

# **Neuartige Schutzgruppendifferenzierung und *de novo*-Synthesen von Konduriten**

DISSERTATION

der Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen  
zur Erlangung des Grades eines Doktors  
der Naturwissenschaften

2005

vorgelegt von  
**MARTIN M. LANG**

Tag der mündlichen Prüfung: 17. März 2005

Dekan: Professor Dr. S. Laufer

1. Berichterstatter: Professor Dr. Th. Ziegler

2. Berichterstatter: Professor Dr. M. E. Maier

Meiner Familie und Indira in

Liebe und Dankbarkeit gewidmet

**Mein herzlicher Dank gilt:**

Herrn Prof. Dr. Th. Ziegler für die Überlassung des Themas und die hervorragende Betreuung und Förderung bei dieser Arbeit durch zahlreiche Anregungen und Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. Martin E. Maier für seine Tätigkeit als Mitberichter.

Den Herren Dr. L. R. Subramanian und Dr. G. Lemanski sowie allen Kollegen und Mitarbeitern in Köln und Tübingen für ihre Unterstützung und die gute Zusammenarbeit.

Frau I. Hoven und Herrn Dr. H. Schmickler in Köln sowie Herrn P. Schuler in Tübingen für die Messung zahlreicher NMR-Spektren.

Herrn H. Bartholomä für die Aufnahme zahlreicher Massenspektren und sein tapferes Durchhaltevermögen ob  $m/z$  376.

Den Mitarbeitern des Arbeitskreises von Prof. Dr. Dr. h. c. J. Strähle, insbesondere Herrn Dr. S. Schwarz und Frau Dr. C. Maichle-Mössmer für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalysen.

Herrn G. Nicholson für die Durchführung der GC-Messungen.

Frau A. Just für die Durchführung der Elementaranalysen.

---

**INHALTSVERZEICHNIS**

<b>1</b>	<b>BEZIFFERUNG DER VERBINDUNGEN</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>ABKÜRZUNGEN</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG</b>	<b>7</b>
<b>4</b>	<b>ALLGEMEINER TEIL</b>	<b>9</b>
<b>4.1</b>	<b>Kondurite</b>	<b>9</b>
<b>4.1.1</b>	<b>Allgemeines</b>	<b>9</b>
<b>4.1.2</b>	<b>Übersicht über literaturbekannte Konduritsynthesen</b>	<b>10</b>
<b>4.1.3</b>	<b>Biologische Aktivitäten</b>	<b>18</b>
<b>4.2</b>	<b>Inosite</b>	<b>19</b>
<b>4.2.1</b>	<b>Allgemeines</b>	<b>19</b>
<b>4.2.2</b>	<b>Biologische Funktionen der Inosite außer <i>myo</i>-Inosit</b>	<b>19</b>
<b>4.2.3</b>	<b><i>Myo</i>-Inosit: Biologische Bedeutung und Synthesen</b>	<b>20</b>
<b>4.2.4</b>	<b>GPI-Anker</b>	<b>21</b>
<b>4.2.5</b>	<b>Synthese des <i>myo</i>-Inosit-Bausteins des GPI-Ankers</b>	<b>21</b>
<b>4.3</b>	<b>Synthese schutzgruppendifferenzierter (-)-Kondurit B-Abkömmlinge</b>	<b>23</b>
<b>4.3.1</b>	<b>Synthesestrategie</b>	<b>23</b>
<b>4.3.2</b>	<b>Synthese von phosphatgeschützten (-)-Kondurit B-Abkömmlingen</b>	<b>24</b>
<b>4.3.3</b>	<b>Synthese von acetalgeschützten (-)-1-<i>O</i>-Benzoyl-Kondurit B- Abkömmlingen</b>	<b>28</b>
<b>4.3.4</b>	<b>Synthese von acetalgeschützten (-)-2-<i>O</i>-Benzoyl-Kondurit B- Abkömmlingen</b>	<b>33</b>

---

4.3.5	Molecular Modelling	36
4.3.6	Synthesen ausgehend von (-)-Kondurit B (11)	39
4.3.6.1	Acetale ausgehend von (-)-Kondurit B (11)	39
4.3.6.2	Lipozym <sup>®</sup> -katalysierte Acylierungen an freiem (-)-Kondurit B (11)	40
4.3.7	Lipozym <sup>®</sup> -katalysierte Benzoylierungen/ Debenzoylierungen von (-)-Konduriten B	47
4.4	Myo-Inosit-Synthesen	49
4.5	Lipozym <sup>®</sup> -katalysierte Acetylierung an freiem (+)-Kondurit B (56)	51
4.6	Synthese schutzgruppendifferenzierter (-)-Kondurit C-Abkömmlinge	53
4.6.1	Synthesestrategie	53
4.6.2	Lipozym <sup>®</sup> -katalysierte kinetische Racematspaltung von Kondurit C-tetraacetat (60)	53
4.7	Synthese eines schutzgruppendifferenzierten enantiomerenreinen Kondurit F	55
4.8	De novo-Synthesen der Kondurite C und D	56
4.8.1	Synthesestrategie	56
4.8.2	Tetraacetylierte Kondurite C und D aus meso-Diacetat (71)	57
4.8.3	Monobenzoylierte Kondurite C und D aus meso-Diacetat (71)	68
4.8.4	Monobenzoylierte Kondurite C und D aus Monobenzoat (100)	74
4.8.5	Dibenzoylierte Kondurite C und D aus meso-Dibenzoat (99)	79
4.9	Epoxidsynthesen an geschütztem 1,4-Benzochinon	81
5	EXPERIMENTELLER TEIL	87
5.1	Allgemeines	87
5.2	Umsetzungen	90

---

<b>5.2.1</b>	<b>Allgemeine Arbeitsvorschriften</b>	<b>90</b>
<b>5.2.2</b>	<b>Zu Kapitel 4.3.2</b>	<b>92</b>
<b>5.2.3</b>	<b>Zu Kapitel 4.3.3</b>	<b>96</b>
<b>5.2.4</b>	<b>Zu Kapitel 4.3.4</b>	<b>103</b>
<b>5.2.5</b>	<b>Zu Kapitel 4.3.6</b>	<b>107</b>
<b>5.2.6</b>	<b>Zu Kapitel 4.3.7</b>	<b>118</b>
<b>5.2.7</b>	<b>Zu Kapitel 4.4</b>	<b>119</b>
<b>5.2.8</b>	<b>Zu Kapitel 4.5</b>	<b>121</b>
<b>5.2.9</b>	<b>Zu Kapitel 4.6</b>	<b>122</b>
<b>5.2.10</b>	<b>Zu Kapitel 4.7</b>	<b>124</b>
<b>5.2.11</b>	<b>Zu Kapitel 4.8.2</b>	<b>124</b>
<b>5.2.12</b>	<b>Zu Kapitel 4.8.3</b>	<b>133</b>
<b>5.2.13</b>	<b>Zu Kapitel 4.8.4</b>	<b>139</b>
<b>5.2.14</b>	<b>Zu Kapitel 4.8.5</b>	<b>146</b>
<b>5.2.15</b>	<b>Zu Kapitel 4.9</b>	<b>150</b>
<b>6</b>	<b>ANHANG</b>	<b>153</b>
<b>7</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>189</b>
<b>8</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>197</b>

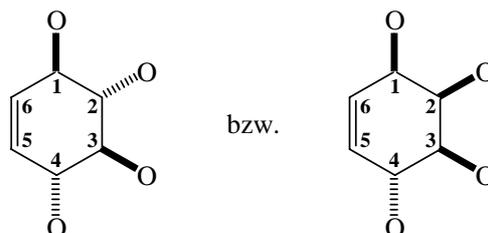
**Kurzzusammenfassung**

**Abstract**

**Lebenslauf**

## 1 BEZIFFERUNG DER VERBINDUNGEN

Da die IUPAC keinerlei Empfehlung über die Nomenklatur der Kondurite festsetzt, gilt in dieser Arbeit für die Bezifferung der Kondurite folgende Konvention: die Doppelbindung weist nach links, Position 1 im Kondurit ist die obere Alkoholfunktion bzw. deren Äquivalent; die Nummerierung erfolgt dann im Uhrzeigersinn.



- 1 (±)-(1*RS*,2*SR*,3*SR*,4*RS*)-1,2,3,4-Tetra-*O*-acetyl-Kondurit B
- 2 (+)-(1*S*,2*R*,3*R*,4*S*)-1,2,3,4-Tetra-*O*-acetyl-Kondurit B
- 3 (-)-(1*R*,2*S*,3*S*,4*R*)-2,3-Di-*O*-acetyl-Kondurit B
- 4 (-)-(1*R*,2*S*,3*S*,4*R*)-2,3,4-Tri-*O*-acetyl-Kondurit B
- 5 (-)-(1*R*,2*S*,3*S*,4*R*)-1,2,3,4-Tetra-*O*-acetyl-Kondurit B
- 6 (-)-(1*R*,2*R*,3*S*,4*R*)-2,3,4-Tri-*O*-acetyl-1-*O*-(2-oxo-benzo[e][1,3,2]-dioxaphosphepin-2-yl)-Kondurit B
- 7 (-)-(1*R*,2*R*,3*S*,4*R*)-2,3-Di-*O*-acetyl-1-*O*-(2-oxo-benzo[e][1,3,2]-dioxaphosphepin -2-yl)-Kondurit B
- 8 (-)-(1*R*,2*R*,3*S*,4*R*)-2,3-Di-*O*-acetyl-4-*O*-benzoyl-1-*O*-(2-oxo-benzo[e][1,3,2]-dioxaphosphepin -2-yl)-Kondurit B
- 9 (-)-(1*R*,2*S*,3*S*,4*R*)-2,3,4-Tri-*O*-acetyl-1-*O*-benzoyl-Kondurit B
- 10 (-)-(1*R*,2*R*,3*S*,4*R*)-1-*O*-Benzoyl-Kondurit B
- 11 (-)-(1*R*,2*S*,3*S*,4*R*)-Kondurit B
- 12 (-)-(1*R*,2*R*,3*S*,4*R*)-1-*O*-Benzoyl-2,4-*O*-benzyliden-Kondurit B
- 13 (-)-(1*R*,2*S*,3*S*,4*R*)-1-*O*-Benzoyl-2,3-*O*-benzyliden-Kondurit B
- 14 (-)-(1*R*,2*S*,3*S*,4*R*)-1-*O*-Benzoyl-2,3-*O*-cyclohexyliden-Kondurit B
- 15 (-)-(1*R*,2*R*,3*S*,4*R*)-2,3,4-Tri-*O*-acetyl-1-*O*-(*tert*-butyldimethylsilyl)-Kondurit B
- 16 (-)-(1*R*,2*S*,3*S*,4*R*)-2-*O*-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-Kondurit B
- 17 (-)-(1*R*,2*R*,3*S*,4*R*)-1-*O*-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-Kondurit B
- 18 (-)-(1*R*,2*S*,3*S*,4*R*)-1-*O*-Benzoyl-2,3,4-*O*-tris(trimethylsilyl)-Kondurit B
- 19 (-)-(1*R*,2*S*,3*R*,4*R*)-1-*O*-Benzoyl-2,3-*O*-cyclohexyliden-4-*O*-trimethylsilyl-Kondurit B
- 20 (-)-(1*R*,2*S*,3*S*,4*R*)-1-*O*-Benzoyl-2,3,4-*O*-tris(tri-*n*-propylsilyl)-Kondurit B

- 21 (–)-(1*R*,2*S*,3*R*,4*R*)-1-*O*-Benzoyl-3,4-*O*-(1',2'-dimethoxycyclohexyliden-1',2'-diyl)-Kondurit B
- 22 (–)-(1*R*,2*S*,3*S*,4*R*)-1-*O*-Benzoyl-2,3-*O*-(1',2'-dimethoxycyclohexyliden-1',2'-diyl)-Kondurit B
- 23 (–)-(1*R*,2*R*,3*R*,4*R*)-2,3-Di-*O*-acetyl-1,4-di-*O*-(*tert*-butyldimethylsilyl)-Kondurit B
- 24 (–)-(1*R*,2*S*,3*S*,4*R*)-2,4-Di-*O*-(*tert*-butyldimethylsilyl)-Kondurit B
- 25 (–)-(1*R*,2*R*,3*R*,4*R*)-1,4-Di-*O*-(*tert*-butyldimethylsilyl)-Kondurit B
- 26 (–)-(1*R*,2*S*,3*R*,4*R*)-3,4-Di-*O*-(*tert*-butyldimethylsilyl)-Kondurit B
- 27 (–)-(1*R*,2*R*,3*R*,4*R*)-2,3-Di-*O*-Benzoyl-1,4-di-*O*-(*tert*-butyldimethylsilyl)-Kondurit B
- 28 (–)-(1*R*,2*R*,3*R*,4*R*)-3-*O*-Benzoyl-1,4-di-*O*-(*tert*-butyldimethylsilyl)-Kondurit B
- 29 (–)-(1*R*,2*S*,3*R*,4*R*)-2-*O*-Benzoyl-1,4-di-*O*-(*tert*-butyldimethylsilyl)-3-*O*-(trimethylsilyl)-Kondurit B
- 30 (–)-(1*R*,2*S*,3*R*,4*R*)-2-*O*-Benzoyl-4-*O*-(*tert*-butyldimethylsilyl)-Kondurit B
- 31 (–)-(1*R*,2*S*,3*R*,4*R*)-1-*O*-Benzoyl-3,4-*O*-cyclohexyliden-Kondurit B
- 32 (–)-(1*R*,2*S*,3*S*,4*R*)-2,3-*O*-Cyclohexyliden-Kondurit B
- 33 (–)-(1*R*,2*S*,3*R*,4*R*)-1,3,4-Tri-*O*-acetyl-Kondurit B
- 34 (–)-(1*R*,2*R*,3*R*,4*R*)-1,4-Di-*O*-acetyl-Kondurit B
- 35 (–)-(1*R*,2*R*,3*S*,4*R*)-1-*O*-Acetyl-Kondurit B
- 36 (–)-(1*R*,2*S*,3*S*,4*R*)-1,3,4-Tri-*O*-acetyl-2-*O*-benzoyl-Kondurit B
- 37 (–)-(1*R*,2*S*,3*S*,4*R*)-2-*O*-Benzoyl-Kondurit B
- 38 (–)-(1*R*,2*S*,3*S*,4*R*)-3-*O*-Acetyl-2-*O*-benzoyl-Kondurit B
- 39 (–)-(1*R*,2*S*,3*R*,4*R*)-1,4-Di-*O*-acetyl-3-*O*-(*tert*-butyldimethylsilyl)-Kondurit B
- 40 (–)-(1*R*,2*S*,3*R*,4*R*)-4-*O*-Acetyl-3-*O*-(*tert*-butyldimethylsilyl)-Kondurit B
- 41 (–)-(1*R*,2*S*,3*R*,4*R*)-1,3,4-Tri-*O*-chloracetyl-Kondurit B
- 42 (–)-(1*R*,2*S*,3*S*,4*R*)-1,2,3,4-Tetra-*O*-chloracetyl-Kondurit B
- 43 (–)-(1*R*,2*R*,3*R*,4*R*)-1,4-Di-*O*-chloracetyl-Kondurit B
- 44 (–)-(1*R*,2*S*,3*S*,4*R*)-2-*O*-Benzoyl-1,3,4-tri-*O*-chloracetyl-Kondurit B
- 45 (–)-(1*R*,2*S*,3*S*,4*R*)-2,3-Di-*O*-acetyl-1,4-di-*O*-chloracetyl-Kondurit B
- 46 (–)-(1*R*,2*S*,3*S*,4*R*)-2,3-Di-*O*-chloracetyl-Kondurit B
- 47 (–)-(1*R*,2*S*,3*S*,4*R*)-1,4-Di-*O*-acetyl-2,3-di-*O*-chloracetyl-Kondurit B
- 48 (–)-(1*R*,2*R*,3*R*,4*R*)-1-*O*-Benzoyl-4-*O*-acetyl-Kondurit B
- 49 (–)-(1*R*,2*S*,3*R*,4*R*)-1-*O*-Benzoyl-3,4-di-*O*-chloracetyl-Kondurit B
- 50 (–)-(1*R*,2*R*,3*R*,4*R*)-1-*O*-Benzoyl-4-*O*-chloracetyl-Kondurit B
- 51 (–)-(1*R*,2*S*,3*S*,4*R*)-2,3-Di-*O*-acetyl-1,4-di-*O*-benzoyl-Kondurit B
- 52 (–)-(1*R*,2*S*,3*S*,4*R*)-1,2,3,4-Tetra-*O*-benzoyl-Kondurit B
- 53a (+)-2,3,4-Tri-*O*-acetyl-5-*O*-benzoyl-D-*myo*-Inosit
- 53b (+)-3,4,5-Tri-*O*-acetyl-2-*O*-benzoyl-D-*myo*-Inosit
- 54a (+)-4-*O*-Benzoyl-2,3,5-tri-*O*-chloracetyl-D-*myo*-Inosit
- 54b (+)-3-*O*-Benzoyl-2,4,5-tri-*O*-chloracetyl-D-*myo*-Inosit

- 55** (+)-2,3,4,5-Tetra-*O*-acetyl-D-*myo*-Inosit  
**56** (+)-(1*S*,2*R*,3*R*,4*S*)-Kondurit B  
**57** (+)-(1*S*,2*R*,3*S*,4*S*)-1,3,4-Tri-*O*-acetyl-Kondurit B  
**58** (+)-(1*S*,2*S*,3*S*,4*S*)-1,4-Di-*O*-acetyl-Kondurit B  
**59** (+)-(1*S*,2*S*,3*R*,4*S*)-1-*O*-Acetyl-Kondurit B  
**60** (±)-(1*RS*,2*RS*,3*SR*,4*RS*)-1,2,3,4-Tetra-*O*-acetyl-Kondurit C  
**61** (+)-(1*S*,2*S*,3*R*,4*S*)-1,2,3,4-Tetra-*O*-acetyl-Kondurit C  
**62** (–)-(1*R*,2*R*,3*S*,4*R*)-1,2,3,4-Tetra-*O*-acetyl-Kondurit C  
**63** (–)-(1*R*,2*R*,3*S*,4*R*)-Kondurit C  
**64** (–)-(1*R*,2*R*,3*R*,4*R*)-1,3,4-Tri-*O*-acetyl-Kondurit C  
**65** (–)-(1*R*,2*S*,3*S*,4*R*)-1,2,4-Tri-*O*-acetyl-Kondurit C  
**66** (–)-(1*R*,2*S*,3*R*,4*R*)-1,4-Di-*O*-acetyl-Kondurit C  
**67** (–)-(1*R*,2*R*,3*S*,4*R*)-1,3-Di-*O*-acetyl-Kondurit C  
**68** (+)-(1*S*,2*S*,3*S*,4*R*)-2,3,4-Tri-*O*-acetyl-1-*O*-benzoyl-Kondurit F  
**69** 1,4,9,12-Tetraoxa-dispiro[4.2.4.2]tetradeca-6,13-dien  
**70** 1,4,9,12-Tetraoxa-dispiro[4.2.4.2]tetradec-13-en-6*S*,7*R*-diol  
**71** Essigsäure-(7*S*)-acetoxo-1,4,9,12-tetraoxa-dispiro[4.2.4.2]tetradec-13-en-(6*R*)-yl-ester  
**72** (±)-Essigsäure-(6*RS*)-acetoxo-8-oxo-1,4-dioxa-spiro[4.5]dec-9-en-(7*SR*)-yl-ester  
**73** (±)-Essigsäure-(7*SR*)-hydroxy-8-oxo-1,4-dioxa-spiro[4.5]dec-9-en-(6*RS*)-yl-ester  
**74** (±)-Essigsäure-(9*RS*,10*RS*)-diacetoxo-1,4-dioxa-spiro[4.5]dec-6-en-(8*SR*)-yl-ester  
**75** (±)-Essigsäure-(6*RS*,8*RS*)-diacetoxo-1,4-dioxa-spiro[4.5]dec-9-en-(7*RS*)-yl-ester  
**76** (±)-Essigsäure-(2*SR*,6*RS*)-diacetoxo-5-oxo-cyclohex-3-en-(1*RS*)-yl-ester  
**77** (±)-Essigsäure-(5*RS*,6*RS*)-diacetoxo-4-oxo-cyclohex-2-en-(1*RS*)-yl-ester  
**78** (1*R*,2*R*,3*S*,4*S*)-1,2,3,4-Tetra-*O*-acetyl-Kondurit D  
**79** (+)-Essigsäure-(9*S*,10*S*)-diacetoxo-1,4-dioxa-spiro[4.5]dec-6-en-(8*S*)-yl-ester  
**80** (–)-Essigsäure-(6*R*)-acetoxo-(8*R*)-hydroxy-1,4-dioxa-spiro[4.5]dec-9-en-(7*R*)-yl-ester  
**81** (–)-Essigsäure-(10*R*)-acetoxo-(9*R*)-hydroxy-1,4-dioxa-spiro[4.5]dec-6-en-(8*R*)-yl-ester  
**82** (–)-Essigsäure-(7*R*,8*R*)-dihydroxy-1,4-dioxa-spiro[4.5]dec-9-en-(6*R*)-yl-ester  
**83** (–)-Essigsäure-(6*R*,8*R*)-diacetoxo-1,4-dioxa-spiro[4.5]dec-9-en-(7*R*)-yl-ester  
**84** (+)-Essigsäure-(5*S*,6*S*)-diacetoxo-4-oxo-cyclohex-2-en-(1*S*)-yl-ester  
**85** (–)-Essigsäure-(2*R*,6*R*)-diacetoxo-5-oxo-cyclohex-3-en-(1*R*)-yl-ester  
**86** (±)-Benzoessäure-(9*RS*,10*RS*)-diacetoxo-1,4-dioxa-spiro[4.5]dec-6-en-(8*SR*)-yl-ester  
**87** (±)-Benzoessäure-(9*RS*,10*RS*)-diacetoxo-1,4-dioxa-spiro[4.5]dec-6-en-(8*RS*)-yl-ester  
**88** (±)-Benzoessäure-(5*RS*,6*RS*)-diacetoxo-4-oxo-cyclohex-2-en-(1*RS*)-yl-ester  
**89** (–)-Benzoessäure-(9*R*,10*R*)-diacetoxo-1,4-dioxa-spiro[4.5]dec-6-en-(8*R*)-yl-ester  
**90** (±)-Benzoessäure-(5*RS*,6*RS*)-diacetoxo-4-oxo-cyclohex-2-en-(1*SR*)-yl-ester  
**91** (±)-(1*RS*,2*RS*,3*SR*,4*RS*)-2,3,4-Tri-*O*-acetyl-1-*O*-benzoyl-Kondurit C  
**92** (±)-(1*RS*,2*RS*,3*SR*,4*SR*)-2,3,4-Tri-*O*-acetyl-1-*O*-benzoyl-Kondurit D

- 93 ( $\pm$ )-(1*RS*,2*RS*,3*SR*,4*RS*)-1,2,3-Tri-*O*-acetyl-4-*O*-benzoyl-Kondurit C
- 94 (+)-(1*S*,2*S*,3*R*,4*S*)-1,2,3-Tri-*O*-acetyl-4-*O*-benzoyl-Kondurit C
- 95 (+)-(1*S*,2*S*,3*R*,4*R*)-1,2,3-Tri-*O*-acetyl-4-*O*-benzoyl-Kondurit D
- 96 (–)-(1*R*,2*R*,3*S*,4*R*)-1,2,3-Tri-*O*-acetyl-4-*O*-benzoyl-Kondurit C
- 97 (–)-(1*R*,2*R*,3*S*,4*S*)-1,2,3-Tri-*O*-acetyl-4-*O*-benzoyl-Kondurit D
- 98 (–)-(1*R*,2*R*,3*S*,4*R*)-2,3,4-Tri-*O*-acetyl-1-*O*-benzoyl-Kondurit C
- 99 Benzoessäure-(7*S*)-benzoyloxy-1,4,9,12-tetraoxa-dispiro[4.2.4.2]tetradec-13-en-(6*R*)-yl-ester
- 100 ( $\pm$ )-Benzoessäure-(7*SR*)-hydroxy-1,4,9,12-tetraoxa-dispiro[4.2.4.2]tetradec-13-en-(6*RS*)-yl-ester
- 101 ( $\pm$ )-Benzoessäure-(7*SR*)-acetoxy-1,4,9,12-tetraoxa-dispiro[4.2.4.2]tetradec-13-en-(6*RS*)-yl-ester
- 102 ( $\pm$ )-Benzoessäure-(7*SR*)-acetoxy-8-oxo-1,4-dioxa-spiro[4.5]dec-9-en-(6*RS*)-yl-ester
- 103 ( $\pm$ )-Benzoessäure-(7*RS*,8*SR*)-diacetoxy-1,4-dioxa-spiro[4.5]dec-9-en-(6*RS*)-yl-ester
- 104 ( $\pm$ )-Benzoessäure-(7*RS*,8*RS*)-diacetoxy-1,4-dioxa-spiro[4.5]dec-9-en-(6*RS*)-yl-ester
- 105 ( $\pm$ )-(1*RS*,2*RS*,3*SR*,4*RS*)-1,3,4-Tri-*O*-acetyl-2-*O*-benzoyl-Kondurit C
- 106 ( $\pm$ )-(1*RS*,2*RS*,3*SR*,4*RS*)-1,2,4-Tri-*O*-acetyl-3-*O*-benzoyl-Kondurit C
- 107 ( $\pm$ )-(1*RS*,2*RS*,3*SR*,4*SR*)-1,2,4-Tri-*O*-acetyl-3-*O*-benzoyl-Kondurit D
- 108 (+)-(1*S*,2*S*,3*R*,4*S*)-2,3,4-Tri-*O*-acetyl-1-*O*-benzoyl-Kondurit C
- 109 (+)-(1*S*,2*S*,3*R*,4*S*)-1,3,4-Tri-*O*-acetyl-2-*O*-benzoyl-Kondurit C
- 110 (–)-(1*R*,2*R*,3*S*,4*R*)-1,3,4-Tri-*O*-acetyl-2-*O*-benzoyl-Kondurit C
- 111 (+)-(1*S*,2*S*,3*R*,4*S*)-1,2,4-Tri-*O*-acetyl-3-*O*-benzoyl-Kondurit C
- 112 (–)-(1*R*,2*R*,3*S*,4*R*)-1,2,4-Tri-*O*-acetyl-3-*O*-benzoyl-Kondurit C
- 113 ( $\pm$ )-Benzoessäure-(6*RS*)-benzoyloxy-8-oxo-1,4-dioxa-spiro[4.5]dec-9-en-(7*SR*)-yl-ester
- 114 ( $\pm$ )-Benzoessäure-(7*RS*)-benzoyloxy-(8*SR*)-acetoxy-1,4-dioxa-spiro[4.5]dec-9-en-(6*RS*)-yl-ester
- 115 ( $\pm$ )-Benzoessäure-(7*RS*)-benzoyloxy-(8*RS*)-acetoxy-1,4-dioxa-spiro[4.5]dec-9-en-(6*RS*)-yl-ester
- 116 ( $\pm$ )-(1*RS*,2*RS*,3*SR*,4*RS*)-1,4-Di-*O*-acetyl-2,3-di-*O*-benzoyl-Kondurit C
- 117 ( $\pm$ )-Benzoessäure-(5*RS*)-acetoxy-(6*RS*)-benzoyloxy-2-oxo-cyclohex-3-en-(1*RS*)-yl-ester
- 118 (1*R*,2*R*,3*S*,4*S*)-1,4-Di-*O*-acetyl-2,3-di-*O*-benzoyl-Kondurit D
- 119 1,4-Dioxa-spiro[4.5]deca-6,9-dien-8-on
- 120 (6*R*,7*S*)-Epoxy-1,4,9,12-tetraoxa-dispiro[4.2.4.2]tetradec-13-en
- 121 (6*R*,7*S*),(13*R*,14*S*)-Diepoxy-1,4,9,12-tetraoxa-dispiro[4.2.4.2]tetradecan
- 122 ( $\pm$ )-(6*RS*,7*SR*)-Epoxy-1,4-dioxa-spiro[4.5]deca-9-en-8-on

## 2 ABKÜRZUNGEN

AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
Abb.	Abbildung
abs.	absolut(iert)
Ac	Acetyl
Ac <sub>2</sub> O	Essigsäureanhydrid
ber.	berechnet
<i>t</i> -BME	<i>tert</i> -Butylmethylether
Bz	Benzoyl
BzOH	Benzoessäure
bzw.	beziehungsweise
ClAc	Chloracetyl
COSY	correlated spectroscopy
d	Tag(e)
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DC	Dünnschichtchromatogramm bzw. Dünnschichtchromatographie
DEAD	Azodicarbonsäurediethylester
DEPT	distortionless enhancement by polarization transfer
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
ee	enantiomeric excess
EE	Essigsäureethylester
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
EtOH	Ethanol
FAB	fast atom bombardment
GC	Gaschromatogramm bzw. Gaschromatographie
gef.	gefunden
ges.	gesättigt
h	Stunden
HPLC	high pressure liquid chromatography
HMQC	heteronuclear multiple quantum coherence
i. Vak.	im Vakuum
kat.	katalytisch
konz.	konzentriert
Lit.	Literaturstelle
LM	Lösemittel
Lsg.	Lösung
MCPBA	<i>meta</i> -Chlorperbenzoessäure (3-Chlorperbenzoessäure)

---

MeOH	Methanol
min	Minuten
MS	Massenspektrometrie
( <i>S</i> )-MTPA-Cl	( <i>S</i> )-(+)-2-Methoxy-2-trifluormethylphenyllessigsäurechlorid
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NIS	<i>N</i> -Iodsuccinimid
NMO	4-Methylmorpholin- <i>N</i> -oxid
NMR	Kernresonanzspektroskopie
NOESY	nuclear overhauser effect spectroscopy
PPh <sub>3</sub>	Triphenylphosphin
quant.	quantitativ
RT	Raumtemperatur
Smp.	Schmelzpunkt
Tab.	Tabelle
TBDMS	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
TPS	Tripropylsilyl
TMSOTf	Trifluormethansulfonsäuretrimethylsilylester
<i>p</i> -TsOH	<i>p</i> -Toluolsulfonsäure (4-Toluolsulfonsäure)
verd.	verdünnt(e)
vgl.	vergleiche

### 3 EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

Die Rinde des in den Anden vorkommenden Weinstocks *Marsdenia condurango* (im Deutschen: Kondorliane, Kondurangostrauch) wurde bereits früh nach der Eroberung Südamerikas durch die spanischen Konquistadoren als alkoholischer Auszug oder Tee-Abkochung als Stomachikum, d.h. zur Behandlung von Appetitlosigkeit und Verdauungsbeschwerden, in Europa verwendet. Darauf weist auch der heutzutage noch vor allem in der Homöopathie verwendete volkstümliche Name „Magenwohl“ hin. Im Jahre 1908 isolierte KUBLER aus der Kondurangorinde ein Cyclohexentetrol, das er „Kondurit“ nannte<sup>[1]</sup>. Die Konstitutionsaufklärung dieses optisch inaktiven, „natürlichen“ Kondurit erfolgte allerdings erst 30 Jahre später durch DANGSCHAT und H. O. L. FISCHER<sup>[2]</sup>. Theoretisch kann ein Cyclohexentetrol in 10 verschiedenen Konfigurationsisomeren vorkommen; aufgrund der Symmetrie sind allerdings nur sechs Isomere möglich, die als Kondurite (im Englischen: Conduritol) bezeichnet werden. Sie sind Bestandteil der Substanzklasse der Cyclite (engl. Cyclitol), Cycloalkanen bzw. -alkenen, die an mindestens drei Ringkohlenstoffatomen eine Alkoholfunktion tragen<sup>[3-6]</sup>. Zu den Cycliten zählen weiterhin die strukturverwandten Cyclohexanpentole (der früher verwendete Sammelbegriff „Quercite“ ist laut IUPAC nicht mehr zulässig, als Trivialname darf nur noch der des (+)-Quercit verwendet werden) sowie die Inosite. Bei letzteren handelt es sich um insgesamt neun verschiedene Isomere von Cyclohexanhexolen, deren Struktur und Summenformel ( $C_6H_{12}O_6$ ) die enge Verwandtschaft der Inosite (engl. Inositol) zu den Kohlenhydraten aufzeigt. Inosite und deren Abkömmlinge sind in der Natur weit verbreitet und erfüllen unterschiedlichste biologische Funktionen<sup>[7-9]</sup>. Vor allem die phosphorylierten Spezies des *myo*-Inosit sind als Sekundärbotenstoffe<sup>[9,10]</sup> sowie Bestandteil bakterieller Zellmembranen<sup>[11,12]</sup> von außerordentlicher physiologischer Bedeutung.

Auch die Kondurite haben bemerkenswerte biologische Eigenschaften, da sie und ihre Abkömmlinge als Glykosidase-Inhibitoren fungieren<sup>[13]</sup>. Darüber hinaus sind sie wertvolle Synthese-Intermediate, denn eine stereoselektive Funktionalisierung (Epoxidierung, Dihydroxylierung) der Doppelbindung liefert die entsprechenden Inosite. Sowohl für Kondurite<sup>[14]</sup> als auch für Inosite sind vielfältige Synthesewege beschrieben; letztere lassen sich u. a. aus Kohlenhydraten<sup>[15-17]</sup> sowie Umwandlung des preisgünstigen *myo*-Inosit<sup>[18-20]</sup>, aber auch durch mikrobielle Prozesse<sup>[21]</sup> oder Ringschlußmetathese<sup>[22]</sup> darstellen. Bei der Synthese von GPI-Ankerfragmenten, die einen phosphorylierten *myo*-Inosit-Baustein enthalten, wurden bisher allerdings ausschließlich *ex-chiral pool*-Synthesekonzepte angewendet, bei denen *myo*-Inosit als Ausgangsstoff dient. Dieser wird durch komplizierte Schutzgruppenmanipulationen und kinetische Racematspaltungen mit teilweise aufwendigen chromatographischen Trennungen und mäßigen Ausbeuten in das entsprechende Syntheseintermediat umgewandelt<sup>[23-34]</sup>.

Der Kondurit B, dessen Alkoholfunktionen *all*-äquatorial angeordnet sind, besitzt  $C_2$ -Symmetrie und lässt sich formal durch eine *cis*-Dihydroxylierung in den entsprechenden *myo*-Inosit umwandeln. Ein Ziel dieser Arbeit war deshalb die Entwicklung verschiedenster schutzgruppendifferenzierter enantiomerenreiner Kondurit B-Abkömmlinge, die als Vorläufer für eine *de novo* - *myo*-Inosit-Synthese dienen sollen. Dabei sollten enzymatische Methoden nicht nur die optische Reinheit gewährleisten, sondern auch als selektive Acylierungs- bzw. Deacylierungsschritte angewendet werden.

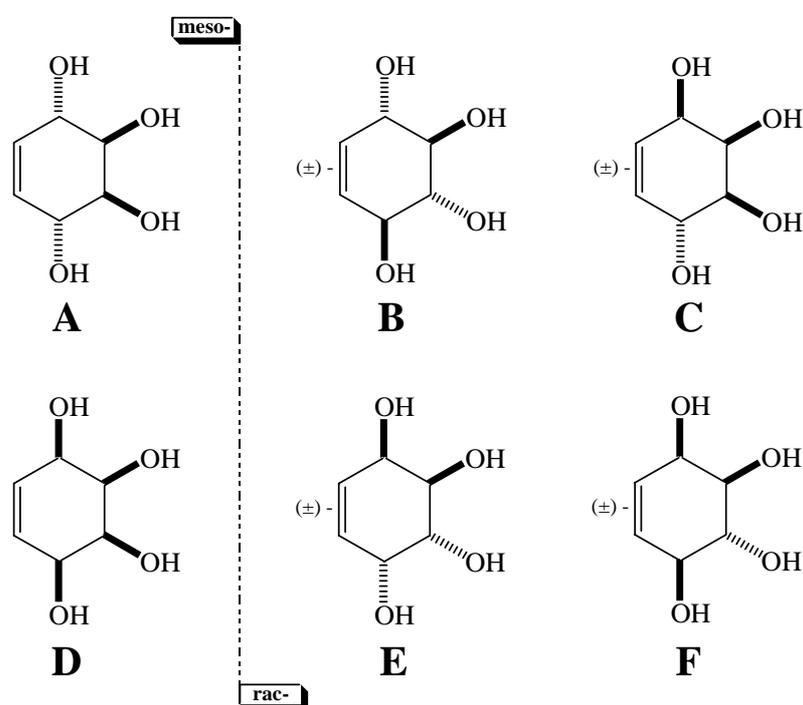
Darüber hinaus wurde ein neuartiges *de novo*-Synthesekonzept entwickelt, das ausgehend von 1,4-Benzochinon in geschützter Form einen Zugang zu verschiedenen racemischen und optisch reinen Konduriten oder deren Abkömmlingen ermöglicht. Auf diesem Wege war es auch möglich, das Verhalten des racemischen Kondurit C-tetraacetates bei der kinetischen Racematspaltung mittels einer Lipase aufzuklären.

## 4 ALLGEMEINER TEIL

### 4.1 Kondurite

#### 4.1.1 Allgemeines

Kondurite sind Cyclohexentetrole, die in sechs isomeren Formen vorkommen. Die Nomenklatur der Kondurite geht auf einen Vorschlag von McCASLAND zurück, der die Kondurite genannten Verbindungen durch Hinzufügen der Suffixe A bis F, entsprechend der Reihenfolge der Entdeckung bzw. Synthese und Veröffentlichung, unterschied<sup>[35,36]</sup>.



**Abb. 1:** Kondurite

Allerdings existieren unterschiedliche Formen und Nomenklaturen zur Beschreibung der Kondurite, eine Übersicht hierzu findet sich bei NAKAJIMA<sup>[37]</sup>. Die IUPAC hat bisher keine Regeln oder Empfehlungen für die Nomenklatur der Kondurite festgesetzt, deshalb wird in dieser Arbeit die in der Literatur mit Abstand gängigste Nomenklatur (Kondurite A bis F) verwendet.

In der Natur wurden bisher zwei Kondurite gefunden: der „natürliche“ Kondurit A sowie das 1962 aus *Chrysanthemum leucanthemum* von PLOUVIER isolierte Leucanthemicol<sup>[38]</sup>, das dem (+)-Kondurit F entspricht. Erste Synthesen von Konduriten erfolgten in den 50er Jahren des 20. Jahrhunderts; seitdem sind eine Vielzahl teilweise auch enantioselektiver Synthesen

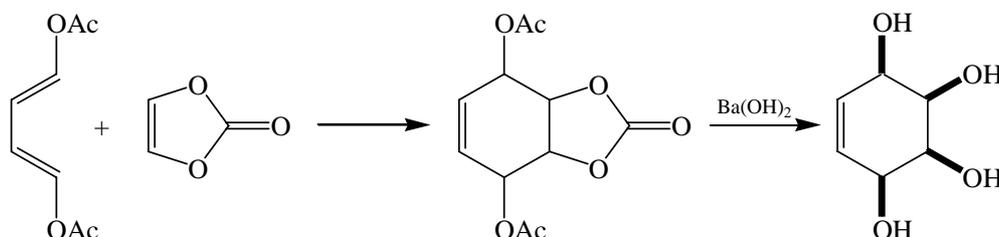
beschrieben worden, eine Übersicht liefert BALCI<sup>[14]</sup>. Die Biosynthese erfolgt durch fragmentierungsfreie Umwandlung aus D-Galaktose bzw. D-Glucose<sup>[39]</sup> und konnte experimentell durch eine FERRIER-ähnliche Reaktion bestätigt werden<sup>[40]</sup>.

#### 4.1.2 Übersicht über literaturbekannte Konduritsynthesen

Im wesentlichen werden unterschiedliche *de novo*-Syntheserouten verfolgt, bei denen am häufigsten ausgehend von 1,4-Benzochinon oder aber durch mikrobielle Oxidation von Halogenaromaten der Kohlenstoffring aufgebaut wird<sup>[14,41,42]</sup>. So gelang es ALTENBACH, ausgehend von 1,4-Benzochinon, enantiomerenreine Abkömmlinge der Kondurite B, C, E und F darzustellen<sup>[43]</sup>. CARLESS sowie HUDLICKY und Mitarbeiter verwendeten von GIBSON entwickelte<sup>[44-46]</sup> biokatalytische Methoden, um mittels mutanten Oxigenasen aus *Pseudomonas putida* Chlor- oder Brombenzol zu den entsprechenden *cis*-Diolen zu oxidieren, die dann in die entsprechenden Kondurite umgewandelt wurden<sup>[47-49]</sup>.

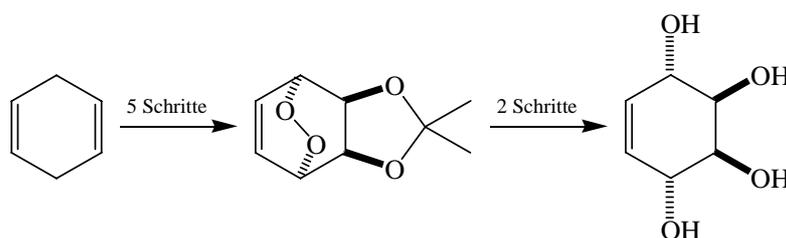
Eine ähnliche Strategie verfolgte NAKAJIMA, der allerdings das *trans*-Diol (*trans*-5,6-Dihydroxy-cyclohexa-1,3-dien) durch entsprechende Oxidationsreaktionen zur Konduritsynthese nutzte<sup>[37,50]</sup> und somit als erster die Kondurite A, E und F synthetisch darstellte. CRIEGEE gelang als erstem die Synthese von Kondurit D<sup>[51]</sup>.

##### Schema 1: Darstellung von Kondurit D durch Diensynthese



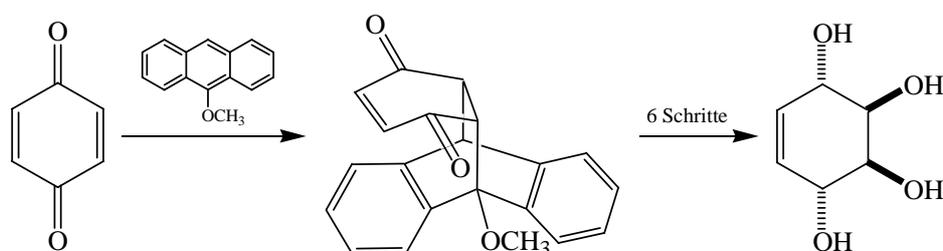
BALCI und Mitarbeiter gelangten in sieben Schritten über eine Photooxygenierung mit anschließender Reduktion des Endoperoxides durch Thioharnstoff zum Kondurit A<sup>[52]</sup>.

##### Schema 2: Kondurit A-Synthese durch Photooxidation



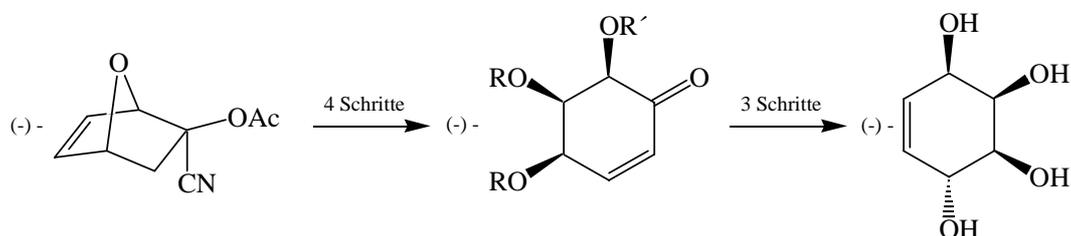
Eine weitere Methode der Darstellung von Kondurit A entwickelte RUTLEDGE, der ebenso wie KNAPP Anthracenderivate als dirigierende Schutzgruppe verwendete. Nach der Addition an 1,4-Benzochinon, Reduktion der Carbonylfunktionen und Oxidation der Doppelbindung erfolgte durch Retro-DIELS-ALDER-Reaktion die Freisetzung des Kondurit A<sup>[53,54]</sup>.

**Schema 3:** Kondurit A-Synthese von KNAPP



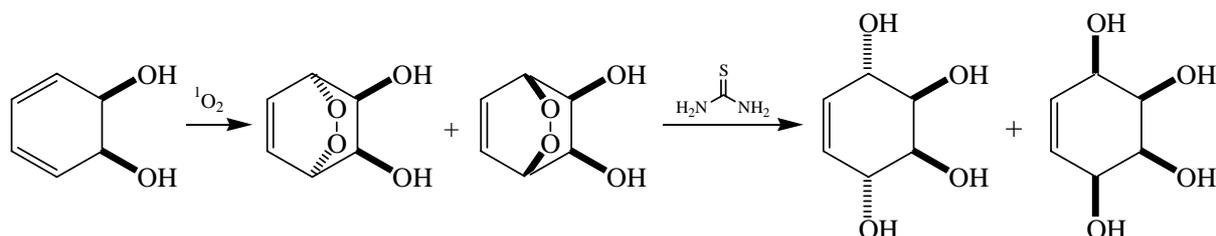
VOGEL entwickelte 1989 eine enantioselektive Synthese für den (-)-Kondurit C, indem er einen „nackten Zucker“ durch stereoselektive Dihydroxylierungen und Reduktion von Carbonylfunktionalitäten in den entsprechenden Kondurit überführte<sup>[55]</sup>.

**Schema 4:** VOGEL'sche (-)-Kondurit C-Synthese



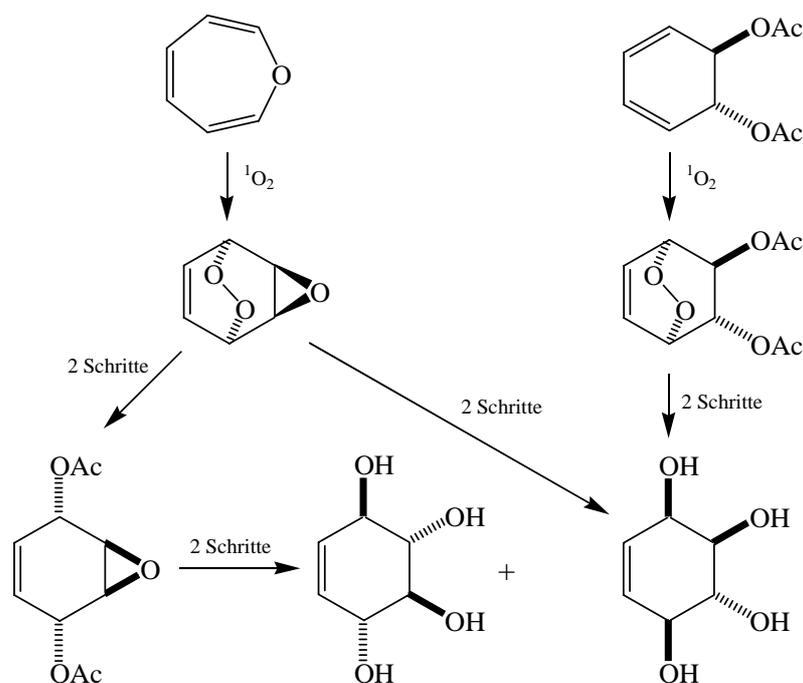
CARLESS erhielt durch mikrobielle Oxidation von Benzol das *cis*-Cyclohexa-3,5-dien-1,2-diol, das er weiter mit Singulett-Sauerstoff umsetzte. Reduktion der beiden bei dieser Photooxidationsreaktion entstandenen Endoperoxide mit Thioharnstoff lieferte die entsprechenden freien Kondurite A und D<sup>[56]</sup>.

**Schema 5:** Kondurite A und D durch mikrobielle Oxidation und Photooxidation



Wiederum BALCI entwickelte eine weitere photooxidative Methode zur Darstellung der Kondurite B und F, indem er *trans*-5,6-Diacetoxy-cyclohexa-1,3-dien bzw. Oxepin ebenfalls mit Singulett-Sauerstoff umsetzte und über Folgereaktionen zu den racemischen Konduriten gelangte<sup>[57]</sup>.

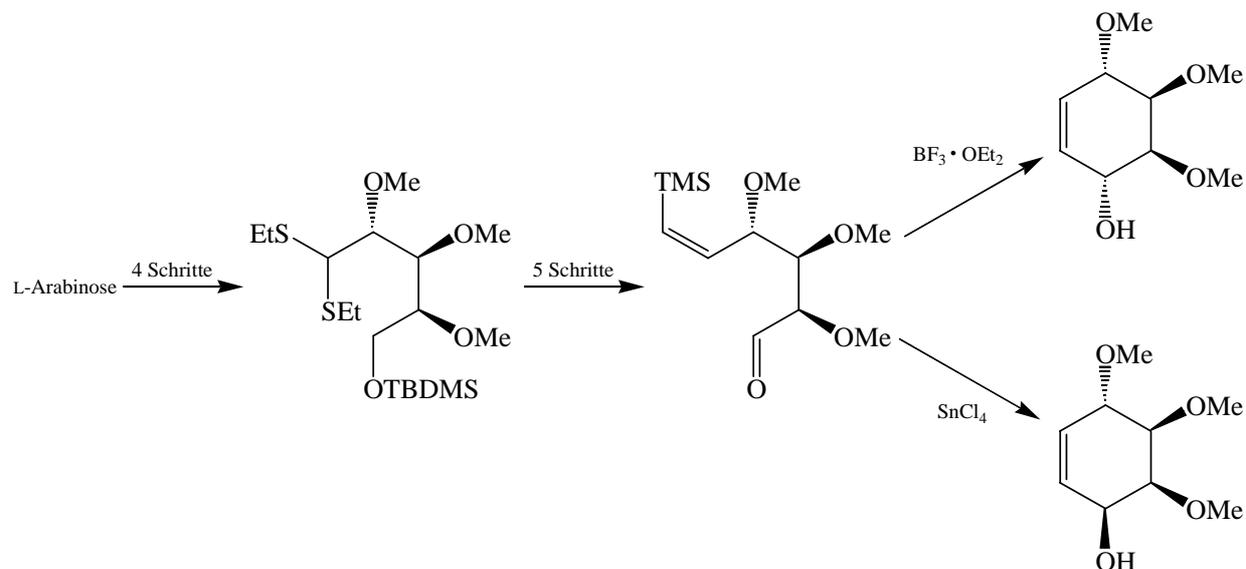
**Schema 6:** Darstellung der Kondurite B und F nach BALCI



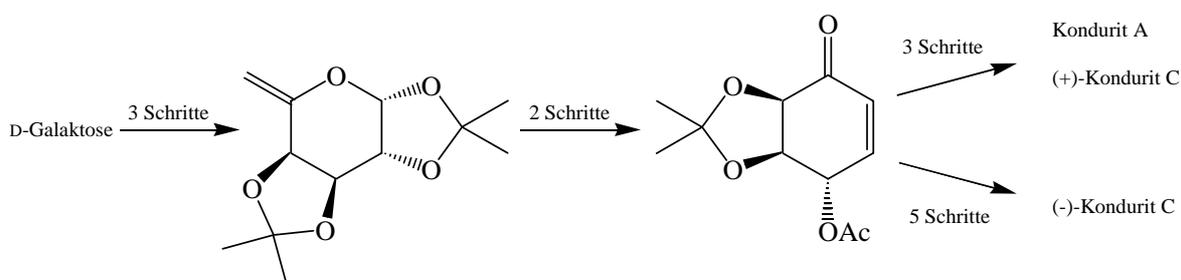
VOGEL erweiterte 1990 sein Synthesekonzept, indem er diesmal als Schlüsselschritt eine Epoxidierung durchführte und somit aus den „nackten Zuckern“ enantiomerenreines (-)-Kondurite B und (+)-Kondurite F darstellte<sup>[58]</sup>.

Ein leichter Zugang zu den racemischen Konduriten C und E wurde von STEGELMEIER entwickelt, der ausgehend von 1,4-Benzochinon über das resultierende Dibromid mit anschließender Reduktion der Carbonylgruppen, dann Epoxidierung bzw. Dihydroxylierung und abschließender Debromierung zu den entsprechenden Tetraacetaten gelangte<sup>[59]</sup>. Die Veröffentlichung dieses Synthesekonzeptes erfolgte allerdings erst durch BALCI und Mitarbeiter<sup>[60]</sup>.

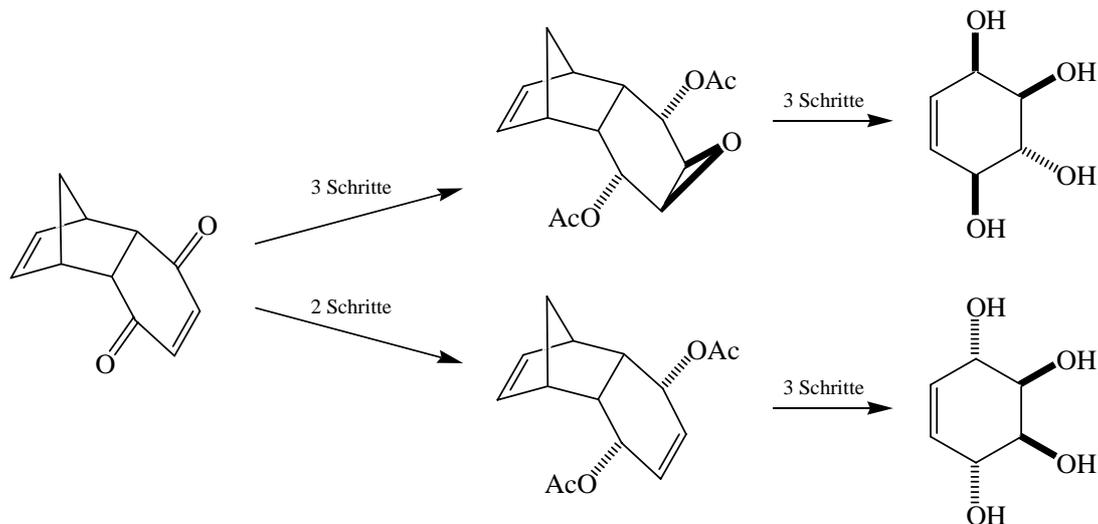
Ein neuartiges *ex-chiral pool*-Konzept verwendeten WEINREB und Mitarbeiter, indem sie von L-Arabinose ausgehend in 10 Schritten zu schutzgruppendifferenzierten Konduriten A und C gelangten. Schlüsselschritte bei dieser sehr aufwendigen Synthese sind eine WITTIG- und COREY-FUCHS-Reaktion mit anschließender Oxidation sowie als letzter Schritt eine LEWIS-sauer katalysierte Cyclisierung<sup>[61]</sup>.

**Schema 7:** Konduritsynthesen über intramolekulare Vinylsilan-Aldehyd-Cyclisierung

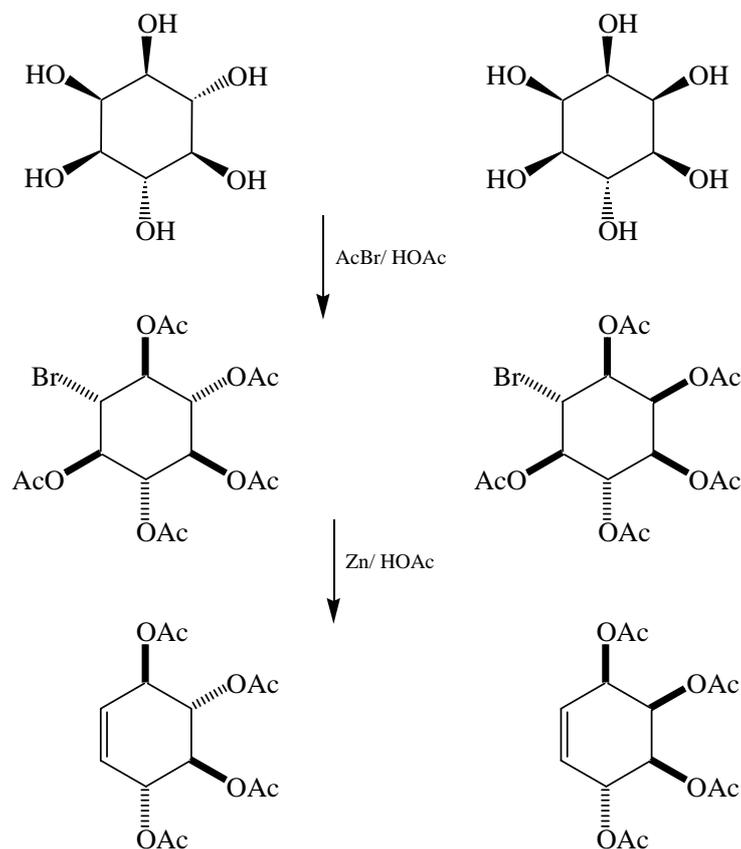
Im Gegensatz zu WEINREB bediente sich MEREYALA der D-Galaktose als Ausgangsverbindung, die er in vier Schritten durch Quecksilber(II)-Katalyse in einen Carbacyclus umwandelte, der dann durch entsprechende Folgereaktionen zu den Konduriten A, (-)- und (+)-C führte<sup>[40]</sup>.

**Schema 8:** Enantiomerenreine Kondurite aus D-Galaktose

KLUNDER und ZWANENBURG bedienen sich der *flash*-Vakuumthermolysen, indem sie das *endo*-DIELS-ALDER-Addukt aus 1,4-Benzochinon und Cyclopentadien durch Reduktions- und Oxidationsprozesse variierten, um anschließend bei 500° C und geringen Drücken in einer Retro-DIELS-ALDER-Reaktion zu den entsprechenden Konduriten zu gelangen<sup>[62]</sup>. Dabei wird eine der Doppelbindungen im 1,4-Benzochinon geschützt, wobei gleichzeitig die Selektivität für nachfolgende Manipulationen an den Carbonylfunktionen bzw. der verbliebenen Doppelbindung erhöht wird.

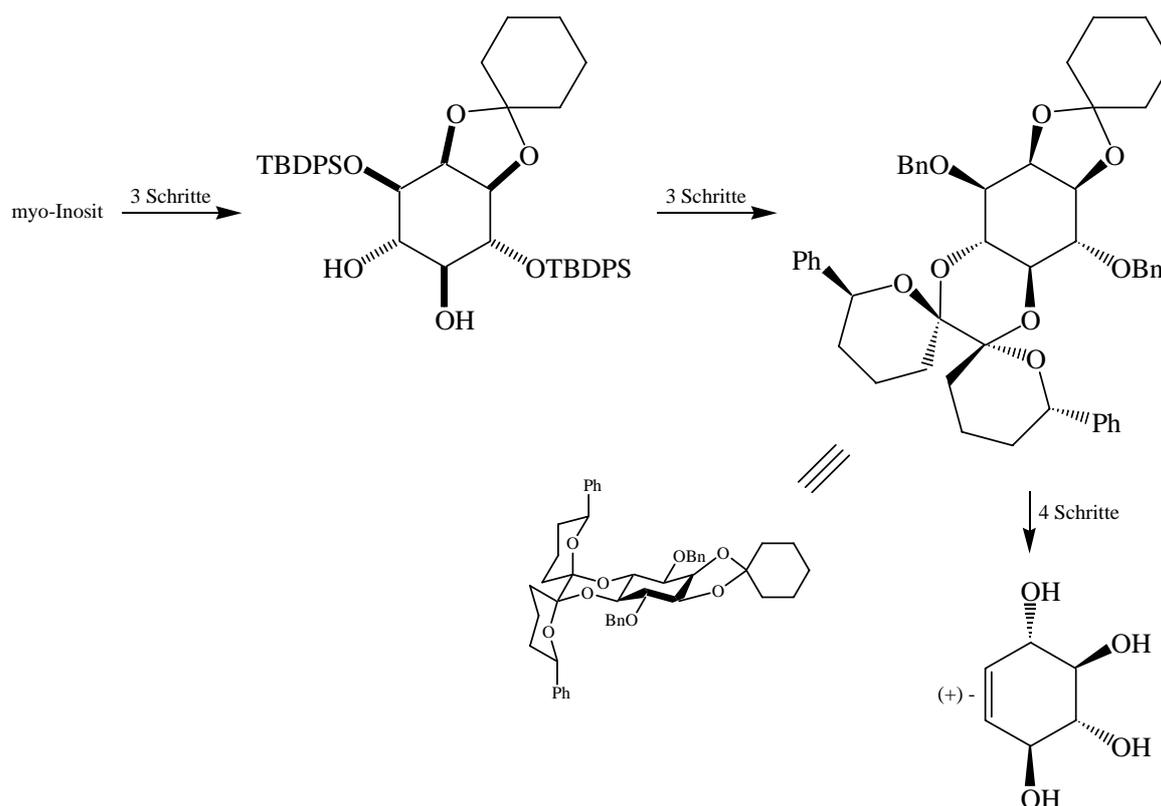
**Schema 9:** Kondurite durch DIELS-ALDER- Reaktion und anschließende Thermolyse

LEY wendete sein Konzept der Dispiroacetale<sup>[63]</sup> zur Darstellung von enantiomerenreinem (+)-Kondurit B an. McCASLAND gelangte zwar durch Bromierung und Pentaacetylierung von *myo*- und *epi*-Inosit und anschließenden Reduktionen zu den Konduriten B und C<sup>[35,36]</sup>, allerdings nur in racemischer Form.

**Schema 10:** Erste Synthesen von racemischem Kondurit B und C

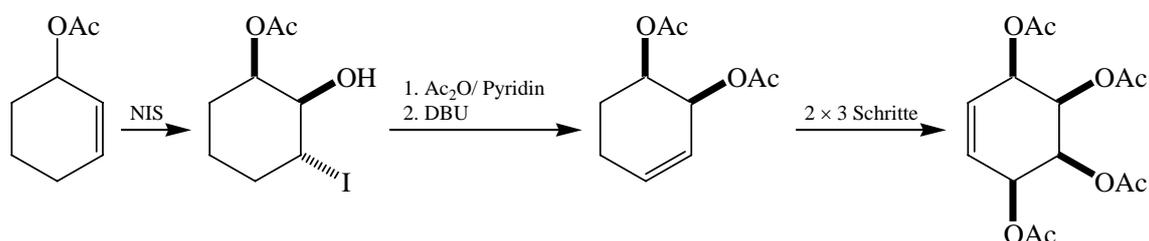
LEY verwendete ebenfalls *myo*-Inosit als Ausgangsverbindung, wandelte dieses in drei Schritten in ein racemisches Diol um, und erzeugte anschließend durch Umsetzung mit (2*S*,2'*S*)-2,2'-Diphenyl-6,6'-di(3,4-dihydro-2*H*-pyran) einen matched bzw. mismatched Fall, da nur eines der beiden Enantiomere mit dem neu eingeführten Dispiroacetal zu einer *all*-Sessel-Konformation führen kann. Durch anschließende Entschützungs- und Reduktionsschritte erhielt er schließlich den enantiomerenreinen Kondurit<sup>[64]</sup>.

**Schema 11:** Synthese von (+)-Kondurit B nach LEY



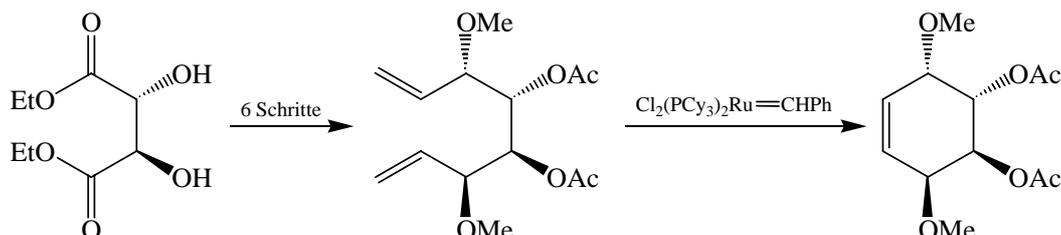
SWEENEY und Mitarbeiter verwendeten Acetoxycyclohex-2-en als Ausgangsverbindung und setzten dieses mit *N*-Iodsuccinimid in Wasser um. Der neu entstandene Alkohol wurde acetyliert, anschließend Iodwasserstoff unter Rückbildung des Olefins eliminiert. Diese Prozedur wurde weitere zwei mal durchgeführt und lieferte den acetylierten Kondurit D<sup>[65]</sup>.

**Schema 12:** Kondurit D-Synthese nach SWEENEY



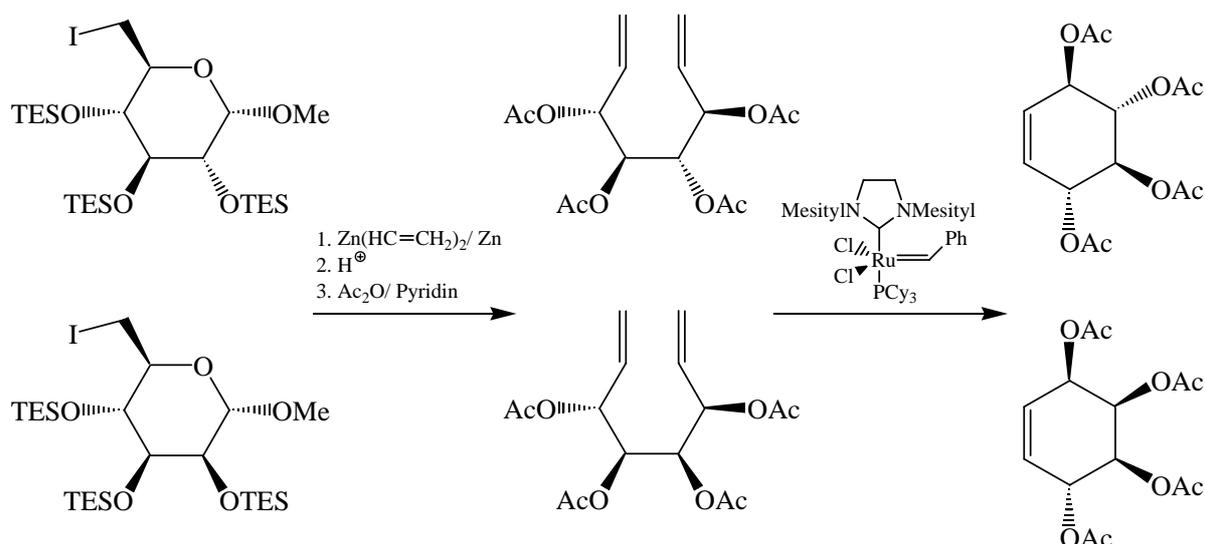
GRUBBS zeigte, dass mit der von ihm entwickelten Ringschlußmetathese sowohl Carba- als auch Heterocyclen darzustellen sind<sup>[66]</sup>. CHANG wendete diese Methode zur Darstellung von enantiomerenreinem (+)-Kondurit E an, indem er von Diethyl-L-tartrat ausgehend über notwendige Umschüttungsschritte ein Dien generierte, das er dann im entscheidenden Schritt cyclisierte<sup>[67]</sup>.

**Schema 13:** Ringschlußmetathesereaktion zur Darstellung von (+)-Kondurit E



Auch MADSEN gelang es, über Ringschlußmetathese enantiomerenreine Kondurite darzustellen. Dabei ging er von 6-Iodo-hexapyranosiden aus, die er in durch Zink-katalysierten Dominoreaktionen in die entsprechenden Diene umwandelte und diese dann mit entsprechenden GRUBBS-Katalysatoren cyclisierte. Auf diese Weise erhielt MADSEN Abkömmlinge der Kondurite (-)-B und (-)-C<sup>[68]</sup>.

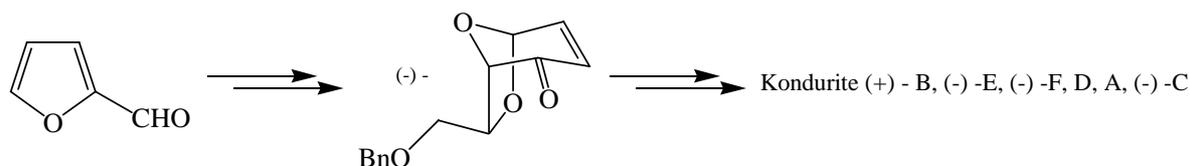
**Schema 14:** Konduritsynthese nach MADSEN



2001 erweiterte er sein Konzept und stellte über Kettenverlängerungen von Aldo-hexosen mit anschließender Ringschlußmetathese auch die enantiomerenreinen Kondurite (+)-F, (+)-E und D her<sup>[69]</sup>.

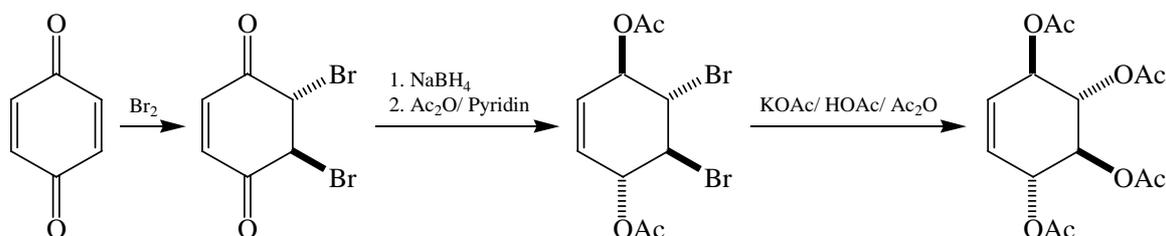
OGASAWARA war der erste, dem es gelang, aus einem chiralen Vorläufer alle sechs möglichen isomeren Kondurite zu erhalten<sup>[70,71]</sup>. Dabei wandelte er Furfural in ein Oxabicyclooctan-Gerüst um, aus dem er durch Reduktions-, Dihydroxylierungs- und Umschützungsreaktionen sowie Ringschlußmetathese zu den entsprechenden Zielverbindungen gelangte<sup>[72]</sup>.

### Schema 15: Konduritsynthesen nach OGASAWARA



Von besonderem präparativem Interesse ist der Kondurit B, der  $C_2$ -Symmetrie aufweist und dessen Alkoholfunktionen *all-äquatorial* angeordnet sind; er ist der einzige Kondurit, der keine *cis*-Diol-Gruppierung im Molekül trägt. TAYLOR und Mitarbeiter vereinfachten eine von VOGEL<sup>[73,74]</sup> entwickelte Darstellung von racemischem Kondurit B, bei der in vier Stufen aus 1,4-Benzochinon das racemische Tetraacetat im Gramm-Maßstab gewonnen werden kann<sup>[75]</sup>.

### Schema 16: Kondurit B-tetraacetat aus 1,4-Benzochinon

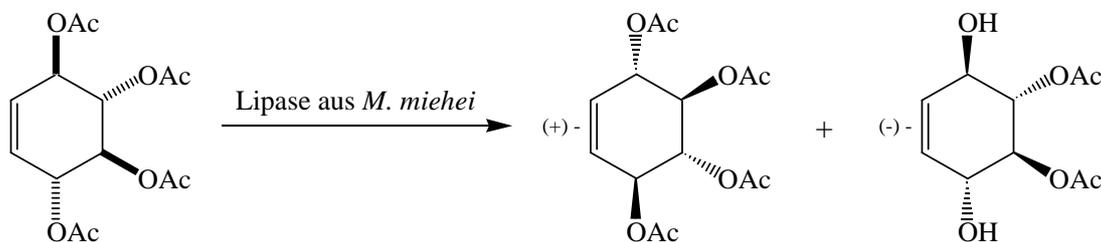


Über asymmetrische *ex-chiral pool*-Synthesen des Kondurit B berichteten MIYAZAKI<sup>[76]</sup>, TANIGUCHI<sup>[77]</sup> und BARTON<sup>[78]</sup>. OZAKI<sup>[79]</sup> und PAULSEN<sup>[80]</sup> verwendeten L-Quebrachitol als Ausgangsverbindung für ihre Synthese. Kinetische Racematspaltungen an Kondurit B beschrieben erstmals VOGEL<sup>[58]</sup>, WANG<sup>[81]</sup> und LEY<sup>[64]</sup>. TROST gelang die kinetische Racematspaltung des Tetraacetates mittels Palladiumkomplexen in Anwesenheit von Natriumpivaloat<sup>[82,83]</sup>.

Die erste enzymkatalysierte Umsetzung eines Kondurits gelang zu Beginn der 90er Jahre des 20. Jahrhunderts, indem Kondurit A mit Lipasen desymmetrisiert wurde<sup>[84,85]</sup>. Der Arbeitsgruppe um NICOLSI war es schließlich vorbehalten, lipasekatalysierte

Desymmetrisierungen bzw. Racematspaltungen an den Konduriten D, E, und B durchzuführen und in den Synthesekonzepten für Kondurite zu etablieren<sup>[86-90]</sup>.

**Schema 17:** Lipasekatalysierte kinetische Racematspaltung von Kondurit B-tetraacetat



CHUNG und Mitarbeiter synthetisierten, ausgehend von *myo*-Inosit, ebenso wie OGASAWARA alle sechs möglichen Kondurit-Isomere, und bedienten sich dabei verschiedener Lipasen, die sie für die Racematspaltung der Kondurite B und C verwendeten<sup>[18,91]</sup>. Auch die lipasekatalysierte kinetische Racematspaltung von Kondurit-Vorläufern ist ein gängiges Synthesekonzept zur Darstellung enantiomerenreiner Kondurite<sup>[92-96]</sup>. Darüber hinaus zeigt die Erteilung von Patenten<sup>[97-99]</sup> die wachsende Bedeutung der Kondurite als Syntheseintermediate auf.

### 4.1.3 Biologische Aktivitäten

LEGLER untersuchte als einer der ersten den Wirkmechanismus von Glykosidasen<sup>[100-102]</sup> und versuchte, geeignete Substrate zu entwickeln, die nicht nur Inhibitoreigenschaften besitzen, sondern durch Ausbilden einer irreversiblen kovalenten Bindung im aktiven Zentrum des Enzyms dessen Aktivität einstellen. Er wies nach, dass Kondurit C-epoxid<sup>[103]</sup> Inhibitoraktivität gegenüber  $\beta$ -Galaktosidasen besitzt<sup>[104]</sup>. Seitdem wurden vielzählige Untersuchungen an Konduriten über deren Wirkung als Glykosidaseinhibitoren unternommen<sup>[105-115]</sup>; Kondurit B-epoxid ist kommerziell erhältlich.

Tauscht man eine oder mehrere Alkoholfunktionen der Kondurite gegen eine Stickstofffunktionalität aus, so gelangt man zur Klasse der Aminokondurite oder allgemeiner der Aminocyclite. Diesen kommt eine herausragende Bedeutung als Bestandteil der Aminocyclit-Antibiotika zu<sup>[116,117]</sup>, bei denen die dort enthaltenen Streptamine bzw. 2-Deoxystreptamine als Aglykone fungieren. Kondurite und deren Abkömmlinge wirken darüber hinaus auch regulierend bei der Aufnahme von Futtermitteln<sup>[118]</sup>, und es sind tumorstatische Eigenschaften bzw. krebshemmende Wirkungen ebenso nachgewiesen worden wie auch wachstumsregulierende Aktivitäten<sup>[14]</sup>.

## 4.2 Inosite

### 4.2.1 Allgemeines

Inosite sind Hexahydroxycyclohexane, die in der Natur weit verbreitet sind und vielfältige biologische Funktionen aufweisen<sup>[7-9]</sup>. Der mit Abstand wichtigste Vertreter dieser Verbindungsklasse ist der *myo*-Inosit. Auf chemische Synthesen der Inosite soll in dieser Arbeit nicht eingegangen werden, Übersichten finden sich in<sup>[15-22]</sup> und bei ALTENBACH<sup>[43]</sup>.

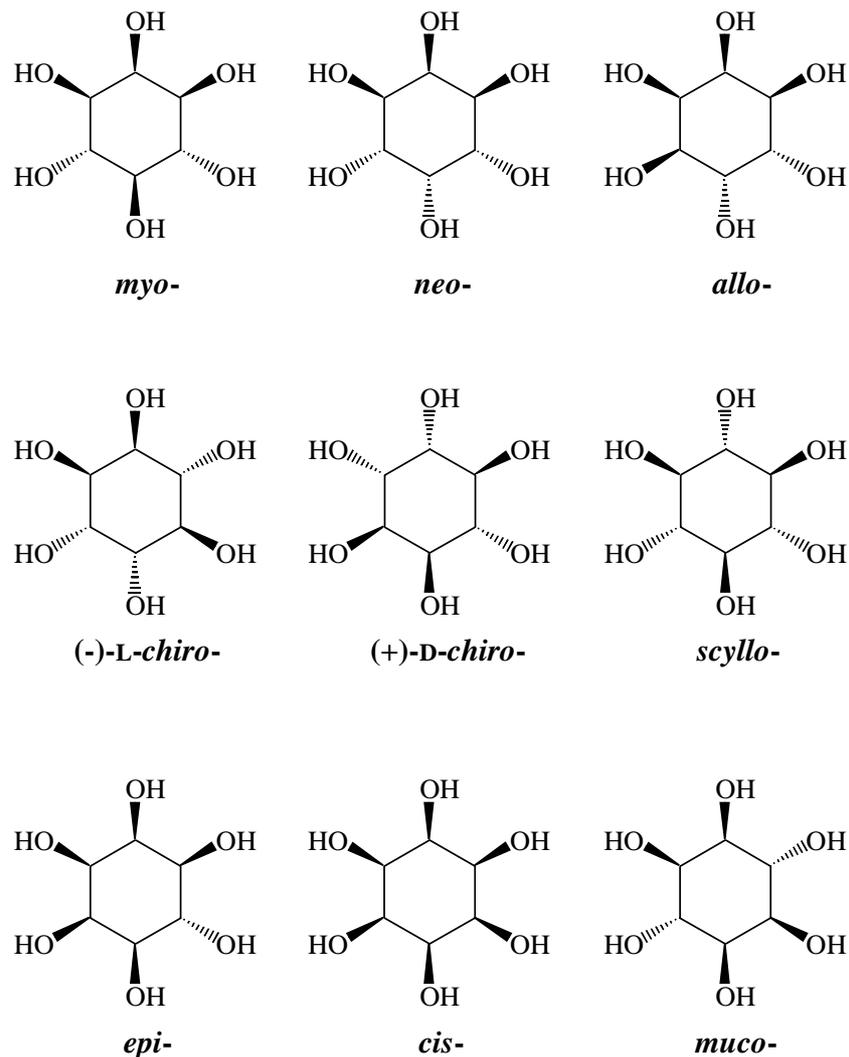


Abb. 2: Inosite

### 4.2.2 Biologische Funktionen der Inosite außer *myo*-Inosit

Obwohl bisher nicht alle möglichen Inosit-Isomere in der Natur nachgewiesen wurden, kommen den bisher entdeckten Vertretern vielfältige biologische Funktionen zu.

Verschiedene Polyphosphate des *neo*-Inosit kommen in hohen Konzentrationen in *Entamoeba histolytica*, einem Humanparasiten, vor<sup>[119]</sup>. Das Hexakisphosphat ist Bestandteil verschiedener Bodensorten und kommt dort neben den Hexakisphosphaten des *scyllo*- und *myo*-Inosit vor<sup>[120]</sup>. Darüber hinaus wurde *L-neo*-Inosit-1-phosphat in mikromolaren Mengen in Hirn, Herz, Hoden und Milz bei Ratten nachgewiesen<sup>[121]</sup>. Die *chiro*-Inosite vermitteln vielfältige biologische Prozesse: So besitzt z. B. 3-*O*-methyl-D-*chiro*-Inosit (D-Pinitol) aus *Bougainvillea spectabilis* insulin-ähnliche Eigenschaften<sup>[122]</sup>. D-*chiro*-Inosit wurde bei verschiedenen Stoffwechselerkrankungen wie *Diabetes mellitus Typ II* als Hauptausscheidungsprodukt nachgewiesen und spielt eine entscheidende Rolle bei der Bekämpfung dieser Erkrankungen<sup>[123]</sup>. Die Phosphoinositglykane, die in Rattenleber als Antwort auf Insulinstimulation produziert werden, enthalten hauptsächlich oder ausschließlich *chiro*-Inosite<sup>[124]</sup>. *Scyllo*-Inosit wurde sowohl in Pflanzen als auch Tieren nachgewiesen<sup>[125,126]</sup>; es wird vermutet, dass bestimmte Stoffwechselerkrankungen beim Menschen auf Mangel an *scyllo*-Inosit zurückzuführen sind<sup>[127]</sup>.

#### 4.2.3 *Myo*-Inosit : Biologische Bedeutung und Synthesen

*Myo*-Inosit-Phosphate spielen als sekundäre Botenstoffe eine entscheidende Rolle bei der Signaltransduktion in Zellen<sup>[10,128,129]</sup>. Besonders *myo*-Inosit-1,4,5-triphosphat wirkt dabei als wichtigster Vertreter dieser Stoffklasse, indem es an seinen spezifischen Rezeptor ERR im endoplasmatischen Retikulum anbindet und eine Freisetzung von Calcium-Ionen im Zellinneren induziert<sup>[130,131]</sup>. Hauptsächlich die Arbeitsgruppen um POTTER<sup>[132-136]</sup> (aus *myo*-Inosit) und ALTENBACH<sup>[137-139]</sup> (aus *anti*-Benzoldioxid) synthetisierten verschiedenste *myo*-Inosit-Phosphate und testeten diese auf ihre biologische Aktivität; das Interesse an diesen Spezies ist stetig gewachsen und durch weitere Synthesen bestärkt worden<sup>[140-142]</sup>.

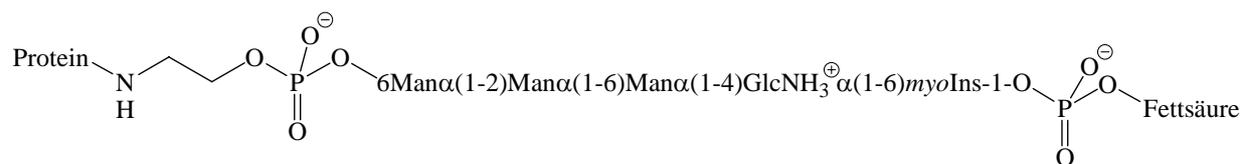
Galaktinol, 1-*O*-( $\alpha$ -D-galaktopyranosyl)-*myo*-Inosit, ein Galaktosid des *myo*-Inosit, ist ein ubiquitärer Galaktosyl-Donor in der Biosynthese der Raffinose-Familie, die über Sukrose zu Raffinose, Verbaskose und Stachyose führt<sup>[143,144]</sup>. Es wird aus *myo*-Inosit und Uridin-Diphosphat-Galaktose (UDP-Gal) gebildet, der Galaktose-Baustein wird dann durch eine galaktosyltransfer-katalysierte Transglykosylierung auf das entsprechende Saccharid übertragen<sup>[145]</sup>.

*Myo*-Inosit ist auch elementarer Bestandteil der sogenannten Glykan-Phosphatidyl-Inosit-Anker (GPI-Anker), Oligosaccharidstrukturen, die Proteine fest an Zellmembranen verankern. Diese speziellen, durch ihre große Variabilität gekennzeichneten Oberflächenproteine, Variant-Surface-Glykoproteine (VSG) genannt, bilden den Schutz der eukaryontischen Zelle gegenüber der Immunreaktion des entsprechenden Organismus. Die erste Strukturaufklärung eines GPI-Ankers erfolgte 1988 durch FERGUSON. Er isolierte aus dem VSG von *Trypanosoma brucei*, dem durch die Tse-Tse-Fliege übertragenen humanpathogenen Erreger

der Schlafkrankheit<sup>[146]</sup>, eine Kohlenhydrateinheit, die er vollständig charakterisieren konnte<sup>[10]</sup>. Es stellte sich seitdem heraus, dass diese GPI-Ankerstrukturen in allen bisher untersuchten eukaryotischen Zellen zu finden sind<sup>[12]</sup> und darüber hinaus auch an Insulin-vermittelter Signaltransduktion und anderen hormonellen Wechselwirkungen beteiligt sind<sup>[128,147-150]</sup>.

#### 4.2.4 GPI-Anker

GPI-Anker bestehen aus einem hochkonservierten Oligosaccharid-Rückgrat, das verschiedene Seitenketten (Kohlenhydrate, Lipide) tragen kann. Kernstück des Rückgrates ist ein pseudo-Pentasaccharid, das ein *D*-*myo*-Inosit, ein  $\alpha$ -D-Glucosamin und drei  $\alpha$ -D-Mannose-Moleküle umfaßt. Über den Phosphatidyl-*myo*-Inosit wird die Struktur über eine langkettige Fettsäure in der Zellmembran verankert, das VSG wird über eine Ethanolaminophosphateinheit carboxyterminal peptidisch über die 6-*O*-Position der letzten Mannosyleinheit an den Anker gebunden. Die Seitenketten können an allen Einzelbausteinen des Rückgrates gebunden sein.



**Abb. 3: Rückgrat der GPI-Ankerstruktur**

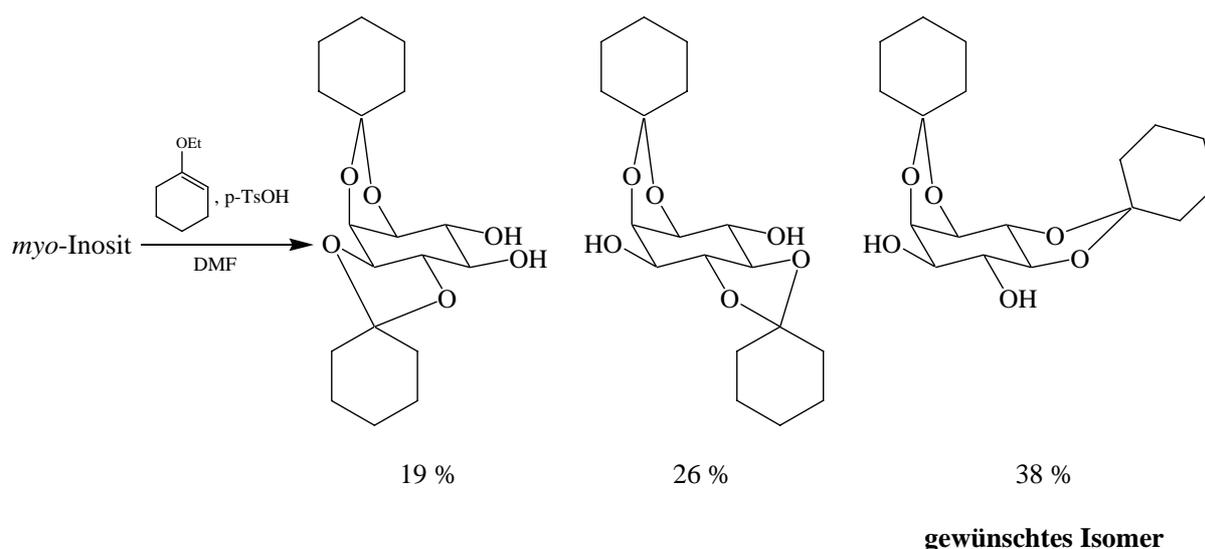
GPI-Anker-Totalsynthesen (Übersichten finden sich in<sup>[151,152]</sup>) sowie Synthesen von GPI-Anker-Fragmenten, die den *myo*-Inosit enthalten<sup>[23-33]</sup> bedingen stets auch die Synthese eines entsprechenden *myo*-Inosit-Bausteins.

#### 4.2.5 Synthese des *myo*-Inosit-Bausteins des GPI-Ankers

Letzterer wurde bisher ausschließlich ausgehend von *myo*-Inosit synthetisiert. Obwohl bis heute vielfältige Untersuchungen zur regioselektiven Einführung bzw. Entfernung von Schutzgruppen am *myo*-Inosit getätigt wurden<sup>[34,153]</sup>, lieferten sämtliche Synthesestrategien bereits im ersten Schritt verschiedene Regioisomere zweifach durch Diol-Schutzgruppen (meist Cyclohexylidenacetale) geschützter *myo*-Inosit-Abkömmlinge. Die Ausbeute eines einzelnen Regioisomers übersteigt dabei niemals 40 %; oftmals sind die isomeren Acetale nur durch komplizierte Säulenchromatographien bzw. Kristallisation zu trennen und das gewünschte Isomer fällt als Racemat an. Dieses muss einer späteren Racematspaltung

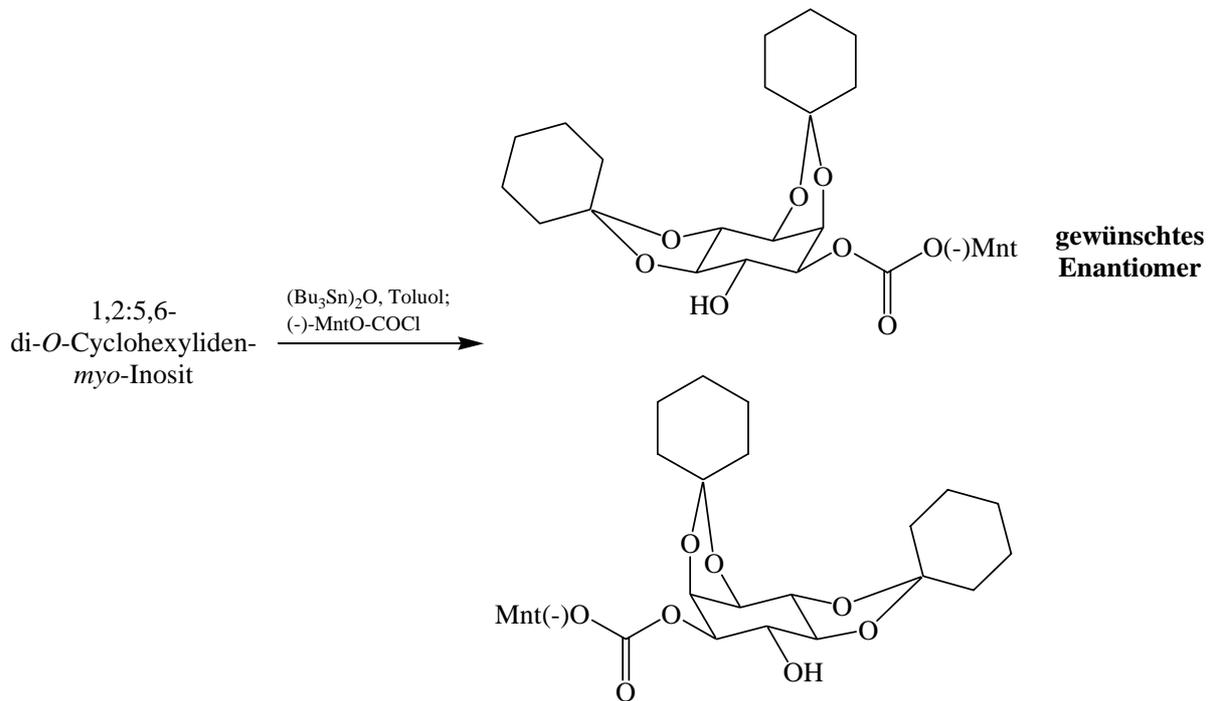
unterzogen werden, dadurch vermindert sich die Ausbeute nochmals um mindestens die Hälfte, da nur ein Enantiomer für die GPI-Ankersynthese verwendet werden kann. Trotz all dieser Nachteile existiert bis heute keinerlei Alternative für die Darstellung eines schutzgruppendifferenzierten *myo*-Inosit; exemplarisch ist in Schema 18 die bis heute gängigste Methode zur Darstellung von Cyclohexylidenacetal-geschütztem *myo*-Inosit nach ANGYAL<sup>[154]</sup> bzw. IVERSEN<sup>[155]</sup> dargestellt (es wird nur ein Enantiomer gezeigt).

**Schema 18:** Darstellung von zweifach Cyclohexylidenacetal-geschütztem *myo*-Inosit

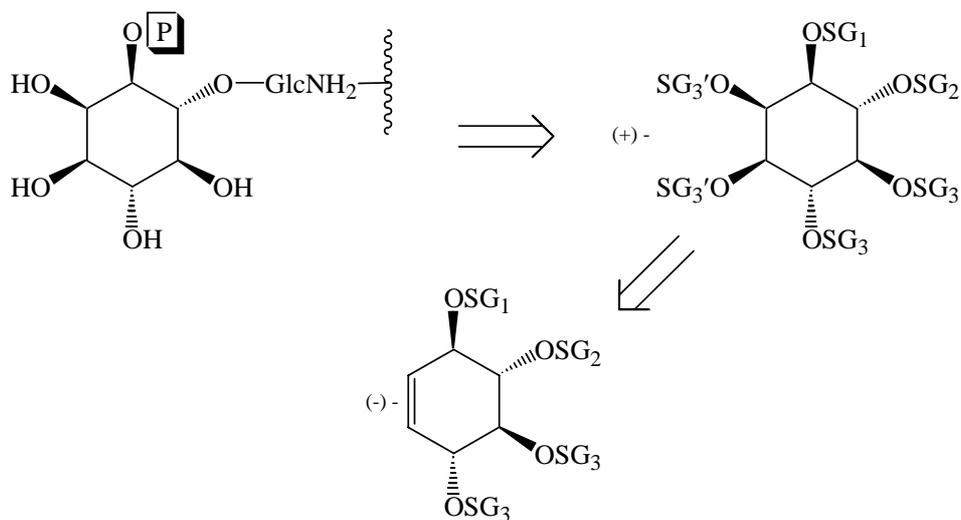


Eine alternative Syntheseroute zu den Cyclohexylidenacetalen beschreibt POTTER<sup>[20]</sup>, der die in der Kohlenhydratchemie erstmals von MONTCHAMP<sup>[156]</sup> verwendeten Butan-2,3-diacetale als selektive Schutzgruppe für trans-1,2-Diole verwendete. Auch in diesem Fall sind die Ausbeuten nur mäßig (27-31%), die Abtrennung des gewünschten Hauptproduktes gelingt hier aber durch Ausfällen in kaltem Methanol, da das zweite Hauptprodukt sowie alle Nebenprodukte in Methanol löslich sind. Allerdings lässt sich die hier beschriebene Methode nicht zur Darstellung eines für die GPI-Ankersynthese benötigten *myo*-Inositbausteins verwenden, da das 1,6:3,4-di-[O-(2,3-dimethoxybutan-2,3-diyl)]-*myo*-Inosit gebildet wird; benötigt werden aber die freien Positionen 4 und 5 im *myo*-Inosit. Deshalb werden ausschließlich die (manchmal umgeschützten) Cyclohexylidenabkömmlinge verwendet.

