

# 1. Enantioselektive Verseifung der Diacetate von 2-Nitro-1,3-diolen mit Schweineleber-Esterase und Herstellung enantiomerenreiner Derivate von 2-Nitro-allylkohlen (chirale Verknüpfungsreagenzien)<sup>1)</sup>2)

von Martin Eberle<sup>3)</sup>, Martin Egli und Dieter Seebach\*

Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule, ETH-Zentrum,  
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich

(19. X. 87)

---

## Enantioselective Saponification of Diacetates of 2-Nitro-1,3-propanediols by Pig-Liver Esterase and Preparation of Enantiomerically Pure Derivatives of 2-Nitro-allylic Alcohols (Chiral Multiple-Coupling Reagents)

The reproducible enantioselective saponification of open-chain and cyclic diacetates of *meso*-2-nitro-1,3-propanediols (see **4b–13b**) with pig-liver esterase (PLE) gives monoacetates (see **4c–13c**) of > 95% enantiomeric excess. The *Re* enantiotopic acetate group appears to be saponified preferentially, as proved by the X-ray crystal structure analysis of three camphanoates **4d**, **6d**, and **7d**. Elimination of H<sub>2</sub>O or AcOH from the hydroxy acetates thus available gives derivatives of nitro-allylic alcohols (see **20–24**, **27**, and **29**) which are subjected to diastereoselective *Michael* additions or S<sub>N</sub>2' substitutions.

---

Aliphatische Nitro-Verbindungen erweisen sich immer mehr als vielseitige Zwischenprodukte in der Synthese nitro-freier Verbindungen (neuere Übersichten [2–4]). Hierbei macht man sich nicht nur die vielseitige *Reaktivität* [4] der Nitroaliphaten zunutze, sondern auch die neuerdings erreichbare *Diastereoselektivität* z. B. der *Henry*-Reaktion [5] oder der *Michael*-Addition an Nitroolefine [3][6–12]. Ein Beispiel hierfür sind die in *Schema 1* angedeuteten Umsetzungen von Nitropropenyl-Estern (NPP-Verknüpfungsreagenzien<sup>4)</sup>) mit zwei verschiedenen oder mit bifunktionellen Nucleophilen [12–15] unter selektiver Bildung mehrerer neuer stereogener Zentren (C). Andererseits gibt es bisher nur wenige *enantiomerenreine* Nitroaliphaten, die man für Synthesen einsetzen könnte. Neben den Versuchen zur stereoselektiven Addition chiraler Reagenzien [11][12][16–18] oder achiraler Nucleophile in Gegenwart chiraler Hilfsstoffe [19–21] an Nitroolefine<sup>5)</sup> ist vor allem die Herstellung von Nitro-Derivaten der Kohlenhydrate zu nennen<sup>6)</sup>, die durch *Henry*-Reaktion [23][24], durch Nitrit-Alkylierung [25], Addition von N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> an Glycale [26] oder Oxidation von Oximen [27][28] entstehen<sup>7)</sup>. Um zu den vielseitig anwendbaren Nitroolefinen mit allylischem stereogenem Zentrum (s. **A** und **B** in *Schema 1*) in enantiomerenreiner Form zu gelangen, versuchten wir, entsprechende *meso*-konfigurierte Vorläufer mit Esterasen zu spalten. Diese selektive Verseifung

<sup>1)</sup> Kurzmitteilung mit ausführlicher Beschreibung der Isolierung und Anwendung von Schweineleber-Esterase Rohpräparaten. s. [1].

<sup>2)</sup> Teilweise erwähnt in einem Übersichtsartikel über EPC-Synthesen unter C,C-Verknüpfung mit Hilfe von Enaminen, s. [2].

<sup>3)</sup> Teil der Dissertation von M.E., ETH-Zürich, No. 8394, 1987.

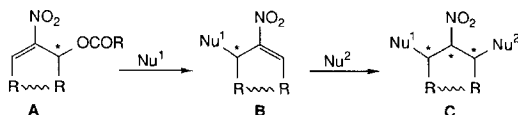
<sup>4)</sup> Erste Kurzmitteilung: [13]; ausführliche Publikationen über Herstellung und Umsetzungen von achiralen oder racemischen NPP-Derivaten: [14][15]. [3+3]-Carbocyclisierungen von chiralen Enaminen mit substituiertem NPP, [12].

