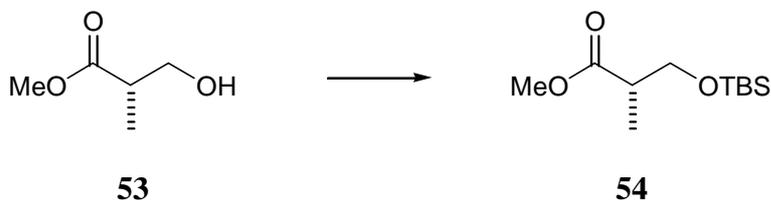


## 11.2 Synthese des C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>-Fragments (Baustein A)

### (*S*)-3-(*tert.*-Butyl-dimethylsilyloxy)-2-methyl-propionsäuremethylester (**54**)



11.8 g (100 mmol) (*S*)-Methyl-3-hydroxy-2-methylpropionat “(*S*)-Roche-Ester“ werden mit 13.3 g (2.0 eq) Imidazol in 200 ml DMF vorgelegt und bei Eiskühlung mit 19.6 g (1.3 eq) TBS-Chlorid versetzt. Nach 16 h wird die Lösung mit 2 ml Methanol versetzt und weitere 4 h gerührt.

Zur Aufarbeitung wird der Ansatz mit Ether/Hexan und Wasser aufgenommen. Nach dem Trennen der Phasen wird die wäßrige Phase noch zweimal nachextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden gegen Brine geschüttelt, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum vom Solvens befreit. Nach dem Abziehen des restlichen Methylsilylethers im Hochvakuum erhält man 22.51 g (97%) Silylether **54** als farbloses Öl.

$R_f = 0.7$  (Hex/EE 1:1), blau (mit Cersulfat);

<sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 3.73$  (dd,  $J = 10 + 7$  Hz, 1 H, H-3), 3.63 (s, 3 H, OMe), 3.60 (dd,  $J = 10 + 7$  Hz, 1 H, H'-3), 2.67-2.53 (m, 1H, H-2), 1.09 (d,  $J = 7.5$  Hz, 3 H, Me), 0.83 (s, 9 H, Si-tBu), -0.01 (s, 6 H, Si-Me);

<sup>13</sup>C-NMR (67.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 175.32, 65.16, 51.35, 42.45, 25.68, 18.11, 13.35, -5.61$ ;

MS (EI, 70 eV, 40°C):  $m/e = 217$  (2.5%, M – CH<sub>3</sub>), 201 (4.8%, M – OCH<sub>3</sub>), 175 (83%, M – tBu), 119 (34%), 89 (100%), 73 (20%), 59 (15%);

$[\alpha]_D^{20} = +18.0$  (c1.87, CHCl<sub>3</sub>) [Lit.<sup>112</sup> + 18.1 (c4.03, CHCl<sub>3</sub>)];

**C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>Si** (232.398).

<sup>112</sup> E. J. Thomas\*, J. W. F. Whitehead *J. Chem. Soc. Perkin Trans I* **1989**, 507-518.

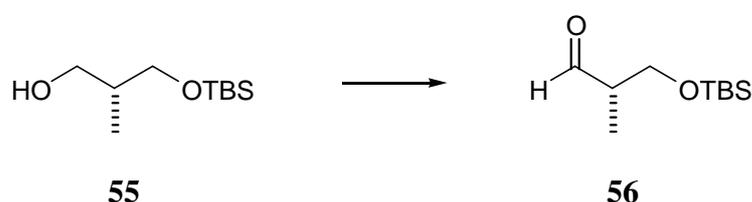


**MS** (EI, 70 eV, 40°C):  $m/e = 189$  (0.42%, M – CH<sub>3</sub>), 147 (27%, M – tBu), 105 (32%), 75 (100%, Me<sub>2</sub>SiOH);

$[\alpha]_D^{20} = +10.4$  (c1.48, CHCl<sub>3</sub>);

**C<sub>10</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>Si** (204.388).

**(S)-3-tert.-Butyldimethylsilyloxy-2-methyl-propanal (56)**



Zu einer Lösung von 8.4 ml (91.3 mmol, 1.1 eq) Oxalylchlorid und 200 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden bei -60°C 14.7 ml (2.5 eq) DMSO langsam zugetropft (Gasentwicklung). Nach 5 min werden 17.0 g (83.0 mmol) Alkohol **55** in 70 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zugetropft, wobei die klare Lösung trübe wird. Man rührt 20 min nach, wobei die Lösung bis -50°C ansteigen darf. Bei dieser Temperatur werden 73 ml Hünig-Base zugetropft, 5 min gerührt und anschließend die Kühlung entfernt.

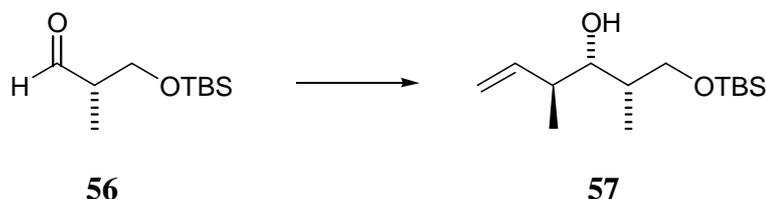
Zur Aufarbeitung werden 400 ml Wasser zugegeben, die Phasen getrennt und die wäßrige Phase mit Ether nachextrahiert. Die vereinigten organischen Phase werden nacheinander mit 1 N HCl, Wasser, NaHCO<sub>3</sub>-Lsg., Wasser und Brine gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO<sub>4</sub> und Entfernen des Solvens im Vakuum erhält man 16.8 g (100%) Rohaldehyd **56**, der sofort weiter umgesetzt wird.

**R<sub>f</sub>** = 0.7 (Hex/EE 1:1), blau (mit Cersulfat);

**<sup>1</sup>H-NMR** (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 9.90$  (d,  $J = 2$  Hz, 1 H, CHO), 3.83 (dd,  $J = 10.5 + 5.5$  Hz, 1 H, H-3), 3.76 (dd,  $J = 10 + 6.5$  Hz, 1 H, H-3), 2.57-2.42 (m, 1H, H-2), 1.05 (d,  $J = 7.5$  Hz, 3 H, Me), 0.84 (s, 9 H, Si-tBu), 0.02 (s, 6 H, Si-Me);

**<sup>13</sup>C-NMR** (67.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 204.59, 63.40, 48.76, 25.74, 18.18, 10.24, -5.57$ ;

**C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>Si** (202.372).

**(2*S*,3*R*,4*S*)-1-*tert.*-Butyldimethylsilyloxy-3-hydroxy-2,4-dimethyl-5-hexen (57)**

Zu 2.0 g Molsieb (4Å, feingepulvert) in 75 ml abs. Toluol werden 36.9 g (124 mmol, 1.5 eq) frisch hergestelltes Crotylboronat **59** in 100 ml Toluol zugegeben und 10 min bei RT gerührt. Es wird auf -78°C abgekühlt und 16.8 g (83 mmol) Aldehyd **56** in 75 ml Toluol über einen Zeitraum von 2 h zugetropft (Dosierpumpe). Man läßt 16 h bei -78°C rühren.

Die Reaktion wird durch Zugabe von 0.5 g Natriumborhydrid in 10 ml Ethanol bei -78°C abgebrochen. Man läßt auf 0°C auftauen, gibt 220 ml 1 N NaOH zu und rührt 2 h. Dann wird mit 250 ml H<sub>2</sub>O versetzt, die Phasen getrennt und die Wasserphase 2 mal mit 250 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten org. Phasen werden mit Brine gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum vom Solvens befreit.

Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hex/EE 3:1) und anschließender HPLC-Trennung (2% EE/Hexan, **57a**: Rt = 3.7 min, **57**: Rt = 4.7 min) erhält man 17.2 g (80%) Triade **57** als farbloses Öl. Das Diastereomerenverhältnis **57/57a** beträgt 97 : 3.

**R<sub>f</sub>** = 0.55 (Hex/EE 3:1), blau;

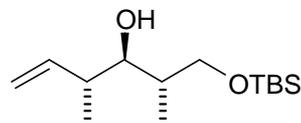
**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.81 (ddd, *J* = 17 + 10 + 8.5 Hz, 1 H, H-5), 5.14-5.03 (m, 2 H, H-6), 3.70 (dd, *J* = 5 + 2 Hz, 2 H, H-1), 3.51 (dt, *J* = 8.5 + 2 Hz, 1 H, H-3), 2.75 (d, *J* = 2 Hz, 1 H, OH), 2.34-2.16 (m, 1H, H-4), 1.86-1.70 (m, 1 H, H-2), 0.90 (d, *J* = 7.5 Hz, 3 H, Me), 0.89 (d, *J* = 7.5 Hz, 3 H, Me), 0.84 (s, 9 H, Si-*t*Bu), 0.01 (s, 6 H, Si-Me<sub>2</sub>);

**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 142.08, 115.08, 76.73, 68.32, 41.79, 36.32, 25.87, 18.21, 16.65, 9.37, -5.55, -5.58;

**MS** (EI, 70 eV, 60°C): *m/e* = 258 (0.10%, M<sup>+</sup>), 243 (0.28%, M - CH<sub>3</sub>), 205 (1.5%), 203 (30%, M - C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>), 145 (56%), 115 (27%), 109 (100%), 105 (49%), 89 (31%), 75 (94%), 73 (48%), 67 (18%), 59 (13%), 55 (17%);

**IR** (KBr, Film): ν = 3507br, 2957s, 2929s, 2858s, 1639m, 1472m, 1463m, 1389w, 1361w, 1256s, 1095s, 1005m, 939w, 910m, 837s, 776s, 679m, 668m cm<sup>-1</sup>;

$[\alpha]_D^{20} = -3.6$  (c1.51,  $\text{CHCl}_3$ ) [Lit.<sup>113</sup>  $-3.9$  (c2.1,  $\text{CHCl}_3$ )];



(2*S*, 3*S*, 4*R*)-Minderdiastereomer (**57a**)

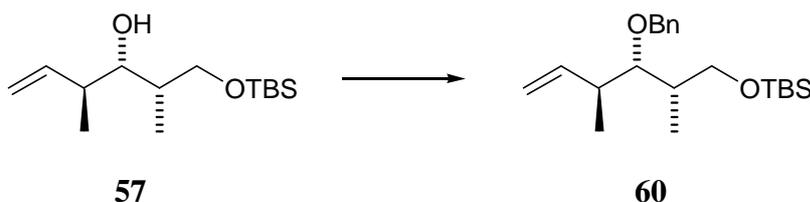
**<sup>1</sup>H-NMR** (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.90$  (ddd,  $J = 18 + 9.5 + 8$  Hz, 1 H, H-5), 5.06-4.97 (m, 2 H, H-6), 3.73 (bs, 1 H, OH), 3.72 (dd,  $J = 10 + 4.5$  Hz, 1 H, H-1), 3.58 (dd,  $J = 10 + 8$  Hz, 1 H, H-1), 3.42-3.28 (m, 1 H, H-3), 2.41-2.25 (m, 1H, H-4), 1.82-1.68 (m, 1 H, H-2), 1.08 (t,  $J = 7.5$  Hz, 3 H, 4-Me), 0.88 (s, 9 H, Si-tBu), 0.80 (d,  $J = 7.5$  Hz, 3 H, 2-Me), 0.05 (s, 6 H, Si-Me<sub>2</sub>);

**<sup>13</sup>C-NMR** (67.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 139.90, 114.76, 80.06, 68.54, 41.22, 37.08, 25.76, 18.04, 17.67, 13.34, -5.69, -5.71$ ;

$[\alpha]_D^{20} = +6.5$  (c2.18,  $\text{CHCl}_3$ ).

**C<sub>14</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>Si** (258.480).

(2*S*, 3*R*, 4*S*)-1-*tert.*-Butyldimethylsilyloxy-3-benzyloxy-2,4-dimethyl-5-hexen (**60**)



Eine Lösung von 0.39 g (1.5 mmol) Triade **57** in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird mit 0.56 ml (0.76 g, 2.0 eq) 2,2,2-Trichloracetimid säure-benzyloxyester (Bundles Reagenz) versetzt. Bei 0°C werden nun 54 ml (0.3 mmol, 0.2 eq) Trifluormethansulfonsäure-trimethylsilyloxyester (TMS-Tf) zugetropft. Man läßt langsam auftauen und rührt noch 16 h bei RT.

Zur Aufarbeitung wird der Ansatz bei 0°C mit ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gequentscht. Man trennt die Phasen, wäscht die Wasserphase zweimal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und trocknet die organische Phase über  $\text{MgSO}_4$ . Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum nimmt man den Rückstand in Hexan auf und trennt ausgefallenes Trichloracetamid über eine G4-Fritte ab.

<sup>113</sup> W. R. Roush\*, A. D. Palkowitz, K. Ando *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6348-6359.

Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hex/EE 20:1) erhält man 370 mg (71%) Benzylether **60** sowie 88 mg (18%) Dibenzoat **61** jeweils als farbloses Öl.

$R_f = 0.60$  (Hex/EE 10:1), blau;

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.38-7.25$  (m, 5 H, Ar-H), 5.95 (ddd,  $J = 17.5 + 10 + 8.5$  Hz, 1 H, H-5), 5.08 (d,  $J = 17.5$  Hz, 1 H, H-6), 5.02 (d,  $J = 10$  Hz, 1 H, H-6),  $\delta_A = 4.63$ ,  $\delta_B = 4.53$  (AB-System,  $J = 11.5$  Hz, 2 H, OCH<sub>2</sub>Ph), 3.60-3.44 (m, 2 H, H-1), 3.39 (dd,  $J = 7.5 + 3.5$  Hz, 1 H, H-3), 2.57-2.41 (m, 1 H, H-4), 1.95-1.80 (m, 1 H, H-2), 1.01 (d,  $J = 7.5$  Hz, 3 H, 4-Me), 0.92 (d,  $J = 7.5$  Hz, 3 H, 2-Me), 0.90 (s, 9 H, Si-tBu), 0.03 (s, 6 H, Si-Me<sub>2</sub>);

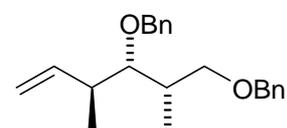
**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 142.02$ , 139.30, 128.17, 127.54, 127.23, 114.08, 83.07, 74.47, 65.62, 41.00, 38.40, 25.92, 18.23, 17.11, 11.24, -5.37;

**MS** (EI, 70 eV, 60°C):  $m/e = 348$  (0.30%, M<sup>+</sup>), 333 (0.15%, M - CH<sub>3</sub>), 317 (14%), 293 (12%, M - C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>), 201 (14%), 145 (23%), 115 (18%), 109 (22%), 91 (100%), 73 (19%), 75 (15%);

**IR** (KBr, Film):  $\nu = 3067w$ , 3031w, 2957s, 2929s, 2857s, 1768w, 1641w, 1497w, 1471m, 1463m, 1388w, 1360w, 1254s, 1092s, 1069, 1028m, 1006m, 911w, 837s, 776s, 732m, 696m, 668m cm<sup>-1</sup>;

$[\alpha]_D^{20} = +15.4$  (c1.97, CHCl<sub>3</sub>);

<b>C<sub>21</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>Si</b>	(348.607)	<b>ber.:</b>	<b>C</b> 72.35	<b>H</b> 10.41
		<b>gef.:</b>	<b>C</b> 72.01	<b>H</b> 9.62.



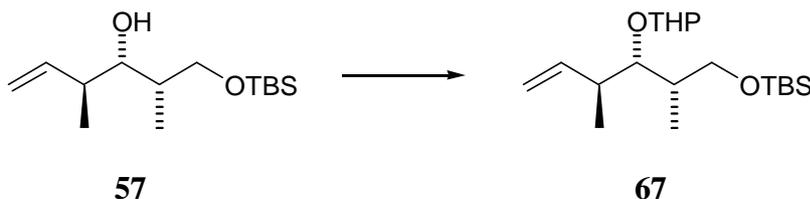
**(2S,3R,4S)-1,3-Dibenzyloxy-2,4-dimethyl-5-hexen (61)**

**<sup>1</sup>H-NMR** (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.41-7.25$  (m, 10 H, Ar-H), 5.94 (ddd,  $J = 17.5 + 10 + 8$  Hz, 1 H, H-5), 5.02 (d,  $J = 17.5$  Hz, 1 H, H-6), 5.00 (d,  $J = 10$  Hz, 1 H, H-6), 4.63-4.37 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>Ph), 3.49-3.30 (m, 3 H, H-1, H-3), 2.52-2.38 (m, 1H, H-4), 2.14-2.00 (m, 1 H, H-2), 1.02 (t,  $J = 7.5$  Hz, 3 H, Me), 0.96 (d,  $J = 7.5$  Hz, 3 H, Me);

**<sup>13</sup>C-NMR** (67.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 141.94$ , 128.39, 128.33, 128.18, 127.78, 127.71, 127.62, 127.57, 127.28, 114.24, 83.14, 74.52, 72.98, 72.07, 41.04, 36.01, 17.07, 11.41 ppm;

$C_{22}H_{28}O_2$  (324.471).