Nach der säulenchromatographischen Trennung der Regioisomere ist eine Racematspaltung erforderlich, um zum entsprechenden Synthesebaustein zu gelangen. SCHMIDT z. B. erreichte bei der Totalsynthese eines GPI-Ankers der Hefe (*Saccharomyces cerevisiae*)<sup>[157]</sup> die Auftrennung in die Enantiomere durch Umsetzung mit (-)-Menthylloxycarbonylchlorid, bei der ausschließlich die 1-*O*-Carbonate gebildet werden<sup>[158]</sup>; das Diastereomerenmischung konnte anschließend getrennt werden.

**Schema 19:** Racematspaltung von 1,2:5,6-di-*O*-cyclohexylden-*myo*-Inosit**4.3 Synthese schutzgruppendifferenzierter (-)-Kondurit B-Abkömmlinge****4.3.1 Synthesestrategie**

Betrachtet man retrosynthetisch den in den GPI-Ankern enthaltenen *myo*-Inosit-Baustein, so sollte dieser aus einem enantiomerenreinen (-)-Kondurit B erhältlich sein, der an den Positionen 1 und 2 orthogonal geschützt ist.

**Abb. 4:** Retrosynthetische Betrachtung des *myo*-Inosit aus GPI-Ankern

Darüber hinaus sollten auch die Positionen 3 und 4 (über eine Diol-Schutzgruppe) Orthogonalität zu den Positionen 1 und 2 aufweisen. Eine anschließende stereoselektive *cis*-Dihydroxylierung der Doppelbindung im (–)-Kondurit B sollte nach entsprechender Schützung der beiden neu generierten Alkoholfunktionen zum gewünschten *myo*-Inosit-Abkömmling führen, der dann als Synthesebaustein in der GPI-Anker-Synthese verwendet werden kann.

Ausgangsverbindung stellte racemisches Kondurit B-tetraacetat (**1**) dar, das in vier Stufen aus 1,4-Benzochinon im Gramm-Maßstab gewonnen werden kann<sup>[75]</sup>. Die kinetische Racematspaltung zur Gewinnung des (–)-Enantiomers<sup>[90]</sup> sollte in den präparativen Maßstab überführt werden, um anschließend Schutzgruppenmanipulationen durchführen zu können. Die hierbei verwendete enzymatische Methode sollte auch in späteren Reaktionsschritten Verwendung finden, da sie nicht nur die optische Reinheit gewähren, sondern auch der regioselektiven Einführung von Schutzgruppen dienen sollte. Die Verwendung von Enzymen in der organischen Synthese ist zu einem weitverbreiteten Syntheseprinzip geworden<sup>[159]</sup>; die Anwendungen sind äußerst vielfältig und sowohl aus der präparativen als auch der analytischen Chemie nicht mehr wegzudenken. Durch Strukturaufklärung konnten diverse Reaktionsmechanismen aufgeklärt werden, eine ausführliche Übersicht über Lipasen findet sich in<sup>[160]</sup>.

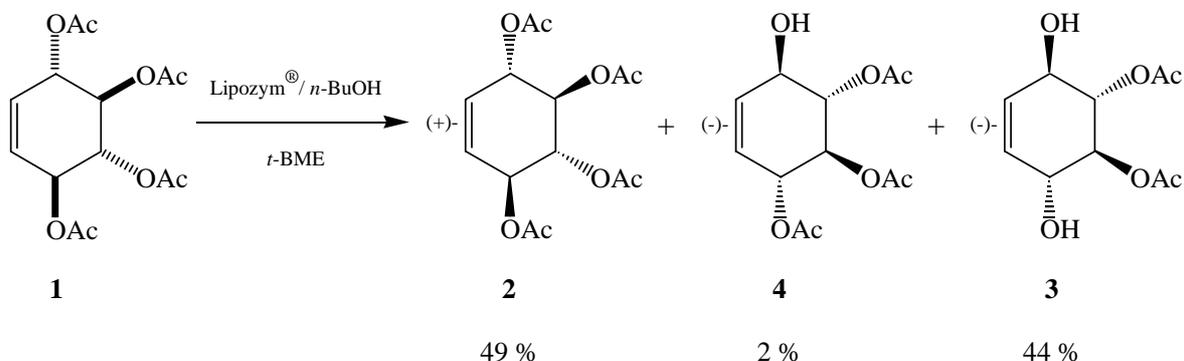
#### 4.3.2 Synthese von phosphatgeschützten (–)-Kondurit B-Abkömmlingen

Die von NICOLOSI beschriebene kinetische Racematspaltung von Kondurit B-tetraacetat<sup>[90]</sup> (**1**) wurde mit einer Lipase aus dem Pilz *Mucor miehei* durchgeführt, die auf einem Ionenaustauscherharz immobilisiert ist und unter dem Handelsnamen Lipozym<sup>®</sup> kommerziell erhältlich ist. Die Verwendung dieses immobilisierten Enzyms hat den Vorteil, dass nicht in einem Gemisch aus wässrigem Puffer und organischem Lösemittel gearbeitet werden muß, das bei der späteren Aufarbeitung durch Produktverteilung in beiden Phasen sowie zeitintensive Extraktionen einen erhebliche Arbeitsaufwand bedeutet. Nach Beendigung der Reaktion (DC-Kontrolle) in einem organischen Lösemittel wird das Enzym einfach über eine Schicht Celite abfiltriert und gut mit Lösemittel nachgewaschen. Nach Entfernen des Solvens lassen sich die entsprechenden Produkte säulenchromatographisch voneinander trennen.

Die Überführung der Racematspaltung vom analytischen<sup>[90]</sup> in den präparativen Maßstab (zehn Gramm und mehr) bedeutete keinerlei Schwierigkeit, lediglich die Reaktionsdauer wurde auf fünf Tage verlängert. Es zeigte sich allerdings, dass neben dem nicht umgesetzten (+)-Tetraacetat **2** und dem erwarteten (–)-Diol **3** stets auch isolierbare Mengen an (–)-Monoalkohol **4** anfielen; auch nach Verlängerung der Reaktionsdauer auf drei Wochen und Nachdosierung des Enzyms konnte **4** immer noch isoliert werden. Die Racematspaltung lieferte das gewünschte Diol **3** in 44 %iger Ausbeute, Tetraacetat **2** wurde zu 49 % erhalten,

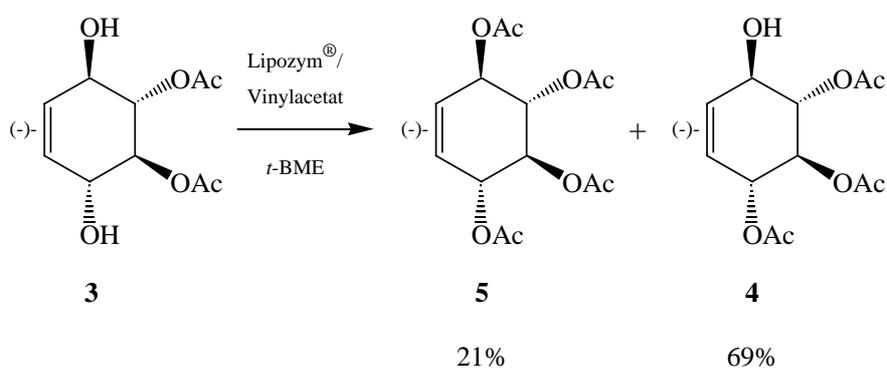
Monoalkohol **4** fiel in Ausbeuten von 2 % an. Die ee-Werte entsprachen den in der Literatur beschriebenen Enantiomerenüberschüssen<sup>[90]</sup>.

**Schema 20:** Racematspaltung von Kondurit B-tetraacetat (**1**)



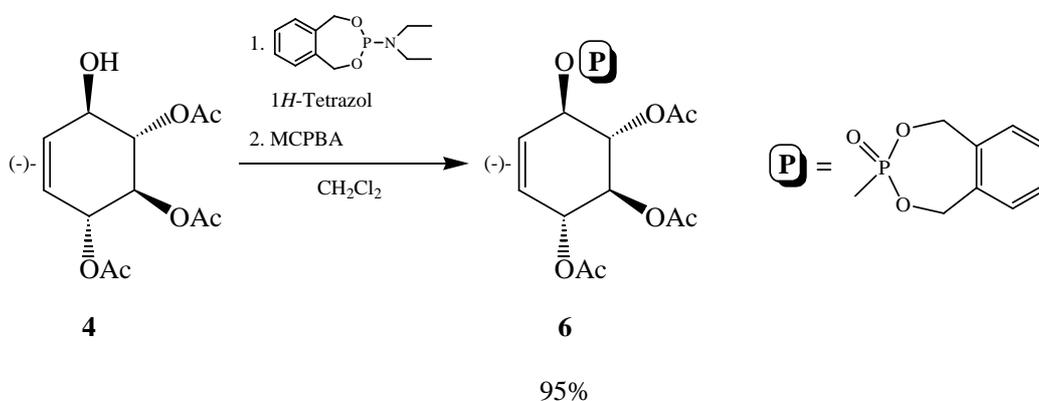
NICOLOSI beschrieb zwar einen Zugang zu Monoalkohol **4** durch Umsetzung von **3** mit Essigsäurevinylester und Lipozym<sup>®</sup>, allerdings lieferte er keinerlei Reaktionsvorschrift, und auch die Analytik war unvollständig. Hier gelang die Darstellung von **4** im Gramm-Maßstab über diese lipasekatalysierte Acylierung. Dabei wurde das Diol **3** portionsweise mit insgesamt drei Moläquivalenten Vinylacetat in Anwesenheit von Lipozym<sup>®</sup> umgesetzt. Die Reaktion muß intensiv über DC kontrolliert werden, da sich immer auch (–)-Tetraacetat **5** bildet, und sollte abgebrochen werden, wenn die Menge an **5** deutlich zunimmt. Die entstandenen Produkte **4** und **5** sowie nicht umgesetztes Edukt **3** ließen sich säulenchromatographisch problemlos voneinander trennen, der gewünschte Monoalkohol **4** wurde aus Di-isopropylether kristallisiert und fiel in 69 %iger Ausbeute an. Das entstandene Tetraacetat **5** wiederum ließ sich quantitativ in **3** zurückführen, indem es wie bei der Racematspaltung mit Lipozym<sup>®</sup> und *n*-Butanol verseift wurde. Das hierbei wieder generierte Diol **3** konnte in einer zweiten Sequenz wiederum in **4** überführt werden.

**Schema 21:** Synthese des Monoalkohols **4**



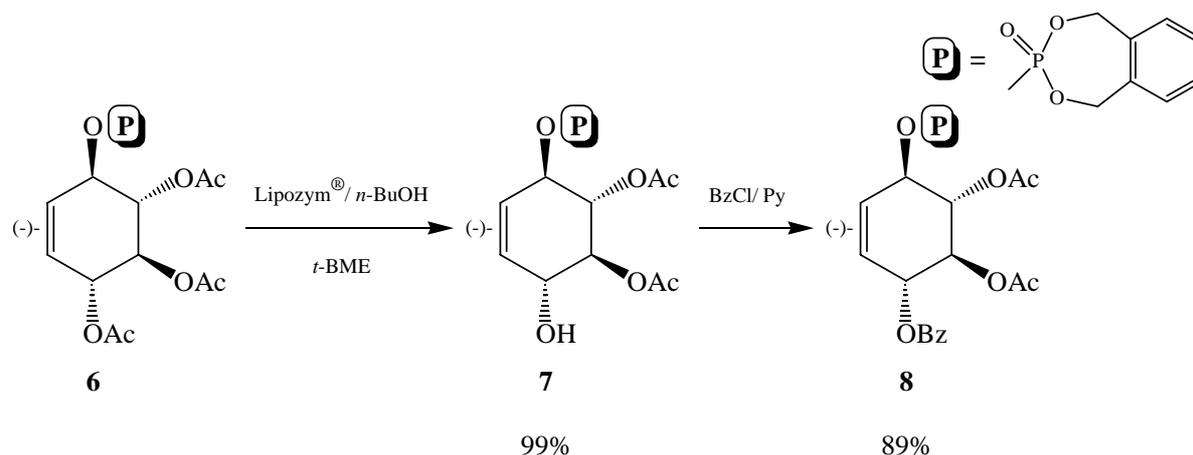
Da sich formal an der freien Alkoholfunktion in **4** im späteren *myo*-Inosit die Phosphatgruppe befindet, wurde dort ein entsprechend geschützter Phosphatrest eingeführt. Da die GPI Anker bzw. deren Fragmente vor allem auf ihre physiologische Wirkung getestet werden sollen, konnte hier davon abgesehen werden, einen fettsäureverknüpften Phosphatrest (wie in den GPI-Anker-Totalsynthesen beschrieben) einzuführen. Somit wurde **4** mit 3-(Diethylamino)-1,5-dihydro-2,4,3-benzodioxaphosphepin in Anwesenheit von 1*H*-Tetrazol zur entsprechenden Phosphor(III)-Spezies umgesetzt, die *in situ* mit 3-Chlorperbenzoesäure zur phosphorylierten Verbindung **6** oxidiert wurde. Das Triacetat **6** ließ sich aus Ethanol kristallisieren und fiel in 95 %iger Ausbeute an.

### Schema 22: Synthese von Verbindung **6**



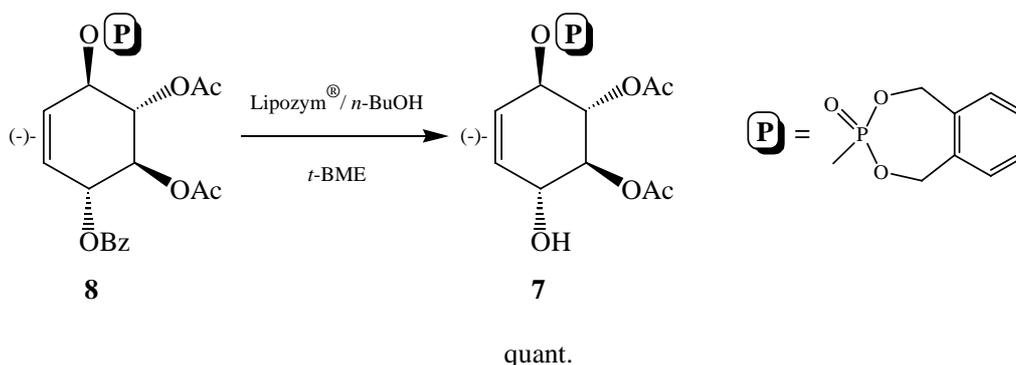
Setzte man Verbindung **6** mit Lipozym<sup>®</sup> in Anwesenheit von *n*-Butanol um, so schied sich bereits nach kurzer Zeit ein farbloser Feststoff aus der Reaktionslösung ab. Die Verseifung zu Monoalkohol **7** war nach drei Tagen beendet, Verbindung **7** wurde aus Ethanol/ *n*-Hexan kristallisiert (99 % Ausbeute). Die neue entstandene Alkoholfunktion wurde mit Benzoylchlorid/ Pyridin zur kristallinen Verbindung **8** in 89 %iger Ausbeute verestert.

### Schema 23: Darstellung der Verbindungen **7** und **8**



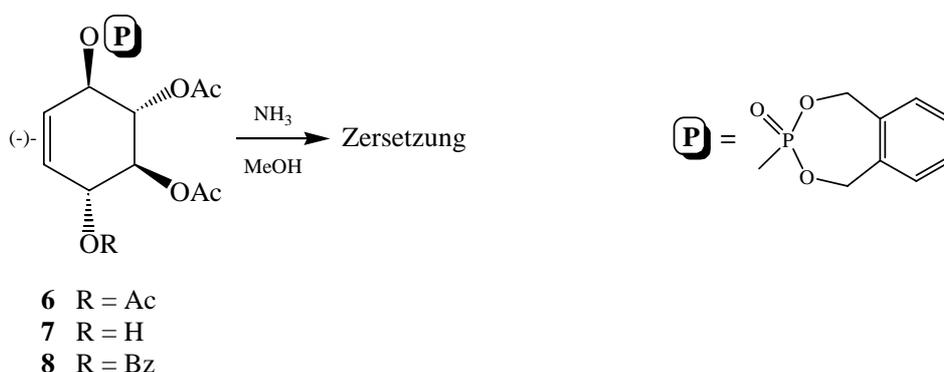
Um die Stabilität von **8** gegenüber Lipasen zu untersuchen, wurde Verbindung **8** mit Lipozym<sup>®</sup> in Anwesenheit von *n*-Butanol umgesetzt. Der Benzoessäureester **8** wurde von der Lipase als Substrat akzeptiert und quantitativ zu Verbindung **7** verseift. Die Verseifung von Benzoessäureestern durch Lipasen ist bisher in der Literatur nur selten beschrieben worden<sup>[161]</sup>.

**Schema 24:** Lipozym<sup>®</sup> verseift den Benzoessäureester in Verbindung **8**



Dass sich die verwendete Phosphat-Schutzgruppe für weitere Syntheseschritte nicht mehr eignen würde, zeigte sich bei Versuchen, die in den Verbindungen **6** bis **8** enthaltenen Acetatgruppen unter milden Bedingungen (Ammoniak in Methanol, 0°C) abzuspalten. Obwohl bekannt ist<sup>[162]</sup>, dass die hier verwendete Phosphat-Schutzgruppe zwar basenlabil ist, aber durchaus unter milden basischen Bedingungen beständig sein kann, zeigte sich bereits nach kurzer Reaktionszeit vollständige Zersetzung. Dabei muss auch das Cyclohexengerüst zerstört worden sein, denn der Versuch, vorhandene Alkoholgruppen mit Essigsäureanhydrid/ Pyridin zu verestern, um den (-)-Kondurit B zurückzugewinnen, scheiterte: Laut DC-Kontrolle konnte keine verkohlbare Substanz mehr nachgewiesen werden.

**Schema 25:** Die Verbindungen **6** bis **8** zersetzen sich unter basischen Bedingungen

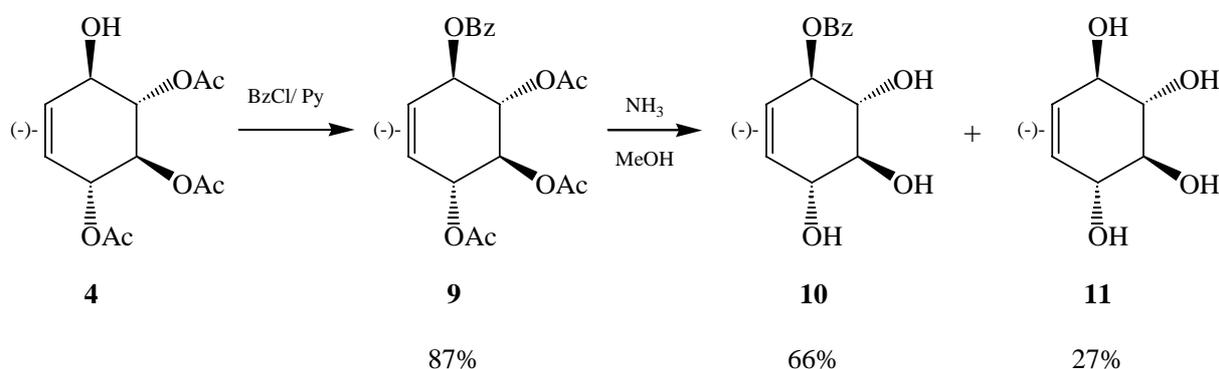


Deshalb wurde im weiteren Verlauf dieser Arbeit auf die Verwendung von Phosphat-Schutzgruppen verzichtet. Allerdings ließen sich durchaus Konzepte entwickeln, die an diese Synthesestrategie anknüpfen; Voraussetzung hierfür sind allerdings andere Schutzgruppen für Phosphatreste, die sowohl säure- als auch basenstabil sind.

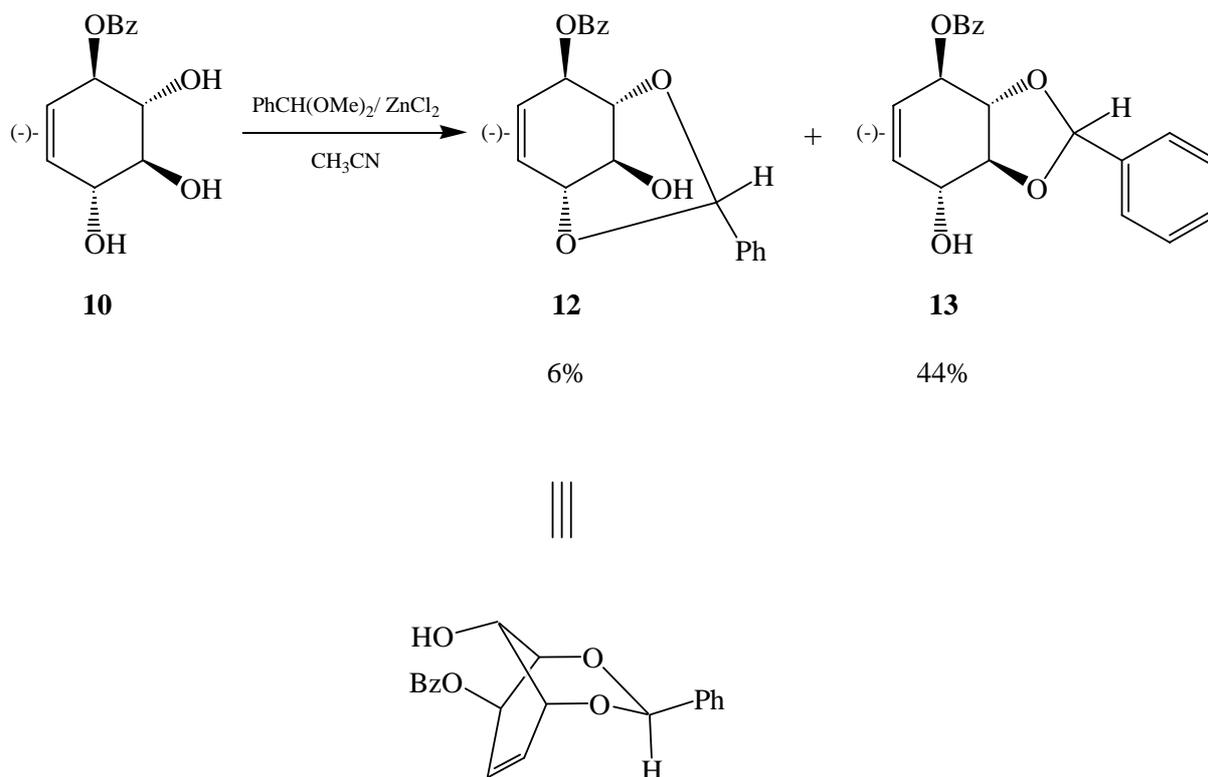
### 4.3.3 Synthese von acetalgeschützten (-)-1-*O*-Benzoyl-Kondurit B-Abkömmlingen

Monoalkohol **4** ließ sich in 87 %iger Ausbeute mit Benzoylchlorid/ Pyridin zur kristallinen Verbindung **9** verestern. Anschließend selektive Deacetylierung mit Ammoniak in Methanol führte zum Monobenzoat **10** (66 % Ausbeute), allerdings entstand durch vollständige Deacetylierung auch der enantiomerenreine freie (-)-Kondurit B (**11**) (27 % Ausbeute). Hierbei ist ständige Reaktionskontrolle erforderlich, die Verseifung muss abgebrochen werden, wenn laut DC der der Verbindung **11** zuzuordnende Fleck beginnt, deutlicher sichtbar zu werden. Der einfach geschützte Kondurit **10** ließ sich aus Ethanol kristallisieren und fiel in 66 %iger Ausbeute an.

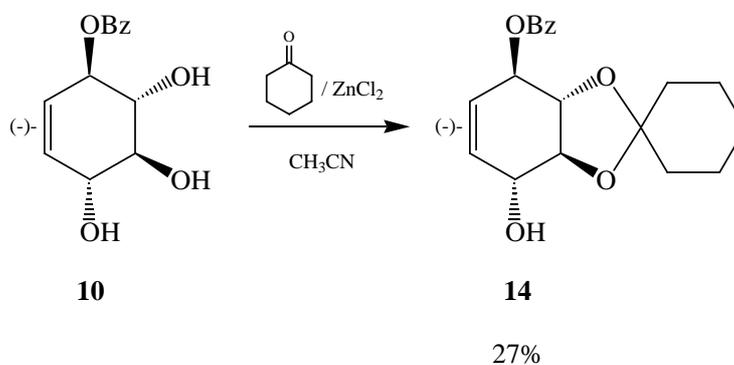
#### Schema 26: Synthese der Verbindung **10**



Mit Verbindung **10** stand ein enantiomerenreiner (-)-Kondurit B-Abkömmling zur Verfügung, der an Position 1 (der späteren Phosphorylierungsposition) durch einen Benzoatrest geschützt war. Bei der Umsetzung mit Diolschutzgruppen sollte sich zeigen, ob es gelingen kann, selektiv die Positionen 3 und 4 durch eine Diol-Schutzgruppe zu blockieren, um dann anschließend die Position 2 (die spätere Glykosylierungsposition) orthogonal zu schützen. Zuerst wurde Verbindung **10** mit Benzaldehyd-dimethylacetal unter LEWIS-sauren Bedingungen in Acetonitril bei 95°C umgesetzt. Als Hauptprodukt fiel hierbei Benzylidenacetal **13** in 44 %iger Ausbeute an, der gewünschte 3,4-geschützte Abkömmling bildete sich nicht, stattdessen wurde ein zweites Benzylidenacetal **12** isoliert (6 % Ausbeute). Dieses ist unpolarer als Verbindung **13** und wurde als 2,4-geschütztes Acetal charakterisiert.

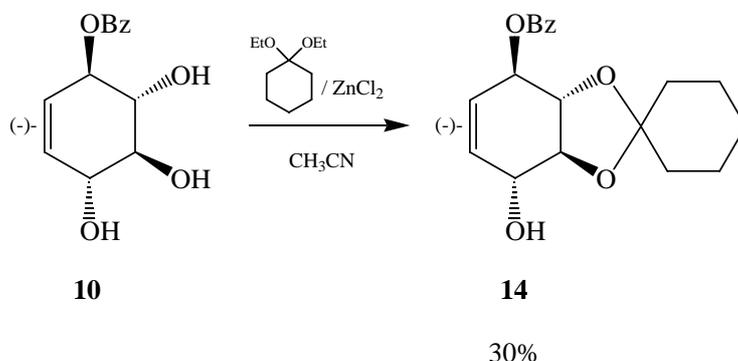
**Schema 27:** Umsetzung von Verbindung **10** mit Benzaldehyd-dimethylacetal

Offensichtlich ist hier die Position 2 für einen Angriff bevorzugt, die Ausbildung des cyclischen Acetals erfolgt dann entweder über die Positionen 3 oder 4. Ähnliche Ergebnisse lieferten die Umsetzungen von **10** mit Cyclohexanon bzw. 1,1-Diethoxycyclohexan. Wurde Monobenzoat **10** mit Cyclohexanon unter  $\text{ZnCl}_2$ -Katalyse in Acetonitril zum Rückfluß erhitzt, so resultierte als einziges das 2,3-Cyclohexylidenacetal **14** in schlechten Ausbeuten (27 %). Auch in diesem Fall wurde das gewünschte 3,4-Isomere nicht gebildet.

**Schema 28:** Erste Synthese von Verbindung **14**

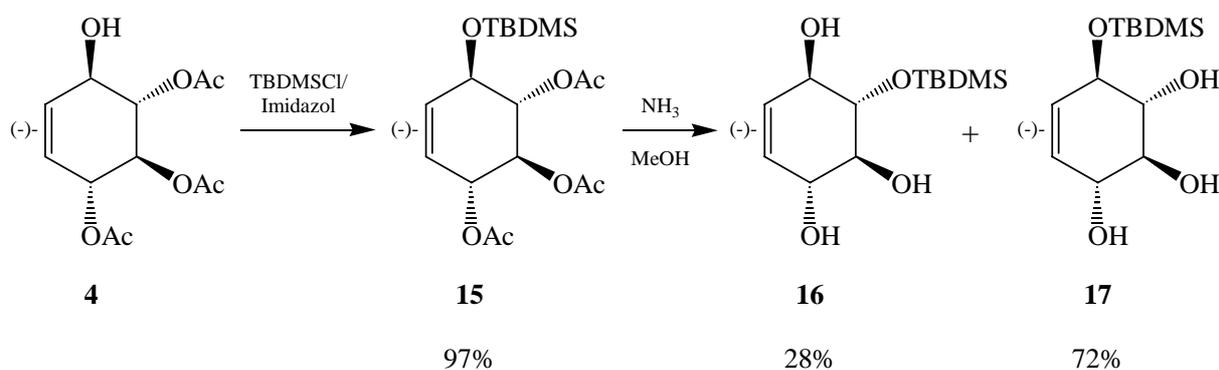
Wurde das Cyclohexanon durch sein Syntheseäquivalent 1,1-Diethoxycyclohexan ersetzt, so gelangte man in geringfügig besserer Ausbeute von 30 % ebenfalls ausschließlich zu Verbindung **14**.

**Schema 29:** Darstellung von **14** durch Umsetzung von **10** mit 1,1-Diethoxycyclohexan



Vermutet wurde, dass die Nukleophilie der Position 2 durch Wasserstoffbrückenbindung zur Carbonylfunktion des benachbarten Benzoates erhöht wird. Dies würde erklären, warum Position 2 immer und Position 4 im Falle der Cyclohexylidenacetale nie bzw. als Benzylidenacetal nur äußerst schlecht durch ein cyclisches Acetal geschützt werden konnte. Deshalb sollte zum einen die Benzoat-Schutzgruppe durch eine Silyl-Schutzgruppe ersetzt werden, zum anderen wurde die Generierung des Cyclohexylidenacetals nicht mehr unter thermodynamischer, sondern unter kinetischer Kontrolle durchgeführt; auf diese Weise sollte sich zeigen, ob tatsächlich eine Aktivierung der Position 2 durch Wasserstoffbrücken vorlag. Wurde Monoalkohol **4** mit *tert*-Butyldimethylchlorsilan und Imidazol umgesetzt, so erhielt man in 97 % Ausbeute den entsprechenden Silylether **15**, der aus *n*-Hexan kristallisiert wurde. Entfernung der Acetat-Schutzgruppen mit Ammoniak in Methanol führte zu einem Gemisch zweier monosilylierter (–)-Konkurit B-Abkömmlinge **16** und **17** im Verhältnis eins zu drei.

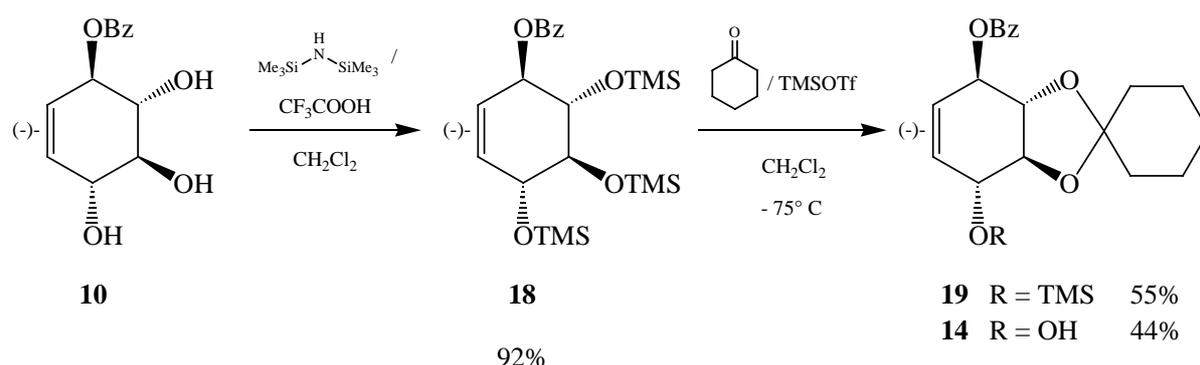
**Schema 30:** Darstellung der Verbindungen **16** und **17**



Diese konnten säulenchromatographisch getrennt werden, die polarere Substanz erwies sich als Verbindung **16**. Sie entsteht durch intramolekulare Silylgruppenwanderung, die unter basischen Bedingungen sehr häufig abläuft<sup>[162]</sup>. Umsetzung der Triole **16** und **17** mit Cyclohexanon unter LEWIS-saurer Katalyse führte allerdings zu vollständiger Zersetzung; dies kann auf die Säurelabilität von Silylethern unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen (Anwesenheit einer LEWIS-Säure und hohe Temperaturen) zurückgeführt werden, Silylether der Typen **16** und **17** sind für die hier gewählte Syntheseroute nicht geeignet.

Setzte man Monobenzoat **10** mit Hexamethyldisilazan unter Trifluoressigsäure-Katalyse um, so erhielt man die entsprechende dreifach trimethylsilylierte Verbindung **18** in 92 % Ausbeute als leichtbewegliches Öl. Wurde **18** in einer MUKAYAMA-ähnlichen Reaktion unter kinetischer Kontrolle bei  $-75^{\circ}\text{C}$  mit Cyclohexanon unter TMSOTf-Katalyse umgesetzt, so erhielt man nach beendeter Reaktion und Zugabe eines Tropfens Triethylamin zur tiefkalten Reaktionslösung ein Gemisch der Cyclohexylydenacetale **19** und **14**, die säulenchromatographisch getrennt wurden.

**Schema 31:** Darstellung der Verbindung **14** durch kinetische Kontrolle

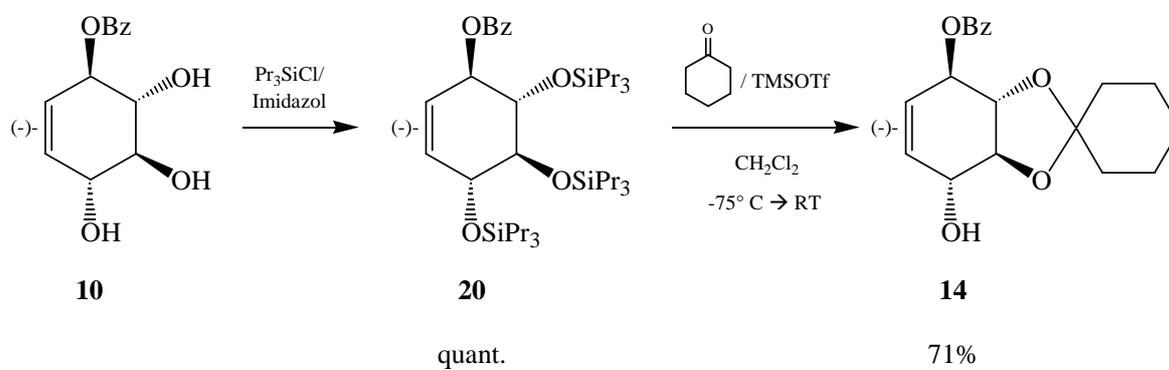


Der leicht instabile Silylether **19** lässt sich quantitativ mit Tetrabutylammoniumfluorid-Trihydrat zum Alkohol **14** desilylieren. In 98 %iger Ausbeute gelangte man ausschließlich zu Verbindung **14**, wenn nach vollständigem Umsatz die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur aufgetaut wurde. Unter diesen LEWIS-sauren Bedingungen erfolgte eine vollständige Entfernung des verbliebenen, säurelabilen Trimethylsilylrestes aus **19**, die LEWIS-Säure wurde dann vor der Aufarbeitung mit Triethylamin neutralisiert. Das Cyclohexylydenacetal **14** stellt einen farblosen Feststoff dar und wurde aus *n*-Hexan umgelöst, eine Kristallisation gelang allerdings nicht.

Auch unter kinetischer Reaktionskontrolle entstand also ausschließlich das bereits unter thermodynamischen Bedingungen erhaltene 2,3-Cyclohexylydenacetal **14**, allerdings in fast quantitativer Ausbeute. Eine Wasserstoffbrückenaktivierung der Position 2 durch die benachbarte Benzoat-Schutzgruppe konnte somit also ausgeschlossen werden.

Um die weitere Anwendbarkeit dieser neuen Methode zur Einführung eines Cyclohexylydenacetals unter kinetischen Bedingungen zu untersuchen, wurde Verbindung **20** durch Umsetzung von Monobenzoat **10** mit Tri-(*n*-propylchlorsilan) und Imidazol dargestellt, man erhielt in quantitativer Ausbeute ein leichtbewegliches, farbloses Öl. Der Tris-(tri-*n*-propylsilylether) **20** zeichnet sich durch erhöhte sterische Ansprüche der Silylreste aus, formal sollte hier der Zugang zur Position 4 im (–)-Kondurit B-Abkömmling deutlich verbessert sein. Die Umsetzung von **20** bei –75°C mit Cyclohexanon unter TMSOTf-Katalyse führte allerdings erneut ausschließlich zu Verbindung **14**, die Ausbeute lag allerdings nur noch bei 71 %.

**Schema 32:** Umsetzung von Verbindung **20** mit Cyclohexanon unter kinetischer Kontrolle



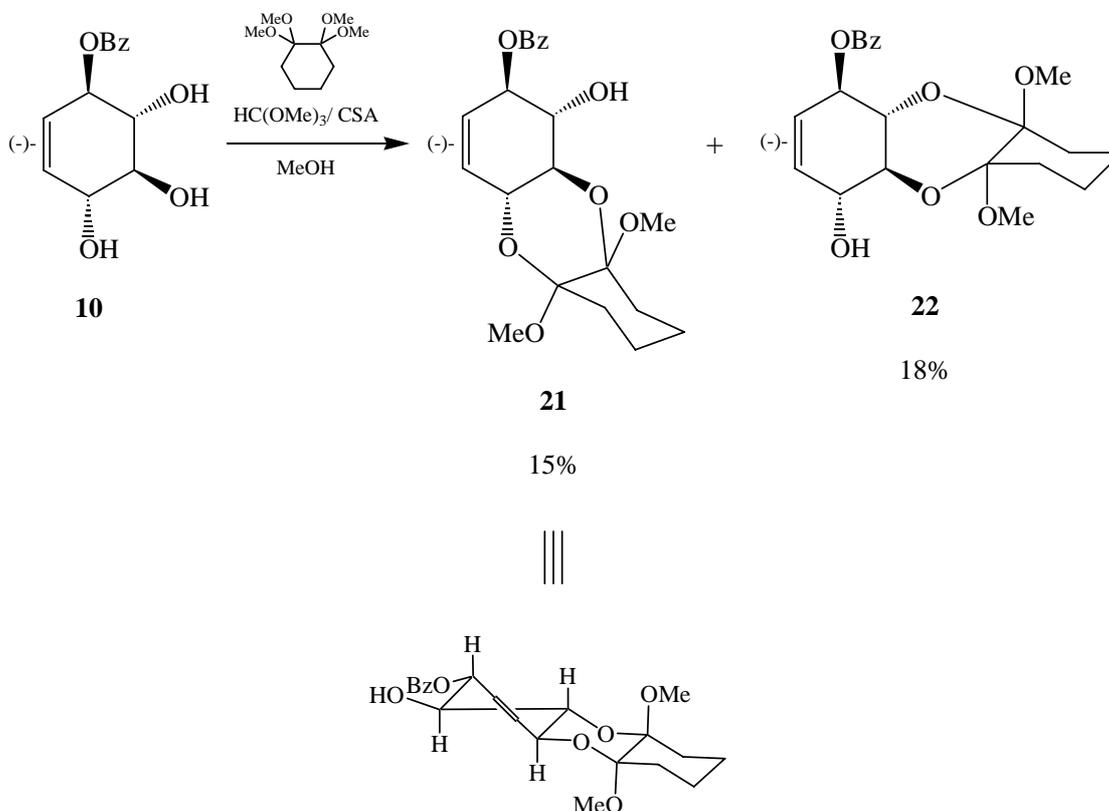
Es zeigte sich, dass zwar auch mit sterisch anspruchsvollen Silylether-Schutzgruppen ausschließlich Verbindung **14** gebildet wurde, aber offensichtlich konnte man Cyclohexylydenacetale unter diesen Bedingungen auch aus Verbindungen mit Silylresten generieren, die einen hohen Raumbedarf haben. Weiterhin bestand die Möglichkeit, zum gewünschten 3,4-Acetal zu gelangen, wahlweise in der Verwendung einer anderen Acetal-Schutzgruppe oder aber darin, die Position 2 im (–)-Kondurit B so zu blockieren, dass sie bei einer Acetalisierung nicht mehr zur Verfügung stand, dem Kondurit sozusagen ein 3,4-Acetal „aufzuzwingen“.

LEY führte Dispiro-acetalgruppierungen als selektive Schutzgruppe für diäquatoriale 1,2-Diole in die Kohlenhydratchemie ein<sup>[163,164]</sup>. Er erweiterte sein Konzept durch Verwendung von 1,1,2,2-Tetramethoxycyclohexan als Schutzgruppenreagens<sup>[165]</sup>. Dabei nehmen im neu gebildeten Acetal die Methoxygruppen eine axiale Orientierung ein, während die vier sterisch anspruchsvolleren Alkylsubstituenten bevorzugt äquatorial angeordnet sind. Die Verwendung derartiger Acetale als Schutzgruppen in der Kohlenhydratchemie bedeuteten einen Zugang zu bis dato schwierig zu generierenden Monosacchariden<sup>[166]</sup>.

Wurde Verbindung **10** mit 1,1,2,2-Tetramethoxycyclohexan in Anwesenheit von Trimethylorthoformat und Campher-10-Sulfonsäure in siedendem Methanol umgesetzt, so

gelangte man nach zwei Tagen zu den zwei isomeren Acetalen **21** (15 % Ausbeute) und **22** (18 % Ausbeute).

**Schema 33:** Darstellung der Acetale **21** und **22**



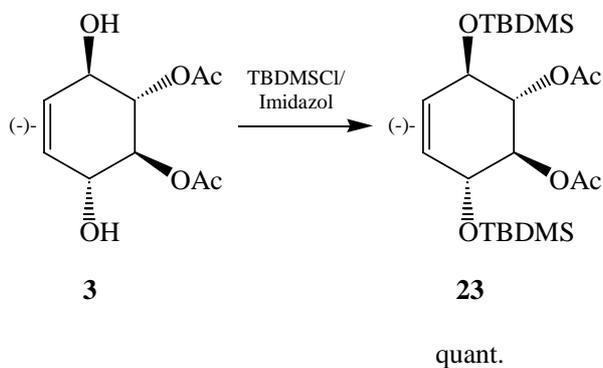
Somit konnte das gewünschte 3,4-Acetal **21** erstmals in allerdings schlechten Ausbeuten isoliert werden. Verbindung **21** verfärbte sich jedoch schnell dunkel und zersetzte sich rasch, wohingegen das Isomere **22**, ein farbloser Feststoff, aus Ethanol kristallisiert werden konnte und stabil war. Somit war erwiesen, daß 3,4-Acetale des (-)-Kondurit B synthetisch zugänglich sind, die schlechte Ausbeute an **21**, dessen geringe Stabilität und somit offensichtlich schlechte Handhabbarkeit zeigten aber, dass Verbindung **21** als Syntheseäquivalent wenig geeignet ist. Deshalb wurde versucht, statt des an Position 1 durch eine Benzoatgruppe geschützte (-)-Kondurit B dieselbe Schutzgruppe an der Position 2 einzuführen, um diese zu blockieren und eine Reaktion an den Positionen 3 und 4 zu erzwingen.

#### 4.3.4 Synthese von acetalgeschützten (-)-2-O-Benzoyl-Kondurit B-Abkömmlingen

Zur Darstellung von nun an Position 2 geschützten (-)-Kondurit B-Abkömmlingen wurde als

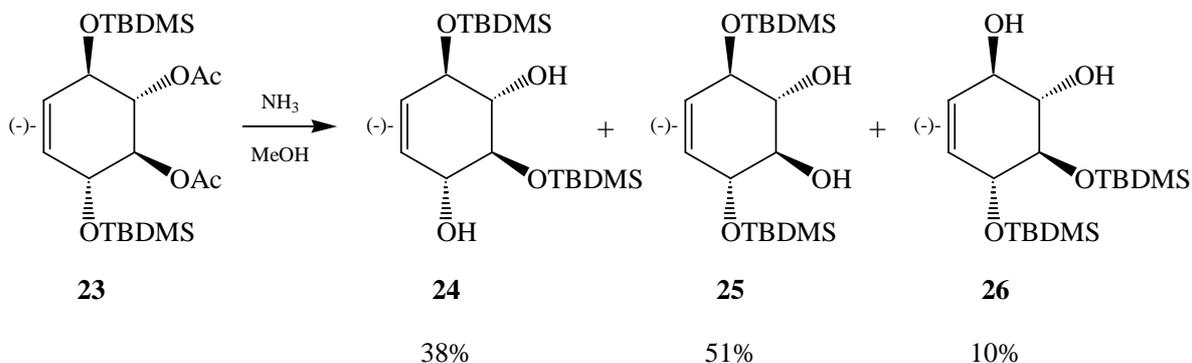
Ausgangsverbindung Diol **3** gewählt, das mit *tert*-Butyldimethylchlorsilan und Imidazol umgesetzt wurde und in quantitativer Ausbeute den symmetrischen Disilylether **23** lieferte, der aus *n*-Hexan kristallisiert wurde.

**Schema 34:** Synthese von Verbindung **23**



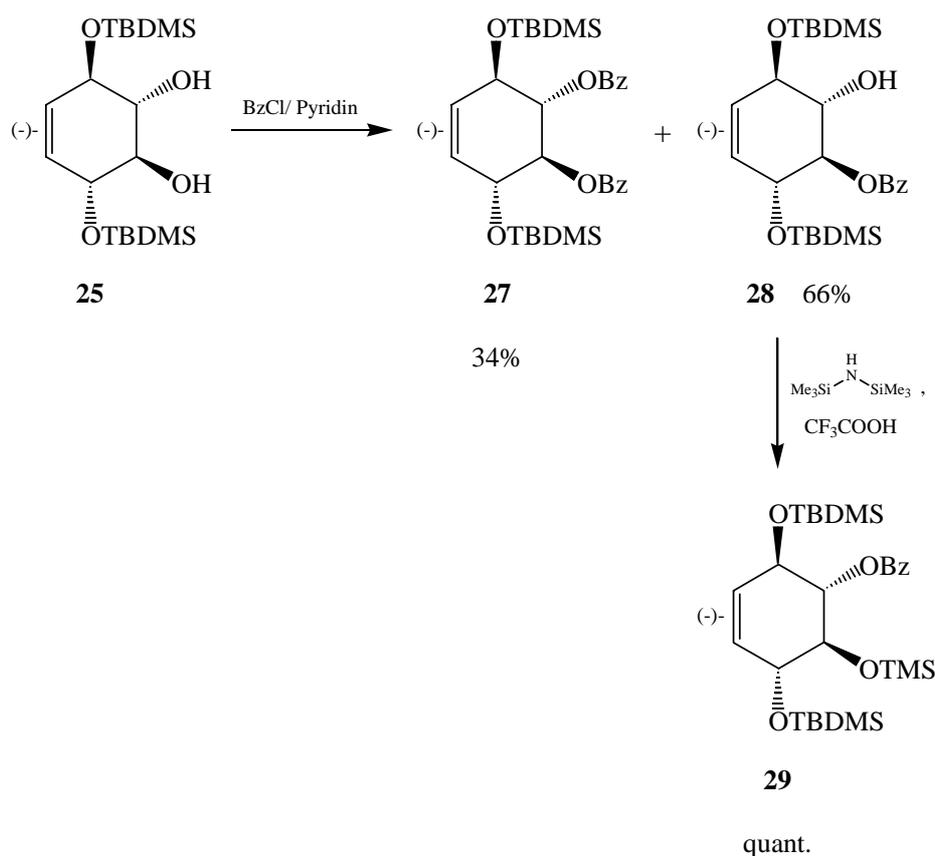
Beim Versuch, die Acetatgruppen durch Umsetzung von **23** mit Ammoniak in Methanol zu entfernen, erwies sich Verbindung **23** als außerordentlich stabil: Laut DC-Kontrolle war keinerlei Reaktion zu beobachten. Erst durch Zugabe einiger Tropfen einer 5.4-molaren Lösung von Natriummethanolat in Methanol erfolgte Entschützung. Deshalb wurde **23** direkt mit Natriummethanolat-Lösung in Dichlormethan umgesetzt, und in einer schnellen Reaktion, allerdings unter erwarteter Silylgruppenwanderung, erhielt man drei isomere di-*tert*-butyldimethylchlorsilanyloxy-geschützte (-)-Kondurit B-Abkömmlinge. In 38 % Ausbeute wurde Verbindung **24** isoliert, bei der eine Silylgruppe an die benachbarte Position gewandert war. Hauptprodukt war **25** (51 % Ausbeute) ohne Wanderung einer Silylgruppe, wohingegen bei Verbindung **26** (10 % Ausbeute) eine Silylgruppe zweifach gewandert sein musste. Ein mögliches viertes symmetrisches Isomer konnte nicht detektiert werden.

**Schema 35:** Deacetylierung von Verbindung **23**



Das symmetrische Isomer **25** wurde mit Benzoylchlorid und Pyridin umgesetzt, dabei wurde solange Benzoylchlorid in kleinen Mengen zudosiert (DC-Kontrolle), bis kein Edukt mehr nachweisbar war. Auf diese Weise entstand neben dibenzoyliertem **27** (34 % Ausbeute) zu 66 % das gewünschte Monobenzoat **28**. Nach säulenchromatographischer Abtrennung von Dibenzoat **27** wurde Verbindung **28** mit Hexamethyldisilazan unter Trifluoressigsäure-Katalyse zum Trimethylsilylether **29** in quantitativer Ausbeute umgesetzt.

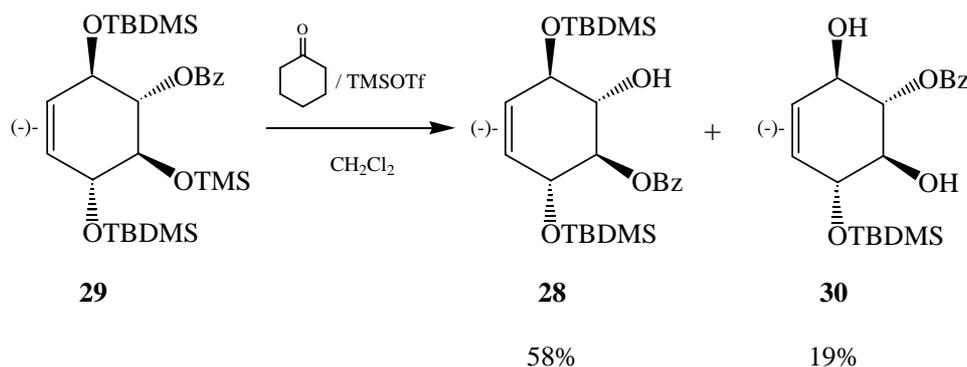
**Schema 36:** Darstellung von Verbindung **29**



Mit Verbindung **29** war jetzt ein (-)-Konduvit B-Abkömmling synthetisiert, der an der Position 2 selektiv durch eine Benzoatgruppe geschützt war, die restlichen Positionen waren mit Silylethern versehen. Eine Umsetzung mit Cyclohexanon bei TMSOTf-Katalyse unter den in dieser Arbeit entwickelten Bedingungen sollte zur gewünschten 3,4-Cyclohexyliden-acetal-geschützten Verbindung führen, da die Positionen 3 und 4 die einzig zugänglichen für ein vicinales Diol schützendes Acetal darstellten: Die Position 2 war durch den Benzoatrest blockiert, ein sich ausbildendes 1,3-Acetal war nicht zu erwarten. Bei Durchführung der Reaktion zeigte sich allerdings bei  $-75^\circ\text{C}$  keinerlei Umsatz, deshalb wurde die Reaktionslösung langsam auf  $-30^\circ\text{C}$  erwärmt. Im Dünnschichtchromatogramm erschien dann langsam ein Produktfleck, der denselben  $R_f$ -Wert aufwies wie Verbindung **28**. Es wurde langsam weiter bis zur vollständigen Umsetzung des Eduktes **29** aufgetaut ( $-5$  bis  $0^\circ\text{C}$ ), dabei

konnte die Entstehung eines weiteren, polareren Produktes **30** beobachtet werden. Bei dieser Reaktion hatte sich kein Cyclohexylidenacetal gebildet, stattdessen hatte beim Auftauen unter den LEWIS-sauren Bedingungen Desilylierung stattgefunden. Säulenchromatographisch isoliert wurde de-trimethylsilyliertes **28** (58% Ausbeute) sowie Diol **30**, das in 19 %iger Ausbeute gewonnen wurde.

**Schema 37:** Ein 3,4-Cyclohexylidenacetal-geschütztes (–)-Kondurit B ist nicht zugänglich

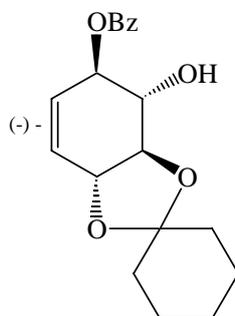


3,4-Cyclohexylidenacetal-geschütztes (–)-Kondurit B war auf dem hier gewählten Syntheseweg nicht zugänglich. Auffällig war, dass sich nur ein einziges Mal und dann auch noch in schlechten Ausbeute ein instabiles Acetal (Verbindung **21**) ausbildete, an dem eine der beiden allylischen Alkoholfunktionen im (–)-Kondurit B beteiligt war. Ursache für die äußerst schlechte Reaktivität dieser Positionen konnte eine konformelle (sterische) Barriere sein, da im Falle der Cyclohexylidenacetale ein Fünfring in Nachbarschaft zu einer Allylposition gebildet werden müsste. Dass die Positionen 1 und 4 im (–)-Kondurit B ansonsten chemisch und enzymatisch problemlos zugänglich sind, zeigten die hier durchgeführten Synthesen.

#### 4.3.5 Molecular Modelling

Molekül-Mechanik- oder Kraftfeld-Rechnungen haben sich immer mehr zu einem Standardwerkzeug für Naturwissenschaftler entwickelt. Sie finden bei der Suche nach den stabilsten Isomeren bzw. Konformeren, der Untersuchung von Moleküldynamiken, der Aufklärung von Reaktionsmechanismen sowie vielen weiteren Problemstellungen Verwendung<sup>[167]</sup>. In einer rein empirischen Kraftfeldrechnung sollten mit Hilfe der Programme MOPAC und MM2 energetische Parameter der Verbindungen **21**, **22** sowie **14** und eines hypothetischen 3,4-Cyclohexylidenacetal-Abkömmlings **31** (Abb. 5) gewonnen werden. Dabei besteht allerdings bei der Vorhersage von Energien und Strukturen das Problem, dass auf der Energiehyperfläche nur ein lokales und nicht das absolute (globale)

Minimum gefunden werden kann. Dies lässt sich durch Vorgabe verschiedener Ausgangsgeometrien teilweise vermeiden; eine Abschätzung über Stabilitäten und Konformationen ist aber prinzipiell immer möglich.



31

**Abb. 5:** (-)-(1*R*,2*S*,3*R*,4*R*)-1-*O*-Benzoyl-3,4-*O*-cyclohexyliden-Kondurit B **31**

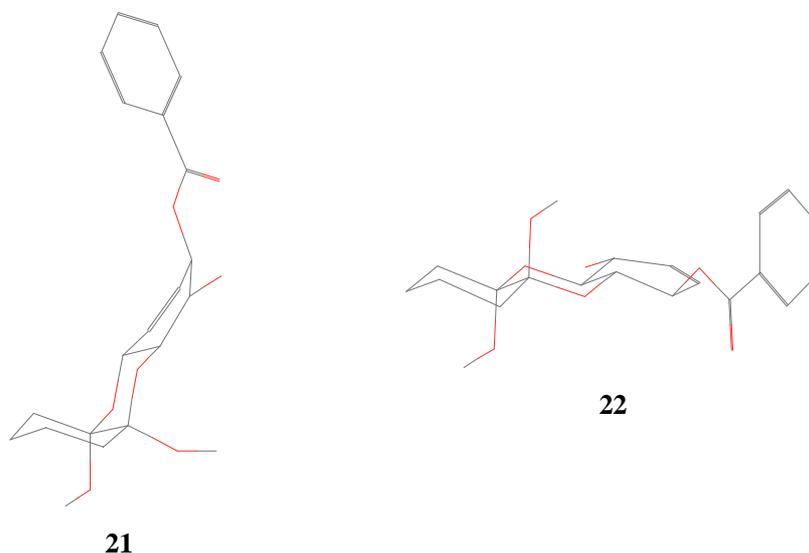
Mit Hilfe der Modelling-Programme wurden die Bildungswärmen abgeschätzt sowie ein energetischer Parameter, der Rückschlüsse auf die Überwindung sterischer Ansprüche bei der Bildung der entsprechenden Verbindungen zulässt. In Tabelle 1 sind die berechneten Parameter für die Acetale **21**, **22**, **14** und **31** zusammengefaßt.

**Tabelle 1:** Kalkulierte Energien für die Verbindungen **21**, **22**, **14** und **31**

Verbindung	Bildungswärme [kcal/ mol]	ster. Energie [kcal/ mol]
<b>21</b>	- 258.8 ± 0.2	51.2 ± 0.2
<b>22</b>	-251.3	43.1 ± 0.1
<b>14</b>	- 177.8	34.0
<b>31</b>	-175.5 ± 0.2	35.9 ± 0.1

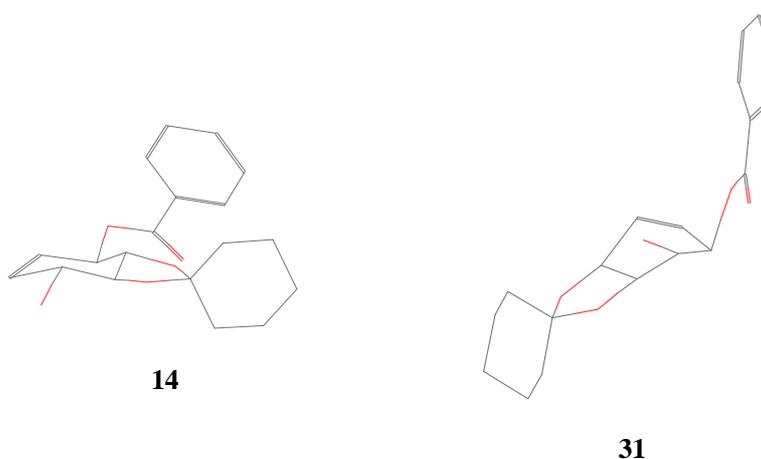
Im Vergleich der Verbindungen **21** und **22** findet man eine geringere Bildungswärme für **22** als für **21**, und der Wert für die sterische Energie für **21** liegt um mehr als 8 kcal über dem des Isomeren **22**. Die berechneten Konformationen (Abb. 6) zeigen für Verbindung **22** eine dem *trans*-Dekalin ähnliche stabile Anordnung des Acetal- und Cyclohexangerüsts, die Methoxysubstituenten stehen wie erwartet in axialer Position. Der Cyclohexen-Ring des Kondurit liegt in einer *twist*-Form vor. Im Gegensatz dazu wird für Verbindung **21** eine Anordnung des Acetal- und Cyclohexangerüsts ähnlich dem des *cis*-Dekalin gefunden, von den Methoxygruppen befindet sich nur eine in axialer Position. Darüber hinaus befindet sich

das Cyclohexen-Gerüst des Kondurit in einer wannenartigen Konformation. All diese Befunde bestätigten die Beobachtung, daß Verbindung **22** deutlich stabiler ist als Verbindung **21**.



**Abb. 6:** Berechnete Konformationen der Verbindungen **21** und **22**

Ähnliche Ergebnisse liefert der Vergleich der Verbindungen **14** und **31** (Abb. 7): Das hypothetische Isomer **31** besitzt zwar die geringere Bildungswärme, dafür ist die sterische Barriere um ca. 2 kcal höher als bei **14**. Die berechneten Konformationen zeigen für das Kondurit-Gerüst in **14** eine *twist*-Form, wohingegen für das Kondurit-Gerüst in **31** eine instabilere wannenartige Struktur ermittelt wird.



**Abb. 7:** Berechnete Konformationen der Verbindungen **14** und **31**

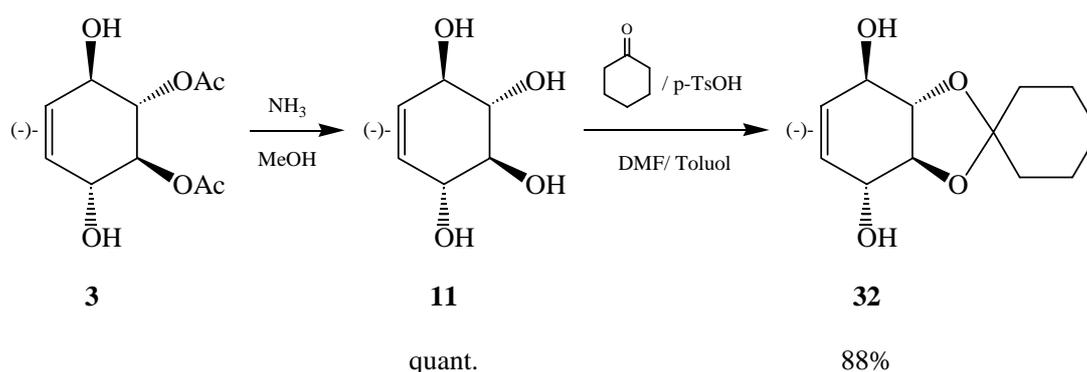
Aus den berechneten Werten und Strukturen ließen sich die experimentellen Ergebnisse im Rahmen der Genauigkeit der Rechenprogramme bestätigen: Ein an den Positionen 3 und 4 durch ein Acetal geschützter (–)-Kondurit B-Abkömmling zwingt das Cyclohexen-Gerüst des Kondurites in eine sterische ungünstige Konformation. Allerdings müssen genauere Rechenmethoden wie *ab initio*-Verfahren die hier erhaltenen Ergebnisse konkretisieren.

### 4.3.6 Synthesen ausgehend von (–)-Kondurit B (11)

#### 4.3.6.1 Acetale ausgehend von (–)-Kondurit B (11)

Um zu alternativen Synthesestrategien für einen schutzgruppendifferenzierten (–)-Kondurit B zu gelangen, wurde Diol **3** mit Ammoniak in Methanol zum freien Kondurit **11** entschützt. Verbindung **11** fiel dabei in quantitativer Ausbeute an und wurde aus Ethanol kristallisiert. Um die Ergebnisse aus Kap. 4.3.3 und Kap. 4.3.4 zu vervollständigen, wurde Verbindung **11** mit Cyclohexanon unter *p*-Toluolsulfonsäure-Katalyse umgesetzt. Diese Reaktionsführung entspricht der Synthese von Cyclohexylidenacetalen des *myo*-Inosit<sup>[155]</sup>. Aus rein statistischen Überlegungen heraus sollte ein 1,2-geschütztes Acetal doppelt so häufig auftreten wie das 2,3-Isomere. Allerdings wurde ausschließlich das 2,3-Cyclohexyliden-Acetal **32** des (–)-Kondurit B in 88 %iger Ausbeute erhalten. Verbindung **32** besitzt zunächst wachsartige Konsistenz, die Substanz wird aber nach einiger Zeit im Tiefkühlschrank teilkristallin. Kristallisationsversuche aus *n*-Hexan und Ethanol scheiterten allerdings.

#### Schema 38: Darstellung der Verbindung **32**



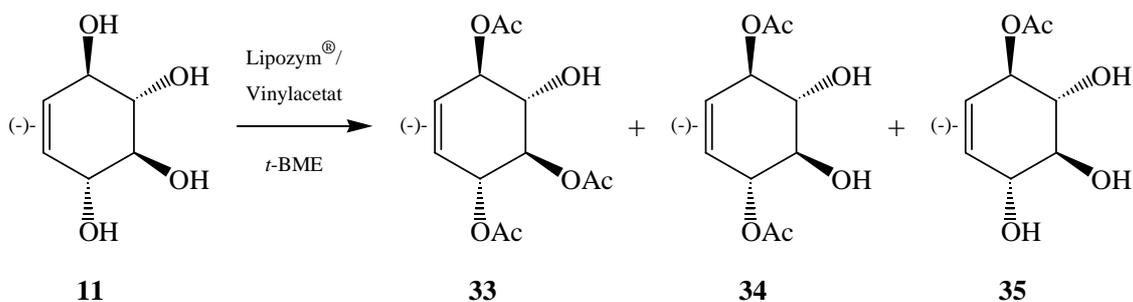
Dieses Resultat bestätigte die Ergebnisse aus den vorangegangenen Kapiteln: Cyclohexyliden- oder strukturverwandte Acetale bevorzugen fast ausschließlich die Positionen 2 und 3 im (–)-Kondurit B und sollten somit als Schutzgruppenvariante nicht weiter verwendet werden.

### 4.3.6.2 Lipozym<sup>®</sup>-katalysierte Acylierungen an freiem (-)-Kondurit B (11)

In der Literatur ist bis heute keinerlei Versuch beschrieben worden, freie Kondurite durch enzymkatalysierte Acylierungen regioselektiv mit Schutzgruppen zu versehen. Es war zu erwarten, dass das in dieser Arbeit als „Standard“-Enzym verwendete Lipozym<sup>®</sup>, das bereits bei Racematspaltungen und Desymmetrisierungen von Konduriten verwendet wurde<sup>[86-90]</sup>, bevorzugt die Alkohol-Funktionen als Substrat akzeptieren würde, die es bei der Racematspaltung verseift hatte. Auf diese Art konnten enantiomerenreine Kondurite mit „inversen“ Schutzgruppenmuster hergestellt werden. Darüber hinaus ließ eine ganze Palette von kommerziell erhältlichen Acylierungsmitteln eine hohe Anzahl differenzierter Abkömmlinge erwarten. Dabei sollten vor allem Vinylester verwendet werden, die eine Rückreaktion des gebildeten Produktes zur Ausgangsverbindung verhindern, da der entstehende Alkohol sofort zum entsprechenden Acetaldehyd tautomerisiert und somit dem Gleichgewicht entzogen wird.

In einem ersten kleinen Ansatz wurde (-)-Kondurit B (11) mit Lipozym<sup>®</sup> und Essigsäurevinylester in *tert*-Butylmethylether umgesetzt. Nach drei Tagen war kein Edukt mehr nachweisbar, auf dem Dünnschichtchromatogramm zeigten sich zwei Produktflecken, die problemlos säulenchromatographisch voneinander getrennt werden konnten. Dreifach acetyliertes (-)-Kondurit B 33 wurde in 25 % Ausbeute gewonnen, Diacetat 34 fiel zu 75 % an. Offensichtlich akzeptiert die hier verwendete Lipase im Gegensatz zur Racematspaltung bei der Acylierung auch die Position 2 im (-)-Kondurit B (11). Wurde der Ansatz in den präparativen Maßstab überführt, blieb die Reaktion nach 75 % Umsatz stehen. Ursache hierfür war die hohe Konzentration an Acetaldehyd in der Reaktionslösung, die aufgrund der Reaktivität des Aldehyds zur Inaktivierung des Enzyms führte. Neben den bekannten Verbindungen 33 und 34 wurde auch Monoacetat 35 in 9 %iger Ausbeute isoliert, nicht umgesetztes Edukt 11 wurde vollständig reisoliert und stand für weitere Umsetzungen zur Verfügung. Die Ausbeuten aus den verschiedenen Ansätzen sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

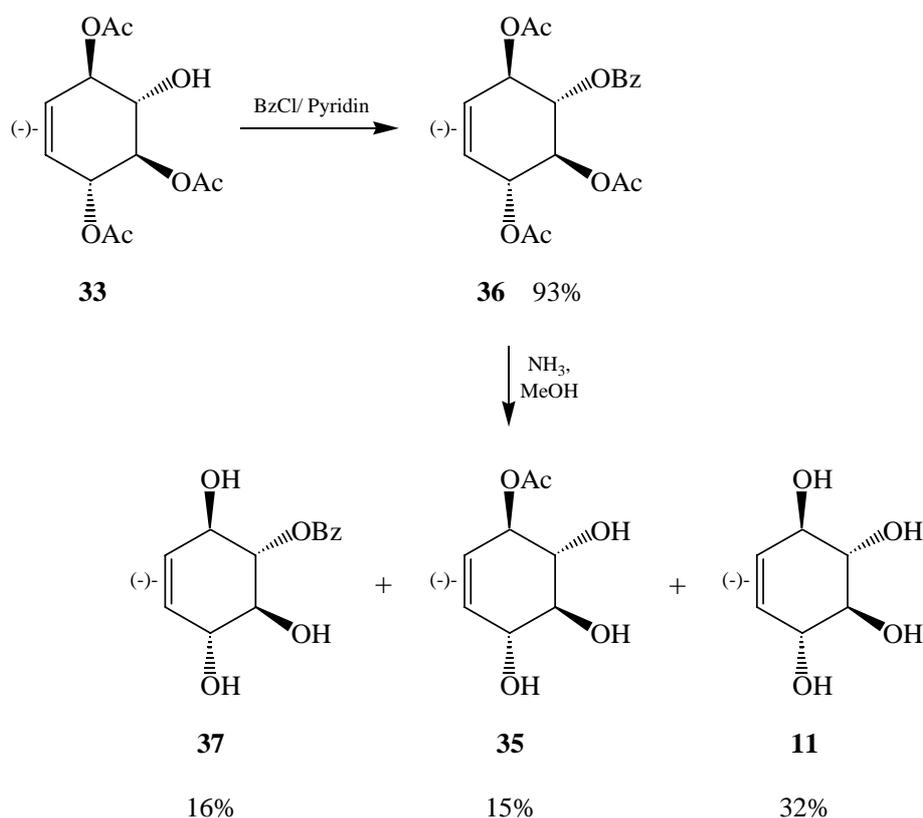
**Schema 39:** Lipasekatalysierte Acetylierung von (-)-Kondurit B (11)



**Tabelle 2:** Ausbeuten der lipasekatalysierte Acetylierung von (-)-Kondurit B (**11**)

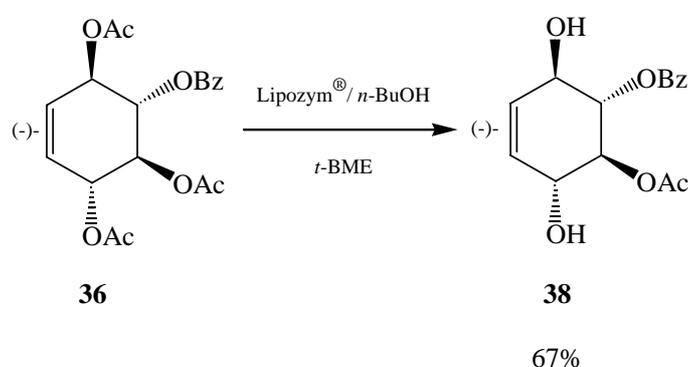
Ansatzgröße [mmol] <b>11</b>	Ausbeute			
	<b>33</b>	<b>34</b>	<b>35</b>	reisol. <b>11</b>
1.1	25 %	75 %	-	-
8.4	16 %	49 %	9 %	25 %

Somit waren verschieden acetylierte (-)-Kondurite B zugänglich, die weiter schutzgruppen-differenziert werden sollten. Ausgehend von Verbindung **33** wurde durch Umsetzung mit Benzoylchlorid und Pyridin das Monobenzoat **36** in 93 %iger Ausbeute hergestellt. Die selektive Deacetylierung von **36** mit Ammoniak in Methanol unter milden Bedingungen führte allerdings zu einem Gemisch zahlreicher deacylierter Produkte und konnte im Gegensatz zur Deacetylierung von Monobenzoat **9** nicht kontrolliert werden. Säulenchromatographisch isoliert werden konnten die Triole **37** (16 % Ausbeute) und **35** (15 % Ausbeute) sowie der freie Kondurit **11** in 32 %iger Ausbeute. Sämtliche anderen, nicht trennbaren Fraktionen wurden vereinigt und mit Ammoniak in Methanol vollständig zu **11** deacyliert. Auf diese Weise wurde die enantiomerenreine Startverbindung **11** zurückgewonnen.

**Schema 40:** Darstellung von Verbindung **36** mit anschließender Deacylierung

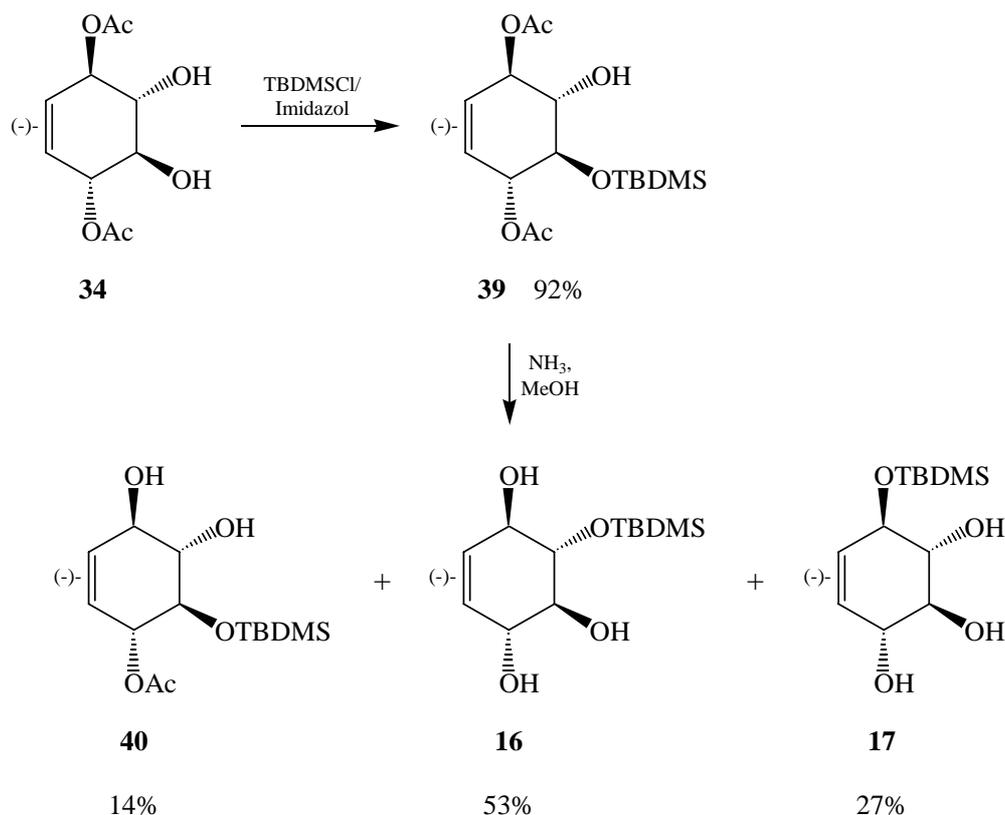
Um einen besseren Zugang zu Verbindung **37** zu gewinnen, wurde Monobenzoat **36** mit Lipozym<sup>®</sup> und *n*-Butanol umgesetzt. Dabei sollten wie bei der Racematspaltung die Positionen 1 und 4 selektiv deacetyliert, in einer Folgereaktion dann die verbliebene Acetatgruppe entfernt werden. Nach einer Reaktionsdauer von über einem Monat wurde die enzymatische Verseifung bei einem Umsatz von ca. zwei Drittel abgebrochen, das gewünschte Diol **38** konnte zu 67 % isoliert werden, Edukt **36** wurde ebenfalls zurückgewonnen (27 %). Aus der dramatischen Verlängerung der Reaktionszeit lässt sich ableiten, dass der Benzoatrest an Position 2 in Verbindung **36** offensichtlich dazu führt, dass das Substrat durch den größeren Raumbedarf und die veränderten elektronischen Verhältnisse einen deutlich schlechteren Zugang zum aktiven Zentrum des Enzyms hat.

**Schema 41:** Lipasekatalysierte Deacetylierung von Verbindung **36**



Durch die nur mäßigen Ausbeuten und die lange Reaktionszeit wurde deshalb nach einem alternativen Syntheseweg für Verbindung **37** gesucht. Dies wurde durch Tetrabutylammoniumfluorid-katalysierte Desilylierung von Verbindung **28** in quantitativer Ausbeute erreicht.

Um zu überprüfen, ob tatsächlich große Substituenten an Position 2 in (–)-Kondurit B-Abkömmlingen die Annäherung des Substrats an die katalytisch wirksame Stelle des Enzyms verhindern, wurde Verbindung **34** mit *tert*-Butyldimethylchlorsilan in Anwesenheit von Imidazol umgesetzt. Selbst durch einen großen Überschuss an Silylierungsreagenz blieb die Reaktion auf der Stufe des mono-Silylethers **39** stehen. Verbindung **39** fiel kristallin in 92 %iger Ausbeute an und wurde zunächst unter milden Bedingungen mit Ammoniak in Methanol umgesetzt. Auch in diesem Fall fand Wanderung von Silylgruppen statt, nach Säulenchromatographie wurden die bekannten Verbindungen **16** (53 % Ausbeute) und **17** (27 % Ausbeute) im Verhältnis zwei zu eins isoliert. Allerdings konnte auch trotz längerer Reaktionsdauer immer noch ein drittes Produkt abgetrennt werden, das als monoacetylierte Verbindung **40** charakterisiert wurde und in 14 % Ausbeute anfiel. Der Zugang der Base zum Ester an Position 1 in Verbindung **39** ist durch die benachbarte voluminöse Silylgruppe offensichtlich etwas gehemmt.

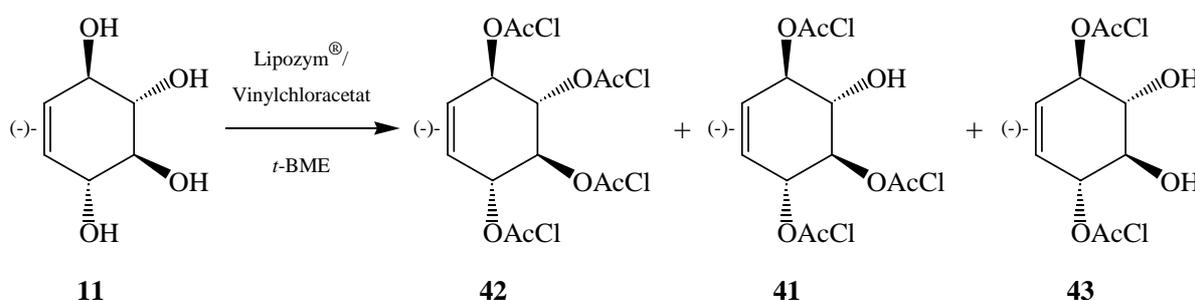
**Schema 42:** Darstellung und Deacetylierung von Verbindung **39**

Wurde Verbindung **39** mit Lipozym<sup>®</sup> in Gegenwart von *n*-Butanol umgesetzt, so war auch nach zwei Monaten laut DC-Kontrolle nur ein äußerst schwacher Umsatz zu beobachten. Die sterisch anspruchsvolle TBDMS-Gruppe an Position 2 im Silylether **39** bewirkt also tatsächlich, dass das Substrat nicht in das aktive Zentrum der Lipase gelangen kann. Um Lipozym<sup>®</sup>-katalysierte Manipulationen an (–)-Kondurit B-Abkömmlingen durchführen zu können, dürfen sich nur kleine Schutzgruppen oder die freie Alkoholfunktion an den Positionen 2 und 3 befinden.

Um das Verhalten von (–)-Kondurit B (**11**) gegenüber aktiveren Acylierungsmitteln als Essigsäurevinylester zu untersuchen, wurde **11** mit Chloressigsäurevinylester in Gegenwart von Lipozym<sup>®</sup> umgesetzt. Bei kleinen Ansätzen entstand dabei aus **11** in 97 %iger Ausbeute ausschließlich Verbindung **41**, die aus Ethanol kristallisiert wurde. Überführte man die Ansatzgröße in den präparativen Maßstab, so erhielt man in Analogie zur Umsetzung mit Vinylacetat ein Produktgemisch. Dabei konnte durch säulenchromatographische Trennung in geringen Mengen (4 %) das kristalline per-chloracetylierte Produkt **42** isoliert werden. Hauptprodukt war das tri-chloracetylierte **41** (66 % Ausbeute), während die zweifach chloracetylierte Verbindung **43** in 22 %iger Ausbeute anfiel. Diese erwies sich als äußerst hygroskopisch, Kristallisationsversuche unter Feuchtigkeitsausschluß lieferten zwar Kristalle, die allerdings bereits bei der Isolierung wieder in eine ölige Masse zerflossen. Die höhere

Reaktivität des Vinylchloracetates wurde deutlich sichtbar durch Auftreten der peracylierten Spezies **42**, Edukt **11** oder ein nur einfach chloracetyliertes Produkt wurden nicht detektiert. Allerdings zeigte sich auch in diesem Fall, dass eine zu hohe Konzentration an Acetaldehyd die Enzymaktivität deutlich einschränkt.

**Schema 43:** Lipasekatalysierte Chloracetylierung von (-)-Kondurit B (**11**)



**Tabelle 3:** Ausbeuten der lipasekatalysierten Acetylierung von (-)-Kondurit B (**11**)

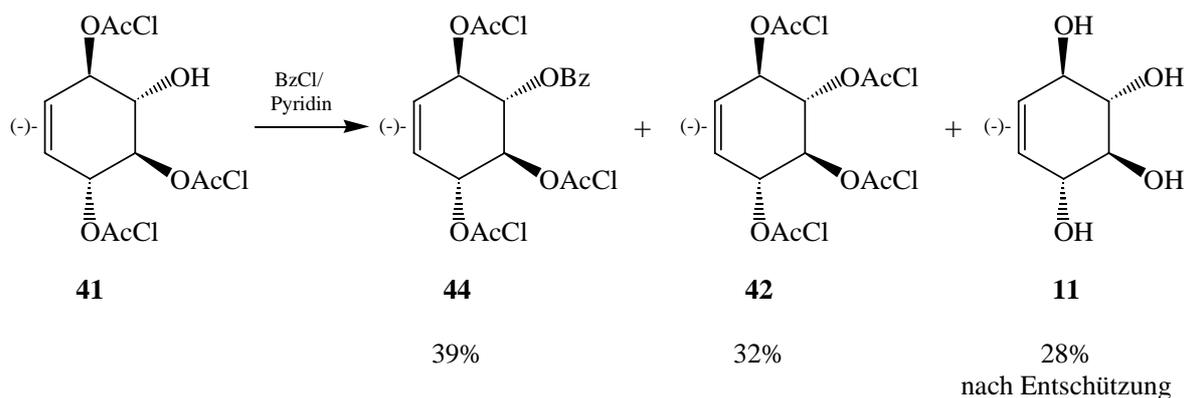
Ansatzgröße [mmol] <b>11</b>	Ausbeute		
	<b>41</b>	<b>42</b>	<b>43</b>
3.4	97 %	-	-
11.1	66 %	4 %	22 %

Der Versuch, die Tetra-chloracetylverbindung **42** durch enzymatische Chloracetylierung aus **41** oder **43** darzustellen, scheiterte. Dies lässt Rückschlüsse auf die Reihenfolge der Acylierungspositionen im (-)-Kondurit B bei der lipasekatalysierten Acylierung zu: Wenn die Positionen 2 und 3 überhaupt acyliert werden, dann muss dies geschehen, bevor höchstens eine der Positionen 1 oder 4 acyliert wurde. Eine enzymatische Acylierung von Position 2 oder 3 ist nicht möglich, wenn die Positionen 1 und 4 bereits acyliert sind.

Die Benzoylierung von Tri-chloracetylgeschütztem **41** mit Benzoylchlorid und Pyridin musste unter intensiver Reaktionskontrolle verlaufen, da Chloracetylschutzgruppen unter diesen basischen Bedingungen labil sind. Obwohl nur 1.1 mol-Äquivalente Pyridin zur Reaktionsmischung gegeben wurden, zeigten sich auf dem Dünnschichtchromatogramm viele Produktflecken, Edukt **41** war nur noch in Spuren vorhanden. Nach Abbruch der Reaktion und Säulenchromatographie wurden zwei Hauptprodukte isoliert: Als unpolareste und UV-aktive Substanz wurde das gewünschte Benzoat **44** als kristalline Verbindung in 39 %iger Ausbeute erhalten. Nur unbedeutend polarer, aber UV-inaktiv wurde das tetra-chloracetylgeschützte **42** als nächstes erhalten (32 % Ausbeute). Dessen Entstehung lässt sich nur durch einen intermolekularen Transfer einer Chloracetylgruppe, ähnlich einer Disproportionierung

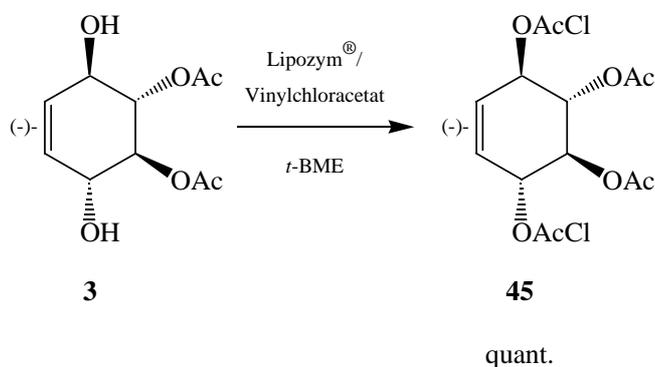
von **41** unter basischen Bedingungen, erklären. Darauf wies auch das Dünnschichtchromatogramm hin, das eine Vielzahl nicht trennbarer, deutlich polarerer Produkte als **44** und **42** zeigte. Diese de-chloracetylierten Verbindungen wurden vereinigt und anschließend vollständig deacetyliert, man erhielt den freien (-)-Kondurit B (**11**) in 28 % Ausbeute.

**Schema 44:** Benzoylierung von Verbindung **41**



In einer Kombination der bisher untersuchten enzymatischen Acylierungen wurde anschließend gezeigt, dass auf diese Weise zweifach schutzgruppendifferenzierte, symmetrische (-)-Kondurit B-Abkömmlinge in hervorragenden Ausbeuten darzustellen sind. Diese weisen als Besonderheit ein „inverses“ Schutzgruppenmuster auf. Dazu wurde zum einen Diol **3** mit Lipozym<sup>®</sup> und Chloressigsäurevinylester quantitativ zur kristallinen Verbindung **45** umgesetzt.

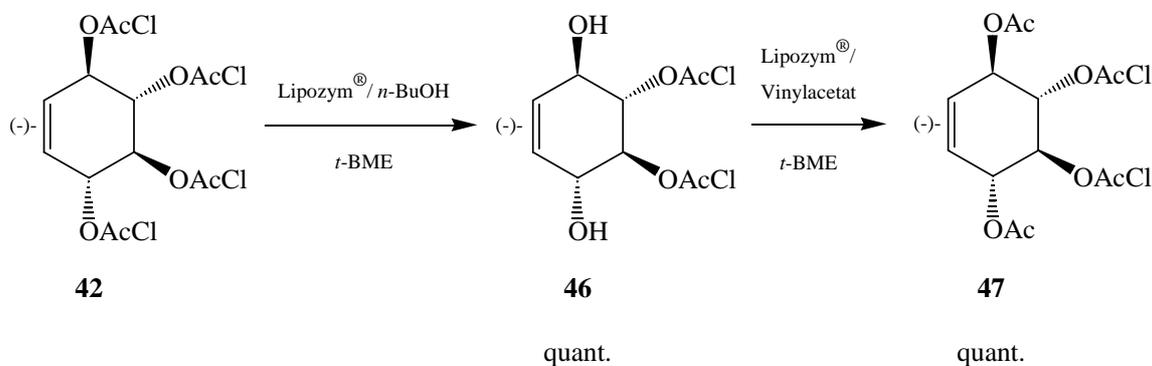
**Schema 45:** Lipozym<sup>®</sup>-katalysierte Reaktion von Chloressigsäurevinylester mit Diol **3**



Zum anderen erhielt man die zu **45** „invers“ geschützte Verbindung, indem zuerst perchloracetyliertes **42** durch Verseifung mit Lipozym<sup>®</sup> und *n*-Butanol vollständig in das Diol **46**

überführt wurde, das anschließend durch Lipozym<sup>®</sup>-Katalyse und Essigsäurevinylester zur gewünschten Verbindung **47** ebenfalls in quantitativer Ausbeute acetyliert wurde.

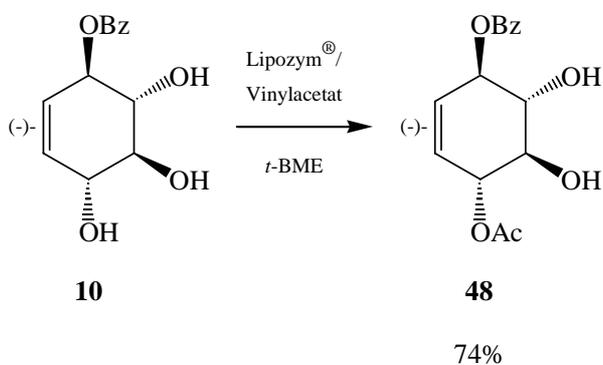
**Schema 46:** Darstellung von Verbindung **47**



Die Verbindungen **45** und **47** unterscheiden sich in ihrem Verhalten im Massenspektrometer, deutlicher aber noch in ihren Drehwerten: Für **45** wurde ein Wert von  $-127.6^\circ$  (aufgenommen in Chloroform) ermittelt, der von Verbindung **47** ist bedeutend höher ( $-160.6^\circ$ , ebenfalls in Chloroform).

Auch unsymmetrische (-)-Kondurit B-Abkömmlinge sind mit Hilfe dieser enzymatischen Methoden zugänglich. Dazu wurde Monobenzoat **10** Lipozym<sup>®</sup>-katalysiert sowohl mit Essigsäure- als auch Chloressigsäurevinylester acyliert. Bei der Umsetzung von **10** mit Vinylacetat wurde das Diol **48** in guten Ausbeuten von 74 % erhalten, allerdings war die Reaktion erst nach einer Woche beendet. Dabei konnten weder Nebenprodukte beobachtet noch Edukt **10** reisoliert werden.

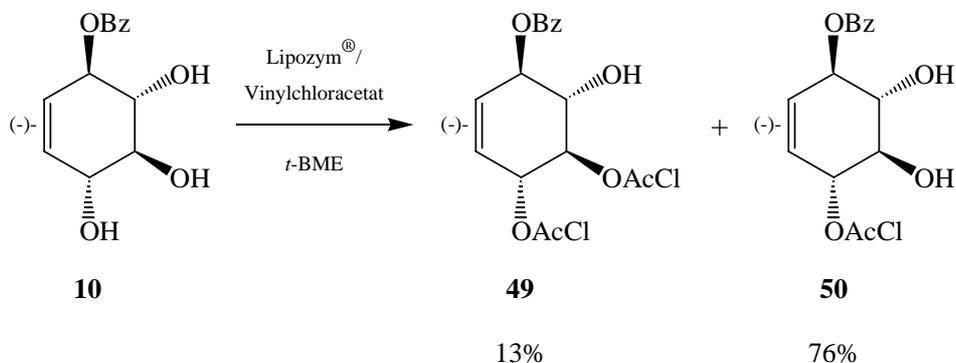
**Schema 47:** Lipozym<sup>®</sup>-katalysierte Reaktion von Essigsäurevinylester mit **10**



Wurde Verbindung **10** stattdessen mit Lipozym<sup>®</sup> und Vinylchloracetat umgesetzt, so erhielt man zweifach chloracetyliertes **49** in geringer Ausbeute (13 %), als Hauptprodukt wurde

Verbindung **50** in 76 %iger Ausbeute gewonnen. Die Reaktionsdauer betrug bei dieser Umsetzung nur drei Tage.

**Schema 48:** Lipozym<sup>®</sup>-katalysierte Reaktion von Chloressigsäurevinylester mit **10**



Auch an diesem Beispiel zeigte sich die deutlich höhere Reaktivität von Chloressigsäurevinylester im Vergleich zu Vinylacetat durch kürzere Reaktionszeiten, höhere Ausbeuten und das Auftreten einer höher acylierten Spezies.

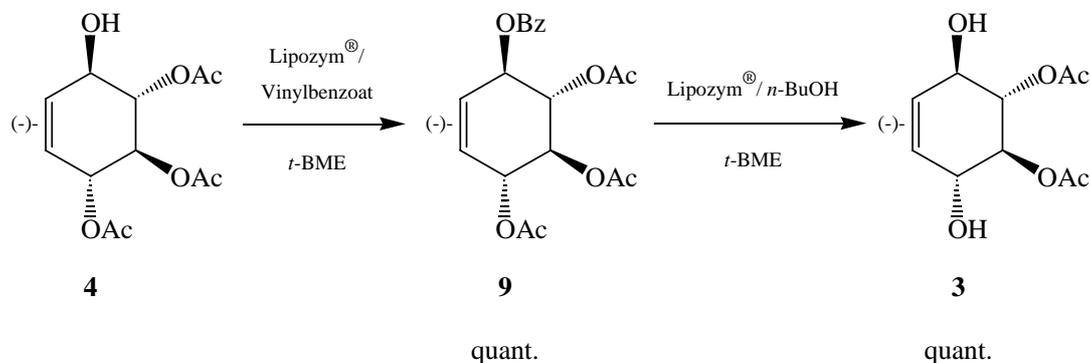
#### 4.3.7 Lipozym<sup>®</sup>-katalysierte Benzoylierungen/ Debenzoylierungen von (–)-Konduriten **B**

In der Literatur werden nur äußerst wenige Beispiele erwähnt, die die Verseifung von aromatischen Estern mit Lipasen beschreiben<sup>[161]</sup>. Die umgekehrte Reaktion (lipasekatalysierte Benzoylierung von Alkoholen) ist dagegen ein etabliertes Werkzeug in der chemischen Synthese<sup>[168-171]</sup>. An weiteren Beispielen sollte nun nach den in den Kapiteln 4.3.2 (Lipozym<sup>®</sup>-katalysierte Verseifung von Benzoesäureester **8**) und 4.3.6.2 (Erhalt des Benzoatrestes in Position 2 der Verbindung **36** bei Umsetzung mit Lipozym<sup>®</sup>) dieser Arbeit gemachten Beobachtungen die Anwendbarkeit von lipasekatalysierten Benzoylierungen bzw. Debenzoylierungen demonstriert werden.