<sup>5)</sup> Diese Arbeiten sind in [2] besprochen.

<sup>6)</sup> S. die Übersicht von Baer [22]; die ersten Arbeiten auf diesem Gebiet wurden von Pictet, Barbier und Fischer durchgeführt; hauptsächlich dienen die Nitro-Derivate hier als Zwischenprodukte auf dem Weg zu Aminozuckern.

<sup>7)</sup> Aus Milchsäure wurde kürzlich (*S*)-Benzyl-(1-nitro-1-buten-3-yl)-ether erhalten [29].

Schema 1



einer von zwei enantiotopen Ester-Gruppen durch ein Enzym ist wohl die im heutigen Syntheselabor am häufigsten verwendete biologisch-chemische präparative Methode (s. die Zusammenstellung in *Schema 2* und die dort zitierte Literatur). Sie hat gegenüber anderen Anwendungen von Enzymen oder ganzen Zellen folgende Vorteile: die theoretische Ausbeute eines Enantiomeren beträgt 100%; durch einfache Umwandlungen ist auch das andere Enantiomere zugänglich; die ester-spaltenden Enzyme arbeiten ohne Coenzym, sind wohlfeil (weil auch industriell angewendet), häufig nicht sehr substrat-spezifisch und mit hohen Substratkonzentrationen, ja mit organischen Lösungsmitteln verträglich<sup>8,9</sup>). Obwohl *Dakin* bereits um die Jahrhundertwende gezeigt hatte, dass die enantiomeren Mandelsäure-ester von Schweineleber-Esterase verschieden schnell verseift werden [58–60], hat erst 1959 *Cohen* am Beispiel des *N*-Acetyl-aminomalonsäuredimylesters [30] enantiotopie Estergruppen eines achiralen Substrates zum ersten Mal selektiv verseift, und es dauerte nochmals beinahe 20 Jahre, bis sich dieser Reaktionstyp zu einer Standardmethode entwickelte<sup>10</sup>).

Schema 2

Achirale Substrate mit Paaren enantiotoper Estergruppen	Chirale Monoester	Beispiele
$\Sigma$ · R —		Propandisäure (auch disubstituierte und heteroatomsubstituierte Malonester [30–32]), Pentandisäure (auch heterosubstituierte Glutarsäure-ester) [30] [31] [33–37]
$\Sigma$ ·		Butan-[31], Pentandisäure-Derivate [31] [38], carbocyclische (3-[31] [39], 4- [31] [39], 5- [31] [39–41], 6gliedrige [31] [39] [42] Ringe), heterocyclische (3-[43], 5gliedrige [40] [44] [45] Ringe), bicyclische [41] [46] und tricyclische [47] Verbindungen
$\Sigma$ · R —		Glycerin-Derivate [48], 2-alkyl- und 2-arylsubstituierte 1,3-Propan-diole [49] [50]
$\Sigma$ ·		Offenkettige [51], 3-[52], 4-[52], 5-[52–55], 6gliedrige [52] [56] Carbocyclen und Heterocyclen [50]

Die für die enantioselektive Verseifung benötigten Acetate der Nitrodiole stellten wir aus Nitroalkanen und Aldehyden ( $\rightarrow$  offenkettige Vertreter, *Schema 3*) oder Dialdehyden ( $\rightarrow$  cyclische Derivate, *Schema 4* und *5*) nach bekannten Methoden her. Die Diaddukte aus Nitroalkanen und Aldehyden sind – ausser beim Formaldehyd – nur in einem eng begrenzten pH-Bereich stabil<sup>11</sup>), so dass bei der *Henry*-Reaktion schwach basische Bedingungen eingehalten werden müssen [65][66]. Die einfachen Diole **1a–3a** und Diacetate **1b–3b** entstehen in guten Ausbeuten<sup>12</sup>) [67], während sich nach mehrfacher