(2*S*,3*R*,4*S*)-1-*tert*-Butyldimethylsilyloxy-3-tetrahydropyranoyloxy-2,4-dimethyl-5-hexen  
(67)



Eine Lösung von 2.92 g (11.3 mmol) **57** in 40 ml  $CH_2Cl_2$  wird mit 10.4 ml (10 eq) 3,4-Dihydro-2-pyran und 0.3 g PPTS versetzt und 40 h bei RT gerührt.

Zur Aufarbeitung wird der Ansatz mit ges.  $NaHCO_3$ -Lsg. versetzt und die Phasen getrennt. Die wäßrige Phase wird mit  $CH_2Cl_2$  nachextrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden mit Brine gewaschen, über  $MgSO_4$  getrocknet und im Vakuum vom Solvens befreit. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hex/EE 20:1) erhält man 3.44 g (89%) THP-Ether **67** als farbloses Öl.

$R_f = 0.5$  (Hex/EE 10:1), blau;

$^1H$ -NMR (250 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 5.96/5.80$  (ddd,  $J = 17.5 + 10 + 7.5$  Hz, 1 H, H-5), 5.06-5.00 (m, 1 H, H-6), 4.99-4.92 (m, 1 H, H-6), 4.61-4.44 (m, 1 H, [THP]CH-O), 4.00-3.84 (m, 1 H, H-3), 3.66-3.56 (m, 1 H, H-1), 3.53-3.36 (m, 3 H, H-1, [THP]CH<sub>2</sub>O), 2.52-2.36 (m,  $J = 7.5$  Hz, 1 H, H-4), 1.87-1.63 (m, 3 H, H-2, [THP]CH<sub>2</sub>), 1.63-1.41 (m, 4 H, [THP]CH<sub>2</sub>), 1.05/0.97 (d,  $J = 7.5$  Hz, 3 H, 4-Me), 0.90/0.86 (d,  $J = 7.5$  Hz, 3 H, 2-Me), 0.87 (s, 9 H, Si-tBu), 0.02 (s, 6 H, Si-Me<sub>2</sub>);

$^{13}C$ -NMR (62.9 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 194.73, 194.07, 163.56, 161.68, 132.44, 131.69, 101.31, 100.52, 81.51, 81.21, 65.64, 65.12, 63.89, 63.68, 40.97, 40.15, 38.67, 38.56, 31.17, 31.01, 25.88, 25.32, 20.72, 20.47, 18.24, 18.18, 16.63, 16.44, 11.80, 10.95, -5.39, -5.46$ ;

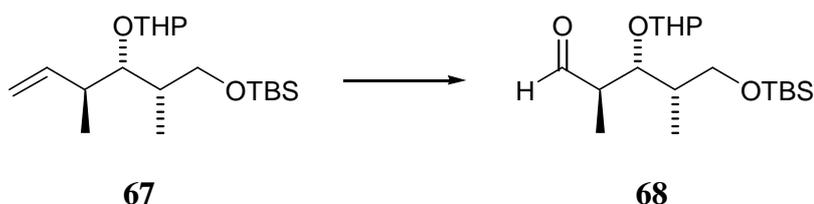
MS (EI, 70 eV, 60°C):  $m/e = 342$  (0.06%, M<sup>+</sup>), 287 (1.2%, M - C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>), 285 (0.86%, M - tBu), 257 (0.81%, M - 85), 243 (1.3%), 241 (1.5%), 215 (1.2%), 203 (12%), 159 (75%), 145 (65%), 109 (64%), 85 (100%, C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O), 75 (35%, Me<sub>2</sub>SiOH), 67 (17%), 57 (13%), 43 (8.8%);

**IR** (KBr, Film):  $\nu = 3075w, 2955vs, 2931vs, 2857s, 2738w, 1640w, 1472m, 1462m, 1385m, 1361m, 1322w, 1255s, 1133s, 1113m, 1092s, 1077s, 1033s, 1005s, 962w, 939w, 909m, 837vs, 814w, 775s, 680w, 667m \text{ cm}^{-1}$ ;

$[\alpha]_D^{20} = + 8.8$  (c2.18, CHCl<sub>3</sub>);

<b>C<sub>19</sub>H<sub>38</sub>O<sub>3</sub>Si</b>	(342.599)	<b>ber.:</b>	<b>C</b> 66.61	<b>H</b> 11.18
		<b>gef.:</b>	<b>C</b> 65.43	<b>H</b> 10.56.

**(2*R*,3*R*,4*S*)-5-*tert.*-Butyldimethylsilyloxy-3-tetrahydropyranoyloxy-2,4-dimethylpentanal**  
(**68**)



Zu einer Lösung von 2.10 g (6.13 mmol) **67** in 100 ml Methanol wird bei -78°C bis zur Blaufärbung Ozon eingeleitet. Anschließend wird mit 1.76 g (1.1 eq) Triphenylphosphin versetzt und 16 h nachgerührt, wobei der Ansatz langsam bis RT auftaut.

Zur Aufarbeitung wird im Vakuum vom Solvens befreit und der Rückstand in 20 ml Hexan aufgenommen, wobei der größte Teil des entstandenen Triphenylphosphinoxids und restlichen Triphenylphosphins als farbloser Feststoff ausfällt und abgetrennt werden kann. Nach wiederholtem Ausfällen und Entfernen des Solvens im Vakuum erhält man Aldehyd **68** als farbloses Öl, der ohne weitere Reinigung direkt weiter umgesetzt wird.

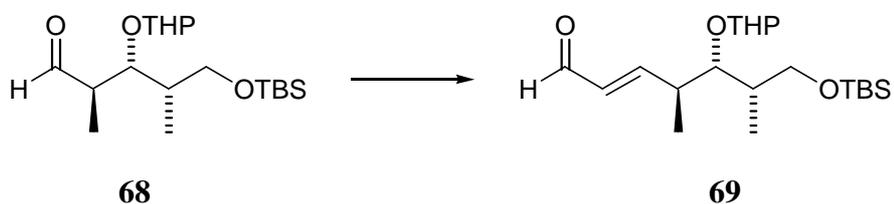
**R<sub>f</sub>** = 0.3 (Hex/EE 10:1), oliv;

**<sup>1</sup>H-NMR** (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 9.78/9.76$  (d,  $J = 2.5 \text{ Hz}$ , 1 H, CHO), 4.64-4.47 (m, 1 H, [THP]CH-O), 4.10/4.01 (dd, 1 H), 3.97-3.77 (m, 1 H), 3.54-3.35 (m, 3 H), 2.82-2.55 (m, 1 H, H-2), 1.90-1.62 (m, 3 H, H-4, [THP]CH<sub>2</sub>), 1.59-1.42 (m, 4 H, [THP]CH<sub>2</sub>), 1.07/1.03 (d,  $J = 7.5 \text{ Hz}$ , 3 H, Me), 0.97/0.85 (d,  $J = 7.5 \text{ Hz}$ , 3 H, Me), 0.91 (s, 9 H, Si-*t*Bu), 0.01 (s, 6 H, Si-Me<sub>2</sub>);

$^{13}\text{C-NMR}$  (67.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 205.60, 204.53, 101.27, 99.88, 79.37, 78.16, 65.09, 64.63, 63.83, 63.52, 49.40, 49.20, 38.46, 37.93, 31.07, 25.87, 25.27, 20.69, 20.23, 18.16, 11.77, 11.24, 11.10, 10.23, -5.42, -5.50$ ;

$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Si}$  (344.571).

**(4*S*,5*S*,6*S*)-7-*tert*-Butyldimethylsilyloxy-5-tetrahydropyranyloxy-4,6-dimethyl-2-heptenal (69)**



Einer Lösung von 2.1 g (6.13 mmol) Aldehyd **68** in 8 ml THF werden 140 mg  $\text{ZnBr}_2$  (0.1 eq) zugegeben und 1.64 g (6.73 mmol, 1.1 eq)  $\alpha,\alpha$ -Bis-(trimethylsilyl)-*tert*-butylacetalimin in 3 ml THF bei RT langsam zugetroft.

Nach 4 h wird mit 12.5 ml Zinkchlorid-Lösung (10%ig in Wasser) und 15 ml Ether versetzt und weitere 1 h gerührt. Die Lösung wird nun über ein fingerdicke Schicht Cellite gesaugt und mit Ether/Wasser ausgeschüttelt. Die Phasen werden getrennt, die organische Phase mit Ether zweimal nachgewaschen und die vereinigten Phasen gegen Wasser gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und im Vakuum vom Solvens befreit.

Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hex/EE 10:1) erhält man 1.79 g (79% über 2 Stufen von **67**)  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Aldehyd **69** als gelbes Öl.

$R_f = 0.2$  (Hex/EE 10:1), 0.5 (3:1), grau;

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.19/6.94$  (dd,  $J = 16 + 8$  Hz, 1 H, H-3), 6.20-6.05 (m, 1 H, H-2), 4.61-4.53/4.52-4.44 (m, 1 H, [THP]CH-O), 3.97-3.83 (m, 1 H), 3.77/3.71 (dd,  $J = 6.0 + 3.0$  Hz, 1 H), 3.51-3.36 (m, 3 H), 2.82-2.70 (m, 1 H, H-4), 1.88-1.65 (m, 3 H, H-6, [THP]CH<sub>2</sub>), 1.50 (m, 4 H, [THP]CH<sub>2</sub>), 1.13/1.11 (d,  $J = 7.5$  Hz, 3 H, Me), 0.94/0.85 (d,  $J = 7.5$  Hz, 3 H, Me), 0.90/0.89 (s, 9 H, St-*t*Bu), 0.04 (s, 6 H, Si-Me<sub>2</sub>);

$^{13}\text{C-NMR}$  (67.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 194.73, 194.07, 163.56, 161.68, 132.44, 131.69, 101.31, 100.52, 81.51, 81.21, 65.64, 65.12, 63.89, 63.68, 40.79, 40.15, 38.67, 38.56, 31.17, 31.01, 25.88, 25.32, 20.72, 20.47, 18.24, 18.18, 16.63, 16.44, 11.80, 10.95, -5.39, -5.46$ ;

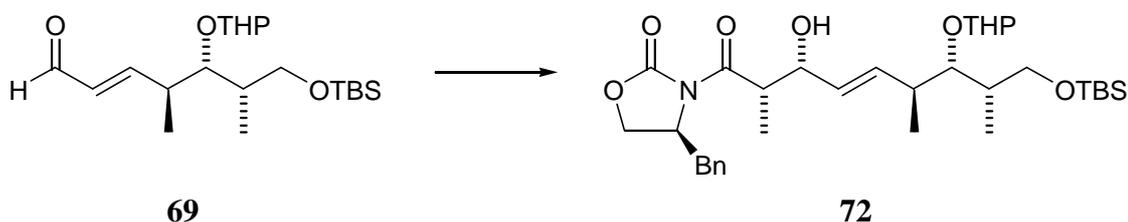
**MS** (EI, 70 eV, 60°C):  $m/e = 370$  (0.30%, M<sup>+</sup>), 313 (0.42%, M – tBu), 269 (0.44%), 255 (0.48%), 229 (0.73%), 211 (1.9%), 201 (1.8%), 159 (23%), 145 (9.9%), 85 (100%, C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O), 75 (7.0%, Me<sub>2</sub>SiOH), 73 (7.3%);

**IR** (KBr, Film):  $\nu = 2953w, 2931s, 2857s, 2737w, 1695vs, 1654w, 1470m, 1386w, 1361w, 1255m, 1201w, 1158w, 1132m, 1092s, 1077s, 1033s, 1004s, 978m, 964m, 938w, 904w, 837vs, 813w, 777s, 703w, 667m, 564w \text{ cm}^{-1}$ ;

$[\alpha]_D^{20} = +10.2$  (c1.23, CHCl<sub>3</sub>);

<b>C<sub>20</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub>Si</b>	(370.609)	<b>ber.:</b>	<b>C</b> 63.80	<b>H</b> 10.33
		<b>gef.:</b>	<b>C</b> 62.85	<b>H</b> 9.33.

**(4*R*,2'*S*,3'*R*,6'*S*,7'*R*,8'*S*)-4-Benzyl-3-(9'-*tert.*-butyldimethylsilyloxy-7'-tetrahydropyranyloxy-3'-hydroxy-2',6',8'-trimethyl-1'-oxo-non-4'-enyl)-2-oxazolidinon (72)**



Einer Lösung von 1.02 g (4.39 mmol) Evans-Auxiliar **71** in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden bei 0°C erst 1.30 ml (5.16 mmol) frisch destilliertes Di-*n*-butylboryltriflat und danach 0.81 ml (5.79 mmol) Triethylamin so langsam zugetropft, daß die Innentemperatur 3°C nicht übersteigt. Nach Kühlen auf -65°C werden 1.79 g (1.1 eq) Aldehyd **69** langsam zugetropft, dann 20 min bei -78°C und weitere 1 h bei 0°C nachgerührt.

Zur Aufarbeitung wird bei 0°C eine Mischung aus 5 ml Phosphatpufferlösung (pH 7) und 15 ml Methanol zugetropft, danach eine Mischung aus 5 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%ige wäßrige Lösung) in 10 ml Methanol, wobei die Innentemperatur jeweils 10°C nicht überschreiten sollte. Nach 1 h wird im Vakuum weitgehend vom Solvens befreit (Bad 30°C) und der Rückstand mit Ether und Wasser aufgenommen. Die Phasen werden getrennt, die wäßrige Phase noch zweimal mit Ether nachextrahiert und die vereinigten etherischen Phasen gegen eine 5%iger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung neutralgewaschen. Nach weiterem Ausschütteln gegen Brine wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum vom Solvens befreit.

Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hex/EE 3:1) erhält man 2.52 g (95%) **72** als farbloses, sehr zähes Öl.

$R_f = 0.5$  (Hex/EE 1:1), schwarz;

**$^1\text{H-NMR}$**  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.38\text{-}7.27$  (m, 3 H, Ar-H), 7.24-7.18 (m, 2 H, Ar-H), 5.78 (dd,  $J = 16 + 8$  Hz, 1 H, CH=), 5.59-5.47 (m, 1 H, CH=), 4.76-4.67 (m, 1 H, CH-Bn), 4.50 (m, 1 H), 4.47-4.34 (m, 1 H), 4.27-4.13 (m, 2 H), 4.02-3.85 (m, 2 H), 3.69-3.49 (m, 2 H), 3.49-3.35 (m, 2 H), 3.29/3.24 (dd,  $J = 9.5 + 4.5$  Hz, 1 H,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 3.03 (bs, 1 H, OH), 2.82/2.77 (dd,  $J = 9.5 + 4.5$  Hz, 1 H,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 2.53-2.32 (m, 1 H, H-6), 1.87-1.66 (m, 3 H, H-8,  $[\text{THP}]\text{CH}_2$ ), 1.66-1.41 (m, 4 H,  $[\text{THP}]\text{CH}_2$ ), 1.26/2.4 (d,  $J = 7.5$  Hz, 3 H, 2-Me), 0.99/0.98 (d,  $J = 7.5$  Hz, 3 H, Me), 0.92/0.89 (d,  $J = 7.5$  Hz, 3 H, Me), 0.89/0.88 (s, 9 H, Si-tBu), 0.04/0.03 (s, 6 H, Si-Me<sub>2</sub>);

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (67.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 176.34, 175.86, 153.13, 138.01, 136.36, 135.28, 135.06, 129.41, 128.91, 127.38, 127.30, 102.32, 101.66, 100.41, 81.96, 81.37, 73.53, 73.12, 66.20, 66.13, 65.39, 64.23, 63.53, 62.55, 55.38, 55.16, 42.89, 42.76, 40.11, 39.58, 38.34, 37.98, 37.79, 31.27, 31.01, 29.65, 27.29, 25.90, 25.45, 25.01, 21.09, 20.52, 19.44, 18.25, 18.16, 17.48, 17.38, 11.91, 11.65, 11.58, 10.66, -5.38$ ;

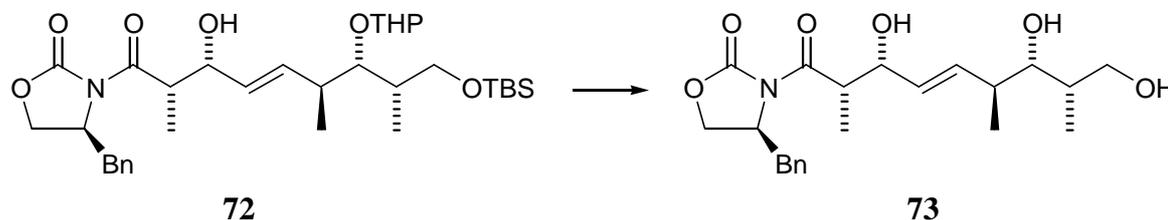
**MS** (EI, 70 eV, 130°C):  $m/e = 603$  (0.08%, M<sup>+</sup>), 560 (0.15%), 547 (0.58%), 520 (0.33%), 502 (0.49%), 463 (1.3%), 444 (1.5%), 418 (1.0%), 400 (0.85%), 370 (1.5%), 346 (0.76%), 317 (8.4%), 299 (8.1%), 273 (7.4%), 233 (35%, **71**), 211 (7.1%), 159 (73%), 145 (36%), 142 (36%), 115 (13%), 91 (20%), 85 (100%, C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O), 75 (19%, Me<sub>2</sub>SiOH), 57 (69%, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 29 (66%);

**IR** (KBr, Film):  $\nu = 3510\text{br}, 3063\text{w}, 3029\text{w}, 2954\text{s}, 2934\text{s}, 2881\text{m}, 2857\text{s}, 1784\text{vs}, 1700\text{s}, 1607\text{w}, 1498\text{w}, 1454\text{m}, 1386\text{s}, 1361\text{m}, 1351\text{w}, 1288\text{w}, 1250\text{s}, 1209\text{s}, 1165\text{w}, 1131\text{m}, 1093\text{s}, 1077\text{s}, 1048\text{m}, 1031\text{s}, 1005\text{s}, 981\text{m}, 903\text{w}, 837\text{s}, 814\text{m}, 776\text{s}, 749\text{w}, 702\text{m}, 668\text{w}, 593\text{w}, 506\text{w}$  cm<sup>-1</sup>;

$[\alpha]_D^{20} = +45.6$  (c1.69,  $\text{CHCl}_3$ );

<b>C<sub>33</sub>H<sub>53</sub>NO<sub>7</sub>Si</b>	(603.879)	<b>ber.:</b>	<b>C</b> 65.64	<b>H</b> 8.85	<b>N</b> 2.32
		<b>gef.:</b>	<b>C</b> 64.90	<b>H</b> 8.53	<b>N</b> 2.59.