Monobenzoat **9** war nicht nur durch chemische Synthese zugänglich, sondern konnte auch durch vollständige Umsetzung von Verbindung **4** mit Lipozym<sup>®</sup> und Benzoesäurevinylester auf chemoenzymatischem Wege erhalten werden. Bei der anschließenden Lipozym<sup>®</sup>-katalysierten Deacylierung in Anwesenheit von *n*-Butanol war eine Konkurrenzsituation zwischen Essigsäure- und Benzoesäurerest geschaffen, dabei konnte eine bevorzugte Verseifung des kleineren und reaktiveren Acetates durch das Enzym erwartet werden. Bei der Durchführung der Reaktion war allerdings keinerlei Selektivität des Enzyms zu beobachten: Dünnschichtchromatographisch konnte das Auftreten eines bevorzugten Intermediates nicht

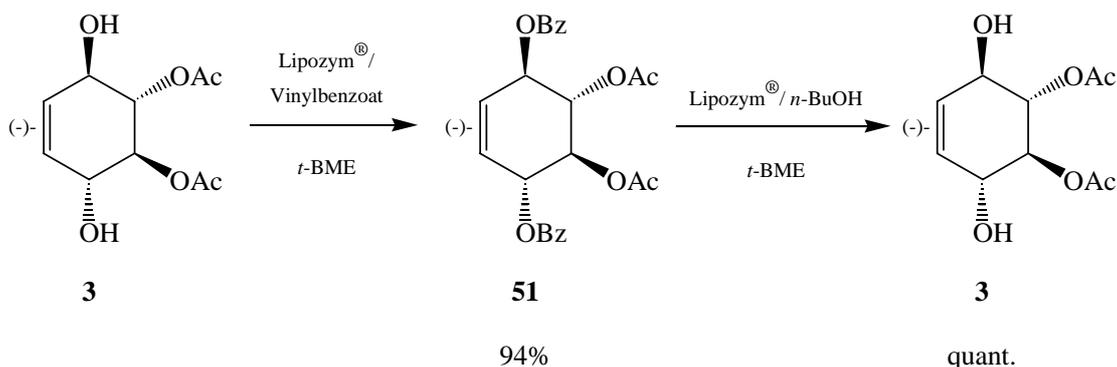
festgestellt werden, Endprodukt war nach drei Tagen ausschließlich Diol **3**, das in quantitativer Ausbeute anfiel.

**Schema 49:** Lipozym<sup>®</sup>-katalysierte mono-Benzoylierung/ Debenzoylierung



Wurde Diol **3** mit Lipozym<sup>®</sup> und Vinylbenzoat umgesetzt, so erhielt man innerhalb eines Tages in vollständigem Umsatz Dibenzoat **51**, das in 94 % Ausbeute nach Umkristallisation aus Ethanol anfiel. Bei der Umsetzung von **51** unter den in dieser Arbeit verwendeten deacylierenden enzymatischen Bedingungen entstand nach etwas längerer Reaktionszeit (fünf Tage) quantitativ wiederum Diol **3**, die Benzoatreste an den Positionen 1 und 4 konnten ohne Probleme vom Enzym verseift werden.

**Schema 50:** Lipozym<sup>®</sup>-katalysierte di-Benzoylierung/ Debenzoylierung

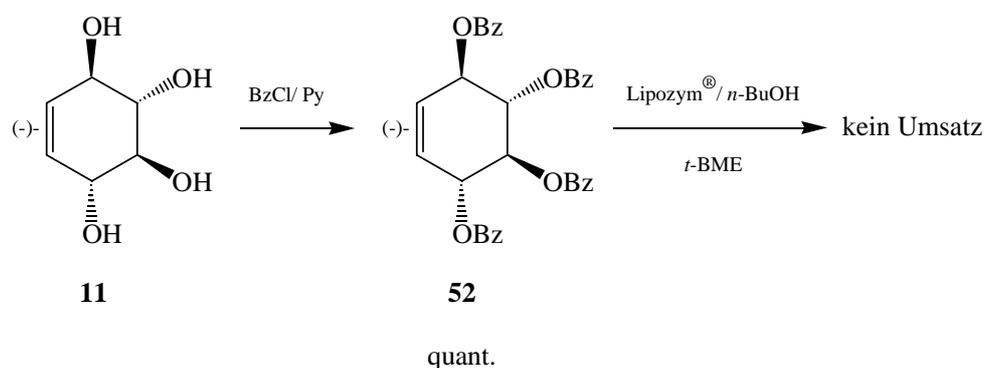


Bemerkenswert ist der extreme Drehwert der Verbindung **51**, der in Chloroform zu  $-291.5^\circ$  ermittelt wurde; es ist der mit Abstand höchste Drehwert aller bisher bekannten (–)-Kondurit B-Abkömmlinge.

Abschließend sollte noch das Verhalten von perbenzoyliertem (–)-Kondurit B **52** bei enzymatischen Umsetzungen untersucht werden. Die Synthese dieses Substrates gelang durch Umsetzung des freien Kondurit **11** mit Benzoylchlorid und Pyridin in quantitativer Ausbeute.

Das Tetrabenzoat **52** fiel als amorpher Feststoff an und ließ sich nicht kristallisieren. Bei der anschließenden Lipozym<sup>®</sup>-katalysierten Deacylierung in Anwesenheit von *n*-Butanol konnte auch nach mehr als einem Monat kein Umsatz beobachtet werden, die Benzoësäurereste an den Positionen 2 und 3 verhindern vollständig den Zugang zum aktiven Zentrum des Enzyms.

**Schema 51:** Synthese und Verhalten gegenüber Lipozym<sup>®</sup> von Verbindung **52**



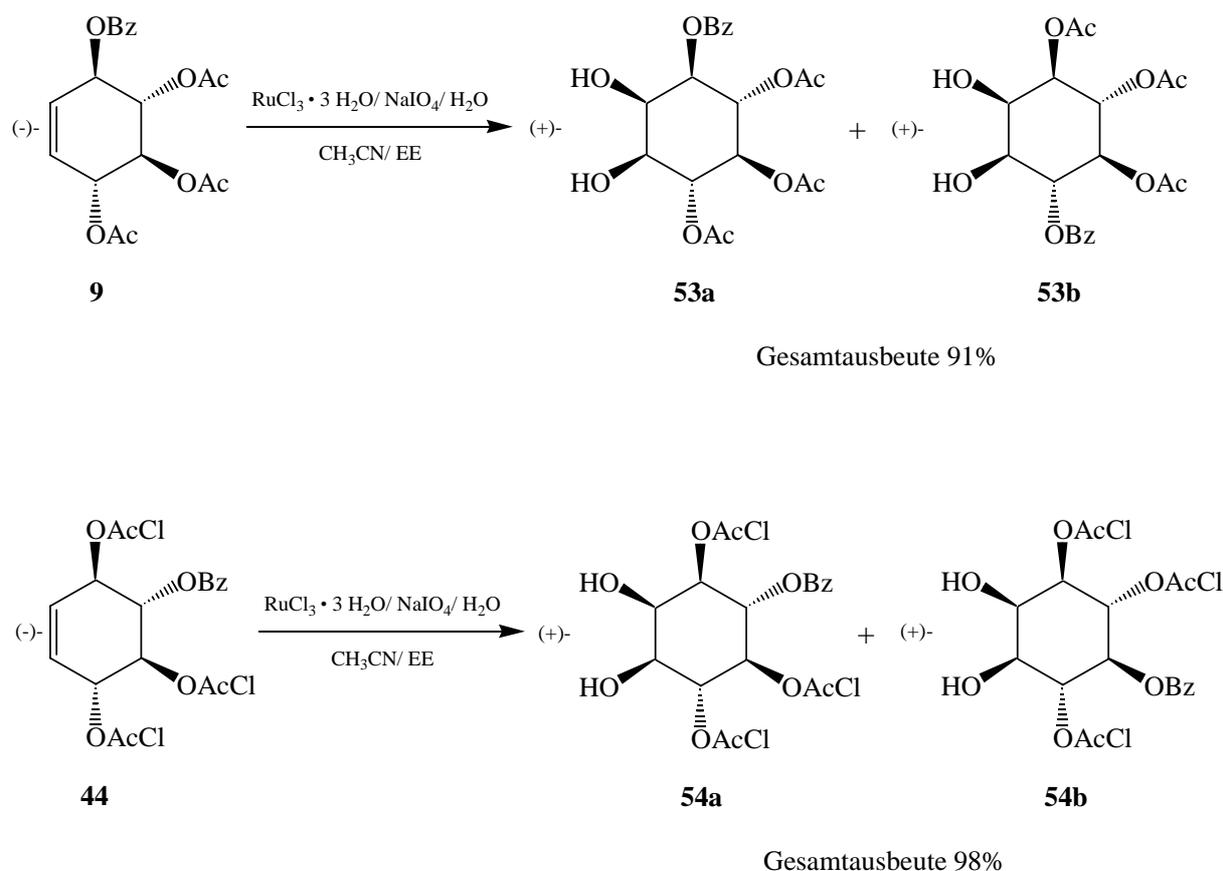
Eine Umsetzung von **11** mit Vinylbenzoat in Anwesenheit von Lipozym<sup>®</sup> gelang nicht. Ursache hierfür ist die deutlich herabgesetzte Reaktivität des Vinylesters im Vergleich zu den entsprechenden Vinylacetaten sowie die geringe Löslichkeit von **11** im als Lösemittel verwendeten *tert*-Butylmethylether. Durch Zugabe von Methanol als Co-Solvens konnten nach zwei Wochen über DC-Kontrolle nur Spuren eines sich ausbildenden Produktes nachgewiesen werden, auf diesem Wege waren benzoyleierte (-)-Kondurite B nicht zugänglich.

#### 4.4 *Myo*-Inosit-Synthesen

An einigen Beispielen sollte nun nach der Synthese einer Vielzahl schutzgruppendifferenzierter (-)-Kondurite B-Abkömmlinge deren Umwandlung in die entsprechenden *myo*-Inosite demonstriert werden; dazu musste die Doppelbindung in ein *cis*-Diol überführt werden. Da Osmium(VIII)-Säure sich für solche Systeme als wenig geeignet herausgestellt hatte<sup>[137]</sup>, wurde die von SHING und Mitarbeitern entwickelte Methode der Ruthenium-katalysierten *flash-cis*-Dihydroxylierung angewendet<sup>[172]</sup>. Dabei wird Ruthenium(III)chlorid-Trihydrat *in situ* durch Natrium(meta)periodat in einem zweiphasigen System zu einer Ruthenium(VIII)-Spezies oxidiert, die dann Olefine entsprechend dihydroxylieren kann. Die katalytisch aktive Rutheniumverbindung wird durch das Periodat anschließend wieder generiert. Diese Methode besticht durch äußerst kurze Reaktionszeiten (Minuten) und hohe Ausbeuten, darüber hinaus sind die Rutheniumspezies im Gegensatz zum Osmium(VIII) nicht toxisch und die Edukte preisgünstiger.

Setzte man die unsymmetrischen (-)-Kondurit B-Abkömmlinge **9** und **44** mit Ruthenium(III)chlorid-Trihydrat in Anwesenheit von Natrium(meta)periodat um, so gelang die Oxidation der Doppelbindung in Ausbeuten von über 90 %. Allerdings wurden in beiden Fällen die entsprechenden Regioisomere im Verhältnis eins zu eins gebildet. Diese konnten säulenchromatographisch nicht voneinander getrennt werden, erste orientierende Versuche der Isomerentrennung bei den Verbindungen **53a** und **53b** über analytische und präparative HPLC verliefen aber vielversprechend.

**Schema 52:** *flash-cis*-Dihydroxylierung der Verbindungen **9** und **44**

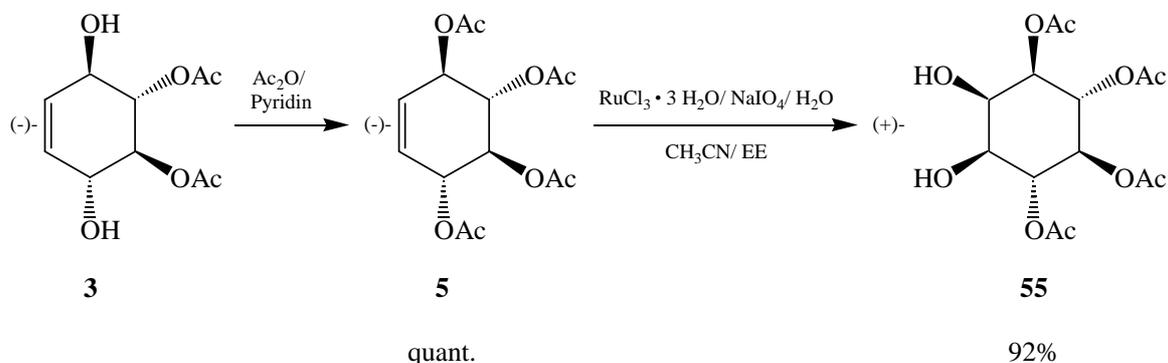


Wurde das zweifach *tert*-Butyldimethylsilylgeschützte **29** unter den *flash-cis*-Dihydroxylierungsbedingungen umgesetzt, erfolgte allerdings vollständige Zersetzung. Die sterisch anspruchsvollen Silylreste an den Positionen 1 und 4 erschweren hierbei den Zugang zur Doppelbindung, darüber hinaus sind die sauren Reaktionsbedingungen Ursache für Desilylierungsreaktionen.

Um die oben geschilderten Trennungsprobleme zu umgehen, sollte in einem letzten Versuch ausgenutzt werden, dass bei der *cis*-Dihydroxylierung eines symmetrischen (-)-Kondurit B-Abkömmlings aufgrund der  $C_2$ -Symmetrie des Moleküls nur ein einziges Isomer zu erwarten war. Wurde Tetraacetat **5**, das durch Peracetylierung von Diol **3** oder des freien Kondurit **11**

in quantitativer Ausbeute zugänglich war, mit Ruthenium(VIII)-Säure *cis*-dihydroxyliert, erhielt man in 92 %iger Ausbeute den tetraacetyl-geschützten D-(+)-*myo*-Inosit-Abkömmling **55**<sup>[173]</sup>, der aus Ethanol kristallisiert wurde.

**Schema 53:** Darstellung von Verbindung **55**



Somit sollten in weiterführenden Arbeiten die symmetrischen Verbindungen **5**, **45**, **47** oder **51** ideale Vorläufer für die Synthese eines schutzgruppendifferenzierten D-(+)-*myo*-Inosit-Bausteins sein. Andererseits sollte die Umsetzung der Verbindungen **9**, **36** oder **44** unter asymmetrischen Dihydroxylierungsbedingungen<sup>[174]</sup> ebenfalls zu den gewünschten *myo*-Inosit-Abkömmlingen führen.

Darüber hinaus kann Verbindung **55** in einer Galaktinolsynthese eingesetzt werden, da die äquatoriale Alkoholfunktion in **55** deutlich reaktiver ist als die axiale Position, somit keine zusätzliche Schutzgruppe eingeführt werden müsste und die Umsetzung mit einem geeigneten Galaktosyl-Donor zum Zielmolekül führen sollte; bisher sind nur wenige Galaktinolsynthesen in der Literatur beschrieben<sup>[175]</sup>.

Die Durchführung geeigneter Untersuchungen zu diesen beiden vielversprechenden Themen war allerdings nicht mehr Gegenstand dieser Arbeit.

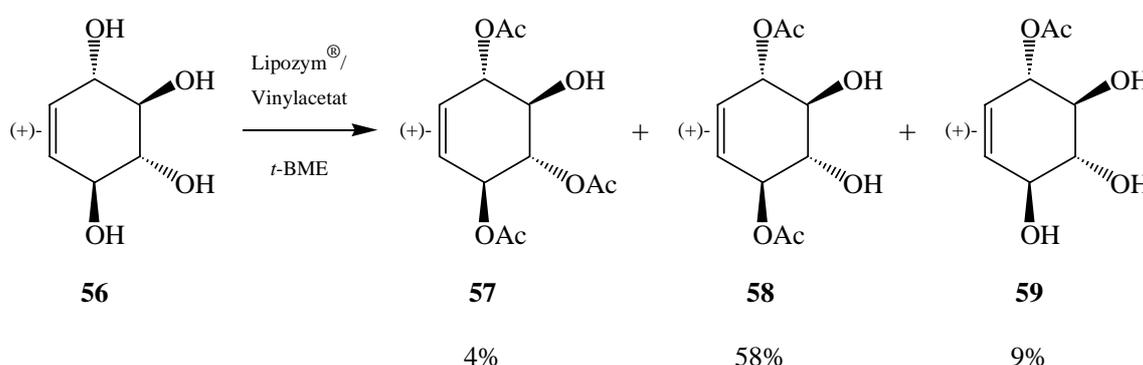
#### 4.5 Lipozym<sup>®</sup>-katalysierte Acetylierung an freiem (+)-Kondurit B (**56**)

Aus den in der Literatur beschriebenen Racematspaltungen der Kondurite<sup>[86-90]</sup> wurden bisher ausschließlich die jeweiligen vom Enzym akzeptierten (-)-Enantiomere in nachfolgenden Synthesestrategien verwendet, da sie über die entsprechenden freien Alkoholfunktionen verfügen. Die (+)-Enantiomere, die als Tetraacetylverbindungen anfielen, wurden nicht weiter genutzt. Dabei ist über ihr biologisches Verhalten überhaupt nichts bekannt, und auch diese Enantiomere sollten synthetisches Potential besitzen, eben weil sie das „Spiegelbild“ zu den (-)-Enantiomeren darstellen. Das Prinzip der Racematspaltung von Tetraacetylkonduriten beruht zwar darauf, dass das (+)-Tetraacetat nicht als Substrat vom Enzym akzeptiert wird,

andererseits ist - wie bei den freien (-)-Konduriten - bisher keinerlei Untersuchung über das Verhalten eines freien (+)-Kondurit gegenüber einer Lipase in Gegenwart eines Acylierungsmittels durchgeführt worden.

Aus diesem Grund wurde das bei der Racematspaltung von Kondurit B-tetraacetat (**1**) erhaltene (+)-Kondurit B-tetraacetat (**2**) mit Ammoniak in Methanol zum freien (+)-Kondurit B (**56**) in quantitativer Ausbeute entschützt und aus Ethanol kristallisiert. Wurde **56** mit Lipozym<sup>®</sup> und Essigsäurevinylester umgesetzt, waren auf dem Dünnschichtchromatogramm drei Produktflecken zu beobachten. Allerdings betrug die Reaktionszeit 10 Tage und damit dreimal so lang wie bei der entsprechenden Umsetzung des (-)-Kondurit B (**11**). Säulenchromatographisch isoliert wurden das (+)-Triacetat **57** (4 % Ausbeute), als Hauptprodukt (+)-Diacetat **58** in 58 %iger Ausbeute sowie (+)-Monoacetat **59**, das in 9 % Ausbeute anfiel. Nicht umgesetztes Edukt **56** wurde zu 19 % reisoliert.

**Schema 54:** Lipozym<sup>®</sup>-katalysierte Acetylierung von (+)-Kondurit B **56**



Durch diese Ergebnisse eröffnen sich völlig neue Möglichkeiten auf dem Gebiet der Cyclitsynthesen, denn erstmals sind unterschiedlich substituierte Abkömmlinge des (+)-Kondurit B über eine einfache Methode darzustellen. Die Drehwerte der acetylierten Verbindungen **57**, **58** und **59** korrespondieren sehr gut mit denen der entsprechenden (-)-Enantiomeren, sie sind in Tabelle 4 einander gegenüber gestellt.

**Tabelle 4:** Vergleich der Drehwerte der Verbindungen **33** bis **35** mit denen von **57** bis **59**

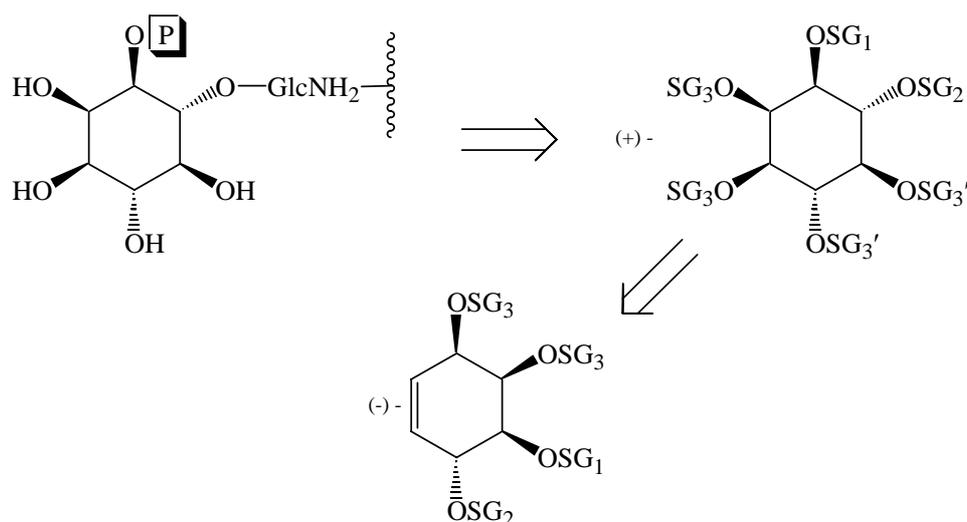
	Drehwerte <sup>*</sup>		
	Triacetate <sup>*</sup>	Diacetate <sup>#</sup>	Monoacetate <sup>#</sup>
(-)-Enantiomer	<b>33</b> -168.2°	<b>34</b> -273.3°	<b>35</b> -209.4°
(+)-Enantiomer	<b>57</b> +167.1°	<b>58</b> +269.7°	<b>59</b> +208.1°

<sup>\*</sup> c = 1.0    <sup>\*</sup> in Chloroform    <sup>#</sup> in Methanol

## 4.6 Synthese schutzgruppendifferenzierter (-)-Kondurit C-Abkömmlinge

### 4.6.1 Synthesestrategie

Ein stereoselektiver Zugang zu einem schutzgruppendifferenzierten *myo*-Inosit sollte auch über einen entsprechend funktionalisierten enantiomerenreinen (-)-Kondurit C-Abkömmling zu erhalten sein. Dieser sollte an Position 3 orthogonal zu Position 4 geschützt sein, ebenso sollten die Positionen 1 und 2 orthogonal zu den beiden anderen Positionen blockiert sein.



**Abb. 8:** Alternative retrosynthetische Betrachtung des *myo*-Inosit aus GPI-Ankern

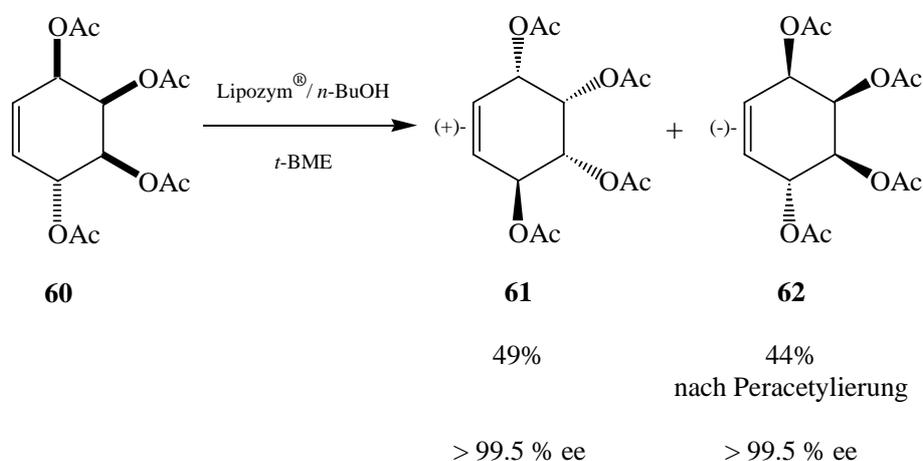
Durch anschließende Epoxidierung der Doppelbindung und stereoselektive Öffnung des Epoxids zum *trans*-Diol unter Vermeidung einer Diaxial-Spaltung<sup>[176]</sup> (dies würde den *allo*-Inosit liefern) sollte der gewünschte *myo*-Inosit-Abkömmling erhalten werden. Als Ausgangsverbindung für die Synthese wurde racemisches Kondurit C-tetraacetat (**60**) verwendet, das in sechs Schritten aus 1,4-Benzochinon gewonnen werden kann<sup>[43]</sup>.

### 4.6.2 Lipozym<sup>®</sup>-katalysierte kinetische Racematspaltung von Kondurit C-tetraacetat (**60**)

Eine lipasekatalysierte kinetische Racematspaltung des Kondurit C-tetraacetats (**60**) wurde in der Literatur bisher nicht veröffentlicht. BÄCKVALL<sup>[96]</sup> verwendete eine Lipase aus *C. rugosa*, um racemischen 1,4-Diacetoxy-2,3-isopropylidendioxy-Kondurit C in hervorragenden Ausbeuten und Enantiomerenüberschüssen in die Enantiomere aufzutrennen. Dabei wurden beim (-)-Enantiomer beide Acetatgruppen verseift. Wurde das Tetraacetat **60** mit Lipozym<sup>®</sup>

in Gegenwart von *n*-Butanol umgesetzt, so zeigte sich laut DC die Bildung eines polaren Produktflecks. Nach drei Tagen war die Reaktion beendet, die säulenchromatographische Trennung ergab nicht umgesetztes (+)-Tetraacetat **61** in 49 %iger Ausbeute, das neu entstandene Produkt allerdings erwies sich als eine zwei zu eins-Mischung zweier Monoalkohole, deren Schutzgruppenmuster über zweidimensionale NMR-Experimente nicht zu ermitteln war. Wurde diese Mischung mit Essigsäureanhydrid und Pyridin peracetyliert, so erhielt man das entsprechende (-)-Tetraacetat **62** in 44 %iger Ausbeute (bezogen auf das Racemat). Die ermittelten Enantiomerenüberschüsse lagen nach GC-Analytik jeweils bei über 99.5 % ee, d. h. das jeweils andere Enantiomer konnte nicht detektiert werden.

**Schema 55:** Racematspaltung von Kondurit C-tetraacetat (**60**) mit Lipozym<sup>®</sup>

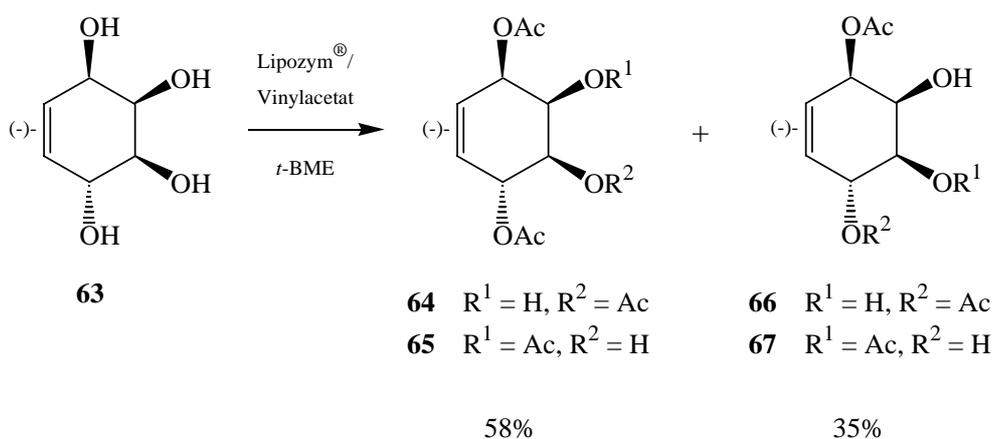


Wurde die Mischung der beiden unbekanntenen Monoalkohole mit Benzoylchlorid und Pyridin benzyliert, um eine Trennung oder bessere Identifizierung über NMR-Spektroskopie zu erreichen, so gelang zwar die Umsetzung in quantitativer Ausbeute. Aber weder über HPLC-Trennung noch über kernresonanzspektroskopische Experimente konnten die beiden Isomere identifiziert werden. Auch die Verwendung von anderen Enzymen bei der Racematspaltung brachte keinerlei Erfolg: Schweinepankreaslipase PPL führte zu einer unübersichtlichen Reaktion, Lipase aus *Candida cylindracea* lieferte dasselbe Ergebnis wie die Umsetzung mit Lipozym<sup>®</sup>. Aufgrund der Uneinheitlichkeit der bei dieser Racematspaltung entstehenden Isomere wurde die Verwendung von enantiomerenreinen (-)-Kondurit C-Abkömmlingen zur Synthese eines schutzgruppendifferenzierten *myo*-Inosit nicht weiter verfolgt.

Allerdings sollten zumindest die beiden entstandenen Regioisomere des (-)-Kondurit C identifiziert werden. Dazu wurde Tetraacetat **62** durch Umsetzung mit Ammoniak in Methanol zum freien (-)-Kondurit C (**63**) in quantitativer Ausbeute entschützt. Mit der in dieser Arbeit entwickelten Methode zur lipasekatalysierten Acylierung freier Kondurite wurde Verbindung **63** mit Lipozym<sup>®</sup> und Essigsäurevinylester umgesetzt. Laut Dünnschichtchromatogramm war die Umsetzung nach einem Tag beendet, es konnten zwei

Produktflecken detektiert werden. Nach säulenchromatographischer Trennung erwiesen sich allerdings die beiden Flecken jeweils als Gemisch zweier nicht trennbarer isomerer (-)-Kondurit C-Abkömmlinge, die aber durch zweidimensionale NMR-Experimente eindeutig zugeordnet werden konnten. Die unpolaren Substanzen waren eine eins zu eins-Mischung der Triacetate **64** und **65** in einer Gesamtausbeute von 58 %, das polarere Gemisch bestand aus doppelt soviel Diol **66** wie Diol **67**, die in einer Gesamtausbeute von 35 % gewonnen wurden.

**Schema 56:** Lipozym<sup>®</sup>-katalysierte Acetylierung des freien (-)-Kondurit C (**63**)



Mit diesen Resultaten war keinerlei Aussage über die bei der Racematspaltung aufgetretenen Isomere zu tätigen, da offensichtlich jede Alkoholfunktion im (-)-Kondurit C (**63**) über die Lipase zugänglich war. Die Lösung dieses Problems sollte durch *de novo*-Kondurit-Synthesen in einem späteren Teil dieser Arbeit erfolgen (s. Kap. 4.8.4).

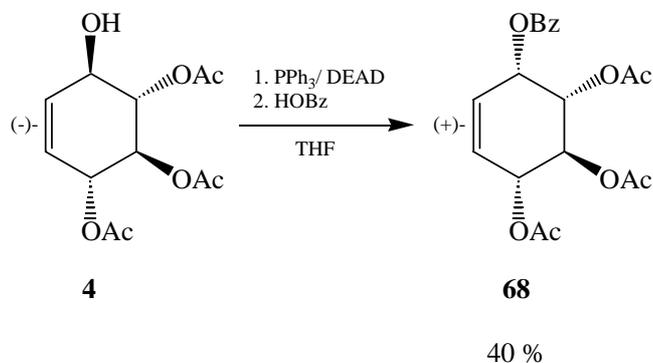
#### 4.7 Synthese eines schutzgruppendifferenzierten enantiomerenreinen Kondurit F

Zum Abschluß des ersten Teils dieser Arbeit, in dem über Schutzgruppendifferenzierungen an enantiomerenreinen Konduriten berichtet wurde, wurde ausgehend von Verbindung **4** durch eine MITSUNOBU-Reaktion der enantiomerenreine (+)-Kondurit F-Abkömmling **68** synthetisiert.

MITSUNOBU gelang mit der nach ihm benannten Methode die Inversion von Stereozentren, vor allem alkoholischen Funktionen<sup>[177]</sup>. Es sollte versucht werden, ob durch diesen Reaktionstyp ein enantiomerenreiner Kondurit, an dem nur eine Alkoholfunktion frei vorhanden ist, in einen anderen, somit ebenfalls enantiomerenreinen Kondurit überführbar war. Dazu wurde der enantiomerenreine (-)-Kondurit B-Abkömmling **4** zuerst mit Triphenylphosphin und Azodicarbonsäurediethylester aktiviert, anschließend wurde

Benzoessäure zugegeben. Durch Inversion des Stereozentrums an Position 1 in Verbindung **4** gelangte man in befriedigenden 40 % Ausbeute zum (+)-Kondurit F-Abkömmling **68**.

**Schema 57:** Synthese von Verbindung **68** durch MITSUNOBU-Reaktion



Dieses Resultat sollte zur Anwendung dieser Methode auf andere Kondurit-Systeme ermutigen, im Rahmen dieser Arbeit wurden allerdings keine weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet durchgeführt.

## 4.8 *De novo*-Synthesen der Kondurite C und D

### 4.8.1 Synthesestrategie

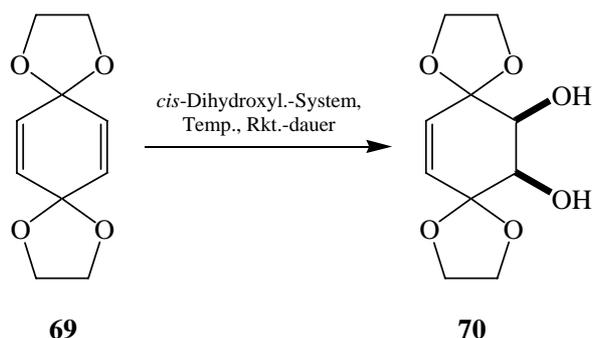
In der Literatur sind Kondurit-Synthesen, die von preisgünstigem 1,4-Benzochinon als Ausgangsverbindung ausgehen, bisher als DIELS-ALDER-Variante<sup>[53,54]</sup> oder über die Methode von ALTENBACH<sup>[43]</sup> (Bromierung, Reduktion, Acetylierung und Debromierung) durchgeführt worden. Prinzipiell stellt 1,4-Benzochinon ein ideales Ausgangsmaterial für Kondurit-Synthesen dar: Stereoselektive Oxidation einer Doppelbindung führt zu zwei neuen Stereozentren, ebenso gelangt man durch selektive Reduktion der prostereogenen Carbonylfunktionen ebenfalls zu zwei neuen Stereozentren. Allerdings ist es aufgrund seiner hohen Reaktivität sowie seiner elektronischen Verhältnisse für Oxidations- und Reduktionsreaktionen wenig geeignet. Bisher wurde nur eine *cis*-Dihydroxylierung des „freien“ 1,4-Benzochinon von SAVOIE<sup>[178]</sup> beschrieben: Er verwendete Osmium(VIII)-Säure als Oxidationsmittel und gelangte zum entsprechenden *cis*-Diol (das sich als schwierig handhabbar herausstellte) nur in schlechten Ausbeuten. Deshalb sollte ein 1,4-Benzochinon, dessen Carbonylfunktionen geschützt waren, für eine Synthesestrategie gut geeignet sein. Zuerst sollte eine Doppelbindung in ein *cis*-Diol überführt werden, um dann schrittweise die entsprechend wieder entschützten Carbonylfunktionen in die restlichen Alkoholfunktionalitäten umzuwandeln. Als Ausgangsverbindung wurde 1,4,9,12-Tetraoxa-

dispiro[4.2.4.2]tetradeca-6,13-dien (**69**) verwendet, das einem durch zwei Ethylenacetale geschützten 1,4-Benzochinon entspricht. Verbindung **69** ist auf mehrere Wege zugänglich: Die Umschüttung von 3,3,6,6-Tetramethoxycyclohexa-1,4-dien mit Ethylenglykol unter saurer Katalyse wird zwar auch industriell verwendet<sup>[179]</sup>, die Ausgangsverbindung ist allerdings an nicht überall zur Verfügung stehende apparative Voraussetzungen (anodische Oxidation) gebunden<sup>[180]</sup>. Außer dieser über einen elektrochemischen Schritt geführten Synthese beschrieb noch BINGER<sup>[181]</sup> die Darstellung von 3,3,6,6-Tetramethoxycyclohexa-1,4-dien: Über eine aufwendige Palladium(0)-katalysierte Cyclopropen-Dimerisierung mit anschließender thermischer Isomerisierung gelangte er zur gewünschten Verbindung. In dieser Arbeit wurde allerdings die von HELLER<sup>[182]</sup> entwickelte Methode zur Darstellung von **69** verwendet, der, ausgehend von 1,4-Cyclohexandion, in drei Schritten (Acetalisierung mit Ethylenglykol, Dibromierung und abschließende zweifache Dehydrobromierung) zur gewünschten kristallinen Verbindung **69** gelangte.

#### 4.8.2 Tetraacetylierte Kondurite C und D aus *meso*-Diacetat (**71**)

Im ersten Schritt sollte durch eine *cis*-Dihydroxylierung eine der beiden Doppelbindungen in **69** in das entsprechende *cis*-Diol **70** überführt werden. Allerdings stellte sich heraus, dass mit den in der Literatur beschriebenen Methoden für *cis*-Dihydroxylierungen wie Manganat(VII)-Oxidation, Osmium(VIII)-Säure oder die neuere Variante über Ruthenium(VIII) nie auch nur annähernd vollständiger Umsatz des Eduktes **69** erzielt werden konnte. Überhaupt keine Reaktion trat bei der Verwendung der Iod/ Silberacetat-Methode nach WOODWARD und PREVOST ein. Nach langer Optimierung wurden die besten Ausbeuten von jeweils 64 % bei einer Osmium(VIII)-katalysierten Reaktion sowie Ruthenium(VIII)-Katalyse erzielt; aufgrund der großen Vorteile des Ruthenium(VIII) gegenüber Osmium(VIII) (kaum toxisch, schnellere Reaktion, bessere Aufarbeitung und preisgünstiger zu erhalten) wurde diese Methode zur Darstellung von **70** in dieser Arbeit verwendet. Die Ergebnisse der unterschiedlichen *cis*-Dihydroxylierungen an **69** sind aus Tabelle 5 ersichtlich.

#### Schema 58: Darstellung von *meso*-Diol **70**



**Tabelle 5:** *Cis*-Dihydroxylierung von Verbindung **69**

<i>cis</i> -Dihydroxylierungs-System	Menge Katalysator	Rkt.-dauer	Temp. [° C]	Ausbeute <b>70</b>
KMnO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O	stöch.	3,5 h	0	11%
KMnO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O	stöch.	1 h	50	19%
OsO <sub>4</sub> , NMO·H <sub>2</sub> O	4 mol-%	14 d	RT	6%
OsO <sub>4</sub> , NMO·H <sub>2</sub> O	25 mol-%	11 d	RT	61%
OsO <sub>4</sub> , NMO·H <sub>2</sub> O	4 mol-%	4 d	40	64%
OsO <sub>4</sub> , NMO·H <sub>2</sub> O	4 mol-%	3 d	60	47%
RuCl <sub>3</sub> ·3 H <sub>2</sub> O, NaIO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O	7 mol-%	3 min	0	18%
RuCl <sub>3</sub> ·3 H <sub>2</sub> O, NaIO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O	7 mol-%	1 h	0	28%
RuCl <sub>3</sub> ·3 H <sub>2</sub> O, NaIO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O	7 mol-%	1 d	0	11%
RuCl <sub>3</sub> ·3 H <sub>2</sub> O, NaIO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O	11 mol-%	3 min	0	59%
RuCl <sub>3</sub> ·3 H <sub>2</sub> O, NaIO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O	13 mol-%	3 min	0	64%
RuCl <sub>3</sub> ·3 H <sub>2</sub> O, NaIO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O	13 mol-%	1 h	0	62%
RuCl <sub>3</sub> ·3 H <sub>2</sub> O, NaIO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O	30 mol-%	5 min	0	32%
RuCl <sub>3</sub> ·3 H <sub>2</sub> O, NaIO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O	30 mol-%	1 h	0	40%
RuCl <sub>3</sub> ·3 H <sub>2</sub> O, NaIO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O	30 mol-%	1 d	0	16%
RuCl <sub>3</sub> ·3 H <sub>2</sub> O, NaIO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O	stöch.	1 h	0	41%
I <sub>2</sub> , AgOAc	stöch.	1 d	110	-

Säulenchromatographisch konnte neben dem gewünschten kristallinen *meso*-Diol **70** stets Edukt reisoliert werden, das für weitere Umsetzungen wieder zur Verfügung stand. Erstaunlicherweise konnte selbst bei stöchiometrischem Zusatz von RuCl<sub>3</sub> · 3 H<sub>2</sub>O kein vollständiger Umsatz erreicht werden, längere Reaktionszeiten als eine Stunde führten fast immer zu dramatischen Ausbeuteverlusten; dies läßt sich mit Weiteroxidation der Alkoholfunktionen und Glykol- bzw- Ketospaltung erklären. Höhere Temperaturen als 0° C waren ebenfalls nicht zu empfehlen, da in orientierenden Testansätzen die Ausbeuten wiederum durch Weiteroxidation ebenfalls deutlich schlechter waren. Auch die Verwendung von Aceton als Lösemittel führte zu keiner Ausbeuteerhöhung.

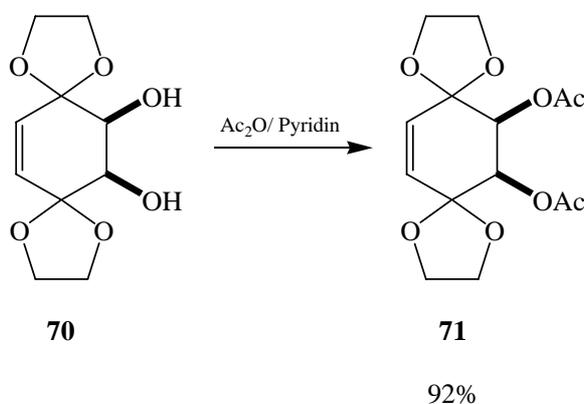
Um die Ursache für diesen unvollständigen Umsatz zu ermitteln, wurde die Kristallstruktur von Verbindung **69** untersucht, die zeigen sollte, ob das Kohlenstoff-Grundgerüst durch die sterisch anspruchsvollen Acetal-Schutzgruppen in eine ungewöhnliche Konformation gezwungen wird und somit die Doppelbindungen *cis*-Dihydroxylierungssystemen schlecht zugänglich sind. Dies konnte allerdings ausgeschlossen werden, da sich das Cyclohexadien-Grundgerüst in **69** wie das des 1,4-Cyclohexadien selbst<sup>[183]</sup> als planar erwies und somit die

Doppelbindungen für diese Verbindung am besten zugänglich waren. Die Röntgenstruktur von Verbindung **69** findet sich im Anhang wieder.

Eine Erklärung für den unvollständigen Umsatz lieferte zum einen die Beobachtung, dass elektronenziehende Gruppen in Konjugation oder in Nachbarschaft zur C-C-Doppelbindung die Reaktion verlangsamen<sup>[184]</sup>: Die Doppelbindungen in Verbindung **69** sind durch die vier Sauerstoffatome der Ethylenacetale relativ elektronenarm. Zum anderen lässt sich der unbefriedigende Umsatz dadurch erklären, dass durch Konjugation oder Komplexbildung sowohl des Eduktes **69** als auch des Produktes **70** durch die Sauerstoffatome der Acetale und die neu entstandenen Alkoholgruppen die katalytische Wirkung bzw. die Oxidationseigenschaften der Übergangsmetalle eingeschränkt werden. Durch diese einer Produktinhibierung ähnliches Phänomen waren die besten erzielten Ausbeuten von 64 % durchaus zufriedenstellend, zumal immer Anteile an Edukt **69** zurückgewonnen werden konnten.

*Cis*-Diol **70** wurde mit Essigsäureanhydrid und Pyridin zum entsprechenden *meso*-Diacetat **71** umgesetzt, das in 92 % Ausbeute nach Kristallisation aus Ethanol anfiel. Die Bestätigung der *cis*-Anordnung der beiden Acetylgruppen lieferte die Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **71**, die sich ebenfalls im Anhang befindet.

#### Schema 59: Acetylierung von Verbindung **70**

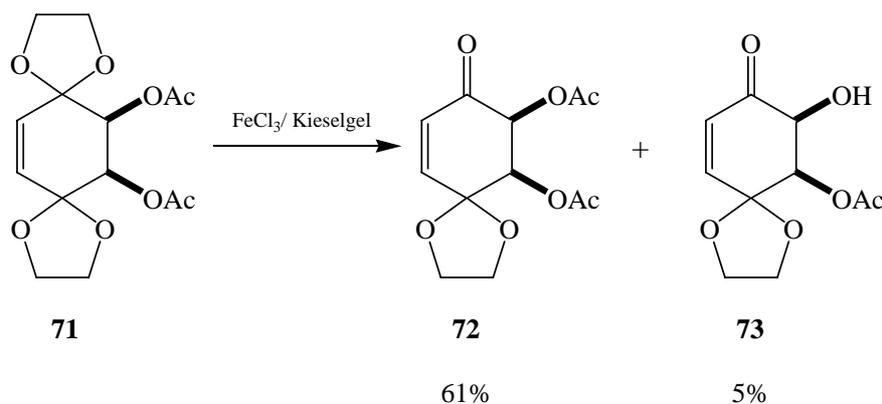


Untersuchungen an 3,3,6,6-Tetramethoxycyclohexa-1,4-dien hatten ergeben, dass die sauer katalysierte Entfernung der ersten Acetalgruppierung ca. 300 mal schneller verläuft als die der unter dem Einfluß der entstandenen Dienonfunktion verbliebenen zweiten Acetalgruppe<sup>[185]</sup>. Auch SWENTON fand unterschiedliche Hydrolyseraten in zweifach acetalisierten Benzochinonsystemen<sup>[186]</sup>. Dies gab Anlaß zur Hoffnung, dass nur eine der beiden Ethylenacetale unter sorgfältig kontrollierten sauren Bedingungen entfernt werden konnte, obwohl im vorliegenden Fall nur eine Doppelbindung in Konjugation zur sich ausbildenden Carbonylfunktion stand. Unerwarteterweise erwies sich Verbindung **71** als äußerst resistent gegenüber anorganischen Mineralsäuren: weder nach Zusatz von 0.1- oder 1-

molarer Salzsäure noch nach Zugabe von 70 %iger Perchlorsäure oder gar konzentrierter Salzsäure konnte laut Dünnschichtchromatogramm Umsatz detektiert werden, der Produktfleck blieb unverändert. Eine Alternative zur sauer katalysierten Hydrolyse von Acetalen beschrieb MARKÓ, der eine Cer(IV)-katalysierte Hydrolyse von Acetalen unter schwach basischen Bedingungen durchführte<sup>[187]</sup>, gleichzeitig aber darauf verwies, dass dieses System auf sterisch gehinderte Acetale nur schlecht anzuwenden ist; diese Variante konnte demzufolge nicht verwendet werden.

Lösemittelfreie Synthesen sind mittlerweile in der Organischen Chemie etabliert und werden nicht nur in der Photochemie verwendet<sup>[188]</sup>. SALAÜN beschrieb die Entschützung unterschiedlichster Acetale mit auf Kieselgel aufgetragenem wasserfreiem Eisen(III)chlorid ohne Verwendung von Lösemitteln<sup>[189]</sup>. Er erhielt bei der Untersuchung dieser Methode auch an zweifach acetalisierten Verbindungen mono-deacetalisierte Produkte in hohen Ausbeuten. Deshalb wurde kristallines **71** in einem Achatmörser fein gepulvert, mit kommerziell erhältlichem mit Eisen(III)chlorid beladenem Kieselgel vermengt und die Mischung solvensfrei gerührt. Mittels DC-Kontrolle wurde die Entstehung eines UV-aktiven Produktflecks verfolgt, nach drei Tagen war die Reaktion beendet. Nach der Aufarbeitung sollte das Hauptprodukt **72** durch Säulenchromatographie von Nebenprodukten abgetrennt werden, die aber nur in geringem Maße auftraten. Allerdings zeigte sich, dass auch unter Zusatz von Basen zum Laufmittel auf der Chromatographiesäule teilweise Zersetzung auftrat (die Säule verfärbte sich schwarz), racemisches Enon **72** konnte aber in 61 %iger Ausbeute gewonnen werden. Darüber hinaus konnte auch ein Nebenprodukt isoliert werden, das als durch saure Verseifung entstandene mono-deacetylierte Verbindung **73** charakterisiert werden konnte (5 % Ausbeute).

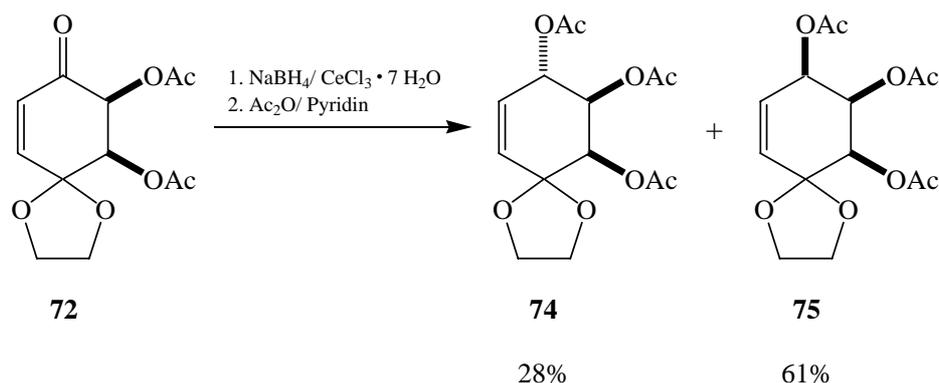
#### Schema 60: Desymmetrisierung von Verbindung **71**



Verbindung **72** fiel kristallin an, und so wurde beim nächsten Ansatz versucht, aus der rohen Reaktionsmischung direkt Verbindung **72** durch Kristallisation aus Ethanol zu erhalten. Tatsächlich konnte das gewünschte Produkt in 87 %iger Ausbeute kristallisiert und

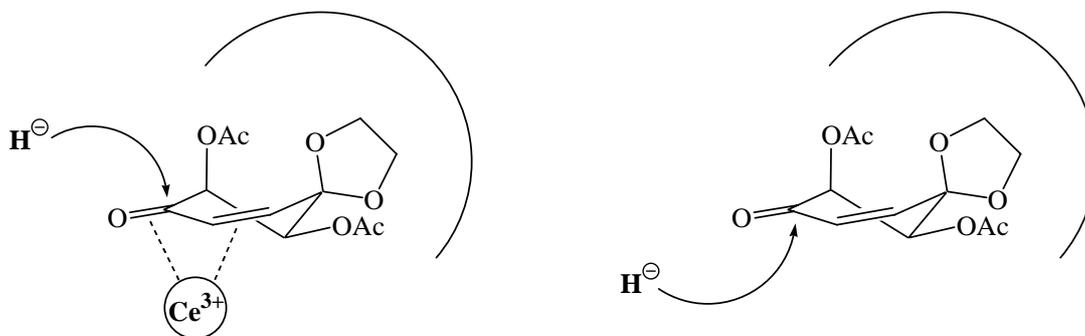
abgetrennt werden. Daraufhin wurde Enon **72** direkt weiter umgesetzt, indem zuerst die Carbonylfunktion mit Natriumborhydrid in Gegenwart von Cer(III)chlorid-Heptahydrat<sup>[190,191]</sup> reduziert wurde, anschließend wurden aufgrund der schlechten Trennbarkeit der beiden entstandenen Alkohole diese mit Essigsäureanhydrid und Pyridin acetyliert. Man erhielt zwei Produkte, die säulenchromatographisch getrennt wurden: Zuerst erhielt man Verbindung **74** (28 % Ausbeute), anschließend wurde Verbindung **75** in 61 % Ausbeute isoliert. Die neu entstandene Acetoxygruppe konnte zum einen *trans*-ständig zum benachbarten Stereozentrum sein, andererseits bedeutet die *cis*-Stellung zum benachbarten Stereozentrum, dass alle drei Acetoxy-Substituenten auf einer Seite angeordnet waren. Über die Kopplungskonstanten im eindimensionalen Protonen-NMR-Experiment zwischen dem Proton am neu erzeugten Stereozentrum und dem Proton am benachbarten Acetoxy-Substituenten wurde Triacetat **74** ( $J_{7,8} = 8.4$  Hz) die *arabino*-Konfiguration zugeordnet, Triacetat **75** wies mit  $J_{7,8} = 4.7$  Hz die deutlich kleinere Kopplung auf und ist demzufolge *ribo*-konfiguriert.

**Schema 61:** Synthese der isomeren Verbindungen **74** und **75**



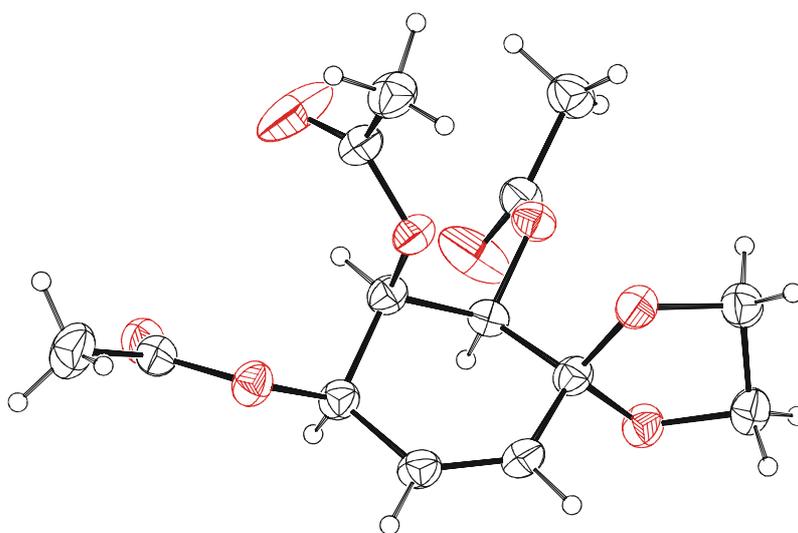
Das Produktverhältnis zwischen *arabino*-**74** und *ribo*-**75** von eins zu zwei änderte sich dramatisch, wenn bei der vorangegangenen Reduktion der Carbonylfunktion in **72** auf den Zusatz von Cer(III)chlorid verzichtet wurde. Dabei wurde **74** nur zu 6 % gebildet, Verbindung **75** jedoch zu 80 %; dies entspricht einem Verhältnis von eins zu 13. Die Ursache dieser dramatischen Erhöhung der Selektivität ist bereits schon an anderen Systemen diskutiert worden<sup>[191]</sup>, vermutet wird eine Komplexierung des Enon-Systems durch das Ce<sup>3+</sup>-Kation. Dadurch ändert sich die Geometrie und die Elektronenverteilung im gesamten System und ermöglicht sowohl aus räumlicher Sicht als auch durch eine Erhöhung der Reaktivität des Enon-System einen veränderten Angriff des Hydrid-Anions auf das System als im nichtkomplexierten Zustand. Wie in Abbildung 9 links zu sehen ist, kann das Ce<sup>3+</sup>-Kation nur einen Komplex mit dem Enon-System bilden, wenn es sich dem Molekül von unten nähert, da die Acetoxy-Substituenten und das Ethylenacetal durch ihre Raumerfüllung den Zugang von der Oberseite erschweren. Ein Angriff des Hydrid-Anions von der Oberseite wird

in diesem Fall erleichtert, da die Unterseite abgeschirmt ist, die gebildete Alkoholfunktion weist nach unten. Ist kein  $\text{Ce}^{3+}$ -Kation zugegen, bewirkt die Abschirmung der Oberseite des Moleküls durch die Acetoxy-Substituenten und das Ethylenacetal, dass sich das Hydrid-Anion bevorzugt von der Unterseite an die Carbonylfunktion annähern sollte (Abbildung 9 rechts). Dadurch zeigt die neu generierte Alkoholfunktionalität nach oben.



**Abb. 9:** Unterschiedliche Annäherung des Hydrid-Anions an das Enon-System **72**

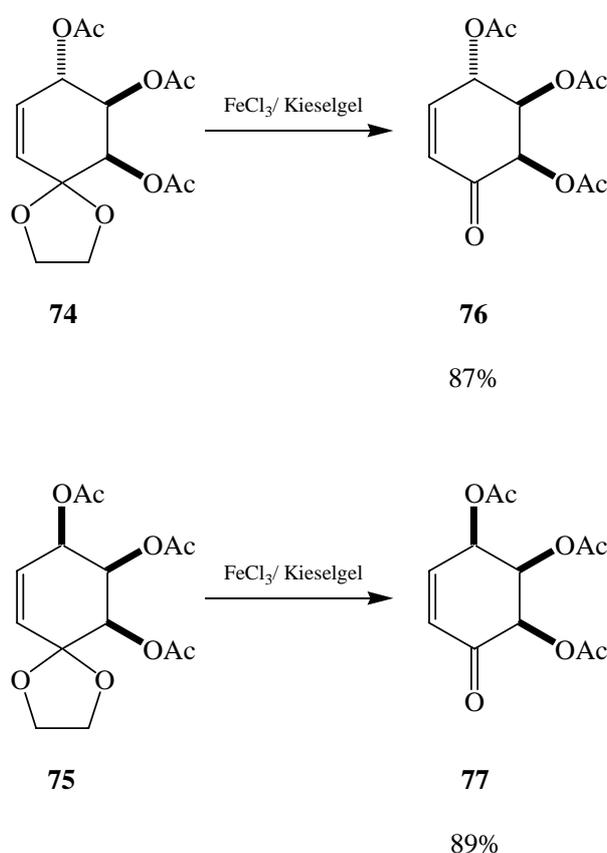
Auf die Verwendung von anderen Reduktionsmitteln als Natriumborhydrid wurde nach einem Versuch mit L-Selectride<sup>TM</sup> verzichtet, denn dies führte zwar ausschließlich zu Verbindung **75**, allerdings in deutlich schlechteren Ausbeuten (34 %). In diesem Fall kann sich das voluminöse Borhydrid ausschließlich von der Unterseite an **72** annähern. Sowohl Verbindung **74** als auch Verbindung **75** sind kristallin, an einem Einkristall des Triacetats **75** wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (Abb. 10), die die durch das NMR-Experiment getroffene Zuordnung der *ribo*-Konfiguration für Verbindung **75** vollauf bestätigte.



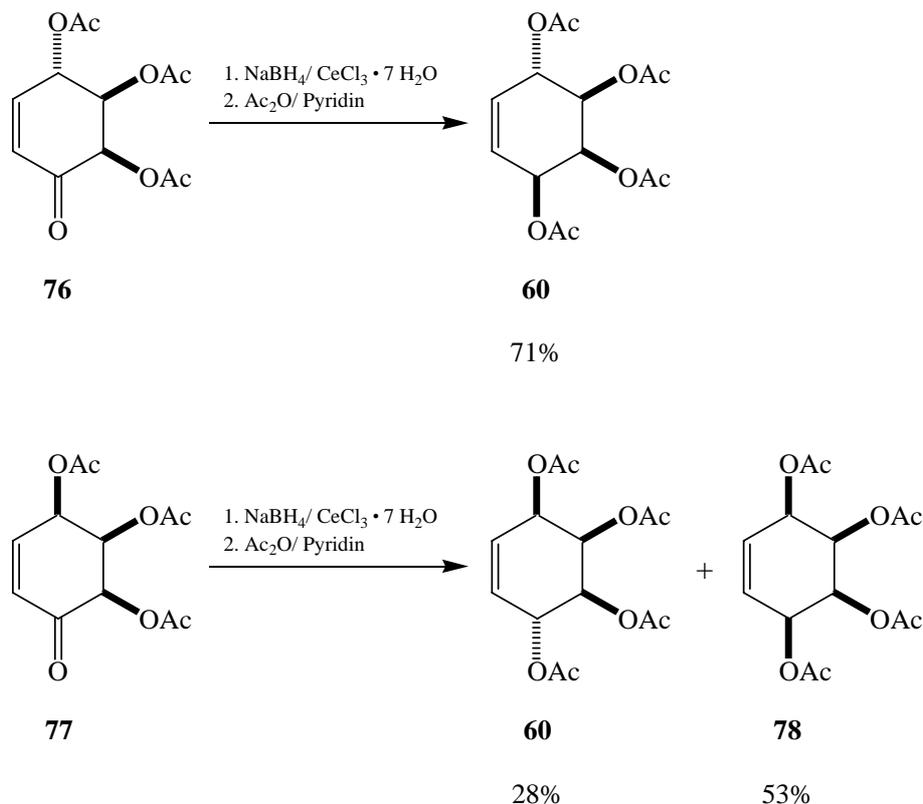
**Abb. 10:** ORTEP-Plot der Verbindung **75**

Sowohl Verbindung **74** als auch Verbindung **75** zeigten bei Umsetzung mit 70 %iger Perchlorsäure in Aceton keinerlei Hydrolyse des verbliebenen Acetals, so dass auch in diesem Fall die solvensfreie Entschützung mit Eisen(III)chlorid auf Kieselgel durchgeführt wurde. Dabei wurden die entsprechenden MICHAEL-Systeme **76** (87 % Ausbeute) sowie **77** (89 % Ausbeute) erhalten. Beide Produkte wurden aus Ethanol kristallisiert, von Verbindung **77** wurde eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt, die bestätigte, dass mögliche Umlagerungen oder Substituentenwanderungen unter den sauren Bedingungen der Deacetalisierung bei Ausbildung des MICHAEL-Systems nicht stattgefunden hatten. Die Kristallstruktur von **77** befindet sich im Anhang.

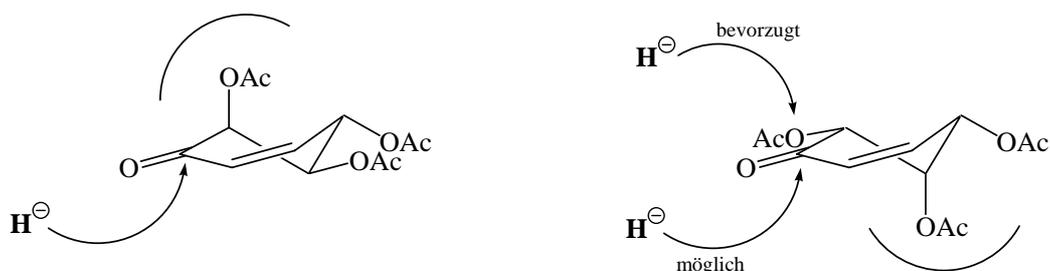
**Schema 62:** Darstellung der MICHAEL-Systeme **76** und **77**



Abschließend wurden die Carbonylfunktionen in **76** und **77** mit dem System NaBH<sub>4</sub>/ CeCl<sub>3</sub> reduziert und die entstandenen Alkoholfunktionen mit Essigsäureanhydrid und Pyridin acetyliert. Aus Verbindung **76** erhielt man ausschließlich racemisches Kondurit C-tetraacetat (**60**) in 71 % Ausbeute, die Umsetzung von **77** lieferte analog zu den Versuchen von VOGEL<sup>[55]</sup> ein Gemisch aus racemischem Kondurit C-tetraacetat (**60**) (28 % Ausbeute) und Kondurit D-tetraacetat (**78**) in 53 %iger Ausbeute, die säulenchromatographisch getrennt und aus Ethanol kristallisiert wurden.

**Schema 63:** Darstellung der Verbindungen **60** und **78** aus **76** und **77**


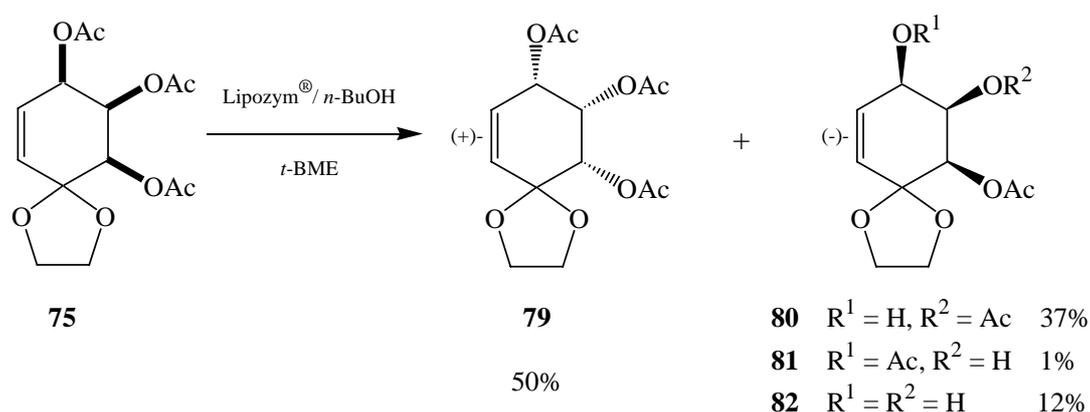
Im Gegensatz zu **77**, bei der die Reduktion der Carbonylfunktion zu den zwei möglichen Isomeren **60** und **78** (nach Acetylierung) führte, entstand bei der Reduktion der Carbonylfunktion in Verbindung **76** nur eines der beiden möglichen Isomere. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die Ce<sup>3+</sup>-Komplexierung der Verbindungen **76** und **77** nicht mehr bevorzugt von einer Seite des Enon-Systems erfolgt, da nur eine axiale Acetoxy-Funktion vorliegt. Die benachbarte axiale Acetoxyfunktion zur Carbonylfunktion in Verbindung **76** verhindert aber den Angriff des Hydrid-Anions von der Oberseite (Abbildung 11 links), die neu gebildete Alkoholatfunktion weist durch die von unten erfolgte Annäherung des Hydrid-Anions nach oben; somit kann ausschließlich der Kondurit C-Abkömmling entstehen.


**Abb. 11:** Reduktion der Verbindungen **76** (links) und **77** (rechts)

Bei der Reduktion der Carbonylfunktion in Verbindung **77** befindet sich der axiale Acetoxysubstituent nicht in direkter Nachbarschaft zur Carbonylfunktion (Abbildung 11 rechts). In diesem Fall ist zwar immer noch die Annäherung des Hydrid-Ions von der sterisch ungehinderten Seite bevorzugt, allerdings ist der Abstand der axialen Acetoxifunktion zur Carbonylfunktion so groß, dass auch das zweite Isomer in geringerem Ausmaß gebildet werden kann.

In diesem ersten Beispiel wurden somit über acht Schritte in jeweils 15 % Gesamtausbeute die beiden Tetraacetate des racemischen Kondurit C **60** und des Kondurit D **78** synthetisiert. Allerdings führte diese Strategie nach der Desymmetrisierung von *meso*-Diacetat **71** bisher nur zu racemischen Zwischenprodukten und racemischem **60**. Deshalb wurde als nächstes eine lipasekatalysierte kinetische Racematspaltung mittels Lipozym<sup>®</sup> der Verbindungen **74** und **75** durchgeführt, um zu enantiomerenreinen Analoga dieser Verbindungen zu gelangen. *Arabino*-konfiguriertes **74** wurde von Lipozym<sup>®</sup> als Substrat allerdings nicht akzeptiert: Auch nach über einem Monat war laut Dünnschichtchromatogramm keinerlei Umsatz zu beobachten, das Edukt **74** wurde quantitativ zurückgewonnen. *Ribo*-konfiguriertes **75** dagegen zeigte bereits nach wenigen Minuten deutlichen Umsatz, der nach drei Tagen beendet war. Säulenchromatographisch konnten vier Verbindungen abgetrennt werden: Zuerst wurde das nicht umgesetzte (+)-Triacetat **79** in 50 %iger Ausbeute isoliert. Monoalkohol **80** wurde zu 37 % isoliert, Monoalkohol **81** trat nur in Spuren auf, und in 12 % Ausbeute wurde Diol **82** gewonnen. Alle Verbindungen konnten aus Ethanol kristallisiert werden.

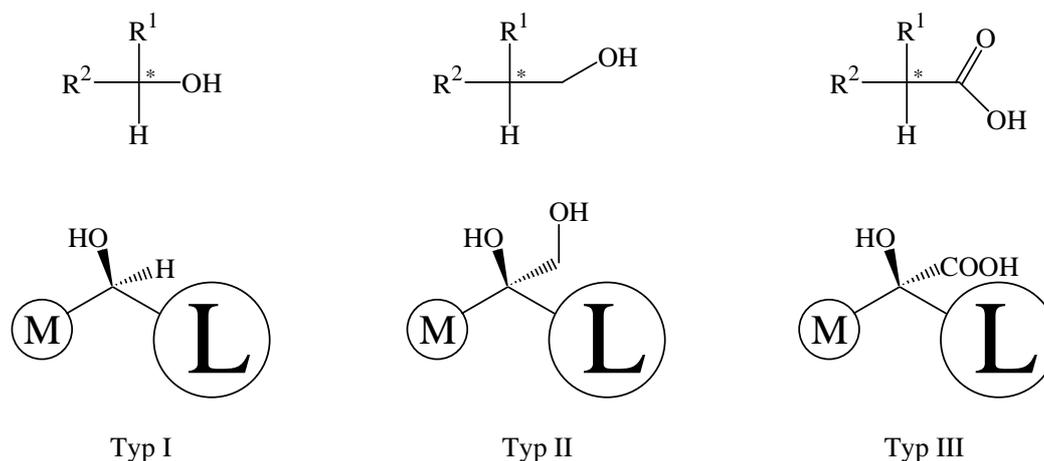
**Schema 64:** Lipozym<sup>®</sup>-katalysierte kinetische Racematspaltung der Verbindung **75**



Die absolute Konfiguration des (-)-Enantiomeren wurde durch eine Kristallstrukturanalyse des (+)-MOSHER-Esters von **80** zu (8*R*,9*R*,10*R*) bestimmt. Der Ester wurde durch Umsetzung von **80** mit (+)-MOSHER's Säurechlorid und anschließende Kristallisation aus Ethanol erhalten; die Kristallstruktur befindet sich im Anhang. Die über GC ermittelten Enantiomerenüberschüsse für Verbindung **79** und Triacetat **83**, das durch vollständige

Umsetzung von **80** mit Essigsäureanhydrid und Pyridin erhalten wurde, lagen jeweils bei über 99.5 % ee, d. h. das entsprechende andere Enantiomer konnte nicht detektiert werden.

KAZLAUSKAS und Mitarbeiter entwickelten aus empirischen Untersuchungen und Literaturanalysen von lipasekatalysierten Verseifungen sekundärer Alkohole eine Regel zur Enantiopräferenz von Lipasen, die auf der Raumerfüllung der Substituenten am Edukt beruht<sup>[192]</sup>. Bei Substraten des Typs I (Abb. 12), die am asymmetrischen Zentrum einen mittelgroßen („M“) und einen großen Rest („L“) tragen, wird das in der Abb. 12 dargestellte Enantiomer bevorzugt umgesetzt. Diese auf fast alle Lipasen zutreffende Regel wird als „KAZLAUSKAS-Regel“ bezeichnet und bezieht sich sowohl auf Hydrolyse von Estern sekundärer Alkohole als auch die Veresterung sekundärer Alkohole. CYGLER belegte die „KAZLAUSKAS-Regel“ durch kristallographische Untersuchungen an zwei Komplexen der Lipase aus *Candida rugosa* mit Enantiomeren vom Typ I, die er beide kristallisieren konnte. Dabei zeigte sich, dass das bevorzugte (*R*)-Enantiomer mehr Wasserstoffbrückenbindungen im aktiven Zentrum des Enzyms ausbildete als das (*S*)-Enantiomer<sup>[193]</sup>.

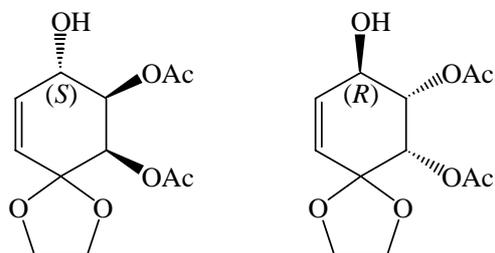


**Abb. 12:** „KAZLAUSKAS-Regel“

Bei Lipase-katalysierten Racematspaltungen primärer Alkohole mit dem Asymmetriezentrum am benachbarten Kohlenstoffatom (Typ II) lässt sich nur eingeschränkt vorhersagen, welches Enantiomer bevorzugt umgesetzt wird; die Regel gilt nicht, wenn direkt am asymmetrischen Kohlenstoffatom ein Sauerstoffatom gebunden ist<sup>[194,195]</sup>. Auch die Vorhersage des umgesetzten Enantiomers bei lipasekatalysierten Racematspaltungen von Estern chiraler Carbonsäuren mit aliphatischen Alkoholen betrifft häufig das Enantiomer des Typs III, allerdings nicht so exakt wie bei der eigentlichen „KAZLAUSKAS-Regel“<sup>[196,197]</sup>.

Tatsächlich entspricht Monoalkohol **80** exakt dem Enantiomer, das die „KAZLAUSKAS-Regel“ vorhersagt. Laut dieser Regel sollte aber auch eines der beiden Enantiomere von Verbindung **74** von der Lipase akzeptiert werden: Das Enantiomer in Abbildung 13 links besitzt zwar die falsche Konfiguration, das Enantiomer in Abbildung 13 rechts weist aber die

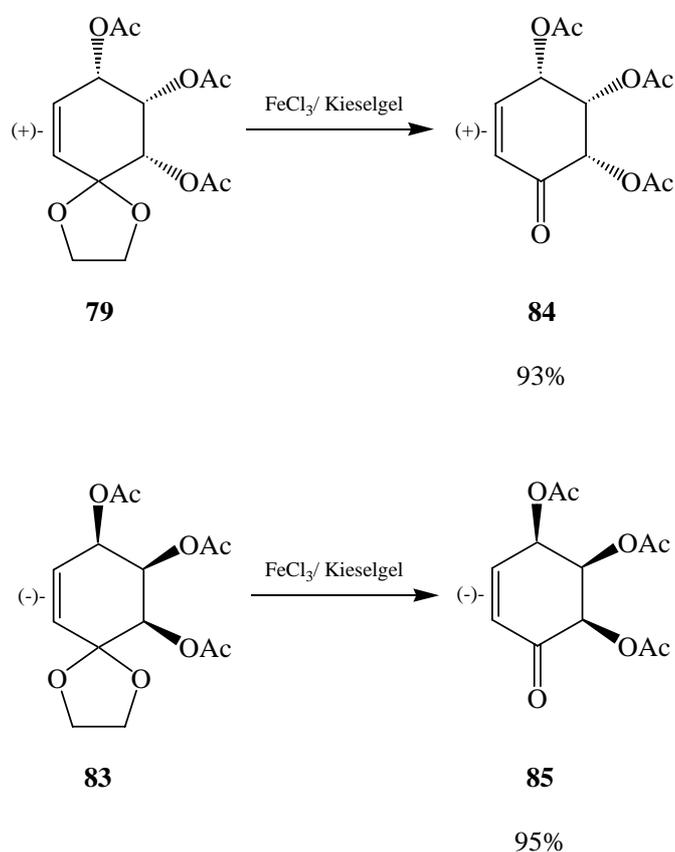
erforderliche (*R*)-Konfiguration auf. Der Grund für die nicht erfolgte Umsetzung von **74** durch Lipozym<sup>®</sup> kann somit nur in der Geometrie von **74** liegen, das einfach nicht in das aktive Zentrum des Enzyms hineinpasst.



**Abb. 13:** Enantiomere Alkohole aus Verbindung **74**

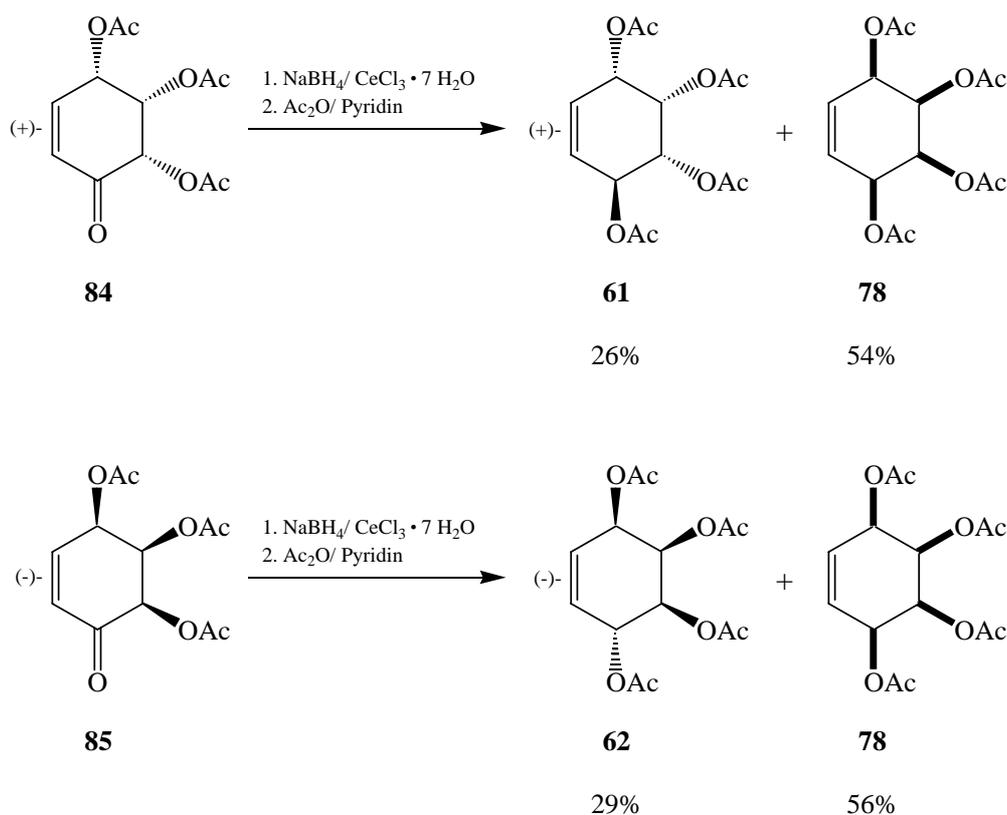
Auf die Suche nach einer geeigneten Lipase für die Umsetzung von **74** durch ein Enzymscreening wurde im Rahmen dieser Arbeit verzichtet. Wurden die enantiomerenreinen Triacetate **79** und **83** drei Tage mit Eisen(III)chlorid auf Kieselgel solvensfrei behandelt, so konnten nach der Aufarbeitung die entsprechenden enantiomerenreinen MICHAEL-Systeme **84** (93 % Ausbeute) und **85** (95 % Ausbeute) isoliert und kristallisiert werden.

**Schema 65:** Darstellung der MICHAEL-Systeme **84** und **85**



Wurden die Carbonylfunktionen in **84** und **85** mit dem System  $\text{NaBH}_4/\text{CeCl}_3$  reduziert und die entstandenen Alkoholfunktionen mit Essigsäureanhydrid und Pyridin acetyliert, erhielt man aus Verbindung **84** nach säulenchromatographischer Trennung ein Gemisch aus (+)-Kondurit C-tetraacetat (**61**) in 26 %iger Ausbeute und Kondurit D-tetraacetat (**78**) (54 % Ausbeute), die Umsetzung von **85** lieferte nach säulenchromatographischer Trennung ein Gemisch aus (-)-Kondurit C-tetraacetat (**62**) (29 % Ausbeute) und Kondurit D-tetraacetat (**78**) in 56 %iger Ausbeute.

**Schema 66:** Darstellung der Verbindungen **61**, **62** und **78** aus **84** und **85**



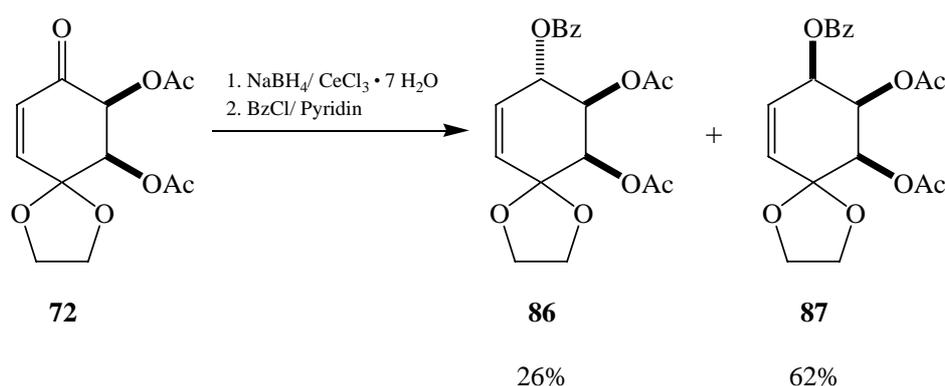
Durch dieses in dieser Arbeit entwickelte Synthesekonzept waren sowohl racemische als auch enantiomerenreine tetraacetylierte Kondurite C und D und deren entsprechende Zwischenstufen darzustellen. Daraufhin wurde versucht, dasselbe Konzept auf die Darstellung enantiomerenreiner schutzgruppendifferenzierter Kondurite C und D zu erweitern.

#### 4.8.3 Monobenzoylierte Kondurite C und D aus *meso*-Diacetat (**71**)

Da durch die zweifache Mono-Deacetalisierung jeweils nur eine neue Alkoholfunktion (nach

Reduktion der Carbonylfunktion) generiert wird, sollte sich diese auch mit anderen Schutzgruppen als Acetaten versehen lassen. Deshalb wurden zunächst nach Reduktion der Carbonylfunktion in Verbindung **72** durch Umsetzung der entstandenen Alkohole mit Benzoylchlorid und Pyridin die beiden isomeren Monobenzoate **86** und **87** dargestellt. *Arabino*-konfiguriertes **86** wurde nach säulenchromatographischer Trennung in 26 % Ausbeute erhalten, *ribo*-konfiguriertes **87** fiel zu 62 % an.

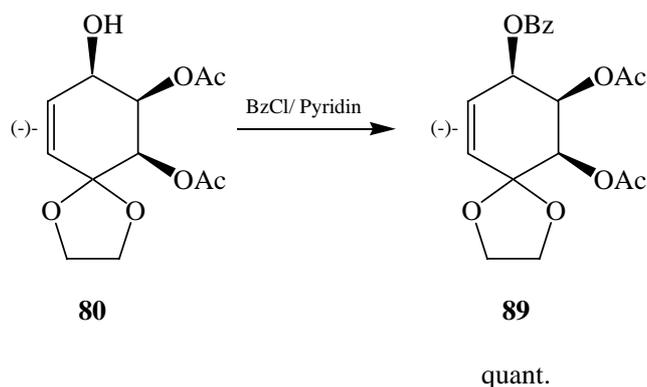
**Schema 67:** Synthese der Verbindungen **86** und **87**



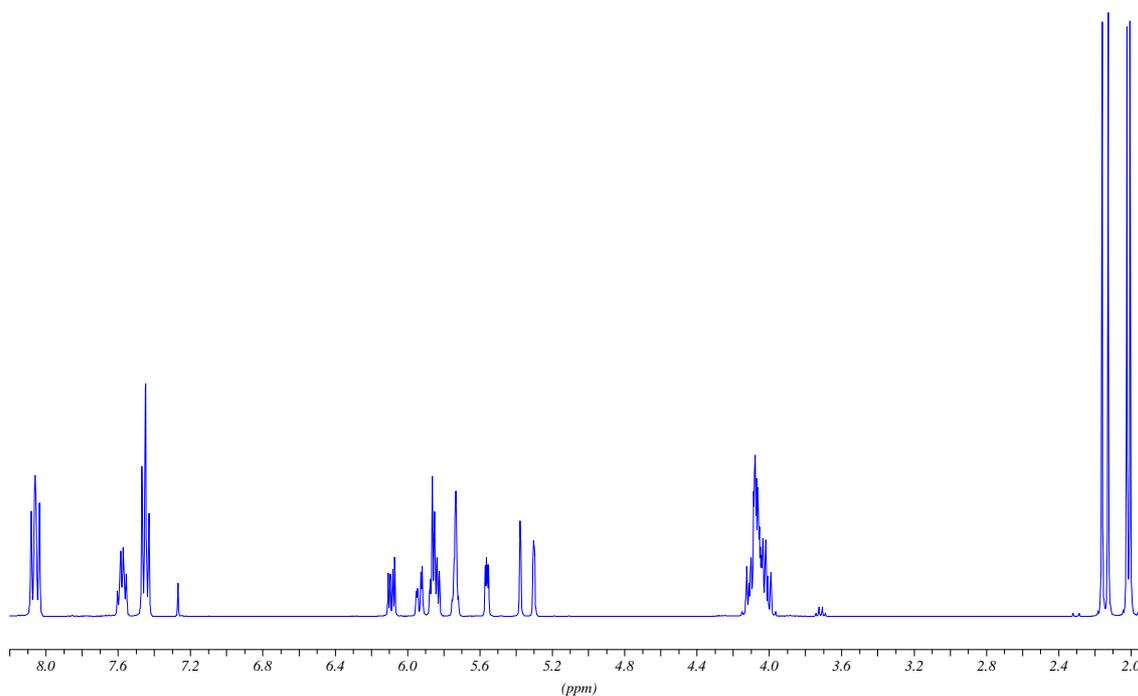
Erstaunlicherweise erschien in den NMR-Experimenten bei Verbindung **87** jedes Protonen- bzw. Kohlenstoffsignal doppelt. Da laut Dünnschichtchromatogramm Monobenzoat **87** nur einen Produktfleck bildete, das andere mögliche Isomer **86** von überhaupt nur zwei möglichen Regioisomeren aber über Säulenchromatographie vollständig abgetrennt worden war, wurde zunächst vermutet, dass zwei unterschiedliche Konformationen der Verbindung **87** beobachtet worden waren. Bei temperaturabhängigen NMR-Experimenten (RT bis 120°C) konnte diese Vermutung allerdings nicht bestätigt werden. Wurde Verbindung **87** mit Eisen(III)chlorid auf Kieselgel solvensfrei drei Tage umgesetzt, so wurde das entsprechende kristalline MICHAEL-System **88** erhalten (92 % Ausbeute), das im NMR-Experiment jedes Signal nur einmal aufwies. Das Phänomen der Peakverdopplung trat also weder im Schritt vor der Bildung von **87** (Verbindung **72**), noch im Folgeschritt (Verbindung **88**), noch beim korrespondierenden Triacetat **75** oder dem Regioisomer **86** auf. Die hohen Ausbeuten an reinem **88** schlossen die Existenz eines Nebenproduktes bei der Isolierung von **87** ebenfalls aus. SCHURIG<sup>[198]</sup> erwähnte in einem Artikel über Lanthaniden-Shift-Reagenzien einen NMR-Effekt, bei dem für nicht enantiomerenreine Mischungen bzw. Racemate Signalverdopplung auftreten kann<sup>[199-203]</sup>. Dieser Effekt entsteht durch Bildung unterschiedlicher, sich in Lösung selbst anordnender homochiraler und heterochiraler Molekülkomplexe, die zu verschiedenen diastereomeren Wechselwirkungen der reinen Enantiomere (*R,R* bzw. *S,S*) und des Racemats (*R,S* bzw. *S,R*) führen. Ein solcher Effekt ist durch die diastereotopie Differenzierung im racemischen **87** durch die prostereogene

Ethylenacetal-Gruppe sehr wohl möglich. Die Signalverdopplung sollte bei den reinen Enantiomeren allerdings nicht auftreten. Eine Lipozym<sup>®</sup>-katalysierte kinetische Racematspaltung von **87** führte im Gegensatz zu Triacetat **75** allerdings zu keinerlei Umsetzung, das (-)-Enantiomer **89** konnte aber durch Umsetzung des enantiomerenreinen **80** mit Benzoylchlorid und Pyridin in quantitativer Ausbeute gewonnen werden.

**Schema 68:** Darstellung von enantiomerenreinem **89** aus **80**



Tatsächlich zeigte sich im Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von Racemat **87** (Abbildung 14) und (-)-Enantiomer **89** (Abbildung 15), dass der Effekt der Signalverdopplung bei der enantiomerenreinen Verbindung **89** nicht auftritt.



**Abb. 14:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Racemat **87** mit Signalverdopplung

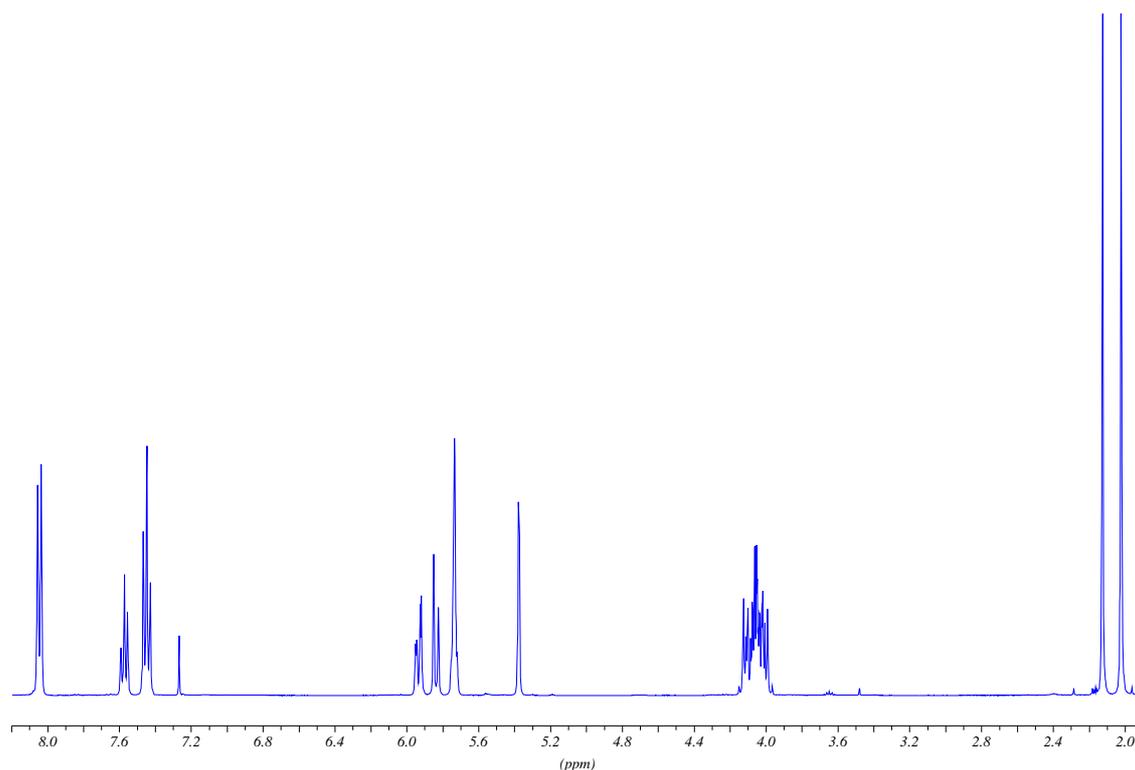
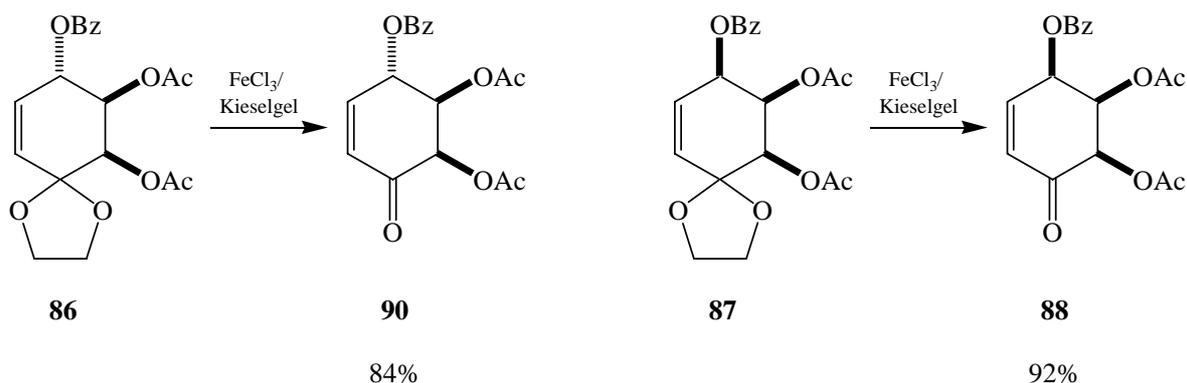


Abb. 15:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von (-)-Enantiomer **89** ohne Signalverdopplung

Das eigentliche Synthesekonzept wurde daraufhin weiter verfolgt, indem auch Verbindung **86** analog zu **87** in das entsprechende MICHAEL-System **90** (84 % Ausbeute) überführt wurde.

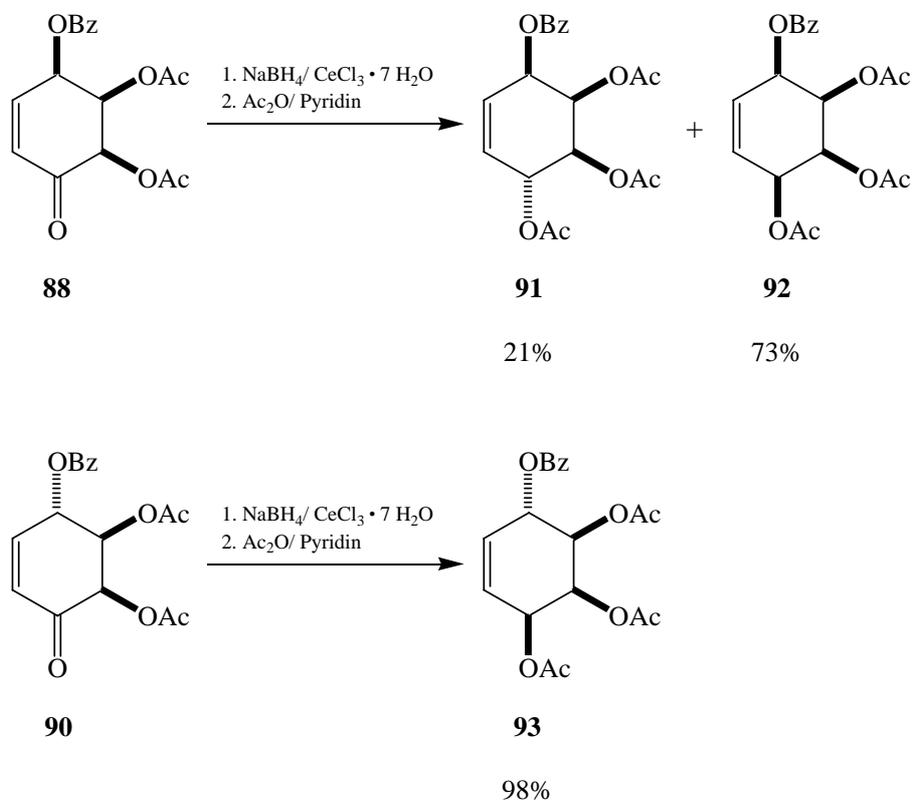
**Schema 69:** Darstellung der MICHAEL-Systeme **88** und **90**



Anschließend wurden die Carbonylfunktionen in **88** und **90** wieder mit  $\text{NaBH}_4/\text{CeCl}_3$  reduziert und die entstandenen Alkohole mit Essigsäureanhydrid und Pyridin acetyliert. Aus Verbindung **88** erhielt man die racemischen Monobenzoate des Kondurit C **91** (21 % Ausbeute) und des Kondurit D **92** (73 % Ausbeute), Verbindung **90** führte ausschließlich zum

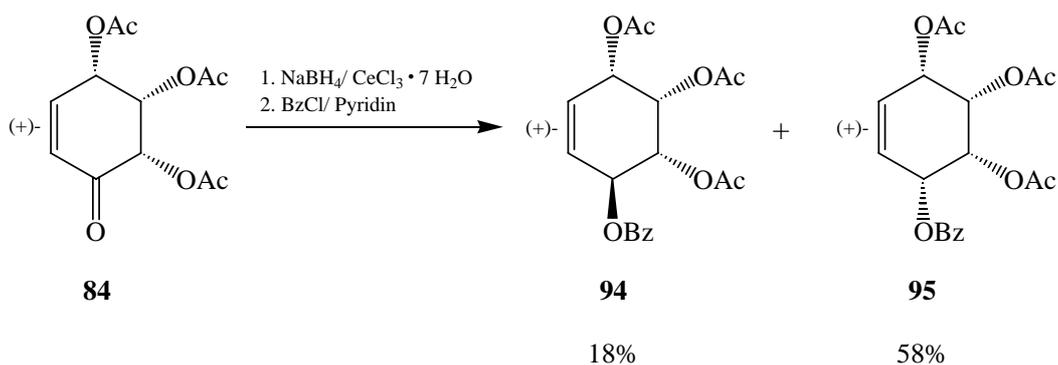
racemischen Monobenzoat des Kondurit C **93** in 98 %iger Ausbeute.