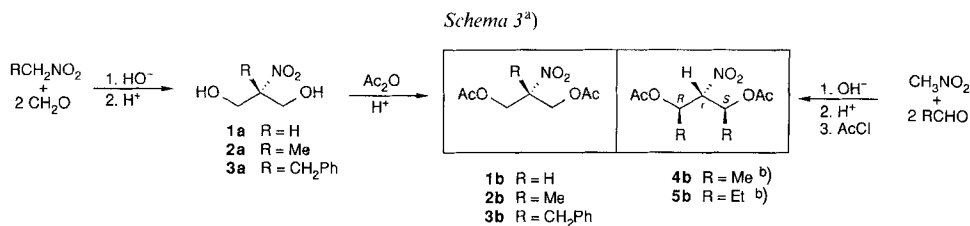
<sup>8</sup>) Ein Vergleich mit der enantioselektiven enzymatischen Oxidation von *meso*-Diole zu enantiomerenangereicherten Lactonen [57] zeigt klar den Vorteil der ester-spaltenden Methode – bei synthetisch äquivalentem Funktionalitätsmuster der Produkte.

<sup>9</sup>) Enantioselektive Reduktion von Nitroketonen mit Bäckerhefe: s. *Schema 6* (**31**  $\rightarrow$  **30**) und [61]. Biochemische Hydrierung von  $\beta,\beta$ -disubstituierten Nitroethen-Doppelbindungen [62].

<sup>10</sup>) S. a. die Diskussion der verschiedenen Methoden der EPC-Synthese im Übersichtsartikel [63].

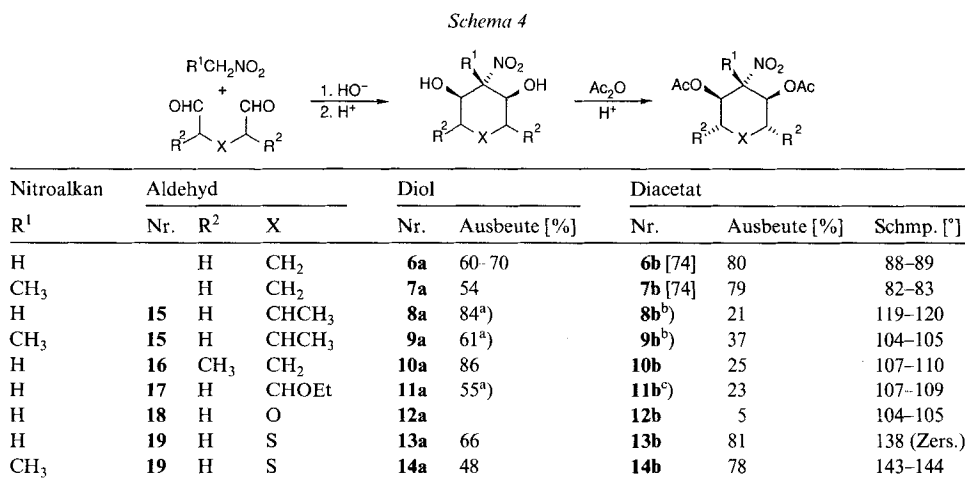
<sup>11</sup>) S. die Übersicht von *Urbanski* [64].

<sup>12</sup>) Für die Herstellung der Stammverbindungen **1**, s. [14].



- a) In diesem und allen anderen *Schemata* wird die gleiche Nummer für ein Nitrodiol-Grundgerüst verwendet. Der Buchstabe **a** steht dann für das freie Diol, **b** für das Diacetat, **c** für das durch die PLE-Verseifung erhaltene Monoacetat, **d** für das zugehörige, in drei Fällen zur Röntgenstrukturanalyse verwendete Camphansäure-Derivat und **e** für die Mosher-Ester der Monoacetate.
- b) Die angegebene Struktur **4b** folgt aus der Röntgenstrukturbestimmung von **4d**, die von **5b** aus dem spektroskopischen Vergleich mit **4b**.