**(4*R*,2'*S*,3'*R*,6'*S*,7'*R*,8'*S*)-4-Benzyl-3-(3',7',9'-trihydroxy-2',6',8'-trimethyl-1'-oxo-non-4'-enyl)-2-oxazolidinon (73)**



Eine Lösung von 70 mg (0.116 mmol) **72** in 5 ml Methanol wird mit einer Spatelspitze PPTS versetzt und 16 h bei RT gerührt.

Zur Aufarbeitung wird der Ansatz im Vakuum von Solvens befreit und mit Ether und Wasser aufgenommen. Nach dem Trennen der Phasen wird die wäßrige Phase noch zweimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden gegen Brine ausgeschüttelt, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum vom Solvens befreit.

Nach säulenchromatographischer Reinigung (EE) erhält man 45 mg (96%) Triol **73** als farbloser Feststoff.

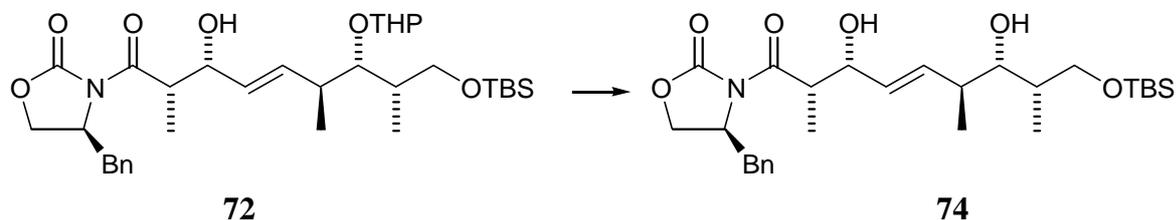
**R<sub>f</sub>** = 0.1 (EE), violett;

**<sup>1</sup>H-NMR** (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.38-7.23 (m, 3 H, Ar-H), 7.23-7.17 (m, 2 H, Ar-H), 5.72-5.53 (m, 2 H, H-4, H-5), 4.73-4.63 (m, 1 H, CH-Bn), 4.40 (t, *J* = 4.5 Hz, 1 H, H-3), 4.27-4.14 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>OCO), 4.09-3.97 (m, 1 H, H-2), 3.69 (m, 2 H, H-9), 3.51 (dd, *J* = 9 + 2.5 Hz, 1 H, H-7), 3.24 (dd, *J* = 13.5 + 3.5 Hz, 1 H, CH<sub>2</sub>Ph), 2.99 (bs, 3 H, OH), 2.78 (dd, *J* = 13.5 + 9.5 Hz, 1 H, CH<sub>2</sub>Ph), 2.36-2.20 (m, 1 H, H-6), 1.92-1.78 (m, 1 H, H-8), 1.23 (d, *J* = 7.5 Hz, 3 H, 2-Me), 0.95 (d, *J* = 7.5 Hz, 3 H, Me), 0.93 (d, *J* = 7.5 Hz, 3 H, Me);

**<sup>13</sup>C-NMR** (67.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 175.97, 135.60, 135.01, 130.73, 129.39, 128.92, 127.37, 76.37, 73.01, 67.20, 66.19, 55.24, 42.66, 41.02, 37.75, 35.68, 29.63, 16.69, 12.10, 8.85;

**C<sub>22</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>6</sub>** (405.495).

**(4*R*,2'*S*,3'*R*,6'*S*,7'*R*,8'*S*)-4-Benzyl-3-(9'-*tert.*-butyldimethylsilyloxy-3',7'-dihydroxy-2',6',8'-trimethyl-1'-oxo-non-4'-enyl)-2-oxazolidinon (74)**



Eine Lösung von 600 mg (1.0 mmol) **72** in 50 ml Ether wird mit 800 mg (3.0 eq) Magnesiumbromid-etherat versetzt und bei RT 3 h gerührt.

Zur Aufarbeitung wird der Ansatz mit 20 ml Wasser versetzt und über eine mit Cellite beschickte G4-Fritte von ausfallenden Feststoffen befreit. Die Phasen werden getrennt, die wäßrige Phase noch zweimal mit Ether nachextrahiert und die vereinigten etherischen Phasen gegen eine 5%iger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung neutralgewaschen. Nach weiterem Ausschütteln gegen Brine wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum vom Solvens befreit.

Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hex/EE 2:1) erhält man 370 mg (72%) Diol **74** als farbloses Öl.

**R<sub>f</sub>** = 0.35 (Hex/EE 1:1), violett;

**<sup>1</sup>H-NMR** (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.35-7.25 (m, 3 H, Ar-H), 7.20-7.14 (m, 2 H, Ar-H), 5.72 (dd, *J* = 16 + 8 Hz, 1 H, H-5), 5.57 (dd, *J* = 16 + 5.5 Hz, 1 H, H+4), 4.73-4.61 (m, 1 H, CH-Bn), 4.42 (t, *J* = 5.5 Hz, 1 H, H-3), 4.27-4.11 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>OCO), 4.02-3.90 (m, 1 H, H-2), 3.67 (d, *J* = 5 Hz, 2 H, H-9), 3.49 (dd, *J* = 9 + 2.5 Hz, 1 H, H-7), 3.23 (dd, *J* = 13.5 + 3.5 Hz, 1 H, CH<sub>2</sub>Ph), 2.83 (bs, 2 H, OH), 2.76 (dd, *J* = 13.5 + 9.5 Hz, 1 H, CH<sub>2</sub>Ph), 2.36-2.20 (m, 1 H, H-6), 1.83-1.71 (m, 1 H, H-8), 1.23 (d, *J* = 7.5 Hz, 3 H, 2-Me), 0.92 (d, *J* = 7.5 Hz, 3 H, Me), 0.90 (d, *J* = 7.5 Hz, 3 H, Me), 0.87 (s, 9 H, Si-*t*Bu), 0.03 (s, 6 H, Si-Me<sub>2</sub>);

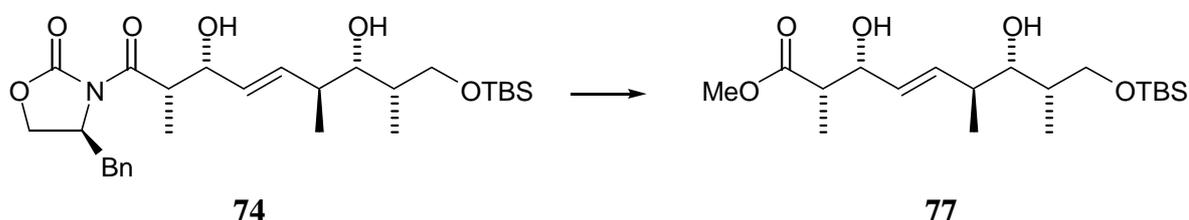
**<sup>13</sup>C-NMR** (67.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 176.18, 153.29, 136.05, 135.10, 129.78, 129.42, 128.92, 127.37, 73.01, 68.09, 66.12, 55.24, 42.75, 40.39, 37.77, 36.40, 25.88, 18.23, 16.92, 11.83, 9.39, -5.50;

**MS** (EI, 70 eV, 120°C): *m/e* = 519 (0.06%, M<sup>+</sup>), 501 (0.85%, M - H<sub>2</sub>O), 483 (0.36%, M - 2 H<sub>2</sub>O), 462 (0.50%, M - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 444 (16%, M - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> - H<sub>2</sub>O), 386 (2.1%), 328 (4.5%), 300 (45%), 299 (100%, 444 - 145), 267 (10.4%), 233 (16%, **71**), 203 (21%), 178 (20%), 175 (16%), 145 (89%, HOC-CH(Me)CH<sub>2</sub>OSiMe<sub>2</sub>), 122 (79%), 115 (14%), 89 (17%), 75 (28%, Me<sub>2</sub>SiOH), 43 (8.5%);

**IR** (KBr, Film):  $\nu = 3440\text{br}, 3064\text{w}, 3029\text{w}, 2958\text{s}, 2930\text{s}, 2858\text{s}, 1783\text{vs}, 1699\text{s}, 1498\text{w}, 1472\text{m}, 1455\text{m}, 1387\text{s}, 1361\text{m}, 1351\text{m}, 1290\text{w}, 1251\text{m}, 1211\text{s}, 1157\text{w}, 1095\text{s}, 1055\text{m}, 1015\text{m}, 975\text{m}, 920\text{w}, 837\text{s}, 815\text{w}, 776\text{s}, 761\text{s}, 702\text{m}, 667\text{w}, 593\text{w}, 506\text{w} \text{ cm}^{-1}$ ;

**C<sub>28</sub>H<sub>45</sub>NO<sub>6</sub>Si** (519.760).

**(2*S*,3*R*,6*S*,7*R*,8*S*)-9-*tert*.-Butyldimethylsilyloxy-3,7-dihydroxy-2,6,8-trimethyl-non-4-en-säuremethylester (77)**



Eine Lösung von 410 mg (0.79 mmol) Aldoladdukt **74** in 25 ml Methanol wird mit wenigen Tropfen Tetraethyl-orthotitanat  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  versetzt und 14 h am Rückfluß gekocht (Bad  $80^\circ\text{C}$ ).

Zur Aufarbeitung wird der Ansatz mit 20 ml Essigester und mit einige Tropfen Wasser versetzt. Nach 30 min Rühren wird der entstandene Niederschlag über eine G4-Fritte abgetrennt und das Filtrat über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und im Vakuum vom Solvens befreit. Der Rückstand wird in Hex/EE (3:1) aufgenommen und erneut im Vakuum vom Solvens befreit. Das nun ausfallende Evans-Auxiliar **70** wird über eine Fritte abgetrennt und mit Hexan gewaschen. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hex/EE 1:1) erhält man 30 mg (10%) Methyl-ester **77** als farbloses Öl.

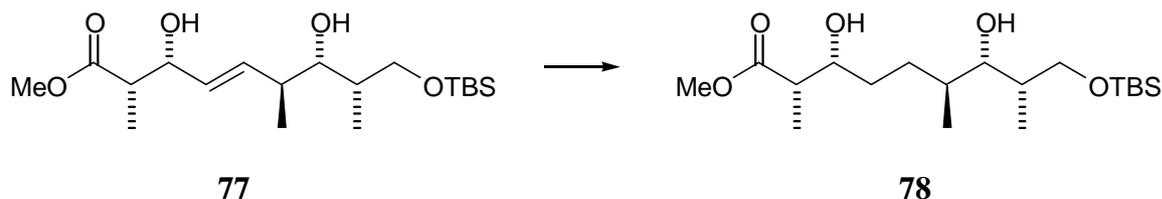
**R<sub>f</sub>** = 0.40 (Hex/EE 1:1), blau;

**<sup>1</sup>H-NMR** (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.64$  (dd,  $J = 15.5 + 8 \text{ Hz}$ , 1 H, H-5),  $5.52$  (dd,  $J = 15.5 + 6 \text{ Hz}$ , 1 H, H-4),  $4.25$  (t,  $J = 6 \text{ Hz}$ , 1 H, H-3),  $3.65$  (d,  $J = 5 \text{ Hz}$ , 2 H, H-9),  $3.64$  (s, 3 H, OMe),  $3.47$  (dd,  $J = 8.5 + 2.5 \text{ Hz}$ , 1 H, H-7),  $2.92$  (bs, 2 H, OH),  $2.67$ - $2.55$  (m, 1 H, H-2),  $2.32$ - $2.16$  (m, 1 H, H-6),  $1.82$ - $1.68$  (m, 1 H, H-8),  $1.15$  (d,  $J = 7.5 \text{ Hz}$ , 3 H, 2-Me),  $0.88$  (d,  $J = 7.5 \text{ Hz}$ , 6 H, 6-Me, 8-Me),  $0.85$  (s, 9 H, Si-*t*Bu),  $0.03$  (s, 6 H, Si-Me<sub>2</sub>);

**<sup>13</sup>C-NMR** (67.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 175.48, 136.36, 130.17, 76.79, 73.46, 68.16, 51.65, 45.30, 40.35, 36.24, 25.84, 18.19, 16.93, 12.13, 9.33, -5.57$ ;

**C<sub>19</sub>H<sub>38</sub>O<sub>5</sub>Si** (374.598).

**(2*S*,3*R*,6*S*,7*R*,8*S*)-9-*tert*-Butyldimethylsilyloxy-3,7-dihydroxy-2,6,8-trimethylnonan-säuremethylester (78)**



Eine Lösung von 30 mg (0.08 mmol) Olefin **77** in 10 ml Methanol wird mit einer Spatelspitze Rh/C 5% versetzt und unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre (3 bar) 16 h bei RT gerührt.

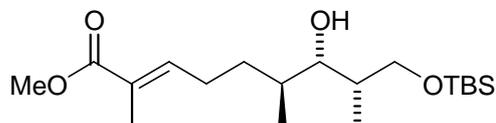
Zur Aufarbeitung wird der Ansatz über eine mit Cellite beschickte Fritte vom Katalysator und im Vakuum vom Solvens befreit. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hex/EE 1:1) erhält man 27 mg (90%) **78** als farbloses Öl.

**R<sub>f</sub>** = 0.40 (Hex/EE 1:1), schwarzviolett;

**<sup>1</sup>H-NMR** (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.92-3.82 (m, 1 H, H-3), 3.78 (dd, *J* = 10 + 3.5 Hz, 1 H, H-9), 3.67 (dd, *J* = 12 + 4 Hz, 1 H, H-9), 3.66 (s, 3 H, OMe), 3.48 (bd, *J* = 9 Hz, 1 H, H-7), 3.23 (bs, 1 H, OH), 2.75 (bd, *J* = 2.5 Hz, 1 H, OH), 2.55 (dt, *J* = 7.5 + 3.5 Hz, 1 H, H-2), 1.91-1.65 (m, 2 H, H-6, H-8), 1.62-1.45 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.45-1.32 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.14 (d, *J* = 7.5 Hz, 3 H, 2-Me), 0.90 (d, *J* = 7.5 Hz, 3 H, Me), 0.86 (s, 9 H, Si-*t*Bu), 0.77 (d, *J* = 7.5 Hz, 3 H, Me), 0.03 (s, 6 H, Si-Me<sub>2</sub>);

**<sup>13</sup>C-NMR** (67.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 176.22, 78.76, 71.32, 69.49, 51.70, 43.86, 36.08, 35.57, 30.76, 28.93, 25.82, 18.14, 15.70, 10.56, 9.00, -5.62;

**C<sub>19</sub>H<sub>40</sub>O<sub>5</sub>Si** (376.614).

**(6*S*,7*R*,8*S*)-9-*tert.*-Butyldimethylsilyloxy-7-hydroxy-2,6,8-trimethyl-non-2-ensäuremethylester (88)**

Zu einer Lösung von 20 mg (0.05 mmol) Diol **78** und 130 mg (10 eq) Triphenylphosphin in 10 ml Toluol werden langsam 0.08 ml (10 eq) DEAD zugetropft, bis die Entfärbung ausbleibt. Nach 90 min wird der Ansatz mit Ether und Wasser aufgenommen. Die Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase zweimal mit Ether nachextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Brine gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum vom Solvens befreit.

