch SC (PE/E, 1:1 bis 1:2) getrennt in 7.8 g (13%) 3-(Phenylmethoxy)-1,2-propandiol, 1,2-Dibenzoat (**10**), 23.6 g (55%) **9** und 3.8 g (9%) 3-(Phenylmethoxy)-1,2-propandiol, 2-Benzoat (**8**).

**8**: Farbloses Öl, Sdp. 155°C/0.006 Torr. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.97$ –8.13 (m, 2H, PhCO), 7.27–7.68 (m, 8H, ar. H), 5.27 (q,  $J = 4.9$  Hz, 1H, CH), 4.57 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Ph), 3.84–4.01 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.79 (d,  $J = 4.9$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.09–2.40 (m, 1H, OH). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 166.1$  (s, CO), 127.4, 127.5, 128.1, 129.5, 129.8, 132.9, 137.6 (ar. C), 73.8 (d, CH), 73.1 (t, PhCH<sub>2</sub>), 68.8 (t, CH<sub>2</sub>), 62.0 (t, CH<sub>2</sub>). – C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (286.3): ber. C 71.31, H 6.34; gef. C 71.26, H 6.40.

**9**: Farbloses Öl. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.94$ –8.11 (m, 2H, PhCO), 7.28–7.68 (m, 8H, ar. H), 4.57 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Ph), 4.34–4.47 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.99–4.32 (m, 1H, CH), 3.51–3.68 (m, 2H, CH<sub>3</sub>), 2.71 (d,  $J = 5.5$  Hz, 1H, OH). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 166.2$  (s, CO), 127.3, 127.9, 128.0, 129.3, 129.5, 132.6, 137.4 (ar. C), 73.0 (t, PhCH<sub>2</sub>), 70.7 (t, PhCH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>), 68.4 (d, CHOH), 65.6 (t, CH<sub>2</sub>OOCPh). – C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (286.3): ber. C 71.31, H 6.34; gef. C 71.11, H 6.36.

**10**: Farbloses Öl. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.89$ –8.14 (m, 4H, ar. H), 7.25–7.73 (m, 11H, ar. H), 5.64 (q,  $J = 5.0$  Hz, 1H, CH),

4.54–4.73 (m, 4H, PhCH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>OOC), 3.82 (d,  $J = 5.0$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>Ph). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 165.4$ , 165.7 (2 s, 2 CO), 127.3, 127.4, 128.0, 129.3, 129.4, 132.7, 137.4 (ar. C), 73.0 (t, CH<sub>2</sub>Ph), 70.7 (d, CH), 67.9 (t, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>Ph), 63.1 (t, CH<sub>2</sub>OOCPh).

(*S*)-3-(Phenylmethoxy)-1,2-propandiol, 1-Benzoat [(*S*)-**9**]: (*S*)-(+)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-methanol wurde benzyliert und durch Spaltung des Ketals (Ethanol, wenig 3 N HCl, 90 min Rückfluß) praktisch quantitativ in (*R*)-1-*O*-Benzylglycerin übergeführt, welches analog obiger Arbeitsvorschrift zu (*S*)-**9** umgesetzt und säulenchromatographisch gereinigt wurde. Farbloses Öl, Sdp. 145°C/0.005 Torr,  $[\alpha]_D^{20} = +6.25$  ( $c = 6.28$  in E). – C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (286.3): ber. C 71.31, H 6.34; gef. C 71.11, H 6.36.

[2*R*-(2*a*(*S*\*),3*aa*,4*a*,7*a*,7*aa*)]-2-[*(*Octahydro-7,8,8-trimethyl-4,7-methanobenzofuran-2-yl)oxy]-3-(phenylmethoxy)-1-propanol, 1-Benzoat (**3p**) und [2*R*-(2*a*(*R*\*),3*aa*,4*a*,7*a*,7*aa*)]-2-[*(*Octahydro-7,8,8-trimethyl-4,7-methanobenzofuran-2-yl)oxy]-3-(phenylmethoxy)-1-propanol, 1-Benzoat (**4p**): Eine Lösung von 2.6 g (13 mmol) **1** und 6.45 g (22.6 mmol) **9** in 30 ml wasserfreiem D wurde mit 150 mg *p*-Toluolsulfonsäure versetzt und gerührt. Nach 15 min wurde Molekularsieb und nach weiteren 15 min wäßrige NaHCO<sub>3</sub>-Lösung zugegeben. Extraktion mit D, Trocknen, Eindampfen sowie SC-Reinigung (PE/E, 10:1 bis 7:1) ergab 0.96 g **3p**, 1.41 g Mischfraktion mit 44% **3p** und 56% **4p** sowie 1.19 g **4p**; Gesamtausbeute 3.56 g (58%).