**Schema 70:** Darstellung der racemischen Monobenzoate **91**, **92** und **93**



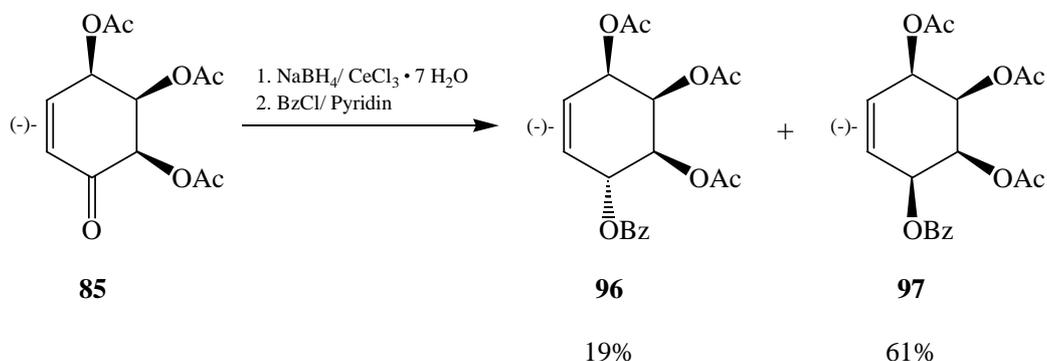
Die Synthese der entsprechenden enantiomerenreinen Benzoate erfolgte durch Umsetzung der enantiomerenreinen Verbindungen **84**, **85** und **89**. Zuerst wurde (+)-Triacetat **84** mit den in dieser Arbeit verwendeten Methoden (erst Reduktion mit  $\text{NaBH}_4 / \text{CeCl}_3$ , dann Benzoylierung mit Benzoylchlorid und Pyridin) und anschließender Säulenchromatographie in die enantiomerenreinen (+)-Kondurit C-Benzoat **94** (18 % Ausbeute) und (+)-Kondurit D-Benzoat **95** (58 % Ausbeute) überführt.

**Schema 71:** Darstellung der Verbindungen **94** und **95**



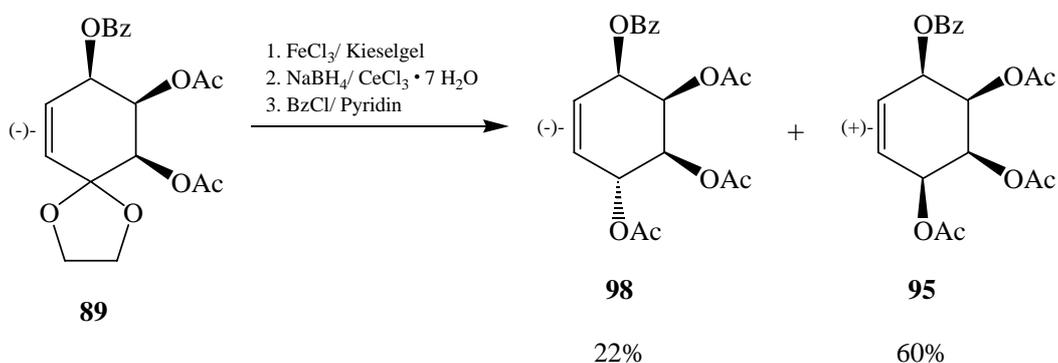
Durch analoge Reaktionsführung wurde aus (-)-Triacetat **85** das enantiomerenreine (-)-Kondurit C-Benzoat **96** in 19 % Ausbeute und enantiomerenreines (-)-Kondurit D-Benzoat **97** in 61 %iger Ausbeute ebenfalls nach säulenchromatographischer Trennung gewonnen.

**Schema 72:** Darstellung der Verbindungen **96** und **97**



Schließlich wurde noch Verbindung **89** ohne Isolierung von Zwischenprodukten in drei Schritten in das enantiomerenreine (-)-Kondurit C-Benzoat **98** (22 % Ausbeute) umgewandelt, dabei wurde auch das (+)-Kondurit D-Benzoat **95** in 60 %iger Ausbeute säulenchromatographisch abgetrennt.

**Schema 73:** Darstellung der Verbindungen **98** und **95** aus **89**

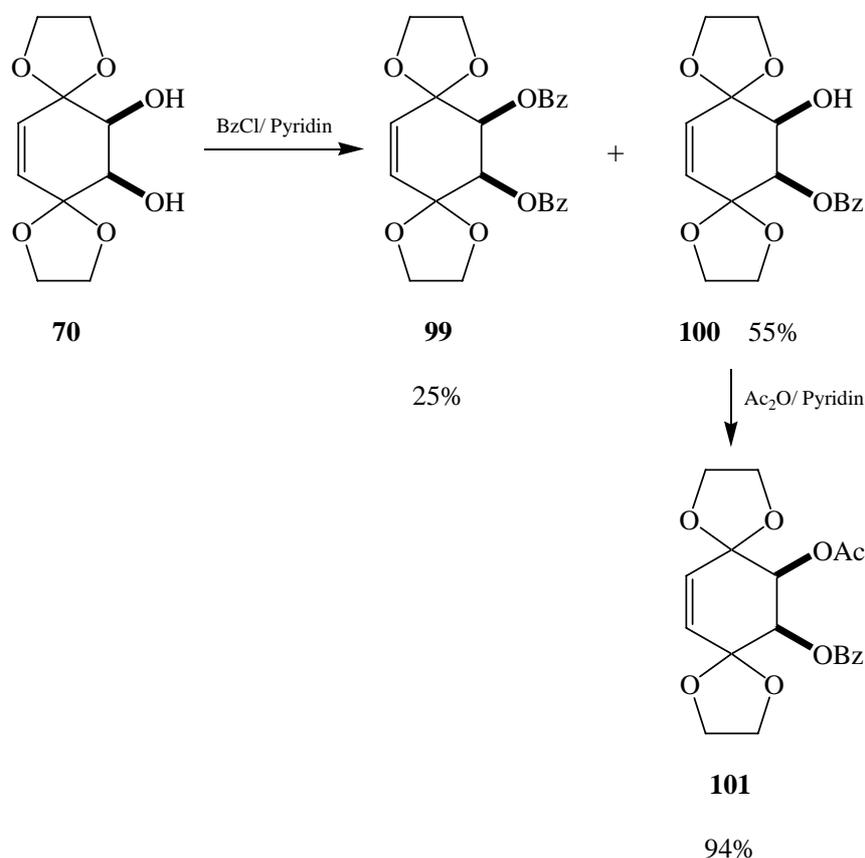


Durch die hier vorgestellten Synthesestrategien waren somit eine Vielzahl enantiomerenreiner und schutzgruppendifferenzierter Kondurite D und C zugänglich. Eine nochmalige Erweiterung dieses Konzeptes sollte durch Verwendung einer anderen Ausgangsverbindung erfolgen: Durch Desymmetrisierung des *meso*-Diols **70** wurde diese Voraussetzung geschaffen.

#### 4.8.4 Monobenzoylierte Kondurite C und D aus Monobenzoat (100)

Wurde das *meso*-Diol **70** mit nur einem Mol-Äquivalent Benzoylchlorid und Pyridin umgesetzt, so wurden laut Dünnschichtchromatogramm zwei neue Produkte bei nicht vollständigem Umsatz des Eduktes **70** gebildet. Nach säulenchromatographischer Trennung wurden 25 % des *meso*-Dibenzoates **99** sowie der gewünschte Mono-Akohol **100** in 55 %iger Ausbeute erhalten, nicht umgesetztes Edukt **70** konnte zu 19 % reisoliert werden. Der Monoalkohol **100** wurde anschließend mit Essigsäureanhydrid und Pyridin in 94 % Ausbeute in die ebenfalls unsymmetrische Verbindung **101** überführt. Die Verbindungen **99** bis **101** konnten alle aus Ethanol kristallisiert werden.

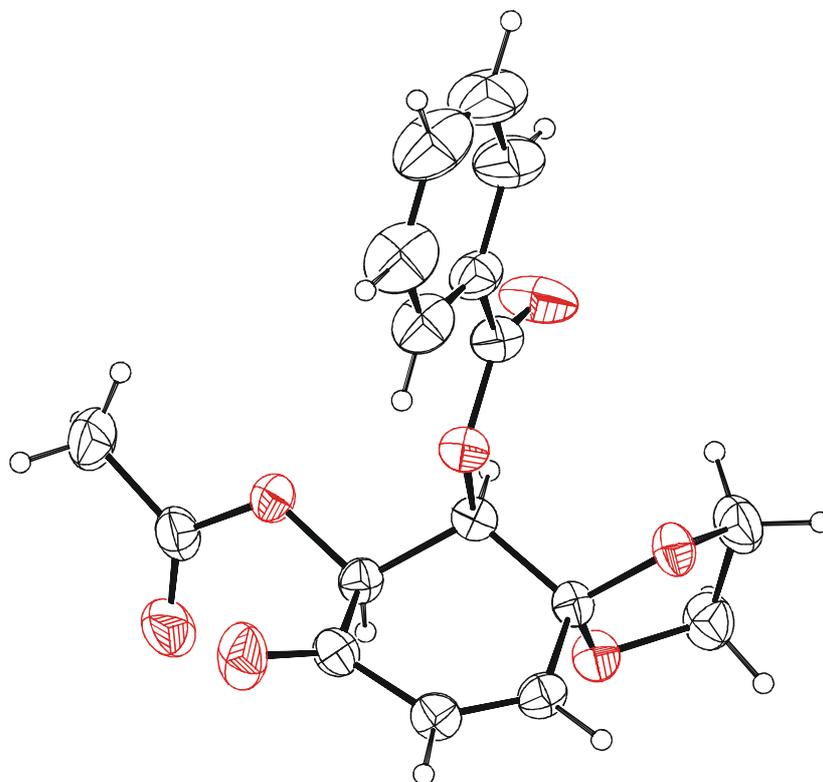
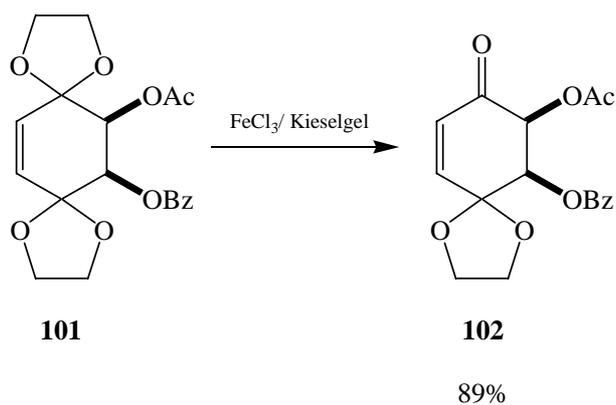
**Schema 74:** Desymmetrisierung von *meso*-Diol **70**



Eine mono-Deacetalisierung von Verbindung **101** mit Eisen(III)chlorid auf Kieselgel sollte nach statistischen Überlegungen zu einer eins zu eins-Mischung zweier verschiedener Produkte führen, da eine Diskriminierung der beiden Ethylenacetalfunktionen durch die LEWIS-Säure nicht zu erwarten war. Im Dünnschichtchromatogramm war allerdings nur die Entstehung eines einzelnen Produktfleckes zu beobachten. Nach der Aufarbeitung wurde durch Kristallisation aus Di-isopropylether ein kristallines Produkt **102** in 89 %iger Ausbeute

erhalten, das im NMR-Experiment tatsächlich als nur eine einzige Verbindung charakterisiert wurde. Allerdings konnte auch durch zweidimensionale NOESY-Experimente dessen Schutzgruppenmuster nicht ermittelt werden. Erst eine Kristallstrukturanalyse (Abbildung 16) lieferte den Beweis, dass bei der Mono-Deacetalisierung von **101** ausschließlich Verbindung **102** gebildet wurde, bei der sich der Benzoyloxysubstituent in direkter Nachbarschaft zum Ethylenacetal befindet.

**Schema 75:** Darstellung von Verbindung **102**

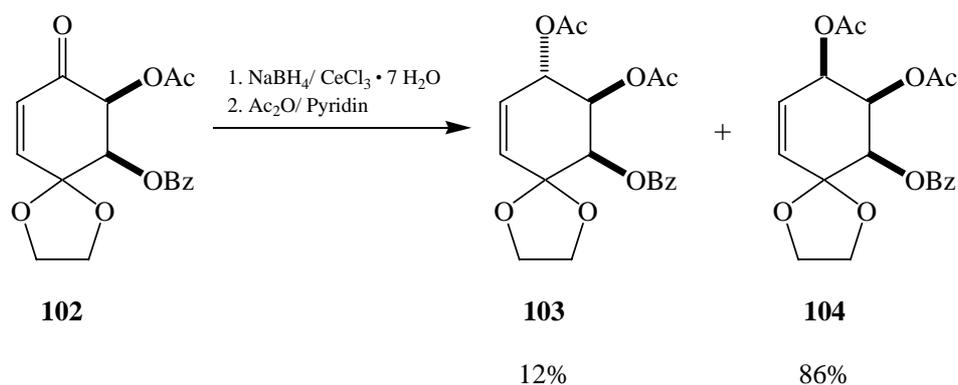


**Abb. 16:** ORTEP-Plot der Verbindung **102**

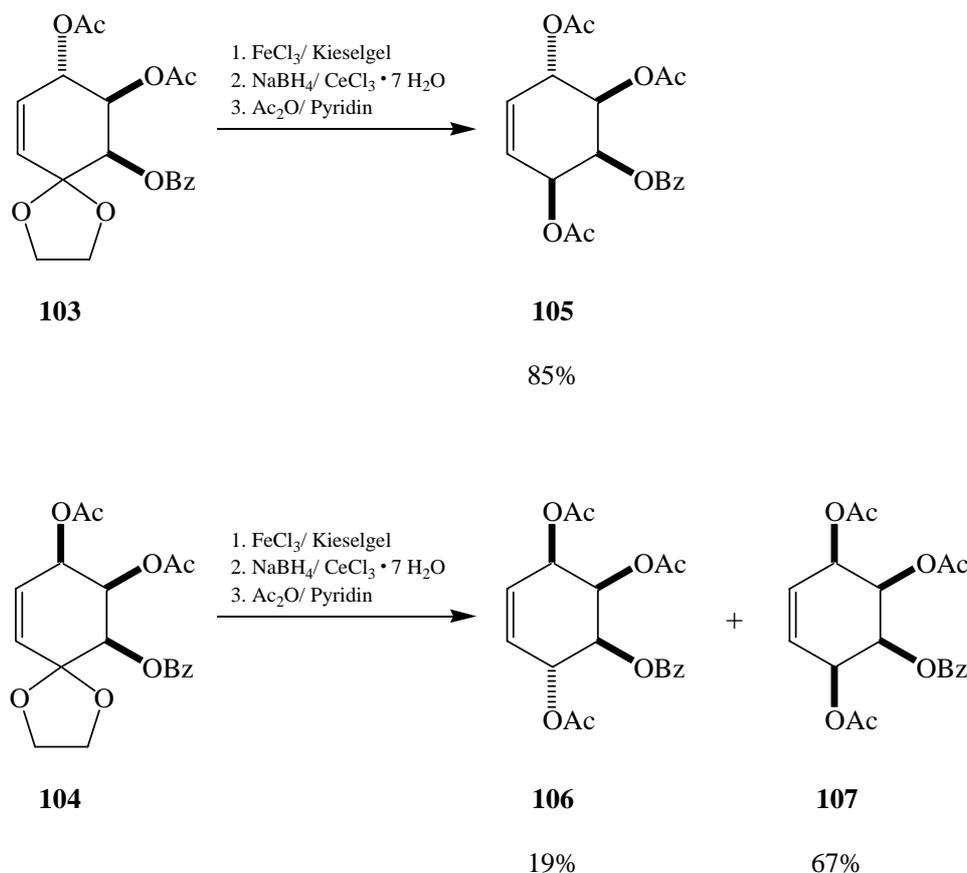
Eine Erklärung für das Auftreten ausschließlich eines Isomeren bei der Mono-Deacetalisierung von **101** kann die leichtere Zugänglichkeit der LEWIS-Säure zum der Acetoxygruppe benachbarten acetalischen Zentrum sein, da der Acetoxy substituent aus sterischer Sicht die Annäherung der LEWIS-Säure an das Acetal im Vergleich zum Benzoyloxysubstituenten weniger behindert. Darüber hinaus spielen auch elektronische Effekte eine Rolle, da der Aromat durch Komplexierung die Acidität der LEWIS-Säure abschwächen kann und somit einen Angriff auf das ihm benachbarte Acetal verhindert.

Wird die Carbonylfunktion in Verbindung **102** mit  $\text{NaBH}_4/\text{CeCl}_3$  reduziert und der Alkohol anschließend mit Essigsäureanhydrid und Pyridin acetyliert, erhält man nach säulenchromatographischer Trennung *arabino*-konfiguriertes Monobenzoat **103** in 12 %iger Ausbeute und *ribo*-konfiguriertes Monobenzoat **104** in 86 % Ausbeute. Das Produktverhältnis der beiden kristallinen Verbindungen **103** und **104** von eins zu sieben lässt sich auf den noch größeren Raumbedarf des Benzoatrestes zurückführen, der die Annäherung des Hydrid-Anions trotz Blockierung der Molekül-Unterseite durch das  $\text{Ce}^{3+}$ -Kation noch mehr erschwert als im Fall der diacetylierten Verbindung **72** (vgl. Abb. 9).

#### Schema 76: Synthese der regioisomeren Verbindungen **103** und **104**



Eine Lipozym<sup>®</sup>-katalysierte kinetische Racematspaltung von **103** und **104** führte nicht zu den gewünschten Enantiomeren, da **103** und **104** vom Enzym nicht als Substrat akzeptiert wurden. Die Umwandlung der Verbindungen **103** und **104** in die entsprechenden racemischen Kondurite gelang in drei Schritten nach den in dieser Arbeit entwickelten Methoden ohne Isolierung der Carbonyl-Zwischenstufe. Verbindung **103** führte in 85 %iger Ausbeute zum racemischen Kondurit C-Monobenzoat **105**, die Umsetzung von Verbindung **104** lieferte nach säulenchromatographischer Trennung das entsprechende racemische Kondurit C-Monobenzoat **106** (19 % Ausbeute) und racemisches Kondurit D-Monobenzoat **107** in 67 % Ausbeute. Die andere Produktverteilung von **106** und **107** von eins zu 3,5 im Vergleich zu Verbindung **77** ist durch die größere Raumerfüllung des Benzoësäurerestes bei der Reduktion von **104** zu erklären (vgl. Abb. 11).

**Schema 77:** Darstellung der Verbindungen **105**, **106** und **107**

Durch dieses Synthesekonzept waren somit zwei der möglichen vier Isomere eines racemischen Kondurit C, dessen Alkohlfunktionen durch drei Acetat- und eine Benzoatgruppe geschützt waren, zugänglich. Die beiden anderen Isomere konnten bereits in Kap. 4.8.3 dieser Arbeit sowohl in racemischer als auch in enantiomerenreiner Form dargestellt werden. Eine Lipozym<sup>®</sup>-katalysierte kinetische Racematspaltung sollte auch die Verbindungen **105** und **106** in die entsprechenden Enantiomere auftrennen. Dabei wurde gleichzeitig auch das Verhalten der racemischen Isomere **91** und **93** gegenüber dieser Lipase untersucht. Bei der Durchführung der Racematspaltungen zeigte sich zwar in allen vier Fällen rascher Umsatz, allerdings war dünnschichtchromatographisch die Entstehung einer Vielzahl nicht trennbarer UV- und nicht UV-aktiver Produkte zu beobachten: Lipozym<sup>®</sup> diskriminierte auch in diesem Fall nicht zwischen aliphatischen und aromatischen Estern. Lediglich das nicht umgesetzte jeweilige (+)-Enantiomer als unpolarste Substanz war eindeutig zu detektieren. Somit war diese Methode zwar geeignet, um das entsprechende (+)-Enantiomer abzutrennen, die Gewinnung der schutzgruppendifferenzierten (–)-Enantiomere in guten Ausbeuten war auf diesem Weg aber nicht möglich. Zur Ermittlung der Enantiomerenüberschüsse wurde jedoch jeder Ansatz säulenchromatographisch aufgearbeitet. Dabei wurde zuerst das jeweilige (+)-Enantiomer abgetrennt. Anschließend wurde die nächste

UV-aktive, polarere Substanz isoliert, die mit Essigsäureanhydrid und Pyridin peracetyliert wurde; auf diese Weise gelangte man in geringen Mengen zu den entsprechenden (-)-Enantiomeren. Alle anderen nicht trennbaren Produkte wurden vereinigt, mit Ammoniak in Methanol vollständig deacyliert und anschließend mit Essigsäureanhydrid und Pyridin in das entsprechende (-)-Kondurit C-tetraacetat (**62**) überführt. Die Ergebnisse der Lipozym<sup>®</sup>-katalysierten kinetischen Racematspaltungen der isomeren Verbindungen **91**, **93**, **105** und **106** sind in Tabelle 6 zusammengefaßt.

**Tab. 6:** Racematspaltungen der Verbindungen **91**, **93**, **105** und **106** mit Lipozym<sup>®</sup>

Racemat	(+)-Enantiomer	(-)-Enantiomer (nach Acetylierung)	<b>62</b> (nach Deacylierung, Acetylierung)
<b>91</b>	<b>108</b> 50 % Ausbeute > 99.5 % ee	<b>98</b> 8 % Ausbeute > 99.5 % ee	40 % Ausbeute
<b>93</b>	<b>94</b> 50 % Ausbeute > 99.5 % ee	<b>96</b> 6 % Ausbeute > 99.5 % ee	41 % Ausbeute
<b>105</b>	<b>109</b> 50 % Ausbeute > 99.5 % ee	<b>110</b> 13 % Ausbeute > 99.5 % ee	33 % Ausbeute
<b>106</b>	<b>111</b> 50 % Ausbeute > 99.5 % ee	<b>112</b> 14 % Ausbeute > 99.5 % ee	33 % Ausbeute

Die mittels GC ermittelten Enantiomerenüberschüsse lagen für alle Verbindungen bei über 99.5 % ee, das jeweils andere Enantiomer konnte nicht detektiert werden. Durch die gaschromatographischen Daten der (-)-Enantiomere **96**, **98**, **110** und **112** und Vergleich der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren konnte jetzt auch eine eindeutige Zuordnung der bei der Racematspaltung von Kondurit C-tetraacetat (**60**) entstandenen Isomere (Kap. 4.6.2) über deren Benzoate erfolgen. Wie die von BÄCKVALL verwendete Lipase aus *C. rugosa* verseift auch Lipozym<sup>®</sup> die Positionen 1 und 4, beim Tetraacetat **60** als Substrat bleibt die Verseifung aber auf der Stufe der Monoalkohle stehen. Eine Erklärung für dieses Phänomen kann eine unterschiedliche Geometrie des aktiven Zentrums der beiden Lipasen sein: Die schnell entstehenden Monoalkohole müssen das aktive Zentrum des Lipozym<sup>®</sup> verlassen, sich sozusagen einmal umdrehen, damit auch die jeweils andere Position verseift werden kann.

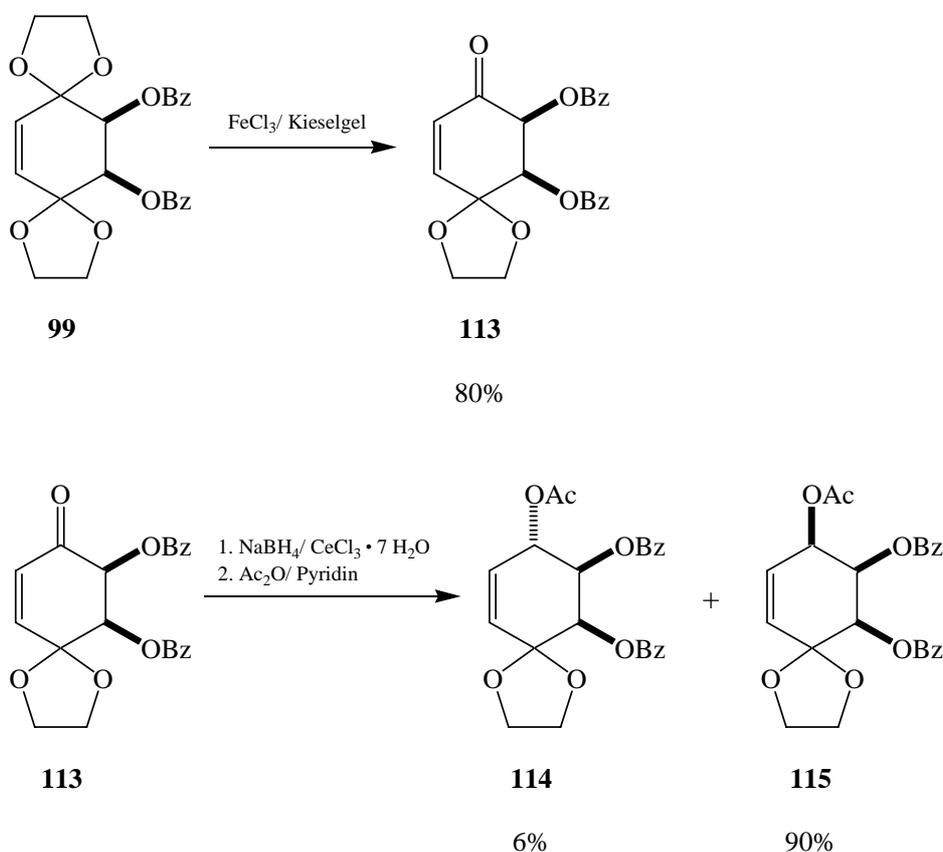
Dadurch passen diese „neuen“ Substrate nicht mehr in das aktive Zentrum des Lipozym<sup>®</sup> (im Gegensatz zu *C. rugosa*) hinein.

Lipozym<sup>®</sup>-katalysierte Umsetzungen der Kondurit D-Abkömmlinge **92** und **107** führten zu uneinheitlichen, nicht trennbaren Gemischen und wurden deshalb nicht weiter verfolgt.

#### 4.8.5 Dibenzoylierte Kondurite C und D aus *meso*-Dibenzoat (**99**)

Als letzte Ausgangsverbindung für eine *de novo*-Synthese der Kondurite C und D wurde *meso*-Dibenzoat **99** gewählt. Die Reaktionsdauer der Mono-Deacetalisierung von **99** zu Verbindung **113** durch Eisen(III)chlorid auf Kieselgel betrug in diesem Fall mehr als fünf Tage, Enon **113** wurde nach Kristallisation in 80 %iger Ausbeute erhalten. Die Reduktion der Carbonylverbindung in **113** mit NaBH<sub>4</sub>/ CeCl<sub>3</sub> und anschließende Acetylierung der entstandenen Alkoholfunktion mit Essigsäureanhydrid und Pyridin führte zu einer eins zu 15-Mischung der Verbindungen **114** und **115**, die säulenchromatographisch getrennt wurden. *Arabino*-**114** fiel als Schaum an (6 % Ausbeute), *ribo*-**115** wurde aus Di-isopropylether kristallisiert und in 90 %iger Ausbeute gewonnen.

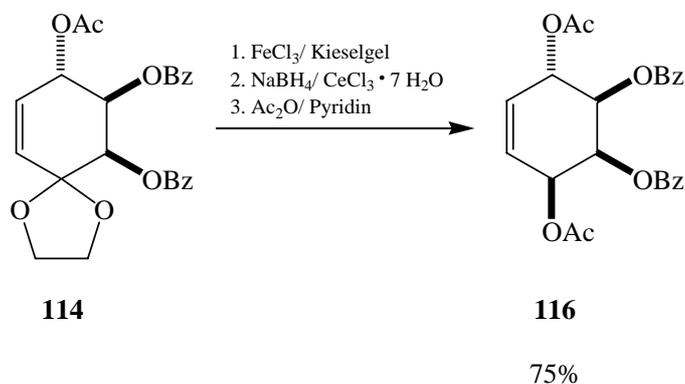
**Schema 78:** Synthese der Verbindungen **114** und **115** aus Verbindung **99**



Die Präferenz zwischen *arabino*- und *ribo*-konfiguriertem Produkt bei der Reduktion des Enons **113** (1 : 15) wurde nochmals deutlich zur *ribo*-konfigurierten Verbindung verschoben, da in diesem Fall zwei raumerfüllende Benzoyloxysubstituenten die Annäherung des Hydrid-Anions an das Enon von der Oberseite zusätzlich erschweren. Diese Beobachtung bestätigt die an Enon **102** (1 : 7) und Enon **72** (1 : 2) gemachten Schlußfolgerungen.

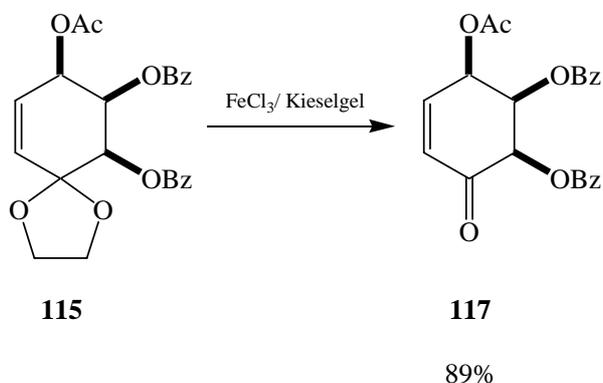
Dass die solvensfreie Deacetalisierung mit Eisen(III)chlorid auf Kieselgel nicht nur mit kristallinen Verbindungen, sondern auch mit Verbindungen gelingt, die als Schaum anfallen, wurde an der Umsetzung von **114** zu Verbindung **116** gezeigt: Ohne Isolierung des nach der Hydrolyse des Acetals entstehenden MICHAEL-Systems gelangte man unter Anwendung der in dieser Arbeit entwickelten Methoden in drei Schritten in 75 %iger Ausbeute zum racemischen Kondurit C-Abkömmling **116**, der aus Ethanol kristallisiert wurde.

**Schema 79:** Darstellung von Verbindung **116**



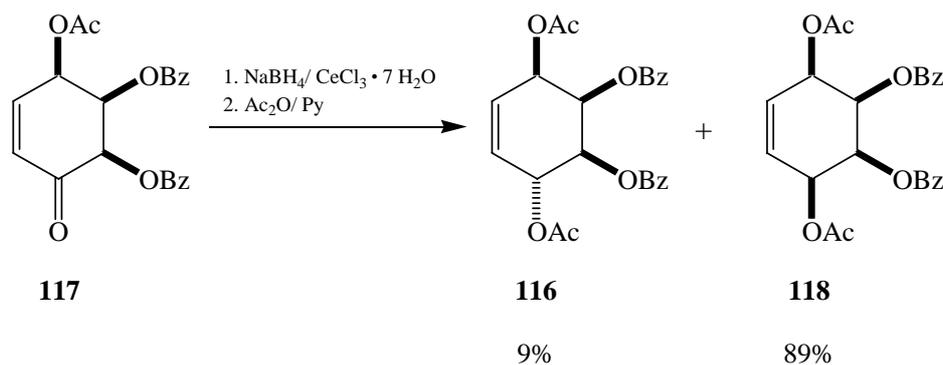
Die Deacetalisierung von Verbindung **115** mit Eisen(III)chlorid auf Kieselgel führte nach vier Tagen in 89 % Ausbeute zum kristallinen MICHAEL-System **117**.

**Schema 80:** Deacetalisierung von Verbindung **115**



Die Carbonylfunktion in **117** wurde anschließend mit dem System  $\text{NaBH}_4/\text{CeCl}_3$  reduziert und die entstandene Alkoholfunktion mit Essigsäureanhydrid und Pyridin verestert. Nach säulenchromatographischer Trennung erhielt man in 9 % Ausbeute den racemischen Kondurit C-Abkömmling **116** sowie zu 89 % den zweifach schutzgruppendifferenzierten *meso*-Kondurit D-Abkömmling **118**.

**Schema 81:** Darstellung der Verbindungen **116** und *meso*-**118**



Auch in diesem Fall bestätigt die Produktverteilung zwischen **116** und **118** von eins zu zehn, dass der große Benzoyloxysubstituent in Nachbarstellung zur Carbonylfunktion in Verbindung **117** die Bildung des Kondurit D-Abkömmlings bevorzugt (vgl. Abb. 11).

Lipozym<sup>®</sup>-katalysierte Racematspaltungen der Verbindungen **115** (**115** wurde als Substrat nicht akzeptiert) und **116** (Entstehung eines uneinheitlichen Produktgemisches) führten nicht zu verwertbaren Ergebnissen.

Sämtliche im Kapitel 4.8 dieser Arbeit hergestellten Monoacetale sind interessante Syntheseintermediate bei der Darstellung von Naturstoffen, die ein Cyclohexadienon- oder Cyclohexenon-Strukturelement beinhalten. PETTUS beschreibt in einem Übersichtsartikel das enorme synthetische Potential solcher Verbindungen<sup>[204]</sup>.

#### 4.9 Epoxidsynthesen an geschütztem 1,4-Benzochinon

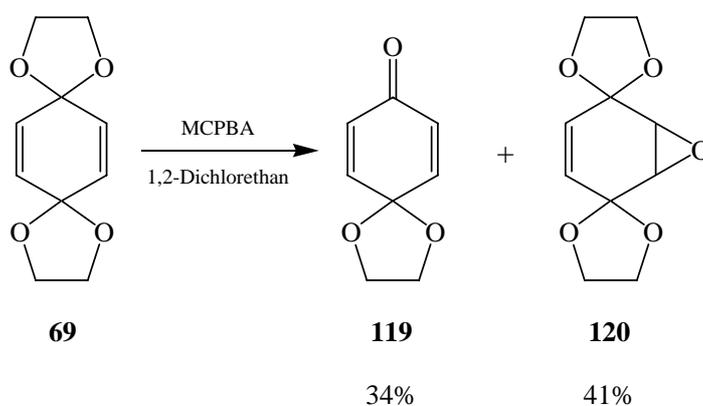
Die in der Natur weit verbreiteten Cyclohexan- und Cyclohexenepoxide sind wegen ihres biologischen Potentials von großem Interesse für pharmazeutische Anwendungen; die entsprechenden Total- oder Teilsynthesen haben sich zu einem vielbeachteten Arbeitsgebiet der organischen Chemie entwickelt<sup>[205]</sup>. Darüber hinaus sind sie wertvolle Syntheseintermediate zur Darstellung von Aminocyclit-Antibiotika<sup>[116,117]</sup>.

Eine direkte Epoxidierung von 1,4-Benzochinon ist nicht möglich. Nur durch eine Kombination von DIELS-ALDER-Reaktion, anschließender Epoxidierung der verbliebenen Doppelbindung und thermischer Retro-DIELS-ALDER-Reaktion bei Temperaturen von über

400°C ist das Monoepoxid des 1,4-Benzochinon erhältlich<sup>[206]</sup>. Die Epoxidierung von formal einfach Ethylenacetal-geschütztem 1,4-Benzochinon mit Wasserstoffperoxid unter basischen Bedingungen wird industriell angewendet<sup>[207]</sup>; allerdings lässt sich die Reaktion nicht auf der Stufe des Monoepoxids anhalten, es entsteht immer das *cis*-Diepoxid. Ein Zugang zu Monoepoxiden des geschützten 1,4-Benzochinon sollte durch Epoxidierung von 1,4,9,12-Tetraoxa-dispiro[4.2.4.2]tetradeca-6,13-dien (**69**) ermöglicht werden.

Wurde Dien **69** mit 3-Chlorperbenzoesäure bei Raumtemperatur in Dichlormethan umgesetzt, so ließ sich dünnschichtchromatographisch die Entstehung zweier Produktflecken verfolgen, von denen einer UV-aktiv war. Die vollständige Umsetzung des Edukte **69** war erst nach einer Woche erreicht. Säulenchromatographisch abgetrennt wurde zuerst die UV-aktive Substanz, die als 1,4-Dioxa-spiro[4.5]deca-6,9-dien-8-on (**119**) (20 % Ausbeute) identifiziert wurde. Das gewünschte Epoxid **120** wurde in 26 %iger Ausbeute isoliert. Eine Steigerung der Ausbeute und Verkürzung der Reaktionszeit wurde durch Verwendung von 1,2-Dichlorethan als Lösemittel erzielt: Verbindung **120** wurde nach einem Tag unter Rückfluß zu 41 % gewonnen, allerdings wurde das unter den sauren Reaktionsbedingungen gebildete Monoacetal **119** in ähnlicher Ausbeute (34 %) isoliert.

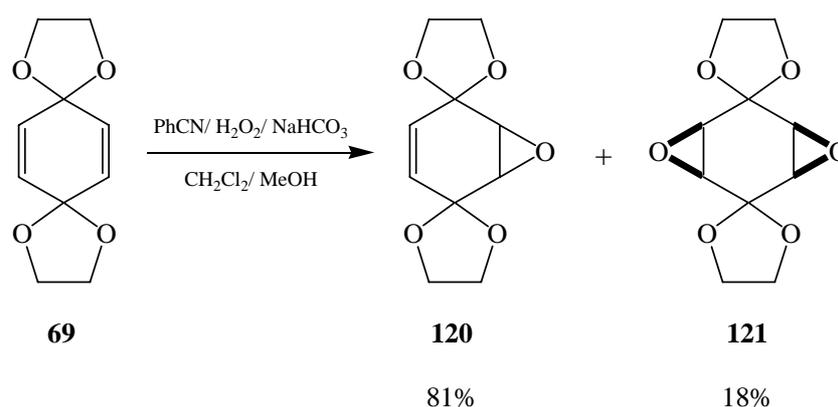
**Schema 82:** Epoxidierung von Verbindung **69** mit 3-Chlorperbenzoesäure



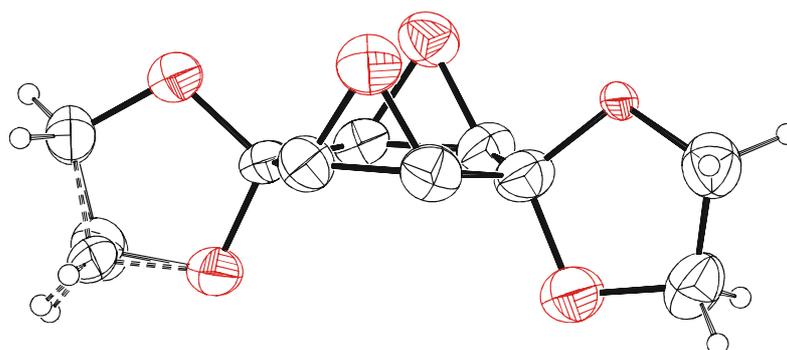
Epoxid **120** ließ sich aus Ethanol kristallisieren. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass der Cyclohexenring eine wannenartige Konformation einnimmt, bei der Epoxid und die Ethylenacetalgruppen voneinander wegweisen; die Röntgenstruktur befindet sich im Anhang. Die nur mäßigen Ausbeuten sollten durch Verwendung anderer Epoxidierungsmethoden gesteigert werden. Allerdings führte weder die Reaktion von **69** mit NBS oder NIS unter wässrigen Bedingungen und anschließende Umsetzung mit Basen noch die Reaktion mit *tert*-Butylhydroperoxid und DBU mit **69** zu einem Umsatz. Auch die Verwendung von Wasserstoffperoxid unter basischen Bedingungen führte zu keinerlei Umsatz. Bei der Umsetzung von Verbindung **69** mit Dimethyldioxiran<sup>[208,209]</sup> konnten nach längerer Reaktionszeit und laufender Nachdosierung des Dimethyldioxirans über DC-Kontrolle nur

Spuren eines Umsatzes beobachtet werden, die Entstehung des Nebenproduktes **120** wurde allerdings ebenfalls detektiert. Erst die Reaktion von **69** mit Benzonnitril und Wasserstoffperoxid in einem Methanol/ Dichlormethan-Gemisch bei Raumtemperatur führte innerhalb eines Tages unter vollständigem Umsatz des Eduktes **69** in 81 %iger Ausbeute zum gewünschten Epoxid **120**. Bei dieser Reaktion entstand allerdings auch das kristalline *cis*-Diepoxid **121** in 18 % Ausbeute.

**Schema 83:** Synthese der Verbindungen **120** und **121**



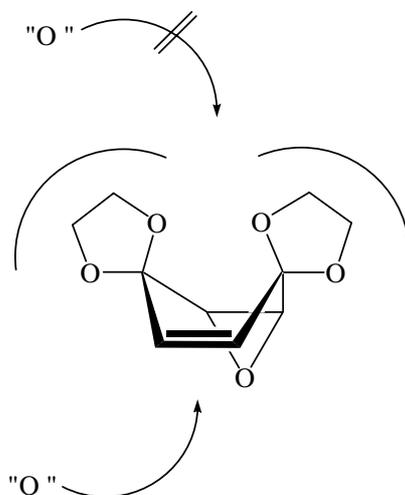
Die *cis*-Anordnung der Epoxide in Verbindung **121** konnte durch eine Kristallstrukturanalyse belegt werden.



**Abb. 17:** ORTEP-Plot der Verbindung **121**

Bemerkenswert ist die Tatsache, dass der formal vollständig abgesättigte Cyclohexanring in **121** fast planar ist: Die Acetalkohlenstoffatome ragen aus der Ebene, die die vier Epoxidkohlenstoffatome aufspannen, nur um 10 bis 11° heraus. Die ausschließliche Entstehung der *cis*-Anordnung der Epoxide lässt sich durch die Konformation des Monoepoxids **120** erklären: Die Oxidation der zweiten Doppelbindung kann nur von

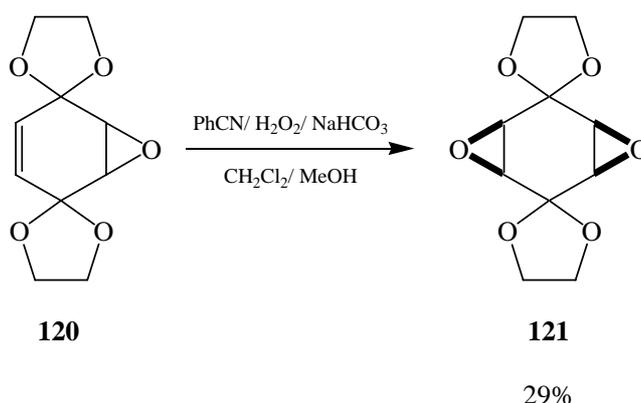
derselben Seite geschehen, wo bereits die erste Epoxidfunktion lokalisiert ist, da die beiden Ethylenacetale einen Angriff von der anderen Seite verhindern (s. Abb. 18).



**Abb. 18:** Die Bildung eines *trans*-Diepoxids ist nicht möglich

Die Überführung des Monoepoxids **120** in das Diepoxid **121** durch Umsetzung mit Benzonitril und Wasserstoffperoxid bei 60°C wurde nach zwei Wochen abgebrochen, da dünnschichtchromatographisch keine weitere Umsetzung des hauptsächlich noch vorliegenden Eduktes **120** zu beobachten war. Nach Reisolierung der Ausgangsverbindung **120** zu 71 % konnte Diepoxid **121** lediglich in 29 %iger Ausbeute gewonnen werden.

**Schema 84:** Darstellung von Verbindung **121** aus **120**

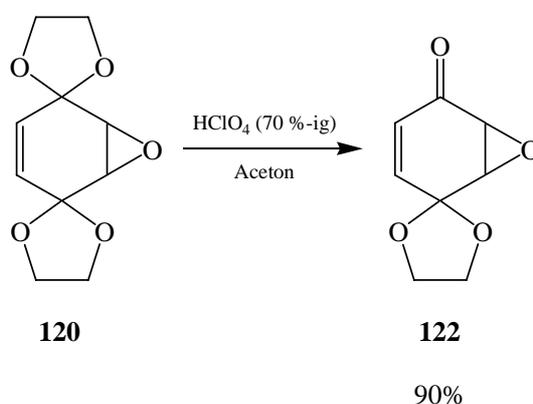


Die Entfernung nur eines der beiden Acetale in Verbindung **120** mit Eisen(III)chlorid auf Kieselgel war nicht möglich, laut DC-Kontrolle entstand eine nicht trennbare Mischung unterschiedlichster Produkte; unter den sauren Reaktionsbedingungen wurde offensichtlich

teilweise auch das Epoxid geöffnet. Deshalb wurde zunächst versucht, das Epoxid **120** durch Umsetzung mit Stickstoffnukleophilen zu öffnen. Bei der Umsetzung von **120** mit Natriumazid fand keinerlei Reaktion statt. Diese Reaktion verläuft nach einem klassischen  $S_N2$ -Mechanismus, der einen Rückseitenangriff des Nukleophils erfordert; diese Seite aber ist durch die beiden Ethylenacetale blockiert (vgl. Abb. 18). Die Azidolyse des Epoxids **120** unter elektrophilen Bedingungen mit Trimethylsilylazid und katalytischen Mengen LEWIS-Säure führte zu vollständiger Zersetzung des Eduktes **120**.

Um aber Verbindung **120** in weiterführenden Arbeiten nutzen zu können, sollte eine Möglichkeit gefunden werden, entweder das Epoxid zu öffnen oder selektiv nur eines der beiden Ethylenacetale zu öffnen. Eine Epoxidöffnung unter sauren Bedingungen barg aber stets die Gefahr, dass auch die Acetale geöffnet wurden, wie die Reaktionen mit Eisen(III)chlorid oder die Azidolyse unter LEWIS-saurer Katalyse gezeigt hatten. Wurde Epoxid **120** allerdings mit katalytischen Mengen 70 %iger Perchlorsäure in Aceton umgesetzt, so wurde dünnschichtchromatographisch die Entstehung eines UV-aktiven Produktflecks verfolgt. Innerhalb einer Stunde war kein Edukt mehr nachzuweisen, nach Neutralisation der Säure und Aufarbeitung des Ansatzes erhielt man ausschließlich das racemische Monoacetal **122**, das nach Kristallisation in 90 %iger Ausbeute gewonnen werden konnte.

#### Schema 85: Mono-Deacetalisierung von Verbindung **120**



WINTERFELDT gelang zwar ausgehend von enantiomerenreinen Verbindungen über eine DIELS-ALDER-Reaktion, Epoxidierung und abschließende Thermolyse die Synthese des (-)-Enantiomeren von Verbindung **122**, allerdings nur in mäßigen Ausbeuten und in äußerst geringen Mengen<sup>[210]</sup>. Die hier entwickelte Methode führte zwar zum Racemat **122**, ließ sich aber im Gramm-Maßstab durchführen und ging dabei von kostengünstigen Ausgangsverbindungen aus.

Mit Verbindung **122** steht ein universeller Synthesebaustein für nachfolgende Arbeiten zur Verfügung: Durch Reduktion der Carbonylfunktion, Racematspaltung eines entsprechenden

Esters, Azidolyse des Epoxids, das jetzt frei zugänglich ist, kinetische Racematspaltung des Epoxids **122** selbst, Umwandlung der Doppelbindung oder Entfernung des zweiten Ethylenacetals in beliebiger Kombination sind eine Vielzahl neuer Substanzen zugänglich. Besonders interessant sollte die Darstellung von Aminokonduriten durch Azidolyse des Epoxids **122** sein, da sich in diesem Fall die spätere Aminofunktionalität an Position 2 oder 3 des Kondurit befindet: In der Literatur sind Aminokondurite diese Typs bisher nicht beschrieben worden.

Die weitere Umwandlung von Verbindung **122** war allerdings nicht mehr Gegenstand dieser Arbeit.

## 5 EXPERIMENTELLER TEIL

### 5.1 Allgemeines

Zur Durchführung und Auswertung der Versuche sowie Isolierung und Charakterisierung der Produkte wurden die folgenden Geräte verwendet:

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektren:** Bruker AC 300F (300 MHz)  
Bruker Avance 400 (400 MHz)  
Bruker DRX 500 (500 MHz)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektren:** Bruker AC 300F (75 MHz)  
Bruker Avance 400 (100.6 MHz)  
Bruker DRX 500 (126 MHz)

**<sup>31</sup>P-NMR-Spektren:** Bruker DRX 400 (400 MHz)

Die chemischen Verschiebungen sind auf Tetramethylsilan (TMS) als inneren Standard bezogen und in  $\delta$ -Werten [ppm] angegeben. Als Lösemittel wurde in der Regel Deuteriochloroform verwendet, auf die Verwendung von anderen Lösemitteln wie deuteriertem Aceton (Aceton-d<sub>6</sub>), Deuteromethanol (CD<sub>3</sub>OD) oder deuteriertem Dimethylsulfoxid (DMSO-d<sub>6</sub>) wird an entsprechender Stelle verwiesen. Die Auswertung der Protonenspektren erfolgte nach erster Ordnung, die Kopplungskonstanten  $J$  sind in Hertz [Hz] angegeben. Die <sup>13</sup>C-NMR-Signale sind <sup>1</sup>H-breitbandentkoppelt, die Zuordnung der Signale erfolgte durch Aufnahme von DEPT-Spektren sowie Korrelationsexperimenten (<sup>1</sup>H<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C<sup>1</sup>H-COSY). Weitere zweidimensionale Experimente (HMQC, NOESY) wurden bei Bedarf durchgeführt. Die Multiplizitäten werden mit folgenden Abkürzungen bezeichnet:

s:	Singulett	b:	breites Signal
d:	Dublett	dd:	Dublett von Dublett
t:	Triplett	dt:	Dublett von Triplett
ddd:	Dublett von Dublett von Dublett	m:	Multiplett
q:	Quartett		

### Massenspektrometrie:

Massenspektrometer Finnigan TSQ 70 MAT (EI) und Massenspektrometer Bruker Apex II FT-ICR-MS (FAB). Massenfeinbestimmung erfolgte nach der Peak-Matching-Methode und der Ionisierungsmethode FAB.

**Drehwerte:**

Polarimeter Model 341 der Firma Perkin Elmer. Die Messungen wurden bei 20°C in einer Quarzglasküvette (Länge 10 cm) bei einer Wellenlänge von 589 nm (Na-Lampe) durchgeführt.

**Schmelzpunkte:**

Schmelzpunktbestimmungsapparat Modell SMP-20 der Firma Büchi mit Siliconölbad. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

**Elementaranalysen:**

C-H-N-S-Analysator Euro EA 300 der Firma HEKAtech GmbH.

**Gaschromatographie:**

Gaschromatograph CP 9000 und CP 9001 der Firma Varian/ Chrompack. Als stationäre Phase diente eine chirale Chirasil- $\beta$ -Cyclodextrin-Säule, als Trägergase wurden Helium sowie Wasserstoff verwendet.

**Röntgenstrukturanalyse:**

Automatischer Vierkreisdiffraktometer CAD4 der Firma ENRAF NONIUS mit Graphitmonochromator bzw. IPDS-Einkristalldiffraktometer der Firma STOE. Für die Messungen wurden Mo-K $_{\alpha}$ - oder CuK $_{\alpha}$ -Strahlung verwendet.

**Analytische Dünnschichtchromatographie:**

Kieselgel-Polygram SIL G/UV254 Fertigfolien der Firma Macherey & Nagel. Die Detektion erfolgte durch Fluoreszenzlöschung und/ oder durch Verkohlung nach Besprühen der Plättchen mit 5 %iger ethanolischer Schwefelsäure. In Ausnahmefällen wurde zur Detektion auch eine 5 %ige Manganat(VII)-Lösung bzw. eine Iodkammer verwendet.

**Präparative Säulenchromatographie:**

Glassäulen verschiedener Größen, gepackt mit Kieselgel S der Korngröße 0.032 - 0.063 mm der Firma Macherey & Nagel. Die Laufmittel werden in den einzelnen Arbeitsvorschriften angegeben. Jede isolierte Fraktion wird nach Aufkonzentrieren im Vakuum durch Filtration über eine kurze Schicht gepresste Haushaltswatte von Kieselgelresten befreit.

**Tisch-Inkubations-Umlaufschüttler:**

Umlaufschüttler Forma Orbital 4520 der Firma Life Sciences International GmbH. Alle Reaktionen erfolgten bei Raumtemperatur.

**Arbeitsweise:**

Alle Lösemittel wurden nach literaturbekannten Methoden gereinigt und/ oder getrocknet. Alle feuchtigkeits- und luftempfindlichen Reaktionen wurden in einer im Vakuum ausgeheizten und mit Argon belüfteten Apparatur unter Schutzgas und Feuchtigkeitsschluß durchgeführt. Jede Lösung wurde vor der Entfernung des Lösemittels mit ausgeglühtem Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und bei einer Wasserbadtemperatur von < 40°C im Vakuum aufkonzentriert.

**Reagenzien und Materialien:**

Aceton (FLUKA), Acetonitril (FLUKA), Ammoniak (7 M Lösung in Methanol) (ACROS), Azodicarbonsäurediethylester (40 % in Toluol) (FLUKA), Benzaldehyd-dimethylacetal (ALDRICH), 1,4-Benzochinon (FLUKA), Benzoesäure (FLUKA), Benzoesäurevinylester (FLUKA), Benzonitril (FLUKA), Benzoylchlorid (FLUKA), *n*-Butanol (FLUKA), *tert*-Butylchlorodimethylsilan (FLUKA), *tert*-Butylhydroperoxid (5.5 M Lösung in Decan) (FLUKA), *tert*-Butylmethylether (FLUKA), Campher-10-sulfonsäure (FLUKA), Celite<sup>®</sup> 503 (FLUKA), Cer(III)chlorid-Heptahydrat (FLUKA), Chloressigsäurevinylester (FLUKA), 3-Chlorperbenzoesäure (FLUKA), Cyclohexan-1,4-dion (FLUKA), Cyclohexanon (FLUKA), 1,1-Diethoxycyclohexan (ACROS), 3-(Diethylamino)-1,5-dihydro-2,4,3-benzodioxaphosphin (FLUKA), Eisen(III)chlorid auf Kieselgel (~ 0.4 mmol FeCl<sub>3</sub>/ g Kieselgel) (FLUKA), Essigsäurevinylester (FLUKA), Hexamethyldisilazan (FLUKA), Imidazol (ACROS), Kaliumpermanganat (FLUKA), Lipase aus *C. cylindracea* (FLUKA), Lipase aus Schweinepankreas (FLUKA), Kaliumperoxomonosulfat (ACROS), Lipozym<sup>®</sup> (FLUKA), (S)-(+)- $\alpha$ -Methoxy- $\alpha$ -trifluormethylphenyllessigsäure (FLUKA), 4-Methylmorpholin-4-oxid-Monohydrat (FLUKA), Molekularsieb 4 Å (ROTH), Natriumazid (FLUKA), Natriumborhydrid feingranuliert (MERCK), Natriumborhydrid gepulvert (FLUKA), Natriummethanolat (5.4 M Lösung in Methanol) (FLUKA), Natrium(meta)periodat (FLUKA), Orthoameisensäuretrimethylester (FLUKA), Osmium(VIII)-oxid (FLUKA), Ruthenium(III)chlorid-Trihydrat (RIEDEL-DE HAËN), L-Selectride<sup>™</sup> (1.0 M Lösung in THF) (ALDRICH), Silber(I)acetat (FLUKA), Tetrabutylammoniumfluorid-Trihydrat (FLUKA), 1,1,2,2-Tetramethoxycyclohexan (ACROS), 1*H*-Tetrazol (0.45 M Lösung in Acetonitril) (FLUKA), *p*-Toluolsulfonsäure (FLUKA), Trifluoressigsäure (FLUKA), Trifluormethansulfonsäuretrimethylsilylester (FLUKA), Trimethylsilylazid (FLUKA), Triphenylphosphin (FLUKA), Tri-*n*-propylchlorsilan (FLUKA), Zink(II)chlorid (FLUKA)

## 5.2 Umsetzungen

### 5.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften

#### **AAV 1: Acetylierung mittels Essigsäureanhydrid/ Pyridin**

Zu einer eisgekühlten Lösung des zu schützenden Alkohols in Pyridin (5 ml/ mmol Alkohol) wird langsam Essigsäureanhydrid (äquivalente Menge zu Pyridin) gegeben, die Mischung unter Rühren auf RT aufgetaut und so lange bei RT nachgerührt, bis vollständige Acetylierung erfolgt ist (DC-Kontrolle). Anschließend wird die Mischung mit Dichlormethan verdünnt und nacheinander mit 1-molarer Salzsäure, kaltgesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und kaltgesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Die organische Phase wird über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel i. Vak. entfernt.

#### **AAV 2: Benzoylierung mittels Benzoylchlorid/ Pyridin**

Zu einer eisgekühlten Lösung des zu schützenden Alkohols in Pyridin (5 ml/ mmol Alkohol) wird langsam eine Lösung von Benzoylchlorid (1.10 mol-Äquivalente/ mmol Alkohol) in absolutem Dichlormethan getropft. Nach beendeter Zugabe wird auf RT aufgetaut und so lange nachgerührt, bis vollständige Umsetzung erfolgt ist (DC-Kontrolle). Es wird mit Dichlormethan verdünnt und die Mischung auf eine 1/ 1-Mischung Eis/ 20 %-ige Natronlauge gegeben. Die wässrige Phase wird mit Dichlormethan extrahiert, anschließend die vereinigten organischen Phasen nacheinander mit 1-molarer Salzsäure, kaltgesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und kaltgesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Die organische Phase wird über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel i. Vak. entfernt.

#### **AAV 3: *Flash-cis*-Dihydroxylierung mittels Ruthenium(III)chlorid-Trihydrat/ Natrium-(meta)periodat**

Das Olefin (1.00 mmol) wird in einer Mischung von 6 ml Essigsäureethylester/ 6 ml Acetonitril auf 0 °C gekühlt. Dazu gibt man eine Lösung von Ruthenium(III)chlorid-Trihydrat (0.07 mmol) und Natrium(meta)periodat (1.5 mmol) in 2 ml Wasser und schüttelt das Zwei-Phasengemisch heftig für 3 Minuten. Die Reaktionsmischung wird auf 50 ml kaltgesättigte Natriumthiosulfatlösung gegeben und 6 mal mit je 50 ml Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden für 30 Minuten über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, das Solvens i. Vak. entfernt und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert.

**AAV 4: Deacylierung mittels Ammoniak in Methanol**

Der zu entschützende Ester (1.00 mmol) wird in 10 ml Dichlormethan gelöst, auf 0°C gekühlt und mit 10 ml einer eiskalten 7-molaren Lösung von Ammoniak in Methanol versetzt. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle) wird das Solvens i. Vak. entfernt. Soll vollständig deacyliert werden, so kann die Entschützung auch bei RT durchgeführt werden.

**AAV 5: Solvensfreie mono-Deacetalisierung mit Eisen(III)chlorid auf Kieselgel**

Das zu entschützende Acetal (1.00 mmol) wird im Achatmörser feinst gepulvert, mit mit Eisen(III)chlorid beladenem Kieselgel (~ 0.4 mmol FeCl<sub>3</sub>/ g Kieselgel) versetzt (7,5 g/ mmol Acetal) und solvensfrei für drei Tage gerührt. Die Mischung wird in Diethylether aufgenommen, für zwei Minuten im Ultraschallbad behandelt und anschließend das Kieselgel über eine Fritte abfiltriert. Es wird gut mit Diethylether nachgewaschen und die vereinigten organischen Phasen mit kaltgesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und kaltgesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Die organische Phase wird über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel i. Vak. entfernt.

**AAV 6: Kinetische Racematspaltung bzw. enzymatische Verseifung mittels Lipozym<sup>®</sup>**

Die racemische Mischung bzw. der zu verseifende Ester (1.00 mmol) wird in 30 ml *tert*-Butylmethylether gelöst (sollte sich das Edukt nicht vollständig lösen, kann mit wenig Dichlormethan als Co-Solvens versetzt werden), 0.5 ml *n*-Butanol und 800 mg Lipozym<sup>®</sup> zugegeben und bei Raumtemperatur geschüttelt. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle) wird vom Enzym über eine kurze Schicht Celite<sup>®</sup> abfiltriert, gut mit Lösemittel nachgewaschen, das Solvens i. Vak. entfernt und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert.

**AAV 7: Enzymatische Acylierung mittels Lipozym<sup>®</sup> und Vinylestern**

Der zu acylierende Alkohol (1.00 mmol) wird in 50 ml *tert*-Butylmethylether gelöst (sollte sich der Alkohol nicht vollständig lösen, kann mit wenig Methanol als Co-Solvens versetzt werden), mit dem Vinylester (2.00 mmol) und 800 mg Lipozym<sup>®</sup> versetzt und bei RT geschüttelt. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle) wird vom Enzym über eine kurze Schicht Celite<sup>®</sup> abfiltriert, gut mit Lösemittel nachgewaschen, das Solvens i. Vak. entfernt und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert.

### AAV 8: Reduktion von Carbonylfunktionen mittels Natriumborhydrid

Die zu reduzierende Carbonylverbindung (1.00 mmol) wird in 10 ml Dichlormethan gelöst, mit 10 ml einer 0.4-molaren Cer(III)chlorid-Heptahydrat-Lösung in Methanol versetzt und die Mischung auf  $-10^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Anschließend wird unter Rühren portionsweise festes Natriumborhydrid (1.50 mmol) zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird noch eine halbe Stunde bei  $-10^{\circ}\text{C}$  weitergerührt, dann langsam auf RT aufgetaut, erneut eine halbe Stunde gerührt und mit 20 ml Wasser versetzt. Nach einer Viertelstunde wird die Mischung auf 50 ml kaltgesättigte Natriumchlorid-Lösung gegeben und drei mal mit je 50 ml Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Solvens i. Vak. entfernt.

#### 5.2.2 Zu Kapitel 4.3.2

##### (±)-(1*RS*,2*SR*,3*SR*,4*RS*)-1,2,3,4-Tetra-*O*-acetyl-Kondurit B (1)

Darstellung nach<sup>[75]</sup>.

##### (+)-(1*S*,2*R*,3*R*,4*S*)-1,2,3,4-Tetra-*O*-acetyl-Kondurit B (2), (-)-(1*R*,2*S*,3*S*,4*R*)-2,3-Di-*O*-acetyl-Kondurit B (3) und (-)-(1*R*,2*S*,3*S*,4*R*)-2,3,4-Tri-*O*-acetyl-Kondurit B (4)

Nach AAV 6 wird Verbindung **1** (10.00 g, 31.82 mmol) in *tert*-Butylmethylether (350 ml) mit *n*-Butanol (15 ml) und Lipozym<sup>®</sup> (8.00 g) für sechs Tage bei RT umgesetzt. Das verbleibende farblose Öl wird nach der Aufarbeitung säulenchromatographisch gereinigt (Toluol-Aceton 3:1). Zuerst wird Verbindung **2** eluiert und aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 4.90 g (15.592 mmol, 49 %) **2**

Smp.: 120-121°C (Ethanol)

$[\alpha]_{\text{D}} = +171.4^{\circ}$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ )<sup>[58,90]</sup>

<sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.71$  (s, 2 H, 5-H, 6-H), 5.60 (dd, 2 H, 1-H, 4-H), 5.33 (dd, 2 H, 2-H, 3-H), 2.06 (s, 6 H, 2 C{O}CH<sub>3</sub>), 2.03 (s, 6 H, 2 C{O}CH<sub>3</sub>)<sup>[58]</sup>

<sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 170.2$  (2 C, 2 C{O}CH<sub>3</sub>), 169.8 (2 C, 2 C{O}CH<sub>3</sub>), 127.4 (2 C, C-5, C-6), 71.4 (2 C, C-1, C-4), 71.3 (2 C, C-2, C-3), 20.8 (2 C, 2 C{O}CH<sub>3</sub>), 20.6 (2 C, 2 C{O}CH<sub>3</sub>)<sup>[58]</sup>

Als nächstes wird Verbindung **4** eluiert und aus Di-isopropylether kristallisiert.

Ausbeute: 173 mg (0.636 mmol, 2 %) **4**

Smp.: 116-117°C (Di-isopropylether)

$[\alpha]_{\text{D}} = -178.5^{\circ}$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ )

FAB-MS für C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub> ( $m/z$  272): 295 [M+Na]<sup>⊕</sup>, 273 [M+H]<sup>⊕</sup>

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.82$  (dt, 1 H,  $J_{5,6} = 10.4$  Hz, 6-H), 5.62 (dt, 1 H,  $J_{5,6} = 10.4$  Hz, 5-H), 5.58 (m, 1 H, 4-H), 5.29 (dd, 1 H,  $J_{2,3} = 5.5$  Hz, 3-H), 5.07 (dd, 1 H,  $J_{2,3} = 5.5$  Hz, 2-H), 4.43 (ddd, 1 H, 1-H), 2.77 (d, 1 H,  $J_{1,\text{OH}} = 5.8$  Hz, 1-OH), 2.10, 2.06, 2.05 (3 s, 9 H,  $\text{C}\{\text{O}\}\text{CH}_3$ )<sup>[90]</sup>

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 171.2, 170.3, 170.1$  (3 C,  $\underline{\text{C}}\{\text{O}\}\text{CH}_3$ ), 131.2 (C-6), 125.3 (C-5), 75.3 (C-2), 71.8 (C-4), 71.2 (C-3), 70.5 (C-1), 20.9, 20.8, 20.6 (3 C,  $\text{C}\{\text{O}\}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sup>[90]</sup>

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_7$  (272.26): Ber.: C 52,94 H 5,92

Gef.: C 52.83 H 5.92

Als nächstes wird Verbindung **3** als amorpher Feststoff eluiert.

Ausbeute: 3.22 g (14.001 mmol, 44 %) **3**

$[\alpha]_{\text{D}} = -149.2^\circ$  (c = 1.0,  $\text{CHCl}_3$ ) bzw.  $-245.5^\circ$  (c = 1.0, MeOH)

FAB-MS für  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6$  (m/z 230): 253  $[\text{M}+\text{Na}]^{\oplus}$ , 231  $[\text{M}+\text{H}]^{\oplus}$ , 213  $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^{\oplus}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.73$  (s, 2 H, 5-H, 6-H), 5.02 (dd, 2 H,  $J_{2,3} = 5.1$  Hz, 2-H, 3-H), 4.41 (ddd, 2 H, 1-H, 4-H), 2.84 (d, 2 H,  $J_{1/4,\text{OH}} = 5.7$  Hz, 1-OH, 4-OH), 2.11 (s, 6 H,  $\text{C}\{\text{O}\}\text{CH}_3$ )<sup>[90]</sup>

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 171.4$  (2 C,  $\underline{\text{C}}\{\text{O}\}\text{CH}_3$ ), 129.1 (2 C, C-5, C-6), 75.3 (2 C, C-2, C-3), 70.8 (2 C, C-1, C-4), 20.8 (2 C,  $\text{C}\{\text{O}\}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sup>[90]</sup>

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6$  (230.22): Ber.: C 52,17 H 6,13

Gef.: C 52.23 H 6.12

(-)-(1R,2S,3S,4R)-2,3,4-Tri-O-acetyl-Kondurit **B** (**4**) und (-)-(1R,2S,3S,4R)-1,2,3,4-Tetra-O-acetyl-Kondurit **B** (**5**) aus Verbindung **3**

Nach AAV 7 wird Verbindung **3** (1.63 g, 7.08 mmol) in *tert*-Butylmethylether (350 ml) portionsweise mit Essigsäurevinylester (1,96 ml, 21.24 mmol) und Lipozym<sup>®</sup> (4.00 g) über Nacht umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird das verbleibende gelbe Öl säulenchromatographisch gereinigt (Toluol-Aceton 3:1). Zuerst wird Verbindung **5** eluiert und aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 467 mg (1.487 mmol, 21 %) **5**

Smp.: 120-121°C (Ethanol)<sup>[211]</sup>

$[\alpha]_{\text{D}} = -171.8^\circ$  (c = 1.0,  $\text{CHCl}_3$ )

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.71$  (s, 2 H, 5-H, 6-H), 5.60 (dd, 2 H, 1-H, 4-H), 5.33 (dd, 2 H, 2-H, 3-H), 2.06 (s, 6 H, 2  $\text{C}\{\text{O}\}\text{CH}_3$ ), 2.03 (s, 6 H, 2  $\text{C}\{\text{O}\}\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 170.2$  (2 C, 2  $\underline{\text{C}}\{\text{O}\}\text{CH}_3$ ), 169.8 (2 C, 2  $\underline{\text{C}}\{\text{O}\}\text{CH}_3$ ), 127.4 (2 C, C-5, C-6), 71.4 (2 C, C-1, C-4), 71.3 (2 C, C-2, C-3), 20.8 (2 C, 2  $\text{C}\{\text{O}\}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 20.6 (2 C, 2  $\text{C}\{\text{O}\}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )

Als nächstes wird Verbindung **4** eluiert und aus Di-isopropylether kristallisiert.

Ausbeute: 1.33 g (4.885 mmol, 69 %) **4**

Charakterisierung siehe oben.

Abschließend werden 146 mg (0.637 mmol, 9 %) Edukt **3** reisoliert.

**(–)-(1R,2R,3S,4R)-2,3,4-Tri-O-acetyl-1-O-(2-oxo-benzo[e][1,3,2]-dioxaphosphopin-2-yl)-Kondurit B (6)**

Verbindung **4** (1.676 g, 6.156 mmol) wird in 200 ml abs. Dichlormethan gelöst und mit 54.8 ml (24.62 mmol) einer 0.45 molaren Lösung von 1*H*-Tetrazol in Acetonitril versetzt. Anschließend werden 1.77 g (7.40 mmol) 3-(Diethylamino)-1,5-dihydro-2,4,3-benzodioxaphosphopin zugegeben und die Mischung für 1 h bei RT gerührt. Danach wird die Reaktionsmischung auf –60°C abgekühlt und 2.87 g (16.65 mmol) 3-Chlorperbenzoesäure portionsweise zugegeben. Der Ansatz wird auf RT aufgetaut, für weitere 2 h gerührt und nacheinander mit 50 ml kaltgesättigter Natriumthiosulfat-Lösung, kaltgesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung sowie Kochsalzlösung gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösemittel i. Vak. entfernt und der Rückstand über Kieselgel filtriert (Toluol-Aceton 5:1). Der resultierende farblose Schaum wird aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 2.66 g (5.848 mmol, 95 %) **6**

Smp.: 124-125°C (Ethanol)

$[\alpha]_D = -161.6^\circ$  (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>)

FAB-MS für C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>O<sub>10</sub>P (m/z 454): 277 [M+Na]<sup>⊕</sup>, 255 [M+H]<sup>⊕</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.36 (m, 2 H, PhH), 7.27 (m, 2 H, PhH), 5.94 (d, 1 H, *J*<sub>5,6</sub> = 10.4 Hz, 6-H), 5.74 (d, 1 H, *J*<sub>5,6</sub> = 10.5 Hz, 5-H), 5.61 (m, 1 H, 1-H), 5.42 (m, 1 H, 4-H), 5.31 (m, 2 H, 2-H, 3-H), 5.14 (m, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 2.11, 2.06, 2.04 (3 s, 9 H, C{O}CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 170.2, 170.0, 169.7 (3 C, C{O}CH<sub>3</sub>), 134.8, 134.7 (2 C, PhC<sub>quart.</sub>), 129.1, 128.8, 128.7, 127.8 (4 C, PhC), 127.8 (C-6), 127.7 (C-5), 76.2<sup>a</sup> (C-2), 72.9 (C-4), 71.3 (C-1), 71.0<sup>a</sup> (C-3), 68.6, 68.5 (2 C, OCH<sub>2</sub>), 20.8, 20.6, 20.5 (3 C, C{O}CH<sub>3</sub>)

(<sup>a</sup> Zuordnungen können vertauscht sein)

<sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.03 (s, 1 P)

C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>O<sub>10</sub>P (454.37): Ber.: C 52,87 H 5,10

Gef.: C 53.06 H 5.08

**(–)-(1R,2R,3S,4R)-2,3-Di-O-acetyl-1-O-(2-oxo-benzo[e][1,3,2]-dioxaphosphopin-2-yl)-Kondurit B (7)**

Verbindung **6** (613 mg, 1.349 mmol) wird in 100 ml *tert*-Butylmethylether mit 0.5 ml *n*-Butanol und 900 mg Lipozym<sup>®</sup> für 3 d nach AAV 6 umgesetzt. Nach der Aufarbeitung und Entfernen des Lösemittels i. Vak. wird der anfallende farblose Schaum direkt aus Ethanol/ *n*-Hexan kristallisiert.

Ausbeute: 550 mg (1.336 mmol, 99 %) **7**

Smp.: 143-144°C (Zers.) (Ethanol/ *n*-Hexan)

$[\alpha]_D = -163.0^\circ$  (c = 1.0, DMSO)

FAB-MS für C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>O<sub>9</sub>P (m/z 412): 435 [M+Na]<sup>⊕</sup>, 413 [M+H]<sup>⊕</sup>

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.35$  (m, 2 H, PhH), 7.26 (m, 2 H, PhH), 5.85 (d, 1 H,  $J_{5,6} = 10.6$  Hz, 6-H), 5.81 (d, 1 H,  $J_{5,6} = 10.4$  Hz, 5-H), 5.36 (m, 1 H, 2-H), 5.30 (m, 1 H, 1-H), 5.17 (m, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 5.04 (m, 1 H, 3-H), 4.44 (m, 1 H, 4-H), 3.20 (d, 1 H,  $J_{1,\text{OH}} = 6.3$  Hz, 4-OH), 2.10, 2.09 (2 s, 6 H,  $\text{C}\{\text{O}\}\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 170.9$ , 170.2 (2 C,  $\underline{\text{C}}\{\text{O}\}\text{CH}_3$ ), 134.8 (2 C,  $\text{Ph}\underline{\text{C}}_{\text{quart.}}$ ), 131.8 (C-5), 129.1, 128.8, 128.7 (4 C, PhC), 125.5 (C-6), 76.9 (C-1), 75.1 (C-3), 72.0 (C-2), 70.5 (C-4), 68.6, 68.5 (2 C,  $\text{OCH}_2$ ), 20.7 (2 C,  $\text{C}\{\text{O}\}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )

$^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta = -2.26$  (s, 1 P)

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_9\text{P}$  (412.33): Ber.: C 52,43 H 5,13

Gef.: C 52,72 H 5,14

**(–)-(1R,2R,3S,4R)-2,3-Di-O-acetyl-4-O-benzoyl-1-O-(2-oxo-benzo[e][1,3,2]-dioxaphosphepin-2-yl)-Kondurit B (8)**

Verbindung **7** (393 mg, 0.953 mmol), gelöst in 15 ml Pyridin, wird mit 122  $\mu\text{l}$  (1.050 mmol) Benzoylchlorid nach AAV 2 umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand aus wenig Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 438 mg (0.848 mmol, 89 %) **8**

Smp.: 171-172°C (Ethanol)

$[\alpha]_{\text{D}} = -223.9^\circ$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ )

FAB-MS für  $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{O}_{10}\text{P}$  ( $m/z$  516): 539  $[\text{M}+\text{Na}]^{\oplus}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.01$  (d, 2 H, *ortho*-PhH), 7.58 (t, 1 H, *para*-PhH), 7.45 (t, 2 H, *meta*-PhH), 7.36 (m, 2 H, PhH), 7.27 (m, 2 H, PhH), 5.99 (dt, 1 H,  $J_{5,6} = 10.4$  Hz, 6-H), 5.89 (dt, 1 H,  $J_{5,6} = 10.4$  Hz, 5-H), 5.82 (m, 1 H, 4-H), 5.51 (m, 2 H, 2-H, 3-H), 5.39 (m, 1 H, 1-H), 5.18 (m, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.13, 2.00 (2 s, 6 H,  $\text{C}\{\text{O}\}\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 170.0$ , 169.6 (2 C,  $\underline{\text{C}}\{\text{O}\}\text{CH}_3$ ), 165.7 ( $\underline{\text{C}}\{\text{O}\}\text{Ph}$ ), 134.9, 134.8 (3 C,  $\text{Ph}\underline{\text{C}}_{\text{quart.}}$ ), 133.5 (*para*-PhC), 129.8 (2 C, *ortho*-PhC), 129.1, 128.8, 128.7 (4 C, PhC), 128.5 (2 C, *meta*-PhC), 127.9 (C-6), 127.8 (C-5), 76.4 (C-1), 72.0 (C-4), 70.8 (2 C, C-2, C-3), 68.7, 68.5 (2 C,  $\text{OCH}_2$ ), 20.7, 20.5 (2 C,  $\text{C}\{\text{O}\}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )

$^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.01$  (s, 1 P)

$\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{O}_{10}\text{P}$  (516.44): Ber.: C 58.14 H 4.88

Gef.: C 58.30 H 4.87

**(–)-(1R,2R,3S,4R)-2,3-Di-O-acetyl-1-O-(2-oxo-benzo[e][1,3,2]-dioxaphosphepin-2-yl)-Kondurit B (7) aus Verbindung 8**

Verbindung **8** (200 mg, 0.387 mmol) wird in 50 ml *tert*-Butylmethylether mit 5 Tropfen *n*-Butanol und 200 mg Lipozym<sup>®</sup> nach AAV 6 für 3 d umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand über Kieselgel filtriert.

Ausbeute: 159 mg (0.387 mmol, quant.) **8**

Charakterisierung siehe oben.

### 5.2.3 Zu Kapitel 4.3.3

#### (–)-(1R,2S,3S,4R)-2,3,4-Tri-O-acetyl-1-O-benzoyl-Kondurit B (9)

Verbindung **4** (501 mg, 1.840 mmol) in 15 ml Pyridin wird nach AAV 2 mit 235  $\mu$ l (2.024 mmol) Benzoylchlorid umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird aus wenig Di-isopropylether/*n*-Hexan kristallisiert.

Ausbeute: 603 mg (1.601 mmol, 87 %) **9**

Smp.: 111-112°C (Di-isopropylether/ *n*-Hexan)

$[\alpha]_D = -247.6^\circ$  (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>)

FAB-MS für C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub> (m/z 376): 399 [M+Na]<sup>+</sup>, 377 [M+H]<sup>+</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.01 (d, 2 H, *ortho*-PhH), 7.58 (t, 1 H, *para*-PhH), 7.45 (t, 2 H, *meta*-PhH), 5.87 (dt, 1 H,  $J_{5,6} = 10.4$  Hz, 6-H), 5.80 (m, 1 H, 1-H), 5.75 (dt, 1 H,  $J_{5,6} = 10.4$  Hz, 5-H), 5.67 (m, 1 H, 4-H), 5.56 (dd, 1 H,  $J_{2,3} = 8.1$  Hz, 2-H), 5.42 (dd, 1 H,  $J_{2,3} = 8.1$  Hz, 3-H), 2.08, 2.06, 1.99 (3 s, 9 H, C{O}CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 170.3, 169.9, 169.8 (3 C, C{O}CH<sub>3</sub>), 165.8 (C{O}Ph), 133.4 (*para*-PhC), 129.8 (2 C, *ortho*-PhC), 129.2 (PhC<sub>quart.</sub>), 128.5 (2 C, *meta*-PhC), 127.6 (C-6), 127.5 (C-5), 72.2 (C-1), 71.6 (C-4), 71.3 (C-3), 70.9 (C-2), 20.8, 20.7, 20.6 (3 C, C{O}CH<sub>3</sub>)

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub> (376.36): Ber.: C 60.64 H 5.36

Gef.: C 60.63 H 5.36

#### (–)-(1R,2R,3S,4R)-1-O-Benzoyl-Kondurit B (10) und (–)-(1R,2S,3S,4R)-Kondurit B (11)

Verbindung **9** (141 mg, 0.375 mmol) wird in 10 ml Dichlormethan nach AAV 4 mit 2 ml einer 7-molaren Lösung von Ammoniak in Methanol bei 0°C umgesetzt. Die Reaktion wird abgebrochen, wenn sich der zweite, auf der Startlinie des DC befindliche Produktfleck merklich vergrößert. Der Rückstand wird nach Entfernen des Solvens i. Vak. an Kieselgel chromatographiert (Chloroform-Methanol 10:1). Zuerst wird Verbindung **10** isoliert und aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 62 mg (0.248 mmol, 66 %) **10**

Smp.: 130-131°C (Ethanol)

$[\alpha]_D = -247.4^\circ$  (c = 1.0, MeOH)

FAB-MS für C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> (m/z 250): 273 [M+Na]<sup>+</sup>, 251 [M+H]<sup>+</sup>, 233 [M+H-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 8.05 (d, 2 H, *ortho*-PhH), 7.65 (t, 1 H, *para*-PhH), 7.52 (t, 2 H, *meta*-PhH), 5.77 (d, 1 H,  $J_{5,6} = 10.1$  Hz, 6-H), 5.61 (d, 1 H,  $J_{5,6} = 10.4$  Hz, 5-H), 5.58 (m, 1 H, 1-H), 4.58 (d, 1 H,  $J_{3,OH} = 4.0$  Hz, 3-OH), 4.42 (d, 1 H,  $J_{2,OH} = 3.0$  Hz, 2-OH), 4.30 (d, 1 H,  $J_{4,OH} = 5.3$  Hz, 4-OH), 4.21 (m, 1 H, 4-H), 3.85 (m, 1 H, 3-H), 3.58 (m, 1 H, 2-H)

<sup>13</sup>C-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 166.7 (C{O}Ph), 133.9 (C-6), 133.8 (*para*-PhC), 131.3 (PhC<sub>quart.</sub>), 130.3 (2 C, *ortho*-PhC), 129.4 (2 C, *meta*-PhC), 125.5 (C-5), 77.5 (C-3), 76.8 (C-1), 74.1 (C-2), 72.8 (C-4)

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> (250.25): Ber.: C 62.39 H 5.64

Gef.: C 62.40 H 5.58

Als nächstes wird Verbindung **11** eluiert.

Ausbeute: 15 mg (0.101 mmol, 27 %) **11**

$[\alpha]_D = -178.0^\circ$  (c = 1.0, MeOH)<sup>[18]</sup>

<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten stimmen mit den Literaturwerten<sup>[18,211]</sup> überein.

**(-)-(1R,2R,3S,4R)-1-O-Benzoyl-2,4-O-benzyliden-Kondurit B (12) und (-)-(1R,2S,3S,4R)-1-O-Benzoyl-2,3-O-benzyliden-Kondurit B (13)**

Verbindung **10** (114 mg, 0.456 mmol) wird mit Benzaldehyd-dimethylacetal (76  $\mu$ l, 0.501 mmol) und einer Spatelspitze frisch aufgeschmolzenem wasserfreiem ZnCl<sub>2</sub> in 20 ml Acetonitril für 3 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von 3 Tropfen Triethylamin wird das Lösemittel i. Vak. entfernt und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Toluol-Aceton 10:1). Zuerst wird Verbindung **12** als farbloses Öl eluiert.

Ausbeute: 10 mg (29.555  $\mu$ mol, 6 %) **12**

$[\alpha]_D = -85.6^\circ$  (c = 0.4, CHCl<sub>3</sub>)

FAB-MS für C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub> (m/z 338): 361 [M+Na]<sup>+</sup>, 339 [M+H]<sup>+</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 8.04$  (d, 2 H, *ortho*-PhH aus C{O}Ph), 7.59 (t, 1 H, *para*-PhH aus C{O}Ph), 7.46 (m, 3 H, *meta*-PhH aus C{O}Ph, PhH aus PhCH), 7.37 (m, 2 H, PhH aus PhCH), 7.26, 7.19 (2 m, 2 H, PhH aus PhCH), 6.70 (d, 1 H,  $J_{5,6} = 10.3$  Hz, 6-H), 6.18 (d, 1 H,  $J_{5,6} = 10.2$  Hz, 5-H), 5.86 (s, 1 H, PhCH), 5.79 (m, 1 H, 1-H), 4.66 (m, 1 H, 4-H), 4.45 (m, 2 H, 2-H, 3-H), 1.99 (d, 1 H,  $J_{3,\text{OH}} = 4.0$  Hz, 3-OH)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 164.9$  (C{O}Ph), 137.0 (PhC<sub>quart.</sub> aus PhCH), 133.6 (PhC), 133.2 (C-6), 129.8, 129.2, 128.6, 128.4 (7 C, PhC), 128.2 (PhC<sub>quart.</sub> aus C{O}Ph), 126.5 (2 C, PhC), 124.3 (C-5), 90.4 (PhCH), 72.7 (C-2), 68.3 (C-4), 67.0 (C-1), 63.6 (C-3)

Massenfeinbestimmung C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub> (FAB-MS): Exakte Masse [M+H] m/z 339.123227  
Gemessen ( $\Delta = 2.7$  ppm) m/z 339.125887

Als zweite Verbindung wird Benzylidenacetal **13** ebenfalls als farbloses Öl isoliert.

Ausbeute: 67 mg (0.198 mmol, 44 %) **13**

$[\alpha]_D = -161.1^\circ$  (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>)

FAB-MS für C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub> (m/z 338): 361 [M+Na]<sup>+</sup>, 339 [M+H]<sup>+</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 8.07$  (d, 2 H, *ortho*-PhH aus C{O}Ph), 7.56 (t, 1 H, *para*-PhH aus C{O}Ph), 7.43 (m, 6 H, *meta*-PhH aus C{O}Ph, PhH aus PhCH), 7.20 (m, 1 H, PhH aus PhCH), 6.16 (s, 1 H, PhCH), 5.94 (m, 1 H, 1-H), 5.79 (m, 2 H, 5-H, 6-H), 4.66 (dd, 1 H, 4-H), 3.89 (m, 1 H, 2-H), 3.79 (m, 1 H, 3-H), 2.71 (d, 1 H,  $J_{4,\text{OH}} = 4.6$  Hz, 4-OH)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 165.9$  (C{O}Ph), 137.8 (PhC<sub>quart.</sub> aus PhCH), 133.3 (*para*-PhC aus C{O}Ph), 132.3 (C-6), 129.8 (2 C, *ortho*-PhC aus C{O}Ph), 129.6 (PhC<sub>quart.</sub> aus C{O}Ph),

129.4, 128.5, 128.4, 128.2, 127.1 (5 C, PhC), 126.9 (C-5), 126.4 (2 C, *meta*-PhC aus C{O}Ph), 105.6 (PhCH), 82.9 (C-3), 77.5 (C-2), 73.1 (C-1), 70.1 (C-4)

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub> (338.35): Ber.: C 70.99 H 5.36

Gef.: C 71.27 H 5.31

**(-)-(1R,2S,3S,4R)-1-O-Benzoyl-2,3-O-cyclohexyliden-Kondurit B (14)**

**Ansatz 1):** Umsetzung mit Cyclohexanon

Verbindung **10** (105 mg, 0.420 mmol) in 20 ml Acetonitril wird mit 96 µl (0.923 mmol) Cyclohexanon und einer Spatelspitze frisch aufgeschmolzenem wasserfreiem ZnCl<sub>2</sub> über Nacht zum Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von 3 Tropfen Triethylamin wird das Lösemittel i. Vak. entfernt und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Toluol-Aceton 10:1). Verbindung **14** fällt als amorpher farbloser Feststoff an, der aus *n*-Hexan umgelöst wird.

Ausbeute: 37 mg (0.113 mmol, 27 %) **14**

Smp.: 84-82°C (*n*-Hexan)

[α]<sub>D</sub> = -173.3° (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>)

FAB-MS für C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub> (m/z 330): 353 [M+Na]<sup>⊕</sup>, 331 [M+H]<sup>⊕</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.08 (d, 2 H, *ortho*-PhH), 7.57 (t, 1 H, *para*-PhH), 7.45 (t, 2 H, *meta*-PhH), 5.76 (m, 3 H, 1-H, 5-H, 6-H), 4.55 (m, 1 H, 4-H), 3.87 (t, 1 H, J<sub>2,3</sub> = 9.2 Hz, 2-H), 3.69 (t, 1 H, J<sub>2,3</sub> = 9.1 Hz, 3-H), 2.83 (d, 1 H, J<sub>4,OH</sub> = 4.5 Hz, 4-OH), 1.67 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>), 1.39 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 166.0 (C{O}Ph), 133.2 (*para*-PhC), 132.2 (C-6), 129.8 (2 C, *ortho*-PhC), 129.0 (PhC<sub>quart.</sub>), 128.3 (2 C, *meta*-PhC), 127.0 (C-5), 112.3 (C<sub>quart.</sub>), 80.6 (C-3), 76.9 (C-2), 73.5 (C-1), 70.7 (C-4), 36.5, 36.2, 24.9 (3 C, CH<sub>2</sub>), 23.6 (2 C, CH<sub>2</sub>)

C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub> (330.38): Ber.: C 69.07 H 6.71

Gef.: C 68.84 H 6.75

**Ansatz 2):** Umsetzung mit 1,1-Diethoxycyclohexan

Verbindung **10** (115 mg, 0.460 mmol) in 20 ml Acetonitril wird mit 174 mg (1.010 mmol) 1,1-Diethoxycyclohexan und einer Spatelspitze frisch aufgeschmolzenem wasserfreiem ZnCl<sub>2</sub> über Nacht zum Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von 3 Tropfen Triethylamin wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Toluol-Aceton 10:1). Verbindung **14** fällt als amorpher farbloser Feststoff an, der aus *n*-Hexan umgelöst wird.

Ausbeute: 46 mg (0.138 mmol, 30 %) **14**

Charakterisierung siehe Ansatz 1).

**(-)-(1R,2R,3S,4R)-2,3,4-Tri-O-acetyl-1-O-(tert-butyldimethylsilyl)-Kondurit B (15)**

Verbindung **4** (248 mg, 0.911 mmol) in 30 ml Pyridin wird mit *tert*-Butyldimethylchlorsilan (150 mg, 1.000 mmol) und Imidazol (136 mg, 2.000 mmol) für 3 d bei RT gerührt. Das Lösemittel wird mit Toluol i. Vak. coevaporiert und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Toluol-Aceton 20:1). Der farblose Rückstand wird aus *n*-Hexan kristallisiert.

Ausbeute: 341 mg (0.882 mmol, 97 %) **15**

Smp.: 85°C (*n*-Hexan)

$[\alpha]_D = -167.5^\circ$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ )

FAB-MS für  $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_7\text{Si}$  ( $m/z$  386): 409  $[\text{M}+\text{Na}]^{\oplus}$ , 387  $[\text{M}+\text{H}]^{\oplus}$ , 327  $[\text{M}+\text{H}-\text{HOAc}]^{\oplus}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.68$  (d, 1 H,  $J_{5,6} = 10.4$  Hz, 5-H), 5.58 (m, 1 H, 4-H), 5.55 (d, 1 H,  $J_{5,6} = 10.3$  Hz, 6-H), 5.21 (m, 2 H, 2-H, 3-H), 4.45 (m, 1 H, 1-H), 2.05, 2.04, 2.03 (3 s, 9 H,  $\text{C}\{\text{O}\}\text{CH}_3$ ), 0.87 (s, 9 H,  $\text{SiMe}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.09, 0.05 (2 s, 6 H,  $\text{Si}(\text{tert-Bu})(\text{CH}_3)_2$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 170.3$ , 170.2, 169.5 (3 C,  $\underline{\text{C}}\{\text{O}\}\text{CH}_3$ ), 132.5 (C-6), 124.6 (C-5), 74.1 (C-3), 72.2 (C-1), 71.7 (C-2), 70.5 (C-4), 25.5 (3 C,  $\text{SiMe}_2\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 20.9, 20.8, 20.7 (3 C,  $\text{C}\{\text{O}\}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 17.9 ( $\text{SiMe}_2\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ), -4.7, -5.0 (2 C,  $\text{Si}(\text{tert-Bu})(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ )

$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_7\text{Si}$  (386.51): Ber.: C 55.93 H 7.82

Gef.: C 56.35 H 7.92

Massenfeinbestimmung  $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_7\text{Si}$  (FAB-MS): Exakte Masse  $[\text{M}+\text{Na}]$   $m/z$  409.165852

Gemessen ( $\Delta = 4.6$  ppm)  $m/z$  409.170438

**(-)-(1R,2S,3S,4R)-2-O-(tert-Butyldimethylsilyl)-Kondurit B (16) und (-)-(1R,2R,3S,4R)-1-O-(tert-Butyldimethylsilyl)-Kondurit B (17)**

Verbindung **15** (192 mg, 0.497 mmol) in 10 ml Dichlormethan wird nach AAV 4 mit 2 ml einer 7-molaren Lösung von Ammoniak in Methanol für 3 d umgesetzt. Nach Entfernen des Solvens i. Vak. wird der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Toluol-Aceton 1:1). Als erstes wird Verbindung **16** als farbloses Öl eluiert.