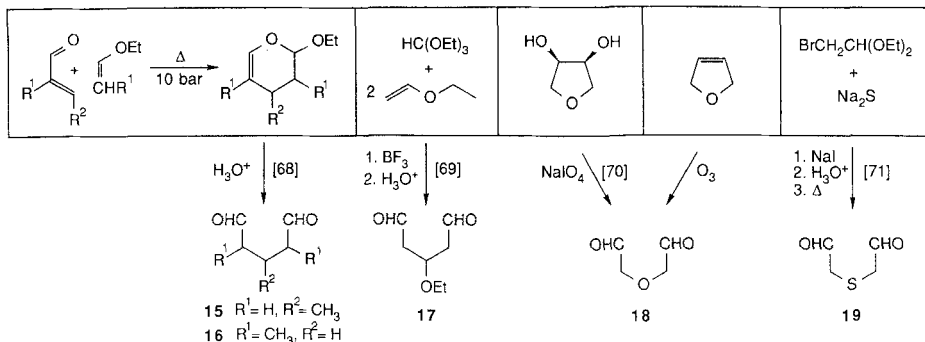
Kristallisation zur Abtrennung von Diastereoisomeren die Derivate **4b** [66] und **5b** nur in Ausbeuten unter 20% ergeben. Alle hier beschriebenen Nitrodirole und Nitroalkandiyldiacetate zeigen eine ausgeprägte Kristallisationstendenz, so dass sie leicht diastereoisomerenrein zu isolieren sind. Für die carbocyclischen (**6–11**) und heterocyclischen (**12–14**) Sechsring-Analoga<sup>13)</sup> wurden die Dialdehyde **15–19** hergestellt (s. *Schema 5* und dort zitierte Literatur [68–71]). Behandlung von Dialdehyd und Nitroalkan mit katalytischen Mengen NaOH in MeOH führte zur Isolierung der schon als Rohprodukte spontan kristallisierenden, thermodynamisch stabilsten *trans,trans*-Nitrodirole **6a–14a**. Cyclisierende doppelte Nitroaldol-Reaktion wurde zuerst von *Thiele* und *Weitz* 1910 mit Phthalaldehyd beobachtet [72], *Fischer* und *Lichtenthaler* haben sie dann auf die durch Periodat-



- a) *Ca.* (1:1)-Gemisch der Epimeren an C(5); auf der Stufe der Diacetate **8b**, **9b** und **11b** durch Kristallisation aus EtOH wurde das in den *Fussnoten a* bzw. *b* angegebene Diastereoisomere rein abgetrennt.
- b) Die CH<sub>3</sub>-Gruppe in 5-Stellung steht *trans* zur NO<sub>2</sub>-Gruppe (5*r*-Konfiguration).
- c) Die EtO-Gruppe in 5-Stellung steht *cis* zur NO<sub>2</sub>-Gruppe (5*s*-Konfiguration).

<sup>13)</sup> Fünf- und Siebenring-Nitrodirole konnten wir aus den entsprechenden Dialdehyden unter vergleichbaren Bedingungen bisher nicht herstellen.

Schema 5



Oxidation geeignet geschützter Zucker erhaltenen Dialdehyde angewendet (Übersichten: [22][73]). Die mit Glutardialdehyd gebildeten Cyclohexan-Derivate **6** und **7** waren schon beschrieben [74].

Die enantioselektive enzymatische Verseifung der Diacetate muss, vor allem bei den offenkettigen Derivaten, unter Einhaltung von pH-Bereichen durchgeführt werden, bei denen keine Elimination von AcOH zu Nitroolefinen<sup>14)</sup> und keine *retro*-Nitroaldol-Addition der gebildeten Monoester eintritt. Esterasen sind meist über weite pH-Bereiche aktiv; so nimmt die Aktivität der Schweineleber-Esterase (PLE) erst unterhalb pH 5 deutlich ab. Damit der pH während der Reaktion durch die entstehende AcOH nicht unter diesen Wert fiel und die Reaktion damit zu langsam wurde, war es bei Substratkonzentrationen von 0,10 bis 0,15M nötig, 0,1 bis 0,2M Phosphat-Puffer zu verwenden. In den meisten Fällen wurde eine mehr oder weniger lineare pH/Zeit-Abhängigkeit beobachtet (s. Fig. 1). Da bei dem als Testsubstrat verwendeten Nitrocyclohexandiyldiacetat **6b** mit keinem anderen Enzym bessere Resultate erzielt wurden als mit PLE (s. Tab. 1)<sup>15)</sup>, wurden alle weiteren Versuche mit diesem Enzym durchgeführt, und zwar mit einem aus

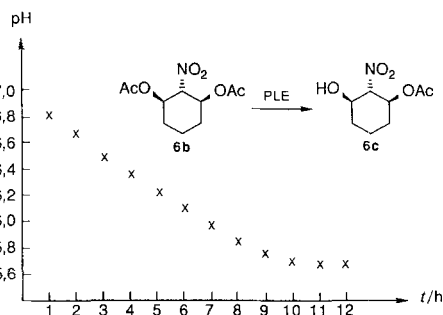


Fig. 1. pH/Zeit-Abhängigkeit bei der Spaltung von **6b** durch PLE. Bedingungen: 120 mmol **6b**, 30 mg PLE, 1 l 0,2M Phosphat-Puffer (pH 7), Raumtemperatur, Magnetrührung; Metrohm-pH-Meter.