**3p**: Farbloses Öl,  $[\alpha]_D^{20} = +87.1$  ( $c = 0.85$  in D). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.98$ –8.13 (m, 2H, PhCO), 7.28–7.67 (m, 8H, ar. H), 5.51 (dd,  $J_1 = 4.5$ ,  $J_2 = 1.8$  Hz, 1H, OCHO), 4.60 (s, 2H, PhCH<sub>2</sub>), 4.36–4.52 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.07–4.35 (m, 2H, 7*a*-H, CH), 3.52–3.68 (m, 2H, CH<sub>2</sub>O), 2.66–3.11 (m, 1H, 3*a*-H), 1.00–1.95 (m, 7H, Aliphaten-H), 0.72, 0.83, 0.86 (3 s, 9H, 3 CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 165.9$  (s, CO), 127.3, 128.1, 129.4, 130.0, 132.6, 137.8 (ar. C), 107.4 (d, C-2), 89.1 (d, C-7*a*), 73.1 (t, CH<sub>2</sub>Ph), 72.3 (d, CH), 69.1 (t, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>Ph), 64.7 (t, CH<sub>2</sub>O), 52.2 (s, C-7), 48.3 (s, C-8), 47.1 (d, C-4), 39.8 (d, C-3*a*), 32.3 (t, C-3), 26.2 (t, C-6), 20.6 (q, CH<sub>3</sub>), 20.3 (t, C-5), 18.4 (q, CH<sub>3</sub>), 14.3 (q, CH<sub>3</sub>).

**4p**: Farbloses Öl,  $[\alpha]_D^{20} = +47.6$  ( $c = 1.62$  in D). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.95$ –8.09 (m, 2H, PhCO), 7.28–7.68 (m, 8H, ar. H), 5.54 (dd,  $J_1 = 4.5$ ,  $J_2 = 1.8$  Hz, 1H, OCHO), 4.00–4.67 (m, 6H, 7*a*-H, OCH<sub>2</sub>, CH, CH<sub>2</sub>Ph), 3.55–3.71 (m, 2H, CH<sub>2</sub>O), 2.72–3.13 (m, 1H, 3*a*-H), 1.00–2.13 (m, 7H, Aliphaten-H), 0.84, 0.91, 0.94 (3 s, 9H, 3 CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 165.8$  (s, CO), 127.2, 128.0, 129.3, 129.9, 132.5, 137.8 (ar. C), 107.8 (d, C-2), 89.2 (d, C-7*a*), 72.9 (t, CH<sub>2</sub>Ph), 72.4 (d, OH), 69.7 (t, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>Ph), 63.8 (t, CH<sub>2</sub>O), 52.1 (s, C-7), 48.3 (s, C-8), 47.1 (d, C-4), 39.8 (d, C-3*a*), 32.3 (t, C-3), 26.2 (t, C-6), 20.6 (q, CH<sub>3</sub>), 20.2 (t, C-5), 18.4 (q, CH<sub>3</sub>), 14.5 (q, CH<sub>3</sub>).

[2*R*-(2*a*(*S*\*),3*aa*,4*a*,7*a*,7*aa*)]-2-[*(*Octahydro-7,8,8-trimethyl-4,7-methanobenzofuran-2-yl)oxy]-1,3-propandiol, 1-Benzoat (**3n**) und [2*R*-(2*a*(*R*\*),3*aa*,4*a*,7*a*,7*aa*)]-2-[*(*Octahydro-7,8,8-trimethyl-4,7-methanobenzofuran-2-yl)oxy]-1,3-propandiol, 1-Benzoat (**4n**): 1.0 g (2.2 mmol) eines Diastereomeren gemisches **3p/4p** wurden in 25 ml wasserfreiem Dioxan gelöst und mit 200 mg Katalysator (10proz. Palladium auf Aktivkohle) 4 h bei 3 bar und Raumtemp. hydriert. Der Katalysator wurde abfiltriert und die Lösung i.Vak. eingedampft. SC-Trennung (PE/E, 3:2 bis 1:4) ergab 0.29 g (36%) **3n** und 0.31 g (38%) **4n**.