Ausbeute: 36 mg (0.139 mmol, 28 %) **16**

$[\alpha]_D = -112.0^\circ$  ( $c = 1.0$ , MeOH)

FAB-MS für  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{Si}$  ( $m/z$  260): 283  $[\text{M}+\text{Na}]^{\oplus}$ , 261  $[\text{M}+\text{H}]^{\oplus}$ , 243  $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^{\oplus}$

$^1\text{H-NMR}$  (Aceton- $d_6$ ):  $\delta = 5.54$  (m, 2 H, 5-H, 6-H), 4.05 (m, 3 H, 3-H, 4-H, 1-OH), 3.96 (d, 1 H,  $J_{4,\text{OH}} = 6.1$  Hz, 4-OH), 3.82 (s, 1 H, 3-OH), 3.53 (m, 1 H, 1-H), 3.40 (m, 1 H, 2-H), 0.93 (s, 9 H,  $\text{SiMe}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.16, 0.15 (2 s, 6 H,  $\text{Si}(\text{tert-Bu})(\text{CH}_3)_2$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (Aceton- $d_6$ ):  $\delta = 130.6$  (C-6), 130.2 (C-5), 78.9 (C-1), 77.5 (C-2), 73.7 (C-3), 73.0 (C-4), 26.5 (3 C,  $\text{SiMe}_2\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 19.0 ( $\text{SiMe}_2\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ), -4.1, -4.2 (2 C,  $\text{Si}(\text{tert-Bu})(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ )

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{Si}$  (260.40): Ber.: C 55.35 H 9.29

Gef.: C 55.16 H 9.19

Als nächstes wird Verbindung **17** ebenfalls als farbloses Öl eluiert.

Ausbeute: 93 mg (0.358 mmol, 72 %) **17**

$[\alpha]_D = -143.2^\circ$  (c = 1.0, MeOH)

FAB-MS für  $C_{12}H_{24}O_4Si$  (m/z 260): 283  $[M+Na]^\oplus$ , 261  $[M+H]^\oplus$

$^1H$ -NMR (Aceton- $d_6$ ):  $\delta = 5.54$  (d, 1 H,  $J_{5,6} = 10.4$  Hz, 6-H), 5.45 (d, 1 H,  $J_{5,6} = 10.4$  Hz, 5-H), 4.27 (s, 1 H, 4-OH), 4.20 (m, 1 H, 1-H), 4.12<sup>a</sup> (s, 1 H, 2-OH), 4.08<sup>a</sup> (s, 1 H, 3-OH), 4.06 (m, 1 H, 4-H), 3.38 (m, 2 H, 2-H, 3-H), 0.91 (s, 9 H,  $SiMe_2C(CH_3)_3$ ), 0.14, 0.13 (2 s, 6 H,  $Si(tert-Bu)(CH_3)_2$ )

(<sup>a</sup> Zuordnungen können vertauscht sein)

$^{13}C$ -NMR (Aceton- $d_6$ ):  $\delta = 130.6$  (C-6), 130.5 (C-5), 77.4<sup>a</sup> (C-2), 77.2<sup>a</sup> (C-3), 74.7 (C-4), 73.0 (C-1), 26.3 (3 C,  $SiMe_2C(CH_3)_3$ ), 18.7 ( $SiMe_2C(CH_3)_3$ ), -4.2, -4.7 (2 C,  $Si(tert-Bu)(CH_3)_2$ )

(<sup>a</sup> Zuordnungen können vertauscht sein)

$C_{12}H_{24}O_4Si$  (260.40): Ber.: C 55.35 H 9.29

Gef.: C 55.38 H 9.21

#### (-)-(1R,2S,3S,4R)-1-O-Benzoyl-2,3,4-O-tris(trimethylsilyl)-Kondurit B (18)

Verbindung **10** (100 mg, 0.400 mmol) in 50 ml Dichlormethan wird mit Hexamethyldisilazan (124  $\mu$ l, 0.882 mmol) und 1 Tropfen Trifluoressigsäure über Nacht gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung mit kaltgesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung sowie Kochsalzlösung gewaschen und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels i. Vak. verbleibt ein leichtbewegliches farbloses Öl.

Ausbeute: 172 mg (0.369 mmol, 92 %) **18**

$[\alpha]_D = -208.1^\circ$  (c = 1.0,  $CHCl_3$ )

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 8.06$  (d, 2 H, *ortho*-PhH), 7.57 (t, 1 H, *para*-PhH), 7.44 (t, 2 H, *meta*-PhH), 5.59 (m, 3 H, 1-H, 5-H, 6-H), 4.20 (m, 1 H, 4-H), 3.87 (dd, 1 H,  $J_{2,3} = 9.7$  Hz, 2-H), 3.62 (dd, 1 H,  $J_{2,3} = 9.8$  Hz, 3-H), 0.19, 0.17, 0.05 (3 s, 27 H,  $Si(CH_3)_3$ )

$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 166.0$  ( $\underline{C}\{O\}Ph$ ), 133.0 (*para*-PhC), 132.6 (C-6), 130.2 ( $Ph\underline{C}_{quart.}$ ), 129.8 (2 C, *ortho*-PhC), 128.3 (2 C, *meta*-PhC), 125.0 (C-5), 76.9 (C-3), 76.7 (C-1), 74.3 (C-2), 73.3 (C-4), 1.0, 0.8, 0.3 (9 C,  $Si(CH_3)_3$ )

$C_{22}H_{38}O_5Si_3$  (466.79): Ber.: C 56.61 H 8.21

Gef.: C 56.32 H 8.17

#### (-)-(1R,2S,3R,4R)-1-O-Benzoyl-2,3-O-cyclohexyliden-4-O-trimethylsilyl-Kondurit B (19)

#### und (-)-(1R,2S,3S,4R)-1-O-Benzoyl-2,3-O-cyclohexyliden-Kondurit B (14)

Verbindung **18** (165 mg, 0.354 mmol) in 50 ml abs. Dichlormethan wird mit Cyclohexanon (41  $\mu$ l, 0.394 mmol) auf  $-75^\circ C$  abgekühlt und mit 5  $\mu$ l (27  $\mu$ mol) TMSOTf versetzt. Nach 5 h werden 5 Tropfen Triethylamin zur Reaktionsmischung gegeben, die Lösung auf RT aufgetaut, das Solvens i. Vak. entfernt und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Toluol-Aceton 20:1). Als erstes wird Verbindung **19** als farbloses Öl eluiert.

Ausbeute: 78 mg (0.195 mmol, 55 %) **19**

$[\alpha]_D = -161.9^\circ$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ )

FAB-MS für  $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_5\text{Si}$  ( $m/z$  402): 425  $[\text{M}+\text{Na}]^{\oplus}$ , 403  $[\text{M}+\text{H}]^{\oplus}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.07$  (d, 2 H, *ortho*-PhH), 7.56 (t, 1 H, *para*-PhH), 7.43 (t, 2 H, *meta*-PhH), 5.77 (m, 1 H, 1-H), 5.68 (s, 2 H, 5-H, 6-H), 4.46 (dd, 1 H, 4-H), 3.83 (t, 1 H,  $J_{2,3} = 9.3$  Hz, 2-H), 3.63 (t, 1 H,  $J_{2,3} = 9.0$  Hz, 3-H), 1.68 (m, 10 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.22 (s, 9 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 165.9$  ( $\underline{\text{C}}\{\text{O}\}\text{Ph}$ ), 133.7 (C-6), 133.1 (*para*-PhC), 129.9 (Ph $\underline{\text{C}}_{\text{quart.}}$ ), 129.8 (2 C, *ortho*-PhC), 128.3 (2 C, *meta*-PhC), 126.1 (C-5), 111.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 80.4 (C-3), 76.9 (C-2), 73.5 (C-1), 71.3 (C-4), 36.8, 36.0, 25.0, 23.9, 23.7 (5 C,  $\text{CH}_2$ ), 0.2 (3 C,  $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ )

$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_5\text{Si}$  (402.56): Ber.: C 65.64 H 7.51

Gef.: C 65.34 H 7.55

Als nächstes wird Verbindung **14** eluiert.

Ausbeute: 52 mg (0.156 mmol, 44 %) **14**

Charakterisierung siehe oben.

(–)-(1*R*,2*S*,3*S*,4*R*)-1-*O*-Benzoyl-2,3-*O*-cyclohexyliden-Kondurit **B** (**14**) aus Verbindung (**19**)

Verbindung **19** (50 mg, 0.124 mmol) in 20 ml Dichlormethan wird über Nacht mit einer Spatelspitze Tetrabutylammoniumfluorid-Trihydrat umgesetzt. Nach Entfernen des Lösemittels i. Vak. wird der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Toluol-Aceton 20:1). Verbindung **14** fällt als amorpher farbloser Feststoff an.

Ausbeute: 41 mg (0.124 mmol, quant.) **14**

Charakterisierung siehe oben.

(–)-(1*R*,2*S*,3*S*,4*R*)-1-*O*-Benzoyl-2,3-*O*-cyclohexyliden-Kondurit **B** (**14**) aus Verbindung (**18**)

Verbindung **18** (150 mg, 0.321 mmol) in 50 ml abs. Dichlormethan wird mit Cyclohexanon (41  $\mu\text{l}$ , 0.394 mmol) auf  $-75^\circ\text{C}$  abgekühlt und mit 5  $\mu\text{l}$  (27  $\mu\text{mol}$ ) TMSOTf versetzt. Nach 5 h wird die Lösung auf RT aufgetaut, 5 Tropfen Triethylamin zugegeben und das Solvens i. Vak. entfernt. Anschließend wird der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Toluol-Aceton 20:1). Verbindung **14** fällt als amorpher farbloser Feststoff an.

Ausbeute: 104 mg (0.315 mmol, 98 %) **14**

Charakterisierung siehe oben.

(–)-(1*R*,2*S*,3*S*,4*R*)-1-*O*-Benzoyl-2,3,4-*O*-tris(tri-*n*-propylsilyl)-Kondurit **B** (**20**)

Verbindung **10** (83 mg, 0.332 mmol) in 20 ml Pyridin wird mit Tripropylchlorsilan (240  $\mu\text{l}$ , 1.095 mmol) und Imidazol (225 mg, 3.302 mmol) für 3 h bei RT gerührt. Das Lösemittel wird

mit Toluol i. Vak. coevaporiert und der Rückstand über Kieselgel filtriert (Toluol-Aceton 70:1). Es verbleibt ein farbloses leichtbewegliches Öl.

Ausbeute: 239 mg (0.332 mmol, quant.) **20**

$[\alpha]_D = -172.5^\circ$  (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.06 (d, 2 H, *ortho*-PhH), 7.56 (t, 1 H, *para*-PhH), 7.44 (t, 2 H, *meta*-PhH), 5.67 (d, 1 H,  $J_{5,6} = 10.4$  Hz, 6-H), 5.57 (m, 1 H,  $J_{5,6} = 10.4$  Hz, 5-H), 5.49 (m, 1 H, 1-H), 4.15 (m, 1 H, 4-H), 3.86 (dd, 1 H,  $J_{2,3} = 8.2$  Hz, 2-H), 3.61 (dd, 1 H,  $J_{2,3} = 8.1$  Hz, 3-H), 1.34 (m, 18 H, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Me), 0.92 (m, 27 H, SiC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>), 0.60 (m, 18 H, SiCH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 166.1 (C{O}Ph), 133.1 (*para*-PhC), 133.0 (C-6), 130.4 (PhC<sub>quart.</sub>), 129.8 (2 C, *ortho*-PhC), 128.3 (2 C, *meta*-PhC), 124.6 (C-5), 77.0 (C-3), 76.5 (C-1), 74.3 (C-2), 73.4 (C-4), 18.7 (3 C, CH<sub>3</sub>), 18.6 (3 C, CH<sub>2</sub>), 18.5, 18.4, 18.3 (6 C, CH<sub>3</sub>), 17.5, 17.3, 17.2, 17.1, 17.0, 16.8, 16.7 (15 C, CH<sub>2</sub>)

C<sub>40</sub>H<sub>74</sub>O<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (719.27): Ber.: C 66.79 H 10.37

Gef.: C 66.50 H 10.46

**(–)-(1R,2S,3R,4R)-1-O-Benzoyl-3,4-O-(1',2'-dimethoxycyclohexyliden-1',2'-diyl)-Kondurit B (21)** und **(–)-(1R,2S,3S,4R)-1-O-Benzoyl-2,3-O-(1',2'-dimethoxycyclohexyliden-1',2'-diyl)-Kondurit B (22)**

Verbindung **10** (114 mg, 0.456 mmol) in 25 ml abs. Methanol wird mit 1,1,2,2-Tetramethoxycyclohexan (130 mg, 0.638 mmol) und 2 ml Trimethylorthoformat sowie Campher-10-sulfonsäure (8 mg, 0.034 mmol) für 1 d zum Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von 50 mg Natriumhydrogencarbonat wird das Solvens i. Vak. entfernt und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Toluol-Aeton 10:1). Als erstes wird Verbindung **21** als farbloses Öl eluiert, das sich schnell bräunlich verfärbt.

Ausbeute: 27 mg (68  $\mu$ mol, 15 %) **21**

$[\alpha]_D = -64.8^\circ$  (c = 0.4, CHCl<sub>3</sub>)

FAB-MS für C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>7</sub> (m/z 390): 413 [M+Na]<sup>⊕</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.06 (d, 2 H, *ortho*-PhH), 7.57 (t, 1 H, *para*-PhH), 7.45 (t, 2 H, *meta*-PhH), 5.86 (d, 1 H,  $J_{5,6} = 10.1$  Hz, 6-H), 5.70 (m, 2 H, 1-H, 5-H), 4.58 (m, 1 H, 4-H), 4.22 (dd, 1 H,  $J_{2,3} = 10.8$  Hz, 2-H), 3.95 (dd, 1 H,  $J_{2,3} = 10.9$  Hz, 3-H), 3.27, 3.26 (2 s, 6 H, OCH<sub>3</sub>), 2.90 (s, 1 H, 2-OH), 1.75 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 166.5 (C{O}Ph), 133.2 (*para*-PhC), 130.5 (C-6), 129.8 (2 C, *ortho*-PhC), 129.7 (PhC<sub>quart.</sub>), 128.3 (2 C, *meta*-PhC), 125.0 (C-5), 99.1, 98.9 (2 C, C<sub>quart.</sub>), 77.1 (C-1), 72.0 (C-2), 71.8 (C-3), 67.7 (C-4), 46.9, 46.8 (2 C, OCH<sub>3</sub>), 27.0, 21.3 (4 C, CH<sub>2</sub>)

Massenfeinbestimmung C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>7</sub> (FAB-MS): Exakte Masse [M+Na] m/z 413.157622

Gemessen ( $\Delta = 4.3$  ppm) m/z 413.161913

Als nächstes wird Verbindung **22** eluiert und aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 27 mg (68  $\mu$ mol, 15 %) **22**

Smp.: 151-152°C (Ethanol)

$[\alpha]_D = -206.5^\circ$  (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>)

FAB-MS für C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>7</sub> (m/z 390): 413 [M+Na]<sup>⊕</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.04 (d, 2 H, *ortho*-PhH), 7.57 (t, 1 H, *para*-PhH), 7.44 (t, 2 H, *meta*-PhH), 5.76 (m, 3 H, 1-H, 5-H, 6-H), 4.51 (m, 1 H, 4-H), 4.18 (dd, 1 H,  $J_{2,3} = 11.0$  Hz, 2-H), 3.91 (dd, 1 H,  $J_{2,3} = 11.1$  Hz, 3-H), 3.27, 3.26 (2 s, 6 H, OCH<sub>3</sub>), 2.57 (s, 1 H, 4-OH), 1.77 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 1.39 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 165.8 (C{O}Ph), 133.0 (*para*-PhC), 131.1 (C-6), 130.0 (PhC<sub>quart.</sub>), 129.6 (2 C, *ortho*-PhC), 128.4 (2 C, *meta*-PhC), 125.8 (C-5), 97.9, 97.8 (2 C, C<sub>quart.</sub>), 72.9 (C-3), 72.8 (C-1), 69.6 (C-4), 69.5 (C-2), 46.9, 46.8 (2 C, OCH<sub>3</sub>), 26.9, 26.8, 21.3, 21.2 (4 C, CH<sub>2</sub>)

C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>7</sub> (390.43): Ber.: C 64.60 H 6.71

Gef.: C 64.74 H 7.16

Massenfeinbestimmung C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>7</sub> (FAB-MS): Exakte Masse [M+Na] m/z 413.157622  
Gemessen ( $\Delta = 5.9$  ppm) m/z 413.163486

## 5.2.4 Zu Kapitel 4.3.4

### (–)-(1*R*,2*R*,3*R*,4*R*)-2,3-Di-*O*-acetyl-1,4-di-*O*-(*tert*-butyldimethylsilyl)-Kondurit B (**23**)

Verbindung **3** (2.00 g, 8.693 mmol) in 50 ml Pyridin wird mit *tert*-Butyldimethylchlorsilan (2.88 g, 19.107 mmol) und Imidazol (1.95 g, 28.641 mmol) für 1 d bei RT gerührt. Anschließend wird auf eiskalte 1-molare Salzsäure gegeben und mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit kaltgesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Solvens i. Vak. verbleibt ein farbloser Feststoff, der aus wenig *n*-Hexan kristallisiert wird.

Ausbeute: 3.988 g (8.692 mmol, quant.) **23**

Smp.: 112-113°C (n-Hexan)

$[\alpha]_D = -164.6^\circ$  (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>)

FAB-MS für C<sub>22</sub>H<sub>42</sub>O<sub>6</sub>Si<sub>2</sub> (m/z 458): 481 [M+Na]<sup>⊕</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.53 (s, 2 H, 5-H, 6-H), 5.06 (dd, 2 H,  $J_{1,2/3,4} = 5.3$  Hz, 1-H, 4-H), 4.45 (dd, 2 H,  $J_{1,2/3,4} = 5.2$  Hz, 2-H, 3-H), 2.04 (s, 6 H, C{O}CH<sub>3</sub>), 0.86 (s, 18 H, SiMe<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.08, 0.04 (2 s, 12 H, Si(*tert*-Bu)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 169.9 (2 C, C{O}CH<sub>3</sub>), 129.5 (2 C, C-5, C-6), 74.6 (2 C, C-1, C-4), 71.0 (2 C, C-2, C-3), 25.5 (6 C, SiMe<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 20.9 (2 C, C{O}CH<sub>3</sub>), 17.9 (2 C, SiMe<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -4.7, -5.0 (4 C, Si(*tert*-Bu)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

C<sub>22</sub>H<sub>42</sub>O<sub>6</sub>Si<sub>2</sub> (458.74): Ber.: C 57.60 H 9.23

Gef.: C 57.60 H 9.27

(-)-(1*R*,2*S*,3*S*,4*R*)-2,4-Di-*O*-(*tert*-butyldimethylsilyl)-Kondurit B (**24**), (-)-(1*R*,2*R*,3*R*,4*R*)-1,4-Di-*O*-(*tert*-butyldimethylsilyl)-Kondurit B (**25**) und (-)-(1*R*,2*S*,3*R*,4*R*)-3,4-Di-*O*-(*tert*-butyldimethylsilyl)-Kondurit B (**26**)

Verbindung **23** (1.42 g, 3.095 mmol) in 30 ml Dichlormethan wird mit 1 ml einer 5.4-molaren Natriummethanolat-Lösung in Methanol für 1 h bei RT umgesetzt. Anschließend wird auf eiskalte halbkonzentrierte Salzsäure gegeben und mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit kaltgesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung sowie Kochsalzlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels i. Vak. wird der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Toluol-Aceton 20:1). Als erstes wird Verbindung **24** als farbloses Öl eluiert.

Ausbeute: 441 mg (1.176 mmol, 38 %) **24**

$[\alpha]_D = -87.9^\circ$  (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>)

FAB-MS für C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub>Si<sub>2</sub> (m/z 374): 397 [M+Na]<sup>⊕</sup>, 375 [M+H]<sup>⊕</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.55 (m, 2 H, 5-H, 6-H), 4.21 (m, 1 H, 4-H), 4.16 (m, 1 H, 1-H), 3.49 (m, 2 H, 2-H, 3-H), 2.30 (d, 1 H, J<sub>3,OH</sub> = 5.1 Hz, 3-OH), 1.89 (d, 1 H, J<sub>1,OH</sub> = 5.1 Hz, 1-OH), 0.93, 0.91 (2 s, 18 H, SiMe<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.17, 0.16, 0.13, 0.12 (4 s, 12 H, Si(*tert*-Bu)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 130.6<sup>a</sup> (C-6), 128.2<sup>a</sup> (C-5), 78.1<sup>b</sup> (C-2), 76.5<sup>b</sup> (C-3), 73.3 (C-4), 73.1 (C-1), 26.0, 25.8 (6 C, SiMe<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 18.3, 18.2 (2 C, SiMe<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -4.3, -4.4, -4.5, -4.7 (4 C, Si(*tert*-Bu)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

(<sup>a,b</sup> Zuordnungen können vertauscht sein)

C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub>Si<sub>2</sub> (374.66): Ber.: C 57.70 H 10.22

Gef.: C 57.99 H 10.31

Als nächstes wird Verbindung **25** eluiert und aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 592 mg (1.579 mmol, 51 %) **25**

Smp.: 100-101°C (Ethanol)

$[\alpha]_D = -129.6^\circ$  (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>)

FAB-MS für C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub>Si<sub>2</sub> (m/z 374): 397 [M+Na]<sup>⊕</sup>, 375 [M+H]<sup>⊕</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.56 (s, 2 H, 5-H, 6-H), 4.22 (dd, 2 H, J<sub>1,2/3,4</sub> = 3.8 Hz, 1-H, 4-H), 3.62 (dd, 2 H, J<sub>1,2/3,4</sub> = 4.3 Hz, 2-H, 3-H), 2.89 (s, 2 H, 2-OH, 3-OH), 0.91 (s, 18 H, SiMe<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.13, 0.12 (2 s, 12 H, Si(*tert*-Bu)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 129.3 (2 C, C-5, C-6), 75.1 (2 C, C-2, C-3), 72.5 (2 C, C-1, C-4), 25.8 (6 C, SiMe<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 18.1 (2 C, SiMe<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -4.6, -4.7 (4 C, Si(*tert*-Bu)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub>Si<sub>2</sub> (374.66): Ber.: C 57.70 H 10.22

Gef.: C 57.77 H 10.21

Als letztes wird Verbindung **26** als farbloses Öl isoliert.

Ausbeute: 116 mg (0.310 mmol, 38 %) **26**

$[\alpha]_D = -107.5^\circ$  (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>)

FAB-MS für C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub>Si<sub>2</sub> (m/z 374): 397 [M+Na]<sup>⊕</sup>, 375 [M+H]<sup>⊕</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.96 (dd, 1 H, J<sub>5,6</sub> = 10.4 Hz, 6-H), 5.76 (dd, 1 H, J<sub>5,6</sub> = 10.1 Hz, 5-H), 4.04 (m, 2 H, 1-H, 4-H), 4.97 (t, 1 H, 3-H), 3.86 (m, 1 H, 2-H), 3.41 (d, 1 H, J<sub>2,OH</sub> = 7.3 Hz, 2-OH), 2.67 (d, 1 H, J<sub>1,OH</sub> = 9.6 Hz, 1-OH), 0.90, 0.89 (2 s, 18 H, SiMe<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.15, 0.13, 0.12 (3 s, 12 H, Si(*tert*-Bu)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 129.4<sup>a</sup> (C-6), 127.3<sup>a</sup> (C-5), 72.8 (C-2), 72.7 (C-3), 69.7 (C-4), 69.1 (C-1), 25.8, 25.7 (6 C, SiMe<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 18.0, 17.9 (2 C, SiMe<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -4.5, -4.6, -4.7, -4.8 (4 C, Si(*tert*-Bu)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

(<sup>a</sup> Zuordnungen können vertauscht sein)

C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub>Si<sub>2</sub> (374.66): Ber.: C 57.70 H 10.22

Gef.: C 57.93 H 10.26

(-)-(1*R*,2*R*,3*R*,4*R*)-2,3-Di-*O*-benzoyl-1,4-di-*O*-(*tert*-butyldimethylsilyl)-Kondurit **B** (**27**)  
und (-)-(1*R*,2*R*,3*R*,4*R*)-3-*O*-Benzoyl-1,4-di-*O*-(*tert*-butyldimethylsilyl)-Kondurit **B** (**28**)

Verbindung **25** (520 mg, 1.388 mmol) in 30 ml Pyridin wird mit Benzoylchlorid (177 μl, 1.527 mmol) nach AAV 2 bei 0°C umgesetzt. Anschließend wird im Abstand von 20 min je 1 Tropfen Benzoylchlorid zugetropft, bis laut DC-Kontrolle kein Edukt mehr vorhanden ist. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Toluol→Toluol-Aceton 20:1). Als erstes wird Verbindung **27** eluiert und aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 275 mg (0.472 mmol, 34 %) **27**

Smp.: 152-153°C (Ethanol)

$[\alpha]_D = -51.8^\circ$  (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>)

FAB-MS für C<sub>32</sub>H<sub>46</sub>O<sub>6</sub>Si<sub>2</sub> (m/z 582): 605 [M+Na]<sup>⊕</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.87 (d, 4 H, *ortho*-PhH), 7.41 (t, 2 H, *para*-PhH), 7.28 (t, 4 H, *meta*-PhH), 5.64 (s, 2 H, 5-H, 6-H), 5.54 (dd, 2 H, J<sub>1,2/3,4</sub> = 5.2 Hz, 1-H, 4-H), 4.67 (dd, 2 H, J<sub>1,2/3,4</sub> = 5.3 Hz, 2-H, 3-H), 0.79 (s, 18 H, SiMe<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.04, -0.12 (2 s, 12 H, Si(*tert*-Bu)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 165.7 (2 C, C{O}Ph), 132.7 (2 C, *para*-PhC), 129.8 (2C, C-5, C-6), 129.7 (2 C, PhC<sub>quart.</sub>), 129.5 (4 C, *ortho*-PhC), 128.1 (4 C, *meta*-PhC), 74.9 (2 C, C-1, C-4), 71.3 (2 C, C-2, C-3), 25.5 (6 C, SiMe<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 17.8 (2 C, SiMe<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -4.8, -5.0 (4 C, Si(*tert*-Bu)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

C<sub>32</sub>H<sub>46</sub>O<sub>6</sub>Si<sub>2</sub> (582.88): Ber.: C 65.94 H 7.95

Gef.: C 66.23 H 8.04

Als nächstes wird Verbindung **28** als farbloses Öl eluiert.

Ausbeute: 438 mg (0.916 mmol, 66 %) **28**

$[\alpha]_D = -111.0^\circ$  (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>)

FAB-MS für  $C_{25}H_{42}O_5Si_2$  (m/z 478): 501  $[M+Na]^{\oplus}$

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 8.09 (d, 2 H, *ortho*-PhH), 7.58 (t, 1 H, *para*-PhH), 7.45 (t, 2 H, *meta*-PhH), 5.58 (m, 2 H, 5-H, 6-H), 5.32 (dd, 1 H,  $J_{2,3}$  = 10.7 Hz,  $J_{3,4}$  = 7.6 Hz, 3-H), 4.56 (dd, 1 H,  $J_{3,4}$  = 7.6 Hz,  $J_{4,5}$  = 2.5 Hz, 4-H), 4.38 (dd, 1 H,  $J_{1,2}$  = 7.5 Hz,  $J_{1,6}$  = 2.5 Hz, 1-H), 3.77 (dd, 1 H,  $J_{1,2}$  = 7.5 Hz,  $J_{2,3}$  = 10.7 Hz, 2-H), 0.90, 0.79 (2 s, 18 H,  $SiMe_2C(CH_3)_3$ ), 0.13, 0.12, 0.05, -0.07 (4 s, 12 H,  $Si(tert-Bu)(CH_3)_2$ )

$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 166.5 ( $C\{O\}Ph$ ), 133.7 (*para*-PhC), 130.2 (2 C, *ortho*-PhC), 129.9 ( $PhC_{quart.}$ ), 129.8 (2C, C-5, C-6), 128.4 (2 C, *meta*-PhC), 77.1 (C-3), 75.2 (C-2), 73.8 (C-1), 71.0 (C-4), 25.7, 25.5 (6 C,  $SiMe_2C(CH_3)_3$ ), 18.1, 17.8 (2 C,  $SiMe_2C(CH_3)_3$ ), -4.5, -4.6, -4.7, -4.9 (4 C,  $Si(tert-Bu)(CH_3)_2$ )

$C_{25}H_{42}O_5Si_2$  (478.77): Ber.: C 62.72 H 8.84

Gef.: C 62.98 H 8.74

**(-)-(1R,2S,3R,4R)-2-O-Benzoyl-1,4-di-O-(tert-butyldimethylsilyl)-3-O-(trimethylsilyl)-Kondurit B (29)**

Verbindung **28** (436 mg, 0.911 mmol) in 30 ml Dichlormethan wird mit Hexamethyldisilazan (71  $\mu$ l, 0.502 mmol) und 1 Tropfen Trifluoressigsäure für 1 h bei RT gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung mit kaltgesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung sowie Kochsalzlösung gewaschen und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels i. Vak. verbleibt Verbindung **29** als farbloses Öl.

Ausbeute: 501 mg (0.911 mmol, quant.) **29**

$[\alpha]_D = -104.3^\circ$  (c = 1.0,  $CHCl_3$ )

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 8.06 (d, 2 H, *ortho*-PhH), 7.57 (t, 1 H, *para*-PhH), 7.45 (t, 2 H, *meta*-PhH), 5.59 (m, 2 H, 5-H, 6-H), 5.34 (m, 1 H, 3-H), 4.51 (m, 1 H, 4-H), 4.38 (m, 1 H, 1-H), 3.79 (m, 1 H, 2-H), 0.90, 0.79 (2 s, 18 H,  $SiMe_2C(CH_3)_3$ ), 0.17 (s, 9 H,  $Si(CH_3)_3$ ), 0.13, 0.12, 0.04, -0.03 (4 s, 12 H,  $Si(tert-Bu)(CH_3)_2$ )

$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 166.7 ( $C\{O\}Ph$ ), 133.2 (*para*-PhC), 130.4 (2 C, *ortho*-PhC), 129.8 ( $PhC_{quart.}$ ), 129.5 (2C, C-5, C-6), 128.2 (2 C, *meta*-PhC), 77.3 (C-3), 76.2 (C-2), 73.9 (C-1), 71.5 (C-4), 25.7, 25.5 (6 C,  $SiMe_2C(CH_3)_3$ ), 18.1, 17.8 (2 C,  $SiMe_2C(CH_3)_3$ ), 0.8 (3 C,  $Si(CH_3)_3$ ), -4.5, -4.6, -4.7, -4.9 (4 C,  $Si(tert-Bu)(CH_3)_2$ )

$C_{28}H_{50}O_5Si_2$  (550.95): Ber.: C 61.04 H 9.15

Gef.: C 60.98 H 9.11

**(-)-(1R,2R,3R,4R)-3-O-Benzoyl-1,4-di-O-(tert-butyldimethylsilyl)-Kondurit B (28)** und **(-)-(1R,2S,3R,4R)-2-O-Benzoyl-4-O-(tert-butyldimethylsilyl)-Kondurit B (30)** aus Verbindung **(29)**

Verbindung **29** (501 mg, 0.911 mmol) in 50 ml abs. Dichlormethan wird mit Cyclohexanon (124  $\mu$ l, 1.191 mmol) auf  $-75^\circ C$  abgekühlt und mit 5  $\mu$ l (27  $\mu$ mol) TMSOTf versetzt. Nach 5 h wird die Reaktionsmischung langsam auf  $-30^\circ C$  erwärmt, anschließend bis zur

vollständigen Umsetzung des Eduktes **29** auf 0°C gebracht. Dann werden 5 Tropfen Triethylamin zur Reaktionsmischung gegeben, die Lösung auf RT aufgetaut, das Solvens i. Vak. entfernt und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Toluol-Aceton 20:1). Als erstes wird Verbindung **28** als farbloses Öl eluiert.

Ausbeute: 253 mg (0.528 mmol, 58 %) **28**

Charakterisierung siehe oben.

Als nächstes wird Verbindung **30** ebenfalls als farbloses Öl eluiert.

Ausbeute: 63 mg (0.173 mmol, 19 %) **30**

$[\alpha]_D = -134.1^\circ$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ )

FAB-MS für  $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_5\text{Si}$  ( $m/z$  364): 387  $[\text{M}+\text{Na}]^{\oplus}$ , 365  $[\text{M}+\text{H}]^{\oplus}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.09$  (d, 2 H, *ortho*-PhH), 7.57 (t, 1 H, *para*-PhH), 7.43 (t, 2 H, *meta*-PhH), 5.64 (q, 2 H,  $J_{5,6} = 10.4$  Hz, 5-H, 6-H), 5.11 (dd, 1 H,  $J_{2,3} = 7.6$  Hz, 2-H), 4.47 (m, 1 H, 1-H), 4.34 (m, 1 H, 4-H), 3.81 (dd, 1 H,  $J_{2,3} = 7.6$  Hz, 3-H), 3.16 (s, 1 H, 3-OH), 2.50 (s, 1 H, 1-OH), 0.91 (s, 9 H,  $\text{SiMe}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.13, 0.12 (2 s, 6 H,  $\text{Si}(\textit{tert}\text{-Bu})(\text{CH}_3)_2$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 167.8$  ( $\underline{\text{C}}\{\text{O}\}\text{Ph}$ ), 133.4 (*para*-PhC), 130.5<sup>a</sup> (C-6), 129.9 (2 C, *ortho*-PhC), 129.4 (Ph $\underline{\text{C}}_{\text{quart.}}$ ), 128.4 (2 C, *meta*-PhC), 128.0<sup>a</sup> (C-5), 78.9 (C-2), 74.6 (C-3), 73.4 (C-4), 71.2 (C-1), 25.7 (3 C,  $\text{SiMe}_2\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 18.1 ( $\text{SiMe}_2\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ), -4.6, -4.7 (2 C,  $\text{Si}(\textit{tert}\text{-Bu})(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ )

(<sup>a</sup> Zuordnungen können vertauscht sein)

$\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_5\text{Si}$  (364.51): Ber.: C 62.61 H 7.74

Gef.: C 62.78 H 7.74

### 5.2.5 Zu Kapitel 4.3.6

(-)-(1R,2S,3S,4R)-Kondurit B (**11**) aus Verbindung (**3**)

Verbindung **3** (1.34 g, 4.922 mmol) wird in 50 ml Dichlormethan nach AAV 4 mit 10 ml einer 7-molaren Lösung von Ammoniak in Methanol bei RT über Nacht umgesetzt. Nach Entfernen des Lösemittels i. Vak. wird der Rückstand aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 719 mg (4.922 mmol, quant.) **11**

Smp.: 158-159 °C (Ethanol)<sup>[211]</sup>

$^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten stimmen mit den Literaturwerten<sup>[18,211]</sup> überein.

(-)-(1R,2S,3S,4R)-2,3-O-Cyclohexyliden-Kondurit B (**32**)

Verbindung **11** (612 mg, 4.188 mmol) in 45 ml DMF und 10 ml Toluol wird mit Cyclohexanon (7 ml, 681 mmol) und einer Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure für 1 d am Wasserabscheider erhitzt. Anschließend wird 1 ml Triethylamin zugegeben, das Lösemittel i. Vak. entfernt und der Rückstand über Kieselgel filtriert (Toluol-Aceton 5:1). Man erhält

Verbindung **32** als farbloses Wachs, das nach Monaten im Tiefkühlschrank teilweise kristallisiert.

Ausbeute: 834 mg (3.685 mmol, 88 %) **32**

Smp.: 62-63°C

$[\alpha]_D = -41.4^\circ$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ )

FAB-MS für  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4$  ( $m/z$  226): 249  $[\text{M}+\text{Na}]^{\oplus}$ , 227  $[\text{M}+\text{H}]^{\oplus}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.66$  (s, 2 H, 6-H, 5-H), 4.48 (m, 2 H, 1-H, 4-H), 3.53 (dd, 2 H, 2-H, 3-H), 3.02 (s, 2 H, 1-OH, 4-OH), 1.65 (m, 8 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.43 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 130.4$  (2 C, C-5, C-6), 112.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 80.4 (2 C, C-2, C-3), 70.9 (2 C, C-1, C-4), 36.4 (2 C,  $\text{OCH}_2$ ), 24.9, 23.7 (3 C,  $\text{CH}_2$ )

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4$  (226.27): Ber.: C 63.70 H 8.02

Gef.: C 63.83 H 8.12

(-)-(1R,2S,3R,4R)-1,3,4-Tri-O-acetyl-Kondurit B (**33**), (-)-(1R,2R,3R,4R)-1,4-Di-O-acetyl-Kondurit B (**34**) und (-)-(1R,2R,3S,4R)-1-O-Acetyl-Kondurit B (**35**)

#### Ansatz 1)

Verbindung **11** (168 mg, 1.150 mmol) in 50 ml *tert*-Butylmethylether wird mit 1 ml Vinylacetat und 1 g Lipozym<sup>®</sup> nach AAV 7 für 4 d umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Toluol-Aceton 2:1). Als erstes wird Verbindung **33** eluiert und aus Di-isopropylether/ *n*-Hexan kristallisiert.

Ausbeute: 78 mg (0.286 mmol, 25 %) **33**

Smp.: 92°C (Di-isopropylether/ *n*-Hexan)

$[\alpha]_D = -168.2^\circ$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ )

FAB-MS für  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_7$  ( $m/z$  272): 295  $[\text{M}+\text{Na}]^{\oplus}$ , 273  $[\text{M}+\text{H}]^{\oplus}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.68$  (m, 2 H, 5-H, 6-H), 5.55 (ddd, 1 H, 4-H), 5.48 (ddd, 1 H, 1-H), 5.21 (dd, 1 H,  $J_{2,3} = 10.9$  Hz, 3-H), 3.88 (m, 1 H, 2-H), 3.04 (s, 1 H, 2-OH), 2.13, 2.12, 2.07 (3 s, 9 H,  $\text{C}\{\text{O}\}\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 171.1$ , 170.9, 170.5 (3 C,  $\text{C}\{\text{O}\}\text{CH}_3$ ), 127.7<sup>a</sup> (C-6), 127.2<sup>a</sup> (C-5), 74.2 (C-1), 73.8 (C-3), 72.1 (C-2), 71.5 (C-4), 20.9, 20.8, 20.7 (3 C,  $\text{C}\{\text{O}\}\text{CH}_3$ )

(<sup>a</sup> Zuordnungen können vertauscht sein)

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_7$  (272.26): Ber.: C 52.94 H 5.92

Gef.: C 53.14 H 5.87

Als nächstes wird Verbindung **34** eluiert und aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 198 mg (0.863 mmol, 75 %) **34**

Smp.: 120°C (Ethanol)

$[\alpha]_D = -273.3^\circ$  ( $c = 1.0$ , MeOH)

FAB-MS für  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6$  ( $m/z$  230): 253  $[\text{M}+\text{Na}]^{\oplus}$ , 231  $[\text{M}+\text{H}]^{\oplus}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.61$  (s, 2 H, 5-H, 6-H), 5.33 (dd, 2 H,  $J_{1,2/3,4} = 5.4$  Hz, 1-H, 4-H), 4.57 (s, 2 H, 2-OH, 3-OH), 3.73 (dd, 2 H,  $J_{1,2/3,4} = 5.8$  Hz, 2-H, 3-OH), 2.04 (s, 6 H,  $\text{C}\{\text{O}\}\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 170.8$  (2 C,  $\underline{\text{C}}\{\text{O}\}\text{CH}_3$ ), 128.5 (2 C, C-5, C-6), 75.0 (2 C, C-1, C-4), 74.0 (2 C, C-2, C-3), 21.0 (2 C,  $\text{C}\{\text{O}\}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6$  (230.22): Ber.: C 52,17 H 6,13

Gef.: C 51,95 H 6,13

### Ansatz 2)

Verbindung **11** (1.23 g, 8.417 mmol) in 150 ml *tert*-Butylmethylether wird mit 5 ml Vinylacetat und 4 g Lipozym<sup>®</sup> nach AAV 7 für 6 d umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Toluol-Aceton 2:1). Als erstes wird Verbindung **33** eluiert und aus Di-isopropylether/ *n*-Hexan kristallisiert.

Ausbeute: 367 mg (1.347 mmol, 16 %) **33**

Charakterisierung siehe oben.

Als nächstes wird Verbindung **34** eluiert und aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 950 mg (4.124 mmol, 49 %) **34**

Charakterisierung siehe oben.

Als letzte Substanz wird Verbindung **35** als farbloses Öl isoliert.

Ausbeute: 143 mg (0.758 mmol, 9 %) **35**

$[\alpha]_{\text{D}} = -209.4^\circ$  ( $c = 1.0$ , MeOH)

FAB-MS für  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$  ( $m/z$  188): 211  $[\text{M}+\text{Na}]^{\oplus}$ , 189  $[\text{M}+\text{H}]^{\oplus}$

$^1\text{H-NMR}$  (Aceton- $\text{d}_6$ ):  $\delta = 5.69$  (dt, 1 H,  $J_{5,6} = 10.4$  Hz, 6-H), 5.46 (dt, 1 H,  $J_{5,6} = 10.4$  Hz, 5-H), 5.29 (m, 1 H, 1-H), 4.43 (s, 2 H, 2-OH, 3-OH), 4.30 (d, 1 H,  $J_{1,\text{OH}} = 5.3$  Hz, 1-OH), 4.12 (m, 1 H, 4-H), 3.62 (m, 1 H, 2-H), 3.47 (m, 1 H, 3-H), 2.03 (s, 3 H,  $\text{C}\{\text{O}\}\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (Aceton- $\text{d}_6$ ):  $\delta = 171.0$  ( $\underline{\text{C}}\{\text{O}\}\text{CH}_3$ ), 133.4 (C-6), 125.6 (C-5), 77.4 (C-3), 75.9 (C-1), 74.0 (C-2), 72.7 (C-4), 21.0 ( $\text{C}\{\text{O}\}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$  (188.18): Ber.: C 51.06 H 6.43

Gef.: C 51.28 H 6.52

### (–)-(1*R*,2*S*,3*S*,4*R*)-1,3,4-Tri-*O*-acetyl-2-*O*-benzoyl-Kondurit B (36)

Verbindung **33** (260 mg, 0.955 mmol) in 10 ml Pyridin wird nach AAV 2 mit Benzoylchlorid (122  $\mu\text{l}$ , 1.051 mmol) für 3 h umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird über Kieselgel filtriert (Toluol-Aceton 20:1) und der Rückstand aus Di-isopropylether/ *n*-Hexan kristallisiert.

Ausbeute: 334 mg (0.888 mmol, 93 %) **36**

Smp.: 89°C (Di-isopropylether/ *n*-Hexan)

$[\alpha]_{\text{D}} = -109.5^\circ$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ )

FAB-MS für  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_8$  ( $m/z$  376): 399  $[\text{M}+\text{Na}]^{\oplus}$ , 377  $[\text{M}+\text{H}]^{\oplus}$ , 317  $[\text{M}+\text{H}-\text{HOAc}]^{\oplus}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.00$  (d, 2 H, *ortho*-PhH), 7.59 (t, 1 H, *para*-PhH), 7.45 (t, 2 H, *meta*-PhH), 5.77 (m, 3 H, 1-H, 5-H, 6-H), 5.67 (dd, 1 H, 4-H), 5.60 (dd, 1 H, 2-H), 5.51 (dd, 1 H, 3-H), 2.08, 2.01, 1.87 (3 s, 9 H,  $\text{C}\{\text{O}\}\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 170.2$ , 170.2, 169.9 (3 C,  $\underline{\text{C}}\{\text{O}\}\text{CH}_3$ ), 165.5 ( $\underline{\text{C}}\{\text{O}\}\text{Ph}$ ), 133.5 (*para*-PhC), 129.8 (2 C, *ortho*-PhC), 128.9 ( $\text{Ph}\underline{\text{C}}_{\text{quart.}}$ ), 128.6 (2 C, *meta*-PhC), 127.6<sup>a</sup> (C-6), 127.4<sup>a</sup> (C-5), 71.7<sup>b</sup> (C-1), 71.4<sup>b</sup> (C-4), 71.3<sup>b</sup> (C-3), 71.2<sup>b</sup> (C-2), 20.9, 20.8, 20.5 (3 C,  $\text{C}\{\text{O}\}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )

(<sup>a,b</sup> Zuordnungen können vertauscht sein)

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_8$  (376.36): Ber.: C 60.64 H 5.36

Gef.: C 60.65 H 5.34

(-)-(1*R*,2*S*,3*S*,4*R*)-2-*O*-Benzoyl-Kondurit **B** (**37**), (-)-(1*R*,2*R*,3*S*,4*R*)-1-*O*-Acetyl-Kondurit **B** (**35**) und (-)-(1*R*,2*S*,3*S*,4*R*)-Kondurit **B** (**11**)

Verbindung **36** (247 mg, 0.656 mmol) in 15 ml Dichlormethan wird nach AAV 4 mit 10 ml einer 7-molaren Lösung von Ammoniak in Methanol umgesetzt. Nach 1 h wird die Reaktion abgebrochen, indem das Lösemittel i. Vak. entfernt wird. Der Rückstand wird an Kieselgel chromatographiert (Chloroform-Methanol 10:1). Die ersten Fraktionen werden bis zum ersten großen, UV-aktiven, stark polaren Produktfleck vereinigt und mit Ammoniak in Methanol vollständig deacyliert. Als nächstes wird Verbindung **37** als farbloses Öl eluiert.

Ausbeute: 26 mg (0.105 mmol, 16 %) **37**

$[\alpha]_{\text{D}} = -179.8^\circ$  ( $c = 1.0$ , MeOH)

FAB-MS für  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_5$  ( $m/z$  250): 273  $[\text{M}+\text{Na}]^{\oplus}$ , 251  $[\text{M}+\text{H}]^{\oplus}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta = 8.01$  (d, 2 H, *ortho*-PhH), 7.64 (t, 1 H, *para*-PhH), 7.53 (t, 2 H, *meta*-PhH), 5.45 (m, 2 H, 5-H, 6-H), 5.28 (b, 2 H, 1-OH, 3-OH), 4.97 (dd, 1 H, 2-H), 4.26 (d, 1 H, 1-H), 4.04 (d, 1 H, 4-H), 3.49 (m, 1 H, 3-H), 2.50 (s, 1 H, 4-OH)

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta = 165.6$  ( $\underline{\text{C}}\{\text{O}\}\text{Ph}$ ), 133.0 (*para*-PhC), 130.7<sup>a</sup> (C-6), 130.4<sup>a</sup> (C-5), 129.5 (2 C, *ortho*-PhC), 128.8 ( $\text{Ph}\underline{\text{C}}_{\text{quart.}}$ ), 128.6 (2 C, *meta*-PhC), 78.2 (C-2), 73.9 (C-3), 71.9 (C-4), 69.5 (C-1)

(<sup>a</sup> Zuordnungen können vertauscht sein)

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_5$  (250.25): Ber.: C 62.39 H 5.64

Gef.: C 62.67 H 5.54

Als nächstes wird Verbindung **35** eluiert.

Ausbeute: 19 mg (0.098 mmol, 15 %) **35**

Charakterisierung siehe oben.

Als letztes wird Verbindung **11** isoliert und mit der vollständig deacylierten Fraktion 1 vereinigt.

Ausbeute: 31 mg (0.210 mmol, 32 %) **11**

Charakterisierung siehe oben.

**(-)-(1R,2S,3S,4R)-3-O-Acetyl-2-O-benzoyl-Kondurit B (38)**

Verbindung **36** (90 mg, 0.239 mmol) in 40 ml *tert*-Butylmethylether wird nach AAV 6 mit 1 ml *n*-Butanol und 1 g Lipozym<sup>®</sup> für 38 d umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand über Kieselgel filtriert (Toluol-Aceton 3:1), das verbleibende Öl wird aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 47 mg (0.160 mmol, 67 %) **38**

Smp.: 87-88°C (Ethanol)

$[\alpha]_D = -35.4^\circ$  (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>)

FAB-MS für C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub> (m/z 292): 315 [M+Na]<sup>⊕</sup>, 293 [M+H]<sup>⊕</sup>, 275 [M+H-H<sub>2</sub>O]<sup>⊕</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>): δ = 7.99 (d, 2 H, *ortho*-PhH), 7.65 (t, 1 H, *para*-PhH), 7.52 (t, 2 H, *meta*-PhH), 5.71 (s, 2 H, 5-H, 6-H), 5.30 (dd, 1 H, J<sub>2,3</sub> = 11.1 Hz, 2-H), 5.21 (dd, 1 H, J<sub>2,3</sub> = 11.1 Hz, 3-H), 4.76 (d, 1 H, J<sub>1,OH</sub> = 5.8 Hz, 1-OH), 4.66 (d, 1 H, J<sub>4,OH</sub> = 5.8 Hz, 4-OH), 4.59 (m, 1 H, 1-H), 4.48 (m, 1 H, 4-H), 1.79 (s, 3 H, C{O}CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>): δ = 170.5 (C{O}CH<sub>3</sub>), 166.3 (C{O}Ph), 133.9 (*para*-PhC), 131.0 (PhC<sub>quart.</sub>), 130.5 (2 C, C-5, C-6), 130.3 (2 C, *ortho*-PhC), 129.3 (2 C, *meta*-PhC), 76.6 (C-2), 75.8 (C-3), 71.0 (C-1), 70.8 (C-4), 20.8 (C{O}CH<sub>3</sub>)

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub> (292.28): Ber.: C 61.64 H 5.52

Gef.: C 61.89 H 5.49

**(-)-(1R,2S,3S,4R)-2-O-Benzoyl-Kondurit B (37) aus Verbindung (28)**

Verbindung **28** (200 mg, 0.418 mmol) in 15 ml Dichlormethan wird mit einer Spatelspitze Tetrabutylammoniumfluorid-Trihydrat über Nacht umgesetzt. Nach Entfernen des Solvens i. Vak. wird der Rückstand über Kieselgel filtriert (Chloroform-Methanol 10:1). Verbindung **37** fällt als farbloses Öl an.

Ausbeute: 105 mg (0.418 mmol, quant.) **37**

Charakterisierung siehe oben.

**(-)-(1R,2S,3R,4R)-1,4-Di-O-acetyl-3-O-(tert-butyldimethylsilyl)-Kondurit B (39)**

Verbindung **34** (153 mg, 0.665 mmol) in 10 ml Pyridin wird mit *tert*-Butyldimethylchlorsilan (110 g, 0.732 mmol) und Imidazol (50 mg, 0.732 mmol) für 3 d bei RT umgesetzt. Das Lösemittel wird mit Toluol i. Vak. coevaporiert und der Rückstand über Kieselgel filtriert (Toluol-Aceton 20:1). Der verbleibende Rückstand wird aus *n*-Hexan kristallisiert.

Ausbeute: 211 mg (0.612 mmol, 92 %) **39**

Smp.: 78°C (*n*-Hexan)

$[\alpha]_D = -144.1^\circ$  (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>)

FAB-MS für C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub>Si (m/z 344): 367 [M+Na]<sup>⊕</sup>, 345 [M+H]<sup>⊕</sup>, 285 [M+H-HOAc]<sup>⊕</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.63 (s, 2 H, 5-H, 6-H), 5.42 (dd, 1 H, J<sub>1,2</sub> = 7.7 Hz, 1-H), 5.29 (dd, 1 H, J<sub>3,4</sub> = 7.5 Hz, 4-H), 3.79 (m, 2 H, 2-H, 3-H), 2.58 (b, 1 H, 2-OH), 2.12, 2.10 (2 s, 6 H, C{O}CH<sub>3</sub>), 0.89 (s, 9 H, SiMe<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.15, 0.11 (2 s, 6 H, Si(*tert*-Bu)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 170.9, 170.4$  (2 C,  $\underline{\text{C}}\{\text{O}\}\text{CH}_3$ ),  $127.6^{\text{a}}$  (C-6),  $127.2^{\text{a}}$  (C-5),  $74.9$  (C-4),  $74.4^{\text{b}}$  (C-2),  $73.8^{\text{b}}$  (C-3),  $73.7$  (C-1),  $25.7$  (3 C,  $\text{SiMe}_2\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ),  $21.2, 21.0$  (2 C,  $\text{C}\{\text{O}\}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ),  $18.1$  ( $\text{SiMe}_2\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ),  $-4.5, -4.6$  (2 C,  $\text{Si}(\text{tert-Bu})(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ )

(<sup>a,b</sup> Zuordnungen können vertauscht sein)

$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{Si}$  (344.48): Ber.: C 55.79 H 8.19

Gef.: C 55.91 H 8.23

(-)-(1*R*,2*S*,3*R*,4*R*)-4-*O*-Acetyl-3-*O*-(*tert*-butyldimethylsilyl)-Kondurit **B** (**40**), (-)-(1*R*,2*S*,3*S*,4*R*)-2-*O*-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-Kondurit **B** (**16**) und (-)-(1*R*,2*R*,3*S*,4*R*)-1-*O*-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-Kondurit **B** (**17**) aus Verbindung **39**

Verbindung **39** (605 mg, 1.756 mmol) in 30 ml Dichlormethan wird nach AAV 4 mit 5 ml einer 7-molaren Lösung von Ammoniak in Methanol für 1.5 d umgesetzt. Nach Entfernen des Lösemittels i. Vak. wird der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Chloroform-Methanol 20:1). Als erstes wird Verbindung **40** als farbloses Öl eluiert.

Ausbeute: 74 mg (0.246 mmol, 14 %) **40**

$[\alpha]_{\text{D}} = -113.3^\circ$  ( $c = 1.0, \text{CHCl}_3$ )

FAB-MS für  $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{Si}$  ( $m/z$  302): 325  $[\text{M}+\text{Na}]^{\oplus}$ , 303  $[\text{M}+\text{H}]^{\oplus}$

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.69$  (m, 2 H, 5-H, 6-H),  $5.49$  (m, 1 H, 4-H),  $3.71$  (m, 3 H, 1-H, 2-H, 3-H),  $2.78$  (b, 2 H, 1-OH, 2-OH),  $2.09$  (s, 3 H,  $\text{C}\{\text{O}\}\text{CH}_3$ ),  $0.88$  (s, 9 H,  $\text{SiMe}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ),  $0.13, 0.10$  (2 s, 6 H,  $\text{Si}(\text{tert-Bu})(\text{CH}_3)_2$ )

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 170.7$  ( $\underline{\text{C}}\{\text{O}\}\text{CH}_3$ ),  $127.8^{\text{a}}$  (C-6),  $127.7^{\text{a}}$  (C-5),  $74.7$  (C-4),  $74.2^{\text{b}}$  (C-1),  $73.9^{\text{b}}$  (C-2),  $73.8$  (C-3),  $25.6$  (3 C,  $\text{SiMe}_2\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ),  $20.9$  ( $\text{C}\{\text{O}\}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ),  $18.2$  ( $\text{SiMe}_2\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ),  $-4.9, -5.0$  (2 C,  $\text{Si}(\text{tert-Bu})(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ )

(<sup>a,b</sup> Zuordnungen können vertauscht sein)

$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{Si}$  (344.48): Ber.: C 55.60 H 8.67

Gef.: C 55.82 H 8.74

Als nächstes wird Verbindung **16** eluiert.

Ausbeute: 242 mg (0.931 mmol, 53 %) **16**

Charakterisierung siehe oben.

Als letztes wird Verbindung **17** eluiert.

Ausbeute: 124 mg (0.474 mmol, 27 %) **17**

Charakterisierung siehe oben.

(-)-(1R,2S,3R,4R)-1,3,4-Tri-O-chloracetyl-Kondurit B (41), (-)-(1R,2S,3S,4R)-1,2,3,4-Tetra-O-chloracetyl-Kondurit B (42) und (-)-(1R,2R,3R,4R)-1,4-Di-O-chloracetyl-Kondurit B (43)

### Ansatz 1)

Verbindung **11** (499 mg, 3.412 mmol) in 100 ml *tert*-Butylmethylether wird mit 1.91 ml (18.9 mmol) Vinylchloracetat und 4 g Lipozym<sup>®</sup> nach AAV 7 für 2 d umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand über Kieselgel filtriert (Toluol-Aceton 2:1) und anschließend aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 1.243 g (3.310 mmol, 97 %) **41**

Smp.: 115-116°C (Ethanol)

$[\alpha]_D = -134.8^\circ$  (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>)

FAB-MS für C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (m/z 374, 376, 378, 380): 397, 399, 401, 403 [M+Na]<sup>⊕</sup>; 375, 377, 379 [M+H]<sup>⊕</sup>; 281, 283, 285 [M+H-HOAcCl]<sup>⊕</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>): δ = 5.80 (m, 2 H, 5-H, 6-H), 5.67 (ddd, 1 H, J<sub>3,4</sub> = 8.3 Hz, 4-H), 5.61 (ddd, 1 H, J<sub>1,2</sub> = 8.1 Hz, 1-H), 5.31 (dd, 1 H, J<sub>3,4</sub> = 8.3 Hz, 3-H), 5.10 (d, 1 H, J<sub>2,OH</sub> = 5.1 Hz, 2-OH), 4.30 (m, 6 H, C{O}CH<sub>2</sub>Cl), 4.10 (m, 1 H, 2-H)

<sup>13</sup>C-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>): δ = 167.8, 167.7, 167.5 (3 C, C{O}CH<sub>2</sub>Cl), 128.7<sup>a</sup> (C-6), 127.6<sup>a</sup> (C-5), 76.4 (C-1), 75.9 (C-3), 74.0 (C-4), 71.7 (C-2), 41.7, 41.6, 41.5 (3 C, C{O}CH<sub>2</sub>Cl)

(<sup>a</sup> Zuordnungen können vertauscht sein)

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (375.59): Ber.: C 38.37 H 3.49

Gef.: C 38.41 H 3.47

### Ansatz 2)

Verbindung **11** (1.62 g, 11.085 mmol) in 150 ml *tert*-Butylmethylether wird mit 5 ml (49.5 mmol) Vinylchloracetat und 6 g Lipozym<sup>®</sup> nach AAV 7 für 4 d umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Toluol-Aceton 8:1). Zuerst wird Verbindung **42** eluiert und aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 200 mg (0.443 mmol, 4 %) **42**

Smp.: 102-103°C (Ethanol)

$[\alpha]_D = -136.1^\circ$  (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>)

FAB-MS für C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>4</sub>O<sub>8</sub> (m/z 450, 452, 454, 456, 458): 473, 475, 477, 479 [M+Na]<sup>⊕</sup>; 357, 359, 361 [M+H-HOAcCl]<sup>⊕</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.81 (s, 2 H, 5-H, 6-H), 5.73 (dd, 2 H, 1-H, 4-H), 5.48 (dd, 2 H, 2-H, 3-H), 4.06, 4.03 (2 s, 8 H, C{O}CH<sub>2</sub>Cl)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 166.8, 166.6 (4 C, C{O}CH<sub>2</sub>Cl), 127.1 (2 C, C-5, C-6), 72.7 (2 C, C-1, C-4), 72.2 (2 C, C-2, C-3), 40.4, 40.3 (4 C, C{O}CH<sub>2</sub>Cl)

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>4</sub>O<sub>8</sub> (452.07): Ber.: C 37.20 H 3.12

Gef.: C 37.01 H 3.04

Als nächstes wird Verbindung **41** eluiert und aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 2.748 g (7.316 mmol, 66 %) **41**

Charakterisierung siehe oben.

Als letztes wird Verbindung **43** eluiert und aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 729 mg (2.439 mmol, 22 %) **43**

Smp.: 64-66°C (hygrosk.) (Ethanol)

$[\alpha]_D = -196.0^\circ$  (c = 1.0, MeOH)

FAB-MS für C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (m/z 298, 300, 302): 321, 323 [M+Na]<sup>⊕</sup>; 299, 301 [M+H]<sup>⊕</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>): δ = 5.71 (s, 2 H, 5-H, 6-H), 5.18 (dd, 2 H, 1-H, 4-H), 4.85 (b, 2 H, 2-OH, 3-OH), 4.51 (dd, 2 H, 2-H, 3-H), 4.27 (q, 4 H, C{O}CH<sub>2</sub>Cl)

<sup>13</sup>C-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>): δ = 167.7 (2 C, C{O}CH<sub>2</sub>Cl), 129.4 (2 C, C-5, C-6), 74.8 (2 C, C-1, C-4), 74.1 (2 C, C-2, C-3), 41.4 (2 C, C{O}CH<sub>2</sub>Cl)

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (299.10): Ber.: C 40.16 H 4.04

Gef.: C 39.94 H 4.02

(-)-(1R,2S,3S,4R)-2-O-Benzoyl-1,3,4-tri-O-chloracetyl-Kondurit **B** (**44**), (-)-(1R,2S,3S,4R)-1,2,3,4-Tetra-O-chloracetyl-Kondurit **B** (**42**) und (-)-(1R,2S,3S,4R)-Kondurit **B** (**11**) aus Verbindung **41**

Verbindung **41** (2.07 g, 5.511 mmol) in 60 ml abs. Acetonitril wird mit Benzoylchlorid (705 μl, 6.063 mmol) auf 0°C gekühlt und langsam eine Lösung von Pyridin (484 μl, 6.063 mmol) in Acetonitril zugetropft. Es wird auf RT aufgetaut und für 2 h weiter gerührt. Das Solvens wird i. Vak. mit Toluol coevaporiert und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Toluol-Aceton 80:1). Als erstes wird Verbindung **44** eluiert und aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 1.031 g (2.149 mmol, 39 %) **44**

Smp.: 113-114°C (Ethanol)

$[\alpha]_D = -91.2^\circ$  (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>)

FAB-MS für C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>Cl<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (m/z 478, 480, 482, 484): 501, 503, 505 [M+Na]<sup>⊕</sup>; 479, 481, 483 [M+H]<sup>⊕</sup>; 385, 387 [M+H-HOAcCl]<sup>⊕</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.97 (d, 2 H, *ortho*-PhH), 7.60 (t, 1 H, *para*-PhH), 7.46 (t, 2 H, *meta*-PhH), 5.86 (m, 3 H, 1-H, 5-H, 6-H), 5.79 (dd, 1 H, J<sub>3,4</sub> = 7.8 Hz, 4-H), 5.68 (dd, 1 H, J<sub>1,2</sub> = 7.6 Hz, J<sub>2,3</sub> = 10.9 Hz, 2-H), 5.60 (dd, 1 H, J<sub>2,3</sub> = 10.9 Hz, J<sub>3,4</sub> = 10.9 Hz, 3-H), 4.04 (m, 4 H, C{O}CH<sub>2</sub>Cl), 3.87 (m, 2 H, C{O}CH<sub>2</sub>Cl)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 166.8, 166.7, 166.6 (3 C, C{O}CH<sub>2</sub>Cl), 165.4 (C{O}Ph), 133.8 (*para*-PhC), 129.8 (2 C, *ortho*-PhC), 128.6 (2 C, *meta*-PhC), 128.3 (PhC<sub>quart.</sub>), 127.5<sup>a</sup> (C-6), 127.0<sup>a</sup> (C-5), 72.9 (C-1), 72.7 (C-4), 72.5 (C-3), 71.0 (C-2), 40.5, 40.2 (3 C, C{O}CH<sub>2</sub>Cl)

(<sup>a</sup> Zuordnungen können vertauscht sein)

C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>Cl<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (479.69): Ber.: C 47.57 H 3.57

Gef.: C 47.81 H 3.57

Als nächstes wird Verbindung **42** eluiert und aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 797 mg (1.764 mmol, 32 %) **42**

Charakterisierung siehe oben.

Sämtliche folgenden Fraktionen werden vereinigt und mit Ammoniak in Methanol nach AAV 4 vollständig deacyliert. Man erhält Verbindung **11**, die aus Ethanol kristallisiert wird.

Ausbeute: 226 mg (1.543 mmol, 28 %) **11**

<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten stimmen mit den Literaturwerten<sup>[18,211]</sup> überein.

#### (-)-(1R,2S,3S,4R)-2,3-Di-O-acetyl-1,4-di-O-chloracetyl-Kondurit B (45)

Verbindung **3** (283 mg, 1.229 mmol) in 50 ml *tert*-Butylmethylether wird nach AAV 7 mit Vinylchloracetat (274 µl, 2.711 mmol) und 1 g Lipozym<sup>®</sup> für 5 h umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand über Kieselgel filtriert (Toluol-Aceton 20:1) und der Rückstand aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 471 mg (1.229 mmol, quant.) **45**

Smp.: 115-116°C (Ethanol)

$[\alpha]_D = -160.6^\circ$  (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>)

FAB-MS für C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (m/z 382, 384, 386): 405, 407 [M+Na]<sup>⊕</sup>; 383, 385 [M+H]<sup>⊕</sup>; 323, 325 [M+H-HOAc]<sup>⊕</sup>; 289, 291 [M+H-HOAcCl]<sup>⊕</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.78 (s, 2 H, 5-H, 6-H), 5.68 (dd, 2 H, 1-H, 4-H), 5.38 (dd, 2 H, 2-H, 3-H), 4.06 (s, 4 H, C{O}CH<sub>2</sub>Cl), 2.05 (s, 6 H, C{O}CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 169.8 (2 C, C{O}CH<sub>3</sub>), 166.8 (2 C, C{O}CH<sub>2</sub>Cl), 127.3 (2 C, C-5, C-6), 73.1 (2 C, C-1, C-4), 70.8 (2 C, C-2, C-3), 40.5 (2 C, C{O}CH<sub>2</sub>Cl), 20.5 (2 C, C{O}CH<sub>3</sub>)

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (383.18): Ber.: C 43.88 H 4.21

Gef.: C 44.16 H 4.17

#### (-)-(1R,2S,3S,4R)-2,3-Di-O-chloracetyl-Kondurit B (46)

Verbindung **42** (610 mg, 1.349 mmol) in 50 ml *tert*-Butylmethylether wird nach AAV 6 mit 2 ml *n*-Butanol und 1 g Lipozym<sup>®</sup> für 8 h umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand über Kieselgel filtriert (Toluol-Aceton 5:1) und das Produkt aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 403 mg (1.349 mmol, quant.) **46**

Smp.: 114-115°C (Ethanol)

$[\alpha]_D = -177.8^\circ$  (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>)

FAB-MS für C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (m/z 298, 300, 302): 321, 323 [M+Na]<sup>⊕</sup>; 299, 301 [M+H]<sup>⊕</sup>; 281, 283 [M+H-H<sub>2</sub>O]<sup>⊕</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>): δ = 5.67 (s, 2 H, 5-H, 6-H), 5.14 (dd, 2 H, 1-H, 4-H), 4.80 (b, 2 H, 1-OH, 4-OH), 4.47 (dd, 2 H, 2-H, 3-H), 4.24 (q, 4 H, C{O}CH<sub>2</sub>Cl)

$^{13}\text{C}$ -NMR (Aceton- $d_6$ ):  $\delta = 167.5$  (2 C,  $\underline{\text{C}}\{\text{O}\}\text{CH}_2\text{Cl}$ ),  $130.2$  (2 C, C-5, C-6),  $77.1$  (2 C, C-1, C-4),  $70.8$  (2 C, C-2, C-3),  $41.4$  (2 C,  $\text{C}\{\text{O}\}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Cl}$ )

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}_6$  (299.10): Ber.: C 40.16 H 4.04

Gef.: C 40.14 H 4.03

**(–)-(1R,2S,3S,4R)-1,4-Di-O-acetyl-2,3-di-O-chloracetyl-Kondurit B (47)**

Verbindung **46** (302 mg, 1.010 mmol) in 50 ml *tert*-Butylmethylether wird nach AAV 7 mit 2 ml Vinylacetat und 1 g Lipozym<sup>®</sup> für 1.5 d umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand über Kieselgel filtriert (Toluol-Aceton 40:1) und aus Di-isopropylether kristallisiert.

Ausbeute: 387 mg (1.010 mmol, quant.) **47**

Smp.: 106-107°C (Di-isopropylether)

$[\alpha]_{\text{D}} = -127.6^\circ$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ )

FAB-MS für  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{O}_8$  ( $m/z$  382, 384, 386): 405, 407  $[\text{M}+\text{Na}]^{\oplus}$ ; 383, 385  $[\text{M}+\text{H}]^{\oplus}$ ; 323, 325  $[\text{M}+\text{H}-\text{HOAc}]^{\oplus}$ ; 289, 291  $[\text{M}+\text{H}-\text{HOAcCl}]^{\oplus}$

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.73$  (s, 2 H, 5-H, 6-H),  $5.65$  (dd, 2 H, 1-H, 4-H),  $5.42$  (dd, 2 H, 2-H, 3-H),  $4.02$  (s, 4 H,  $\text{C}\{\text{O}\}\text{CH}_2\text{Cl}$ ),  $2.07$  (s, 6 H,  $\text{C}\{\text{O}\}\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 170.2$  (2 C,  $\underline{\text{C}}\{\text{O}\}\text{CH}_3$ ),  $166.5$  (2 C,  $\underline{\text{C}}\{\text{O}\}\text{CH}_2\text{Cl}$ ),  $127.3$  (2 C, C-5, C-6),  $72.7$  (2 C, C-2, C-3),  $71.0$  (2 C, C-1, C-4),  $40.4$  (2 C,  $\text{C}\{\text{O}\}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Cl}$ ),  $20.8$  (2 C,  $\text{C}\{\text{O}\}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{O}_8$  (383.18): Ber.: C 43.88 H 4.21

Gef.: C 43.59 H 4.11

**(–)-(1R,2R,3R,4R)-1-O-Benzoyl-4-O-acetyl-Kondurit B (48)**

Verbindung **10** (213 mg, 0.851 mmol) in 50 ml *tert*-Butylmethylether wird nach AAV 7 mit 3 ml Vinylacetat und 1 g Lipozym<sup>®</sup> für 6 d umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand über Kieselgel filtriert (Toluol-Aceton 3:1), man erhält Verbindung **48** als farbloses Öl.

Ausbeute: 184 mg (0.630 mmol, 74 %) **48**

$[\alpha]_{\text{D}} = -189.1^\circ$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ )

FAB-MS für  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_6$  ( $m/z$  292): 315  $[\text{M}+\text{Na}]^{\oplus}$ , 293  $[\text{M}+\text{H}]^{\oplus}$

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.06$  (d, 2 H, *ortho*-PhH),  $7.57$  (t, 1 H, *para*-PhH),  $7.43$  (t, 2 H, *meta*-PhH),  $5.73$  (q, 2 H, 5-H, 6-H),  $5.67$  (m, 1 H, 1-H),  $5.46$  (m, 1 H, 4-H),  $4.89$  (b, 2 H, 2-OH, 3-OH),  $3.98$  (dd, 1 H,  $J_{2,3} = 10.6$  Hz, 2-H),  $3.90$  (dd, 1 H,  $J_{2,3} = 10.4$  Hz, 3-H),  $2.13$  (s, 3 H,  $\text{C}\{\text{O}\}\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 171.4$  ( $\underline{\text{C}}\{\text{O}\}\text{CH}_3$ ),  $166.8$  ( $\underline{\text{C}}\{\text{O}\}\text{Ph}$ ),  $133.4$  (*para*-PhC),  $129.8$  (2 C, *ortho*-PhC),  $129.5$  (Ph $\underline{\text{C}}_{\text{quart.}}$ ),  $128.4$  (2 C, *meta*-PhC),  $127.8^{\text{a}}$  (C-6),  $127.5^{\text{a}}$  (C-5),  $74.8$  (C-1),  $74.2$  (C-4),  $73.9$  (C-2),  $73.7$  (C-3),  $21.1$  ( $\text{C}\{\text{O}\}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )

(<sup>a</sup> Zuordnungen können vertauscht sein)

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_6$  (292.28): Ber.: C 61.64 H 5.52

Gef.: C 61.68 H 5.53

**(–)-(1R,2S,3R,4R)-1-O-Benzoyl-3,4-di-O-chloracetyl-Kondurit B (49) und (–)-(1R,2R,3R,4R)-1-O-Benzoyl-4-O-chloracetyl-Kondurit B (50)**

Verbindung **10** (194 mg, 0.775 mmol) in 40 ml *tert*-Butylmethylether wird nach AAV 7 mit 2 ml Vinylchloracetat und 1 g Lipozym<sup>®</sup> für 3 d umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Toluol-Aceton 5:1). Zuerst wird Verbindung **49** als farbloses Öl eluiert.

Ausbeute: 41 mg (0.101 mmol, 13 %) **49**

$[\alpha]_D = -142.8^\circ$  (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>)

FAB-MS für C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (m/z 402, 404, 406): 425, 427, [M+Na]<sup>⊕</sup>; 403, 405 [M+H]<sup>⊕</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.99 (d, 2 H, *ortho*-PhH), 7.58 (t, 1 H, *para*-PhH), 7.45 (t, 2 H, *meta*-PhH), 5.78 (m, 3 H, 1-H, 5-H, 6-H), 5.71 (m, 1 H, 4-H), 4.77 (b, 1 H, 2-OH), 4.51 (dd, 1 H, J<sub>2,3</sub> = 10.3 Hz, 3-H), 4.47 (dd, 1 H, J<sub>2,3</sub> = 10.2 Hz, 2-H), 4.07 (m, 4 H, C{O}CH<sub>2</sub>Cl)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 166.8, 166.6 (2 C, C{O}CH<sub>2</sub>Cl), 165.7 (C{O}Ph), 133.8 (*para*-PhC), 129.9 (2 C, *ortho*-PhC), 128.4 (PhC<sub>quart.</sub>), 128.1 (2 C, *meta*-PhC), 127.6<sup>a</sup> (C-6), 127.0<sup>a</sup> (C-5), 73.4 (C-1), 72.9 (C-4), 72.5 (C-3), 71.0 (C-2), 40.4, 40.3 (2 C, C{O}CH<sub>2</sub>Cl)

(<sup>a</sup> Zuordnungen können vertauscht sein)

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (403.21): Ber.: C 50.64 H 4.00

Gef.: C 50.74 H 3.97

Anschließend wird Verbindung **50** ebenfalls als farbloses Öl eluiert.

Ausbeute: 192 mg (0.589 mmol, 76 %) **50**

$[\alpha]_D = -163.0^\circ$  (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>)

FAB-MS für C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>ClO<sub>6</sub> (m/z 326, 328): 349, 351 [M+Na]<sup>⊕</sup>, 327, 329 [M+H]<sup>⊕</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.00 (d, 2 H, *ortho*-PhH), 7.60 (t, 1 H, *para*-PhH), 7.45 (t, 2 H, *meta*-PhH), 5.84 (q, 2 H, 5-H, 6-H), 5.78 (m, 1 H, 1-H), 5.61 (m, 1 H, 4-H), 4.78 (b, 2 H, 2-OH, 3-OH), 4.41 (dd, 1 H, J<sub>2,3</sub> = 10.5 Hz, 2-H), 4.36 (dd, 1 H, J<sub>2,3</sub> = 10.5 Hz, 3-H), 4.05 (m, 2 H, C{O}CH<sub>2</sub>Cl)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 166.5 (C{O}CH<sub>2</sub>Cl), 165.9 (C{O}Ph), 133.7 (*para*-PhC), 129.7 (2 C, *ortho*-PhC), 129.6 (PhC<sub>quart.</sub>), 128.3 (2 C, *meta*-PhC), 127.6<sup>a</sup> (C-6), 127.5<sup>a</sup> (C-5), 73.1 (C-1), 72.5 (C-4), 71.4 (C-2), 71.0 (C-3), 40.4 (C{O}CH<sub>2</sub>Cl)

(<sup>a</sup> Zuordnungen können vertauscht sein)

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>ClO<sub>6</sub> (326.73): Ber.: C 55.14 H 4.63

Gef.: C 54.88 H 4.71

### 5.2.6 Zu Kapitel 4.3.7

#### (–)-(1*R*,2*S*,3*S*,4*R*)-2,3,4-Tri-*O*-acetyl-1-*O*-benzoyl-Kondurit B (9) aus Verbindung 4

Verbindung **4** (128 mg, 0.470 mmol) in 50 ml *tert*-Butylmethylether wird nach AAV 7 mit 0.5 ml Vinylbenzoat und 400 mg Lipozym<sup>®</sup> für 1 d umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand über Kieselgel filtriert (Toluol-Aceton 20:1), man erhält Verbindung **9** als farbloses Öl.

Ausbeute: 177 mg (0.470 mmol, quant.) **9**

Charakterisierung siehe oben.

#### (–)-(1*R*,2*S*,3*S*,4*R*)-2,3-Di-*O*-acetyl-Kondurit B (3) aus Verbindung 9

Verbindung **9** (342 mg, 0.909 mmol) in 50 ml *tert*-Butylmethylether wird nach AAV 6 mit 1 ml *n*-Butanol und 1 g Lipozym<sup>®</sup> über Nacht umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand über Kieselgel filtriert (Toluol-Aceton 2:1), man erhält Verbindung **3** als amorphen Feststoff.

Ausbeute: 209 mg (0.909 mmol, quant.) **3**

Charakterisierung siehe oben.

#### (–)-(1*R*,2*S*,3*S*,4*R*)-2,3-Di-*O*-acetyl-1,4-di-*O*-benzoyl-Kondurit B (51)

Verbindung **3** (336 mg, 1.460 mmol) in 70 ml *tert*-Butylmethylether wird nach AAV 7 mit 2 ml Vinylbenzoat und 1 g Lipozym<sup>®</sup> für 1 d umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird das verbleibende gelbe Öl aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 602 mg (1.372 mmol, 94 %) **51**

Smp.: 191-192°C (Ethanol)

$[\alpha]_D = -291.5^\circ$  ( $c = 1.0$ , CHCl<sub>3</sub>)

FAB-MS für C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub> ( $m/z$  438): 439 [M+H]<sup>+</sup>, 379 [M+H-HOAc]<sup>+</sup>, 317 [M+H-HOBz]<sup>+</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 8.03$  (d, 4 H, *ortho*-PhH), 7.59 (t, 2 H, *para*-PhH), 7.46 (t, 4 H, *meta*-PhH), 5.92 (s, 2 H, 5-H, 6-H), 5.87 (dd, 2 H, 1-H, 4-H), 5.65 (dd, 2 H, 2-H, 3-H), 2.02 (s, 6 H, C{O}CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 169.8$  (2 C, C{O}CH<sub>3</sub>), 165.8 (2 C, C{O}Ph), 133.4 (2 C, *para*-PhC), 129.8 (4 C, *ortho*-PhC), 129.2 (2 C, PhC<sub>quart.</sub>), 128.5 (4 C, *meta*-PhC), 127.6 (2 C, 5-C, C-6), 72.4 (2 C, C-1, C-4), 71.0 (2 C, C-2, C-3), 20.6 (2 C, C{O}CH<sub>3</sub>)

C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub> (438.43): Ber.: C 65.75 H 5.06

Gef.: C 65.65 H 5.04

#### (–)-(1*R*,2*S*,3*S*,4*R*)-2,3-Di-*O*-acetyl-Kondurit B (3) aus Verbindung 51

Verbindung **51** (156 mg, 0.356 mmol) in 50 ml *tert*-Butylmethylether wird nach AAV 6 mit 1 ml *n*-Butanol und 400 mg Lipozym<sup>®</sup> für 5 d umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird der

Rückstand über Kieselgel filtriert (Toluol-Aceton 2:1), man erhält Verbindung **3** als amorphen Feststoff.

Ausbeute: 82 mg (0.356 mmol, quant.) **3**

Charakterisierung siehe oben.

#### (-)-(1*R*,2*S*,3*S*,4*R*)-1,2,3,4-Tetra-*O*-benzoyl-Kondurit B (**52**)

Verbindung **11** (296 mg, 2.026 mmol) in 20 ml Pyridin wird nach AAV 2 mit Benzoylchlorid (1.13 ml, 9.739 mmol) umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird der amorph anfallende Rückstand aus Ethanol umgelöst.

Ausbeute: 1.139 g (2.026 mmol, quant.) **52**

$[\alpha]_D = -204.4^\circ$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ )

FAB-MS für  $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{O}_8$  ( $m/z$  562): 585  $[\text{M}+\text{Na}]^{\oplus}$ , 563  $[\text{M}+\text{H}]^{\oplus}$ , 441  $[\text{M}+\text{H}-\text{HOBz}]^{\oplus}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.01$  (d, 4 H, *ortho*-PhH), 7.89 (d, 4 H, *ortho*-PhH'), 7.62 (t, 2 H, *para*-PhH), 7.49 (m, 6 H, *para*-PhH', *meta*-PhH), 7.35 (t, 4 H, *meta*-PhH'), 6.27 (dd, 2 H, 1-H, 4-H), 6.16 (s, 2 H, 5-H, 6-H), 6.14 (dd, 2 H, 2-H, 3-H)

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 166.2$  (2 C,  $\underline{\text{C}}\{\text{O}\}\text{Ph}$ ), 166.1 (2 C,  $\underline{\text{C}}\{\text{O}\}\text{Ph}'$ ), 134.3 (2 C, *para*-PhC), 134.2 (2 C, *para*-PhC'), 130.5 (2 C,  $\text{Ph}\underline{\text{C}}_{\text{quart.}}$ ), 130.4 (4 C, *ortho*-PhC), 130.3 (4 C, *ortho*-PhC'), 130.1 (2 C,  $\text{Ph}\underline{\text{C}}_{\text{quart.}}'$ ), 129.5 (4 C, *meta*-PhC), 129.3 (4 C, *meta*-PhC'), 128.7 (2 C, 5-C, C-6), 73.3 (2 C, C-1, C-4), 72.8 (2 C, C-2, C-3)

$\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{O}_8$  (562.57): Ber.: C 72.59 H 4.66

Gef.: C 72.88 H 4.67

### 5.2.7 Zu Kapitel 4.4

#### (+)-2,3,4-Tri-*O*-acetyl-5-*O*-benzoyl-D-*myo*-Inosit (**53a**) und (+)-3,4,5-Tri-*O*-acetyl-2-*O*-benzoyl-D-*myo*-Inosit (**53b**)

Verbindung **9** (450 mg, 1.196 mmol) in 20 ml Ethylacetat/ 20 ml Acetonitril wird nach AAV 3 mit Ruthenium(III)chlorid-Trihydrat (25 mg, 95.8  $\mu\text{mol}$ ) und Natrium(meta)periodat (365 mg, 1.707 mmol) in 10 ml Wasser umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird über Kieselgel filtriert (Chloroform-Methanol 40:1), es verbleibt ein farbloser amorpher Feststoff.

Gesamtausbeute: 447 mg (1.088 mmol, 91 %) **53a** und **53b**

FAB-MS für  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$  ( $m/z$  410): 433  $[\text{M}+\text{Na}]^{\oplus}$ , 411  $[\text{M}+\text{H}]^{\oplus}$ , 393  $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^{\oplus}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.03$  (d, 2 H, *ortho*-PhH), 7.97 (d, 2 H, *ortho*-PhH'), 7.58 (m, 2 H, *meta*-PhH, *meta*-PhH'), 7.44 (m, 4 H, *para*-PhH, *para*-PhH'), 5.78 (m, 1 H, 4-H), 5.61 (m, 2 H, 4-H', 2-H), 5.41 (m, 1 H, 2-H'), 5.32 (m, 1 H, 3-H), 5.19 (m, 1 H, 3-H'), 5.11 (m, 1 H, 5-H), 4.99 (m, 1 H, 5-H'), 4.40 (m, 1 H, 6-H), 4.29 (m, 1 H, 6-H'), 3.83 (m, 2 H, 1-H, 1-H'), 3.64 (b, 4 H, 1-OH, 6-OH, 1-OH', 6-OH'), 2.11, 2.01, 1.90 (3 s, 9 H,  $\text{C}\{\text{O}\}\text{CH}_3$ ), 2.07, 2.02, 1.89 (3 s, 9 H,  $\text{C}\{\text{O}\}\text{CH}_3'$ )

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 171.3, 170.1, 170.0, 169.9, 169.8, 169.7$  (6 C,  $\underline{\text{C}}\{\text{O}\}\text{CH}_3$ ), 166.9, 165.6 (2 C,  $\underline{\text{C}}\{\text{O}\}\text{Ph}$ ), 133.6 (*para*-PhC), 133.5 (*para*-PhC'), 129.9 (4 C, *ortho*-PhC, *ortho*-PhC'), 129.0 (2 C, Ph $\underline{\text{C}}_{\text{quart.}}$ , Ph $\underline{\text{C}}_{\text{quart.}}$ '), 128.6 (2 C, *meta*-PhC), 128.5 (2 C, *meta*-PhC'), 73.4, 72.6, 72.1, 71.2, 70.6, 70.5, 70.4, 70.3, 70.2, 70.0, 69.6, 69.4 (12 C, CH), 20.8, 20.7, 20.6, 20.5, 20.4 (6 C,  $\text{C}\{\text{O}\}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )

**(+)-4-*O*-Benzoyl-2,3,5-tri-*O*-chloracetyl-D-*myo*-Inosit (54a) und (+)-3-*O*-Benzoyl-2,4,5-tri-*O*-chloracetyl-D-*myo*-Inosit (54b)**

Verbindung **44** (344 mg, 0.717 mmol) in 6 ml Ethylacetat/ 6 ml Acetonitril wird nach AAV 3 mit Ruthenium(III)chlorid-Trihydrat (27 mg, 0.1 mmol) und Natrium(meta)periodat (230 mg, 1.076 mmol) in 2 ml Wasser umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird über Kieselgel filtriert (Toluol-Aceton 4:1), es verbleibt ein farbloser amorpher Feststoff.

Gesamtausbeute: 361 mg (0.703 mmol, 98 %) **54a** und **54b**

$[\alpha]_{\text{D}} = +20.3^\circ$  ( $c = 1.0, \text{CHCl}_3$ )

FAB-MS für  $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{Cl}_3\text{O}_{10}$  ( $m/z$  512, 514, 516, 518): 535, 537, 539  $[\text{M}+\text{Na}]^{\oplus}$ ; 513, 515, 517  $[\text{M}+\text{H}]^{\oplus}$ ; 495, 497, 499  $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^{\oplus}$

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.96$  (m, 4 H, *ortho*-PhH, *ortho*-PhH'), 7.59 (t, 1 H, *para*-PhH), 7.45 (t, 1 H, *para*-PhH'), 7.26 (t, 2 H, *meta*-PhH), 7.18 (t, 2 H, *meta*-PhH'), 5.88 (m, 2 H, 4-H, 4-H'), 5.59 (m, 2 H, 2-H, 2-H'), 5.48 (m, 2 H, 3-H, 3-H'), 5.20 (m, 2 H, 5-H, 5-H'), 4.14 (m, 4 H, 1 H, 1-H', 6-H, 6-H'), 3.96 (m, 12 H,  $\text{C}\{\text{O}\}\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 3.53 (b, 4 H, 1-OH, 6-OH, 1-OH', 6-OH')

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 168.0, 167.9, 167.5, 167.0, 166.9, 166.8$  (6 C,  $\underline{\text{C}}\{\text{O}\}\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 165.8, 165.7 (2 C,  $\underline{\text{C}}\{\text{O}\}\text{Ph}$ ), 134.0 (2 C, *para*-PhC, *para*-PhC'), 129.9 (4 C, *ortho*-PhC, *ortho*-PhC'), 128.8 (2 C, Ph $\underline{\text{C}}_{\text{quart.}}$ , Ph $\underline{\text{C}}_{\text{quart.}}$ '), 128.3 (2 C, *meta*-PhC), 128.2 (2 C, *meta*-PhC'), 75.4, 74.0, 73.9, 72.8, 72.7, 71.9, 71.0, 70.4, 70.0, 69.9, 69.5, 68.5 (12 C, CH), 41.3, 40.8, 40.7, 40.5, 40.3 (6 C,  $\text{C}\{\text{O}\}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Cl}$ )

**(+)-2,3,4,5-Tetra-*O*-acetyl-D-*myo*-Inosit (55)**

Verbindung **5** (1.057 g, 3.363 mmol) in 15 ml Ethylacetat/ 15 ml Acetonitril wird nach AAV 3 mit Ruthenium(III)chlorid-Trihydrat (121 mg, 0.468 mmol) und Natrium(meta)periodat (2.128 g, 9.951 mmol) in 6 ml Wasser umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird über Kieselgel filtriert (Toluol-Aceton 3:1), der resultierende amorphe Feststoff wird aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 1.077 g (3.094 mmol, 92 %) **55**

$[\alpha]_{\text{D}} = +4.7^\circ$  ( $c = 1.0, \text{CHCl}_3$ )<sup>[173]</sup>

FAB-MS für  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$  ( $m/z$  348): 371  $[\text{M}+\text{Na}]^{\oplus}$ , 331  $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^{\oplus}$

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.56$  (t, 1 H, 4-H), 5.36 (t, 1 H, 2-H), 5.13 (t, 1 H, 3-H), 4.95 (dd, 1 H, 5-H), 4.26 (s, 1 H, 6-H), 3.75 (dd, 1 H, 1-H), 3.38 (b, 1 H, 6-OH), 3.25 (b, 1 H, 1-OH), 2.11, 2.09, 2.02, 2.01 (4 s, 12 H,  $\text{C}\{\text{O}\}\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 171.3, 170.0, 169.9, 169.9$  (4 C,  $\underline{\text{C}}\{\text{O}\}\text{CH}_3$ ),  $72.6$  (C-2),  $71.2$  (C-5),  $70.6$  (C-3),  $70.4$  (C-1),  $70.2$  (C-6),  $69.6$  (C-4),  $20.8, 20.7, 20.6, 20.5$  (4 C,  $\text{C}\{\text{O}\}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )

## 5.2.8 Zu Kapitel 4.5

### (+)-(1*S*,2*R*,3*R*,4*S*)-Kondurit B (56)

Verbindung **2** (2.63 g, 8.368 mmol) in 20 ml Dichlormethan wird nach AAV 4 mit 20 ml einer 7-molaren Lösung von Ammoniak in Methanol bei RT über Nacht umgesetzt. Nach Entfernen des Lösemittels i. Vak. wird der Rückstand aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 1.223 g (8.368 mmol, quant.) **56**

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur<sup>[18]</sup> überein.

### (+)-(1*S*,2*R*,3*S*,4*S*)-1,3,4-Tri-*O*-acetyl-Kondurit B (57), (+)-(1*S*,2*S*,3*S*,4*S*)-1,4-Di-*O*-acetyl-Kondurit B (58) und (+)-(1*S*,2*S*,3*R*,4*S*)-1-*O*-Acetyl-Kondurit B (59)

Verbindung **56** (490 mg, 3.353 mmol) in 50 ml *tert*-Butylmethylether wird mit 2 ml Vinylacetat und 1 g Lipozym<sup>®</sup> nach AAV 7 für 10 d umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Toluol-Aceton 2:1). Als erstes wird Verbindung **57** eluiert und aus Di-isopropylether/ *n*-Hexan kristallisiert.

Ausbeute: 37 mg (0.134 mmol, 4 %) **57**

Smp.: 91-92°C (Di-isopropylether/ *n*-Hexan)

$[\alpha]_{\text{D}} = +167.1^\circ$  ( $c = 1.0, \text{CHCl}_3$ )

$^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten stimmen mit denen des (–)-Enantiomeren **33** überein.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_7$  (272.26): Ber.: C 52,94 H 5,92

Gef.: C 52.83 H 5.89

Als nächstes wird Verbindung **58** eluiert und aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 448 mg (1.945 mmol, 58 %) **58**

Smp.: 120-121°C (Ethanol)

$[\alpha]_{\text{D}} = +269.7^\circ$  ( $c = 1.0, \text{MeOH}$ )

$^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten stimmen mit denen des (–)-Enantiomeren **34** überein.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6$  (230.22): Ber.: C 52,17 H 6,13

Gef.: C 52.05 H 6.10

Als nächste Substanz wird Verbindung **59** als farbloses Öl isoliert.

Ausbeute: 57 mg (0.302 mmol, 9 %) **59**

$[\alpha]_{\text{D}} = +208.1^\circ$  ( $c = 1.0, \text{MeOH}$ )

$^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten stimmen mit denen des (–)-Enantiomeren **35** überein.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$  (188.18): Ber.: C 51.06 H 6.43

Gef.: C 51.08 H 6.42

Zum Schluss werden 93 mg (0.637 mmol, 19 %) nicht umgesetztes Edukt **56** reisoliert.

### 5.2.9 Zu Kapitel 4.6

#### (±)-(1*RS*,2*RS*,3*SR*,4*RS*)-1,2,3,4-Tetra-*O*-acetyl-Kondurit C (**60**)

Darstellung nach<sup>[43]</sup>.

#### (+)-(1*S*,2*S*,3*R*,4*S*)-1,2,3,4-Tetra-*O*-acetyl-Kondurit C (**61**) und (-)-(1*R*,2*R*,3*S*,4*R*)-1,2,3,4-Tetra-*O*-acetyl-Kondurit C (**62**)

Verbindung **60** (200 mg, 0.636 mmol) in 20 ml *tert*-Butylmethylether wird nach AAV 6 mit 1 ml *n*-Butanol und 400 mg Lipozym<sup>®</sup> für 3 d umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Toluol-Aceton 4:1). Als erstes wird Verbindung **61** als farbloses Öl eluiert.

Ausbeute: 98 mg (0.312 mmol, 49 %) **61**

ee-Wert: > 99.5 %

$[\alpha]_{\text{D}} = +196.9^{\circ}$  (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>)<sup>[212]</sup>

<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten stimmen mit der Literatur<sup>[43,55,68]</sup> überein.

Die 2. Fraktion wird, nachdem die NMR-Experimente zeigen, dass eine Mischung zweier nicht trennbarer und zuzuordnender Monoalkohole vorliegt, nach AAV 1 peracetyliert. Es resultiert Verbindung **62** ebenfalls als farbloses Öl.

Ausbeute: 88 mg (0.280 mmol, 44 %) **62**

ee-Wert: > 99.5 %

$[\alpha]_{\text{D}} = -196.0^{\circ}$  (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>)<sup>[43,55,68]</sup>

<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten stimmen mit der Literatur<sup>[43,55,68]</sup> überein.

#### (-)-(1*R*,2*R*,3*S*,4*R*)-Kondurit C (**63**)

Verbindung **62** (131 mg, 0.417 mmol) in 20 ml Dichlormethan wird nach AAV 4 mit 2 ml einer 7-molaren methanolischen Ammoniaklösung über Nacht umgesetzt. Nach Entfernen des Lösemittels i. Vak. verbleibt ein farbloses Öl.

Ausbeute: 61 mg (0.417 mmol, quant.) **63**

$[\alpha]_{\text{D}} = -219.3^{\circ}$  (c = 1.0, H<sub>2</sub>O)<sup>[92]</sup>

<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten stimmen mit der Literatur<sup>[55,213]</sup> überein.