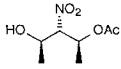
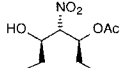
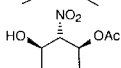
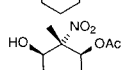
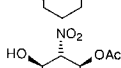
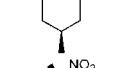
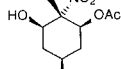
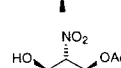
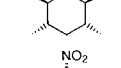
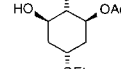
<sup>14)</sup> Es scheint günstig, wenn sowohl die AcO- wie die NO<sub>2</sub>-Gruppe an einem sekundären C-Atom gebunden ist: kinetische Racematspaltung bei pH 7 mit PLE gelang nicht mit (1-Nitro-2-propyl)-acetat oder (3-Acetoxy-2-nitrobutyl)-acetat.

<sup>15)</sup> Willstätter zeigte bereits 1924, dass Esterasen aus verschiedenen Organismen mit zum Teil sehr unterschiedlicher Selektivität und Geschwindigkeit ein gegebenes Substrat verseifen [59].

Tab. 1. Spaltung von **6b** zu **6c** durch verschiedene Enzyme  
 (8 mmol **6b** in 200 ml 0,1M Phosphatpuffer (pH 7,0) bei 30°)

Enzym (Hersteller)	Menge [mg]	Aktivität [I.U./mg]	Zeit [h]	Ausbeute [%]	$[\alpha]_D$
Hog-Pancreas Lipase ( <i>Fluka</i> )	100	> 900	20	40	+6,9°
<i>C. cylindraceae</i> Lipase ( <i>Sigma</i> )	40	500	40	20	+9,4°
Hog-Kidney Acylase ( <i>Fluka</i> )	100	15	20	20	+7,6°
$\alpha$ -Chymotrypsin ( <i>Fluka</i> )	20	> 1000	40	< 5	–
Hog-Liver Esterase ( <i>Boehringer</i> )	10	130	9	90	+9,8°
Hog-Liver Esterase auf Eupergit [75]	30	–	4	90	+9,8°
Pig-Liver Acetone Methylene Chloride Powder [76]	2000	–	8	80	+9,8°

Tab. 2. Monoacetate von Nitrodiolen, hergestellt durch enantioselektive Verseifung der meso-Diacetate mit PLE

Produkt	Ausbeute [%] <sup>a)</sup>	$[\alpha]_D$ <sup>b)</sup>	ee [%] <sup>c)</sup>	Schmp. [°]
<b>4c</b> 	50–70	–10,5°	90–95	58–60
<b>5c</b> 	40–50	–10,7°		Öl
<b>6c</b> 	60–70	+9,8°	> 97	90–91
<b>7c</b> 	80–90	–9,4°	> 95	106–107
<b>8c</b> 	70–80	+29,1°	> 95	91–92
<b>9c</b> 	68	+8,9°		Öl
<b>10c</b> 	60–70	–1,3°		130–131
<b>11c</b> 	60–70	+6,0°	> 95	93–94
<b>12c</b> 	20–30	+14,7°		111–112
<b>13c</b> 	60–70	+28,1°	> 95	130 (Zers.)

a) Gereinigte Produkte.

b) In  $\text{CHCl}_3$ .

c) Durch  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie der entsprechenden Mosher-Ester bestimmt [78].

frischer Schweineleber selbst hergestellten<sup>16)</sup> Pulver [1]. Die Resultate sind in *Tab. 2* zusammengestellt. Die Reaktion wurde in allen Fällen nach der Bildung von 1 equiv. AcOH abgebrochen. Um eine weitere Hydrolyse zu verhindern und zugleich das Problem der Emulsion-Bildung bei der Aufarbeitung mit organischen Lösungsmitteln zu lösen, wurden die Produkte mit einem Rotationsperforator während 20 h kontinuierlich extrahiert. Mit Ausnahme von drei Fällen (s. unten) wurden alle untersuchten Substrate durch PLE gespalten. Die Reaktionsgeschwindigkeit der offenkettigen Verbindungen ist im allgemeinen höher als die der cyclischen.