**3n**: Farbloses Öl, Sdp. 130°C/0.005 Torr,  $[\alpha]_D^{20} = +72.9$  ( $c = 2.9$  in E). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.96$ –8.19 (m, 2H, ar. H), 7.31–7.68 (m, 3H, ar. H), 5.53 (dd,  $J_1 = 4.5$ ,  $J_2 = 1.8$  Hz, 1H, OCHO), 4.30–4.52 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.28 (d,  $J = 9$  Hz, 1H, 7*a*-H), 4.08 (m, 1H, CH), 3.65–3.80 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.65–3.13 (m, 1H,

3a-H), 2.01–2.30 (br. s, 1 H, OH), 1.00–1.97 (m, 7-H, Aliphaten-H), 0.88 (s, 6H, 2 CH<sub>3</sub>), 0.76 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 166.3 (s, CO), 128.2, 129.5, 129.9, 132.9 (ar. C), 107.9 (d, C-2), 89.6 (d, C-7a), 74.6 (d, CH), 64.2 (t, CH<sub>2</sub>), 61.8 (t, CH<sub>2</sub>), 52.2 (s, C-7), 48.5 (s, C-8), 47.3 (d, C-4), 39.9 (d, C-3a), 32.6 (t, C-3), 26.4 (t, C-6), 20.7 (q, CH<sub>3</sub>), 20.4 (t, C-5), 18.5 (q, CH<sub>3</sub>), 14.4 (q, CH<sub>3</sub>).

**4n**: Farbloses Öl. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.96–8.13 (m, 2H, ar. H), 7.31–7.71 (m, 3H, ar. H), 5.48 (dd, *J*<sub>1</sub> = 5.4, *J*<sub>2</sub> = 2.7 Hz, 1H, OCHO), 4.16–4.48 (m, 3H, 7a-H, CH<sub>2</sub>), 3.84–4.15 (m, 1H, CH), 3.37–3.82 (m, 3H, CH<sub>2</sub>, OH), 2.78–3.20 (m, 1H, 3a-H), 1.00–2.20 (m, 7H, Aliphaten-H), 0.88, 0.92, 0.98 (3 s, 9H, 3 CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 166.1 (s, CO), 128.2, 129.5, 129.8, 132.9 (ar. C), 109.5 (d, C-2), 90.1 (d, C-7a), 78.5 (d, CH), 63.8 (t, CH<sub>2</sub>), 63.3 (t, CH<sub>2</sub>), 51.9 (s, C-7), 48.9 (s, C-8), 47.5 (d, C-4), 40.1 (d, C-3a), 32.7 (t, C-3), 26.5 (t, C-6), 20.6 (q, CH<sub>3</sub>), 20.4 (t, C-5), 18.7 (q, CH<sub>3</sub>), 14.6 (q, CH<sub>3</sub>).

[2*R*-(2*a*(*S*\*), 3*aa*, 4*a*, 7*a*, 7*aa*)]-2-[Octahydro-7,8,8-trimethyl-4,7-methanobenzofuran-2-yl]oxy]-3-(phenylmethoxy)-1-propanol (**3o**) und [2*R*-(2*a*(*R*\*), 3*aa*, 4*a*, 7*a*, 7*aa*)]-2-[Octahydro-7,8,8-trimethyl-4,7-methanobenzofuran-2-yl]oxy]-3-(phenylmethoxy)-1-propanol (**4o**): Zu einer Lösung von 11 g Kaliumhydroxid in 14 ml Wasser und 180 ml Methanol wurden 7.0 g (15 mmol) eines Diastereomereingemisches **3p/4p** zugegeben. Es wurde 60 min bei 35°C gerührt. Die Lösung wurde auf ein Viertel des Volumens eingeeengt, mit Wasser auf 300 ml verdünnt und viermal mit je ca. 100 ml D extrahiert. Die organischen Phasen wurden getrocknet und i. Vak. eingedampft. SC-Trennung (PE/E, 3:2 bis 1:3) ergab 3.14 g (58%) **3o** und 2.26 g (42%) **4o**.

**3o**: Farbloses Öl, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +69.5 (*c* = 1.69 in D). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.32 (s, 5H, ar. H), 5.49 (dd, *J*<sub>1</sub> = 4.5, *J*<sub>2</sub> = 1.8 Hz, 1H, OCHO), 4.54 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Ph), 4.26 (d, *J* = 9.5 Hz, 1H, 7a-H), 3.39–3.97 (m, 6H, CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>), 2.71–3.14 (m, 1H, 3a-H), 1.97–2.40 (br. s, 1H, OH), 1.0–1.97 (m, 7H, Aliphaten-H), 0.83, 0.91, 0.95 (3 s, 9H, 3 CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 127.1, 127.9, 137.8 (ar. C), 107.8 (d, C-2), 89.1 (d, C-7a), 75.4 (d, CH), 72.9 (t, CH<sub>2</sub>Ph), 70.2 (t, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>Ph), 62.2 (t, CH<sub>2</sub>OH), 51.9 (s, C-7), 48.3 (s, C-8), 47.1 (d, C-4), 39.8 (d, C-3a), 32.3 (t, C-3), 26.2 (t, C-6), 20.5 (q, CH<sub>3</sub>), 20.1 (t, C-5), 18.4 (q, CH<sub>3</sub>), 14.4 (q, CH<sub>3</sub>). – C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub> (360.5): ber. C 73.30, H 8.95; gef. C 73.13, H 9.04.