(-)-(1*R*,2*R*,3*R*,4*R*)-1,3,4-Tri-*O*-acetyl-Kondurit C (64), (-)-(1*R*,2*S*,3*S*,4*R*)-1,2,4-Tri-*O*-acetyl-Kondurit C (65), (-)-(1*R*,2*S*,3*R*,4*R*)-1,4-Di-*O*-acetyl-Kondurit C (66) und (-)-(1*R*,2*R*,3*S*,4*R*)-1,3-Di-*O*-acetyl-Kondurit C (67)

Verbindung **63** (61 mg, 0.417 mmol) in 50 ml *tert*-Butylmethylether wird nach AAV 7 mit 1 ml Vinylacetat und 800 mg Lipozym<sup>®</sup> für 2.5 d umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Toluol-Aceton 4:1). Die erste Fraktion ist laut NMR-Experimenten eine eins zu eins-Mischung der Triacetate **64** und **65**.

Gesamtausbeute: 66 mg (0.242 mmol, 58 %) **64** und **65**

$[\alpha]_D = -183.8^\circ$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ )

Verbindung **64**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.79$  (m, 3 H, 1-H, 5-H, 6-H), 5.59 (m, 1 H, 4-H), 5.53 (m, 1 H, 3-H), 4.02 (m, 1 H, 2-H), 2.81 (b, 1 H, 2-OH), 2.15, 2.13 (3 s, 9 H,  $\text{C}\{\text{O}\}\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 171.5$ , 170.8, 170.0 (3 C,  $\underline{\text{C}}\{\text{O}\}\text{CH}_3$ ), 127.7<sup>a</sup> (C-6), 127.6<sup>a</sup> (C-5), 72.5 (C-4), 71.0 (C-2), 70.5 (C-3), 70.0 (C-1), 20.9, 20.8, 20.7 (3 C,  $\text{C}\{\text{O}\}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )

(<sup>a</sup> Zuordnungen können vertauscht sein)

Verbindung **65**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.75$  (m, 1 H, 6-H), 5.68 (m, 2 H, 1-H, 5-H), 5.52 (m, 1 H, 4-H), 5.10 (m, 1 H, 3-H), 4.39 (m, 1 H, 2-H), 2.85 (b, 1 H, 3-OH), 2.11, 2.07, 2.03 (3 s, 9 H,  $\text{C}\{\text{O}\}\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 170.5$ , 170.3, 170.0 (3 C,  $\underline{\text{C}}\{\text{O}\}\text{CH}_3$ ), 126.9 (C-6), 126.4 (C-5), 72.5 (C-4), 71.0 (C-3), 70.5 (C-2), 70.0 (C-1), 21.0, , 20.8, 20.7 (3 C,  $\text{C}\{\text{O}\}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )

Die zweite Fraktion ist laut NMR-Experimenten eine zwei zu eins-Mischung der Diacetate **66** und **67**.

Gesamtausbeute: 34 mg (0.146 mmol, 35 %) **66** und **67**

$[\alpha]_D = -152.3^\circ$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ )

Verbindung **66**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.75$  (m, 1-H, 6-H), 5.67 (m, 1 H, 5-H), 5.56 (m, 1 H, 1-H), 5.48 (m, 1 H, 4-H), 4.36 (m, 1 H, 3-H), 3.83 (m, 1 H, 2-H), 2.93 (b, 2 H, 2-OH, 3-OH), 2.17, 2.15 (2 s, 6 H,  $\text{C}\{\text{O}\}\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 172.0$ , 170.3 (2 C,  $\underline{\text{C}}\{\text{O}\}\text{CH}_3$ ), 127.5 (C-6), 126.6 (C-5), 73.3 (C-1), 72.5 (C-2), 70.9 (C-3), 70.3 (C-4), 21.1, 21.0 (2 C,  $\text{C}\{\text{O}\}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )

Verbindung **67**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.92$  (m, 1-H, 6-H), 5.78 (m, 1 H, 5-H), 5.41 (m, 1 H, 1-H), 5.33 (m, 1 H, 3-H), 4.48 (m, 1 H, 4-H), 4.03 (m, 1 H, 2-H), 2.93 (b, 2 H, 2-OH, 4-OH), 2.20, 2.12 (2 s, 6 H,  $\text{C}\{\text{O}\}\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 171.7$ , 17.2 (2 C,  $\underline{\text{C}}\{\text{O}\}\text{CH}_3$ ), 131.3 (C-6), 125.3 (C-5), 73.1 (C-3), 72.2 (C-1), 70.7 (C-2), 66.1 (C-4), 21.2, 21.0 (2 C,  $\text{C}\{\text{O}\}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )

### 5.2.10 Zu Kapitel 4.7

#### (+)-(1*S*,2*S*,3*S*,4*R*)-2,3,4-Tri-*O*-acetyl-1-*O*-benzoyl-Kondurit F (68)

Triphenylphosphin (858 mg, 3.267 mmol) in 10 ml abs. THF wird bei 0°C vorgelegt, dann wird langsam eine 40 %ige DEAD-Lösung in abs. Toluol (1.43 g, 3.267 mmol) zugetropft und für 1 h weiter gerührt. Anschließend wird Verbindung **4** (556 mg, 2.042 mmol) in 50 ml abs. THF langsam zugetropft und für eine weitere h gerührt. Dann wird Benzoesäure (400 mg, 3.267 mmol) in 15 ml abs. THF zugetropft, die Mischung auf RT aufgetaut und für 3 h gerührt. Das Solvens wird i. Vak. entfernt und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Toluol-Aceton 10:1). Man erhält ein farbloses Öl.

Ausbeute: 307 mg (0.817 mmol, 40 %) **68**

$[\alpha]_D = +152.4^\circ$  (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>)

FAB-MS für C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub> (m/z 376): 399 [M+Na]<sup>+</sup>, 377 [M+H]<sup>+</sup>, 317 [M+H-HOAc]<sup>+</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.08 (d, 2 H, *ortho*-PhH), 7.60 (t, 1 H, *para*-PhH), 7.47 (t, 2 H, *meta*-PhH), 6.04 (ddd, 1 H, 6-H), 5.89 (m, 2 H, 1-H, 5-H), 5.70 (dd, 1 H, *J*<sub>2,3</sub> = 11.1 Hz, 3-H), 5.58 (m, 1 H, 4-H), 5.25 (dd, 1 H, *J*<sub>2,3</sub> = 10.9 Hz, 2-H), 2.11, 2.07, 1.98 (3 s, 9 H, C{O}CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 170.2, 170.0, 169.8 (3 C, C{O}CH<sub>3</sub>), 165.7 (C{O}Ph), 133.3 (*para*-PhC), 131.0 (C-5), 129.8 (2 C, *ortho*-PhC), 129.4 (PhC<sub>quart.</sub>), 128.5 (2 C, *meta*-PhC), 125.2 (C-6), 71.7 (C-4), 69.0 (C-3), 68.6 (C-2), 66.3 (C-1), 20.8, 20.7, 20.5 (3 C, C{O}CH<sub>3</sub>)

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub> (376.36): Ber.: C 60.64 H 5.36

Gef.: C 60.60 H 5.34

### 5.2.11 Zu Kapitel 4.8.2

#### 1,4,9,12-Tetraoxa-dispiro[4.2.4.2]tetradeca-6,13-dien (69)

Darstellung nach<sup>[182]</sup>.

#### 1,4,9,12-Tetraoxa-dispiro[4.2.4.2]tetradec-13-en-(6*S*,7*R*)-diol (70)

##### Ansatz 1)

Verbindung **69** (1.00 g, 5.097 mmol) in 60 ml Aceton und 10 ml Wasser wird mit 5 ml einer 4 %igen wässrigen Lösung von OsO<sub>4</sub> und NMO-Monohydrat (1.10 g, 8.100 mmol) für 4 d bei 40°C umgesetzt. Nach Zugabe einer Spatelspitze Natriumsulfit wird die Reaktionslösung i. Vak. zur Trockne eingeeengt und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Toluol-Aceton 1:1). Als erstes werden 122 mg (0.623 mmol, 12 %) Edukt **69** reisoliert. Als nächstes wird Verbindung **70** eluiert und aus Toluol kristallisiert.

Ausbeute: 751 mg (3.262 mmol, 64 %) **70**

Smp.: 124°C (Toluol)

FAB-MS für C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub> (m/z 230): 253 [M+Na]<sup>⊕</sup>, 231 [M+H]<sup>⊕</sup>, 213 [M+H-H<sub>2</sub>O]<sup>⊕</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (Methanol-d<sub>4</sub>): δ = 5.71 (s, 2 H, 13-H, 14-H), 4.06 (m, 8 H, 2-H, 2-H', 3-H, 3-H', 10-H, 10-H', 11-H, 11-H'), 3.91 (s, 2 H, 6-H, 7-H)

<sup>13</sup>C-NMR (Methanol-d<sub>4</sub>): δ = 131.2 (2 C, C-13, C-14), 106.6 (2 C, C-5, C-8), 73.9 (2 C, C-6, C-7), 67.3<sup>a</sup> (2 C, C-2, C-10), 66.4<sup>a</sup> (2 C, C-3, C-11)

(<sup>a</sup> Zuordnungen können vertauscht sein)

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub> (230.22): Ber.: C 52.17 H 6.13

Gef.: C 52.46 H 6.13

## Ansatz 2)

Verbindung **69** (712 mg, 3.629 mmol) in 15 ml Ethylacetat/ 15 ml Acetonitril wird nach AAV 3 mit Ruthenium(III)chlorid-Trihydrat (122 mg, 0.472 mmol) und Natrium(meta)periodat (1.164 g, 5.444 mmol) in 5 ml Wasser für 3 min umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Toluol-Aceton 1:1). Als erstes werden 71 mg (0.363 mmol, 10 %) Edukt **69** reisoliert. Als nächstes wird Verbindung **70** eluiert und aus Toluol kristallisiert.

Ausbeute: 535 mg (2.323 mmol, 64 %) **70**

Charakterisierung siehe oben.

## Essigsäure-(7S)-acetoxy-1,4,9,12-tetraoxa-dispiro[4.2.4.2]tetradec-13-en-(6R)-yl-ester (71)

Verbindung **70** (2.043 g, 8.874 mmol) in 25 ml Pyridin wird nach AAV 1 mit 25 ml Acetanhydrid für 5 h umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 2.566 g (8.164 mmol, 92 %) **71**

Smp.: 164°C (Ethanol)

FAB-MS für C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub> (m/z 314): 337 [M+Na]<sup>⊕</sup>, 315 [M+H]<sup>⊕</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.74 (s, 2 H, 13-H, 14-H), 5.38 (s, 2 H, 6-H, 7-H), 4.02 (m, 8 H, 2-H, 2-H', 3-H, 3-H', 10-H, 10-H', 11-H, 11-H'), 2.12 (s, 6 H, C{O}CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 170.3 (2 C, C{O}CH<sub>3</sub>), 130.2 (2 C, C-13, C-14), 103.4 (2 C, C-5, C-8), 70.8 (2 C, C-6, C-7), 66.2<sup>a</sup> (2 C, C-2, C-10), 65.2<sup>a</sup> (2 C, C-3, C-11), 21.0 (2 C, C{O}CH<sub>3</sub>)

(<sup>a</sup> Zuordnungen können vertauscht sein)

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub> (314.29): Ber.: C 53.50 H 5.77

Gef.: C 53.65 H 5.77

(±)-Essigsäure-(6*RS*)-acetoxy-8-oxo-1,4-dioxa-spiro[4.5]dec-9-en-(7*SR*)-yl-ester (**72**) und (±)-Essigsäure-(7*SR*)-hydroxy-8-oxo-1,4-dioxa-spiro[4.5]dec-9-en-(6*RS*)-yl-ester (**73**)

### Ansatz 1)

Verbindung **71** (3.196 g, 10.169 mmol) wird mit 30 g Eisen(III)chlorid auf Kieselgel nach AAV 5 für 3 d umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Toluol-Aceton 5:1). Als erstes wird Verbindung **72** eluiert und aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 1.676 g (6.203 mmol, 61 %) **72**

Smp.: 110-111°C (Ethanol)

FAB-MS für C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub> (m/z 270): 293 [M+Na]<sup>⊕</sup>, 271 [M+H]<sup>⊕</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.52 (dd, 1 H, J<sub>9,10</sub> = 10.4 Hz, J<sub>6,10</sub> = 2.3 Hz, 10-H), 6.20 (d, 1 H, J<sub>9,10</sub> = 10.4 Hz, 9-H), 5.81 (d, 1 H, J<sub>6,7</sub> = 2.8 Hz, 7-H), 5.51 (t, 1 H, J<sub>6,7</sub> = 2.5 Hz, 6-H), 4.14 (m, 4 H, 2-H, 2-H', 3-H, 3-H'), 2.18, 2.09 (2 s, 6 H, C{O}CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 190.2 (C-8), 170.1, 169.5 (2 C, C{O}CH<sub>3</sub>), 143.8 (C-10), 130.0 (C-9), 103.3 (C-5), 72.7 (C-6), 72.5 (C-7), 66.0<sup>a</sup> (C-2), 65.9<sup>a</sup> (C-3), 20.8, 20.5 (2 C, C{O}CH<sub>3</sub>)

(<sup>a</sup> Zuordnungen können vertauscht sein)

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub> (270.24): Ber.: C 53.33 H 5.22

Gef.: C 53.05 H 5.19

Als nächstes wird Verbindung **73** eluiert und aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 116 mg (0.509 mmol, 5 %) **73**

Smp.: 126-127°C (Ethanol)

FAB-MS für C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> (m/z 228): 251 [M+Na]<sup>⊕</sup>, 229 [M+H]<sup>⊕</sup>, 211 [M+H-H<sub>2</sub>O]<sup>⊕</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.53 (dd, 1 H, J<sub>9,10</sub> = 10.2 Hz, J<sub>6,10</sub> = 2.5 Hz, 10-H), 6.26 (d, 1 H, J<sub>9,10</sub> = 10.4 Hz, 9-H), 5.55 (t, 1 H, J<sub>6,7</sub> = 3.0 Hz, 6-H), 4.66 (t, 1 H, J<sub>6,7</sub> = 3.3 Hz, 7-H), 4.14 (m, 4 H, 2-H, 2-H', 3-H, 3-H'), 3.41 (d, 1 H, J<sub>7,OH</sub> = 3.3 Hz, 7-OH), 2.05 (s, 3 H, C{O}CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 196.6 (C-8), 170.1 (C{O}CH<sub>3</sub>), 145.1 (C-10), 128.7 (C-9), 103.3 (C-5), 73.9 (C-6), 72.3 (C-7), 66.0<sup>a</sup> (C-2), 65.9<sup>a</sup> (C-3), 20.7 (C{O}CH<sub>3</sub>)

(<sup>a</sup> Zuordnungen können vertauscht sein)

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> (228.20): Ber.: C 52.63 H 5.20

Gef.: C 52.34 H 5.30

### Ansatz 2)

Verbindung **71** (1.952 g, 6.211 mmol) wird mit 20 g Eisen(III)chlorid auf Kieselgel nach AAV 5 für 3 d umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 1.46 g (5.404 mmol, 87 %) **72**

Charakterisierung siehe oben.

(±)-Essigsäure-(9*RS*,10*RS*)-diacetoxy-1,4-dioxa-spiro[4.5]dec-6-en-(8*SR*)-yl-ester (74)  
und (±)-Essigsäure-(6*RS*,8*RS*)-diacetoxy-1,4-dioxa-spiro[4.5]dec-9-en-(7*RS*)-yl-ester (75)

### Ansatz 1)

Verbindung **72** (917 mg, 3.393 mmol) in 30 ml Dichlormethan und 30 ml einer 0.4-molaren Cer(III)chlorid-Heptahydrat-Lösung in Methanol wird nach AAV 8 mit Natriumborhydrid (193 mg, 5.090 mmol) umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand in 20 ml Pyridin gelöst und nach AAV 1 mit 20 ml Acetanhydrid umgesetzt. Anschließend wird nach der Aufarbeitung der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Toluol-Aceton 10:1). Als erstes wird Verbindung **74** eluiert und aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 299 mg (0.950 mmol, 28 %) **74**

Smp.: 87-88°C (Ethanol)

FAB-MS für C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub> (m/z 314): 337 [M+Na]<sup>⊕</sup>, 315 [M+H]<sup>⊕</sup>, 255 [M+H-HOAc]<sup>⊕</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.86 (dd, 1 H, J<sub>6,7</sub> = 10.2 Hz, J<sub>6,10</sub> = 2.3 Hz, 6-H), 5.64 (m, 2 H, J<sub>8,9</sub> = 8.3 Hz, 7-H, 8-H), 5.37 (dd, 1 H, J<sub>8,9</sub> = 8.5 Hz, J<sub>9,10</sub> = 2.3 Hz, 9-H), 5.30 (t, 1 H, J<sub>9,10</sub> = 2.0 Hz, 10-H), 4.05 (m, 4 H, 2-H, 2-H', 3-H, 3-H'), 2.13, 2.08, 2.04 (3 s, 9 H, C{O}CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 170.5, 170.4, 169.9 (3 C, C{O}CH<sub>3</sub>), 130.1 (C-6), 128.2 (C-7), 103.8 (C-5), 70.9 (C-8), 70.7 (C-10), 68.8 (C-9), 65.6<sup>a</sup> (C-2), 65.5<sup>a</sup> (C-3), 20.9, 20.8, 20.7 (3 C, C{O}CH<sub>3</sub>)

(<sup>a</sup> Zuordnungen können vertauscht sein)

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub> (314.29): Ber.: C 53.50 H 5.77

Gef.: C 53.56 H 5.84

Als nächstes wird Verbindung **75** eluiert und aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 651 mg (2.070 mmol, 61 %) **75**

Smp.: 95-96°C (Ethanol)

FAB-MS für C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub> (m/z 314): 337 [M+Na]<sup>⊕</sup>, 315 [M+H]<sup>⊕</sup>, 255 [M+H-HOAc]<sup>⊕</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.93 (dd, 1 H, J<sub>9,10</sub> = 10.2 Hz, J<sub>6,10</sub> = 3.9 Hz, 10-H), 5.79 (d, 1 H, J<sub>9,10</sub> = 10.1 Hz, 9-H), 5.61 (m, 1 H, J<sub>7,8</sub> = 4.7 Hz, 7-H), 5.47 (dd, 1 H, J<sub>6,7</sub> = 2.3 Hz, J<sub>7,8</sub> = 4.7 Hz, 8-H), 5.22 (d, 1 H, J<sub>6,7</sub> = 1.8 Hz, 6-H), 4.04 (m, 4 H, 2-H, 2-H', 3-H, 3-H'), 2.12, 2.08, 2.07 (3 s, 9 H, C{O}CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 170.1, 170.0, 169.9 (3 C, C{O}CH<sub>3</sub>), 130.5 (C-9), 127.7 (C-10), 103.7 (C-5), 69.9 (C-6), 67.8 (C-8), 66.2<sup>a</sup> (C-2), 65.2<sup>a</sup> (C-3), 64.8 (C-7), 20.9, 20.8, 20.7 (3 C, C{O}CH<sub>3</sub>)

(<sup>a</sup> Zuordnungen können vertauscht sein)

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub> (314.29): Ber.: C 53.50 H 5.77

Gef.: C 53.70 H 5.73

**Ansatz 2)**

Verbindung **72** (923 mg, 3.416 mmol) in 30 ml Dichlormethan wird nach AAV 8 mit Natriumborhydrid (195 mg, 5.123 mmol) umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand in 20 ml Pyridin gelöst und nach AAV 1 mit 20 ml Acetanhydrid umgesetzt. Anschließend wird nach der Aufarbeitung der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Toluol-Aceton 10:1). Als erstes wird Verbindung **74** eluiert und aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 64 mg (0.205 mmol, 6 %) **74**

Charakterisierung siehe oben.

Als nächstes wird Verbindung **75** eluiert und aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 859 mg (2.733 mmol, 80 %) **75**

Charakterisierung siehe oben.

**(±)-Essigsäure-(2SR,6RS)-diacetoxy-5-oxo-cyclohex-3-en-(1RS)-yl-ester (76)**

Verbindung **74** (445 mg, 1.416 mmol) wird mit 8 g Eisen(III)chlorid auf Kieselgel nach AAV 5 für 3 d umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 333 mg (1.232 mmol, 87 %) **76**

Smp.: 106-107°C (Zers.) (Ethanol)

FAB-MS für C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub> (m/z 270): 293 [M+Na]<sup>⊕</sup>, 271 [M+H]<sup>⊕</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.56 (dd, 1 H, J<sub>3,4</sub> = 10.3 Hz, 4-H), 6.28 (d, 1 H, J<sub>3,4</sub> = 10.3 Hz, 3-H), 6.01 (m, 1 H, 2-H), 5.87 (m, 1 H, 1-H), 5.72 (d, 1 H, 6-H), 2.12, 2.10, 2.07 (3 s, 9 H, C{O}CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 190.4 (C-5), 170.5, 170.4, 169.9 (3 C, C{O}CH<sub>3</sub>), 141.3 (C-4), 129.8 (C-3), 72.7 (C-2), 72.1 (C-6), 69.9 (C-1), 20.6, 20.5, 20.2 (3 C, C{O}CH<sub>3</sub>)

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub> (270.24): Ber.: C 53.33 H 5.22

Gef.: C 53.44 H 5.15

**(±)-Essigsäure-(5RS,6RS)-diacetoxy-4-oxo-cyclohex-2-en-(1RS)-yl-ester (77)**

Verbindung **75** (908 mg, 2.889 mmol) wird mit 12 g Eisen(III)chlorid auf Kieselgel nach AAV 5 für 3 d umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 695 mg (5.571 mmol, 89 %) **77**

Smp.: 110-111°C (Zers.) (Ethanol)

FAB-MS für C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub> (m/z 270): 293 [M+Na]<sup>⊕</sup>, 271 [M+H]<sup>⊕</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.67 (dt, 1 H, J<sub>2,3</sub> = 10.6 Hz, 2-H), 6.24 (dd, 1 H, J<sub>2,3</sub> = 10.5 Hz, 3-H), 5.96 (m, 1 H, 1-H), 5.87 (m, 1 H, 6-H), 5.61 (d, 1 H, 5-H), 2.19, 2.09, 2.08 (3 s, 9 H, C{O}CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 189.8 (C-4), 170.0, 169.4, 169.3 (3 C, C{O}CH<sub>3</sub>), 144.3 (C-2), 128.9 (C-3), 72.6 (C-5), 72.5 (C-6), 68.1 (C-1), 20.6, 20.4, 20.3 (3 C, C{O}CH<sub>3</sub>)

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub> (270.24): Ber.: C 53.33 H 5.22

Gef.: C 53.34 H 5.23

(±)-(1*RS*,2*RS*,3*SR*,4*RS*)-1,2,3,4-Tetra-*O*-acetyl-Kondurit **C (60)** aus Verbindung **76**

Verbindung **76** (333 mg, 1.232 mmol) in 15 ml Dichlormethan und 15 ml einer 0.4-molaren Cer(III)chlorid-Heptahydrat-Lösung in Methanol wird nach AAV 8 mit Natriumborhydrid (70 mg, 1.848 mmol) umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand in 10 ml Pyridin gelöst und nach AAV 1 mit 10 ml Acetanhydrid umgesetzt. Anschließend wird nach der Aufarbeitung der Rückstand über Kieselgel chromatographiert (Toluol-Aceton 10:1). Man erhält Verbindung **60** als farbloses Öl.

Ausbeute: 275 mg (0.875 mmol, 71 %) **60**

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur<sup>[43]</sup> überein.

(±)-(1*RS*,2*RS*,3*SR*,4*RS*)-1,2,3,4-Tetra-*O*-acetyl-Kondurit **C (60)** und (1*R*,2*R*,3*S*,4*S*)-1,2,3,4-Tetra-*O*-acetyl-Kondurit **D (78)** aus Verbindung **77**

Verbindung **77** (717 mg, 2.281 mmol) in 20 ml Dichlormethan und 20 ml einer 0.4-molaren Cer(III)chlorid-Heptahydrat-Lösung in Methanol wird nach AAV 8 mit Natriumborhydrid (132 mg, 3.422 mmol) umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand in 20 ml Pyridin gelöst und nach AAV 1 mit 20 ml Acetanhydrid umgesetzt. Anschließend wird nach der Aufarbeitung der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Toluol-Aceton 10:1). Man erhält zuerst Verbindung **60** als farbloses Öl.

Ausbeute: 201 mg (0.639 mmol, 28 %) **60**

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur<sup>[43]</sup> überein.

Als nächstes wird Verbindung **78** eluiert und aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 380 mg (1.209 mmol, 53 %) **78**

Smp.: 105°C (Ethanol)<sup>[51]</sup>

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur<sup>[55,65]</sup> überein.

(+)-Essigsäure-(9*S*,10*S*)-diacetoxy-1,4-dioxa-spiro[4.5]dec-6-en-(8*S*)-yl-ester (**79**), (-)-Essigsäure-(6*R*)-acetoxy-(8*R*)-hydroxy-1,4-dioxa-spiro[4.5]dec-9-en-(7*R*)-yl-ester (**80**), (-)-Essigsäure-(10*R*)-acetoxy-(9*R*)-hydroxy-1,4-dioxa-spiro[4.5]dec-6-en-(8*R*)-yl-ester (**81**) und (-)-Essigsäure-(7*R*,8*R*)-dihydroxy-1,4-dioxa-spiro[4.5]dec-9-en-(6*R*)-yl-ester (**82**)

Verbindung **75** (1.42 g, 4.518 mmol) in 150 ml *tert*-Butylmethylether wird nach AAV 6 mit 4 ml *n*-Butanol und 4 g Lipozym<sup>®</sup> für 3 d umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Toluol-Aceton 5:1). Als erstes wird Verbindung **79** eluiert und aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 710 mg (2.259 mmol, 50 %) **79**

Smp.: 95-96°C (Ethanol)

ee-Wert: > 99.5 %

$[\alpha]_D = +109.6^\circ$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ )

FAB-MS für  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_8$  ( $m/z$  314): 337  $[\text{M}+\text{Na}]^\oplus$ , 315  $[\text{M}+\text{H}]^\oplus$ , 255  $[\text{M}+\text{H}-\text{HOAc}]^\oplus$

$^1\text{H-NMR}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten stimmen mit denen des Racemates (Verbindung **75**) überein.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_8$  (314.29): Ber.: C 53.50 H 5.77

Gef.: C 53.55 H 5.76

Als nächstes wird Verbindung **80** eluiert und aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 455 mg (1.672 mmol, 37 %) **80**

Smp.: 91-92°C (Ethanol)

$[\alpha]_D = -130.2^\circ$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ )

FAB-MS für  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_7$  ( $m/z$  272): 295  $[\text{M}+\text{Na}]^\oplus$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.87$  (dd, 1 H,  $J_{9,10} = 10.4$  Hz, 10-H), 5.74 (dd, 1 H,  $J_{9,10} = 10.4$  Hz, 9-H), 5.43 (m, 1 H, 6-H), 5.18 (d, 1 H, 8-H), 4.34 (m, 1 H, 7-H), 4.04 (m, 4 H, 2-H, 2-H', 3-H, 3-H'), 3.00 (d, 1 H, 8-OH), 2.15, 2.14 (2 s, 6 H,  $\text{C}\{\text{O}\}\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 170.3$ , 170.2 (2 C,  $\underline{\text{C}}\{\text{O}\}\text{CH}_3$ ), 129.7 (C-9), 128.0 (C-10), 104.1 (C-5), 71.9 (C-8), 69.1 (C-6), 68.6 (C-7), 66.5<sup>a</sup> (C-2), 65.3<sup>a</sup> (C-3), 21.0, 20.9 (2 C,  $\text{C}\{\text{O}\}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )

(<sup>a</sup> Zuordnungen können vertauscht sein)

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_7$  (272.26): Ber.: C 52.94 H 5.92

Gef.: C 52.85 H 5.87

Zur Bestimmung der absoluten Konfiguration von **80** wird Verbindung **80** (39 mg, 0.143 mmol) in 5 ml Pyridin mit (+)-MOSHER's Säurechlorid (77 mg, 0.157 mmol) über Nacht umgesetzt. Nach Entfernen des Solvens i. Vak. wird der Rückstand aus Ethanol kristallisiert und an einem geeigneten Einkristall die Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

Ausbeute: 70 mg (0.143 mmol, quant.)

Smp.: 100-101°C (Ethanol)

$[\alpha]_D = -70.0^\circ$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ )

Eine weitere Charakterisierung des (+)-MOSHER-Esters von Verbindung **80** erfolgt nicht.

Als nächstes wird die kristallin anfallende Verbindung **81** in Spuren eluiert.

Ausbeute: 12 mg (0.045 mmol, 1 %) **81**

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.80$  (m, 2 H, 6-H, 7-H), 5.57 (d, 1 H, 10-H), 5.47 (m, 1 H, 8-H), 4.09 (m, 4 H, 2-H, 2-H', 3-H, 3-H'), 3.96 (d, 1 H, 9-H), 1.81 (d, 1 H, 9-OH), 2.13, 2.08 (2 s, 6 H,  $\text{C}\{\text{O}\}\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 170.9$ , 170.0 (2 C,  $\underline{\text{C}}\{\text{O}\}\text{CH}_3$ ), 129.4<sup>a</sup> (C-6), 127.5<sup>a</sup> (C-7), 104.5 (C-5), 71.7 (C-8), 70.8 (C-9), 66.9 (C-10), 66.5<sup>b</sup> (C-2), 65.3<sup>b</sup> (C-3), 21.0, 20.9 (2 C,  $\text{C}\{\text{O}\}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )

(<sup>a,b</sup> Zuordnungen können vertauscht sein)

Eine weitere Charakterisierung von Verbindung **81** erfolgt nicht.

Als letztes wird Verbindung **82** eluiert und aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 125 mg (0.542 mmol, 12 %) **82**

Smp.: 102-103°C (Ethanol)

$[\alpha]_D = -120.8^\circ$  (c = 1.0, MeOH)

FAB-MS für C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub> (m/z 230): 253 [M+Na]<sup>⊕</sup>, 231 [M+H]<sup>⊕</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>): δ = 5.98 (dd, 1 H, J<sub>9,10</sub> = 10.1 Hz, 10-H), 5.57 (d, 1 H, J<sub>9,10</sub> = 10.1 Hz, 9-H), 5.10 (d, 1 H, 6-H), 4.12 (m, 1 H, 7-H), 4.03 (m, 4 H, 2-H, 2-H', 3-H, 3-H'), 3.94 (m, 1 H, 8-H), 3.79 (d, 1 H, 8-OH), 3.30 (d, 1 H, 7-OH), 2.06 (s, 3 H, C{O}CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>): δ = 171.3 (C{O}CH<sub>3</sub>), 134.3 (C-10), 129.4 (C-9), 106.0 (C-5), 74.3 (C-6), 69.7 (C-8), 67.6 (C-7), 67.4<sup>a</sup> (C-2), 66.7<sup>a</sup> (C-3), 21.8 (C{O}CH<sub>3</sub>)

(<sup>a</sup> Zuordnungen können vertauscht sein)

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub> (230.22): Ber.: C 52.17 H 6.13

Gef.: C 52.25 H 6.15

#### (-)-Essigsäure-(6*R*,8*R*)-diacetoxy-1,4-dioxa-spiro[4.5]dec-9-en-(7*R*)-yl-ester (**83**)

Verbindung **80** (100 mg, 0.367 mmol) in 5 ml Pyridin wird nach AAV 1 mit 5 ml Acetanhydrid für 2 h umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 115 mg (0.367 mmol, quant.) **83**

Smp.: 95-96°C (Ethanol)

ee-Wert: > 99.5 %

$[\alpha]_D = -110.7^\circ$  (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>)

FAB-MS für C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub> (m/z 314): 337 [M+Na]<sup>⊕</sup>, 315 [M+H]<sup>⊕</sup>, 255 [M+H-HOAc]<sup>⊕</sup>

<sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten stimmen mit denen des Racemates (Verbindung **75**) und des (+)-Enantiomeren (Verbindung **79**) überein.

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub> (314.29): Ber.: C 53.50 H 5.77

Gef.: C 53.73 H 5.80

#### (+)-Essigsäure-(5*S*,6*S*)-diacetoxy-4-oxo-cyclohex-2-en-(1*S*)-yl-ester (**84**)

Verbindung **79** (301 mg, 0.958 mmol) wird mit 8 g Eisen(III)chlorid auf Kieselgel nach AAV 5 für 3 d umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 240 mg (0.891 mmol, 93 %) **84**

Smp.: 110-111°C (Zers.) (Ethanol)

$[\alpha]_D = +116.4^\circ$  (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>)

FAB-MS für C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub> (m/z 270): 293 [M+Na]<sup>⊕</sup>, 271 [M+H]<sup>⊕</sup>

<sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR stimmen mit denen des Racemates (Verbindung **77**) überein.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub> (270.24): Ber.: C 53.33 H 5.22

Gef.: C 53.39 H 5.27

**(-)-Essigsäure-(2*R*,6*R*)-diacetoxy-5-oxo-cyclohex-3-en-(1*R*)-yl-ester (85)**

Verbindung **83** (246 mg, 0.783 mmol) wird mit 8 g Eisen(III)chlorid auf Kieselgel nach AAV 5 für 3 d umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 201 mg (0.744 mmol, 95 %) **85**

Smp.: 110-111°C (Zers.) (Ethanol)

$[\alpha]_D = -116.5^\circ$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ )

FAB-MS für  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_7$  ( $m/z$  270): 293  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 271  $[\text{M}+\text{H}]^+$

$^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten stimmen mit denen des Racemates (Verbindung **77**) und des (+)-Enantiomeren (Verbindung **84**) überein.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_7$  (270.24): Ber.: C 53.33 H 5.22

Gef.: C 53.56 H 5.14

**(+)-(1*S*,2*S*,3*R*,4*S*)-1,2,3,4-Tetra-*O*-acetyl-Kondurit C (61) und 1,2,3,4-Tetra-*O*-acetyl-Kondurit D (78) aus Verbindung 84**

Verbindung **84** (190 mg, 0.703 mmol) in 5 ml Dichlormethan und 5 ml einer 0.4-molaren Cer(III)chlorid-Heptahydrat-Lösung in Methanol wird nach AAV 8 mit Natriumborhydrid (40 mg, 1.055 mmol) umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand in 5 ml Pyridin gelöst und nach AAV 1 mit 5 ml Acetanhydrid umgesetzt. Anschließend wird nach der Aufarbeitung der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Toluol-Aceton 10:1). Als erstes wird Verbindung **61** als farbloses Öl eluiert.

Ausbeute: 57 mg (0.183 mmol, 26 %) **61**

$[\alpha]_D = +194.8^\circ$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ )<sup>[212]</sup>

$^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten stimmen mit der Literatur<sup>[43,55,68]</sup> überein.

Als nächstes wird Verbindung **78** eluiert und aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 119 mg (0.380 mmol, 54 %) **78**

Smp.: 104°C (Ethanol)<sup>[51]</sup>

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur<sup>[55,65]</sup> überein.

**(-)-(1*R*,2*R*,3*S*,4*R*)-1,2,3,4-Tetra-*O*-acetyl-Kondurit C (62) und 1,2,3,4-Tetra-*O*-acetyl-Kondurit D (78) aus Verbindung 85**

Verbindung **85** (170 mg, 0.629 mmol) in 5 ml Dichlormethan und 5 ml einer 0.4-molaren Cer(III)chlorid-Heptahydrat-Lösung in Methanol wird nach AAV 8 mit Natriumborhydrid (36 mg, 0.944 mmol) umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand in 5 ml Pyridin gelöst und nach AAV 1 mit 5 ml Acetanhydrid umgesetzt. Anschließend wird nach der Aufarbeitung der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Toluol-Aceton 10:1). Als erstes wird Verbindung **62** als farbloses Öl eluiert.

Ausbeute: 57 mg (0.182 mmol, 29 %) **62**

$[\alpha]_D = -194.3^\circ$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ )<sup>[43,55,68]</sup>

$^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten stimmen mit der Literatur<sup>[43,55,68]</sup> überein.

Als nächstes wird Verbindung **78** eluiert und aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 111 mg (0.352 mmol, 56 %) **78**

Smp.: 105°C (Ethanol)<sup>[51]</sup>

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur<sup>[55,65]</sup> überein.

### 5.2.12 Zu Kapitel 4.8.3

(±)-Benzoessäure-(9*RS*,10*RS*)-diacetoxy-1,4-dioxa-spiro[4.5]dec-6-en-(8*SR*)-yl-ester (**86**)  
und (±)-Benzoessäure-(9*RS*,10*RS*)-diacetoxy-1,4-dioxa-spiro[4.5]dec-6-en-(8*RS*)-yl-ester (**87**)

Verbindung **72** (1.315 g, 4.866 mmol) in 20 ml Dichlormethan und 20 ml einer 0.4-molaren Cer(III)chlorid-Heptahydrat-Lösung in Methanol wird nach AAV 8 mit Natriumborhydrid (276 mg, 7.299 mmol) umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand in 20 ml Pyridin gelöst und nach AAV 2 mit Benzoylchlorid (622  $\mu\text{l}$ , 5.353 mmol) umgesetzt. Anschließend wird nach der Aufarbeitung der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Toluol-Aceton 30:1). Als erstes wird Verbindung **86** eluiert und aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 476 mg (1.265 mmol, 26 %) **86**

Smp.: 76-77°C (Ethanol)

FAB-MS für  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_8$  (m/z 376): 399  $[\text{M}+\text{Na}]^{\oplus}$ , 377  $[\text{M}+\text{H}]^{\oplus}$

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.03 (d, 2 H, *ortho*-PhH), 7.58 (t, 1 H, *para*-PhH), 7.45 (t, 2 H, *meta*-PhH), 6.00 (dd, 1 H,  $J_{6,7} = 10.2$  Hz,  $J_{6,10} = 2.3$  Hz, 6-H), 5.91 (dt, 1 H,  $J_{8,9} = 8.6$  Hz, 8-H), 5.67 (dt, 1 H,  $J_{6,7} = 10.4$  Hz, 7-H), 5.61 (dd, 1 H,  $J_{8,9} = 8.6$  Hz, 9-H), 5.36 (t, 1 H,  $J_{6,10} = 2.3$  Hz, 10-H), 4.08 (m, 4 H, 2-H, 2-H', 3-H, 3-H'), 2.16, 1.99 (2 s, 6 H,  $\text{C}\{\text{O}\}\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 170.4, 170.0 (2 C,  $\text{C}\{\text{O}\}\text{CH}_3$ ), 166.0 ( $\text{C}\{\text{O}\}\text{Ph}$ ), 133.4 (*para*-PhC), 130.2 (C-6), 129.8 (2 C, *ortho*-PhC), 129.4 (Ph $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 128.5 (2 C, *meta*-PhC), 128.3 (C-7), 104.0 (C-5), 70.9 (C-10), 70.7 (C-9), 69.5 (C-8), 65.7<sup>a</sup> (C-2), 65.6<sup>a</sup> (C-3), 20.9, 20.8 (2 C,  $\text{C}\{\text{O}\}\text{CH}_3$ )

(<sup>a</sup> Zuordnungen können vertauscht sein)

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_8$  (376.36): Ber.: C 60.63 H 5.36

Gef.: C 60.67 H 5.33

Als nächstes wird Verbindung **87** eluiert und aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 1.135 g (3.017 mmol, 62 %) **87**

Smp.: 109-110°C (Ethanol)

FAB-MS für  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_8$  (m/z 376): 399  $[\text{M}+\text{Na}]^{\oplus}$ , 377  $[\text{M}+\text{H}]^{\oplus}$ , 317  $[\text{M}+\text{H}-\text{HOAc}]^{\oplus}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.05$  (m, 4 H, *ortho*-PhH, *ortho*-PhH'), 7.58 (m, 2 H, *para*-PhH, *para*-PhH'), 7.45 (m, 4 H, *meta*-PhH, *meta*-PhH'), 6.09 (dd, 1 H,  $J_{6,7} = 10.1$  Hz, 6-H), 5.94 (dd, 1 H,  $J_{6,7} = 10.4$  Hz, 6-H'), 5.85 (m, 3 H, 7-H, 7-H', 8-H), 5.73 (m, 2 H, 8-H', 9-H'), 5.56 (dd, 1 H,  $J_{8,9} = 4.6$  Hz, 9-H), 5.38 (d, 1 H, 10-H'), 5.30 (d, 1 H, 10-H), 4.06 (m, 8 H, 2-H, 2-H', 2-H'', 2-H''', 3-H, 3-H', 3-H'', 3-H'''), 2.16 (s, 3 H,  $\text{C}\{\text{O}\}\text{CH}_3$ ), 2.13, 2.02 (2 s, 6 H,  $\text{C}\{\text{O}\}\text{CH}_3'$ ), 2.00 (s, 3 H,  $\text{C}\{\text{O}\}\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 170.3$  ( $\underline{\text{C}}\{\text{O}\}\text{CH}_3$ ), 170.0, 169.9 (2 C,  $\underline{\text{C}}\{\text{O}\}\text{CH}_3'$ ), 169.8 ( $\underline{\text{C}}\{\text{O}\}\text{CH}_3$ ), 165.7 ( $\underline{\text{C}}\{\text{O}\}\text{Ph}$ ), 165.6 ( $\underline{\text{C}}\{\text{O}\}\text{Ph}'$ ), 133.2 (*para*-PhC), 133.1 (*para*-PhC'), 130.9 (C-7), 130.3 (C-7'), 129.9 (2 C, *ortho*-PhC'), 129.8 ( $\text{Ph}\underline{\text{C}}_{\text{quart.}}$ ), 129.7 (3 C, *ortho*-PhC,  $\text{Ph}\underline{\text{C}}_{\text{quart.}}$ '), 128.4 (2 C, *meta*-PhC'), 128.3 (2 C, *meta*-PhC), 127.9 (C-6), 127.7 (C-6'), 103.8 (C-5'), 103.7 (C-5), 70.1 (C-10'), 70.0 (C-10), 68.9<sup>a</sup> (C-8'), 67.5 (C-8), 66.4<sup>a</sup> (C-9'), 66.1 (C-9), 65.6<sup>b</sup> (C-2'), 65.3<sup>c</sup> (C-2), 65.2<sup>b</sup> (C-3'), 64.6<sup>c</sup> (C-3), 21.1 ( $\text{C}\{\text{O}\}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 20.9, 20.8 (2 C,  $\text{C}\{\text{O}\}\underline{\text{C}}\text{H}_3'$ ), 20.7 ( $\text{C}\{\text{O}\}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )

(<sup>a,b,c</sup> Zuordnungen können vertauscht sein)

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_8$  (376.36): Ber.: C 60.63 H 5.36

Gef.: C 60.66 H 5.29

#### (±)-Benzoessäure-(5*RS*,6*RS*)-diacetoxy-4-oxo-cyclohex-2-en-(1*RS*)-yl-ester (88)

Verbindung **87** (690 mg, 1.833 mmol) wird mit 12 g Eisen(III)chlorid auf Kieselgel nach AAV 5 für 3 d umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 560 mg (1.686 mmol, 92 %) **88**

Smp.: 128-129°C (Zers.) (Ethanol)

FAB-MS für  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_7$  ( $m/z$  332): 355  $[\text{M}+\text{Na}]^{\oplus}$ , 333  $[\text{M}+\text{H}]^{\oplus}$ , 273  $[\text{M}+\text{H}-\text{HOAc}]^{\oplus}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.99$  (d, 2 H, *ortho*-PhH), 7.61 (t, 1 H, *para*-PhH), 7.47 (t, 2 H, *meta*-PhH), 6.82 (dt, 1 H,  $J_{2,3} = 10.4$  Hz, 3-H), 6.30 (dd, 1 H,  $J_{2,3} = 10.5$  Hz, 2-H), 6.18 (dd, 1 H,  $J_{1,6} = 5.2$  Hz, 1-H), 6.05 (dd, 1 H,  $J_{1,6} = 5.8$  Hz, 6-H), 5.68 (dd, 1 H, 5-H), 2.20, 2.10 (2 s, 6 H,  $\text{C}\{\text{O}\}\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 189.7$  (C-4), 169.9, 169.5 (2 C,  $\underline{\text{C}}\{\text{O}\}\text{CH}_3$ ), 165.0 ( $\underline{\text{C}}\{\text{O}\}\text{Ph}$ ), 144.4 (C-3), 133.7 (*para*-PhC), 129.7 (2 C, *ortho*-PhC), 129.1 (C-2), 128.7 ( $\text{Ph}\underline{\text{C}}_{\text{quart.}}$ ), 128.6 (2 C, *meta*-PhC), 72.8 (C-5), 72.5 (C-6), 68.7 (C-1), 20.6, 20.4 (2 C,  $\text{C}\{\text{O}\}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_7$  (332.30): Ber.: C 61.44 H 4.85

Gef.: C 61.20 H 4.83

#### (-)-Benzoessäure-(9*R*,10*R*)-diacetoxy-1,4-dioxa-spiro[4.5]dec-6-en-(8*R*)-yl-ester (89)

Verbindung **80** (65 mg, 0.239 mmol) in 5 ml Pyridin wird nach AAV 2 mit Benzoylchlorid (31  $\mu\text{l}$ , 0.263 mmol) umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand über Kieselgel filtriert (Toluol-Aceton 20:1) und anschließend aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 90 mg (0.239 mmol, quant.) **89**

Smp.: 109-110°C (Ethanol)

$[\alpha]_D = -151.7^\circ$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ )

FAB-MS für  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_8$  ( $m/z$  376): 399  $[\text{M}+\text{Na}]^{\oplus}$ , 377  $[\text{M}+\text{H}]^{\oplus}$ , 317  $[\text{M}+\text{H}-\text{HOAc}]^{\oplus}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.05$  (d, 2 H, *ortho*-PhH), 7.57 (t, 1 H, *para*-PhH), 7.45 (t, 2 H, *meta*-PhH), 5.94 (dd, 1 H,  $J_{6,7} = 10.6$  Hz, 6-H), 5.84 (d, 1 H,  $J_{6,7} = 10.6$  Hz, 7-H), 5.74 (m, 2 H, 8-H, 9-H), 5.38 (d, 1 H, 10-H), 4.05 (m, 4 H, 2-H, 2-H', 3-H, 3-H'), 2.13, 2.02 (2 s, 6 H,  $\text{C}\{\text{O}\}\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 170.0$ , 169.9 (2 C,  $\underline{\text{C}}\{\text{O}\}\text{CH}_3$ ), 165.6 ( $\underline{\text{C}}\{\text{O}\}\text{Ph}$ ), 133.1 (*para*-PhC), 130.3 (C-7), 129.9 (2 C, *ortho*-PhC), 129.7 ( $\text{Ph}\underline{\text{C}}_{\text{quart.}}$ ), 128.4 (2 C, *meta*-PhC), 127.7 (C-6), 103.8 (C-5), 70.1 (C-10), 68.9<sup>a</sup> (C-8), 66.4<sup>a</sup> (C-9), 65.6<sup>b</sup> (C-2), 65.2<sup>b</sup> (C-3), 20.9, 20.7 (2 C,  $\text{C}\{\text{O}\}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )

(<sup>a,b</sup> Zuordnungen können vertauscht sein)

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_8$  (376.36): Ber.: C 60.63 H 5.36

Gef.: C 60.77 H 5.30

#### (±)-Benzoessäure-(5*RS*,6*RS*)-diacetoxy-4-oxo-cyclohex-2-en-(1*SR*)-yl-ester (90)

Verbindung **86** (135 mg, 0.359 mmol) wird mit 5 g Eisen(III)chlorid auf Kieselgel nach AAV 5 für 3 d umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 100 mg (0.302 mmol, 84 %) **90**

Smp.: 124-125°C (Zers.) (Ethanol)

FAB-MS für  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_7$  ( $m/z$  332): 355  $[\text{M}+\text{Na}]^{\oplus}$ , 333  $[\text{M}+\text{H}]^{\oplus}$ , 273  $[\text{M}+\text{H}-\text{HOAc}]^{\oplus}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.06$  (d, 2 H, *ortho*-PhH), 7.62 (t, 1 H, *para*-PhH), 7.48 (t, 2 H, *meta*-PhH), 6.97 (ddd, 1 H,  $J_{2,3} = 10.2$  Hz, 3-H), 6.30 (dd, 1 H,  $J_{2,3} = 10.4$  Hz, 2-H), 5.93 (d, 1 H, 5-H), 5.72 (m, 2 H, 1-H, 6-H), 2.21, 2.10 (2 s, 6 H,  $\text{C}\{\text{O}\}\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 190.1$  (C-4), 169.7, 169.5 (2 C,  $\underline{\text{C}}\{\text{O}\}\text{CH}_3$ ), 165.0 ( $\underline{\text{C}}\{\text{O}\}\text{Ph}$ ), 140.4 (C-3), 133.9 (*para*-PhC), 131.1 (C-2), 129.9 (2 C, *ortho*-PhC), 128.7 (2 C, *meta*-PhC), 128.5 ( $\text{Ph}\underline{\text{C}}_{\text{quart.}}$ ), 71.5 (C-5), 71.2<sup>a</sup> (C-1), 67.4<sup>a</sup> (C-6), 20.7, 20.5 (2 C,  $\text{C}\{\text{O}\}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )

(<sup>a</sup> Zuordnungen können vertauscht sein)

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_7$  (332.30): Ber.: C 61.44 H 4.85

Gef.: C 61.25 H 4.87

#### (±)-(1*RS*,2*RS*,3*SR*,4*RS*)-2,3,4-Tri-*O*-acetyl-1-*O*-benzoyl-Kondurit C (91) und (±)-(1*RS*,2*RS*,3*SR*,4*SR*)-2,3,4-Tri-*O*-acetyl-1-*O*-benzoyl-Kondurit D (92)

Verbindung **88** (435 mg, 1.309 mmol) in 15 ml Dichlormethan und 15 ml einer 0.4-molaren Cer(III)chlorid-Heptahydrat-Lösung in Methanol wird nach AAV 8 mit Natriumborhydrid (74 mg, 1.964 mmol) umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand in 10 ml Pyridin gelöst und nach AAV 1 mit 10 ml Acetanhydrid umgesetzt. Anschließend wird nach der Aufarbeitung der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Toluol-Aceton 25:1). Als erstes wird Verbindung **91** als farbloses Öl eluiert.

Ausbeute: 103 mg (0.275 mmol, 21 %) **91**

FAB-MS für C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub> (m/z 376): 399 [M+Na]<sup>⊕</sup>, 377 [M+H]<sup>⊕</sup>, 317 [M+H-HOAc]<sup>⊕</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.03 (d, 2 H, *ortho*-PhH), 7.60 (t, 1 H, *para*-PhH), 7.48 (t, 2 H, *meta*-PhH), 5.89 (m, 2 H, 1-H, 6-H), 5.80 (d, 1 H, J<sub>5,6</sub> = 10.4 Hz, 5-H), 5.74 (m, 2 H, 3-H, 4-H), 5.33 (dd, 1 H, 2-H), 2.07, 2.04, 1.98 (3 s, 9 H, C{O}CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 170.6, 170.1, 169.9 (3 C, C{O}CH<sub>3</sub>), 165.3 (C{O}Ph), 133.4 (*para*-PhC), 129.9 (2 C, *ortho*-PhC), 131.0 (PhC<sub>quart.</sub>), 128.6 (2 C, *meta*-PhC), 127.5<sup>a</sup> (C-6), 127.3<sup>a</sup> (C-5), 70.7 (C-2), 70.4 (C-1), 69.7<sup>b</sup> (C-4), 67.9<sup>b</sup> (C-3), 21.0, 20.8, 20.7 (3 C, C{O}CH<sub>3</sub>)

(<sup>a,b</sup>Zuordnungen können vertauscht sein)

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub> (376.36): Ber.: C 60.63 H 5.36

Gef.: C 60.72 H 5.34

Als nächstes wird Verbindung **92** ebenfalls als farbloses Öl eluiert.

Ausbeute: 359 mg (0.956 mmol, 73 %) **92**

FAB-MS für C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub> (m/z 376): 399 [M+Na]<sup>⊕</sup>, 377 [M+H]<sup>⊕</sup>, 317 [M+H-HOAc]<sup>⊕</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.06 (d, 2 H, *ortho*-PhH), 7.59 (t, 1 H, *para*-PhH), 7.45 (t, 2 H, *meta*-PhH), 6.05 (ddd, 1 H, J<sub>5,6</sub> = 10.4 Hz, 6-H), 5.93 (dt, 1 H, J<sub>5,6</sub> = 10.5 Hz, 5-H), 5.84 (t, 1 H, 1-H), 5.63 (dd, 1 H, 4-H), 5.52 (dd, 1 H, 3-H), 5.45 (dd, 1 H, 2-H), 2.13, 2.09, 2.03 (3 s, 9 H, C{O}CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 170.1, 169.9, 169.8 (3 C, C{O}CH<sub>3</sub>), 165.6 (C{O}Ph), 133.3 (*para*-PhC), 129.7 (2 C, *ortho*-PhC), 128.4 (3 C, *meta*-PhC, PhC<sub>quart.</sub>), 128.1 (C-5), 127.0 (C-6), 67.0 (C-3), 66.8 (C-2), 66.4 (C-4), 65.4 (C-1), 20.8, 20.7, 20.6 (3 C, C{O}CH<sub>3</sub>)

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub> (376.36): Ber.: C 60.63 H 5.36

Gef.: C 60.62 H 5.44

### (±)-(1*RS*,2*RS*,3*SR*,4*RS*)-1,2,3-Tri-*O*-acetyl-4-*O*-benzoyl-Kondurit C (**93**)

Verbindung **90** (72 mg, 0.217 mmol) in 5 ml Dichlormethan und 5 ml einer 0.4-molaren Cer(III)chlorid-Heptahydrat-Lösung in Methanol wird nach AAV 8 mit Natriumborhydrid (13 mg, 0.325 mmol) umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand in 5 ml Pyridin gelöst und nach AAV 1 mit 5 ml Acetanhydrid umgesetzt. Anschließend wird nach der Aufarbeitung der Rückstand über Kieselgel filtriert (Toluol-Aceton 25:1) und Verbindung **93** als farbloses Öl eluiert.

Ausbeute: 80 mg (0.213 mmol, 98 %) **93**

FAB-MS für C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub> (m/z 376): 399 [M+Na]<sup>⊕</sup>, 377 [M+H]<sup>⊕</sup>, 317 [M+H-HOAc]<sup>⊕</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.02 (d, 2 H, *ortho*-PhH), 7.59 (t, 1 H, *para*-PhH), 7.46 (t, 2 H, *meta*-PhH), 5.93 (m, 2 H, 1-H, 6-H), 5.72 (m, 3 H, 3-H, 4-H, 5-H), 5.44 (dd, 1 H, 2-H), 2.17, 2.06, 2.01 (3 s, 9 H, C{O}CH<sub>3</sub>)

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 170.3, 169.9, 169.7$  (3 C,  $\underline{\text{C}}\{\text{O}\}\text{CH}_3$ ),  $166.0$  ( $\underline{\text{C}}\{\text{O}\}\text{Ph}$ ),  $133.4$  (*para*-PhC),  $129.8$  (2 C, *ortho*-PhC),  $129.7$  ( $\text{Ph}\underline{\text{C}}_{\text{quart.}}$ ),  $128.4$  (2 C, *meta*-PhC),  $127.6$  (C-6),  $127.1$  (C-5),  $70.3$  (C-2),  $70.2$  (C-1),  $69.7^{\text{a}}$  (C-3),  $67.9^{\text{a}}$  (C-4),  $20.8, 20.7, 20.6$  (3 C,  $\text{C}\{\text{O}\}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )

(<sup>a</sup> Zuordnungen können vertauscht sein)

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_8$  (376.36): Ber.: C 60.63 H 5.36

Gef.: C 60.82 H 5.41

**(+)-(1*S*,2*S*,3*R*,4*S*)-1,2,3-Tri-*O*-acetyl-4-*O*-benzoyl-Kondurit C (94) und (+)-(1*S*,2*S*,3*R*,4*R*)-1,2,3-Tri-*O*-acetyl-4-*O*-benzoyl-Kondurit D (95)**

Verbindung **84** (316 mg, 1.005 mmol) in 10 ml Dichlormethan und 10 ml einer 0.4-molaren Cer(III)chlorid-Heptahydrat-Lösung in Methanol wird nach AAV 8 mit Natriumborhydrid (57 mg, 1.508 mmol) umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand in 10 ml Pyridin gelöst und nach AAV 2 mit Benzoylchlorid (142  $\mu\text{l}$ , 1.206 mmol) umgesetzt. Anschließend wird nach der Aufarbeitung der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Toluol-Aceton 20:1). Als erstes wird Verbindung **94** als farbloses Öl eluiert.

Ausbeute: 68 mg (0.181 mmol, 18 %) **94**

$[\alpha]_{\text{D}} = +167.6^\circ$  ( $c = 1.0, \text{CHCl}_3$ )

FAB-MS für  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_8$  ( $m/z$  376): 399  $[\text{M}+\text{Na}]^{\oplus}$ , 377  $[\text{M}+\text{H}]^{\oplus}$ , 317  $[\text{M}+\text{H}-\text{HOAc}]^{\oplus}$

$^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten stimmen mit denen des Racemates (Verbindung **93**) überein.

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_8$  (376.36): Ber.: C 60.63 H 5.36

Gef.: C 60.70 H 5.37

Als nächstes wird Verbindung **95** ebenfalls als farbloses Öl eluiert.

Ausbeute: 219 mg (0.583 mmol, 58 %) **95**

$[\alpha]_{\text{D}} = +207.9^\circ$  ( $c = 1.0, \text{CHCl}_3$ )

FAB-MS für  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_8$  ( $m/z$  376): 399  $[\text{M}+\text{Na}]^{\oplus}$ , 377  $[\text{M}+\text{H}]^{\oplus}$ , 317  $[\text{M}+\text{H}-\text{HOAc}]^{\oplus}$

$^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten stimmen mit denen des Racemates (Verbindung **92**) überein.

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_8$  (376.36): Ber.: C 60.63 H 5.36

Gef.: C 60.82 H 5.44

**(-)-(1*R*,2*R*,3*S*,4*R*)-1,2,3-Tri-*O*-acetyl-4-*O*-benzoyl-Kondurit C (96) und (-)-(1*R*,2*R*,3*S*,4*S*)-1,2,3-Tri-*O*-acetyl-4-*O*-benzoyl-Kondurit D (97)**

Verbindung **85** (315 mg, 1.002 mmol) in 10 ml Dichlormethan und 10 ml einer 0.4-molaren Cer(III)chlorid-Heptahydrat-Lösung in Methanol wird nach AAV 8 mit Natriumborhydrid (57 mg, 1.508 mmol) umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand in 10 ml Pyridin gelöst und nach AAV 2 mit Benzoylchlorid (142  $\mu\text{l}$ , 1.206 mmol) umgesetzt. Anschließend wird nach der Aufarbeitung der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Toluol-Aceton 20:1). Als erstes wird Verbindung **96** als farbloses Öl eluiert.

Ausbeute: 72 mg (0.190 mmol, 19 %) **96**

$[\alpha]_D = -166.2^\circ$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ )

FAB-MS für  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_8$  ( $m/z$  376): 399  $[\text{M}+\text{Na}]^\oplus$ , 377  $[\text{M}+\text{H}]^\oplus$ , 317  $[\text{M}+\text{H}-\text{HOAc}]^\oplus$

$^1\text{H-NMR}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten stimmen mit denen des Racemates (Verbindung **93**) und denen des (+)-Enantiomeren (Verbindung **94**) überein.

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_8$  (376.36): Ber.: C 60.63 H 5.36

Gef.: C 60.89 H 5.46

Als nächstes wird Verbindung **97** ebenfalls als farbloses Öl eluiert.

Ausbeute: 230 mg (0.611 mmol, 61 %) **97**

$[\alpha]_D = -208.8^\circ$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ )

FAB-MS für  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_8$  ( $m/z$  376): 399  $[\text{M}+\text{Na}]^\oplus$ , 377  $[\text{M}+\text{H}]^\oplus$ , 317  $[\text{M}+\text{H}-\text{HOAc}]^\oplus$

$^1\text{H-NMR}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten stimmen mit denen des Racemates (Verbindung **92**) und denen des (+)-Enantiomeren (Verbindung **95**) überein.

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_8$  (376.36): Ber.: C 60.63 H 5.36

Gef.: C 60.82 H 5.44

**(-)-(1R,2R,3S,4R)-2,3,4-Tri-O-acetyl-1-O-benzoyl-Kondurit C (98)** und **(+)-(1S,2S,3R,4R)-1,2,3-Tri-O-acetyl-4-O-benzoyl-Kondurit D (95)**

Verbindung **89** (216 mg, 0.574 mmol) wird mit 4 g Eisen(III)chlorid auf Kieselgel nach AAV 5 für 3 d umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand in 10 ml Dichlormethan und 10 ml einer 0.4-molaren Cer(III)chlorid-Heptahydrat-Lösung in Methanol nach AAV 8 mit Natriumborhydrid (32 mg, 0.861 mmol) umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand in 5 ml Pyridin gelöst und nach AAV 1 mit 5 ml Acetanhydrid umgesetzt. Anschließend wird nach der Aufarbeitung der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Toluol-Aceton 30:1). Als erstes wird Verbindung **98** als farbloses Öl eluiert.

Ausbeute: 48 mg (0.126 mmol, 22 %) **98**

$[\alpha]_D = -241.8^\circ$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ )

FAB-MS für  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_8$  ( $m/z$  376): 399  $[\text{M}+\text{Na}]^\oplus$ , 377  $[\text{M}+\text{H}]^\oplus$ , 317  $[\text{M}+\text{H}-\text{HOAc}]^\oplus$

$^1\text{H-NMR}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten stimmen mit denen des Racemates (Verbindung **91**) überein.

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_8$  (376.36): Ber.: C 60.63 H 5.36

Gef.: C 60.66 H 5.36

Als nächstes wird Verbindung **95** ebenfalls als farbloses Öl eluiert.

Ausbeute: 130 mg (0.344 mmol, 60 %) **95**

$[\alpha]_D = +207.3^\circ$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ )

FAB-MS für  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_8$  ( $m/z$  376): 399  $[\text{M}+\text{Na}]^\oplus$ , 377  $[\text{M}+\text{H}]^\oplus$ , 317  $[\text{M}+\text{H}-\text{HOAc}]^\oplus$

$^1\text{H-NMR}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten stimmen mit denen des Racemates (Verbindung **92**) und denen des (-)-Enantiomeren (Verbindung **97**) überein.

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_8$  (376.36): Ber.: C 60.63 H 5.36

Gef.: C 60.49 H 5.28

### 5.2.13 Zu Kapitel 4.8.4

#### Benzoessäure-(7*S*)-benzoyloxy-1,4,9,12-tetraoxa-dispiro[4.2.4.2]tetradec-13-en-(6*R*)-yl-ester (**99**) und ( $\pm$ )-Benzoessäure-(7*SR*)-hydroxy-1,4,9,12-tetraoxa-dispiro[4.2.4.2]tetradec-13-en-(6*RS*)-yl-ester (**100**)

Verbindung **70** (4.98 g, 21.631 mmol) in 50 ml Pyridin wird mit Benzoylchlorid (2.76 ml, 23.793 mmol) nach AAV 2 umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Toluol-Aceton 10:1). Als erstes wird Verbindung **99** eluiert und aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 2.37 g (5.408 mmol, 25 %) **99**

Smp.: 132-133°C (Ethanol)

FAB-MS für C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub> (m/z 438): 461 [M+Na]<sup>⊕</sup>, 439 [M+H]<sup>⊕</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.07 (d, 4 H, *ortho*-PhH), 7.54 (t, 2 H, *para*-PhH), 7.41 (t, 4 H, *meta*-PhH), 5.85 (s, 2 H, 13-H, 14-H), 5.75 (s, 2 H, 6-H, 7-H), 4.05 (m, 8 H, 2-H, 2-H', 3-H, 3-H', 10-H, 10-H', 11-H, 11-H')

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 165.6 (2 C, C{O}Ph), 133.1 (2 C, *para*-PhC), 130.5 (2 C, PhC<sub>quart.</sub>), 130.0 (2 C, C-13, C-14), 129.8 (4 C, *ortho*-PhC), 128.4 (4 C, *meta*-PhC), 103.8 (2 C, C-5, C-8), 71.3 (2 C, C-6, C-7), 66.3<sup>a</sup> (2 C, C-2, C-10), 65.4<sup>a</sup> (2 C, C-3, C-11)

(<sup>a</sup> Zuordnungen können vertauscht sein)

C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub> (438.43): Ber.: C 65.75 H 5.06

Gef.: C 65.58 H 5.05

Als nächstes wird Verbindung **100** eluiert und aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 3.977 g (11.897 mmol, 55 %) **100**

Smp.: 114-115°C (Ethanol)

FAB-MS für C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub> (m/z 334): 357 [M+Na]<sup>⊕</sup>, 335 [M+H]<sup>⊕</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.11 (d, 2 H, *ortho*-PhH), 7.57 (t, 1 H, *para*-PhH), 7.45 (t, 2 H, *meta*-PhH), 5.86 (d, 1 H,  $J_{13,14}$  = 10.1 Hz, 13-H), 5.72 (dd, 1 H,  $J_{13,14}$  = 10.4 Hz,  $J_{6,14}$  = 1.3 Hz, 14-H), 5.52 (dd, 1 H,  $J_{6,7}$  = 2.8 Hz,  $J_{6,14}$  = 1.3 Hz, 6-H), 4.24 (dd, 1 H,  $J_{6,7}$  = 2.8 Hz,  $J_{7,OH}$  = 9.6 Hz, 7-H), 4.11 (m, 8 H, 2-H, 2-H', 3-H, 3-H', 10-H, 10-H', 11-H, 11-H'), 2.89 (d, 1 H,  $J_{7,OH}$  = 9.6 Hz, 7-OH)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 165.9 (C{O}Ph), 133.2 (*para*-PhC), 130.7 (C-13), 130.0 (2 C, *ortho*-PhC), 129.7 (PhC<sub>quart.</sub>), 129.5 (C-14), 128.4 (2 C, *meta*-PhC), 104.3<sup>a</sup> (C-5), 104.0<sup>a</sup> (C-8), 72.9 (C-6), 70.7 (C-7), 66.5<sup>b</sup> (C-2), 66.0<sup>b</sup> (C-3), 65.5<sup>b</sup> (C-10), 65.2<sup>b</sup> (C-11)

(<sup>a,b</sup> Zuordnungen können vertauscht sein)

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub> (334.32): Ber.: C 61.07 H 5.43

Gef.: C 61.33 H 5.39

Als letztes werden 946 mg (4.110 mmol, 19 %) Edukt **70** reisoliert.

**(±)-Benzoessäure-(7SR)-acetoxy-1,4,9,12-tetraoxa-dispiro[4.2.4.2]tetradec-13-en-(6RS)-yl-ester (101)**

Verbindung **100** (3.513 g, 10.508 mmol) in 25 ml Pyridin wird nach AAV 1 mit 25 ml Acetanhydrid umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 3.718 g (9.878 mmol, 94 %) **101**

Smp.: 141-142°C (Ethanol)

FAB-MS für C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub> (m/z 376): 399 [M+Na]<sup>⊕</sup>, 377 [M+H]<sup>⊕</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.09 (d, 2 H, *ortho*-PhH), 7.56 (t, 1 H, *para*-PhH), 7.45 (t, 2 H, *meta*-PhH), 5.82 (d, 1 H, J<sub>13,14</sub> = 10.1 Hz, 13-H), 5.77 (dd, 1 H, J<sub>13,14</sub> = 10.4 Hz, 14-H), 5.61 (t, 1 H, J<sub>6,7</sub> = 2.3 Hz, 6-H), 5.52 (d, 1 H, J<sub>6,7</sub> = 2.5 Hz, 7-H), 4.07 (m, 8 H, 2-H, 2-H', 3-H, 3-H', 10-H, 10-H', 11-H, 11-H'), 2.10 (s, 3 H, C{O}CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 170.1 (C{O}CH<sub>3</sub>), 165.8 (C{O}Ph), 133.1 (*para*-PhC), 130.8 (C-14), 130.0 (2 C, *ortho*-PhC), 129.9 (C-13), 129.8 (PhC<sub>quart.</sub>), 128.4 (2 C, *meta*-PhC), 103.7<sup>a</sup> (C-5), 103.5<sup>a</sup> (C-8), 71.1<sup>b</sup> (C-6), 71.0<sup>b</sup> (C-7), 66.4<sup>c</sup> (C-2), 66.2<sup>c</sup> (C-3), 65.3<sup>c</sup> (C-10), 65.2<sup>c</sup> (C-11), 21.0 (C{O}CH<sub>3</sub>)

(<sup>a,b,c</sup> Zuordnungen können vertauscht sein)

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub> (376.36): Ber.: C 60.63 H 5.36

Gef.: C 60.90 H 5.46

**(±)-Benzoessäure-(7SR)-acetoxy-8-oxo-1,4-dioxa-spiro[4.5]dec-9-en-(6RS)-yl-ester (102)**

Verbindung **101** (3.115 mg, 8.277 mmol) wird nach AAV 5 mit 30 g Eisen(III)chlorid auf Kieselgel für 3 d umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 2.448 g (7.367 mmol, 89 %) **102**

Smp.: 146-147°C (Zers.) (Ethanol)

FAB-MS für C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub> (m/z 332): 355 [M+Na]<sup>⊕</sup>, 333 [M+H]<sup>⊕</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.93 (d, 2 H, *ortho*-PhH), 7.57 (t, 1 H, *para*-PhH), 7.42 (t, 2 H, *meta*-PhH), 6.59 (dd, 1 H, J<sub>13,14</sub> = 10.4 Hz, 10-H), 6.30 (d, 1 H, J<sub>13,14</sub> = 10.4 Hz, 9-H), 5.93 (d, 1 H, J<sub>6,7</sub> = 2.8 Hz, 7-H), 5.76 (dd, 1 H, J<sub>6,7</sub> = 2.5 Hz, 6-H), 4.17 (m, 4 H, 2-H, 2-H', 3-H, 3-H'), 2.15 (s, 3 H, C{O}CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 190.3 (C-8), 169.6 (C{O}CH<sub>3</sub>), 165.5 (C{O}Ph), 144.0 (C-10), 133.5 (*para*-PhC), 130.0 (C-9), 129.9 (2 C, *ortho*-PhC), 129.1 (PhC<sub>quart.</sub>), 128.4 (2 C, *meta*-PhC), 103.5 (C-5), 73.3 (C-6), 72.8 (C-7), 66.1<sup>a</sup> (C-2), 66.0<sup>a</sup> (C-3), 20.5 (C{O}CH<sub>3</sub>)

(<sup>a</sup> Zuordnungen können vertauscht sein)

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub> (332.31): Ber.: C 61.44 H 4.85

Gef.: C 61.37 H 4.82

(±)-Benzoessäure-(7*RS*,8*SR*)-diacetoxy-1,4-dioxa-spiro[4.5]dec-9-en-(6*RS*)-yl-ester (**103**)  
und (±)-Benzoessäure-(7*RS*,8*RS*)-diacetoxy-1,4-dioxa-spiro[4.5]dec-9-en-(6*RS*)-yl-ester (**104**)

Verbindung **102** (2.13 g, 6.410 mmol) in 20 ml Dichlormethan und 20 ml einer 0.4-molaren Cer(III)chlorid-Heptahydrat-Lösung in Methanol wird nach AAV 8 mit Natriumborhydrid (363 mg, 9.615 mmol) umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand in 20 ml Pyridin gelöst und nach AAV 1 mit 20 ml Acetanhydrid umgesetzt. Anschließend wird nach der Aufarbeitung der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Toluol-Aceton 40:1). Als erstes wird Verbindung **103** eluiert und aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 290 mg (0.769 mmol, 12 %) **103**

Smp.: 87-88°C (Ethanol)

FAB-MS für C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub> (m/z 376): 399 [M+Na]<sup>⊕</sup>, 377 [M+H]<sup>⊕</sup>, 317 [M+H-HOAc]<sup>⊕</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.98 (d, 2 H, *ortho*-PhH), 7.57 (t, 1 H, *para*-PhH), 7.46 (t, 2 H, *meta*-PhH), 5.92 (dd, 1 H, J<sub>9,10</sub> = 10.9 Hz, 10-H), 5.89 (dt, 1 H, J<sub>7,8</sub> = 8.6 Hz, 8-H), 5.67 (d, 1 H, J<sub>9,10</sub> = 10.4 Hz, 9-H), 5.60 (dd, 1 H, J<sub>7,8</sub> = 8.5 Hz, 7-H), 5.56 (t, 1 H, 6-H), 4.06 (m, 4 H, 2-H, 2-H', 3-H, 3-H'), 2.13, 2.04 (2 s, 6 H, C{O}CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 170.6, 170.2 (2 C, C{O}CH<sub>3</sub>), 165.5 (C{O}Ph), 133.3 (*para*-PhC), 130.2 (C-10), 129.7 (2 C, *ortho*-PhC), 129.5 (PhC<sub>quart.</sub>), 128.5 (2 C, *meta*-PhC), 128.4 (C-9), 104.0 (C-5), 71.7 (C-7), 70.8 (C-6), 68.6 (C-8), 65.7 (2 C, C-2, C-3), 20.9, 20.8 (2 C, C{O}CH<sub>3</sub>)

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub> (376.36): Ber.: C 60.63 H 5.36

Gef.: C 60.70 H 5.32

Als nächstes wird Verbindung **104** eluiert und aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 2.075 g (5.513 mmol, 86 %) **104**

Smp.: 104-105°C (Ethanol)

FAB-MS für C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub> (m/z 376): 399 [M+Na]<sup>⊕</sup>, 377 [M+H]<sup>⊕</sup>, 317 [M+H-HOAc]<sup>⊕</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.04 (d, 2 H, *ortho*-PhH), 7.57 (t, 1 H, *para*-PhH), 7.45 (t, 2 H, *meta*-PhH), 5.93 (dd, 1 H, J<sub>9,10</sub> = 10.4 Hz, 10-H), 5.84 (d, 1 H, J<sub>9,10</sub> = 10.6 Hz, 9-H), 5.73 (m, 2 H, 7-H, 8-H), 5.38 (d, 1 H, 6-H), 4.06 (m, 4 H, 2-H, 2-H', 3-H, 3-H'), 2.13, 2.02 (2 s, 6 H, C{O}CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 170.0, 169.9 (2 C, C{O}CH<sub>3</sub>), 165.6 (C{O}Ph), 133.1 (*para*-PhC), 130.3 (C-10), 129.9 (3 C, *ortho*-PhC, PhC<sub>quart.</sub>), 128.4 (2 C, *meta*-PhC), 127.7 (C-9), 103.8 (C-5), 70.1<sup>a</sup> (C-7), 78.9<sup>a</sup> (C-8), 66.4<sup>b</sup> (C-2), 65.6 (C-6), 65.2<sup>b</sup> (C-3), 20.9, 20.7 (2 C, C{O}CH<sub>3</sub>)

(<sup>a,b</sup> Zuordnungen können vertauscht sein)

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub> (376.36): Ber.: C 60.63 H 5.36

Gef.: C 60.74 H 5.28

**(±)-(1RS,2RS,3SR,4RS)-1,3,4-Tri-O-acetyl-2-O-benzoyl-Kondurit C (105)**

Verbindung **103** (201 mg, 0.534 mmol) wird mit 4 g Eisen(III)chlorid auf Kieselgel nach AAV 5 für 3 d umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand in 10 ml Dichlormethan und 10 ml einer 0.4-molaren Cer(III)chlorid-Heptahydrat-Lösung in Methanol nach AAV 8 mit Natriumborhydrid (30 mg, 0.807 mmol) umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand in 5 ml Pyridin gelöst und nach AAV 1 mit 5 ml Acetanhydrid umgesetzt. Anschließend wird nach der Aufarbeitung der Rückstand über Kieselgel filtriert (Toluol-Aceton 25:1), Verbindung **105** fällt als farbloses Öl an.

Ausbeute: 171 mg (0.454 mmol, 85 %) **105**

FAB-MS für C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub> (m/z 376): 399 [M+Na]<sup>⊕</sup>, 377 [M+H]<sup>⊕</sup>, 317 [M+H-HOAc]<sup>⊕</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.03 (d, 2 H, *ortho*-PhH), 7.59 (t, 1 H, *para*-PhH), 7.45 (t, 2 H, *meta*-PhH), 5.90 (m, 2 H, 1-H, 6-H), 5.74 (m, 3 H, 3-H, 4-H, 5-H), 5.33 (dd, 1 H, 2-H), 2.08, 2.07, 1.98 (3 s, 9 H, C{O}CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 170.5, 170.1, 169.9 (3 C, C{O}CH<sub>3</sub>), 165.8 (C{O}Ph), 133.4 (*para*-PhC), 129.9 (2 C, *ortho*-PhC), 129.8 (PhC<sub>quart.</sub>), 128.5 (2 C, *meta*-PhC), 127.5 (C-6), 127.3 (C-5), 70.7 (C-2), 70.4 (C-1), 69.7<sup>a</sup> (C-3), 67.9<sup>a</sup> (C-4), 21.0, 20.8, 20.7 (3 C, C{O}CH<sub>3</sub>)

(<sup>a</sup> Zuordnungen können vertauscht sein)

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub> (376.36): Ber.: C 60.63 H 5.36

Gef.: C 60.71 H 5.40

**(±)-(1RS,2RS,3SR,4RS)-1,2,4-Tri-O-acetyl-3-O-benzoyl-Kondurit C (106) und (±)-(1RS,2RS,3SR,4SR)-1,2,4-Tri-O-acetyl-3-O-benzoyl-Kondurit D (107)**

Verbindung **104** (1.222 g, 3.247 mmol) wird mit 20 g Eisen(III)chlorid auf Kieselgel nach AAV 5 für 3 d umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand in 20 ml Dichlormethan und 20 ml einer 0.4-molaren Cer(III)chlorid-Heptahydrat-Lösung in Methanol nach AAV 8 mit Natriumborhydrid (183 mg, 4.872 mmol) umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand in 15 ml Pyridin gelöst und nach AAV 1 mit 15 ml Acetanhydrid umgesetzt. Anschließend wird nach der Aufarbeitung der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Toluol-Aceton 25:1). Als erstes wird Verbindung **106** als farbloses Öl eluiert.

Ausbeute: 232 mg (0.617 mmol, 19 %) **106**

FAB-MS für C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub> (m/z 376): 399 [M+Na]<sup>⊕</sup>, 377 [M+H]<sup>⊕</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.03 (d, 2 H, *ortho*-PhH), 7.60 (t, 1 H, *para*-PhH), 7.48 (t, 2 H, *meta*-PhH), 5.90 (m, 2 H, 1-H, 6-H), 5.81 (d, 1 H, J<sub>5,6</sub> = 10.4 Hz, 5-H), 5.74 (m, 2 H, 3-H, 4-H), 5.33 (dd, 1 H, 2-H), 2.10, 2.04, 2.00 (3 s, 9 H, C{O}CH<sub>3</sub>)

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 170.5, 170.1, 169.9$  (3 C,  $\underline{\text{C}}\{\text{O}\}\text{CH}_3$ ),  $165.8$  ( $\underline{\text{C}}\{\text{O}\}\text{Ph}$ ),  $133.4$  (*para*-PhC),  $129.9$  (2 C, *ortho*-PhC),  $129.4$  ( $\text{Ph}\underline{\text{C}}_{\text{quart.}}$ ),  $128.5$  (2 C, *meta*-PhC),  $127.5$  (C-6),  $127.3$  (C-5),  $70.7$  (C-2),  $70.4$  (C-1),  $69.7^{\text{a}}$  (C-4),  $67.9^{\text{a}}$  (C-3),  $21.0, 20.8, 20.7$  (3 C,  $\text{C}\{\text{O}\}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )

(<sup>a</sup>Zuordnungen können vertauscht sein)

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_8$  (376.36): Ber.: C 60.63 H 5.36

Gef.: C 60.39 H 5.27

Als nächstes wird Verbindung **107** ebenfalls als farbloses Öl eluiert.

Ausbeute: 819 mg (2.176 mmol, 67 %) **107**

FAB-MS für  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_8$  ( $m/z$  376):  $399$   $[\text{M}+\text{Na}]^{\oplus}$ ,  $377$   $[\text{M}+\text{H}]^{\oplus}$ ,  $317$   $[\text{M}+\text{H}-\text{HOAc}]^{\oplus}$

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.12$  (d, 2 H, *ortho*-PhH),  $7.60$  (t, 1 H, *para*-PhH),  $7.47$  (t, 2 H, *meta*-PhH),  $5.99$  (ddd, 1 H,  $J_{5,6} = 10.4$  Hz, 6-H),  $5.91$  (dt, 1 H,  $J_{5,6} = 10.4$  Hz, 5-H),  $5.70$  (m, 3 H, 1-H, 3-H, 4-H),  $5.39$  (dd, 1 H, 2-H),  $2.05, 2.04, 2.02$  (3 s, 9 H,  $\text{C}\{\text{O}\}\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 170.2, 169.9, 169.7$  (3 C,  $\underline{\text{C}}\{\text{O}\}\text{CH}_3$ ),  $165.6$  ( $\underline{\text{C}}\{\text{O}\}\text{Ph}$ ),  $133.2$  (*para*-PhC),  $129.9$  (2 C, *ortho*-PhC),  $129.6$  ( $\text{Ph}\underline{\text{C}}_{\text{quart.}}$ ),  $128.6$  (C-5),  $128.3$  (2 C, *meta*-PhC),  $126.4$  (C-6),  $67.5^{\text{a}}$  (C-1),  $67.1^{\text{a}}$  (C-3),  $66.8$  (C-2),  $64.5^{\text{a}}$  (C-4),  $20.8, 20.7, 20.6$  (3 C,  $\text{C}\{\text{O}\}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )

(<sup>a</sup>Zuordnungen können vertauscht sein)

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_8$  (376.36): Ber.: C 60.63 H 5.36

Gef.: C 60.80 H 5.40

(+)-(1*S*,2*S*,3*R*,4*S*)-2,3,4-Tri-*O*-acetyl-1-*O*-benzoyl-Kondurit C (**108**), (-)-(1*R*,2*R*,3*S*,4*R*)-2,3,4-Tri-*O*-acetyl-1-*O*-benzoyl-Kondurit C (**98**) und (-)-(1*R*,2*R*,3*S*,4*R*)-1,2,3,4-Tetra-*O*-acetyl-Kondurit C (**62**)

Verbindung **91** (82 mg, 0.218 mmol) in 5 ml *tert*-Butylmethylether wird nach AAV 6 mit 1 Tropfen *n*-Butanol und 200 mg Lipozym<sup>®</sup> für 3 d umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Toluol-Aceton 10:1). Als erstes wird Verbindung **108** als farbloses Öl eluiert.

Ausbeute: 41 mg (0.109 mmol, 50 %) **108**

ee-Wert: > 99.5 %

$[\alpha]_{\text{D}} = +242.4^{\circ}$  ( $c = 1.0, \text{CHCl}_3$ )

FAB-MS für  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_8$  ( $m/z$  376):  $399$   $[\text{M}+\text{Na}]^{\oplus}$ ,  $377$   $[\text{M}+\text{H}]^{\oplus}$ ,  $317$   $[\text{M}+\text{H}-\text{HOAc}]^{\oplus}$

$^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten stimmen mit denen des Racemates (Verbindung **91**) überein.

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_8$  (376.36): Ber.: C 60.63 H 5.36

Gef.: C 60.69 H 5.37

Als nächstes wird die zweite und polarere UV-aktive-Substanz eluiert und in 1 ml Pyridin nach AAV 1 mit 1 ml Acetanhydrid umgesetzt. Nach der Aufarbeitung erhält man Verbindung **98** als farbloses Öl.

Ausbeute: 7 mg (0.017 mmol, 8 %) **98**

ee-Wert: > 99.5 %

Charakterisierung siehe oben.

Alle folgenden Fraktionen werden vereinigt, mit Ammoniak in Methanol nach AAV 4 vollständig deacyliert und anschließend mit Acetanhydrid in Pyridin nach AAV 1 peracetyliert. Es resultiert Verbindung **62** als farbloses Öl.

Ausbeute: 27 mg (0.087 mmol, 40 %) **62**

$[\alpha]_{\text{D}} = -194.9^{\circ}$  (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>)<sup>[43,55,68]</sup>

<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten stimmen mit der Literatur<sup>[43,55,68]</sup> überein.

**(+)-(1S,2S,3R,4S)-1,2,3-Tri-O-acetyl-4-O-benzoyl-Kondurit C (94)**, **(-)-(1R,2R,3S,4R)-1,2,3-Tri-O-acetyl-4-O-benzoyl-Kondurit C (96)** und **(-)-(1R,2R,3S,4R)-1,2,3,4-Tetra-O-acetyl-Kondurit C (62)**

Verbindung **93** (80 mg, 0.213 mmol) in 5 ml *tert*-Butylmethylether wird nach AAV 6 mit 1 Tropfen *n*-Butanol und 200 mg Lipozym<sup>®</sup> für 3 d umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Toluol-Aceton 10:1). Als erstes wird Verbindung **94** als farbloses Öl eluiert.

Ausbeute: 40 mg (0.107 mmol, 50 %) **94**

ee-Wert: > 99.5 %

$[\alpha]_{\text{D}} = +168.1^{\circ}$  (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>)

Charakterisierung siehe oben.

Als nächstes wird die zweite und polarere UV-aktive-Substanz eluiert und in 1 ml Pyridin nach AAV 1 mit 1 ml Acetanhydrid umgesetzt. Nach der Aufarbeitung erhält man Verbindung **96** als farbloses Öl.

Ausbeute: 5 mg (0.013 mmol, 6 %) **96**

ee-Wert: > 99.5 %

Charakterisierung siehe oben.

Alle folgenden Fraktionen werden vereinigt, mit Ammoniak in Methanol nach AAV 4 vollständig deacyliert und anschließend mit Acetanhydrid in Pyridin nach AAV 1 peracetyliert. Es resultiert Verbindung **62** als farbloses Öl.

Ausbeute: 27 mg (0.087 mmol, 41 %) **62**

$[\alpha]_{\text{D}} = -195.7^{\circ}$  (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>)<sup>[43,55,68]</sup>

<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten stimmen mit der Literatur<sup>[43,55,68]</sup> überein.

(+)-(1*S*,2*S*,3*R*,4*S*)-1,3,4-Tri-*O*-acetyl-2-*O*-benzoyl-Kondurit C (**109**), (-)-(1*R*,2*R*,3*S*,4*R*)-1,3,4-Tri-*O*-acetyl-2-*O*-benzoyl-Kondurit C (**110**) und (-)-(1*R*,2*R*,3*S*,4*R*)-1,2,3,4-Tetra-*O*-acetyl-Kondurit C (**62**)

Verbindung **105** (128 mg, 0.340 mmol) in 7 ml *tert*-Butylmethylether wird nach AAV 6 mit 1 Tropfen *n*-Butanol und 300 mg Lipozym<sup>®</sup> für 3 d umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Toluol-Aceton 10:1). Als erstes wird Verbindung **109** als farbloses Öl eluiert.

Ausbeute: 64 mg (0.170 mmol, 50 %) **109**

ee-Wert: > 99.5 %

$[\alpha]_{\text{D}} = +225.2^{\circ}$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ )

FAB-MS für  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_8$  ( $m/z$  376): 399  $[\text{M}+\text{Na}]^{\oplus}$ , 377  $[\text{M}+\text{H}]^{\oplus}$ , 317  $[\text{M}+\text{H}-\text{HOAc}]^{\oplus}$

<sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten stimmen mit denen des Racemates (Verbindung **105**) überein.

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_8$  (376.36): Ber.: C 60.63 H 5.36

Gef.: C 60.81 H 5.43

Als nächstes wird die zweite und polarere UV-aktive-Substanz eluiert und in 1 ml Pyridin nach AAV 1 mit 1 ml Acetanhydrid umgesetzt. Nach der Aufarbeitung erhält man Verbindung **110** als farbloses Öl.

Ausbeute: 17 mg (0.044 mmol, 13 %) **110**

ee-Wert: > 99.5 %

$[\alpha]_{\text{D}} = -226.2^{\circ}$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ )

FAB-MS für  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_8$  ( $m/z$  376): 399  $[\text{M}+\text{Na}]^{\oplus}$ , 377  $[\text{M}+\text{H}]^{\oplus}$ , 317  $[\text{M}+\text{H}-\text{HOAc}]^{\oplus}$

<sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten stimmen mit denen des Racemates (Verbindung **105**) und denen des (+)-Enantiomeren (Verbindung **109**) überein.

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_8$  (376.36): Ber.: C 60.63 H 5.36

Gef.: C 60.49 H 5.34

Alle folgenden Fraktionen werden vereinigt, mit Ammoniak in Methanol nach AAV 4 vollständig deacyliert und anschließend mit Acetanhydrid in Pyridin nach AAV 1 peracetyliert. Es resultiert Verbindung **62** als farbloses Öl.

Ausbeute: 35 mg (0.112 mmol, 33 %) **62**

$[\alpha]_{\text{D}} = -194.8^{\circ}$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ )<sup>[43,55,68]</sup>

<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten stimmen mit der Literatur<sup>[43,55,68]</sup> überein.

(+)-(1*S*,2*S*,3*R*,4*S*)-1,2,4-Tri-*O*-acetyl-3-*O*-benzoyl-Kondurit C (**111**), (-)-(1*R*,2*R*,3*S*,4*R*)-1,2,4-Tri-*O*-acetyl-3-*O*-benzoyl-Kondurit C (**112**) und (-)-(1*R*,2*R*,3*S*,4*R*)-1,2,3,4-Tetra-*O*-acetyl-Kondurit C (**62**)

Verbindung **106** (192 mg, 0.510 mmol) in 10 ml *tert*-Butylmethylether wird nach AAV 6 mit 2 Tropfen *n*-Butanol und 500 mg Lipozym<sup>®</sup> für 3 d umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird

der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Toluol-Aceton 10:1). Als erstes wird Verbindung **111** als farbloses Öl eluiert.

Ausbeute: 96 mg (0.255 mmol, 50 %) **111**

ee-Wert: > 99.5 %

$[\alpha]_D = +226.0^\circ$  (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>)

FAB-MS für C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub> (m/z 376): 399 [M+Na]<sup>+</sup>, 377 [M+H]<sup>+</sup>, 317 [M+H-HOAc]<sup>+</sup>

<sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten stimmen mit denen des Racemates (Verbindung **106**) überein.

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub> (376.36): Ber.: C 60.63 H 5.36

Gef.: C 60.74 H 5.39

Als nächstes wird die zweite und polarere UV-aktive-Substanz eluiert und in 2 ml Pyridin nach AAV 1 mit 2 ml Acetanhydrid umgesetzt. Nach der Aufarbeitung erhält man Verbindung **112** als farbloses Öl.

Ausbeute: 27 mg (0.071 mmol, 14 %) **112**

ee-Wert: > 99.5 %

$[\alpha]_D = -224.7^\circ$  (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>)

FAB-MS für C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub> (m/z 376): 399 [M+Na]<sup>+</sup>, 377 [M+H]<sup>+</sup>, 317 [M+H-HOAc]<sup>+</sup>

<sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten stimmen mit denen des Racemates (Verbindung **106**) und denen des (+)-Enantiomeren (Verbindung **111**) überein.

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub> (376.36): Ber.: C 60.63 H 5.36

Gef.: C 60.89 H 5.45

Alle folgenden Fraktionen werden vereinigt, mit Ammoniak in Methanol nach AAV 4 vollständig deacyliert und anschließend mit Acetanhydrid in Pyridin nach AAV 1 peracetyliert. Es resultiert Verbindung **62** als farbloses Öl.

Ausbeute: 53 mg (0.168 mmol, 33 %) **62**

$[\alpha]_D = -195.0^\circ$  (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>)<sup>[43,55,68]</sup>

<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten stimmen mit der Literatur<sup>[43,55,68]</sup> überein.

#### 5.2.14 Zu Kapitel 4.8.5

##### (±)-Benzoessäure-(6*RS*)-benzoyloxy-8-oxo-1,4-dioxa-spiro[4.5]dec-9-en-(7*SR*)-yl-ester (**113**)

Verbindung **99** (2.517 g, 5.741 mmol) wird mit 22.5 g Eisen(III)chlorid auf Kieselgel nach AAV 5 für 5.5 d umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 1.811 g (4.593 mmol, 80 %) **113**

Smp.: 128-129°C (Ethanol)

FAB-MS für C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub> (m/z 394): 417 [M+Na]<sup>⊕</sup>, 395 [M+H]<sup>⊕</sup>, 273 [M+H-HOBz]<sup>⊕</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.98 (d, 4 H, *ortho*-PhH, *ortho*-PhH'), 7.58 (t, 1 H, *para*-PhH), 7.52 (t, 1 H, *para*-PhH'), 7.44 (t, 2 H, *meta*-PhH), 7.37 (t, 2 H, *meta*-PhH'), 6.63 (dd, 1 H, J<sub>9,10</sub> = 10.4 Hz, J<sub>6,10</sub> = 2.5 Hz, 10-H), 6.35 (d, 1 H, J<sub>9,10</sub> = 10.4 Hz, 9-H), 6.17 (d, 1 H, J<sub>6,7</sub> = 2.8 Hz, 7-H), 5.90 (t, 1 H, J<sub>6,7/6,10</sub> = 2.5 Hz, 6-H), 4.20 (m, 4 H, 2-H, 2-H', 3-H, 3-H')

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 190.2 (C-8), 165.5<sup>a</sup> (C{O}Ph), 165.1<sup>a</sup> (C{O}Ph'), 144.0 (C-10), 133.5<sup>b</sup> (*para*-PhC), 133.4<sup>b</sup> (*para*-PhC'), 130.1 (C-9), 130.0<sup>c</sup> (2 C, *ortho*-PhC), 129.9<sup>c</sup> (2 C, *ortho*-PhC'), 129.1<sup>d</sup> (PhC<sub>quart.</sub>), 128.9<sup>d</sup> (PhC<sub>quart.</sub>'), 128.5<sup>e</sup> (2 C, *meta*-PhC), 128.4<sup>e</sup> (2 C, *meta*-PhC'), 103.6 (C-5), 73.5 (C-6), 73.3 (C-7), 66.1<sup>f</sup> (C-2), 66.0<sup>f</sup> (C-3)

(<sup>a-f</sup> Zuordnungen können vertauscht sein)

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub> (394.38): Ber.: C 67.00 H 4.60

Gef.: C 66.74 H 4.41

**(±)-Benzoessäure-(7*RS*)-benzoyloxy-(8*SR*)-acetoxy-1,4-dioxa-spiro[4.5]dec-9-en-(6*RS*)-yl-ester (114) und (±)-Benzoessäure-(7*RS*)-benzoyloxy-(8*RS*)-acetoxy-1,4-dioxa-spiro[4.5]-dec-9-en-(6*RS*)-yl-ester (115)**

Verbindung **99** (1.52 g, 3.854 mmol) in 30 ml Dichlormethan und 30 ml einer 0.4-molaren Cer(III)chlorid-Heptahydrat-Lösung in Methanol wird nach AAV 8 mit Natriumborhydrid (218 mg, 5.781 mmol) umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand in 15 ml Pyridin gelöst und nach AAV 1 mit 15 ml Acetanhydrid umgesetzt. Anschließend wird nach der Aufarbeitung der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Toluol-Aceton 40:1). Als erstes wird Verbindung **114** als farbloser Schaum eluiert.