Es ist bekannt, dass selbst hochgereinigte Schweineleber-Esterase aus einem Gemisch mehrerer Isoenzyme besteht. Unterschiedliche Selektivitäten wurden daher verschiedentlich auf die Herkunft bzw. auf die Mästung der Tiere zurückgeführt. Die meisten von uns untersuchten Reaktionen wurden daher mehrmals und mit PLE verschiedener Herkunft durchgeführt, ohne dass die Drehwerte nennenswert schwankten. Natürlich gibt es auch Nitro-diacetate, die wir mit PLE nicht enantioselektiv verseifen konnten, weil entweder gar keine Reaktion eintrat<sup>17)</sup>, oder die enantiotopen Gruppen nicht unter-

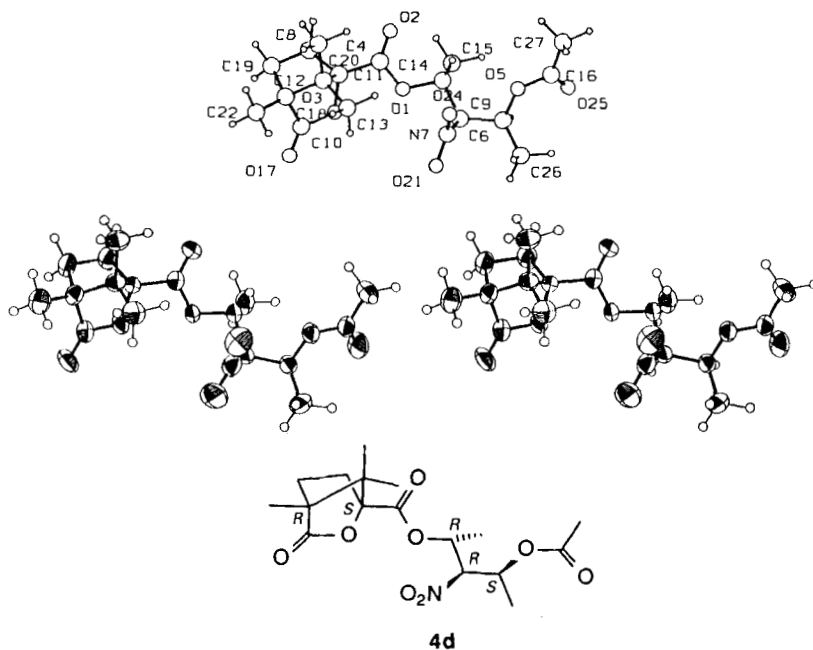
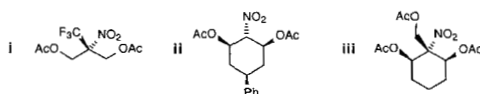


Fig. 2. PLUTO- [89] und Stereo-ORTEP-Darstellung [90], sowie Formel mit Spezifikation des Chiralitätssinnes der stereogenen Zentren des Camphanoats **4d**. Atomnumerierung willkürlich.

<sup>16)</sup> Vor kurzem erschienen drei Arbeiten in denen Angaben über die Verwendung von PLE-Konzentrat gemacht wurden [1][34][76].

<sup>17)</sup> So waren die Diacetate i [5c][79], ii [74] und iii [80] unter den üblichen Bedingungen gegen PLE inert.