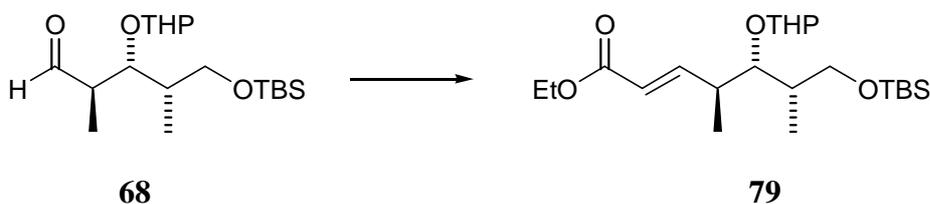
Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hex/EE 1:1) erhält man das Eliminierungsprodukt **88** als farbloses Öl.

$R_f = 0.60$  (Hex/EE 1:1), blaviolett;

**<sup>1</sup>H-NMR** (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 6.77$  (t,  $J = 7.5 + 1.5$  Hz, 1 H, H-3), 3.80 (dd,  $J = 9.5 + 3.5$  Hz, 1 H, H-9), 3.70 (s, 3 H, OMe), 3.68 (dd,  $J = 10 + 4$  Hz, 1 H, H-9), 3.48 (d,  $J = 9.5$  Hz, H-7), 3.27 (bs, 1 H, OH), 2.34-2.03 (m, 4 H, H-6, H-8), 1.82 (s, 3 H, 2-Me), 1.60-1.46 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.28-1.13 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 0.92 (d,  $J = 7.5$  Hz, 3 H, Me), 0.86 (s, 9 H, Si-*t*Bu), 0.80 (d,  $J = 7.5$  Hz, 3 H, Me), 0.04 (s, 6 H, Si-Me<sub>2</sub>);

**<sup>13</sup>C-NMR** (67.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 165.67, 143.03, 1207.12, 78.80, 69.47, 51.59, 35.98, 35.60, 31.65, 26.07, 25.81, 18.13, 15.33, 12.32, 10.60, 9.07, -5.64$ ;

**C<sub>19</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub>Si** (358.598).

**(4*S*,5*R*,6*S*)-7-*tert.*-Butyldimethylsilyloxy-5-tetrahydropyranloxy-4,6-dimethyl-2-heptensäureethylester (79)**

In 100 ml THF werden 560 mg (1.4 eq) NaH (80%ig in Mineralöl) suspendiert, auf  $-15^{\circ}\text{C}$  gekühlt und 4.15 ml (20 mmol, 1.5 eq) Triethylphosphonoacetat (96%ig) langsam zuge-  
tropft. Die Lösung wird dabei klar und noch 1 h bei RT ausgerührt. Nun werden bei  $0^{\circ}\text{C}$   
4.60 g (13.35 mmol) Aldehyd **68** in 20 ml THF langsam zugetropft und 3 h ausgerührt,  
wobei der Ansatz auf RT auftauht.

Zur Aufarbeitung wird der Ansatz mit ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung versetzt. Nach dem Trennen der  
Phasen wird die wäßrige Phase mit Ether gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen  
werden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und im Vakuum vom Solvens befreit. Nach säulenchroma-  
tographischer Reinigung erhält man 5.09 g (92%)  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ester **79**. Auf dieser  
Stufe können die beiden THP-Epimere **79a/79b** *via* HPLC (6% EE/Hexan) für analytische  
Zwecke getrennt werden.

### THP-Epimer 79a

$R_f = 0.30$  (Hex/EE 10:1), grün;

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.96$  (dd,  $J = 15.5 + 8$  Hz, 1 H, H-3), 5.79 (dd,  $J = 15.5 + 1.2$  Hz, 1 H, H-2), 4.43-4.38 (m, 1 H [THP]CH), 4.15 (q,  $J = 7.5$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.93-3.81 (m, 1 H, H-5), 3.63-3.55 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.45-3.35 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.65-2.49 (m, 1 H, H-4), 1.82-1.67 (m, 3 H, H-6, [THP] $\text{CH}_2$ ), 1.53-1.38 (m, 4 H, [THP] $\text{CH}_2$ ), 1.24 (t,  $J = 7.5$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ), 1.01 (d,  $J = 7.5$  Hz, 3 H, Me), 0.88 (d,  $J = 7.5$  Hz, 3 H, Me), 0.86 (s, 9 H, Si-tBu), 0.00 (s, 6 H, Si-Me<sub>2</sub>);

$^{13}\text{C-NMR}$  (67.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 166.61, 152.05, 120.94, 100.65, 81.82, 65.79, 63.64, 60.09, 40.23, 38.39, 30.90, 25.89, 25.38, 20.51, 18.23, 16.36, 14.27, 11.36, -5.40, -5.45$ ;

$[\alpha]_D^{20} = +22.4$  (c2.10,  $\text{CHCl}_3$ );

### THP-Epimer 79b

$R_f = 0.25$  (Hex/EE 10:1), grün;

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.13$  (dd,  $J = 16 + 8$  Hz, 1 H, H-3), 5.78 (dd,  $J = 16 + 1.2$  Hz, 1 H, H-2), 4.60-4.53 (m, 1 H [THP]CH), 4.15 (q,  $J = 7.5$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.94-3.82 (m, 1 H, H-5), 3.68 (dd,  $J = 5.5 + 4.5$  Hz, 1 H, H-7), 3.47-3.35 (m, 3 H, H-7, [THP] $\text{CH}_2\text{O}$ ), 2.70-2.54 (m, 1 H, H-4), 1.83-1.61 (m, 3 H, H-6, [THP] $\text{CH}_2$ ), 1.58-1.42 (m, 4 H, [THP] $\text{CH}_2$ ), 1.25 (t,  $J = 7.5$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ), 1.07 (d,  $J = 7.5$  Hz, 3 H, Me), 0.86 (s, 9 H, Si-tBu), 0.82 (d,  $J = 7.5$  Hz, 3 H, Me), 0.00 (s, 6 H, Si-Me<sub>2</sub>);

**<sup>13</sup>C-NMR** (67.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 166.82, 152.87, 120.45, 100.56, 81.19, 65.45, 63.12, 59.99, 40.07, 38.54, 31.03, 25.89, 25.46, 20.17, 18.21, 16.76, 14.29, 11.58, -5.40, -5.50;

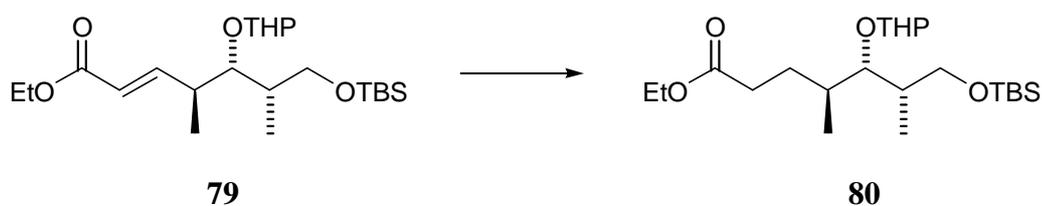
[α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -33.6 (c2.8, CHCl<sub>3</sub>);

**MS** (EI, 70 eV, 80°C): m/e = 414 (0.21%, M<sup>+</sup>), 357 (5.4%, M - tBu), 285 (3.3%), 273 (6.7%), 269 (5.1%), 255 (4.6%), 213 (9.0%), 203 (7.6%), 181 (8.5%), 159 (87%), 145 (7.3%), 128 (64%), 115 (11%), 107 (26%), 85 (100%, C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O), 75 (21%), 57 (10%), 43 (6.8%), 29 (5.5%);

**IR** (KBr, Film): ν = 2955s, 2936s, 2857s, 1722vs, 1652m, 1472m, 1463m, 1443w, 1387w, 1368m, 1344w, 1291m, 1256s, 1160m, 1133m, 1093s, 1077s, 1034s, 1005s, 963m, 938w, 904m, 837s, 814w, 776s, 724w, 668w cm<sup>-1</sup>;

<b>C<sub>22</sub>H<sub>42</sub>O<sub>5</sub>Si</b>	(414.663)	<b>ber.:</b>	<b>C</b> 63.73	<b>H</b> 10.21
		<b>gef.:</b>	<b>C</b> 63.41	<b>H</b> 10.04.

**(4*S*,5*R*,6*S*)-7-tert.-Butyldimethylsilyloxy-5-tetrahydropyranlyoxy-4,6-dimethyl-heptan-säureethylester (80)**



Eine Lösung von 5.44 g (13.1 mmol) ungesättigter Ester **79** in 120 ml Ethanol wird mit einer Spatelspitze neutralgewaschenem Raney-Nickel versetzt und unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre (1 bar) 5 h bei RT gerührt.

Zur Aufarbeitung wird der Ansatz über eine mit Cellite beschickte Fritte vom Katalysator und im Vakuum vom Solvens befreit. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hex/EE 10:1) erhält man 5.42 g (99%) gesättigten Ester **80** als farbloses Öl. Für analytische Zwecke werden die beiden THP-Epimere **80a/80b** via HPLC (6% EE/Hexan, **80a**: Rt = 3.0 min, **80b**: Rt = 4.1 min) getrennt.

**THP-Epimer 80a**

$R_f = 0.35$  (Hex/EE 10:1), türkis;

**$^1\text{H-NMR}$**  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.50\text{-}4.43$  (m, 1 H, [THP]CH), 4.10 (q,  $J = 7.5$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.94-3.84 (m, 1 H, H-5), 3.60 (dd,  $J = 9.5 + 7.5$  Hz, 1 H, H-7), 3.50-3.37 (m, 3 H, H-7, [THP] $\text{CH}_2\text{O}$ ), 2.42-2.19 (m, 2 H, H-2), 1.89-1.62 (m, 5 H), 1.58-1.33 (m, 5 H), 1.22 (t,  $J = 7.5$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ), 0.87 (d,  $J = 7.5$  Hz, 3 H, Me), 0.86 (d,  $J = 7.5$  Hz, 3 H, Me), 0.86 (s, 9 H, Si-tBu), 0.02 (s, 6 H, Si-Me<sub>2</sub>);

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (67.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 173.96, 100.24, 81.75, 66.38, 63.56, 60.16, 37.46, 35.84, 32.47, 31.31, 28.09, 25.93, 25.47, 20.61, 18.27, 16.06, 14.23, 11.55, -5.38$ ;

$[\alpha]_D^{20} = +42.9$  (c1.26,  $\text{CHCl}_3$ );

**THP-Epimer 80b**

$R_f = 0.30$  (Hex/EE 10:1), türkis;

**$^1\text{H-NMR}$**  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.53\text{-}4.48$  (m, 1 H, [THP]CH), 4.09 (q,  $J = 7.5$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.95-3.86 (m, 1 H, H-5), 3.56 (dd,  $J = 6.5 + 3.0$  Hz, 1 H, H-7), 3.45-3.34 (m, 3 H, H-7, [THP] $\text{CH}_2\text{O}$ ), 2.44-2.19 (m, 2 H, H-2), 2.01-1.65 (m, 5 H), 1.59-1.41 (m, 5 H), 1.22 (t,  $J = 7.5$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ), 0.88 (d,  $J = 7.5$  Hz, 3 H, Me), 0.87 (s, 9 H, Si-tBu), 0.80 (d,  $J = 7.5$  Hz, 3 H, Me), 0.02 (s, 6 H, Si-Me<sub>2</sub>);

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (67.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 174.28, 101.21, 81.22, 65.89, 63.76, 60.03, 37.78, 35.80, 32.25, 31.28, 28.12, 25.89, 25.48, 20.82, 18.20, 16.12, 14.24, 11.05, -5.45$ ;

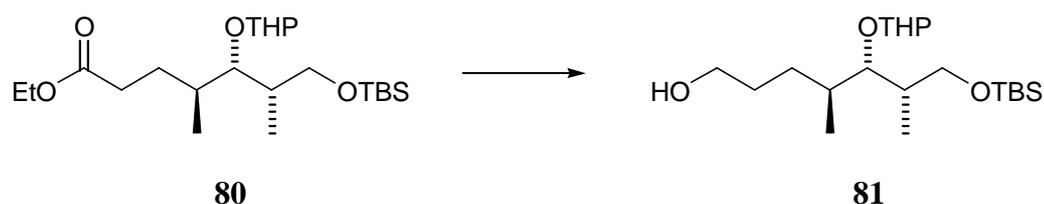
$[\alpha]_D^{20} = -30.9$  (c1.48,  $\text{CHCl}_3$ );

**MS** (EI, 70 eV, 80°C):  $m/e = 401$  (0.20%, M –  $\text{CH}_3$ ), 371 (0.79%, M – OEt), 359 (9.3%, M – tBu), 315 (3.3%), 287 (4.5%), 275 (3.9%), 257 (13%), 229 (14%), 211 (3.6%), 199 (6.4%), 185 (2.4%), 159 (59%), 137 (20%), 109 (14%), 85 (100%,  $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}$ ), 75 (17%), 57 (5.7%), 43 (5.5%);

**IR** (KBr, Film):  $\nu = 2954\text{s}, 2936\text{s}, 2858\text{s}, 1738\text{vs}, 1472\text{m}, 1463\text{m}, 1442\text{w}, 1381\text{m}, 1322\text{w}, 1301\text{w}, 1256\text{s}, 1176\text{s}, 1131\text{s}, 1096\text{s}, 1077\text{s}, 1034\text{s}, 1004\text{s}, 963\text{m}, 939\text{w}, 903\text{m}, 837\text{s}, 813\text{w}, 775\text{s}, 667\text{m cm}^{-1}$ ;

**C<sub>22</sub>H<sub>44</sub>O<sub>5</sub>Si** (416.679) **ber.:** C 63.42 H 10.64  
**gef.:** C 63.28 H 10.45.

**(2*S*,3*R*,4*S*)-1-*tert.*-Butyldimethylsilyloxy-3-tetrahydropyranyloxy-2,4-dimethyl-heptanol (81)**



Eine Mischung von 16.3 ml (3.0 eq) DIBAH (1.2 M Lösung in Toluol) und 30 ml THF werden auf -70°C gekühlt und 2.71 g (6.5 mmol) Ester **80** in 10 ml THF langsam zugetropft. Man rührt 20 min bei -60°C und weitere 2 h bei 0°C.

Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung zu einer Lösung aus 60 g Kaliumnatriumtartrat-4-hydrat in 200 ml Wasser und 60 ml Hexan zugetropft und 2 h gut gerührt. Nach dem Trennen der Phasen wird die Wasserphase noch zweimal mit je 40 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Brine gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, im Vakuum vom Solvens befreit und säulenchromatographisch gereinigt (Hex/EE 3:1). Man erhält 2.42 g (99%) Alkohol **81** als farbloses Öl.