Ausbeute: 101 mg (0.231 mmol, 6 %) **114**

FAB-MS für C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub> (m/z 438): 461 [M+Na]<sup>⊕</sup>, 439 [M+H]<sup>⊕</sup>, 379 [M+H-HOAc]<sup>⊕</sup>, 317 [M+H-HOBz]<sup>⊕</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.02 (d, 2 H, *ortho*-PhH), 7.95 (d, 2 H, *ortho*-PhH'), 7.58 (t, 1 H, *para*-PhH), 7.52 (t, 1 H, *para*-PhH'), 7.45 (t, 2 H, *meta*-PhH), 7.37 (t, 2 H, *meta*-PhH'), 6.03 (m, 2 H, 8-H, 10-H), 5.75 (m, 3 H, 6-H, 7-H, 9-H), 4.09 (m, 4 H, 2-H, 2-H', 3-H, 3-H'), 2.04 (s, 3 H, C{O}CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 170.5 (C{O}CH<sub>3</sub>), 165.7<sup>a</sup> (C{O}Ph), 165.5<sup>a</sup> (C{O}Ph'), 133.3<sup>b</sup> (*para*-PhC), 133.2<sup>b</sup> (*para*-PhC'), 130.0 (C-10), 129.8<sup>c</sup> (2 C, *ortho*-PhC), 129.7<sup>c</sup> (2 C, *ortho*-PhC'), 129.4<sup>d</sup> (PhC<sub>quart.</sub>), 129.2<sup>d</sup> (PhC<sub>quart.</sub>'), 128.7 (C-9), 128.4<sup>e</sup> (2 C, *meta*-PhC), 128.3<sup>e</sup> (2 C, *meta*-PhC'), 104.1 (C-5), 71.8<sup>f</sup> (C-6), 71.3<sup>f</sup> (C-7), 68.8 (C-8), 65.7 (2 C, C-2, C-3), 20.9 (C{O}CH<sub>3</sub>)

(<sup>a-f</sup> Zuordnungen können vertauscht sein)

C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub> (438.43): Ber.: C 65.75 H 5.06

Gef.: C 65.50 H 4.98

Als nächstes wird Verbindung **115** eluiert und aus Di-isopropylether kristallisiert.

Ausbeute: 1.521 g (3.469 mmol, 90 %) **115**

Smp.: 97-98°C (Di-isopropylether)

FAB-MS für C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub> (m/z 438): 461 [M+Na]<sup>⊕</sup>, 439 [M+H]<sup>⊕</sup>, 379 [M+H-HOAc]<sup>⊕</sup>, 317 [M+H-HOBz]<sup>⊕</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.13 (d, 2 H, *ortho*-PhH), 7.97 (d, 2 H, *ortho*-PhH'), 7.57 (t, 1 H, *para*-PhH), 7.53 (t, 1 H, *para*-PhH'), 7.44 (t, 2 H, *meta*-PhH), 7.39 (t, 2 H, *meta*-PhH'), 6.07 (dd, 1 H, J<sub>9,10</sub> = 10.2 Hz, 10-H), 5.90 (d, 1 H, J<sub>9,10</sub> = 10.4 Hz, 9-H), 5.86 (dd, 1 H, J<sub>7,8</sub> = 4.5 Hz, 8-H), 5.79 (dd, 1 H, J<sub>7,8</sub> = 4.8 Hz, 7-H), 5.64 (d, 1 H, 6-H), 4.09 (m, 4 H, 2-H, 2-H', 3-H, 3-H'), 1.99 (s, 3 H, C{O}CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 170.1 (C{O}CH<sub>3</sub>), 165.5<sup>a</sup> (C{O}Ph), 165.3<sup>a</sup> (C{O}Ph'), 133.2<sup>b</sup> (*para*-PhC), 133.1<sup>b</sup> (*para*-PhC'), 130.8 (C-9), 130.0<sup>c</sup> (2 C, *ortho*-PhC), 129.8<sup>c</sup> (2 C, *ortho*-PhC'), 129.7<sup>d</sup> (PhC<sub>quart.</sub>), 129.5<sup>d</sup> (PhC<sub>quart.</sub>'), 128.4<sup>e</sup> (2 C, *meta*-PhC), 128.3<sup>e</sup> (2 C, *meta*-PhC'), 127.9 (C-10), 104.0 (C-5), 70.1 (C-6), 68.5 (C-7), 66.2<sup>f</sup> (C-2), 65.4<sup>f</sup> (C-3), 64.8 (C-8), 20.7 (C{O}CH<sub>3</sub>)

(<sup>a-f</sup> Zuordnungen können vertauscht sein)

C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub> (438.43): Ber.: C 65.75 H 5.06

Gef.: C 66.03 H 5.12

#### (±)-(1RS,2RS,3SR,4RS)-1,4-Di-O-acetyl-2,3-di-O-benzoyl-Kondurit C (116)

Verbindung **114** (97 mg, 0.221 mmol) wird mit 4 g Eisen(III)chlorid auf Kieselgel nach AAV 5 für 3 d umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand in 5 ml Dichlormethan und 5 ml einer 0.4-molaren Cer(III)chlorid-Heptahydrat-Lösung in Methanol nach AAV 8 mit Natriumborhydrid (13 mg, 0.332 mmol) umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand in 3 ml Pyridin gelöst und nach AAV 1 mit 3 ml Acetanhydrid umgesetzt. Anschließend wird nach der Aufarbeitung der Rückstand über Kieselgel filtriert (Toluol-Aceton 20:1) und der Rückstand aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 73 mg (0.166 mmol, 75 %) **116**

Smp.: 137-138°C (Ethanol)

FAB-MS für C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub> (m/z 438): 461 [M+Na]<sup>⊕</sup>, 439 [M+H]<sup>⊕</sup>, 379 [M+H-HOAc]<sup>⊕</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>): δ = 8.03 (d, 2 H, *ortho*-PhH), 7.95 (d, 2 H, *ortho*-PhH'), 7.69 (t, 1 H, *para*-PhH), 7.62 (t, 1 H, *para*-PhH'), 7.56 (t, 2 H, *meta*-PhH), 7.46 (t, 2 H, *meta*-PhH'), 6.08 (m, 1 H, 2-H), 6.04 (m, 1 H, 3-H), 6.02 (dt, 1 H, J<sub>5,6</sub> = 10.1 Hz, 6-H), 5.96 (m, 1 H, 1-H), 5.91 (dt, 1 H, J<sub>5,6</sub> = 10.1 Hz, 5-H), 5.63 (dd, 1 H, J<sub>3,4</sub> = 8.0 Hz, 4-H), 2.03, 1.93 (2 s, 6 H, C{O}CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>): δ = 170.6, 170.1 (2 C, C{O}CH<sub>3</sub>), 166.3, 166.2 (2 C, C{O}Ph), 134.4, 134.3 (2 C, *para*-PhC), 130.4 (6 C, *ortho*-PhC, PhC<sub>quart.</sub>), 129.7, 129.5 (4 C, *meta*-PhC), 128.5 (C-6), 128.3 (C-5), 72.6 (C-4), 71.3 (C-2), 69.9 (C-3), 68.5 (C-1), 20.9, 20.6 (2 C, C{O}CH<sub>3</sub>)

C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub> (438.43): Ber.: C 65.75 H 5.06

Gef.: C 65.74 H 5.06

**(±)-Benzoessäure-(5RS)-acetoxy-(6RS)-benzoyloxy-2-oxo-cyclohex-3-en-(1RS)-yl-ester (117)**

Verbindung **115** (1.029 g, 2.347 mmol) wird mit 15 g Eisen(III)chlorid auf Kieselgel nach AAV 5 für 3 d umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 824 mg (2.089 mmol, 89 %) **117**

Smp.: 132-133°C (Ethanol)

FAB-MS für C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub> (m/z 394): 417 [M+Na]<sup>⊕</sup>, 395 [M+H]<sup>⊕</sup>, 273 [M+H-HOBz]<sup>⊕</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.98 (m, 4 H, *ortho*-PhH, *ortho*-PhH'), 7.61 (t, 1 H, *para*-PhH), 7.53 (t, 1 H, *para*-PhH'), 7.46 (t, 2 H, *meta*-PhH), 7.37 (t, 2 H, *meta*-PhH'), 6.77 (dt, 1 H, J<sub>3,4</sub> = 10.6 Hz, 4-H), 6.39 (dd, 1 H, J<sub>3,4</sub> = 10.6 Hz, 3-H), 6.27 (dd, 1 H, J<sub>5,6</sub> = 5.8 Hz, 6-H), 6.14 (dd, 1 H, J<sub>5,6</sub> = 5.3 Hz, 5-H), 5.97 (d, 1 H, 1-H), 2.07 (s, 3 H, C{O}CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 189.7 (C-2), 169.6 (C{O}CH<sub>3</sub>), 165.5<sup>a</sup> (C{O}Ph), 165.0<sup>a</sup> (C{O}Ph'), 144.4 (C-4), 133.6<sup>b</sup> (*para*-PhC), 133.5<sup>b</sup> (*para*-PhC'), 130.0<sup>c</sup> (2 C, *ortho*-PhC), 129.8<sup>c</sup> (2 C, *ortho*-PhC'), 129.1 (C-3), 129.0<sup>d</sup> (PhC<sub>quart.</sub>), 128.7<sup>d</sup> (PhC<sub>quart.</sub>'), 128.6<sup>e</sup> (2 C, *meta*-PhC), 128.4<sup>e</sup> (2 C, *meta*-PhC'), 73.4 (C-6), 73.3 (C-1), 68.4 (C-5), 20.6 (C{O}CH<sub>3</sub>)

(<sup>a-e</sup> Zuordnungen können vertauscht sein)

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub> (394.38): Ber.: C 67.00 H 4.60

Gef.: C 67.30 H 4.59

**(±)-(1RS,2RS,3SR,4RS)-1,4-Di-O-acetyl-2,3-di-O-benzoyl-Kondurit C (116) und (1R,2R,3S,4S)-1,4-Di-O-acetyl-2,3-di-O-benzoyl-Kondurit D (118)**

Verbindung **117** (518 mg, 1.314 mmol) wird in 15 ml Dichlormethan und 15 ml einer 0.4-molaren Cer(III)chlorid-Heptahydrat-Lösung in Methanol nach AAV 8 mit Natriumborhydrid (75 mg, 1.971 mmol) umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand in 10 ml Pyridin gelöst und nach AAV 1 mit 10 ml Acetanhydrid umgesetzt. Anschließend wird nach der Aufarbeitung der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Toluol-Aceton 20:1). Als erstes wird Verbindung **116** eluiert und aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 52 mg (0.118 mmol, 9 %) **116**

Charakterisierung siehe oben.

Als nächstes wird Verbindung **118** als farbloses Öl eluiert.

Ausbeute: 513 mg (1.170 mmol, 89 %) **118**

FAB-MS für C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub> (m/z 438): 461 [M+Na]<sup>⊕</sup>, 379 [M+H-HOAc]<sup>⊕</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>): δ = 8.06 (d, 4 H, *ortho*-PhH), 7.64 (t, 2 H, *para*-PhH), 7.51 (t, 4 H, *meta*-PhH), 6.07 (s, 2 H, 5-H, 6-H), 5.87 (s, 4 H, 1-H, 2-H, 3-H, 4-H), 1.98 (2 s, 6 H, C{O}CH<sub>3</sub>)

$^{13}\text{C}$ -NMR (Aceton- $d_6$ ):  $\delta = 170.3$  (2 C,  $\underline{\text{C}}\{\text{O}\}\text{CH}_3$ ),  $165.9$  (2 C,  $\underline{\text{C}}\{\text{O}\}\text{Ph}$ ),  $134.3$  (2 C, *para*-PhC),  $130.7$  (2 C, Ph $\underline{\text{C}}_{\text{quart.}}$ ),  $130.5$  (4 C, *ortho*-PhC),  $129.4$  (4 C, *meta*-PhC),  $128.4$  (2 C, C-5, C-6),  $68.7^{\text{a}}$  (2 C, C-1, C-4),  $66.7^{\text{a}}$  (2 C, C-2, C-3),  $20.8$  (2 C,  $\text{C}\{\text{O}\}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )

(<sup>a</sup> Zuordnungen können vertauscht sein)

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_8$  (438.43): Ber.: C 65.75 H 5.06

Gef.: C 65.52 H 4.99

### 5.2.15 Zu Kapitel 4.9

**1,4-Dioxa-spiro[4.5]deca-6,9-dien-8-on (119)** und **(6*R*,7*S*)-Epoxy-1,4,9,12-tetraoxa-dispiro[4.2.4.2]tetradec-13-en (120)**

#### Ansatz 1)

Verbindung **69** (1.00 g, 5.097 mmol) in 50 ml Dichlormethan wird mit 3-Chlorperbenzoesäure (2.60 g, 15.301 mmol) für 7 d bei RT umgesetzt. Anschließend wird auf eiskalte 20 %ige Natronlauge gegossen, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan extrahiert. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösemittel i. Vak. entfernt und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Toluol-Aceton 10:1). Als erstes wird Verbindung **119** eluiert und einer Feststoff-Destillation unterzogen.

Ausbeute: 155 mg, (1.019 mmol, 20 %) **119**

Die physikalischen und spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur<sup>[180]</sup> überein.

Als nächstes wird Verbindung **120** eluiert und aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 281 mg (1.325 mmol, 26 %) **120**

Smp.:  $162^\circ\text{C}$  (Ethanol)

FAB-MS für  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5$  (m/z 212): 235  $[\text{M}+\text{Na}]^{\oplus}$ , 213  $[\text{M}+\text{H}]^{\oplus}$

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.62$  (s, 2 H, 13-H, 14-H), 4.11 (m, 8 H, 2-H, 2-H', 3-H, 3-H', 10-H, 10-H', 11-H, 11-H'), 3.31 (s, 2 H, 6-H, 7-H)

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 128.4$  (2 C, C-13, C-14),  $103.4$  (2 C, C-5, C-8),  $65.7^{\text{a}}$  (2 C, C-2, C-10),  $65.6^{\text{a}}$  (2 C, C-3, C-11),  $52.3$  (2 C, C-6, C-7)

(<sup>a</sup> Zuordnungen können vertauscht sein)

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5$  (212.20): Ber.: C 56.60 H 5.70

Gef.: C 56.75 H 5.61

#### Ansatz 2)

Verbindung **69** (1.362 g, 6.942 mmol) in 80 ml 1,2-Dichlorethan wird mit 3-Chlorperbenzoesäure (3.54 g, 20.830 mmol) für 22 h unter Rückfluss umgesetzt. Anschließend wird auf eiskalte 20 %ige Natronlauge gegossen, die organische Phase abgetrennt und die

wässrige Phase mit Dichlormethan extrahiert. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösemittel i. Vak. entfernt und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Toluol-Aceton 10:1). Als erstes wird Verbindung **119** eluiert und einer Feststoff-Destillation unterzogen.

Ausbeute: 359 mg, (2.360 mmol, 34 %) **119**

Die physikalischen und spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur<sup>[180]</sup> überein.

Als nächstes wird Verbindung **120** eluiert und aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 604 mg (2.846 mmol, 41 %) **120**

Charakterisierung siehe oben.

**(6R,7S)-Epoxy-1,4,9,12-tetraoxa-dispiro[4.2.4.2]tetradec-13-en (120)** und **(6R,7S), (13R,14S)-Diepoxy-1,4,9,12-tetraoxa-dispiro[4.2.4.2]tetradecan (121)**

Verbindung **69** (2.00 g, 10.194 mmol) in 40 ml Dichlormethan und 200 ml Methanol wird mit 20 ml Benzotrinitril, 2 g Natriumhydrogencarbonat und 50 ml 30 %iger Wasserstoffperoxidlösung für 1 d bei RT umgesetzt. Anschließend wird auf eiskalte Natriumhydrogencarbonatlösung gegossen, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan extrahiert. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösemittel i. Vak. entfernt und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Toluol-Aceton 10:1). Als erstes wird Verbindung **120** eluiert und aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 1.752 g (8.257 mmol, 81 %) **120**

Charakterisierung siehe oben.

Als nächstes wird Verbindung **121** eluiert und aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 418 mg (1.834 mmol, 18 %) **121**

Smp.: 162-163°C (Ethanol)

FAB-MS für C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> (m/z 228): 251 [M+Na]<sup>+</sup>, 229 [M+H]<sup>+</sup>, 211 [M+H-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.22<sup>a</sup> (m, 4 H, 2-H, 2-H', 10-H, 10-H'), 4.12<sup>a</sup> (m, 4 H, 3-H, 3-H', 11-H, 11-H'), 3.17 (s, 4 H, 6-H, 7-H, 13-H, 14-H)

(<sup>a</sup> Zuordnungen können vertauscht sein)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 102.1<sup>a</sup> (C-5), 101.4<sup>a</sup> (C-8), 66.5<sup>b</sup> (2 C, C-2, C-10), 65.9<sup>b</sup> (2 C, C-3, C-11), 55.0 (4 C, C-6, C-7, C-13, C-14)

(<sup>a,b</sup> Zuordnungen können vertauscht sein)

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> (228.20): Ber.: C 52.63 H 5.30

Gef.: C 52.47 H 5.32

**(6R,7S),(13R,14S)-Diepoxy-1,4,9,12-tetraoxa-dispiro[4.2.4.2]tetradecan (121)** aus Verbindung **120**

Verbindung **120** (1.067 g, 5.028 mmol) in 15 ml Dichlormethan und 100 ml Methanol wird mit 10 ml Benzotrinitril, 1 g Natriumhydrogencarbonat und 30 ml 30 %iger Wasserstoff-

peroxidlösung für 14 d bei 60 °C umgesetzt, dabei werden jeden Tag weitere 10 ml 30 %iger Wasserstoffperoxidlösung zugegeben. Anschließend wird auf eiskalte Natriumhydrogencarbonatlösung gegossen, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan extrahiert. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösemittel i. Vak. entfernt und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Toluol-Aceton 10:1). Als erstes wird Edukt **120** eluiert und aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 757 mg (3.570 mmol, 71 %) **120**

Charakterisierung siehe oben.

Als nächstes wird Verbindung **121** eluiert und aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 333 mg (1.458 mmol, 29 %) **121**

Charakterisierung siehe oben.

#### (±)-(6*RS*,7*SR*)-Epoxy-1,4-dioxa-spiro[4.5]deca-9-en-8-on (**122**)

Verbindung **120** (2.56 g, 12.064 mmol) in 300 ml Aceton wird mit 100 µl 70 %iger Perchlorsäure für 1 h bei RT umgesetzt. Anschließend werden 200 ml Dichlormethan zugegeben, die Mischung mit Natriumhydrogencarbonatlösung säurefrei gewaschen und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Solvens i. Vak. verbleibt ein farbloses leicht bewegliches Öl, das in Di-isopropylether in der Siedehitze gelöst wird. Von einem dabei anfallenden braunen zähen Rückstand wird abdekantiert und das Lösemittel i. Vak. entfernt. Der farblose amorphe Rückstand wird aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 1.826 g (10.858 mmol, 90 %) **122**

Smp.: 58-59°C (Ethanol)

FAB-MS für C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> (m/z 168): 169 [M+H]<sup>⊕</sup>, 154 [M-O+H<sub>2</sub>]<sup>⊕</sup>, 136 [m/z 154-H<sub>2</sub>O]<sup>⊕</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.32 (dd, 1 H, J<sub>9,10</sub> = 10.6 Hz, J<sub>6,10</sub> = 2.8 Hz, 10-H), 5.98 (dd, 1 H, J<sub>9,10</sub> = 10.6 Hz, J<sub>7,9</sub> = 2.0 Hz, 9-H), 4.19 (m, 4 H, 2-H, 2-H', 3-H, 3-H'), 3.59 (dd, 1 H, J<sub>6,7</sub> = 3.5 Hz, J<sub>6,10</sub> = 3.0 Hz, 6-H), 3.48 (dd, 1 H, J<sub>6,7</sub> = 3.7 Hz, J<sub>7,9</sub> = 2.0 Hz, 7-H)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 192.5 (C-8), 141.8 (C-10), 127.6 (C-9), 101.3 (C-5), 66.2<sup>a</sup> (C-2), 66.0<sup>a</sup> (C-3), 55.1 (C-6), 52.1 (C-7)

(<sup>a</sup> Zuordnungen können vertauscht sein)

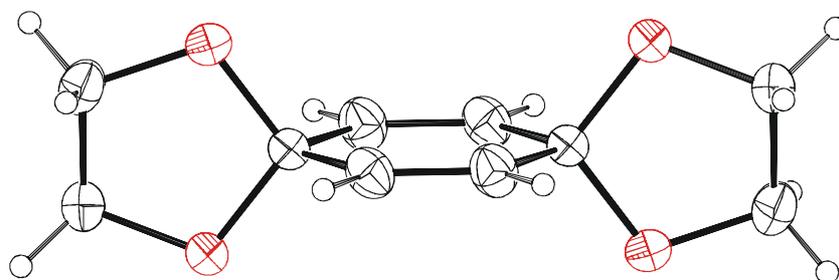
C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> (168.15): Ber.: C 57.14 H 4.80

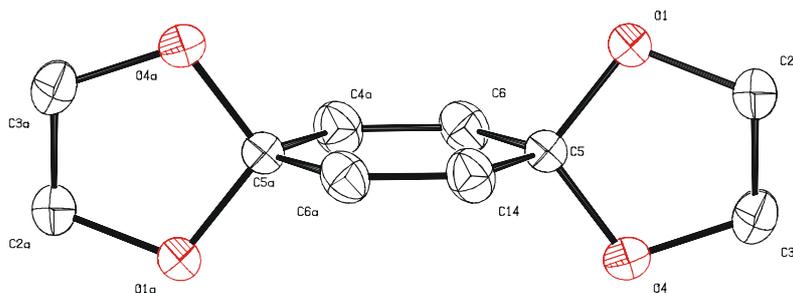
Gef.: C 57.43 H 4.87

## 6 ANHANG

Tabelle 7: Daten zur Röntgenstruktur von Verbindung **69**

		<b>69</b>
Kristallgröße [mm]	a	0.70
	b	0.50
	c	0.10
Elementarzelle [Å]	a	5.9755(17)
	b	11.7855(12)
	c	6.6612(19)
Volumen d. Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]		468.9(2)
Kristallklasse		monoklin
	$\alpha$	90
	$\beta$	91.61(2)
	$\gamma$	90
Raumgruppe		P21/n
Moleküle pro Zelle Z		2
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]		1.390
Unabhängige Reflexe		4384
2 $\theta$ -Bereich		3.46-27.99°
Beobachtete Reflexe (I > 2 $\theta$ )		3867
Verfeinerte Parameter		88
R <sub>1</sub>		0.0718
wR <sub>2</sub>		0.1319

Abb. 19: ORTEP-Plot der Verbindung **69**



**Abb. 20:** Nummerierung der Atome der Verbindung **69**

**Tabelle 8:** Atomkoordinaten und thermische Parameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für **69**

	x	y	z	U(eq)
O(1)	2090(2)	5364(1)	7081(2)	50(1)
O(4)	4258(3)	6870(1)	8047(2)	66(1)
C(2)	1047(4)	6369(2)	6316(4)	56(1)
C(3)	2880(5)	7207(2)	6409(4)	76(1)
C(5)	3830(3)	5701(1)	8466(3)	43(1)
C(6)	5870(3)	5026(2)	8060(3)	48(1)
C(14)	6920(3)	4406(2)	9426(3)	51(1)

**Tabelle 9:** Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ] für **69**

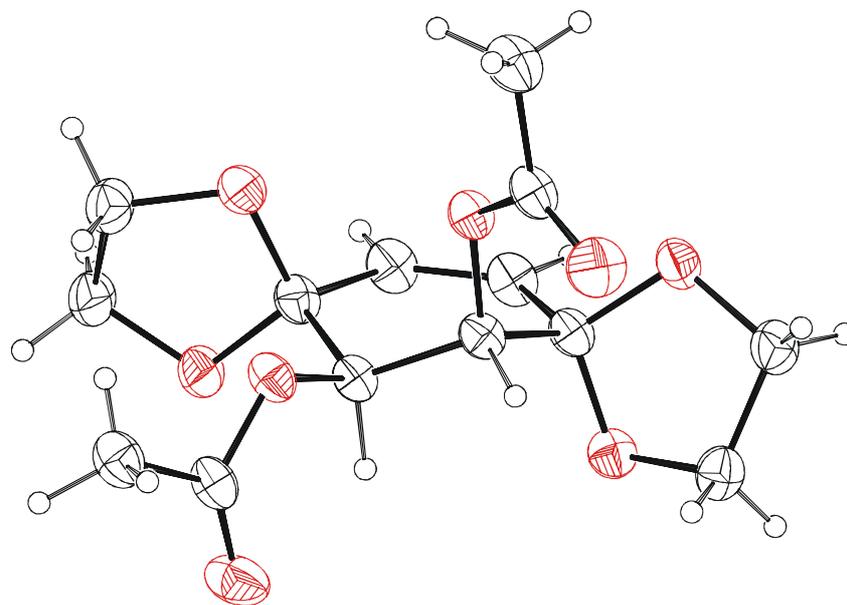
O(1)-C(2)	1.426(2)	O(1)-C(2)-C(3)	102.96(17)
O(1)-C(5)	1.427(2)	O(4)-C(3)-C(2)	105.19(17)
O(4)-C(3)	1.406(3)	O(1)-C(5)-O(4)	105.84(12)
O(4)-C(5)	1.430(2)	O(1)-C(5)-C(6)	108.65(14)
C(2)-C(3)	1.475(3)	O(4)-C(5)-C(6)	109.15(15)
C(5)-C(6)	1.487(3)	O(1)-C(5)-C(14)#1	110.63(15)
C(5)-C(14)#1	1.491(3)	O(4)-C(5)-C(14)#1	108.99(15)
C(6)-C(14)	1.313(3)	C(6)-C(5)-C(14)#1	113.30(14)
C(14)-C(5)#1	1.491(3)	C(14)-C(6)-C(5)	123.35(16)
C(2)-O(1)-C(5)	107.67(13)	C(6)-C(14)-C(5)#1	123.35(17)
C(3)-O(4)-C(5)	108.62(15)		

**Tabelle 10:** Wasserstoff-Koordinaten [ $\times 10^4$ ] und thermische Parameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für **69**

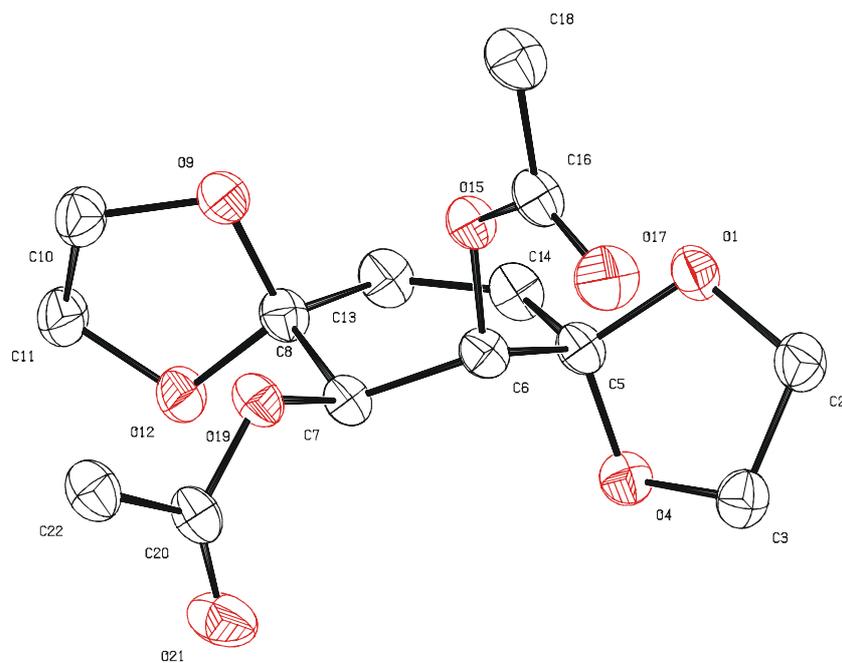
	x	y	z	U(eq)
H(2A)	-190(5)	6570(2)	7190(4)	82(8)
H(2B)	440(4)	6230(2)	4980(4)	76(7)
H(3A)	2480(5)	7970(3)	6570(4)	92(8)
H(3B)	4010(9)	7090(4)	5100(8)	200(2)
H(6)	6340(4)	5086(18)	6720(4)	60(6)
H(14)	8240(4)	3990(2)	9130(3)	69(6)

**Tabelle 11:** Daten zur Röntgenstruktur von Verbindung **71**

		<b>71</b>
Kristallgröße [mm]	a	0.50
	b	0.25
	c	0.20
Elementarzelle [ $\text{\AA}$ ]	a	21.8212(13)
	b	11.1113(5)
	c	20.377(2)
Volumen d. Elementarzelle [ $\text{\AA}^3$ ]		2902.9(4)
Kristallklasse		orthorhombisch
	$\alpha$	90
	$\beta$	90
	$\gamma$	90
Raumgruppe		Pbca
Moleküle pro Zelle Z		8
Berechnete Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]		1.438
Unabhängige Reflexe		2983
2 $\theta$ -Bereich		5.54-64.90°
Beobachtete Reflexe ( $I > 2\theta$ )		1915
Verfeinerte Parameter		272
R <sub>1</sub>		0.0615
wR <sub>2</sub>		0.1588



**Abb. 21:** ORTEP-Plot der Verbindung **71**



**Abb. 22:** Nummerierung der Atome der Verbindung **71**

**Tabelle 12:** Atomkoordinaten und thermische Parameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für **71**

	x	y	z	U(eq)
O(1)	0.0153(1)	0.3256(2)	0.2548(1)	50(1)
C(2)	0.0624(2)	0.4407(3)	0.2438(2)	56(1)
C(3)	0.0117(2)	0.5240(3)	0.2924(1)	53(1)
O(4)	-0.0802(1)	0.4602(2)	0.3135(1)	48(1)
C(5)	-0.0553(2)	0.3361(2)	0.3078(1)	42(1)
C(6)	-0.0032(2)	0.2921(2)	0.3719(1)	41(1)
C(7)	-0.0851(2)	0.2711(2)	0.4241(1)	39(1)
C(8)	-0.1700(2)	0.1808(2)	0.4044(1)	44(1)
O(9)	-0.1392(1)	0.0590(2)	0.4114(1)	51(1)
C(10)	-0.1892(2)	0.0115(3)	0.4689(2)	58(1)
C(11)	-0.2868(2)	0.0872(3)	0.4736(2)	61(1)
O(12)	-0.2545(1)	0.2004(2)	0.4483(1)	51(1)
C(13)	-0.2037(2)	0.2009(3)	0.3347(1)	50(1)
C(14)	-0.1535(2)	0.2683(3)	0.2918(1)	48(1)
O(15)	0.0504(1)	0.1810(2)	0.3598(1)	43(1)
C(16)	0.1553(2)	0.1858(3)	0.3544(1)	47(1)
O(17)	0.2044(2)	0.2772(2)	0.3590(1)	67(1)
C(18)	0.1990(2)	0.0647(3)	0.3415(2)	62(1)
O(19)	-0.0361(1)	0.2268(2)	0.4826(1)	45(1)
C(20)	-0.0496(2)	0.2890(3)	0.5389(1)	48(1)
O(21)	-0.0911(2)	0.3851(2)	0.5418(1)	71(1)
C(22)	-0.0070(3)	0.2199(3)	0.5955(2)	57(1)

**Tabelle 13:** Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ] für **71**

O(1)-C(5)	1.413(3)	O(4)-C(5)-C(14)	108.4(2)
O(1)-C(2)	1.433(3)	O(1)-C(5)-C(6)	110.1(2)
C(2)-C(3)	1.504(4)	O(4)-C(5)-C(6)	109.56(19)
C(3)-O(4)	1.440(3)	C(14)-C(5)-C(6)	112.7(2)
O(4)-C(5)	1.420(3)	O(15)-C(6)-C(7)	108.6(2)
C(5)-C(14)	1.503(4)	O(15)-C(6)-C(5)	109.52(19)
C(5)-C(6)	1.546(3)	C(7)-C(6)-C(5)	110.13(19)
C(6)-O(15)	1.434(3)	O(19)-C(7)-C(6)	109.50(18)
C(6)-C(7)	1.514(3)	O(19)-C(7)-C(8)	107.8(2)

**Tabelle 13 (Forts.):** Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **71**

C(7)-O(19)	1.434(3)	C(6)-C(7)-C(8)	114.1(2)
C(7)-C(8)	1.534(3)	O(9)-C(8)-O(12)	107.1(2)
C(8)-O(9)	1.417(3)	O(9)-C(8)-C(13)	108.6(2)
C(8)-O(12)	1.421(3)	O(12)-C(8)-C(13)	110.7(2)
C(8)-C(13)	1.500(4)	O(9)-C(8)-C(7)	113.5(2)
O(9)-C(10)	1.435(3)	O(12)-C(8)-C(7)	106.0(2)
C(10)-C(11)	1.511(4)	C(13)-C(8)-C(7)	110.8(2)
C(11)-O(12)	1.422(4)	C(8)-O(9)-C(10)	108.0(2)
C(13)-C(14)	1.318(4)	O(9)-C(10)-C(11)	102.6(2)
O(15)-C(16)	1.351(3)	O(12)-C(11)-C(10)	103.1(2)
C(16)-O(17)	1.199(3)	C(8)-O(12)-C(11)	108.4(2)
C(16)-C(18)	1.481(4)	C(14)-C(13)-C(8)	124.8(2)
O(19)-C(20)	1.351(3)	C(13)-C(14)-C(5)	123.4(2)
C(20)-O(21)	1.193(3)	C(16)-O(15)-C(6)	117.2(2)
C(20)-C(22)	1.490(4)	O(17)-C(16)-O(15)	123.4(3)
C(5)-O(1)-C(2)	108.4(2)	O(17)-C(16)-C(18)	125.8(2)
O(1)-C(2)-C(3)	105.3(2)	O(15)-C(16)-C(18)	110.8(3)
O(4)-C(3)-C(2)	104.3(2)	C(20)-O(19)-C(7)	118.3(2)
C(5)-O(4)-C(3)	105.67(19)	O(21)-C(20)-O(19)	123.9(2)
O(1)-C(5)-O(4)	106.7(2)	O(21)-C(20)-C(22)	125.9(3)
O(1)-C(5)-C(14)	109.3(2)	O(19)-C(20)-C(22)	110.3(3)

**Tabelle 14:** Wasserstoff-Koordinaten [ $\times 10^4$ ] und thermische Parameter [ $\text{Å}^2 \times 10^3$ ] für **71**

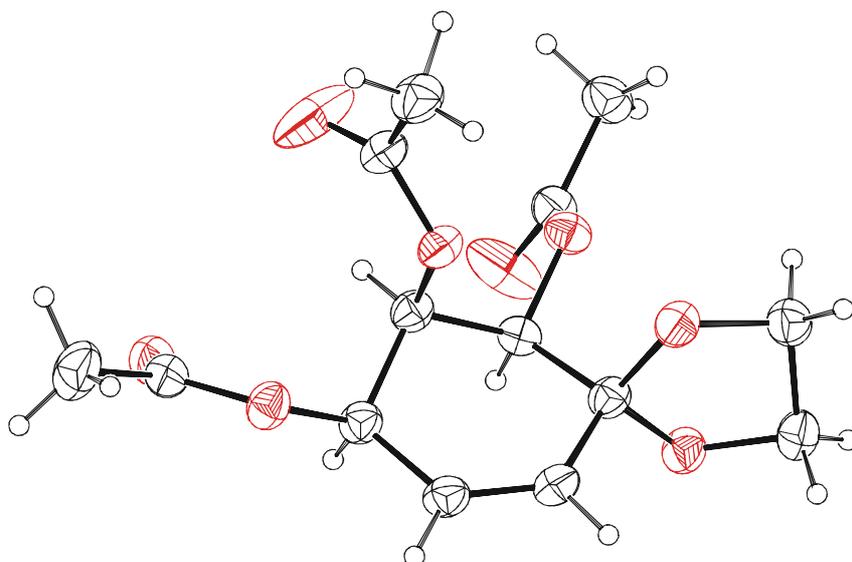
	x	y	z	U(eq)
H(2A)	430(3)	4650(3)	1976(16)	66(9)
H(2B)	1370(3)	4330(3)	2483(17)	77(10)
H(3A)	560(2)	5400(2)	3326(14)	47(7)
H(3B)	-130(3)	5970(3)	2713(16)	66(9)
H(6)	450(2)	3560(2)	3873(13)	42(7)
H(7)	-1190(2)	3550(2)	4341(13)	40(6)
H(10A)	-1440(3)	250(3)	5075(17)	62(9)
H(10B)	-2060(3)	-720(3)	4607(16)	72(10)
H(11A)	-3110(2)	990(3)	5172(16)	57(8)
H(11B)	-3440(3)	490(3)	4452(17)	81(11)

**Tabelle 14 (Forts.):** Wasserstoff-Koordinaten [ $\times 10^4$ ] und thermische Parameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für **71**

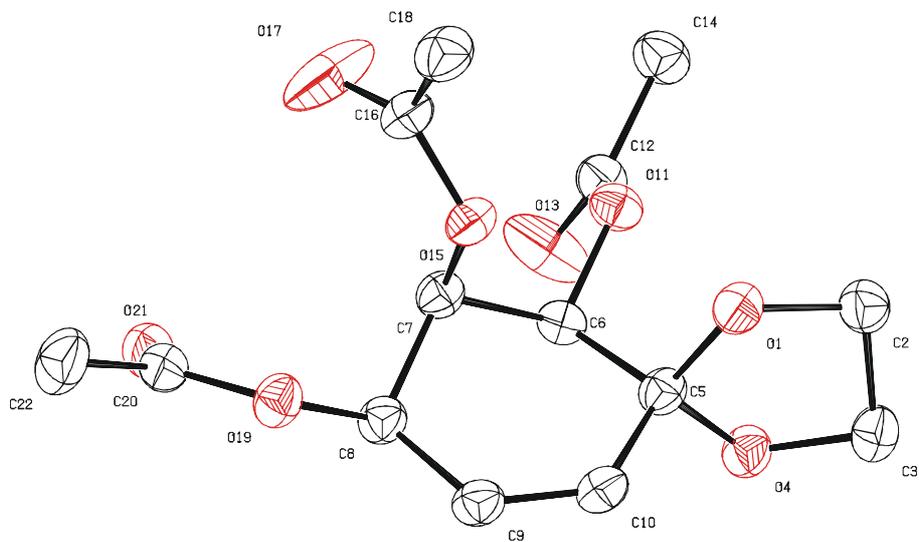
	x	y	z	U(eq)
H(13)	-2660(3)	1590(3)	3214(14)	56(8)
H(14)	-1780(2)	2780(2)	2476(15)	53(8)
H(18A)	2550(4)	490(3)	3700(2)	99(13)
H(18B)	2150(4)	600(5)	3000(3)	150(2)
H(18C)	1540(4)	100(4)	3570(2)	114(16)
H(22A)	-560(4)	2210(4)	6340(2)	107(14)
H(22B)	30(3)	1440(4)	5820(2)	101(15)
H(22C)	570(4)	2490(4)	6070(2)	114(16)

**Tabelle 15:** Daten zur Röntgenstruktur von Verbindung **75**

		<b>75</b>
Kristallgröße [mm]	a	0.25
	b	0.25
	c	0.20
Elementarzelle [ $\text{\AA}$ ]	a	15.3767(8)
	b	7.8267(5)
	c	26.441(2)
Volumen d. Elementarzelle [ $\text{\AA}^3$ ]		3082.8(4)
Kristallklasse		monoklin
	$\alpha$	90
	$\beta$	104.354(6)
	$\gamma$	90
Raumgruppe		C2/c
Moleküle pro Zelle Z		8
Berechnete Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]		1.354
Unabhängige Reflexe		3397
2 $\theta$ -Bereich		5.94-64.88°
Beobachtete Reflexe ( $I > 2\theta$ )		2017
Verfeinerte Parameter		259
R <sub>1</sub>		0.0612
wR <sub>2</sub>		0.1217



**Abb. 23:** ORTEP-Plot der Verbindung **75**



**Abb. 24:** Nummerierung der Atome der Verbindung **75**

**Tabelle 16:** Atomkoordinaten und thermische Parameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für **75**

	x	y	z	U(eq)
O(1)	0.5220(1)	-0.0781(2)	0.3850(1)	50(1)
C(2)	0.5900(2)	-0.0558(3)	0.3568(1)	54(1)
C(3)	0.5739(2)	-0.2021(4)	0.3197(1)	54(1)
O(4)	0.4773(1)	-0.2128(2)	0.3063(1)	50(1)
C(5)	0.4488(1)	-0.1642(3)	0.3514(1)	43(1)
C(6)	0.3665(2)	-0.0514(3)	0.3331(1)	42(1)
C(7)	0.3086(2)	-0.0414(3)	0.3718(1)	43(1)
C(8)	0.2750(2)	-0.2199(3)	0.3789(1)	45(1)
C(9)	0.3500(2)	-0.3468(3)	0.3909(1)	48(1)
C(10)	0.4267(2)	-0.3213(3)	0.3786(1)	47(1)
O(11)	0.3954(1)	0.1161(2)	0.3225(1)	46(1)
C(12)	0.3550(2)	0.1906(3)	0.2773(1)	49(1)
O(13)	0.2965(2)	0.1237(3)	0.2454(1)	95(1)
C(14)	0.3912(2)	0.3637(3)	0.2721(1)	57(1)
O(15)	0.3618(1)	0.0189(2)	0.4214(1)	46(1)
C(16)	0.3318(2)	0.1506(3)	0.4439(1)	51(1)
O(17)	0.2643(2)	0.2231(3)	0.4243(1)	116(1)
C(18)	0.3909(2)	0.1918(4)	0.4955(1)	63(1)
O(19)	0.2316(1)	-0.2252(2)	0.4217(1)	51(1)
C(20)	0.1457(2)	-0.1680(3)	0.4110(1)	51(1)
O(21)	0.1072(1)	-0.1110(2)	0.3698(1)	58(1)
C(22)	0.1061(2)	-0.1939(4)	0.4565(1)	76(1)

**Tabelle 17:** Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ] für **75**

O(1)-C(5)	1.419(3)	O(1)-C(5)-C(10)	109.16(17)
O(1)-C(2)	1.437(3)	O(4)-C(5)-C(10)	109.57(18)
C(2)-C(3)	1.488(4)	O(1)-C(5)-C(6)	113.08(17)
C(3)-O(4)	1.442(3)	O(4)-C(5)-C(6)	107.10(16)
O(4)-C(5)	1.421(2)	C(10)-C(5)-C(6)	110.97(18)
C(5)-C(10)	1.505(3)	O(11)-C(6)-C(7)	110.38(17)
C(5)-C(6)	1.521(3)	O(11)-C(6)-C(5)	108.56(17)
C(6)-O(11)	1.434(3)	C(7)-C(6)-C(5)	113.44(17)
C(6)-C(7)	1.514(3)	O(15)-C(7)-C(6)	109.57(17)

**Tabelle 17 (Forts.):** Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **75**

C(7)-O(15)	1.443(2)	O(15)-C(7)-C(8)	108.71(17)
C(7)-C(8)	1.517(3)	C(6)-C(7)-C(8)	108.16(18)
C(8)-O(19)	1.450(3)	O(19)-C(8)-C(9)	107.23(17)
C(8)-C(9)	1.495(3)	O(19)-C(8)-C(7)	111.13(18)
C(9)-C(10)	1.315(3)	C(9)-C(8)-C(7)	111.71(19)
O(11)-C(12)	1.336(3)	C(10)-C(9)-C(8)	122.6(2)
C(12)-O(13)	1.192(3)	C(9)-C(10)-C(5)	124.4(2)
C(12)-C(14)	1.484(4)	C(12)-O(11)-C(6)	118.42(17)
O(15)-C(16)	1.329(3)	O(13)-C(12)-O(11)	123.0(2)
C(16)-O(17)	1.185(3)	O(13)-C(12)-C(14)	124.7(2)
C(16)-C(18)	1.475(4)	O(11)-C(12)-C(14)	112.3(2)
O(19)-C(20)	1.356(3)	C(16)-O(15)-C(7)	118.65(17)
C(20)-O(21)	1.190(3)	O(17)-C(16)-O(15)	122.6(2)
C(20)-C(22)	1.491(3)	O(17)-C(16)-C(18)	124.9(2)
C(5)-O(1)-C(2)	107.53(16)	O(15)-C(16)-C(18)	112.5(2)
O(1)-C(2)-C(3)	102.98(19)	C(20)-O(19)-C(8)	116.13(17)
O(4)-C(3)-C(2)	101.49(19)	O(21)-C(20)-O(19)	123.5(2)
C(5)-O(4)-C(3)	106.98(16)	O(21)-C(20)-C(22)	125.4(2)
O(1)-C(5)-O(4)	106.83(16)	O(19)-C(20)-C(22)	111.0(2)

**Tabelle 18:** Wasserstoff-Koordinaten [ $\times 10^4$ ] und thermische Parameter [ $\text{Å}^2 \times 10^3$ ] für **75**

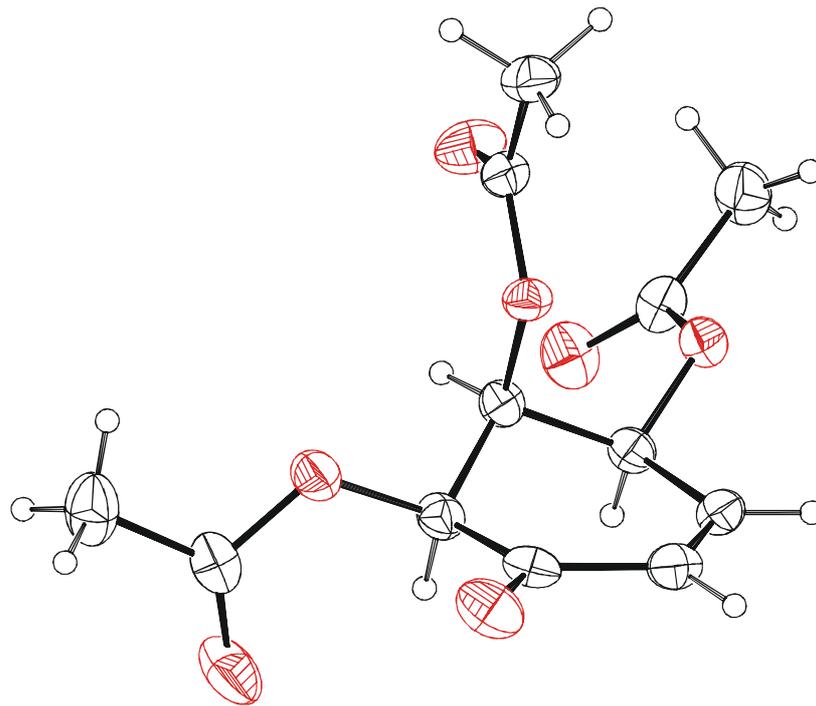
	x	y	z	U(eq)
H(2A)	5784(17)	590(4)	3372(10)	66(8)
H(2B)	6482(17)	-560(3)	3824(9)	57(7)
H(3A)	6010(18)	-3090(4)	3376(10)	67(8)
H(3B)	5913(14)	-1850(3)	2872(9)	45(6)
H(6)	3291(14)	-960(3)	3034(8)	38(6)
H(7)	2613(14)	340(3)	3594(7)	34(5)
H(8)	2325(14)	-2500(3)	3458(9)	43(6)
H(9)	3366(16)	-4520(3)	4068(9)	58(7)
H(55)	4717(17)	-4050(3)	3850(9)	56(7)
H(14A)	3918(17)	3760(4)	2375(12)	71(8)
H(14B)	4440(2)	3810(4)	2952(12)	77(9)
H(14C)	3450(3)	4500(5)	2749(14)	114(13)

**Tabelle 18 (Forts.):** Wasserstoff-Koordinaten [ $\times 10^4$ ] und thermische Parameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für **75**

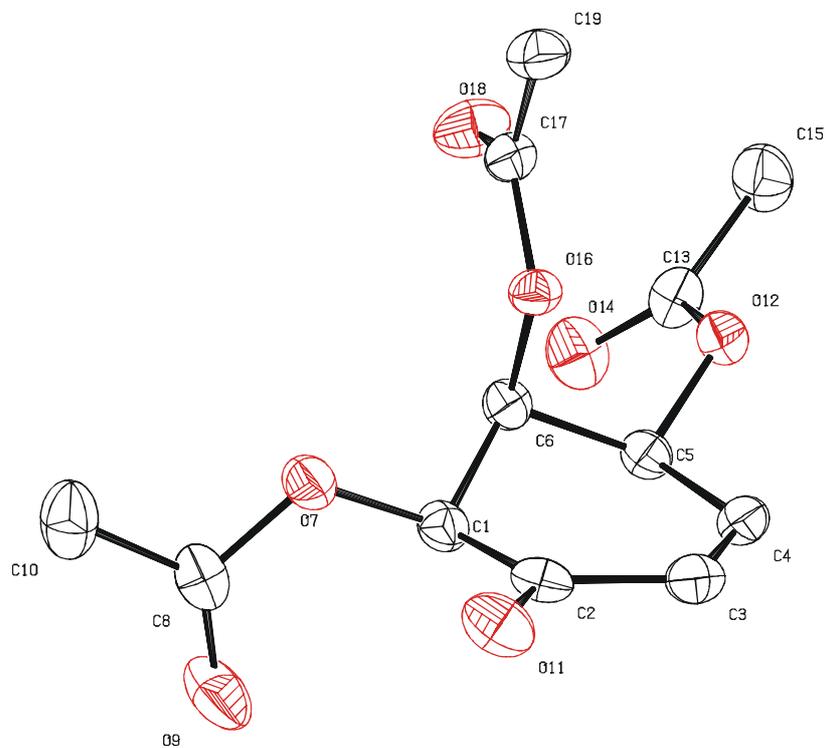
	x	y	z	U(eq)
H(18A)	4410(2)	1310(5)	5063(13)	95(11)
H(18B)	3560(3)	2090(6)	5162(15)	125(15)
H(18C)	4090(3)	3120(7)	4950(17)	144(17)
H(22A)	1505	-2421	4850	115
H(22B)	558	-2702	4469	115
H(22C)	864	-861	4670	115

**Tabelle 19:** Daten zur Röntgenstruktur von Verbindung **77**

		<b>77</b>
Kristallgröße [mm]	a	0.40
	b	0.40
	c	0.30
Elementarzelle [ $\text{\AA}$ ]	a	6.8279(7)
	b	23.082(3)
	c	16.3974(19)
Volumen d. Elementarzelle [ $\text{\AA}^3$ ]		2580.5(5)
Kristallklasse		monoklin
	$\alpha$	90
	$\beta$	93.009(11)
	$\gamma$	90
Raumgruppe		P21/n
Moleküle pro Zelle Z		8
Berechnete Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]		1.391
Unabhängige Reflexe		5057
2 $\theta$ -Bereich		3.05-26.02°
Beobachtete Reflexe ( $I > 2\theta$ )		3339
Verfeinerte Parameter		355
R <sub>1</sub>		0.0924
wR <sub>2</sub>		0.1481



**Abb. 25:** ORTEP-Plot der Verbindung **77**



**Abb. 26:** Nummerierung der Verbindung **77**

**Tabelle 20:** Atomkoordinaten und thermische Parameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für **77**

	x	y	z	U(eq)
O(7)	1654(3)	1468(1)	-13(1)	52(1)
O(9)	1022(4)	2412(1)	86(2)	78(1)
O(11)	5543(3)	1758(1)	76(1)	65(1)
O(12)	3039(3)	462(1)	2535(1)	42(1)
O(16)	2921(3)	461(1)	811(1)	39(1)
O(18)	315(3)	-66(1)	1121(1)	66(1)
O(14)	3(3)	739(1)	2840(1)	62(1)
C(1)	2681(4)	1489(1)	769(2)	42(1)
C(2)	4871(4)	1554(1)	682(2)	45(1)
C(3)	6112(5)	1373(1)	1400(2)	47(1)
C(4)	5382(4)	1113(1)	2035(2)	43(1)
C(5)	3239(4)	996(1)	2086(2)	39(1)
C(6)	2198(4)	954(1)	1246(2)	38(1)
C(8)	864(4)	1969(1)	-299(2)	51(1)
C(10)	-161(5)	1891(2)	-1109(2)	72(1)
C(13)	1301(4)	390(1)	2896(2)	47(1)
C(15)	1274(5)	-170(2)	3344(2)	65(1)
C(17)	1804(4)	-25(1)	785(2)	43(1)
C(19)	2696(5)	-485(1)	292(2)	58(1)
O(107)	-146(3)	3994(1)	267(1)	45(1)
O(109)	-424(4)	3676(1)	-1027(1)	74(1)
O(111)	-4054(4)	4134(1)	-45(2)	74(1)
O(112)	-2056(3)	2694(1)	2404(1)	52(1)
O(114)	764(4)	2244(1)	2182(1)	82(1)
O(116)	-1590(3)	3859(1)	1866(1)	42(1)
O(118)	913(4)	3730(1)	2779(2)	81(1)
C(101)	-1419(4)	3536(1)	489(2)	42(1)
C(102)	-3560(4)	3713(1)	361(2)	49(1)
C(103)	-4941(5)	3346(2)	771(2)	58(1)
C(104)	-4367(5)	2962(1)	1338(2)	55(1)
C(105)	-2238(4)	2853(1)	1549(2)	47(1)
C(106)	-993(4)	3379(1)	1376(2)	42(1)
C(108)	222(5)	4022(1)	-542(2)	50(1)
C(110)	1484(5)	4524(2)	-718(2)	58(1)
C(117)	-547(4)	3980(1)	2569(2)	50(1)

**Tabelle 20 (Forts.):** Atomkoordinaten und thermische Parameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für **77**

	x	y	z	U(eq)
C(119)	-1489(5)	4456(2)	3019(2)	68(1)
C(113)	-457(5)	2375(1)	2643(2)	57(1)
C(115)	-459(6)	2216(2)	3520(2)	72(1)

**Tabelle 21:** Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ] für **77**

O(7)-C(8)	1.349(3)	O(11)-C(2)-C(1)	122.2(3)
O(7)-C(1)	1.430(3)	C(3)-C(2)-C(1)	115.1(2)
O(9)-C(8)	1.204(4)	C(4)-C(3)-C(2)	122.2(3)
O(11)-C(2)	1.211(3)	C(3)-C(4)-C(5)	122.5(3)
O(12)-C(13)	1.364(3)	O(12)-C(5)-C(4)	107.6(2)
O(12)-C(5)	1.445(3)	O(12)-C(5)-C(6)	110.9(2)
O(16)-C(17)	1.357(3)	C(4)-C(5)-C(6)	111.9(2)
O(16)-C(6)	1.444(3)	O(16)-C(6)-C(1)	107.4(2)
O(18)-C(17)	1.185(3)	O(16)-C(6)-C(5)	110.0(2)
O(14)-C(13)	1.197(3)	C(1)-C(6)-C(5)	108.3(2)
C(1)-C(6)	1.507(4)	O(9)-C(8)-O(7)	121.5(3)
C(1)-C(2)	1.517(4)	O(9)-C(8)-C(10)	126.7(3)
C(2)-C(3)	1.475(4)	O(7)-C(8)-C(10)	111.7(3)
C(3)-C(4)	1.322(4)	O(14)-C(13)-O(12)	122.9(3)
C(4)-C(5)	1.494(4)	O(14)-C(13)-C(15)	126.4(3)
C(5)-C(6)	1.519(4)	O(12)-C(13)-C(15)	110.8(3)
C(8)-C(10)	1.480(5)	O(18)-C(17)-O(16)	123.1(3)
C(13)-C(15)	1.488(4)	O(18)-C(17)-C(19)	125.6(3)
C(17)-C(19)	1.486(4)	O(16)-C(17)-C(19)	111.3(2)
O(107)-C(108)	1.366(3)	C(108)-O(107)-C(101)	115.4(2)
O(107)-C(101)	1.427(3)	C(113)-O(112)-C(105)	116.4(2)
O(109)-C(108)	1.195(4)	C(117)-O(116)-C(106)	118.9(2)
O(111)-C(102)	1.216(3)	O(107)-C(101)-C(106)	109.4(2)
O(112)-C(113)	1.357(4)	O(107)-C(101)-C(102)	111.0(2)
O(112)-C(105)	1.448(3)	C(106)-C(101)-C(102)	109.4(2)
O(114)-C(113)	1.194(4)	O(111)-C(102)-C(103)	123.4(3)
O(116)-C(117)	1.351(3)	O(111)-C(102)-C(101)	121.8(3)
O(116)-C(106)	1.440(3)	C(103)-C(102)-C(101)	114.8(3)

**Tabelle 21 (Forts.):** Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ] für **77**

O(118)-C(117)	1.188(4)	C(104)-C(103)-C(102)	122.5(3)
C(101)-C(106)	1.512(4)	C(103)-C(104)-C(105)	121.3(3)
C(101)-C(102)	1.522(4)	O(112)-C(105)-C(104)	107.4(2)
C(102)-C(103)	1.458(4)	O(112)-C(105)-C(106)	111.4(2)
C(103)-C(104)	1.329(5)	C(104)-C(105)-C(106)	111.7(2)
C(104)-C(105)	1.497(4)	O(116)-C(106)-C(101)	107.9(2)
C(105)-C(106)	1.517(4)	O(116)-C(106)-C(105)	109.5(2)
C(108)-C(110)	1.482(4)	C(101)-C(106)-C(105)	106.8(2)
C(117)-C(119)	1.487(4)	O(109)-C(108)-O(107)	122.3(3)
C(113)-C(115)	1.485(4)	O(109)-C(108)-C(110)	126.4(3)
C(8)-O(7)-C(1)	116.8(2)	O(107)-C(108)-C(110)	111.4(3)
C(13)-O(12)-C(5)	115.6(2)	O(118)-C(117)-O(116)	122.9(3)
C(17)-O(16)-C(6)	117.5(2)	O(118)-C(117)-C(119)	126.4(3)
O(7)-C(1)-C(6)	109.1(2)	O(116)-C(117)-C(119)	110.7(3)
O(7)-C(1)-C(2)	111.0(2)	O(114)-C(113)-O(112)	122.2(3)
C(6)-C(1)-C(2)	111.9(2)	O(114)-C(113)-C(115)	126.0(3)
O(11)-C(2)-C(3)	122.6(3)	O(112)-C(113)-C(115)	111.8(3)

**Tabelle 22:** Wasserstoff-Koordinaten [ $\times 10^4$ ] und thermische Parameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für **77**

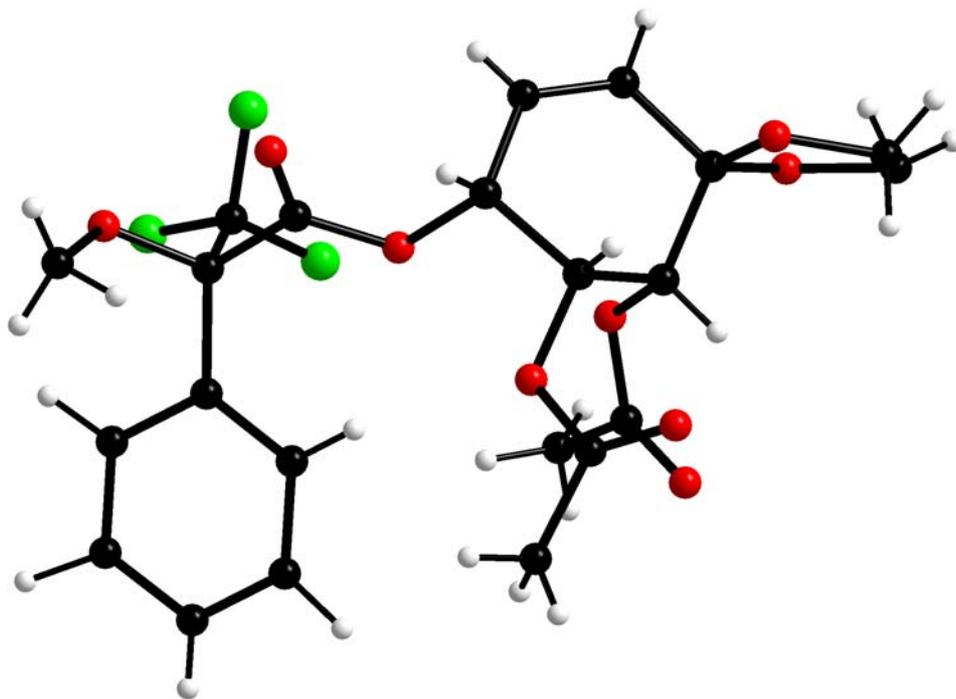
	x	y	z	U(eq)
H(1)	22181	828	1064	50
H(3)	7450(5)	1444(13)	1407(18)	56
H(4)	6230(5)	998(13)	2467(19)	52
H(5)	2651	1311	2390	47
H(6)	77	8923	1296	46
H(10A)	-77	1493	-1272	108
H(10B)	443	2132	-1502	108
H(10C)	-1513	1999	-1079	108
H(15A)	2501	-367	3292	97
H(15B)	225	-407	3119	97
H(15C)	1080	-98	3911	97
H(19A)	3895	-345	84	88
H(19B)	1801	-590	-156	88
H(19C)	2967	-819	628	88

**Tabelle 22 (Forts.):** Wasserstoff-Koordinaten [ $\times 10^4$ ] und thermische Parameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für **77**

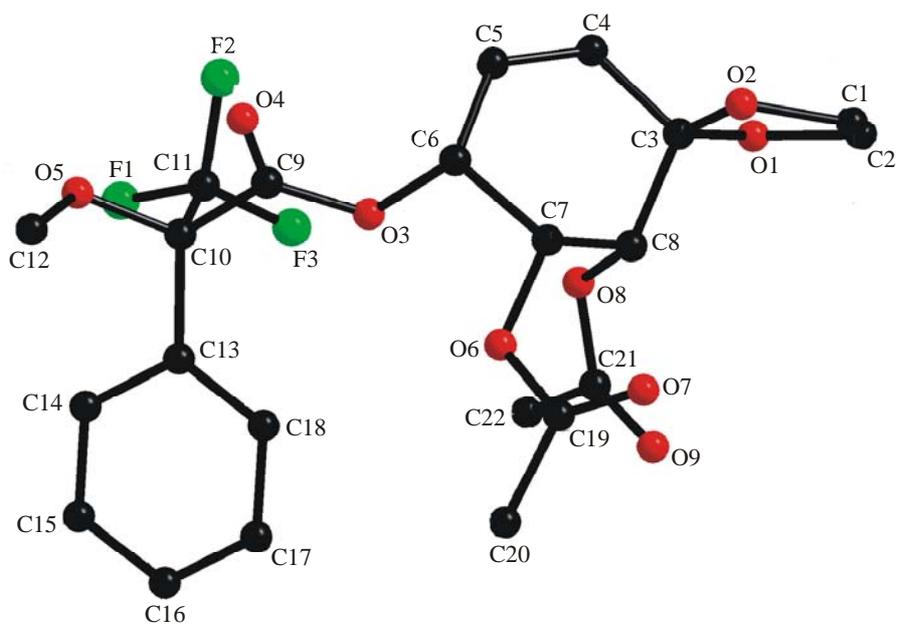
	x	y	z	U(eq)
H(101)	-3694	3468	-126	59
H(103)	-6270(5)	3381(15)	630(2)	70
H(104)	-5310(5)	2756(15)	1610(2)	67
H(105)	-1801	2528	1222	56
H(106)	403	3294	1483	50
H(11A)	1792	4734	-221	87
H(11B)	804	4775	-1104	87
H(11C)	2675	4390	-940	87
H(11D)	-2645	4584	2712	102
H(11E)	-588	4773	3091	102
H(11F)	-1842	4317	3543	102
H(11G)	-1604	2375	3753	108
H(11H)	696	2369	3802	108
H(11I)	-470	1802	3572	108

**Tabelle 23:** Daten zur Röntgenstruktur des (+)-MOSHER-Esters von Verbindung **80**

		(+)-MOSHER-Ester von <b>80</b>
Kristallgröße [mm]	a	0.60
	b	0.55
	c	0.02
Elementarzelle [pm]	a	801.03(7)
	b	826.58(5)
	c	3453.7(2)
Volumen d. Elementarzelle [ $\text{\AA}^3$ ]		2286.8(5)
Kristallklasse		orthorhombisch
	$\alpha$	90
	$\beta$	90
	$\gamma$	90
Raumgruppe		P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> (Nr. 19)
Moleküle pro Zelle Z		4
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]		1.419
Unabhängige Reflexe		4348
2 $\theta$ -Bereich		2.36-25.90°
Beobachtete Reflexe (I > 2 $\theta$ )		3718
Verfeinerte Parameter		399
R <sub>1</sub>		0.0649
wR <sub>2</sub>		0.1262



**Abb. 27:** ORTEP-Plot des (+)-MOSHER-Esters von Verbindung **80**



**Abb. 28:** Nummerierung des (+)-MOSHER-Esters von Verbindung **80**

**Tabelle 24:** Atomkoordinaten und thermische Parameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] des (+)-MOSHER-Esters von Verbindung **80**

	x	y	z	U(eq)
F(1)	448(2)	8215(3)	100(1)	70(1)
F(2)	-412(3)	6829(3)	586(1)	69(1)
F(3)	-1185(2)	9293(3)	516(1)	58(1)
O(1)	-5749(3)	9817(3)	1851(1)	65(1)
O(2)	-3977(2)	9218(3)	2347(1)	48(1)
O(3)	-32(2)	9305(2)	1286(1)	42(1)
O(4)	1934(3)	7376(3)	1315(1)	54(1)
O(5)	2922(2)	7818(2)	587(1)	45(1)
O(6)	-18(2)	11669(2)	1796(1)	41(1)
O(7)	-451(3)	12849(3)	2376(1)	56(1)
O(8)	-3154(3)	11196(2)	1419(1)	45(1)
O(9)	-3228(5)	13853(3)	1541(1)	91(1)
C(1)	-5404(5)	9951(6)	2506(1)	75(1)
C(2)	-6536(7)	10225(13)	2213(2)	131(3)
C(3)	-4069(3)	9438(4)	1934(1)	45(1)
C(4)	-3536(4)	7896(4)	1745(1)	52(1)
C(5)	-1973(5)	7652(4)	1638(1)	54(1)
C(6)	-592(4)	8854(4)	1678(1)	45(1)
C(7)	-1128(3)	10370(4)	1898(1)	39(1)
C(8)	-2928(3)	10838(4)	1826(1)	40(1)
C(9)	1231(3)	8426(3)	1145(1)	38(1)
C(10)	1652(3)	8853(3)	715(1)	37(1)
C(11)	110(4)	8302(4)	477(1)	48(1)
C(12)	4550(4)	8105(6)	749(1)	57(1)
C(13)	2022(3)	10633(4)	618(1)	39(1)
C(14)	2816(4)	10959(4)	265(1)	49(1)
C(15)	3146(4)	12515(4)	150(1)	55(1)
C(16)	2707(4)	13809(5)	386(1)	56(1)
C(17)	1950(5)	13498(4)	737(1)	58(1)
C(18)	1619(4)	11928(4)	855(1)	50(1)
C(19)	183(3)	12886(4)	2060(1)	44(1)
C(20)	1247(6)	14195(5)	1903(1)	63(1)
C(21)	-3255(4)	12754(4)	1315(1)	51(1)
C(22)	-3335(6)	12918(6)	884(1)	66(1)

**Tabelle 25:** Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] des (+)-MOSHER-Esters von Verbindung **80**

F(1)-C(11)	133.2(3)	C(3)-O(1)-C(2)	107.0(3)
F(2)-C(11)	134.1(4)	C(1)-O(2)-C(3)	106.9(2)
F(3)-C(11)	132.9(4)	C(9)-O(3)-C(6)	115.3(2)
O(1)-C(3)	141.1(4)	C(10)-O(5)-C(12)	115.8(2)
O(1)-C(2)	144.2(7)	C(19)-O(6)-C(7)	117.30(19)
O(2)-C(1)	140.6(4)	C(21)-O(8)-C(8)	117.6(2)
O(2)-C(3)	144.0(3)	C(2)-C(1)-O(2)	108.6(4)
O(3)-C(9)	133.7(3)	O(1)-C(3)-O(2)	106.2(2)
O(3)-C(6)	147.2(3)	O(1)-C(3)-C(4)	111.9(3)
O(4)-C(9)	119.0(3)	O(2)-C(3)-C(4)	108.0(2)
O(5)-C(10)	140.0(3)	O(1)-C(3)-C(8)	110.8(3)
O(5)-C(12)	143.9(4)	O(2)-C(3)-C(8)	107.9(2)
O(6)-C(19)	136.7(3)	C(5)-C(4)-C(3)	121.6(3)
O(6)-C(7)	143.8(3)	C(4)-C(5)-C(6)	125.1(3)
O(7)-C(19)	120.2(3)	O(3)-C(6)-C(5)	108.1(2)
O(8)-C(21)	133.9(4)	O(3)-C(6)-C(7)	109.6(2)
O(8)-C(8)	144.9(3)	C(5)-C(6)-C(7)	112.6(2)
O(9)-C(21)	119.6(4)	O(6)-C(7)-C(8)	111.0(2)
C(1)-C(2)	137.7(7)	O(6)-C(7)-C(6)	108.4(2)
C(3)-C(4)	149.4(5)	C(8)-C(7)-C(6)	113.2(2)
C(3)-C(8)	152.2(4)	O(8)-C(8)-C(7)	109.4(2)
C(4)-C(5)	132.1(5)	O(8)-C(8)-C(3)	108.5(2)
C(5)-C(6)	149.3(5)	C(7)-C(8)-C(3)	109.8(2)
C(6)-C(7)	152.9(4)	O(4)-C(9)-O(3)	125.0(2)
C(7)-C(8)	151.3(4)	O(4)-C(9)-C(10)	122.2(2)
C(9)-C(10)	156.3(4)	O(3)-C(9)-C(10)	112.8(2)
C(10)-C(13)	153.8(4)	O(5)-C(10)-C(13)	112.1(2)
C(10)-C(11)	155.2(4)	O(5)-C(10)-C(11)	103.4(2)
C(13)-C(18)	138.6(4)	C(13)-C(10)-C(11)	108.6(2)
C(13)-C(14)	140.3(4)	O(5)-C(10)-C(9)	108.6(2)
C(14)-C(15)	137.1(5)	C(13)-C(10)-C(9)	117.7(2)
C(15)-C(16)	139.0(5)	C(11)-C(10)-C(9)	105.4(2)
C(16)-C(17)	138.0(5)	F(3)-C(11)-F(1)	107.0(2)
C(17)-C(18)	138.7(5)	F(3)-C(11)-F(2)	106.7(2)
C(19)-C(20)	148.0(5)	F(1)-C(11)-F(2)	106.8(3)
C(21)-C(22)	149.9(4)	F(3)-C(11)-C(10)	112.7(2)

**Tabelle 25 (Forts.):** Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ] des (+)-MOSHER-Esters von Verbindung **80**

F(1)-C(11)-C(10)	111.8(2)	F(2)-C(11)-C(10)	111.5(2)
C(18)-C(13)-C(14)	118.2(3)	C(18)-C(13)-C(10)	124.4(2)
C(14)-C(13)-C(10)	117.5(2)	C(15)-C(14)-C(13)	121.3(3)
C(14)-C(15)-C(16)	120.2(3)	C(17)-C(16)-C(15)	118.8(4)
C(16)-C(17)-C(18)	121.2(3)	C(17)-C(18)-C(13)	120.2(3)
O(7)-C(19)-O(6)	122.4(3)	O(7)-C(19)-C(20)	126.4(3)
O(6)-C(19)-C(20)	111.2(2)	O(9)-C(21)-O(8)	123.7(3)
O(9)-C(21)-C(22)	125.4(3)	O(8)-C(21)-C(22)	110.8(3)

**Tabelle 26:** Wasserstoff-Koordinaten [ $\times 10^4$ ] und thermische Parameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] des (+)-MOSHER-Esters von Verbindung **80**

	x	y	z	U(eq)
H(1B)	-5780(40)	9340(50)	2741(12)	70(10)
H(1A)	-4790(120)	10950(130)	2590(30)	190(40)
H(2B)	-6710(30)	9280(30)	2105(6)	0(5)
H(2A)	-7770(60)	10100(50)	2203(11)	76(11)
H(4)	-4570(50)	7120(60)	1668(12)	82(12)
H(5)	-1680(40)	6850(50)	1545(11)	59(11)
H(6)	400(40)	8400(40)	1785(9)	45(8)
H(7)	-900(30)	10090(40)	2183(8)	36(7)
H(8)	-3230(30)	11800(40)	1947(8)	33(7)
H(12B)	5130(60)	8830(60)	612(13)	85(14)
H(12A)	4470(50)	8790(60)	986(13)	82(12)
H(12C)	5070(70)	7200(70)	849(15)	106(16)
H(14)	3250(40)	10060(40)	118(10)	50(8)
H(15)	3900(50)	12610(60)	-108(13)	86(12)
H(16)	2890(50)	14770(60)	307(12)	72(12)
H(17)	1690(40)	14500(50)	884(9)	52(8)
H(18)	1190(50)	11710(60)	1114(13)	81(12)
H(20B)	1610(50)	15050(70)	2042(15)	90(14)
H(20C)	2350(100)	13880(80)	1864(19)	140(20)
H(20A)	960(60)	14620(70)	1686(17)	109(16)
H(22A)	-4280(80)	12510(90)	804(19)	140(20)

**Tabelle 26 (Forts.):** Wasserstoff-Koordinaten [ $\times 10^4$ ] und thermische Parameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] des (+)-MOSHER-Esters von Verbindung **80**

	x	y	z	U(eq)
H(22B)	-3420(70)	13850(80)	818(17)	110(20)
H(22C)	-2140(80)	12780(80)	820(16)	120(18)

**Tabelle 27:** Torsionswinkel [ $^\circ$ ] des (+)-MOSHER-Esters von Verbindung **80**

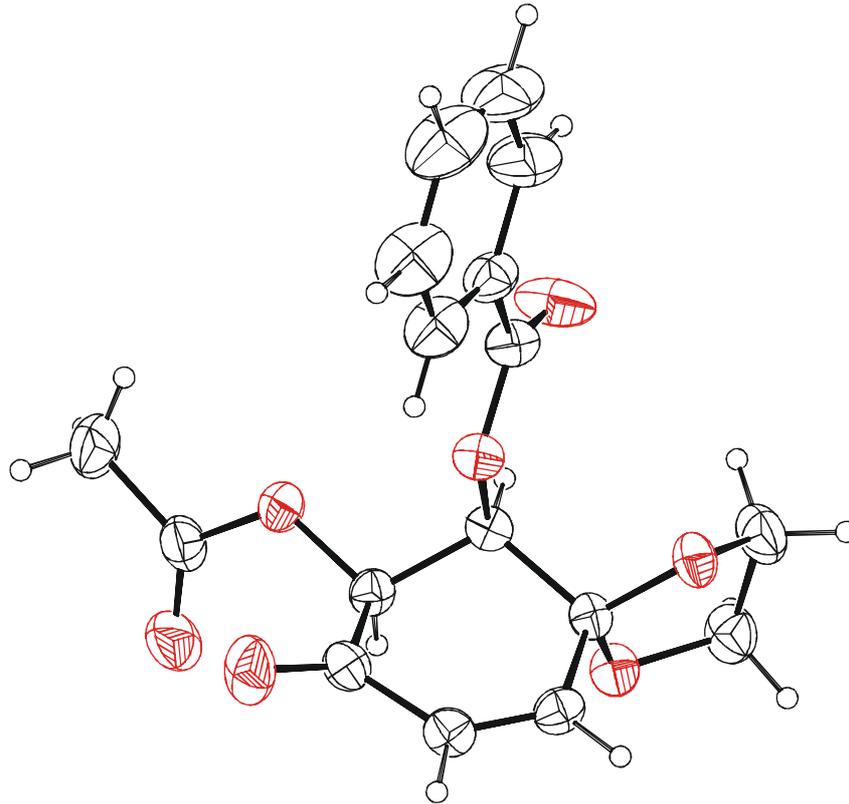
C(3)-O(2)-C(1)-C(2)	15.1(6)	O(3)-C(6)-C(7)-C(8)	86.2(3)
O(2)-C(1)-C(2)-O(1)	-6.2(8)	C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-34.1(3)
C(3)-O(1)-C(2)-C(1)	-5.4(8)	C(21)-O(8)-C(8)-C(7)	-103.4(3)
C(2)-O(1)-C(3)-O(2)	14.4(5)	C(21)-O(8)-C(8)-C(3)	136.9(3)
C(2)-O(1)-C(3)-C(4)	132.1(5)	O(6)-C(7)-C(8)-O(8)	60.7(3)
C(2)-O(1)-C(3)-C(8)	-102.5(5)	C(6)-C(7)-C(8)-O(8)	-61.6(3)
C(1)-O(2)-C(3)-O(1)	-18.2(4)	O(6)-C(7)-C(8)-C(3)	179.58(19)
C(1)-O(2)-C(3)-C(4)	-138.4(3)	C(6)-C(7)-C(8)-C(3)	57.3(3)
C(1)-O(2)-C(3)-C(8)	100.6(3)	O(1)-C(3)-C(8)-O(8)	-57.6(3)
O(1)-C(3)-C(4)-C(5)	150.0(3)	O(2)-C(3)-C(8)-O(8)	-173.5(2)
O(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-93.4(3)	C(4)-C(3)-C(8)-O(8)	67.9(3)
C(8)-C(3)-C(4)-C(5)	25.1(4)	O(1)-C(3)-C(8)-C(7)	-177.1(2)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-1.8(5)	O(2)-C(3)-C(8)-C(7)	67.1(3)
C(9)-O(3)-C(6)-C(5)	-92.2(3)	C(4)-C(3)-C(8)-C(7)	-51.5(3)
C(9)-O(3)-C(6)-C(7)	144.8(2)	C(6)-O(3)-C(9)-O(4)	-2.5(4)
C(4)-C(5)-C(6)-O(3)	-115.1(3)	C(6)-O(3)-C(9)-C(10)	174.5(2)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	6.1(4)	C(12)-O(5)-C(10)-C(13)	60.5(3)
C(19)-O(6)-C(7)-C(8)	80.9(3)	C(12)-O(5)-C(10)-C(11)	177.2(3)
C(19)-O(6)-C(7)-C(6)	-154.1(2)	C(12)-O(5)-C(10)-C(9)	-71.2(3)
O(3)-C(6)-C(7)-O(6)	-37.5(3)	O(4)-C(9)-C(10)-O(5)	0.1(4)
C(5)-C(6)-C(7)-O(6)	-157.8(2)	O(3)-C(9)-C(10)-O(5)	-176.9(2)
O(4)-C(9)-C(10)-C(13)	-128.5(3)	O(5)-C(10)-C(13)-C(14)	36.7(3)
O(3)-C(9)-C(10)-C(13)	54.5(3)	C(11)-C(10)-C(13)-C(14)	-76.9(3)
O(4)-C(9)-C(10)-C(11)	110.3(3)	C(9)-C(10)-C(13)-C(14)	163.6(2)
O(3)-C(9)-C(10)-C(11)	-66.7(3)	C(18)-C(13)-C(14)-C(15)	-1.9(4)
O(5)-C(10)-C(11)-F(3)	-171.0(2)	C(10)-C(13)-C(14)-C(15)	178.0(3)
C(13)-C(10)-C(11)-F(3)	-51.8(3)	C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	0.6(5)
C(9)-C(10)-C(11)-F(3)	75.1(3)	C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	0.5(5)

**Tabelle 27 (Forts.):** Torsionswinkel [°] des (+)-MOSHER-Esters von Verbindung **80**

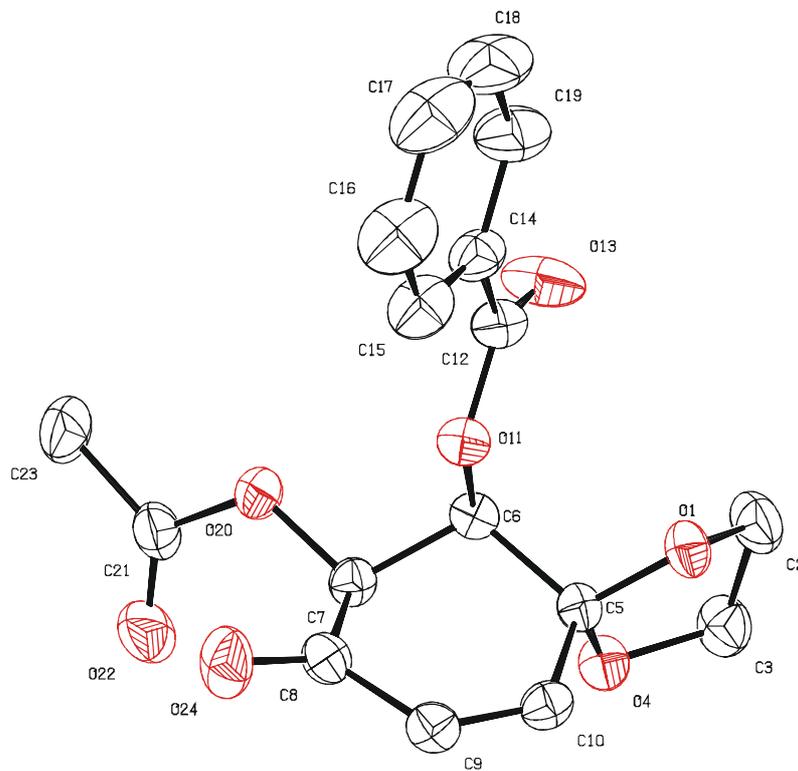
O(5)-C(10)-C(11)-F(1)	-50.5(3)	C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	-0.3(5)
C(13)-C(10)-C(11)-F(1)	68.7(3)	C(16)-C(17)-C(18)-C(13)	-1.0(5)
C(9)-C(10)-C(11)-F(1)	-164.3(3)	C(14)-C(13)-C(18)-C(17)	2.1(5)
O(5)-C(10)-C(11)-F(2)	69.0(3)	C(10)-C(13)-C(18)-C(17)	-177.7(3)
C(13)-C(10)-C(11)-F(2)	-171.8(2)	C(7)-O(6)-C(19)-O(7)	4.4(4)
C(9)-C(10)-C(11)-F(2)	-44.9(3)	C(7)-O(6)-C(19)-C(20)	-175.4(3)
O(5)-C(10)-C(13)-C(18)	-143.5(3)	C(8)-O(8)-C(21)-O(9)	-2.8(5)
C(11)-C(10)-C(13)-C(18)	102.9(3)	C(8)-O(8)-C(21)-C(22)	175.0(3)
C(9)-C(10)-C(13)-C(18)	-16.6(4)		

**Tabelle 28:** Daten zur Röntgenstruktur von Verbindung **102**

		<b>102</b>
Kristallgröße [mm]	a	0.40
	b	0.40
	c	0.20
Elementarzelle [Å]	a	16.878(13)
	b	30.239(6)
	c	9.529(8)
Volumen d. Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]		3281(4)
Kristallklasse		monoklin
	α	90
	β	42.43(4)
	γ	90
Raumgruppe		P21/c
Moleküle pro Zelle Z		4
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]		1.345
Unabhängige Reflexe		5708
2θ-Bereich		6.84-23.25°
Beobachtete Reflexe (I > 2θ)		4594
Verfeinerte Parameter		433
R <sub>1</sub>		0.0517
wR <sub>2</sub>		0.1149



**Abb. 29:** ORTEP-Plot der Verbindung **102**



**Abb. 30:** Nummerierung der Atome der Verbindung **102**

**Tabelle 29:** Atomkoordinaten und thermische Parameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für **102**

	x	y	z	U(eq)
O(1)	4049(2)	5980(1)	3554(3)	54(1)
O(4)	5118(2)	5370(1)	1577(3)	53(1)
O(11)	4702(2)	6407(1)	267(3)	49(1)
O(13)	5915(3)	6777(1)	105(5)	91(1)
O(20)	6277(2)	6017(1)	-3623(3)	58(1)
O(22)	6907(2)	5405(1)	-5532(4)	85(1)
O(24)	4220(2)	5745(1)	-2119(4)	84(1)
C(2)	4848(4)	5899(1)	3640(6)	73(1)
C(3)	5215(3)	5435(1)	2927(6)	68(1)
C(5)	4451(2)	5730(1)	1893(4)	43(1)
C(6)	5268(2)	5999(1)	-118(4)	42(1)
C(7)	5484(2)	5760(1)	-1766(4)	46(1)
C(8)	4327(3)	5687(1)	-1019(5)	52(1)
C(9)	3363(3)	5534(1)	1143(5)	51(1)
C(10)	3417(3)	5551(1)	2451(5)	51(1)
C(12)	5125(3)	6780(1)	300(5)	57(1)
C(14)	4518(3)	7180(1)	588(5)	62(1)
C(15)	3660(4)	7164(1)	699(6)	78(1)
C(16)	3147(4)	7554(2)	889(8)	106(2)
C(17)	3507(5)	7952(2)	964(8)	119(2)
C(18)	4335(6)	7969(1)	900(9)	117(2)
C(19)	4860(4)	7582(1)	689(7)	93(1)
C(21)	6934(3)	5798(1)	-5438(5)	63(1)
C(23)	7693(4)	6109(2)	-7231(6)	94(1)
O(101)	10418(2)	5665(1)	-19034(3)	62(1)
O(104)	10999(2)	5203(1)	-18030(3)	52(1)
O(111)	9823(2)	6318(1)	-16372(3)	49(1)
O(113)	11455(3)	6651(1)	-19195(5)	131(1)
O(120)	10393(2)	6187(1)	-14262(4)	60(1)
O(122)	10554(2)	5702(1)	-12725(4)	74(1)
O(124)	8103(2)	5920(1)	-11301(4)	77(1)
C(12A)	11570(6)	5527(2)	-20866(9)	59(2)
C(12B)	11140(10)	5286(4)	-20563(16)	72(4)
C(103)	11694(3)	5110(1)	-20148(5)	67(1)
C(105)	10210(3)	5553(1)	-17359(5)	46(1)

**Tabelle 29 (Forts.):** Atomkoordinaten und thermische Parameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für **102**

	x	y	z	U(eq)
C(106)	10480(3)	5940(1)	-16751(5)	45(1)
C(107)	10063(3)	5838(1)	-14748(5)	44(1)
C(108)	8734(3)	5767(1)	-13021(5)	51(1)
C(109)	8306(3)	5495(1)	-13610(5)	52(1)
C(110)	8966(3)	5396(1)	-15568(5)	52(1)
C(112)	10403(3)	6653(1)	-17727(6)	63(1)
C(114)	9631(3)	7008(1)	-17226(5)	57(1)
C(115)	10130(4)	7365(1)	-18536(8)	92(1)
C(116)	9426(6)	7707(1)	-18102(10)	107(2)
C(117)	8235(6)	7687(2)	-16356(11)	114(2)
C(118)	7751(4)	7335(2)	-15091(8)	110(2)
C(119)	8433(3)	6991(1)	-15497(6)	75(1)
C(121)	10599(3)	6073(1)	-13171(5)	59(1)
C(123)	10922(5)	6461(2)	-12730(8)	103(2)

**Tabelle 30:** Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ] für **102**

O(1)-C(5)	1.396(3)	O(4)-C(5)-C(10)	109.2(2)
O(1)-C(2)	1.432(4)	O(1)-C(5)-C(6)	111.5(2)
O(4)-C(3)	1.425(4)	O(4)-C(5)-C(6)	107.5(2)
O(4)-C(5)	1.429(3)	C(10)-C(5)-C(6)	111.9(2)
O(11)-C(12)	1.346(4)	O(11)-C(6)-C(7)	106.4(2)
O(11)-C(6)	1.433(3)	O(11)-C(6)-C(5)	108.9(2)
O(13)-C(12)	1.202(4)	C(7)-C(6)-C(5)	110.6(2)
O(20)-C(21)	1.352(4)	O(20)-C(7)-C(6)	108.3(2)
O(20)-C(7)	1.424(4)	O(20)-C(7)-C(8)	111.5(2)
O(22)-C(21)	1.194(4)	C(6)-C(7)-C(8)	110.0(2)
O(24)-C(8)	1.201(4)	O(24)-C(8)-C(9)	123.0(3)
C(2)-C(3)	1.482(5)	O(24)-C(8)-C(7)	122.6(3)
C(5)-C(10)	1.501(4)	C(9)-C(8)-C(7)	114.4(3)
C(5)-C(6)	1.528(4)	C(10)-C(9)-C(8)	122.4(3)
C(6)-C(7)	1.509(4)	C(9)-C(10)-C(5)	123.7(3)
C(7)-C(8)	1.521(4)	O(13)-C(12)-O(11)	122.4(3)
C(8)-C(9)	1.468(5)	O(13)-C(12)-C(14)	125.0(3)

**Tabelle 30 (Forts.):** Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **102**

C(9)-C(10)	1.317(4)	O(11)-C(12)-C(14)	112.6(3)
C(12)-C(14)	1.473(5)	C(15)-C(14)-C(19)	119.8(3)
C(14)-C(15)	1.373(5)	C(15)-C(14)-C(12)	122.4(3)
C(14)-C(19)	1.379(5)	C(19)-C(14)-C(12)	117.9(4)
C(15)-C(16)	1.394(6)	C(14)-C(15)-C(16)	120.0(4)
C(16)-C(17)	1.372(7)	C(17)-C(16)-C(15)	119.4(5)
C(17)-C(18)	1.354(7)	C(18)-C(17)-C(16)	120.8(5)
C(18)-C(19)	1.390(6)	C(17)-C(18)-C(19)	120.1(5)
C(21)-C(23)	1.488(5)	C(14)-C(19)-C(18)	119.9(5)
O(101)-C(105)	1.399(4)	O(22)-C(21)-O(20)	122.8(3)
O(101)-C(12A)	1.411(6)	O(22)-C(21)-C(23)	126.2(3)
O(101)-C(12B)	1.517(11)	O(20)-C(21)-C(23)	110.9(3)
O(104)-C(103)	1.427(4)	C(105)-O(101)-C(12A)	107.2(3)
O(104)-C(105)	1.430(3)	C(105)-O(101)-C(12B)	105.0(4)
O(111)-C(112)	1.335(4)	C(12A)-O(101)-C(12B)	36.1(4)
O(111)-C(106)	1.440(3)	C(103)-O(104)-C(105)	107.5(2)
O(113)-C(112)	1.201(4)	C(112)-O(111)-C(106)	118.6(2)
O(120)-C(121)	1.361(4)	C(121)-O(120)-C(107)	116.2(2)
O(120)-C(107)	1.421(3)	O(101)-C(12A)-C(103)	102.2(4)
O(122)-C(121)	1.183(4)	C(103)-C(12B)-O(101)	104.7(7)
O(124)-C(108)	1.207(4)	C(12B)-C(103)-O(104)	108.0(5)
C(12A)-C(103)	1.521(7)	C(12B)-C(103)-C(12A)	36.3(5)
C(12B)-C(103)	1.363(10)	O(104)-C(103)-C(12A)	103.3(3)
C(105)-C(110)	1.503(4)	O(101)-C(105)-O(104)	107.6(2)
C(105)-C(106)	1.517(4)	O(101)-C(105)-C(110)	109.6(2)
C(106)-C(107)	1.501(4)	O(104)-C(105)-C(110)	109.5(2)
C(107)-C(108)	1.528(4)	O(101)-C(105)-C(106)	110.8(2)
C(108)-C(109)	1.454(4)	O(104)-C(105)-C(106)	107.4(2)
C(109)-C(110)	1.321(5)	C(110)-C(105)-C(106)	111.8(3)
C(112)-C(114)	1.470(5)	O(111)-C(106)-C(107)	107.1(2)
C(114)-C(115)	1.372(5)	O(111)-C(106)-C(105)	108.4(2)
C(114)-C(119)	1.374(5)	C(107)-C(106)-C(105)	109.6(2)
C(115)-C(116)	1.387(6)	O(120)-C(107)-C(106)	109.4(2)
C(116)-C(117)	1.370(7)	O(120)-C(107)-C(108)	111.7(2)
C(117)-C(118)	1.341(7)	C(106)-C(107)-C(108)	109.6(2)
C(118)-C(119)	1.377(5)	O(124)-C(108)-C(109)	123.3(3)
C(121)-C(123)	1.481(5)	O(124)-C(108)-C(107)	122.2(3)

**Tabelle 30 (Forts.):** Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ] für **102**

C(5)-O(1)-C(2)	106.4(2)	O(111)-C(112)-C(114)	113.5(3)
C(3)-O(4)-C(5)	107.6(2)	C(115)-C(114)-C(119)	119.4(3)
C(12)-O(11)-C(6)	117.6(2)	C(115)-C(114)-C(112)	118.6(3)
C(21)-O(20)-C(7)	117.0(3)	C(119)-C(114)-C(112)	122.0(3)
O(1)-C(2)-C(3)	103.1(3)	C(114)-C(115)-C(116)	120.0(4)
O(4)-C(3)-C(2)	105.0(3)	C(117)-C(116)-C(115)	119.7(4)
O(1)-C(5)-O(4)	107.4(2)	C(118)-C(117)-C(116)	120.1(4)
O(1)-C(5)-C(10)	109.2(2)	C(117)-C(118)-C(119)	121.2(5)
C(109)-C(108)-C(107)	114.6(3)	C(114)-C(119)-C(118)	119.6(4)
C(110)-C(109)-C(108)	122.2(3)	O(122)-C(121)-O(120)	122.1(3)
C(109)-C(110)-C(105)	123.2(3)	O(122)-C(121)-C(123)	126.1(3)
O(113)-C(112)-O(111)	121.5(3)	O(120)-C(121)-C(123)	111.8(3)
O(113)-C(112)-C(114)	125.1(3)		