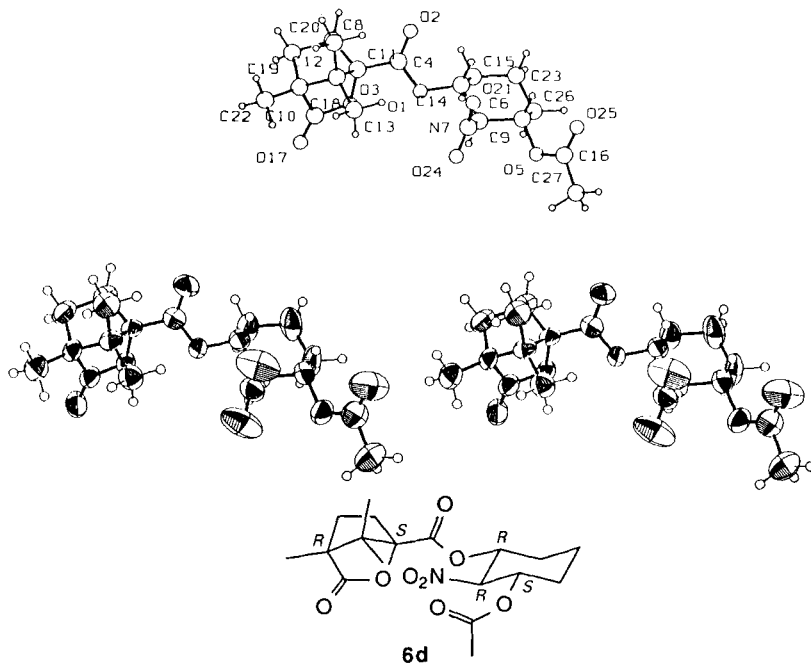


Fig. 3. *PLUTO*- [89] und *Stereo-ORTEP*-Darstellung [90], sowie Formel mit Spezifikation des Chiralitätssinnes der stereogenen Zentren des Camphanoats **6d**. Atomnumerierung willkürlich.

schieden wurden<sup>18</sup>), oder die zweite AcO-Gruppe vergleichbar schnell verseift wurde wie die erste<sup>19</sup>).

Die in *Schema 3* und *4* sowie in *Tab. 2* angegebenen Konfigurationen sind zum Teil bereits früher in der Literatur festgelegt worden. Als besonders aufschlussreich erweisen sich, vor allem bei den Sechsring-Derivaten, die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren<sup>20</sup>) (Kopplungskonstanten und chemische Verschiebungen der zur NO<sub>2</sub>-, OH- und AcO-Gruppe geminalen H-Atome). Konfiguration und Chiralitätssinn konnten durch Röntgen-Kristallstrukturanalyse der drei Camphansäure-ester **4d**, **6d** und **7d** zugeordnet werden (s. *Fig. 2–4*), welche in Ausbeuten von 85–95% aus den von der PLE-Spaltung erhaltenen Monoacetaten und (–)-Camphansäure (DCC/DMAP)<sup>21</sup>) bzw. (–)-Camphanoyl-chlorid (DMAP) hergestellt wurden [81]. In allen drei Fällen ist die *Re*-ständige AcO-Gruppe von der PLE gespalten worden. Wir nehmen diesen Befund zum Anlass, für alle Nitro-diacetate den gleichen stereochemischen Verlauf der enantioselektiven Verseifung zu postulieren, und ordnen den Monoacetaten den in *Tab. 2* gezeigten Chiralitätssinn zu.

Um zum Strukturtyp der Nitroallylkohol-Derivate (**A** in *Schema 1*) zu kommen, muss nun nur noch H<sub>2</sub>O oder AcOH aus den Monoestern (**4c–6c**, **8c** und **10c–13c**)

<sup>18</sup>) Das geminal zur NO<sub>2</sub>-Gruppe methylierte Derivat **2b** lieferte zwar das Monoacetat mit PLE, aber als racemisches Gemisch.

<sup>19</sup>) Das Benzyl-Derivat **3h** wurde von PLE gleich zum Diol verseift (unter den üblichen Bedingungen war das Verhältnis Monoacetat/Diol 1:10).

<sup>20</sup>) Für die offenkettigen Derivate **4** und **5**, s. hierzu auch *Fussnote b* in *Schema 3*.

<sup>21</sup>) DCC = Dicyclohexylcarbodiimid, DMAP = 4-(Dimethylamino)pyridin (*Steglich*-Base).