$R_f = 0.2$  (Hex/EE 3:1), schwarz;

**THP-Epimer 81a**

**<sup>1</sup>H-NMR** (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.50-4.44 (m, 1 H, [THP]CH), 3.93-3.83 (m, 1 H, H-3), 3.65-3.55 (m, 3 H, H-1, H-7), 3.48-3.36 (m, H-1, [THP]CH<sub>2</sub>O), 1.86-1.59 (m, 6 H), 1.59-1.39 (m, 6 H), 1.18-1.03 (m, 1 H), 0.88 (s, 9 H, Si-*t*Bu), 0.88 (d,  $J = 7.5$  Hz, 3 H, Me), 0.86 (d,  $J = 7.5$  Hz, 3 H, Me), 0.02 (s, 6 H, Si-Me<sub>2</sub>);

**<sup>13</sup>C-NMR** (67.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 100.03, 81.89, 66.54, 63.54, 63.28, 37.39, 35.94, 31.33, 30.62, 28.85, 25.93, 25.47, 20.61, 18.27, 16.22, 11.53, -5.37;

$[\alpha]_D^{20} = +42.1$  (c3.24, CHCl<sub>3</sub>);

**THP-Epimer 81b**

**<sup>1</sup>H-NMR** (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.54-4.46 (m, 1 H, [THP]CH), 3.98-3.87 (m, 1 H, H-3), 3.67-3.52 (m, 3 H, H-1, H-7), 3.45-3.32 (m, H-1, [THP]CH<sub>2</sub>O), 2.22 (bs, 1 H, OH), 1.85-1.56 (m, 6 H), 1.56-1.30 (m, 6 H), 0.87 (s, 9 H, Si-tBu), 0.85 (d, *J* = 7.5 Hz, 3 H, Me), 0.77 (d, *J* = 7.5 Hz, 3 H, Me), 0.02 (s, 6 H, Si-Me<sub>2</sub>);

**<sup>13</sup>C-NMR** (67.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 101.88, 81.30, 65.68, 64.51, 62.85, 37.70, 35.16, 31.48, 29.71, 28.80, 25.87, 25.37, 21.40, 18.15, 16.53, 10.26, -5.34, -5.43;

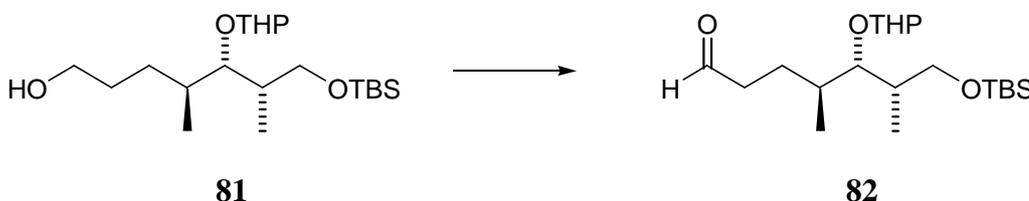
[α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -21.2 (c1.91, CHCl<sub>3</sub>);

**MS** (EI, 70 eV, 80°C): *m/e* = 374 (0.03%, M<sup>+</sup>), 356 (0.11%, M - CH<sub>3</sub>), 317 (0.24%, M - tBu), 287 (0.67%), 273 (3.4%), 233 (5.3%), 215 (20%), 203 (5.0%), 159 (29%), 141 (10%), 123 (14%), 99 (7.0%), 85 (100%, C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O), 75 (17%), 57 (8.6%), 43 (7.5%);

**IR** (KBr, Film): ν = 3384br, 2951s, 2936s, 2857s, 2738w, 1472, 1463m, 1441w, 1402w, 1381m, 1360m, 1321w, 1274w, 1255s, 1200w, 1182w, 1154m, 1134m, 1092m, 1077s, 1048w, 1033s, 1003s, 963m, 939w, 902m, 836s, 814w, 776s, 667m, 558 cm<sup>-1</sup>;

<b>C<sub>20</sub>H<sub>42</sub>O<sub>4</sub>Si</b>	(374.641)	<b>ber.:</b>	<b>C</b> 64.12	<b>H</b> 11.30
		<b>gef.:</b>	<b>C</b> 64.00	<b>H</b> 10.91.

**(4*S*,5*R*,6*S*)-7-*tert.*-Butyldimethylsilyloxy-5-tetrahydropyranyloxy-4,6-dimethyl-heptanal (82)**



Zu einer Lösung von 0.83 ml (1.5 eq) Oxalylchlorid und 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden bei -60°C 1.34 ml (3.0 eq) DMSO langsam zugetropft (Gasentwicklung). Nach 5 min werden 2.30 g (6.14 mmol) Alkohol **81** in 7.5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zugetropft, wobei die klare Lösung trübe wird. Man rührt 20 min nach, wobei die Lösung bis -50°C ansteigen darf. Bei dieser Temperatur werden 7.3 ml Hünig-Base zugetropft, 5 min gerührt und anschließend die Kühlung entfernt.

Zur Aufarbeitung wird der Ansatz mit 50 ml Wasser versetzt. Nach dem Trennen der Phasen wird die wäßrige Phase mit Ether nachextrahiert. Die vereinigten organischen Phase werden mit 1 N HCl neutralgewaschen und anschließend mit Wasser, NaHCO<sub>3</sub>-Lsg., Wasser und Brine ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über MgSO<sub>4</sub>, Entfernen des Solvens im Vakuum und säulenchromatographische Reinigung (Hex/EE 3:1) erhält man 2.18 g (95%) Aldehyd **82** der sofort weiter umgesetzt wird.

**R<sub>f</sub>** = 0.5 (Hex/EE 3:1), oliv;

#### THP-Epimer **82a**

**<sup>1</sup>H-NMR** (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 9.75 (t, *J* = 2.0 Hz, 1 H, CHO), 4.49-4.41 (m, 1 H, [THP]CH), 3.95-3.83 (m, 1 H, H-5), 3.61 (dd, *J* = 9.5 + 7.5 Hz, 1 H, H-7), 3.51-3.26 (m, 3 H, H-7, [THP]CH<sub>2</sub>O), 2.56-2.33 (m, 2 H, H-2), 1.90-1.68 (m, 5 H), 1.68-1.30 (m, 5 H), 0.87 (d, *J* = 7.5 Hz, 3 H, Me), 0.85 (s, 9 H, Si-tBu), 0.85 (d, *J* = 7.5 Hz, 3 H, Me), 0.02 (s, 6 H, Si-Me<sub>2</sub>);

**<sup>13</sup>C-NMR** (67.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 202.70, 100.34, 81.80, 66.30, 63.65, 42.08, 37.53, 35.81, 31.33, 25.92, 25.43, 25.06, 20.64, 18.27, 16.22, 11.51, -5.39;

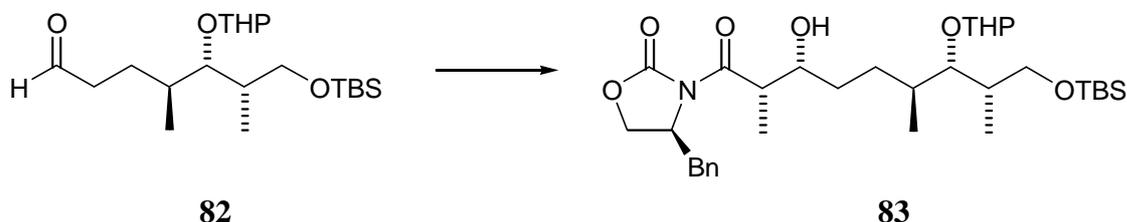
#### THP-Epimer **82b**

**<sup>1</sup>H-NMR** (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 9.73 (t, *J* = 2.0 Hz, 1 H, CHO), 4.52-4.45 (m, 1 H, [THP]CH), 3.93-3.83 (m, 1 H, H-5), 3.59 (dd, *J* = 9.5 + 7.5 Hz, 1 H, H-7), 3.45-3.33 (m, 3 H, H-7, [THP]CH<sub>2</sub>O), 2.55-2.28 (m, 2 H, H-2), 2.03-1.90 (m, 1 H), 1.88-1.52 (m, 5 H), 1.52-1.38 (m, 4 H), 0.86 (d, *J* = 7.5 Hz, 3 H, Me), 0.85 (s, 9 H, Si-tBu), 0.78 (d, *J* = 7.5 Hz, 3 H, Me), 0.02 (s, 6 H, Si-Me<sub>2</sub>);

**<sup>13</sup>C-NMR** (67.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 203.78, 101.31, 80.78, 65.61, 64.37, 41.48, 38.00, 35.27, 31.40, 25.89, 25.41, 25.30, 21.31, 18.18, 16.19, 10.47, -5.34, -5.43;

**C<sub>20</sub>H<sub>40</sub>O<sub>4</sub>Si** (372.625).

**(4*R*,2'*S*,3'*R*,6'*S*,7'*R*,8'*R*)-4-Benzyl-(9'-*tert*-butyldimethylsilyloxy-3'-hydroxy-7'-tetrahydropyranyloxy-2',6',8'-trimethyl-1'-oxo-nonyl)-2-oxazolidinon (83)**



Einer Lösung von 1.27 g (5.45 mmol) Evans-Auxiliar **71** in 14 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden bei 0°C erst 1.62 ml (1.18 eq) frisch destilliertes Di-*n*-butylboryltriflat und danach 1.00 ml (1.3 eq) Triethylamin so langsam zugetropft, daß die Innentemperatur 3°C nicht übersteigt. Nach Kühlen auf -65°C werden 2.15 g (1.05 eq) Aldehyd **82** in 1 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> langsam zugetropft, dann 20 min bei -78°C und weitere 1 h bei 0°C nachgerührt.

Zur Aufarbeitung wird bei 0°C eine Mischung aus 6.5 ml Phosphatpufferlösung (pH 7) und 15 ml Methanol zugetropft, danach eine Mischung aus 6.5 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%ige wäßrige Lösung) in 10 ml Methanol, wobei die Innentemperatur jeweils 10°C nicht überschreiten sollte. Nach 1 h wird im Vakuum weitgehend vom Solvens befreit (Bad 30°C) und der Rückstand mit Ether und Wasser aufgenommen. Die Phasen werden getrennt, die wäßrige Phase noch zweimal mit Ether nachextrahiert und die vereinigten etherischen Phasen gegen eine 5%iger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung neutralgewaschen. Nach weiterem Ausschütteln gegen Brine wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum vom Solvens befreit.

Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hex/EE 3:1) erhält man 3.20 g (97%) **72** als farbloses, sehr zähes Öl.

**R<sub>f</sub>** = 0.50 (Hex/EE 1:1), schwarz;

**THP-Epimer 83a**

**<sup>1</sup>H-NMR** (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.40-7.22 (m, 3 H, Ar-H), 7.22-7.16 (m, 2 H, Ar-H), 4.74-4.60 (m, 1 H, CH-Bn), 4.50-4.43 (m, 1 H), 4.25-4.12 (m, 2 H), 3.93-3.83 (m, 2 H), 3.78-3.67 (m, 1 H), 3.60 (dd, *J* = 7.5 + 2.5 Hz, 1 H), 3.47-3.36 (m, 3 H), 3.22 (dd, *J* = 13 + 3.5 Hz, 1 H), 2.91 (bs, 1 H, OH), 2.76 (dd, *J* = 13 + 9.5 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>Ph), 1.83-1.62 (m, 5 H), 1.58-1.37 (m, 6 H), 1.23 (d, *J* = 7.5 Hz, 3 H, 2-Me), 0.87 (s, 9 H, Si-*t*Bu), 0.86 (d, *J* = 7.5 Hz, 3 H, Me), 0.85 (d, *J* = 7.5 Hz, 3 H, Me), 0.02 (s, 6 H, Si-Me<sub>2</sub>);

**<sup>13</sup>C-NMR** (67.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 177.39, 134.98, 129.36, 128.90, 127.37, 100.09, 82.05, 72.01, 66.60, 66.11, 63.49, 55.06, 42.03, 37.73, 37.42, 36.31, 31.82, 31.26, 29.15, 25.90, 25.43, 20.53, 18.23, 16.19, 11.43, 10.28, -5.40;

[α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = + 56.1 (c2.03, CHCl<sub>3</sub>);

### THP-Epimer 83b

**<sup>1</sup>H-NMR** (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.35-7.25 (m, 3 H, Ar-H), 7.22-7.16 (m, 2 H, Ar-H), 4.72-4.62 (m, 1 H, CH-Bn), 4.53-4.45 (m, 1 H), 4.23-4.12 (m, 2 H), 3.97-3.85 (m, 2 H), 3.79-3.67 (m, 1 H), 3.58 (dd, *J* = 7.5 + 2.5 Hz, 1 H), 3.45-3.32 (m, 3 H), 3.25 (dd, *J* = 13 + 3.5 Hz, 1 H), 3.20 (bs, 1 H, OH), 2.75 (dd, *J* = 13 + 9.5 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>Ph), 1.88-1.62 (m, 5 H), 1.62-1.39 (m, 6 H), 1.24 (d, *J* = 7.5 Hz, 3 H, 2-Me), 0.87 (s, 9 H, Si-*t*Bu), 0.86 (d, *J* = 7.5 Hz, 3 H, Me), 0.77 (d, *J* = 7.5 Hz, 3 H, Me), 0.02 (s, 6 H, Si-Me<sub>2</sub>);

**<sup>13</sup>C-NMR** (67.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 177.12, 135.19, 129.43, 128.93, 127.35, 101.78, 81.94, 72.28, 66.07, 65.72, 64.40, 55.27, 42.61, 37.78, 35.65, 32.12, 31.45, 29.91, 25.89, 25.44, 21.35, 18.18, 17.04, 10.73, 10.47, -5.41;

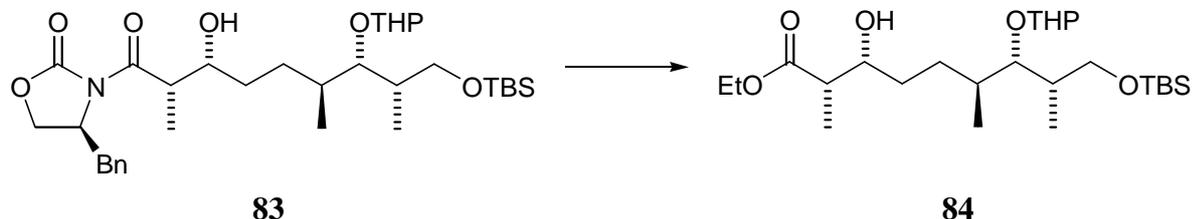
[α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = + 19.6 (c1.12, CHCl<sub>3</sub>);

**MS** (EI, 70 eV, 200°C): *m/e* = 604 (0.06%, M<sup>+</sup> - 1), 590 (0.21%, M - CH<sub>3</sub>), 521 (2.8%), 504 (1.7%), 464 (3.6%), 446 (11.6%), 372 (8.1%), 348 (6.9%), 330 (6.3%), 319 (6.1%), 271 (2.5%), 233 (7.8%, **71**), 201 (3.4%), 159 (38%), 85 (100%, C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O), 57 (38%, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>);

**IR** (KBr, Film): ν = 3467br, 3063w, 3029w, 2951s, 2934s, 2857s, 2738w, 1784vs, 1698vs, 1604w, 1498w, 1455s, 1385s, 1362s, 1323w, 1250m, 1209m, 1132m, 1110m, 1096m, 1076m, 1025m, 1003m, 965m, 902w, 837s, 813w, 776s, 749w, 702s, 668w, 507w cm<sup>-1</sup>;

<b>C<sub>33</sub>H<sub>55</sub>NO<sub>7</sub>Si</b>	(605.895)	<b>ber.:</b>	<b>C</b> 65.42	<b>H</b> 9.15	<b>N</b> 2.31
		<b>gef.:</b>	<b>C</b> 65.19	<b>H</b> 8.83	<b>N</b> 1.88.

**(2*S*,3*R*,6*S*,7*R*,8*S*)-9-*tert*-Butyldimethylsilyloxy-7-tetrahydropyranyloxy-3-hydroxy-2,6,8-trimethylnonansäureethylester (**84**)**



Eine Lösung von 100 mg (0.165 mmol) Aldoladdukt **83b** in 5 ml Ethanol wird mit 8 Tropfen (etwa 0.5 eq) Tetraethyl-orthotitanat  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  versetzt und 14 h am Rückfluß gekocht (Bad  $90^\circ\text{C}$ ). Zur Aufarbeitung wird der Ansatz mit 10 ml Essigester und einigen Tropfen Wasser versetzt. Nach 30 min Rühren wird der entstandene Niederschlag über eine G4-Fritte abgetrennt und das Filtrat über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und im Vakuum vom Solvens befreit. Der Rückstand wird in Hex/EE (3:1) aufgenommen und erneut im Vakuum vom Solvens befreit. Das nun ausfallende Evans-Auxiliar **70** wird über eine Fritte abgetrennt und mit Hexan gewaschen.

Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hex/EE 3:1) erhält man 70 mg (89%) Ethylester **84b** als farbloses Öl.

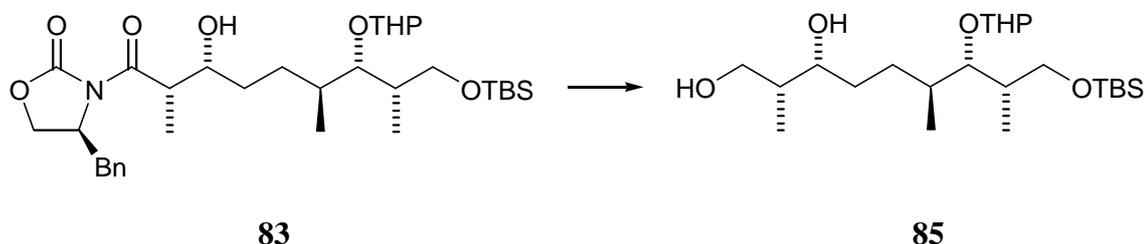
$R_f = 0.55$  (Hex/EE 1:1), violett;

**$^1\text{H-NMR}$**  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.53\text{-}4.45$  (m, 1 H), 4.13 (q,  $J = 7.5$  Hz, 2 H,  $\text{COOCH}_2$ ), 3.97-3.88 (m, 1 H), 3.88-3.78 (m, 1 H), 3.59 (dd,  $J = 7.5 + 2.5$  Hz, 1 H), 3.46-3.32 (m, 3 H), 2.87 (bs, 1 H, OH), 2.49 (dq,  $J = 7.5 + 6.0$  Hz, 1 H, H-2), 1.85-1.62 (m, 6 H), 1.56-1.38 (m, 6 H), 1.24 (t,  $J = 7.5$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.16(d,  $J = 7.5$  Hz, 3 H, 2-Me), 0.87 (s, 9 H, Si-tBu), 0.85 (d,  $J = 7.5$  Hz, 3 H, Me), 0.77 (d,  $J = 7.5$  Hz, 3 H, Me), 0.02 (s, 6 H, Si- $\text{Me}_2$ );

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (67.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 101.82, 81.50, 72.45, 65.71, 64.46, 60.38, 44.45, 37.82, 35.50, 31.18, 29.18, 25.89, 25.44, 21.38, 18.18, 16.79, 14.21, 11.08, 10.42, -5.33$ ;

**MS** (EI, 70 eV,  $120^\circ\text{C}$ ):  $m/e = 429$  (0.59%, M – OEt), 417 (0.67%, M –  $\text{C}_4\text{H}_9$ ), 373 (5.4%), 345 (10%), 333 (22%), 315 (36%), 285 (13%), 271 (19%), 199 (74%), 168 (30%), 159 (62%), 121 (28%), 85 (100%,  $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}$ ), 75 (26%), 57 (16%,  $\text{C}_4\text{H}_9$ );

<b><math>\text{C}_{25}\text{H}_{50}\text{O}_6\text{Si}</math></b>	(474.760)	<b>ber.:</b>	<b>C</b> 63.25	<b>H</b> 10.62
		<b>gef.:</b>	<b>C</b> 63.80	<b>H</b> 10.81.