**Tabelle 31:** Wasserstoff-Koordinaten [ $\times 10^4$ ] und thermische Parameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für **102**

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	4462	5933	5046	88
H(2B)	5516	6098	2725	88
H(3A)	6017	5389	2188	81
H(3B)	4705	5233	4096	81
H(6)	6014	6057	-612	51
H(7)	5843	5472	-2037	55
H(9)	2689	5421	1604	61
H(10)	2778	5447	3796	61
H(15)	3421	6893	648	94
H(16)	2565	7546	965	127
H(17)	3179	8213	1059	142
H(18)	4553	8240	998	140
H(19)	5440	7594	616	112
H(23A)	7538	6407	-6729	141
H(23B)	7529	6082	-8001	141
H(23C)	8504	6040	-8120	141
H(12A)	12144	5748	-21348	70
H(12B)	11653	5463	-21967	70

**Tabelle 31 (Forts.):** Wasserstoff-Koordinaten [ $\times 10^4$ ] und thermische Parameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für **102**

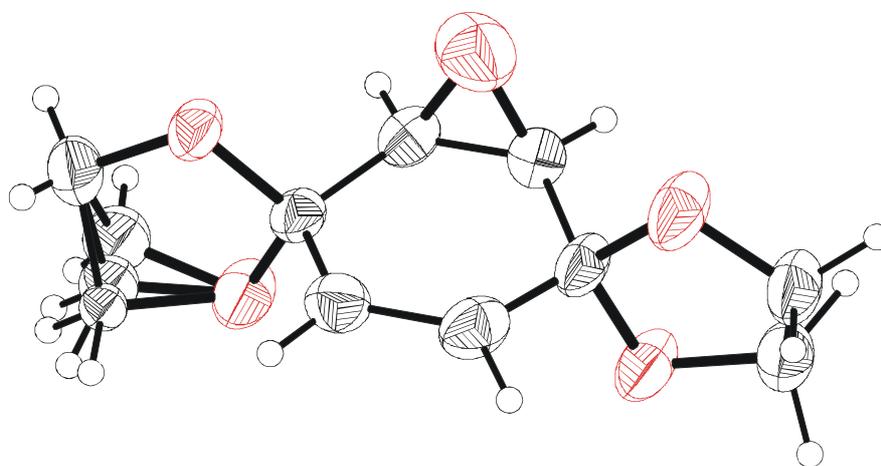
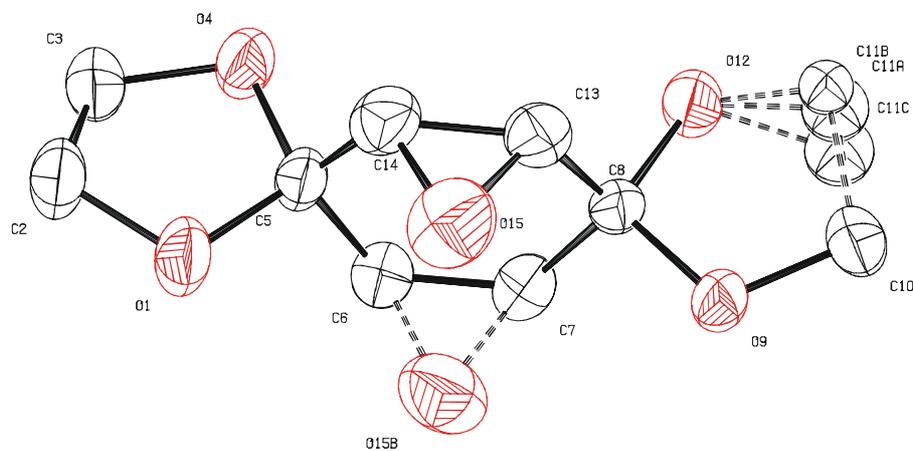
	x	y	z	U(eq)
H(12C)	10639	5068	-20353	86
H(12D)	11706	5393	-21985	86
H(10A)	11397	4854	-20258	80
H(10B)	12508	5058	-20958	80
H(106)	11323	6005	-17855	54
H(107)	10442	5565	-14927	53
H(109)	7542	5387	-12573	63
H(110)	8645	5221	-15852	63
H(115)	10939	7378	-19716	110
H(116)	9762	7949	-18991	128
H(117)	7761	7917	-16049	137
H(118)	6941	7323	-13918	132
H(119)	8084	6749	-14607	90
H(12A)	10892	6724	-13258	155
H(12B)	11703	6423	-13392	155
H(12C)	10381	6489	-11255	155

**Tabelle 32:** Daten zur Röntgenstruktur von Verbindung **120**

		<b>120</b>
Kristallgröße [mm]	a	0.35
	b	0.25
	c	0.20
Elementarzelle [ $\text{\AA}$ ]	a	17.240(13)
	b	9.851(3)
	c	11.397(4)
Volumen d. Elementarzelle [ $\text{\AA}^3$ ]		1935.6(11)
Kristallklasse		orthorhombisch
	$\alpha$	90
	$\beta$	90
	$\gamma$	90
Raumgruppe		Pbcn
Moleküle pro Zelle Z		8

**Tabelle 32 (Forts.):** Daten zur Röntgenstruktur von Verbindung **120**

	<b>120</b>
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.456
Unabhängige Reflexe	2193
2 $\theta$ -Bereich	5.13-64.96°
Beobachtete Reflexe (I > 2 $\theta$ )	1647
Verfeinerte Parameter	192
R <sub>1</sub>	0.0569
wR <sub>2</sub>	0.2919

**Abb. 31:** ORTEP-Plot der Verbindung **120****Abb. 32:** Nummerierung der Atome der Verbindung **102**

**Tabelle 33:** Atomkoordinaten und thermische Parameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für **120**

	x	y	z	U(eq)
O(1)	3749(2)	3991(3)	-2288(2)	64(1)
O(4)	3864(2)	5034(2)	-505(2)	58(1)
O(9)	3708(1)	-120(2)	416(2)	42(1)
O(12)	3858(2)	1596(2)	1742(2)	54(1)
O(15)	2856(2)	1828(3)	-1105(3)	71(1)
O(15B)	4542(6)	1639(10)	-1270(9)	73(3)
C(2)	3708(2)	5404(4)	-2477(3)	52(1)
C(3)	4017(2)	6024(4)	-1394(3)	52(1)
C(5)	3784(2)	3750(3)	-1056(3)	42(1)
C(6)	3039(2)	3141(3)	-641(3)	49(1)
C(7)	3029(2)	1965(3)	109(3)	45(1)
C(8)	3769(2)	1318(3)	527(2)	36(1)
C(10)	3630(3)	-685(4)	1549(3)	55(1)
C(11A)	3670(3)	476(12)	2394(10)	39(5)
C(11B)	3410(3)	501(14)	2320(16)	25(8)
C(11C)	4003(13)	320(11)	2343(9)	50(4)
C(13)	4476(2)	1806(3)	-104(3)	41(1)
C(14)	4490(2)	2889(3)	-814(3)	44(1)

**Tabelle 34:** Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ] für **120**

O(1)-C(2)	1.410(4)	O(1)-C(2)-C(3)	105.3(3)
O(1)-C(5)	1.425(3)	O(4)-C(3)-C(2)	104.0(3)
O(4)-C(5)	1.418(4)	O(4)-C(5)-O(1)	106.9(2)
O(4)-C(3)	1.431(4)	O(4)-C(5)-C(6)	107.5(3)
O(9)-C(10)	1.412(4)	O(1)-C(5)-C(6)	110.0(3)
O(9)-C(8)	1.426(4)	O(4)-C(5)-C(14)	110.0(3)
O(12)-C(11A)	1.370(11)	O(1)-C(5)-C(14)	108.0(3)
O(12)-C(8)	1.420(3)	C(6)-C(5)-C(14)	114.2(3)
O(12)-C(11C)	1.453(12)	O(15)-C(6)-C(7)	59.4(2)
O(12)-C(11B)	1.48(2)	O(15)-C(6)-C(5)	115.7(3)
O(15)-C(7)	1.422(4)	C(7)-C(6)-C(5)	121.4(3)
O(15)-C(6)	1.432(4)	O(15)-C(7)-C(6)	60.1(2)
O(15B)-C(14)	1.340(10)	O(15)-C(7)-C(8)	116.5(3)
O(15B)-C(13)	1.345(10)	C(6)-C(7)-C(8)	121.3(3)
C(2)-C(3)	1.476(5)	O(12)-C(8)-O(9)	106.6(2)
C(5)-C(6)	1.495(5)	O(12)-C(8)-C(13)	108.6(2)
C(5)-C(14)	1.508(5)	O(9)-C(8)-C(13)	109.7(2)

**Tabelle 34 (Forts.):** Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ] für **120**

C(6)-C(7)	1.439(5)	O(12)-C(8)-C(7)	108.6(2)
C(7)-C(8)	1.504(4)	O(9)-C(8)-C(7)	109.3(2)
C(8)-C(13)	1.494(4)	C(13)-C(8)-C(7)	113.7(3)
C(10)-C(11C)	1.487(10)	O(9)-C(10)-C(11C)	104.7(5)
C(10)-C(11A)	1.496(12)	O(9)-C(10)-C(11A)	106.5(5)
C(10)-C(11B)	1.509(16)	C(11C)-C(10)-C(11A)	23.2(13)
C(13)-C(14)	1.339(4)	O(9)-C(10)-C(11B)	104.6(7)
C(2)-O(1)-C(5)	108.5(2)	C(11C)-C(10)-C(11B)	40.3(16)
C(5)-O(4)-C(3)	108.2(2)	C(11A)-C(10)-C(11B)	17.1(9)
C(10)-O(9)-C(8)	108.5(2)	O(12)-C(11A)-C(10)	106.1(8)
C(11A)-O(12)-C(8)	110.4(6)	O(12)-C(11B)-C(10)	100.2(14)
C(11A)-O(12)-C(11C)	24.3(14)	O(12)-C(11C)-C(10)	102.4(8)
C(8)-O(12)-C(11C)	108.2(5)	C(14)-C(13)-O(15B)	59.9(4)
C(11A)-O(12)-C(11B)	17.5(10)	C(14)-C(13)-C(8)	124.2(3)
C(8)-O(12)-C(11B)	103.8(10)	O(15B)-C(13)-C(8)	120.3(5)
C(11C)-O(12)-C(11B)	41.2(15)	C(13)-C(14)-O(15B)	60.2(5)
C(7)-O(15)-C(6)	60.6(2)	C(13)-C(14)-C(5)	122.9(3)
C(14)-O(15B)-C(13)	59.8(4)	O(15B)-C(14)-C(5)	120.0(5)

**Tabelle 35:** Wasserstoff-Koordinaten [ $\times 10^4$ ] und thermische Parameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für **120**

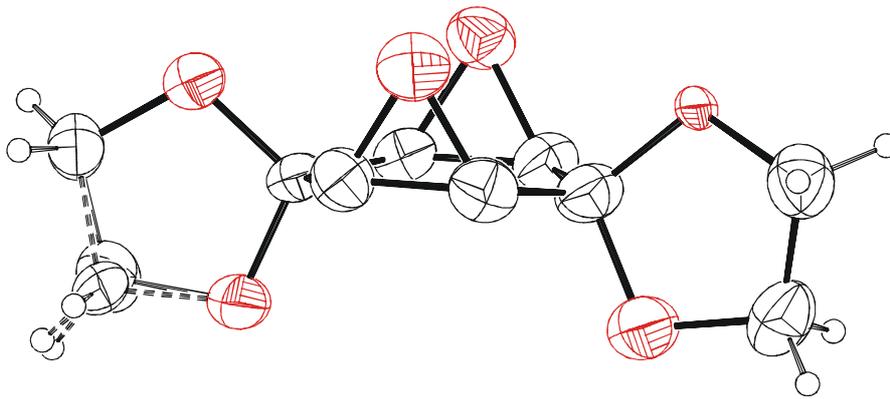
	x	y	z	U(eq)
H(11A)	3166	605	2781	47
H(11B)	4063	306	2995	47
H(11C)	2854	679	2304	30
H(11D)	3581	362	3133	30
H(11E)	3763	311	3123	60
H(11F)	4560	147	2423	60
H(2A)	3130(3)	5630(4)	-2620(4)	78(13)
H(2B)	3960(2)	5700(4)	-3220(4)	59(11)
H(3A)	3720(2)	6840(5)	-1050(4)	69(12)
H(3B)	4580(4)	6130(7)	-1790(6)	150(2)
H(6)	4940(2)	3270(4)	-1080(3)	60(11)
H(7)	4870(2)	1350(4)	140(3)	51(10)
H(10A)	3270(4)	-1010(7)	1730(6)	140(3)

**Tabelle 35 (Forts.):** Wasserstoff-Koordinaten [ $\times 10^4$ ] und thermische Parameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für **120**

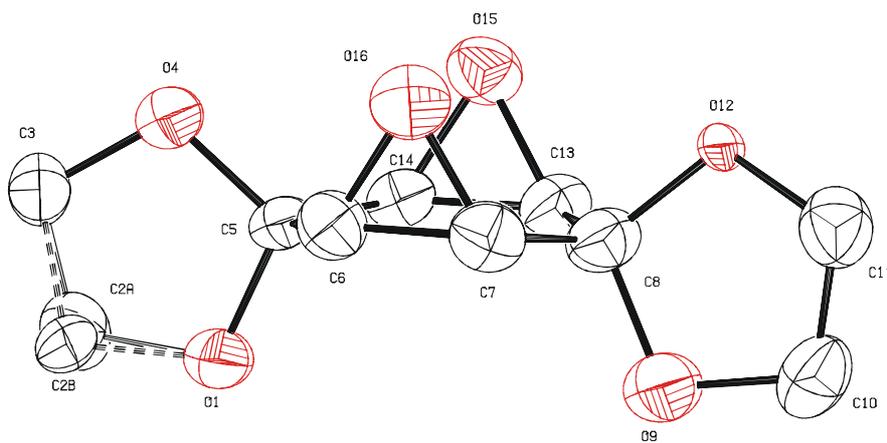
	x	y	z	U(eq)
H(10B)	4020(4)	-1300(7)	1590(7)	150(3)
H(13)	2620(3)	1700(4)	540(4)	76(13)
H(14)	2590(3)	3760(5)	-800(4)	79(12)

**Tabelle 36:** Daten zur Röntgenstruktur von Verbindung **121**

		<b>121</b>
Kristallgröße [mm]	a	0.35
	b	0.25
	c	0.15
Elementarzelle [ $\text{\AA}$ ]	a	17.330(4)
	b	9.753(2)
	c	11.999(2)
Volumen d. Elementarzelle [ $\text{\AA}^3$ ]		2028.1(7)
Kristallklasse		orthorhombisch
	$\alpha$	90
	$\beta$	90
	$\gamma$	90
Raumgruppe		Pbcn
Moleküle pro Zelle Z		8
Berechnete Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]		1.495
Unabhängige Reflexe		3127
$2\theta$ -Bereich		3.40-27.98°
Beobachtete Reflexe ( $I > 2\theta$ )		2436
Verfeinerte Parameter		212
$R_1$		0.0534
w $R_2$		0.0805



**Abb. 33:** ORTEP-Plot der Verbindung **121**



**Abb. 34:** Nummerierung der Atome der Verbindung **121**

**Tabelle 37:** Atomkoordinaten und thermische Parameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für **121**

	x	y	z	U(eq)
O(1)	3767(1)	1679(2)	6599(2)	78(1)
C(2A)	3890(3)	420(2)	7201(18)	83(6)
C(2B)	3470(3)	621(18)	7274(17)	80(6)
C(3)	3570(3)	-622(4)	6537(3)	75(1)
O(4)	3615(1)	-138(2)	5430(1)	72(1)
C(5)	3713(2)	1304(3)	5466(2)	58(1)
C(6)	3014(2)	1995(4)	4998(3)	68(1)
C(7)	3081(2)	3162(4)	4246(3)	73(1)
C(8)	3845(2)	3717(3)	3892(2)	65(1)
O(9)	3936(1)	5005(2)	4429(2)	90(1)
C(10)	4033(3)	6025(4)	3586(4)	87(1)
C(11)	3755(3)	5389(4)	2560(3)	89(1)
O(12)	3842(1)	3964(2)	2736(2)	87(1)
C(13)	4515(2)	2834(3)	4172(3)	65(1)
C(14)	4459(2)	1679(3)	4924(3)	58(1)
O(15)	4510(1)	1460(2)	3753(2)	71(1)
O(16)	2867(1)	1838(2)	3835(2)	78(1)

**Tabelle 38:** Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ] für **121**

O(1)-C(2B)	1.409(18)	O(1)-C(5)-O(4)	107.1(2)
O(1)-C(5)	1.411(3)	O(1)-C(5)-C(14)	107.4(3)
O(1)-C(2A)	1.44(2)	O(4)-C(5)-C(14)	109.5(2)
C(2A)-C(3)	1.41(2)	O(1)-C(5)-C(6)	107.3(3)
C(2B)-C(3)	1.51(2)	O(4)-C(5)-C(6)	109.8(3)
C(3)-O(4)	1.412(4)	C(14)-C(5)-C(6)	115.3(3)
O(4)-C(5)	1.417(3)	O(16)-C(6)-C(7)	59.5(2)
C(5)-C(14)	1.492(4)	O(16)-C(6)-C(5)	117.5(3)
C(5)-C(6)	1.497(4)	C(7)-C(6)-C(5)	121.3(3)
C(6)-O(16)	1.427(4)	O(16)-C(7)-C(6)	59.2(2)
C(6)-C(7)	1.457(5)	O(16)-C(7)-C(8)	117.3(3)
C(7)-O(16)	1.431(4)	C(6)-C(7)-C(8)	122.1(3)
C(7)-C(8)	1.492(4)	O(12)-C(8)-O(9)	107.3(2)
C(8)-O(12)	1.408(3)	O(12)-C(8)-C(13)	109.0(3)

**Tabelle 38 (Forts.):** Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ] für **121**

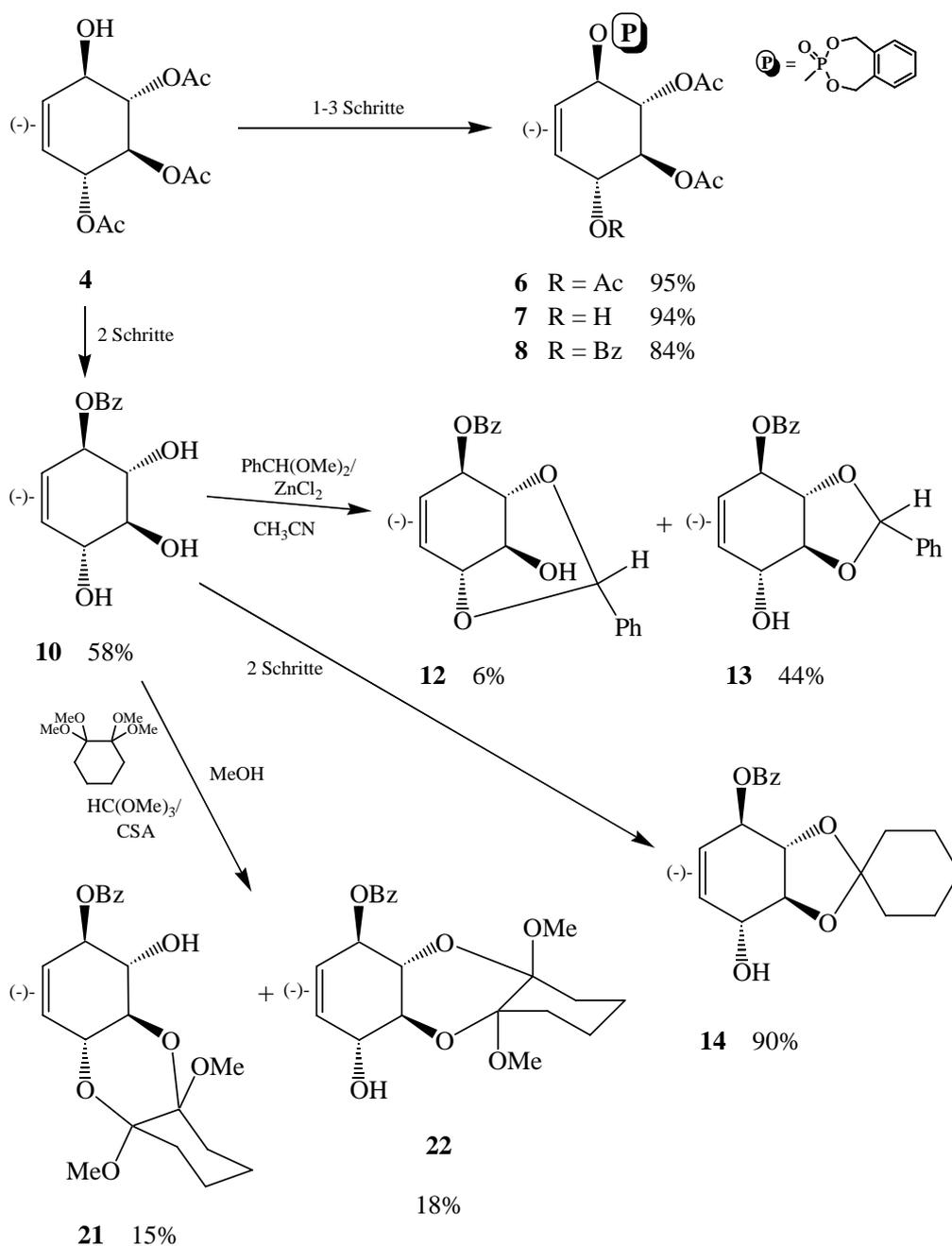
C(8)-O(9)	1.421(3)	O(9)-C(8)-C(13)	108.9(3)
C(8)-C(13)	1.484(4)	O(12)-C(8)-C(7)	109.8(3)
O(9)-C(10)	1.429(4)	O(9)-C(8)-C(7)	106.9(3)
C(10)-C(11)	1.459(5)	C(13)-C(8)-C(7)	114.8(3)
C(11)-O(12)	1.414(4)	C(8)-O(9)-C(10)	107.9(2)
C(13)-O(15)	1.432(4)	O(9)-C(10)-C(11)	105.2(3)
C(13)-C(14)	1.446(4)	O(12)-C(11)-C(10)	104.9(3)
C(14)-O(15)	1.424(3)	C(8)-O(12)-C(11)	108.4(3)
C(2B)-O(1)-C(5)	109.9(8)	O(15)-C(13)-C(14)	59.29(19)
C(2B)-O(1)-C(2A)	31.2(7)	O(15)-C(13)-C(8)	117.3(3)
C(5)-O(1)-C(2A)	105.8(9)	C(14)-C(13)-C(8)	122.7(3)
C(3)-C(2A)-O(1)	105.7(17)	O(15)-C(14)-C(13)	59.85(19)
O(1)-C(2B)-C(3)	102.0(15)	O(15)-C(14)-C(5)	116.6(3)
C(2A)-C(3)-O(4)	105.5(8)	C(13)-C(14)-C(5)	21.4(3)
C(2A)-C(3)-C(2B)	30.2(8)	C(14)-O(15)-C(13)	60.85(19)
O(4)-C(3)-C(2B)	106.8(8)	C(6)-O(16)-C(7)	61.3(2)
C(3)-O(4)-C(5)	108.1(2)		

**Tabelle 39:** Wasserstoff-Koordinaten [ $\times 10^4$ ] und thermische Parameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für **121**

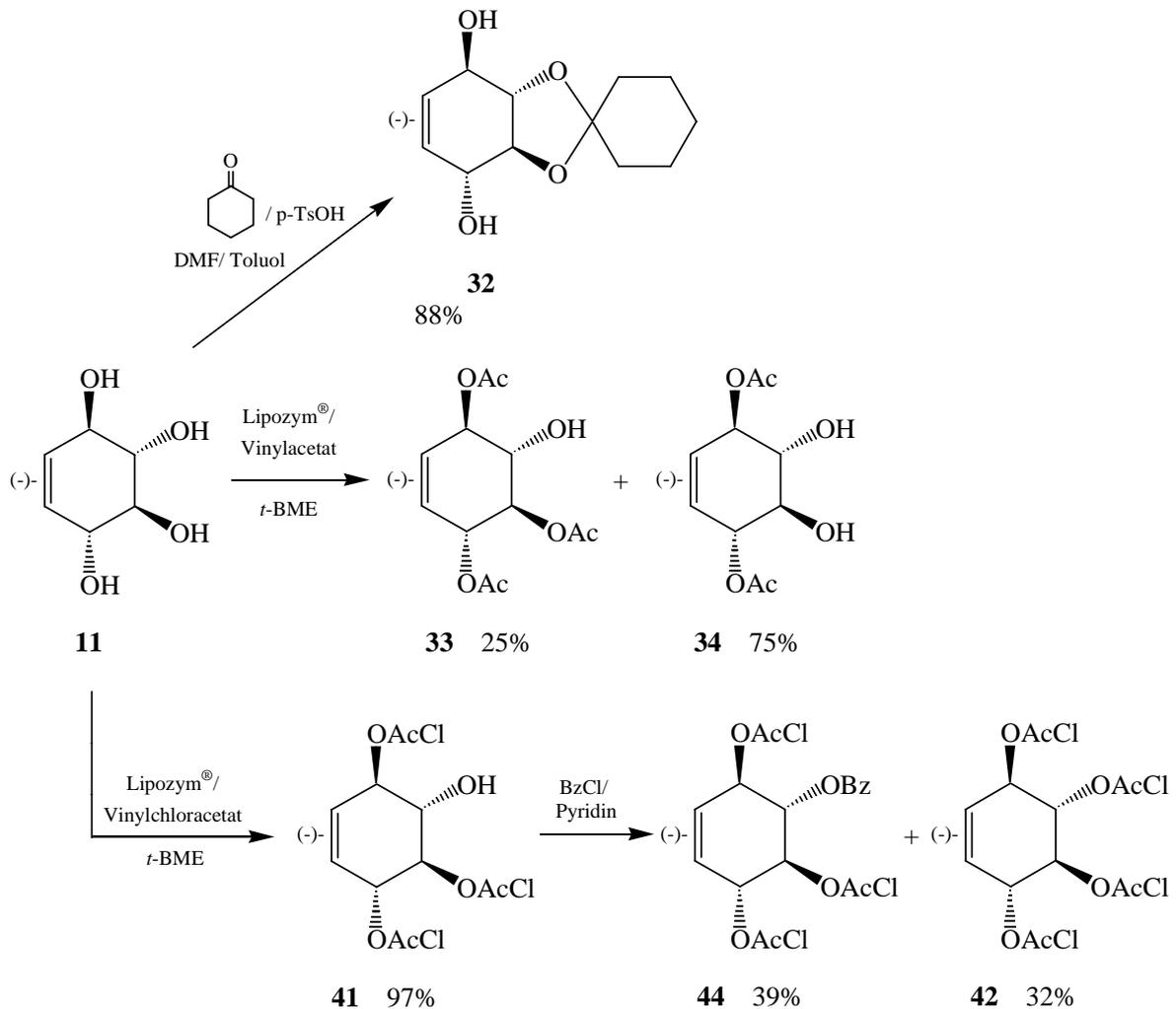
	x	y	z	U(eq)
H(2A1)	3540(3)	530(5)	8060(5)	29(19)
H(2A2)	4500(4)	450(7)	7270(7)	110(4)
H(2B1)	2950(4)	960(7)	7430(6)	120(4)
H(2B2)	3930(5)	690(7)	7830(7)	70(3)
H(3A)	3978(19)	-1330(4)	6640(3)	130(16)
H(3B)	3120(2)	-1090(4)	6610(3)	125(17)
H(6)	2582(16)	1920(3)	5460(2)	74(10)
H(7)	2706(14)	3760(3)	4240(2)	56(9)
H(10A)	4610(2)	6100(4)	3500(3)	170(2)
H(10B)	3785(19)	6790(3)	3830(3)	112(14)
H(11A)	4044(19)	5570(3)	1830(3)	119(14)
H(11B)	3210(3)	5430(4)	2370(4)	190(3)
H(13)	5006(17)	3270(2)	4090(2)	75(10)

## 7 ZUSAMMENFASSUNG

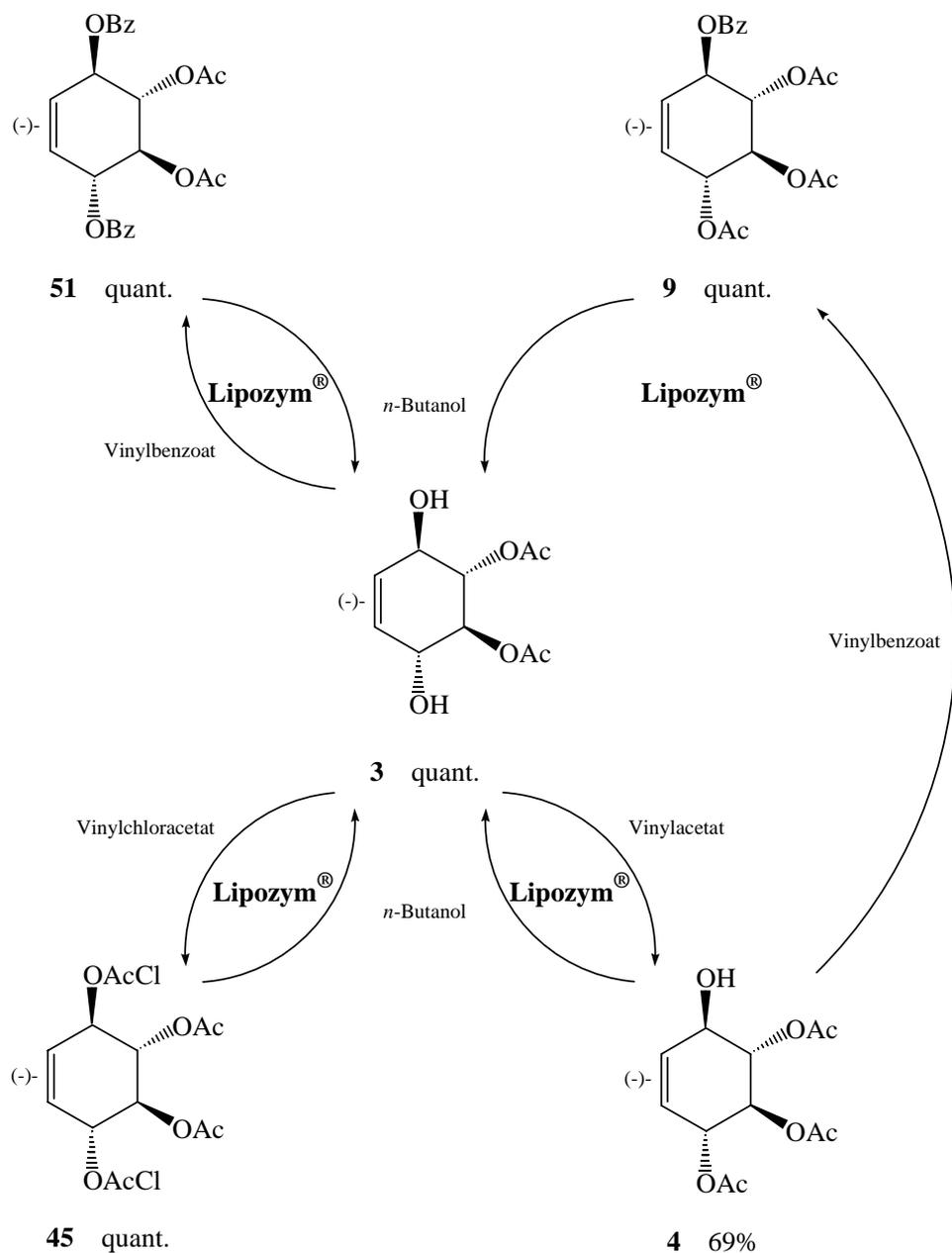
Im ersten Teil dieser Arbeit gelang durch Überführung der Lipozym<sup>®</sup>-katalysierten kinetischen Racematspaltung von Kondurit B-Tetraacetat (**1**) in den präparativen Maßstab der Zugang zu enantiomerenreinen Konduriten B, die als Vorläufersubstanzen für schutzgruppendifferenzierte *myo*-Inosite dienen sollen. Der enantiomerenreine Monoalkohol **4** diente dabei als Ausgangsverbindung der phosphatgeschützten Verbindungen **6**, **7** und **8**; Triacetat **6** wurde in hervorragender Ausbeute (95 %) aus Verbindung **4** gewonnen, Monoalkohol **7** (94 % Ausbeute) durch Lipozym<sup>®</sup>-katalysierte Verseifung von Verbindung **6**, das Benzoat **8** war schließlich durch Benzoylierung von Verbindung **7** in 84 %iger Ausbeute zugänglich. Jedoch konnte die hier verfolgte Phosphatschutzgruppenstrategie im weiteren Verlauf der Arbeit nicht



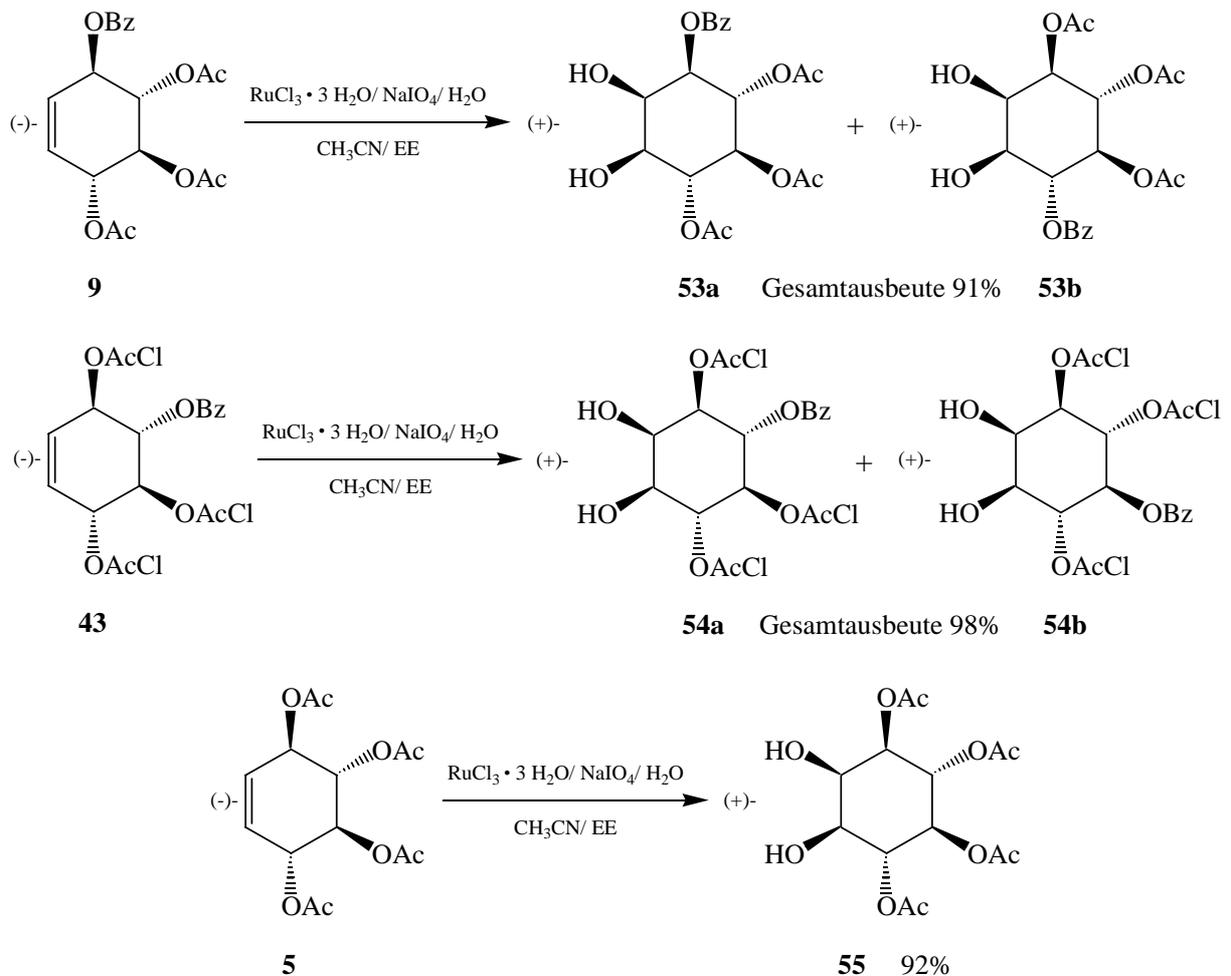
weiter verfolgt werden, da sich die gewählte Schutzgruppe als zu basenlabil herausstellte. Verbindung **4** wurde in zwei Schritten in 58 % Ausbeute in das Monobenzoat **10** umgewandelt, aus dem verschiedene mit Acetalschutzgruppen versehene Monoalkohole erhalten werden konnten: Umsetzung mit Benzaldehyd-dimethylacetal führte zu den Regioisomeren **12** (6 % Ausbeute) und **13** (44 % Ausbeute), das Cyclohexyldenacetal **14** konnte über zwei Schritte durch eine MUKAYAMA-ähnliche Reaktion in ausgezeichneten 90 % Ausbeute erhalten werden. Die säurekatalysierte Umsetzung von **10** mit 1,1,2,2-Tetramethoxycyclohexan führte zu den isomeren Verbindungen **21** (15 % Ausbeute) und **22** (18 % Ausbeute); mit Verbindung **21** gelang es allerdings nur ein einziges Mal, die gewünschten 3,4-Acetale darzustellen. Dessen schlechte Zugänglichkeit sowie geringe Stabilität konnten durch empirische Kraftfeldrechnungen auf hohe sterische Barrieren der allylständigen Alkoholfunktion zurückgeführt werden. Die Verwendung des enantiomerenreinen freien (-)-Kondurit B (**11**) führte bei der Umsetzung mit Cyclohexanon ausschließlich zum Acetal **32** in guten Ausbeuten (88 %). In dieser Arbeit wurde erstmals die lipasekatalysierte Acylierung von freien Konduriten untersucht. Wurde Kondurit B **11** mit Essigsäurevinylester und Lipozym<sup>®</sup> umgesetzt, erhielt man nach vollständigem Umsatz die beiden schutzgruppendifferenzierten Verbindungen **33** und **34** im Verhältnis eins zu drei. Die Umsetzung von Verbindung **11** mit dem reaktiveren Chloressigsäurevinylester führte aus-



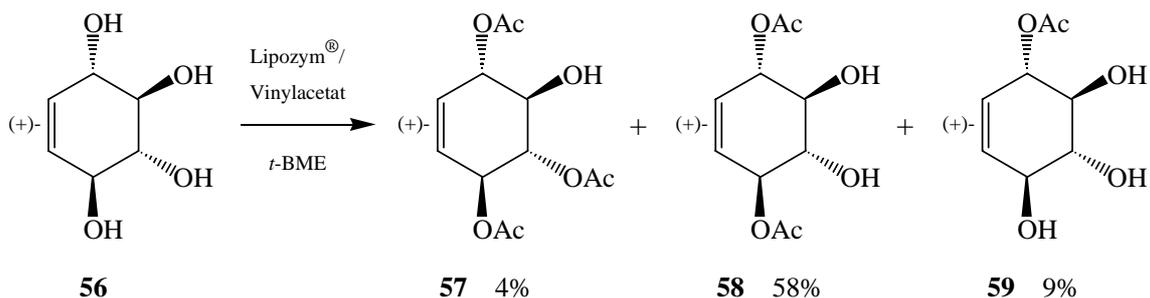
schließlich zur tri-chloracetylgeschützten Verbindung **41** in 97 %iger Ausbeute. Verbindung **41** konnte durch Benzoylierung in das Monobenzoat **44** überführt werden (39 % Ausbeute); allerdings entstand hierbei auch die per-chloracetylierte Verbindung **42** in 32 %iger Ausbeute. Lipozym<sup>®</sup> wurde in dieser Arbeit als universell einsetzbares Enzym sowohl für kinetische Racematspaltungen als auch für regioselektive Acylierungen sowie Deacylierungen an Kondurit B-Abkömmlingen verwendet. Diol **3** wurde Lipozym<sup>®</sup>-katalysiert durch Umsetzung mit Chloressigsäurevinylester bzw. Benzoesäurevinylester quantitativ zu den Verbindungen **45** bzw. **51** umgesetzt, die anschließend enzymatisch durch dasselbe Enzym in Anwesenheit von *n*-Butanol wieder vollständig zur Ausgangsverbindung **3** verseift werden konnten. Der Monoalkohol **4** konnte in guten Ausbeuten (69 %) ebenfalls durch Lipozym<sup>®</sup>-katalysierte Acylierung mit Essigsäurevinylester erhalten werden; die enzymatische Benzoylierung mit



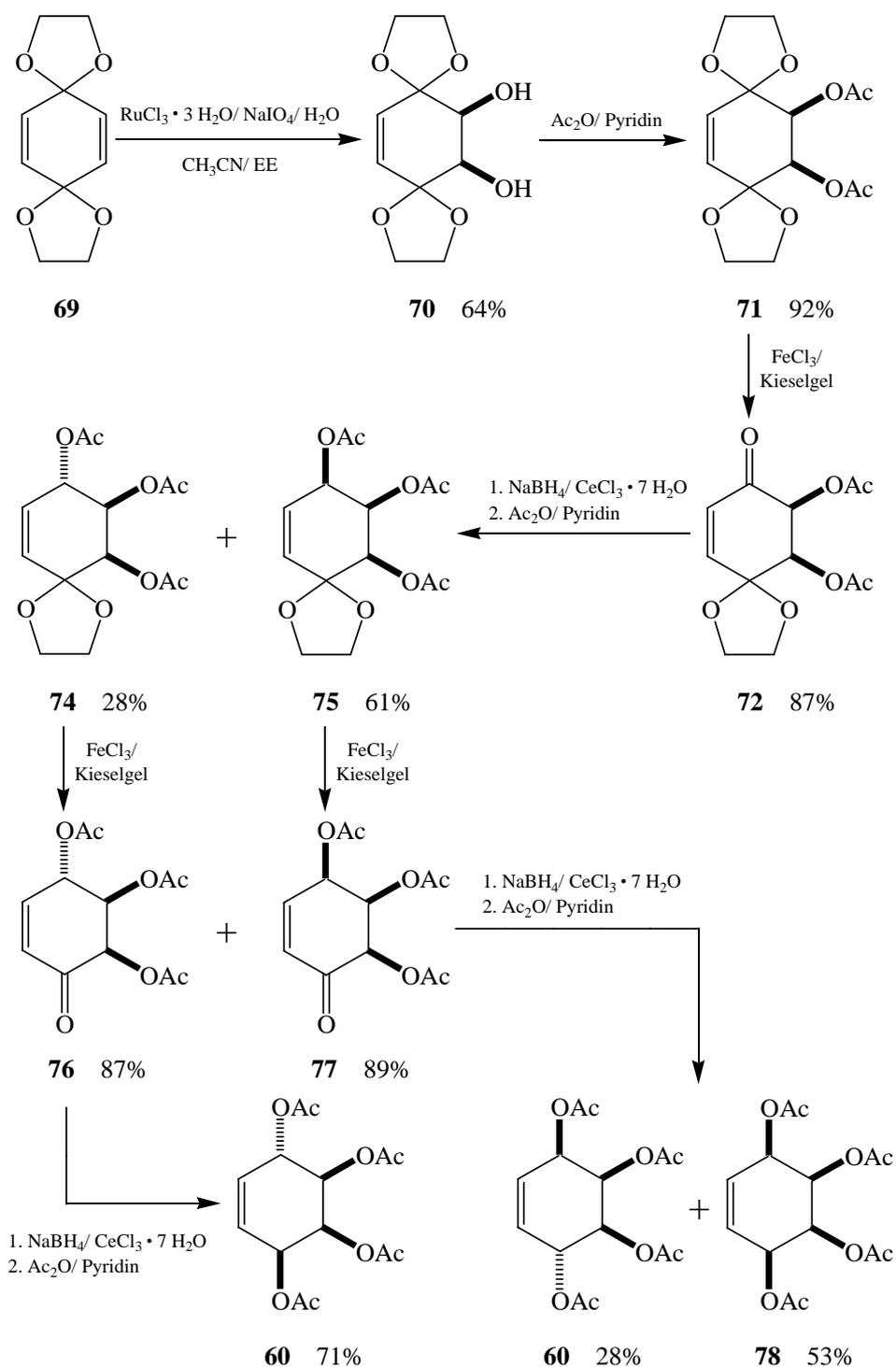
Lipozym<sup>®</sup> und Benzoesäurevinylester zu Verbindung **9** gelang ebenso in quantitativer Ausbeute wie die entsprechende Verseifung zu Verbindung **3**. Die Überführung geeigneter (-)-Kondurit B-Abkömmlinge in die entsprechenden *myo*-Inosite konnte durch Ruthenium(VIII)-katalysierte *cis*-Dihydroxylierungen an den Verbindungen **9**, **44** und **5** demonstriert werden, die die *myo*-Inosite **53a** und **53b** (Gesamtausbeute 91 %), **54a** und **54b** (Gesamtausbeute 98 %) sowie **55** in 92 % Ausbeute lieferten.



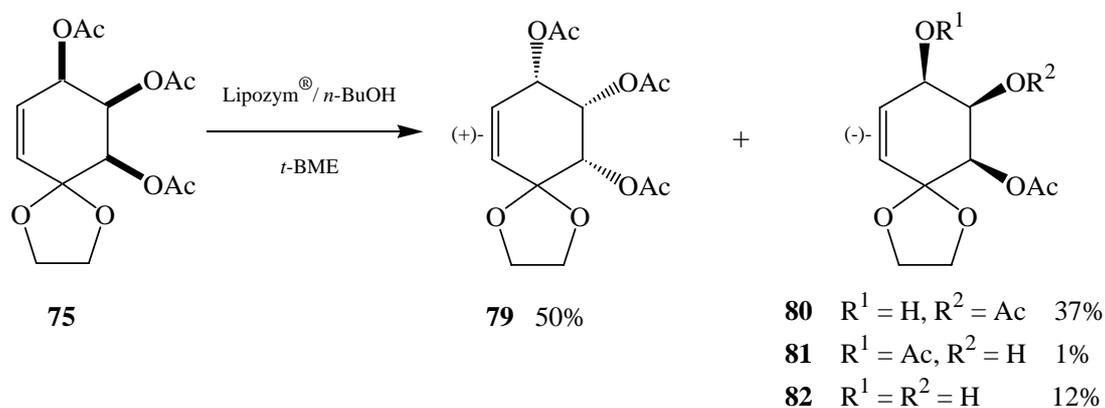
Darüber hinaus gelang erstmals die enzymatische Acylierung des entsprechenden enantiomerenreinen freien (+)-Kondurit B (**56**); hierdurch konnten die schutzgruppendifferenzierten (+)-Kondurit B-Abkömmlinge **57** (4 % Ausbeute), **58** (58 % Ausbeute) und **59** (9 % Ausbeute) erhalten werden.



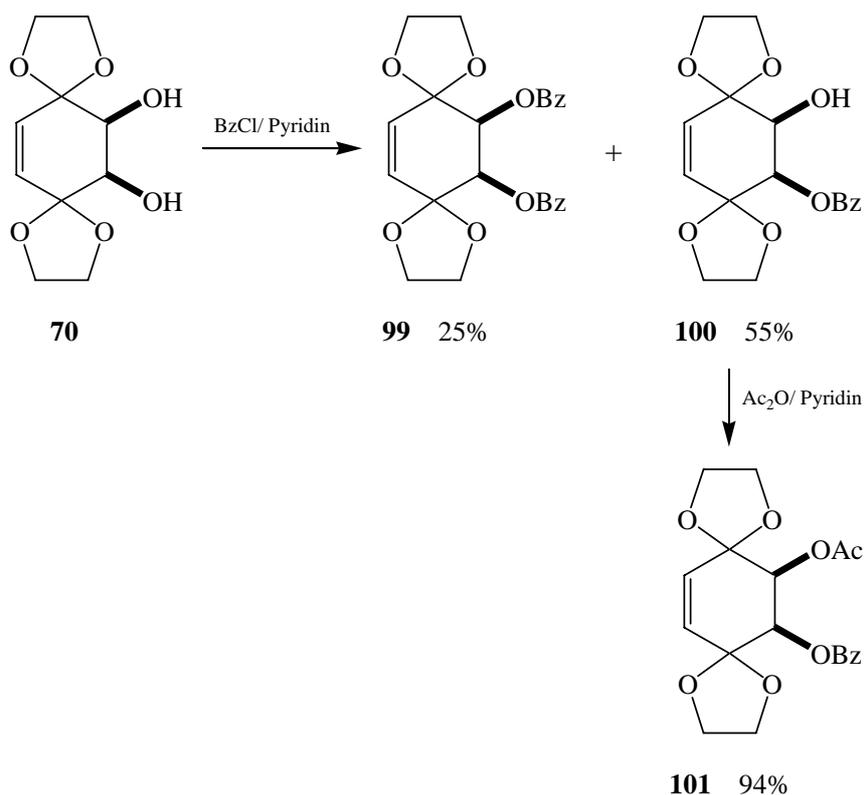
Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde ein Synthesekonzept entwickelt, das die Darstellung verschiedenster racemischer und enantiomerenreiner Kondurite C und D ermöglichte. *Flash-cis*-Dihydroxylierung der Verbindung **69** mit anschließender Acetylierung lieferte das *meso*-Diacetat **71** (59 % Ausbeute über zwei Stufen). Solvensfreie Monodeacetalisierung mittels Eisen(III)chlorid auf Kieselgel führte in 87 %iger Ausbeute zu Verbindung **72**, die durch Reduktion und anschließende Acetylierung in die isomeren Verbindungen **74** (28 % Ausbeute) und **75** (61 % Ausbeute) überführt wurde. Die Wiederholung der letzten drei Schritte (Mono-



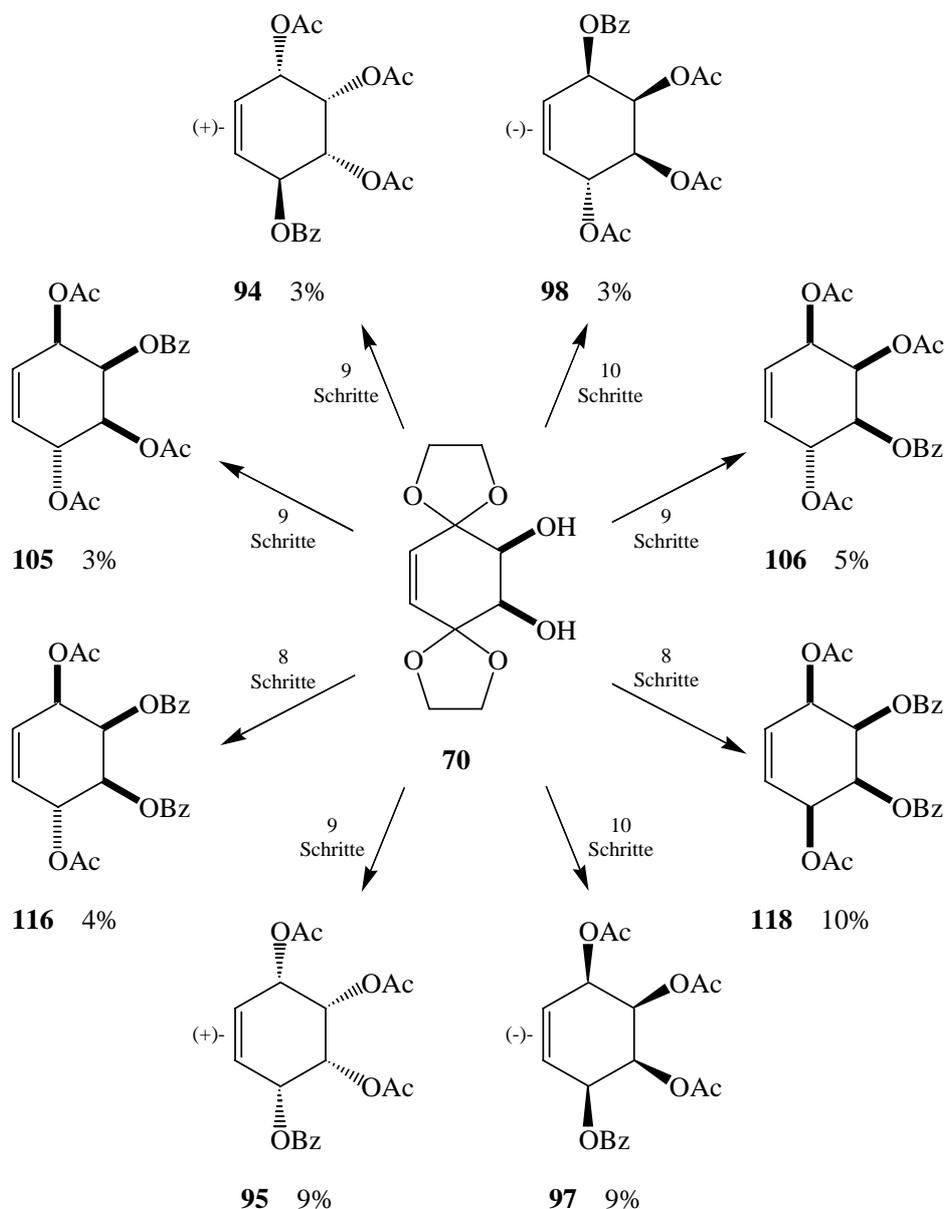
deacetalisierung, Reduktion und Acetylierung) lieferte die entsprechenden tetraacetylierten Kondurite C **60** (62 % bzw. 25 % Ausbeute) und D **78** (47 % Ausbeute). Ein Zugang zu den entsprechenden enantiomerenreinen Verbindungen gelang durch Lipozym<sup>®</sup>-katalysierte kinetische Racematspaltung der Verbindung **75**; hierbei wurde erneut die universelle Anwendbarkeit von Lipozym<sup>®</sup> bei den in dieser Arbeit entwickelten Verfahren demonstriert.



Eine zusätzliche Erweiterung des in dieser Arbeit entwickelten Synthesekonzeptes gelang durch Verwendung von Benzoat-Schutzgruppen. Nicht nur durch Benzoylierung der nach Reduktion von **72**, **76** oder **77** entstandenen Alkohole, sondern auch durch Benzoylierung von *meso*-Diol **70** wurden die entsprechenden benzoylierten Verbindungen erhalten: *Meso*-Dibenzoat **99** fiel in 25 %iger Ausbeute an, das desymmetrisierte Monobenzoat **100** wurde in 55 % Ausbeute isoliert und anschließend direkt zu Verbindung **101** umgesetzt (94 % Ausbeute).

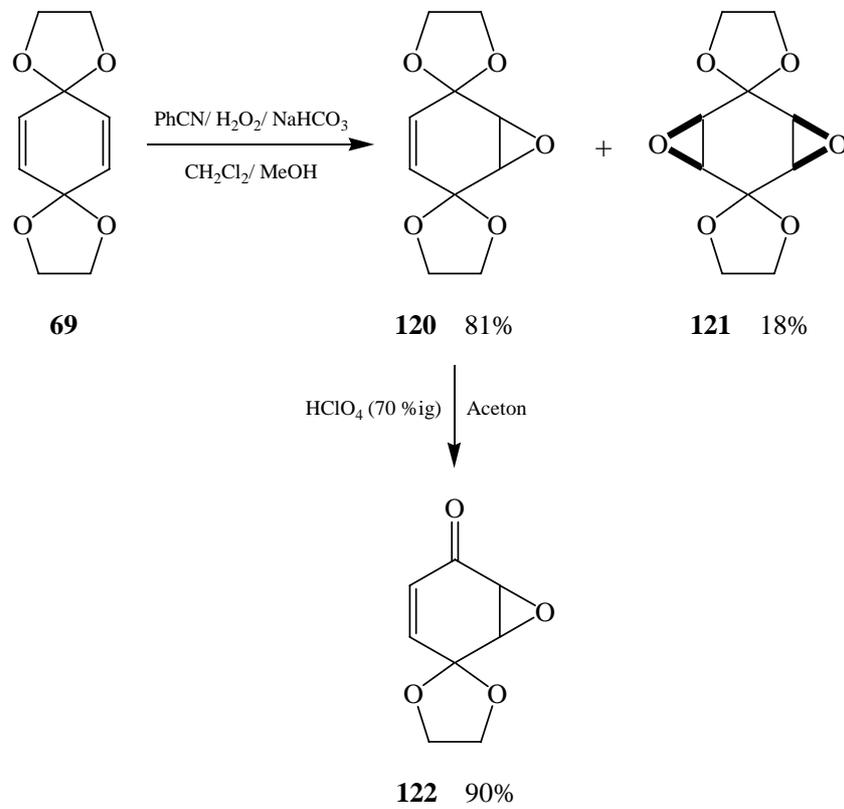


Somit konnten zahlreiche schutzgruppendifferenzierte racemische und enantiomerenreine Abkömmlinge der Kondurite C und D durch die in dieser Arbeit entwickelten Methoden dargestellt werden, bei denen einzig *meso*-Diol **70** als Ausgangsverbindung diente. Solvensfreie Deacetalisierung mit Eisen(III)chlorid auf Kieselgel, Reduktion mit Natriumborhydrid in Anwesenheit von Cer(III)-Kationen und abschließende Acylierung führten zu zahlreichen Intermediaten, die teilweise durch Lipozym<sup>®</sup> in die enantiomerenreinen Verbindungen umgewandelt werden konnten. Durch die erneute Anwendung der drei oben beschriebenen Arbeitsschritte wurden dann die entsprechenden Kondurite erhalten.



Abschließend wurden Epoxidierungsreaktionen an Verbindung **69** untersucht, die bei Verwendung von Benzotrinitril und wässriger Wasserstoffperoxid-Lösung sowohl zum Monoepoxid **120** (81 % Ausbeute) als auch zur diepoxidierten Verbindung **121** (18 %

Ausbeute) führten. Epoxid **120** wurde durch katalytische Mengen 70 %iger Perchlorsäure in sehr guten 90 % Ausbeute in das entsprechende monodeacetalisierte Epoxid **122** überführt; dieses stellt wiederum einen universellen Synthesebaustein für zahlreiche Folgereaktionen dar.



## 8 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] K. Kubler, *Arch. Pharm.*, **1908**, 246, 620-660.
- [2] a) G. Dangschat, H. O. L. Fischer, *Die Naturwissenschaften*, **1939**, 27, 756-757.  
b) G. Dangschat, H. O. L. Fischer, *Carbohydr. Res.*, **1987**, 164, 343-355.
- [3] *Biochem. J.*, **1976**, 153, 23-31.
- [4] a) *Eur. J. Biochem.*, **1975**, 57, 1-7.  
b) *Eur. J. Biochem.*, **1989**, 180, 485-486.
- [5] *Pure Appl. Chem.*, **1974**, 37, 283-297.
- [6] *Biochemical Nomenclature and Related Documents*, 2<sup>nd</sup> edition, Portland Press, **1992**, 149-155.
- [7] S. Pasternak, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, **1919**, 169, 138-140.
- [8] Th. Pasternak, *Chemistry of the Cyclitols - The Cyclitols*, Hermann, Paris, **1965**.
- [9] D. C. Billington, *The Inositol Phosphates*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1993**.
- [10] M. J. Berridge, *Nature*, **1993**, 361, 315-325 sowie die dort zitierte Literatur.
- [11] M. A. J. Ferguson, S. Homans, R. A. Dwek, T. W. Rademacher, *Science*, **1988**, 239, 753-759.
- [12] M. J. McConville, M. A. J. Ferguson, *Biochem. J.*, **1993**, 294, 305-324.
- [13] G. Legler, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, **1990**, 48, 319-384.
- [14] M. Balci, Y. Sütbeyaz, H. Seçen, *Tetrahedron*, **1990**, 46, 3715-3742.
- [15] V. Pistarà, P. Barili, G. Catelani, A. Corsaro, F. d' Andrea, S. Fisticella, *Tetrahedron Lett.*, **2000**, 41, 3253-3256.
- [16] H. Takahashi, H. Kittaka, S. Ikegami, *J. Org. Chem.*, **2001**, 66, 2705-2716.
- [17] H. Takahashi, H. Kittaka, S. Ikegami, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 9707-9710.
- [18] Y.-U. Kwon, C. Lee, S.-K. Chung, *J. Org. Chem.*, **2002**, 67, 3327-3338.
- [19] C. Husson, L. Odier, J. A. Vottéro, *Carbohydr. Res.*, **1998**, 307, 163-165.
- [20] A. M. Riley, D. J. Jenkins, B. V. L. Potter, *Carbohydr. Res.*, **1998**, 314, 277-281.
- [21] T. Hudlicky, N. Restrepo-Sanchez, P. D. Kary, L. M. Jaramillo-Gomez, *Carbohydr. Res.*, **2000**, 324, 200-203.
- [22] R. M. Conrad, M. J. Grogan, C. Bertozzi, *Org. Lett.*, **2002**, 4(8), 1359-1361.
- [23] R. Verduyn, C. J. J. Elle, C. E. Dreef, G. A. Van der Marel, J. H. Van Boom, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1990**, 109, 591-593.
- [24] R. Plourde, M. D'Alarcao, A. R. Saltiel, *J. Org. Chem.*, **1992**, 57, 2606-2610.
- [25] W. K. Berlin, W.-S. Zhang, T. Y. Shen, *Tetrahedron*, **1991**, 47, 1-20.
- [26] A. Zapata, M. Martín-Lomás, *Carbohydr. Res.*, **1992**, 234, 93-106.
- [27] C. Jaramillo, J.-L. Chiara, M. Martín-Lomás, *J. Org. Chem.*, **1994**, 59, 3135-3141.

- [28] A. Zapata, Y. León, J. M. Mato, I. Varela-Nieto, S. Penadès, M. Martín-Lomás, *Carbohydr. Res.*, **1994**, 264, 21-31.
- [29] S. Cottaz, J. S. Brimacombe, M. A. J. Ferguson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, **1993**, 2945-2951.
- [30] S. Cottaz, J. Brimacombe, M. A. J. Ferguson, *Carbohydr. Res.*, **1995**, 270, 85-91.
- [31] S. Cottaz, J. Brimacombe, M. A. J. Ferguson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, **1995**, 1673-1678.
- [32] A. Crossman Jr., J. S. Brimacombe, M. A. J. Ferguson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, **1997**, 2769-2774.
- [33] P. J. Garegg, P. Konradsson, S. Oscarson, K. Ruda, *Tetrahedron*, **1997**, 53, 17727-17734.
- [34] K. M. Sureshan, M. S. Shashidhar, T. Praveen, T. Das, *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 4477-4503.
- [35] G. E. McCasland, E. C. Horswill, *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, 75, 4020-4026.
- [36] G. E. McCasland, J. M. Reeves, *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, 77, 1812-1814.
- [37] M. Nakajima, I. Tomida, S. Takei, *Chem. Ber.*, **1957**, 90, 246-250.
- [38] V. Plouvier, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.*, **1962**, 255, 360-362.
- [39] H. Kindl, O. Hoffmann-Ostenhof, *Monatsh. Chem.*, **1970**, 101, 1704-1711.
- [40] H. B. Merayala, B. R. Gaddam, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, **1994**, 2187-2190.
- [41] T. Hudlicky, D. A. Entwistle, K. K. Pitzer, A. J. Thorpe, *Chem. Rev.*, **1996**, 96, 1195-1220.
- [42] D. C. Billington in: *Carbohydrate Mimics*, Ed. Yves Chapleur, Wiley-VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1998**, 433-441.
- [43] M. Podeschwa, O. Plettenburg, J. vom Brocke, O. Block, S. Adelt, H.-J. Altenbach, *Eur. J. Org. Chem.*, **2003**, 1958-1972.
- [44] D. T. Gibson, M. Hensley, H. Yoshika, T. J. Mabry, *Biochemistry*, **1970**, 9, 1626-1636.
- [45] D. T. Gibson, V. Mahadevan, J. F. Davey, *J. Bacteriol.*, **1974**, 119, 930-936.
- [46] D. T. Gibson, J. R. Koch, R. E. Kallio, *Biochemistry*, **1968**, 7, 2653-2662.
- [47] H. A. J. Carless, *Tetrahedron Lett.*, **1992**, 33, 6379-6382.
- [48] H. A. J. Carless, K. Busia, Y. Dove, S. S. Malik, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, **1993**, 2505-2506.
- [49] T. Hudlicky, H. Luna, H. F. Olivo, C. Andersen, T. Nugent, J. D. Price, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, **1991**, 2907-2917.
- [50] M. Nakajima, I. Tomida, S. Takei, *Chem. Ber.*, **1959**, 92, 163-172.
- [51] R. Criegee, P. Becher, *Chem. Ber.*, **1959**, 90, 2516-2521.
- [52] Y. Sütbeyaz, H. Seçen, M. Balci, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1988**, 1330-1331.

- [53] S. Knapp, R. M. Ornaf, K. E. Rodrigues, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 5494-5495.
- [54] R. C. Cambie, N. D. Renner, P. S. Rutledge, P. D. Woodgate, *Synthetic Comm.*, **1989**, *19*, 537-546.
- [55] C. Le Drian, E. Vieira, P. Vogel, *Helv. Chim. Acta*, **1989**, *72*, 338-347.
- [56] H. A. J. Carless, O. Z. Oak, *Tetrahedron Lett.*, **1989**, *30*, 1719-1720.
- [57] H. Seçen, Y. Sütbeyaz, M. Balci, *Tetrahedron Lett.*, **1990**, *31*, 1323-1326.
- [58] C. Le Drian, J.-P. Vionnet, P. Vogel, *Helv. Chim. Acta*, **1990**, *73*, 161-168.
- [59] H. Stegelmeier, *Neue Synthesen und Reaktionen der Benzoloxide*, Dissertation, Universität zu Köln, **1979**.
- [60] H. Seçen, A. Maras, Y. Sütbeyaz, M. Balci, *Synth. Comm.*, **1992**, *22*, 2613-2619.
- [61] M. C. McIntosh, S. M. Weinreb, *J. Org. Chem.*, **1991**, *56*, 5010-5012.
- [62] Q. A. Mgani, A. J. H. Klunder, M. H. H. Nkunya, B. Zwanenburg, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, *36*, 4661-4664.
- [63] S. V. Ley, R. Downham, P. J. Edwards, J. E. Innes, M. Woods, *Contemp. Org. Synth.*, **1995**, 365-392.
- [64] J. E. Innes, P. J. Edwards, S. V. Ley, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, **1997**, 795-796.
- [65] J. Bange, A. F. Haughan, J. R. Knight, J. Sweeney, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, **1998**, 1039-1046.
- [66] R. H. Grubbs, S. Chang, *Tetrahedron*, **1998**, *54*, 4413-4450.
- [67] W.-W. Lee, S. Chang, *Tetrahedron: Asymm.*, **1999**, *10*, 4473-4475.
- [68] L. Hyltoft, R. Madsen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 8444-8452.
- [69] M. Jørgensen, E. H. Iversen, A. L. Paulsen, R. Madsen, *J. Org. Chem.*, **2001**, *66*, 4630-4634.
- [70] M. Honzumi, K. Hiroya, T. Taniguchi, K. Ogasawara, *Chem. Comm.*, **1999**, 1985-1986.
- [71] K. Ogasawara, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.*, **1999**, *57*, 957-963.
- [72] K. Kadota, M. Takeuchi, T. Taniguchi, K. Ogasawara, *Org. Lett.*, **2001**, *3*, 1769-1772.
- [73] H.-J. Altenbach, H. Stegelmeier, E. Vogel, *Tetrahedron Lett.*, **1978**, 3333-3336.
- [74] A. E. Gal, J. P. Voorstad, *J. Labelled Compd. Radiopharm.*, **1987**, *24*, 397-407.
- [75] Z.-X. Guo, A. H. Haines, S. M. Pyke, S. G. Pyke, R. J. K. Taylor, *Carbohydr. Res.*, **1994**, *264*, 147-153.
- [76] H. Miyazaki, Y. Kobayashi, M. Shiozaki, O. Ando, M. Nakajima, H. Hanzawa, H. Haruyama, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 6103-6109.
- [77] K. I. Sato, M. Bokura, M. Taniguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1994**, *67*, 1633-1640.
- [78] S. Augy-Dorey, D. H. R. Barton, S. D. Géro, B. Quidet-Sire, I. Sagnard, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1993**, 960-961.

- [79] T. Akiyama, H. Shima, M. Ohnari, T. Okazaki, S. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1993**, 66, 3760-3767.
- [80] H. Paulsen, W. von Deyn, *Liebigs Ann. Chem.*, **1987**, 133-140.
- [81] L. Yu, R. Cabrera, J. Ramirez, V. A. Malinovskii, K. Brew, P. G. Wang, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36, 2897-2900.
- [82] B. M. Trost, E. J. Hembre, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 219-222.
- [83] B. M. Trost, D. E. Patterson, E. J. Hembre, *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, 3768-3775.
- [84] C. R. Johnson, P. A. Plé, J. P. Adams, *Chem. Comm.*, **1991**, 1006-1007.
- [85] L. Dumortier, P. Liu, S. Dobbelaere, J. va der Eycken, M. Vandewalle, *Synlett*, **1992**, 243-245.
- [86] A. Patti, C. Sanfilippo, M. Piatelli, G. Nicolosi, *Tetrahedron: Asymm.*, **1996**, 7, 2665-2670.
- [87] A. Patti, C. Sanfilippo, M. Piatelli, G. Nicolosi, *Tetrahedron: Asymm.*, **1997**, 8, 2083-2084.
- [88] A. Patti, C. Sanfilippo, M. Piatelli, G. Nicolosi, *Tetrahedron: Asymm.*, **1997**, 8, 1569-1573.
- [89] A. Patti, C. Sanfilippo, M. Piatelli, G. Nicolosi, *Tetrahedron: Asymm.*, **1998**, 9, 2809-2817.
- [90] A. Patti, C. Sanfilippo, G. Nicolosi, *Tetrahedron: Asymm.*, **1999**, 10, 3273-3276.
- [91] S.-K. Chung, Y-U. Kwon, *Org. Lett.*, **2001**, 3, 3013-3016.
- [92] M. W. Miller, C. R. Johnson, *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 1582-1583.
- [93] C. R. Johnson, M. W. Miller, *J. Org. Chem.*, **1995**, 60, 6674-6675.
- [94] A. Patti, C. Sanfilippo, M. Piatelli, G. Nicolosi, *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 6458-6461.
- [95] J. T. Kohrt, J.-X. Gu, C. R. Johnson, *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 5088-5093.
- [96] H. Yoshizaki, J.-E. Bäckvall, *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 9339-9341.
- [97] F. Yamashita, T. Nagai, T. Fujimoto, Y. Nakano, H. Tukimura, *Eur. Pat. Appl.*, 91306919.1, **1991**.
- [98] T. Hudlicky, *US Pat.*, 5,306,846, **1994**.
- [99] G. Nicolosi, C. Sanfilippo, A. Patti, *Ital. Pat.*, 19990304, **2001**.
- [100] G. Legler, *Hoppe Seyler's Z. Physiol. Chem.*, **1966**, 345, 197-214.
- [101] G. Legler, *Hoppe Seyler's Z. Physiol. Chem.*, **1968**, 349, 767-774.
- [102] G. Legler, W. Loth, *Hoppe Seyler's Z. Physiol. Chem.*, **1973**, 354, 243-254.
- [103] M. Nakajima, I. Tomida, N. Kurihara, S. Takei, *Chem. Ber.*, **1959**, 92, 173-178.
- [104] G. Legler, *Mol. Cell. Biochem.*, **1973**, 2, 31-38.
- [105] G. Legler, E. Bause, *Carbohydr. Res.*, **1973**, 28, 45-52.
- [106] G. Legler, *Meth. Enzymol.*, **1977**, 46, 368-381.
- [107] Y. Kameda, N. Asano, M. Yoshikawa, K. Matsui, *J. Antibiot.*, **1980**, 33, 1575-1576.

- [108] E. Truscheit, W. Frommer, L. Müller, B. Junge, D. D. Schmidt, W. Wingender, *Angew. Chem.*, **1981**, *93*, 738-755; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1981**, *20*, 774-776.
- [109] N. S. Radin, R. R. Vunnam, *Meth. Enzymol.*, **1981**, *72*, 673-684.
- [110] G. Legler, M. Herrchen, *FEBS Lett.*, **1981**, *135*, 139-144.
- [111] C. Ziegler, G. Mersmann, *Biochim. Biophys. Acta*, **1984**, *799*, 203-208.
- [112] K. T. Cavnagh, R. A. Fischer, G. Legler, M. Herrchen, M. Z. Jones, E. Julich, R. P. Sewell-Alger, M. L. Sinnott, F.-E. Wilkinson, *Enzyme*, **1985**, *34*, 75-82.
- [113] R. A. Aleksejczyk, G. A. Berchtold, A. G. Braun, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 2554-2555.
- [114] M. V. Ganey, R. E. Padykula, G. A. Berchtold, A. G. Braun, *J. Org. Chem.*, **1989**, *54*, 2787-2793.
- [115] D. H. R. Barton, J. Camara, P. Dalko, S. D. Géro, B. Quidet-Sire, P. Stütz, *J. Org. Chem.*, **1989**, *54*, 3764-3766.
- [116] K. L. Rinehart Jr., T. Suomi, *Aminocyclitol Antibiotics*, ACS Symposium Series 125, Am. Chem. Soc., Washington D.C., **1980**.
- [117] D. A. Cox, K. Richardson, B. C. Ross in *Topics in Antibiotic Chemistry*, Vol. 1, Ed. P. G. Sammes, Ellis Horwood, Sussex, UK, **1977**.
- [118] N. Chida, K. Yamada, S. Ogawa, *Chem. Comm.*, **1991**, 588-590.
- [119] J.-B. Martin, T. Laussmann, G. Vogel, G. Klein, *J. Biol. Chem.*, **2000**, *275*, 10134-10140.
- [120] D. J. Cosgrove, M. E. Tate, *Nature*, **1963**, *200*, 568-569.
- [121] W. R. Sherman, S. L. Goodwin, K. D. Gunnell, *Biochemistry*, **1971**, *10*, 3491-3499.
- [122] S. H. Bates, R. B. Jones, C. J. Bailey, *Brit. J. Pharmacol.*, **2000**, *130*, 1944-1948.
- [123] H. K. Ortmeier, N. Bodkin, J. Larner, B. C. Hansen, *Endocrinol.*, **1993**, *132*, 640-645.
- [124] K. Bruzik, A. Hakeem, M.-D. Tsai, *Biochemistry*, **1994**, *33*, 8367-8374.
- [125] E. R. Seaquist, R. Gruetter, *Magn. Reson. Med.*, **1998**, *39*, 313-316.
- [126] B. Narasimham, G. PliskaMatyshalk, R. Kinnard, S. Carstensen, M. A. Ritter, L. von Weymarn, P. P. N. Murthy, *Plant Physiol.*, **1997**, *113*, 1385-1393.
- [127] Y. H. H. Lien, T. Michaelis, R. A. Moats, B. D. Ross, *Life Sci.*, **1994**, *54*, 1507-1512.
- [128] B. V. L. Potter, D. Lampe, *Angew. Chem.*, **1995**, *107*, 2085-2125; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 1933-1972.
- [129] R. F. Irvine, M. J. Schell, *Nature Reviews*, **2001**, *2*, 327-338.
- [130] H. Streb, R. F. Irvine, M. J. Berridge, I. Schulz, *Nature*, **1983**, *306*, 67-69.
- [131] R. F. Irvine, M. J. Berridge, I. Schulz, *Nature*, **1984**, *312*, 315-321.
- [132] C. Liu, R. J. Davis, S. R. Nahorski, S. Ballereau, B. Spiess, B. V. L. Potter, *J. Med. Chem.*, **1999**, *42*, 1991-1998.
- [133] S. J. Mills, C. Liu, B. V. L. Potter, *Carbohydr. Res.*, **2002**, *337*, 1795-1801.

- [134] S. J. Mills, K. Backers, C. Erneux, B. V. L. Potter, *Org. Biomol. Chem.*, **2003**, *1*, 3546-3556.
- [135] S. J. Mills, A. M. Riley, C. Liu, M. F. Mahon, B. V. L. Potter, *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 6207-6214.
- [136] G. Horne, S. J. Mills, B. V. L. Potter, *Carbohydr. Res.*, **2004**, *339*, 51-65.
- [137] S. Adelt, O. Plettenburg, R. Stricker, G. Reiser, H.-J. Altenbach, G. Vogel, *J. Med. Chem.*, **1999**, *42*, 1262-1273.
- [138] O. Plettenburg, S. Adelt, G. Vogel, H.-J. Altenbach, *Tetrahedron: Asymm.*, **2000**, *11*, 1057-1061.
- [139] M. A. L. Podeschwa, O. Plettenburg, H.-J. Altenbach, *Org. Biomol. Chem.*, **2003**, *1*, 1919-1929.
- [140] J. R. Falck, U. M. Krishna, J. H. Capdevila, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, *40*, 8771-8774.
- [141] B. M. Trost, D. E. Patterson, E. J. Hembre, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 10834-10835.
- [142] C. Dinkel, C. Schultz, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, *44*, 1157-1159.
- [143] S. A. Blackman, R. L. Obendorf, A. C. Leopold, *Plant Physiol.*, **1992**, *100*, 225-230.
- [144] Y. Chen, J. S. Burris, *Crop Sci.*, **1990**, *30*, 971-975.
- [145] W. Tanner, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **1969**, *165*, 726-742.
- [146] C. Zimmer, *Discover*, **1998**, *8*, 86-94.
- [147] L. Schofield, S. D. Tachado, *Immunol. Cell Biol.*, **1996**, *74*, 555-563.
- [148] A. R. Saltiel, J. A. Fox, P. Sherline, P. Cuatrecasas, *Science*, **1986**, *233*, 967-972.
- [149] D. E. Misek, A. R. Saltiel, *J. Biol. Chem.*, **1992**, *267*, 16266-16273.
- [150] A. R. Saltiel, *J. Bioenerg. Biomembr.*, **1991**, *23*, 29-41.
- [151] R. Dettmann, *VSG-GPI-Ankerfragmente aus Trypanosoma brucei - Eine neuartige Synthesestrategie*, Dissertation, Universität zu Köln, **2001**.
- [152] K. Pekari, D. Tailler, R. Weingart, R. R. Schmidt, *J. Org. Chem.*, **2001**, *66*, 7432-7442.
- [153] Y.-H. Ahn, Y.-T. Chang, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 3543-3547.
- [154] S. J. Angyal, C. G. MacDonald, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 4116-4122.
- [155] P. J. Garegg, T. Iversen, R. Johansson, B. Lindberg, *Carbohydr. Res.*, **1984**, *130*, 322-326.
- [156] J.-L. Montchamp, F. Tian, M. E. Hart, J. W. Frost, *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 3897-3899.
- [157] T. G. Mayer, B. Kratzer, R. R. Schmidt, *Angew. Chem.*, **1994**, *106*, 2289-2293; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, 2046-2049.
- [158] B. Kratzer, T. G. Mayer, R. R. Schmidt, *Tetrahedron Lett.*, **1993**, *34*, 6881-6884.

- [159] a) S. M. Roberts, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **2001**, 1475-1499.  
b) D. Kadereit, H. Waldmann, *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 3367-3396.  
c) S. M. Roberts, *Tetrahedron*, **2004**, *60*, 499-500.  
d) G. Carrea, S. Riva, *Angew. Chem.*, **2000**, *112*, 2312-2341; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, *39*, 2226-2254.
- [160] R. D. Schmid, R. Verger, *Angew. Chem.*, **1998**, *110*, 1694-1720; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, *37*, 1608-1633.
- [161] a) D. Bianchi, A. Bosetti, P. Golini, P. Cesti, C. Pina, *Tetrahedron: Asymm.*, **1997**, *8*, 817-819.  
b) K. Nakamura, K. Takenaka, *Tetrahedron: Asymm.*, **2002**, *13*, 415-422.
- [162] P. J. Kocieski, *Protecting groups*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1994**.
- [163] S. V. Ley, R. Leslie, P. D. Tiffin, M. Woods, *Tetrahedron Lett.*, **1992**, *33*, 4767-4770.
- [164] S. V. Ley, G.-J. Boons, R. Leslie, M. Woods, D. M. Hollinshead, *Synthesis*, **1993**, 689-692.
- [165] S. V. Ley, H. W. M. Priepe, S. L. Warriner, *Angew. Chemie*, **1994**, *106*, 2410-2412; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, 2290-2292.
- [166] a) T. Ziegler, *Angew. Chem.*, **1994**, *106*, 2362-2365; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, 2272-2276.  
b) S. V. Ley, D. K. Baeschlin, D. J. Dixon, A. C. Foster, S. J. Ince, H. W. M. Priepe, D. J. Reynolds, *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 53-80.
- [167] E. Osawa, H. Musso, *Angew. Chem.*, **1983**, *95*, 1-12; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1983**, *22*, 1-12.
- [168] P. Ciuffreda, L. Alessandrini, C. Terraneo, E. Santaniello, *Tetrahedron: Asymm.*, **2003**, *14*, 3197-3201.
- [169] Y. Yamazaki, K. Hosono, *Tetrahedron Lett.*, **1990**, *31*, 3895-3896.
- [170] L. Panza, S. Brasca, S. Riva, G. Russo, *Tetrahedron: Asymm.*, **1993**, *4*, 931-932.
- [171] S. Tokuyama, T. Yamano, I. Aoki, K. Takanohashi, K. Nakahama, *Chem. Lett.*, **1993**, 741-744.
- [172] T. K. M. Shing, E. K. W. Tam, V. W.-F. Tai, I. H. F. Chung, Q. Jiang, *Chem. Eur. J.*, **1996**, *2*, 50-57.
- [173] Y. I. Sibrikov, A. E. Stepanov, V. I. Shvets, *Zhurnal Organicheskoi Khimii*, **1986**, *22*, 1212-1218.
- [174] a) H. C. Kolb, M. S. VanNieuwenhze, K. B. Sharpless, *Chem. Rev.*, **1994**, *94*, 2483-2547.  
b) J. K. Cha, N.-S. Kim, *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 1761-1795.  
c) C. Bonini, G. Rigbi, *Tetrahedron*, **2002**, *58*, 4981-5021.
- [175] T. G. Mayer, R. R. Schmidt, *Liebigs Ann./Recueil*, **1997**, 859-863.

- [176] R. E. Parker, N. S. Isaacs, *Chem. Rev.*, **1959**, *59*, 737-794.
- [177] a) D. L. Hughes, *Org. Prep. Proc. Int.*, **1996**, *28*, 127-164.  
b) D. L. Hughes, *Organic Reactions*, **1992**, *42*, 335-656.
- [178] J. Y. Savoie, P. Brassard, *Can. J. Chem.*, **1971**, *49*, 3515-3523.
- [179] R. Keller, E. Konz, *HOECHST AG*, Ger. Offen, DE 3017393, **1981**.
- [180] D. R. Henton, B. L. Chenard, J. S. Swenton, *Chem. Comm.*, **1979**, 326-327.
- [181] P. Binger, B. Biedenbach, *Chem. Ber.*, **1987**, *120*, 601-605.
- [182] J. E. Heller, A. S. Dreiding, B. R. O'Connor, H. E. Simmons, G. L. Buchanan, R. A. Raphael, R. Taylor, *Helv. Chim. Acta*, **1973**, *56*, 272-280.
- [183] G. A. Jeffrey, J. Buschmann, C. W. Lehmann, P. Luger, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 7218-7219.
- [184] T. K. M. Shing, V. W.-F. Tai, E. K. W. Tam, *Angew. Chem.*, **1994**, *106*, 2408-2409; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, 2312-2313.
- [185] R. K. Chaturvedi, J. Adams, E. H. Cordes, *J. Org. Chem.*, **1968**, *33*, 1652-1653.
- [186] A. J. Stern, J. S. Swenton, *J. Org. Chem.*, **1989**, *54*, 2953-2958.
- [187] I. E. Markó, A. Ates, A. Gautier, B. Leroy, J.-M. Plancher, Y. Quesnel, J.-C. Vanherck, *Angew. Chem.*, **1999**, *111*, 3411-3413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, *38*, 3207-3209.
- [188] K. Tanaka, F. Toda, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 1025-1074.
- [189] A. Fadel, R. Yefsah, J. Salaün, *Synthesis*, **1987**, 37-40.
- [190] J.-L. Luche, A. L. Gemal, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 5848-5849.
- [191] A. L. Gemal, J.-L. Luche, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 5454-5459.
- [192] R. J. Kazlauskas, A. N. E. Weissfloch, A. T. Rappaport, L. A. Cuccia, *J. Org. Chem.*, **1991**, *56*, 2656-2665.
- [193] P. Grochulski, F. Bouthillier, R. Kazlauskas, A. N. Serreqi, J. D. Schrag, E. Ziomek, M. Cygler, *Biochemistry*, **1994**, *33*, 3494-3500.
- [194] A. N. E. Weissfloch, R. J. Kazlauskas, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 6959-6969.
- [195] B.-V. Ngyen, O. Nordin, C. Vörde, E. Hedenström, H.-E. Högberg, *Tetrahedron: Asymm.*, **1997**, *8*, 983-986.
- [196] S. N. Ahmed, R. J. Kazlauskas, A. H. Morinville, P. Grochulski, J. D. Schrag, M. Cygler, *Biocatalysis*, **1994**, *9*, 209-225.
- [197] L. E. Janes, R. J. Kazlauskas, *Tetrahedron: Asymm.*, **1997**, *8*, 3719-3733.
- [198] V. Schurig, *Kontakte (Darmstadt)*, **1985**, *2*, 22-36.
- [199] T. Williams, R. G. Pitcher, P. Bommer, J. Gutzwiller, M. Uskokovic, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, 1871-1873.
- [200] M. J. P. Harger, *Chem. Comm.*, **1976**, 555-556.

- [201] M. I. Kabachnik, T. A. Mastryukova, E. I. Fedin, M. S. Vaisberg, L. L. Morozov, P. Petrovsky, A. E. Shipov, *Tetrahedron*, **1976**, 32, 1719-1728.
- [202] M. I. Kabachnik, *Phosphorus Sulfur*, **1977**, 3, 239-246.
- [203] M. I. Kabachnik, *Russ. Chem. Rev.*, **1978**, 47, 821-847.
- [204] D. Magdziak, S. J. Meek, T. R. R. Pettus, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 1383-1430.
- [205] J. Marco-Contelles, M. T. Molina, S. Anjum, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 2857-2899.
- [206] K. Alder, F. H. Flock, H. Beumling, *Chem. Ber.*, **1960**, 93, 1896-1899.
- [207] R. Keller, HOECHST AG, Ger. Offen, DE 30 45 680, **1980**.
- [208] W. Adam, Y.-Y. Chan, D. Cremer, J. Gauss, D. Scheutzow, M. Schindler, *J. Org. Chem.*, **1987**, 52, 2800-2803.
- [209] W. Adam, A. Schönberger, *Tetrahedron Lett.*, **1992**, 33, 53-56.
- [210] I. Gerstenberger, M. Hansen, A. Mauvais, R. Wartchow, E. Winterfeldt, *Eur. J. Org. Chem.*, **1998**, 643-650.
- [211] H. Paulsen, W. Roeben, F. R. Heiker, *Chem. Ber.*, **1981**, 114, 3242-3252.
- [212] H. A. J. Carless, O. Z. Oak, *Chem. Comm.*, **1991**, 2, 61-62.
- [213] J.-N. Heo, E. B. Holson, W. R. Roush, *Org. Lett.*, **2003**, 10, 1697-1700.

## Kurzzusammenfassung

Kondurite und deren Abkömmlinge fungieren als Glykosidase-Inhibitoren und sind wertvolle Syntheseintermediate zur Darstellung von Inositen, die ihrerseits vielfältige biologische Funktionen erfüllen. So sind phosphorylierte *myo*-Inosite ein elementarer Bestandteil der intrazellulären Signaltransduktion, ebenso enthalten Glykanphosphatidylinosit-(GPI)-Anker - Glykophospholipide, die Proteine an die Membranen eukaryontischer Zellen binden - einen phosphorylierten *myo*-Inosit-Baustein; dessen chemische Synthese verläuft über aufwendige Chromatographien sowie eine Racematspaltung und lieferte bisher nur mäßige Ausbeuten. In dieser Arbeit wurde eine Vielzahl schutzgruppendifferenzierter enantiomerenreiner Kondurite B-Abkömmlinge in ausgezeichneten Ausbeuten dargestellt; hierbei wurden sowohl chemische als auch chemoenzymatische Verfahren angewendet, bei denen sich Lipozym<sup>®</sup>, eine immobilisierte Lipase aus dem Pilz *Mucor miehei*, als universeller Biokatalysator für Racematspaltungen sowie regioselektive Acylierungs- bzw. Deacylierungsschritte herausstellte. Die erhaltenen Kondurite B können durch eine nachfolgende *cis*-Dihydroxylierung in die entsprechenden, mit unterschiedlichen Schutzgruppen versehenen *myo*-Inosite überführt werden, die wiederum als Syntheseäquivalente des *myo*-Inosit-Bausteins in GPI-Ankersynthesen dienen sollen.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde ausgehend von durch zwei Ethylenacetale geschütztem 1,4-Benzochinon ein neues Synthesekonzept für racemische und enantiomerenreine schutzgruppendifferenzierte Abkömmlinge der Kondurite C und D entwickelt. Schlüsselschritt hierbei war eine Eisen(III)chlorid vermittelte solvensfreie Monodeacetalisierung, die zu den jeweiligen MICHAEL-Systemen führte, die ihrerseits großes synthetisches Potential besitzen. Ebenso konnte aus demselben geschützten 1,4-Benzochinon ein Monoepoxid erhalten werden, dessen eine Acetalfunktion mineralsauer katalysiert entfernt werden konnte und einen Synthesebaustein lieferte, der aufgrund der Vielzahl seiner funktionellen Gruppen einen universellen Synthesebaustein für nachfolgende Umwandlungen darstellt.

## Abstract

Conduritols and their derivatives act as inhibitors of glycosidases and are synthetic intermediates for the preparation of inositols which themselves have various biological functions. *Myo*-inositol phosphates play an important role in cell signalling as second messengers, and glycanphosphatidylinositol(GPI)-anchors - glycopospholipids which attach proteins to eucaryotic cell membranes - also contain a *myo*-inositol phosphate. The *myo*-inositol derivatives needed for chemical GPI-anchor synthesis are available only in poor yields so far. In this work a practical route is described for the preparation of a wide variety of enantiomerically pure conduritols B derivatives which contain different protecting groups. The potential of this approach was demonstrated by the use of both chemical and chemoenzymatical methods, in which Lipozym<sup>®</sup>, an immobilized Lipase from fungus *mucor miehei* turned out to be a universal biocatalyst for kinetic racemic resolutions as well as regioselective acylating or deacylating steps, respectively. The conduritols B derivatives can be transferred into the corresponding *myo*-inositol derivatives by simple *cis*-dihydroxylation of the double bond, the derived *myo*-inositol derivatives can then be used for the preparation of GPI-anchors.

In the second part of this work, 1,4,9,12-Tetraoxa-dispiro[4.2.4.2]tetradeca-6,13-diene was used as starting material for the synthesis of a variety of racemic and enantiomerically pure conduritols C and D derivatives containing different protecting groups. Key step during this approach was an anhydrous iron(III) chloride catalyzed solvent-free cleavage of only one acetal function. The MICHAEL-systems derived by this method are valuable synthetic intermediates themselves. 1,4,9,12-Tetraoxa-dispiro[4.2.4.2]tetradeca-6,13-diene was also epoxidized, the product was converted into the corresponding monoacetal by treatment with mineral acid either without cleavage of the second acetal function nor opening of the epoxide ring. This led to a synthetic intermediate with a multitude of functional groups being an interesting tool for subsequent reactions.

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren und Dozenten:

D. Arlt, W. Bähr, A. Berkessel, H. Budzikiewicz, A. Czybulka, U. Deiters, H.-J. Düssel, H. Eckau, O. Ermer, M. Féher, K. Glinka, A. G. Griesbeck, W. Grimme, M. Gutmann, J. Hahn, U. Halbritter, G. Ilgenfritz, W. Jung, C. H. Kann, W. Klug, Th. Kruck, M. Lausmann, D. Meuser, G. Meyer, D. Naumann, A. Pfaltz, K. D. Pfeifer, M. Pohl, H. Schmickler, T. Schmidt, K. Sistemich, K. Taraz, B. Tieke, G. Trafara, F. Wasgestian, D. Woermann, Th. Ziegler.

## Lebenslauf

**Name:** Martin Michael Lang

**Geburtsdatum:** 18. Mai 1972

**Geburtsort:** Köln

**Eltern:** Dr. Hermann Lang † (Rundfunkjournalist)  
Nina Lang, geb. Langrock

**Konfession:** Römisch-Katholisch

**Schulbildung:** 1978-1980 Kath. Grundschule Frankenforst, 51427 Berg. Gladbach  
1980-1982 Kath. Grundschule Buchmühle, 51465 Berg. Gladbach  
1982-1991 Dietrich-Bonhoeffer-Gymnasium, 51469 Berg. Gladbach

**Wehrdienst:** 1991-1992 Bundesluftwaffe, 57339 Erndtebrück und 51645 Gummersbach

**Studium:** Oktober 1992 Beginn des Chemiestudiums an der Universität zu Köln

Oktober 1995 Diplom-Chemiker-Vorprüfung

Februar 1999 Diplom-Chemiker-Hauptprüfung

März-September 1999 Diplomarbeit unter der wissenschaftlichen Anleitung von Prof. Dr. Th. Ziegler über „Untersuchungen zur Darstellung von Biokonjugaten mittels UGI-Mehrkomponentenreaktionen“

Dezember 1999 Beginn der Doktorarbeit unter der wissenschaftlichen Anleitung von Prof. Dr. Th. Ziegler an der Universität zu Köln

Februar 2001 Fortsetzung der Doktorarbeit an der Eberhard-Karls Universität Tübingen unter der wissenschaftlichen Anleitung von Prof. Dr. Th. Ziegler