**4o**: Farbloses Öl, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +63.4 (*c* = 1.20 in D). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.32 (s, 5H, ar. H), 5.43 (dd, *J*<sub>1</sub> = 5.0, *J*<sub>2</sub> = 2.3 Hz, 1H, OCHO), 4.54 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Ph), 4.36 (d, *J* = 9.5 Hz, 1H, 7a-H), 3.39–4.07 (m, 6H, CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>), 2.75–3.20 (m, 1H, 3a-H),

1.0–2.08 (m, 7H, Aliphaten-H), 0.86, 0.91, 0.96 (3 s, 9H, 3 CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 127.2, 128.0, 137.8 (ar. C), 109.2 (d, C-2), 89.6 (d, C-7a), 79.3 (d, CH), 72.9 (t, CH<sub>2</sub>Ph), 69.8 (t, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>Ph), 63.4 (t, CH<sub>2</sub>OH), 51.6 (s, C-7), 48.7 (s, C-8), 47.4 (d, C-4), 40.0 (d, C-3a), 32.6 (t, C-3), 26.4 (t, C-6), 20.4 (q, CH<sub>3</sub>), 20.2 (t, C-5), 18.5 (q, CH<sub>3</sub>), 14.4 (q, CH<sub>3</sub>). – C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub> (360.5): ber. C 73.30, H 8.95; gef. C 73.25, H 9.04.

[2*R*-(2*a*, 3*aa*, 4*β*, 7*β*, 7*aa*)]-Octahydro-7,8,8-trimethyl-2-(1-propylbutoxy)-4,7-methanobenzofuran (**5d**): Farbloses Öl, Sdp. 130°C/0.1 Torr, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = –101.8 (*c* = 0.885 in D). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.19 (t, *J* = 3 Hz, 1H, OCHO), 3.89 (d, *J* = 7 Hz, 1H, 7a-H), 3.55 (m, 1H, OCHCH<sub>2</sub>), 0.72–2.37 (m, 31H, Aliphaten-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 103.6 (d, C-2), 91.0 (d, C-7a), 75.3 (d, C-4'), 48.6 (d, C-4), 47.5 (s, C-7), 46.9 (s, C-8), 46.2 (d, C-3a), 38.7 (t, C-3), 37.3 (t, C-3'), 36.3 (t, C-5'), 32.6 (t, C-6), 28.9 (t, C-5), 22.9 (q, CH<sub>3</sub>), 20.4 (q, CH<sub>3</sub>), 18.6 (t, C-6'), 18.4 (t, C-2'). 14.2 (q, C-7'), 14.0 (q, C-1'), 11.5 (q, 7-CH<sub>3</sub>). – C<sub>19</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub> (294.5): ber. C 77.50, H 11.64; gef. C 77.26, H 11.69.

- [1] X. Mitteilung: C. R. Noe, M. Knollmüller, P. Ettmayer, *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 417–424.  
 [2] [2a] C. R. Noe, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1576–1590. – [2b] C. R. Noe, M. Knollmüller, B. Oberhauser, G. Steinbauer, E. Wagner, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 729–743. – [2c] C. R. Noe, M. Knollmüller, E. Wagner, H. Völlenkne, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1733–1745. – [2d] C. R. Noe, M. Knollmüller, E. Wagner, H. Völlenkne, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3299–3310. – [2e] C. R. Noe, M. Knollmüller, G. Steinbauer, E. Jangg, H. Völlenkne, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1231–1239.  
 [3] S. Seo, Y. Tomita, K. Tori, Y. Yoshimura, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3331–3339.  
 [4] C. R. Noe, M. Knollmüller, G. Steinbauer, E. Wagner, H. Kürner, P. Ettmayer, H. Völlenkne, *Monatsh. Chem.* **1991**, *122*, 299–317.  
 [5] C. R. Noe, M. Knollmüller, K. Dungler, C. Miculka, P. Gärnter, *Monatsh. Chem.* **1991**, *122*, 705–718.  
 [6] V. Ulbrich, J. Makes, M. Jurecek, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1963**, *29*, 1466–1475.  
 [7] E. J. Hedgley, N. H. Leon, *J. Chem. Soc.* **1970**, *3*, 467–471.  
 [8] Bei symmetrischen Alkanolen wird, obwohl beide Liganden gleich sind, dem der Sonde zugewandten Liganden – entsprechend einer AA'[BB']-Konfiguration – der Deskriptor b' zugeordnet.  
 [9] [9a] J. A. Dale, H. S. Mosher, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 512–519. – [9b] B. M. Trost, J. L. Belletire, S. Godleski, P. G. McDougal, J. M. Balkovec, J. J. Baldwin, M. E. Christy, G. S. Ponticello, S. L. Varga, J. P. Springer, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2370–2374.

[331/93]