**(2*S*,3*R*,4*S*,7*R*,8*S*)-1-tert.-Butyldimethylsilyloxy-3-tetrahydropyranyloxy-7,9-dihydroxy-2,4,8-trimethyl-nonan (85)**

Zu einer Lösung von 6.05 g (10.0 mmol) **83** in 40 ml THF werden 2.78 ml (11.0 mmol, 1.1 eq) Tributylboran und anschließend 1.12 ml (1.5 eq) Propionsäure bei RT langsam zuge tropft. Nach 1.5 h wird die Lösung auf 0°C gekühlt und mit 10.0 ml (1.0 eq) Lithiumborhydrid-lösung (1 M Lösung in THF) versetzt und 14 h gerührt, wobei der Ansatz langsam auftaut.

Zur Aufarbeitung wird bei 0°C eine Mischung aus 12 ml Phosphatpufferlösung (pH 7) und 25 ml Methanol zuge tropft, danach eine Mischung aus 12 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%ige wäßrige Lösung) in 20 ml Methanol, wobei die Innentemperatur jeweils 10°C nicht überschreiten sollte. Nach 1 h wird im Vakuum weitgehend vom Solvens befreit (Bad 30°C) und der Rückstand mit Ether und Wasser aufgenommen. Die Phasen werden getrennt, die wäßrige Phase noch zweimal mit Ether nachextrahiert und die vereinigten etherischen Phasen gegen ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung neutralgewaschen. Nach weiterem Ausschütteln gegen Wasser und Brine wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum vom Solvens befreit.

Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hex/EE 1:1) erhält man 3.85 g (89%) **85** als farbloses Öl.

$R_f = 0.35$  (Hex/EE 1:1), schwarz;

**THP-Epimer 85a**

**<sup>1</sup>H-NMR** (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 4.51-4.45$  (m, 1 H), 3.94-3.83 (m, 1 H), 3.82-3.73 (m, 1 H), 3.68 (dd,  $J = 6 + 5$  Hz, 2 H), 3.60 (dd,  $J = 10 + 7.5$  Hz, 1 H), 3.47-3.36 (m, 3 H), 2.41 (bs, 2 H, OH), 1.84-1.62 (m, 6 H), 1.62-1.27 (m, 7 H), 1.14-0.96 (m, 1 H), 0.90 (d,  $J = 7.5$  Hz, 3 H, Me), 0.88 (d,  $J = 7.5$  Hz, 3 H, Me), 0.87 (d,  $J = 7.5$  Hz, 3 H, Me), 0.86 (s, 9 H, Si-tBu), 0.02 (s, 6 H, Si-Me<sub>2</sub>);

**<sup>13</sup>C-NMR** (67.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 99.93, 81.91, 75.03, 67.26, 66.54, 63.50, 38.88, 37.40, 36.21, 32.02, 31.30, 29.36, 25.93, 25.44, 20.54, 18.27, 16.28, 11.53, 9.93, -5.36$ ;

$[\alpha]_D^{20} = +50.7$  (c1.07,  $\text{CHCl}_3$ );

### THP-Epimer 85b

**$^1\text{H-NMR}$**  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.52\text{-}4.45$  (m, 1 H), 3.96-3.85 (m, 1 H), 3.79-3.69 (m, 1 H), 3.65 (d,  $J = 5.5$  Hz, 2 H), 3.59 (dd,  $J = 8 + 2.5$  Hz, 1 H), 3.43-3.29 (m, 3 H), 3.12 (bs, 2 H, OH), 2.00-1.67 (m, 5 H), 1.67-1.37 (m, 7 H), 1.25-1.08 (m, 2 H), 0.87 (d,  $J = 7.5$  Hz, 3 H, Me), 0.86 (s, 9 H, Si-tBu), 0.84 (d,  $J = 7.5$  Hz, 3 H, Me), 0.75 (d,  $J = 7.5$  Hz, 3 H, Me), 0.02 (s, 6 H, Si-Me<sub>2</sub>);

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (67.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 102.09, 82.23, 75.36, 67.17, 65.49, 64.82, 39.19, 37.81, 35.38, 32.02, 31.50, 30.52, 25.86, 25.37, 21.59, 18.13, 17.42, 10.42, 10.08, -5.34, -5.43$ ;

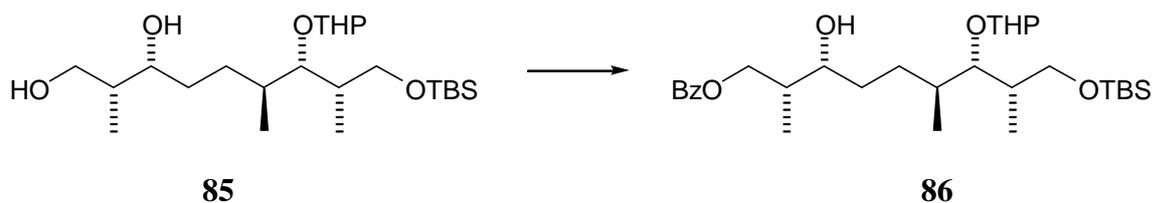
$[\alpha]_D^{20} = -12.1$  (c0.93,  $\text{CHCl}_3$ );

**MS** (EI, 70 eV, 90°C):  $m/e = 431$  (0.04%, M - 1), 375 (0.32%, M - tBu), 331 (1.2%), 300 (0.55%), 291 (3.9%), 271 (7.1%), 241 (1.9%), 199 (5.6%), 159 (14%), 85 (100%,  $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}$ ), 75 (7.7%), 57 (5.1%, tBu), 43 (10%);

**IR** (KBr, Film):  $\nu = 3360\text{br}, 2954\text{s}, 2933\text{s}, 2882\text{m}, 2858\text{s}, 1782\text{w}, 1743\text{w}, 1471\text{m}, 1463\text{m}, 1383\text{m}, 1256\text{m}, 1208\text{w}, 1168\text{w}, 1133\text{m}, 1095\text{m}, 1076\text{m}, 1025\text{m}, 1003\text{w}, 963\text{w}, 900\text{w}, 837\text{s}, 813\text{w}, 776\text{m}, 668\text{w cm}^{-1}$ ;

<b>C<sub>23</sub>H<sub>48</sub>O<sub>5</sub>Si</b>	(432.722)	<b>ber.:</b>	<b>C</b> 63.84	<b>H</b> 11.18
		<b>gef.:</b>	<b>C</b> 63.60	<b>H</b> 10.81.

### (2*S*,3*R*,4*S*,7*R*,8*S*)-9-benzoyloxy-1-*tert*.-Butyldimethylsilyloxy-3-tetrahydropyranyloxy-7-hydroxy-2,4,8-trimethyl-nonan (86)



Zu einer Lösung von 4.85 g (11.2 mmol) Diol **85** in 40 ml Pyridin werden bei  $-15^\circ\text{C}$  11.2 ml (1.0 eq) Benzoylchlorid langsam zugetropft. Man läßt 1 h bei  $-15^\circ\text{C}$  rühren, 1 h bei  $0^\circ\text{C}$  und 1 h bei RT.

Zur Aufarbeitung wird der Ansatz mit Ether und Wasser aufgenommen. Die Phasen werden getrennt, die wäßrige Phase noch zweimal mit Ether nachextrahiert und die vereinigten etherischen Phasen gegen ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen. Nach weiterem Ausschütteln gegen Wasser und Brine wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum vom Solvens befreit. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hex/EE 3:1) erhält man 5.29 g (88%) Monobenzoat **86** als farbloses Öl.

$R_f = 0.65$  (Hex/EE 1:1), 0.35 (3:1), schwarz;

#### THP-Epimer **86a**

**<sup>1</sup>H-NMR** (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 8.02$  (d,  $J = 8$  Hz, 2 H, Ar-H), 7.59-7.49 (m, 1 H, Ar-H), 7.42 (t,  $J = 8$  Hz, 2 H, Ar-H), 4.48-4.38 (m, 2 H), 4.16 (dd,  $J = 11 + 6$  Hz, 1 H), 3.93-3.82 (m, 1 H), 3.72-3.62 (m, 1 H), 3.58 (dd,  $J = 9.5 + 7.5$  Hz, 1 H), 3.47-3.34 (m, 3 H), 2.06-1.94 (m, 1 H), 1.91-1.58 (m, 7 H), 1.58-1.33 (m, 6 H), 0.96 (d,  $J = 7.5$  Hz, 3 H, Me), 0.87 (2 d,  $J = 7.5$  Hz, 6 H, Me), 0.85 (s, 9 H, Si-tBu), 0.01 (s, 6 H, Si-Me<sub>2</sub>);

**<sup>13</sup>C-NMR** (67.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 166.87, 133.00, 130.16, 129.59, 128.38, 100.07, 82.06, 71.66, 67.28, 66.52, 63.51, 37.63, 37.43, 36.40, 32.45, 31.33, 29.46, 25.93, 25.46, 20.59, 18.27, 16.22, 11.53, 9.89, -5.36$ ;

$[\alpha]_D^{20} = +29.0$  (c1.10, CHCl<sub>3</sub>);

#### THP-Epimer **86b**

**<sup>1</sup>H-NMR** (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 8.05$ -8.00 (m, 2 H, Ar-H), 7.57-7.50 (m, 1 H, Ar-H), 7.45-7.37 (m, 2 H, Ar-H), 4.52-4.45 (m, 1 H), 4.40 (dd,  $J = 11 + 7.5$  Hz, 1 H), 4.18 (dd,  $J = 11 + 6.5$  Hz, 1 H), 3.95-3.85 (m, 1 H), 3.72-2.62 (m, 1 H), 3.60 (dd,  $J = 8 + 2.5$  Hz, 1 H), 3.44-3.30 (m, 3 H), 1.90-1.50 (m, 8 H), 1.50-1.36 (m, 4 H), 1.36-1.16 (m, 2 H), 0.98 (d,  $J = 7.5$  Hz, 3 H, Me), 0.87 (s, 9 H, Si-tBu), 0.85 (d,  $J = 7.5$  Hz, 3 H, Me), 0.76 (d,  $J = 7.5$  Hz, 3 H, Me), 0.02 (s, 6 H, Si-Me<sub>2</sub>);

**<sup>13</sup>C-NMR** (67.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 166.81, 132.84, 130.41, 129.58, 128.32, 102.00, 81.92, 72.09, 67.44, 65.61, 64.71, 37.96, 37.87, 35.45, 32.27, 31.53, 30.19, 25.89, 25.41, 21.57, 18.16, 17.24, 10.65, 10.20, -5.32$ ;

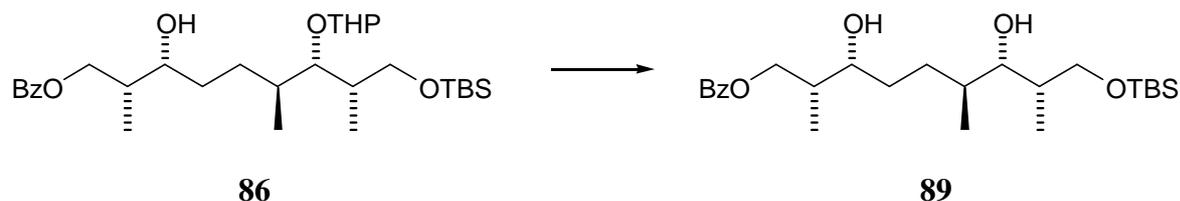
$[\alpha]_D^{20} = -6.7$  (c1.32, CHCl<sub>3</sub>);

**MS** (EI, 70 eV, 150°C):  $m/e = 479$  (0.24%, M – tBu), 435 (2.2%), 395 (63%), 377 (14%), 303 (16%), 271 (17%), 261 (48%), 212 (10%), 179 (21%), 159 (60%), 123 (18%), 105 (73%, PhCO), 85 (100%, C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>O), 75 (20%), 57 (12%, tBu), 43 (14%);

**IR** (KBr, Film):  $\nu = 3467\text{br}, 2954\text{s}, 2934\text{s}, 2857\text{s}, 1721\text{vs}, 1603\text{w}, 1471\text{m}, 1452\text{m}, 1383\text{m}, 1315\text{m}, 1275\text{vs}, 1200\text{w}, 1175\text{m}, 1112\text{s}, 1073\text{s}, 1026\text{s}, 1000\text{m}, 962\text{w}, 901\text{w}, 837\text{s}, 813\text{w}, 776\text{s}, 758\text{w}, 712\text{s}, 687\text{w}, 667\text{w cm}^{-1}$ ;

<b>C<sub>30</sub>H<sub>52</sub>O<sub>6</sub>Si</b>	(536.831)	<b>ber.:</b>	<b>C</b> 67.12	<b>H</b> 9.76
		<b>gef.:</b>	<b>C</b> 66.83	<b>H</b> 9.21.

**(2*S*,3*R*,4*S*,7*R*,8*S*)-9-Benzoyloxy-1-*tert*.-butyldimethylsilyloxy-3,7-dihydroxy-2,4,8-trimethyl-nonan (**89**)**



Ein Lösung von 2.86 g (5.33 mmol) THP-Ether **86** in 100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird bei -25°C mit 26.7 ml (5.0 eq) einer Me<sub>2</sub>AlCl-Lösung (1 M in Hexan) versetzt und 2 h gerührt.

Zur Aufarbeitung wird eine Lösung aus 10 g Kaliumnatriumtartrat-4-hydrat in 30 ml Wasser zugegeben und 1 h gut gerührt. Der Ansatz wird mit Ether und Wasser aufgenommen und die wäßrige Phase zweimal mit Ether nachextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden gegen Brine ausgeschüttelt, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum vom Solvens befreit.

Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hex/EE 2:1) erhält man 2.12 g (88%) Diol **89** als farbloses Öl.

**R<sub>f</sub>** = 0.55 (Hex/EE 1:1), 0.15 (3:1), schwarz;

$[\alpha]_D^{20} = -2.4$  (c1.20, CHCl<sub>3</sub>);

**<sup>1</sup>H-NMR** (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 8.06\text{-}7.98$  (m, 2 H, Ar-H), 7.58-7.49 (m, 1 H, Ar-H), 7.47-7.37 (m, 2 H, Ar-H), 4.43 (dd,  $J = 10.5 + 7.5$  Hz, 1 H, H-1), 4.17 (dd,  $J = 10.5 + 6.0$  Hz, 1 H, H-1), 3.89 (dd,  $J = 10.0 + 3.5$  Hz, 1 H, H-9), 3.76-3.68 (m, 1 H, H-3), 3.68 (dd,  $J = 9.5 + 4.0$

Hz, 1 H, H-9), 3.50 (dd,  $J = 9.0 + 1.5$  Hz, 1 H, H-7), 3.42 (bs, 1 H, OH), 2.25 (bs, 1 H, OH), 2.11-1.94 (m, 1 H), 1.94-1.78 (m, 1 H), 1.78-1.68 (m, 2 H), 1.68-1.37 (m, 3 H), 1.20-1.07 (m, 1 H), 0.97 (d,  $J = 7.5$  Hz, 3 H, Me), 0.91 (d,  $J = 7.5$  Hz, 3 H, Me), 0.86 (s, 9 H, Si-*t*Bu), 0.78 (d,  $J = 7.5$  Hz, 3 H, Me), 0.04 (s, 6 H, Si-Me<sub>2</sub>);

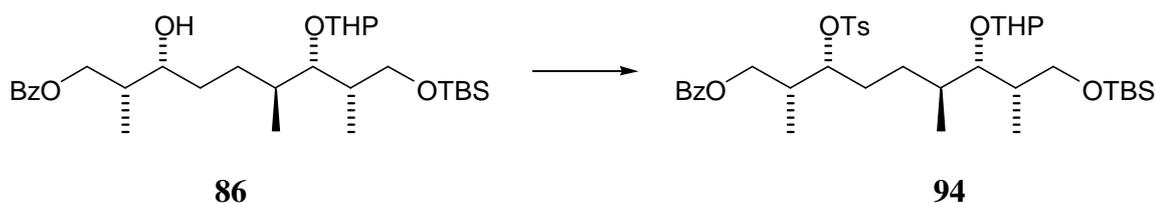
<sup>13</sup>C-NMR (67.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 166.87, 132.92, 129.58, 128.34, 78.99, 71.84, 69.55, 67.41, 37.49, 36.26, 35.55, 31.55, 29.27, 25.82, 18.14, 15.75, 10.02, 8.97, -5.61$ ;

MS (EI, 80 eV, 180°C):  $m/e = 453$  (0.14%, M + 1), 437 (0.15%, M - CH<sub>3</sub>), 395 (4.9%, M - *t*Bu), 377 (3.5%), 303 (4.8%), 261 (14%), 203 (14%), 179 (21%), 163 (23%), 145 (16%), 123 (23%), 105 (100%, PhCO), 95 (14%), 75 (41%);

IR (KBr, Film):  $\nu = 3432$ br, 2957s, 2930s, 2887m, 1721vs, 1602w, 1471m, 1452m, 1386m, 1315m, 1276s, 1177m, 1113s, 1097s, 1027m, 980m, 938w, 905w, 837s, 777m, 713s, 667w, 676w cm<sup>-1</sup>;

<b>C<sub>25</sub>H<sub>44</sub>O<sub>5</sub>Si</b>	(452.712)	<b>ber.:</b>	<b>C</b> 66.33	<b>H</b> 9.80
		<b>gef.:</b>	<b>C</b> 65.91	<b>H</b> 9.45.

(2*S*,3*R*,4*S*,7*R*,8*S*)-9-Benzoyloxy-1-*tert*.-butyldimethylsilyloxy-3-tetrahydropyranyloxy-7-*para*-toluolsulfonyloxy-2,4,8-trimethyl-nonan (**94**)



Eine Lösung von 120 mg (0.22 mmol) Alkohol **86** in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird mit 0.1 ml Pyridin und 75 mg (2.0 eq) Tosylanhydrid versetzt und 1 h bei RT gerührt.

Zur Hydrolyse von überschüssigem Tosylanhydrid wird der Ansatz mit 5 ml Methanol und einigen Tropfen Wasser versetzt und weitere 1 h gerührt. Zur Aufarbeitung wird der Ansatz mit Ether und Wasser aufgenommen. Die Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase noch zweimal mit Ether nachextrahiert. Die vereinigten etherischen Phasen werden gegen 2 N HCl, Wasser, ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung, Wasser und Brine ausgeschüttelt, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum vom Solvens befreit.

Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hex/EE 3:1) erhält man 145 mg (95%) Tosylat **94** als farbloses Öl.

$R_f = 0.70$  (Hex/EE 1:1), 0.40 (3:1), blau;

#### THP-Epimer **94a**

**$^1\text{H-NMR}$**  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.98\text{-}7.90$  (m, 2 H, Ar-H), 7.74 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2 H, Ar-H), 7.60-7.52 (m, 1 H, Ar-H), 7.43 (m, 2 H,  $J = 8.0$  Hz, Ar-H), 7.18 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2 H, Ar-H), 4.83-4.71 (m, 1 H), 4.46-4.38 (m, 1 H), 4.01 (dd,  $J = 11 + 5.5$  Hz, 1 H), 3.94-3.79 (m, 2 H), 3.60 (dd,  $J = 11 + 8.5$  Hz, 1 H), 3.45-3.34 (m, 3 H), 2.30 (s, 3 H, Ar- $\text{CH}_3$ ), 2.27-2.14 (m, 1 H), 1.92-1.42 (m, 12 H), 0.97 (d,  $J = 7.5$  Hz, 3 H, Me), 0.87 (s, 9 H, Si-tBu), 0.86 (d,  $J = 7.5$  Hz, 3 H, Me), 0.84 (d,  $J = 7.5$  Hz, 3 H, Me), 0.02 (s, 6 H, Si- $\text{Me}_2$ );

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (67.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 165.92, 144.54, 134.13, 132.98, 129.94, 129.70, 129.49, 128.32, 127.55, 100.48, 83.42, 82.25, 66.32, 65.50, 63.65, 37.60, 36.03, 35.24, 31.27, 29.59, 28.39, 25.89, 25.38, 21.47, 20.64, 18.22, 16.03, 11.28, -5.39$ ;

#### THP-Epimer **94b**

**$^1\text{H-NMR}$**  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.98\text{-}7.91$  (m, 2 H, Ar-H), 7.74 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2 H, Ar-H), 7.58-7.50 (m, 1 H, Ar-H), 7.45-7.37 (m, 2 H, Ar-H), 7.16 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2 H, Ar-H), 4.82-4.71 (m, 1 H), 4.49-4.42 (m, 1 H), 4.12 (dd,  $J = 11 + 5.5$  Hz, 1 H), 3.85 (dd,  $J = 11 + 8.5$  Hz, 2 H), 3.52 (dd,  $J = 11 + 8.5$  Hz, 1 H), 3.42-3.28 (m, 3 H), 2.28 (s, 3 H, Ar- $\text{CH}_3$ ), 1.93-1.53 (m, 8 H), 1.53-1.32 (m, 4 H), 1.26-1.05 (m, 2 H), 0.96 (d,  $J = 7.5$  Hz, 3 H, Me), 0.86 (s, 9 H, Si-tBu), 0.81 (d,  $J = 7.5$  Hz, 3 H, Me), 0.75 (d,  $J = 7.5$  Hz, 3 H, Me), 0.02 (s, 6 H, Si- $\text{Me}_2$ );

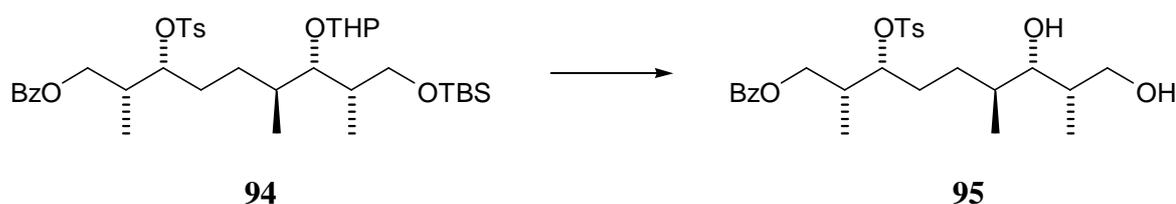
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (67.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 166.01, 144.43, 134.24, 132.93, 130.91, 129.68, 129.57, 128.31, 127.66, 101.44, 83.99, 81.13, 65.70, 64.18, 37.83, 35.54, 35.05, 31.41, 28.97, 28.37, 25.89, 25.42, 21.51, 21.16, 18.18, 16.09, 10.41, -5.41$ ;

**MS** (EI, 70 eV, 160°C):  $m/e = 634$  (0.13%, M-tBu), 633 (0.29%), 419 (0.70%), 405 (0.71%), 377 (9.6%), 261 (14%), 255 (17%), 229 (100%), 179 (59%), 163 (15%), 105 (53%, PhCO), 84 (19%), 55 (12%);

**IR** (KBr, Film):  $\nu = 3501\text{w}, 3064\text{w}, 2954\text{vs}, 2933\text{vs}, 2857\text{s}, 1723\text{s}, 1600\text{m}, 1470\text{m}, 1452\text{m}, 1364\text{s}, 1314\text{w}, 1273\text{s}, 1189\text{m}, 1177\text{s}, 1114\text{s}, 1098\text{s}, 1076, 1027\text{s}, 1004\text{m}, 905\text{s}, 838\text{s}, 814\text{m}, 777\text{m}, 738\text{w}, 713\text{s}, 687\text{w}, 669\text{s}, 596\text{m}, 555\text{s}} \text{ cm}^{-1}$ ;

<b>C<sub>37</sub>H<sub>58</sub>O<sub>8</sub>SSi</b> (691.022)	<b>ber.:</b>	<b>C</b> 64.31	<b>H</b> 8.46
	<b>gef.:</b>	<b>C</b> 63.82	<b>H</b> 8.28.

**(2*S*,3*R*,4*S*,7*R*,8*S*)-9-benzoyloxy-1,3-dihydroxy-7-*para*-toluolsulfonyloxy-2,4,8-trimethylnonan (95)**



Eine Lösung von 120 mg (0.174 mmol) THP-Ether **94** in 10 ml techn. MeOH wird mit einer Spatelspitze PPTS versetzt. Nach 16 h wird der Ansatz im Vakuum von Solvens befreit und mit Ether und Wasser aufgenommen. Nach dem Trennen der Phasen wird die wäßrige Phase noch zweimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden gegen Brine ausgeschüttelt, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum vom Solvens befreit.

Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hex/EE 1:2) erhält man 80 mg (93%) Diol **95** als farbloses Öl.

**R<sub>f</sub>** = 0.20 (Hex/EE 1:1), schwarz;

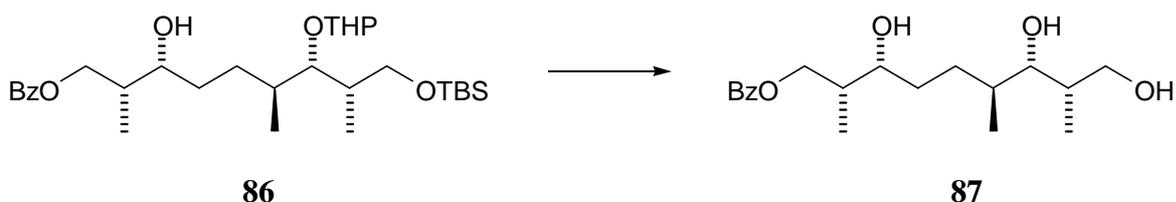
**<sup>1</sup>H-NMR** (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.02-7.92 (m, 2 H, Ar-H), 7.76 (dd, *J* = 8.5 + 1.5 Hz, 2 H, Ar-H), 7.53-7.63 (m, 1 H, Ar-H), 7.50-7.40 (m, 2 H, Ar-H), 7.20 (d, *J* = 8.5 Hz, 2 H, Ar-H), 4.80 (dt, *J* = 6.5 + 2.5 Hz, 1 H), 4.12 (dd, *J* = 11.5 + 6.5 Hz, 1 H), 3.88 (dd, *J* = 11.0 + 8.0 Hz, 1 H), 3.80-3.66 (m, 3 H), 3.47 (dd, *J* = 9.5 + 2.5 Hz, 1 H), 2.50 (bs, 2 H, OH), 2.32 (s, 3 H, Ar-CH<sub>3</sub>), 1.86-1.08 (m, 7 H), 0.98 (d, *J* = 7.5 Hz, 3 H, Me), 0.92 (d, *J* = 7.5 Hz, 3 H, Me), 0.81 (d, *J* = 7.5 Hz, 3 H, Me);

**<sup>13</sup>C-NMR** (67.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 166.12, 144.64, 134.10, 133.04, 129.91, 129.74, 129.55, 128.36, 127.59, 83.72, 77.83, 67.95, 65.69, 35.94, 35.23, 28.78, 28.40, 28.15, 24.65, 21.50, 15.46, 10.65, 8.73;

**MS** (EI, 80 eV, 150°C): *m/e* = 321 (2.6%, M – OTs), 303 (7.6%, 321 – H<sub>2</sub>O), 261 (35%), 198 (44%), 180 (10%), 172 (26%, TsOH), 157 (27%), 139 (41%), 121 (21%, BzO), 105 (100%, Bz), 91 (38%), 77 (37%), 69 (28%), 55 (20%), 43 (26%);

**C<sub>26</sub>H<sub>36</sub>O<sub>7</sub>S** (492.638).

**(2*S*,3*R*,4*S*,7*R*,8*S*)-9-benzoyloxy-1,3,7-trihydroxy-2,4,8-trimethyl-nonan (87)**



80 mg (0.15 mmol) THP-Ether **86** werden analog der Vorschrift für **95** mit PPTS in Methanol behandelt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (EE) erhält man 45 mg (89%) **87** als farbloses Öl.

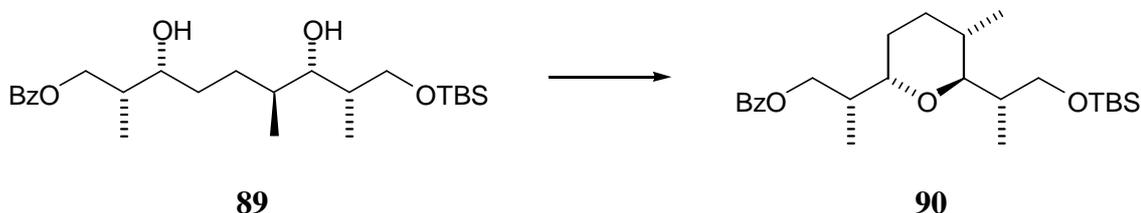
**R<sub>f</sub>** = 0.20 (EE), violett;

**<sup>1</sup>H-NMR** (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.08-7.98 (m, 2 H, Ar-H), 7.60-7.51 (m, 1 H, Ar-H), 7.48-7.38 (m, 2 H, Ar-H), 4.44 (dd, *J* = 11.5 + 7.5 Hz, 1 H, H-1), 4.17 (dd, *J* = 11.5 + 6.0 Hz, 1 H, H-1), 3.77-3.63 (m, 3 H), 3.41 (dd, *J* = 9.5 + 2.5 Hz, 1 H), 2.91 (bs, 2 H, OH), 2.07-1.97 (m, 1 H), 1.97-1.74 (m, 2 H), 1.67-1.37 (m, 4 H), 1.20-1.04 (m, 1 H), 0.99 (d, *J* = 7.5 Hz, 3 H, Me), 0.91 (d, *J* = 7.5 Hz, 3 H, Me), 0.81 (d, *J* = 7.5 Hz, 3 H, Me);

**<sup>13</sup>C-NMR** (67.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 167.02, 133.05, 130.12, 129.60, 128.40, 78.37, 71.98, 67.95, 67.38, 37.95, 36.59, 35.00, 31.65, 17.39, 15.90, 10.26, 8.76;

**C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>O<sub>5</sub>** (338.448).

**(2*R*,2'*S*,2''*S*,3*S*,6*S*)-3-Methyl-2-(1'-*tert.*-butyldimethylsilyloxy-prop-2'-yl)-6-(1''-benzyloxy-prop-2''-yl)-tetrahydropyran (90)**



Zu einer Lösung von 1.15 g (10 eq) Triphenylphosphin und 200 mg (0.44 mmol) Diol **89** in 25 ml Toluol werden bei 40°C 0.70 ml (10 eq) DEAD langsam zugetropft. Der Ansatz wird 16 h ausgerührt.

Zur Aufarbeitung wird der Ansatz mit Ether und Wasser aufgenommen. Nach dem Trennen der Phasen wird die wässrige Phase zweimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden gegen Brine ausgeschüttelt, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum vom Solvens befreit. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hex/EE 10:1) erhält man **90** als farbloses Öl. Zur quantitativen Abtrennung restlicher Eliminierungsprodukte wird das Öl in Methanol gelöst und bei -78°C bis zur Sättigung Ozon eingeleitet. Die Lösung wird mit einer Spatelspitze Natriumborhydrid versetzt und über Nacht bis RT ausgerührt.

Nach Entfernen des Solvens im Vakuum und säulenchromatographischer Reinigung (Hex/EE 10:1) erhält man 107 mg (56%) THP-Ether **90** als farbloses Öl.

**R<sub>f</sub>** = 0.55 (Hex/EE 3:1), 0.45 (10:1), violett;

**<sup>1</sup>H-NMR** (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.07-7.99 (m, 2 H, Ar-H), 7.58-7.48 (m, 1 H, Ar-H), 7.47-7.37 (m, 2 H, Ar-H), 4.44 (dd, *J* = 10.5 + 7.5 Hz, 1 H, H-1), 4.25 (dd, *J* = 10.5 + 6.0 Hz, 1 H, H-1), 3.65-3.54 (m, 2 H), 3.47-3.33 (m, 2 H), 2.43-2.30 (m, 1 H), 1.98-1.86 (m, 1 H), 1.70-1.59 (m, 2 H), 1.33-1.16 (m, 3 H), 0.90 (d, *J* = 7.5 Hz, 3 H, Me), 0.88 (d, *J* = 7.5 Hz, 3 H, Me), 0.83 (s, 9 H, Si-*t*Bu), 0.83 (d, *J* = 7.5 Hz, 3 H, Me), 0.00 (s, 6 H, Si-Me<sub>2</sub>);

**<sup>13</sup>C-NMR** (62.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 166.59, 132.65, 130.72, 129.56, 128.26, 76.20, 73.02, 67.02, 65.80, 36.27, 33.12, 31.59, 30.41, 26.93, 25.89, 25.14, 22.66, 18.02, 14.11, 10.66, -5.42;

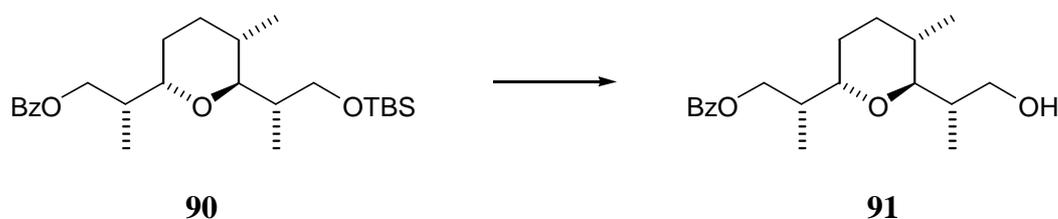
**MS** (EI, 80 eV, 120°C): *m/e* = 419 (0.84%, M - CH<sub>3</sub>), 377 (34%, M - *t*Bu), 302 (9.2%), 261 (15%), 255 (18%), 213 (19%), 179 (100%), 163 (26%), 139 (16%), 121 (18%), 105 (85%, PhCO), 95 (20%), 73 (29%), 69 (19%), 55 (13%), 43 (12%);

**IR** (KBr, Film):  $\nu = 2954s, 2928s, 2857s, 2097w, 1723s, 1603w, 1471m, 1462m, 1387m, 1314m, 1274s, 1257m, 1176w, 1113s, 1098s, 1083s, 1070s, 964w, 837s, 776s, 711s, 687w, 667w \text{ cm}^{-1}$ ;

$[\alpha]_D^{20} = +32.5$  (c1.1,  $\text{CHCl}_3$ );

<b>C<sub>25</sub>H<sub>42</sub>O<sub>4</sub>Si</b>	(434.697)	<b>ber.:</b>	<b>C</b> 69.08	<b>H</b> 9.74
		<b>gef.:</b>	<b>C</b> 68.32	<b>H</b> 9.57.

**(2*R*,2'*S*,2''*S*,3*S*,6*S*)-3-Methyl-2-(1'-hydroxy-prop-2'-yl)-6-(1''-benzyloxy-prop-2''-yl)-tetrahydropyran (91)**



100 mg (0.23 mmol) THP-Ether **90** werden analog der Vorschrift für **95** mit PPTS in Methanol behandelt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hex/EE 3:1) erhält man 70 mg (95%) Alkohol **91** als farbloses Öl.

$R_f = 0.55$  (Hex/EE 1:1), 0.20 (3:1), braun;

**<sup>1</sup>H-NMR** (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.10\text{-}8.02$  (m, 2 H, Ar-H), 7.61-7.52 (m, 1 H, Ar-H), 7.50-7.40 (m, 2 H, Ar-H), 4.82 (dd,  $J = 10.5 + 3.0 \text{ Hz}$ , 1 H, H-1B), 3.96 (dd,  $J = 11.0 + 8.0 \text{ Hz}$ , 1 H, H-1A), 3.74 (dd,  $J = 10.5 + 8.0 \text{ Hz}$ , 1 H, H-9B), 3.69-3.60 (m, 2 H, H-3, H-9A), 3.57 (dd,  $J = 9.5 + 3.0 \text{ Hz}$ , 1 H, H-7), 3.15 (br. s, 1 H, OH), 2.65-2.46 (m, 1 H, H-2), 2.03-1.89 (m, 1 H, H-8), 1.79-1.70 (m, 2 H, H-4), 1.70-1.53 (m, 2 H, H-6, H-5B), 1.40-1.21 (m, 1 H, H-5A), 0.98 (d,  $J = 7.5 \text{ Hz}$ , 3 H, 2-Me), 0.89 (d,  $J = 7.5 \text{ Hz}$ , 3 H, 8-Me), 0.84 (d,  $J = 7.5 \text{ Hz}$ , 3 H, 6-Me);

**<sup>13</sup>C-NMR** (67.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 166.89, 132.96, 130.31, 129.62, 128.33, 76.25, 74.31, 67.48, 65.96, 35.91, 31.77, 31.34, 27.36, 25.70, 17.69, 14.53, 9.39$ ;

**<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H-COSY-90** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): Kreuzpeaks  $\delta_x/\delta_y = 4.82/3.96, 4.82/2.55, 4.82/0.98, 3.96/2.55, 3.74/3.64, 3.74/1.96, 3.74/2.55, 3.74/1.96, 3.74/1.74, 3.57/1.96, 3.57/1.61, 2.55/0.98, 1.96/0.89, 1.74/1.61, 1.74/1.30, 1.61/1.30, 1.61/0.84, 1.30/0.84$ ;

**NOEDS** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): eingestrahlt in Proton H<sub>i</sub>, NOE-Zuwachs bei H<sub>j</sub> [%]

H <sub>i</sub>	H <sub>j</sub>	Bz	1B	1A	9B	3	9A	7	9OH	2	8	4AB	6	5B	5A	2Me	8Me	6Me	
1B			-100	30.2	<b>2.2!</b>	0.9	1.2	<b>3.4!</b>	4.9							0.7			
1A			28.5	-100		5.6	1	0.6	1.1							2.1			
9B			<b>2.3!</b>		-100		23.6		6.4		4.3							3.0	
9A/3				~5		-100	-100		~3	~1.2	~5.5	~10				~5	~3.5		
7				1.2	1.1			-100	3.3	<b>11.7!</b>	8.0		1.4		<b>1.5!</b>			3.3	
9OH			<b>2.3!</b>		4.0		2.5	2.2	-100									1.4	
2			4.2	1.0		1.5		<b>10.5!</b>		-100	-1.0	0.6	-1.2		<b>4.7!</b>	5.6			
8					2.8		~5	~5			-100							6.3	5.2
4AB						~10				0.7		-100				4.3			
4AB						9.7				1.4		-100				4.6			
6						3.0				-0.6	1.0		-100		9.8		3.5	3.9	
5B						1.3				-0.8	0.8		-100				2.5	4.4	
5A								3.0		<b>7.9!</b>		2.9	29		-100			2.6	
2Me	1.1	0.3	0.9			2.5				3.0		1.8				-100			
8Me					1.1		1.5	0.3	0.9		4.1		3.1					-100	
6Me								<b>1.8!</b>					4.6	1.3				-100	

! = Zuwachs, der für die Argumentation von Bedeutung ist.

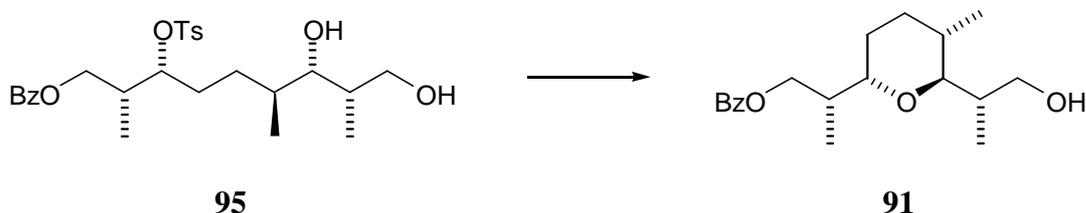
**MS** (EI, 80 eV, 220°C): m/e = 320 (10.8%, M<sup>+</sup>), 302 (14%, M - H<sub>2</sub>O), 261 (55%, M - C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>OH), 198 (24%), 157 (50%, M - C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>OBz), 139 (42%), 121 (20%, OBz), 116 (16%), 105 (100%, Bz), 95 (15%), 81 (19%), 69 (17%), 55 (10%), 43 (12%), 28 (4.0%);

**IR** (KBr, Film):  $\nu = 3495\text{br}, 2929\text{vs}, 2877\text{vs}, 1601\text{m}, 1584\text{m}, 1451\text{s}, 1378\text{s}, 1314\text{s}, 1274\text{vs}, 1176\text{m}, 1114\text{s}, 1070\text{s}, 1026\text{s}, 964\text{s}, 936\text{w}, 902\text{w}, 806\text{w}, 713\text{vs}, 687\text{m}, 523\text{w cm}^{-1}$ ;

$[\alpha]_D^{20} = +42.5$  (c1.3, CHCl<sub>3</sub>);

**C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>** (320.433) **ber.:** C 71.22 H 8.81  
**gef.:** C 70.83 H 8.62.

**(2*R*,2'*S*,2''*S*,3*S*,6*S*)-3-Methyl-2-(1'-hydroxy-prop-2'-yl)-6-(1''-benzoyloxy-prop-2''-yl)-tetrahydropyran (91)**



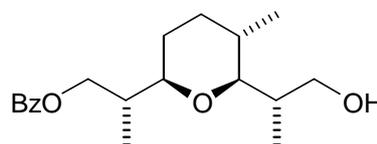
Eine Lösung von 60 mg (0.12 mmol) Tosylat **95** in Toluol wird mit etwa 5 mg (1.4 eq) Natriumhydrid (80% in Mineralöl) versetzt und 6 h am Rückfluß gekocht.

Zur Aufarbeitung wird der Ansatz bei RT mit ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung versetzt. Nach dem Trennen der Phasen wird die wäßrige Phase mit Ether gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum vom Solvens befreit. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hex/EE 3:1) erhält man 12 mg (32%) Alkohol **91** als farbloses Öl.

Der erhaltene Alkohol entspricht laut HPLC-Analytik und NMR-Spektren dem Cyclisierungsprodukt **91** aus dem Diol **89**.

**Nebenprodukt**

**(6*R*)-Minderdiastereomer (93)**



Zu einer Lösung von 1.15 g (10 eq) Triphenylphosphin in 25 ml Toluol werden bei 40°C 0.70 ml (10 eq) DEAD langsam zugetropft. Nach 15 min wird eine Lösung von 200 mg (4.4 mmol) Diol **89** in 2 ml zugetropft und 16 h gerührt.

Nach der üblichen Aufarbeitung werden die Cyclisierungsprodukte analog der Vorschrift für **95** mit PPTS in Methanol behandelt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hex/EE 3:1) erhält man Alkohol **91** und Nebenprodukt **93** als farblose Öle im Verhältnis von 88:12.

**R<sub>f</sub>** = 0.55 (Hex/EE 1:1), 0.20 (3:1), braun;

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.02 (d, *J* = 8 Hz, 2 H, Ar-H), 7.54 (t, *J* = 8 Hz, 1 H, Ar-H), 7.42 (d, *J* = 8 Hz, 2 H, Ar-H), 4.40 (dd, *J* = 11 + 5 Hz, 1 H, H-1B), 4.26 (dd, *J* = 11.0 + 7 Hz, 1 H, H-1A), 3.93 (dd, *J* = 12 + 1 Hz, 1 H, H-9B), 3.48 (dt, *J* = 9 + 3 Hz, 1 H, H-9A), 3.16 (dt, *J* = 9 + 1 Hz, 1 H, H-3), 3.01 (dd, *J* = 10 + 1 Hz, 1 H, H-7), 2.76 (d, *J* = 9 Hz, 1 H, OH), 2.04-1.94 (m, 1 H, H-2), 1.90-1.82 (m, 2 H, H-5B, H-8), 1.74-1.67 (m, 1 H, H-4B), 1.67-

1.60 (m, 1 H, H-6), 1.34 (dq,  $J = 12 + 4 \text{ Hz}$ , 1 H, H-4A), 1.18 (dq,  $J = 12 + 4 \text{ Hz}$ , 1 H, H-4A), 1.13 (d,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 3 H, 8-Me), 0.98 (d,  $J = 7.5 \text{ Hz}$ , 3 H, 2-Me), 0.80 (d,  $J = 7.5 \text{ Hz}$ , 3 H, 6-Me);

<sup>13</sup>C-NMR (67.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 166.55, 132.80, 130.46, 129.52, 128.33, 89.04, 79.95, 66.70, 63.88, 38.44, 34.86, 33.00, 32.83, 29.12, 17.45, 15.57, 13.50$ ;

<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H-COSY-90 (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): Kreuzpeaks  $\delta_x/\delta_y = 4.40/4.26, 4.40/1.99, 4.26/1.99, 3.93/3.48, 3.93/2.76, 3.93/1.86, 3.48/2.76, 3.48/1.86, 3.16/1.99, 3.16/1.70, 3.16/1.34, 3.01/1.86, 3.01/1.64, 1.99/0.98, 1.86/1.70, 1.86/1.34, 1.86/1.18, 1.86/1.13, 1.70/1.34, 1.70/1.18, 1.64/0.80$ ;

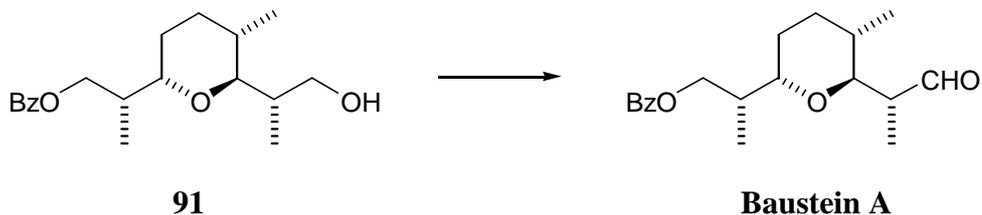
NOEDS (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): eingestrahlt in Proton H<sub>i</sub>, NOE-Zuwachs bei H<sub>j</sub> [%]

H <sub>i</sub>	Bz	1B	1A	9B	9A	3	7	9OH	2	5B	8	4B	6/H <sub>2</sub> O	4A	5A	8Me	2Me	6Me
Bz	-200		0.3	.03		0.7		0.4	0.6							0.7	0.8	0.4
1B	1.5	-100	26.6			0.9		0.8	5.2			0.5		0.3		1.5	1.7	
1A	0.9	25.9	-100			2.7		1.1	3.2							0.9	1.7	
9B	0.4			-100	27.4			5.2			3.7		~6			0.4	0.3	0.9
9A				23.6	-100			0.8					~6			2.9		
3	1.9	0.8	2.2			-100	<b>10.5!</b>	0.4	4.9		-0.6	3.5			3.6		2.6	
7						<b>9.8!</b>	-100				5.9		1.2		~2	4.2		3.5
9OH		0.3	0.9	4.2	0.5			-100	0.9							2.4	0.8	0.4
2	0.7	3.4	2.2		0.4	3.4		0.9	-100					~2.5				5.8
5B/8				3.8	6.0	-1.3	6.5				-200		4.0	~3	18.4	17.2	1.0	8.3
5B/8				3.1	5.1	1.0	6.5				-200		3.2		27.8	~10	1.2	8.3
4B		0.4		1.1		4.4		-2.2				-100		34.3	~2		4.1	
6				8.6				-70		3.1			-150	~5				6.8
4A		0.9				1.0			5.4	4.3	32.9			-100				
5A						<b>3.9!</b>	<b>3.8!</b>			20.1		4.9	1.9		-100			2.5
8Me	0.3	0.3	0.4		1.4		2.2	1.1			4.8					-100		
2Me	0.9	0.5	0.8			1.4		0.3	3.7			1.2					-100	
6Me				0.4			2.0			4.0			3.7		1.0	0.4		-100

! = Zuwachs, der für die Argumentation von Bedeutung ist.

**C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>** (320.433).

**(2*R*,2'*S*,2''*S*,3*S*,6*S*)-3-Methyl-2-(propanal-2'-yl)-6-(1''-benzoyloxy-prop-2''-yl)-tetrahydropyran (91)**



60 mg (0.19 mmol) Alkohol **91** werden nach der allgemeinen Vorschrift nach Swern oxidiert. Man erhält 57 mg (95%) Aldehyd **A** als farbloses Öl.

$R_f = 0.55$  (Hex/EE 3:1), schwarz;

**$^1\text{H-NMR}$**  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.76$  (s, 1 H, CHO), 8.05-7.96 (m, 2 H, Ar-H), 7.57-7.47 (m, 1 H, Ar-H), 7.41 (t,  $J = 8.0$  Hz, 2 H, Ar-H), 4.55 (dd,  $J = 11 + 3.5$  Hz, 1 H), 3.95 (dd,  $J = 11 + 8.0$  Hz, 1 H), 3.88 (dd,  $J = 7.5 + 4.5$  Hz, 1 H), 3.58-3.48 (m, 1 H), 2.69-2.56 (m, 1 H), 2.52-2.34 (m, 1 H), 1.73-1.55 (m, 4 H), 1.44-1.32 (m, 1 H), 1.08 (d,  $J = 7.5$  Hz, Me), 0.94 (d,  $J = 7.5$  Hz, Me), 0.91 (d,  $J = 7.5$  Hz, Me);

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (67.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 204.55, 166.50, 132.77, 130.45, 129.47, 128.29, 75.29, 73.81, 67.09, 47.71, 32.58, 31.05, 26.46, 25.06, 17.75, 14.09, 7.18$ ;

**$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_4$**  (318.417).