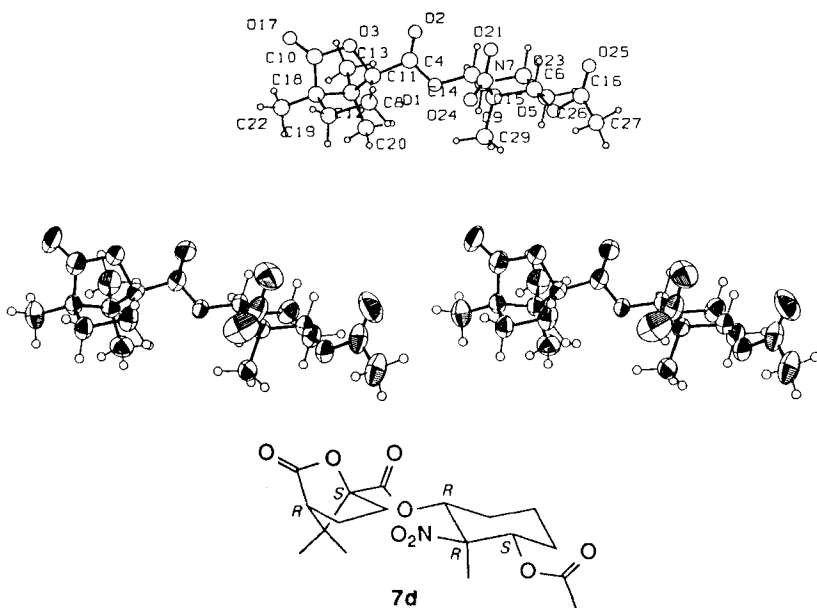


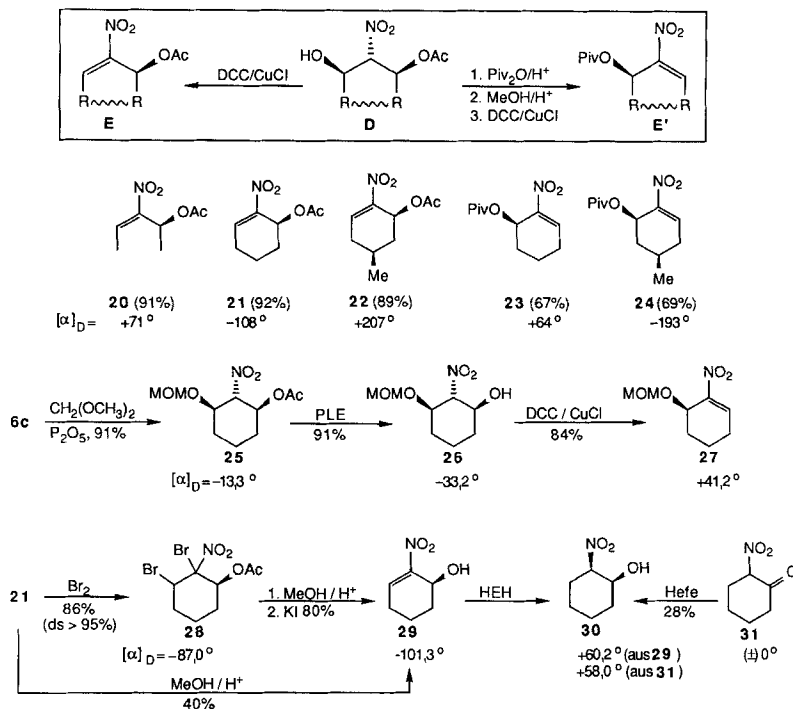
Fig. 4. PLUTO- [89] und Stereo-ORTEP-Darstellung [90], sowie Formel mit Spezifikation des Chiralitätssinnes der stereogenen Zentren des Camphanoats **7d**. Atomnummerierung willkürlich.

eliminiert werden ( $D \rightarrow E$  bzw.  $D \rightarrow E'$  in *Schema 6*). Zur Dehydratisierung verwendeten wir die für die Herstellung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonyl-Verbindungen [82] und von Nitroolefinen [83] bewährte Kombination von DCC und CuCl. Hiermit lassen sich z. B. die Monoacetate **4c**, **6c** und **8c** in Ausbeuten um 90% in die Nitroallyl-acetate **20**, **21** bzw. **22** überführen. Ester der enantiomeren Nitroallylalkohole sind andererseits durch Pivaloylierung der freien OH-Gruppe der Monoacetate **6c** und **8c**, Methanolyse der AcO-Gruppen und Dehydratisierung zu den Nitroallyl-pivalaten **23** bzw. **24** in Ausbeuten von knapp 70% zugänglich. Der MOM-geschützte Nitroallylalkohol **27** wurde aus dem Monoacetat **6c** folgendermassen in ca. 70% Gesamtausbeute hergestellt: Methoxymethylierung zu **25**, Esterspaltung mit PLE zu **26** und Dehydratisierung. Der freie Nitroallylalkohol **29** kann schliesslich entweder zu 40% durch direkte Methanolyse des Allylacetats **21** oder in drei Stufen, Bromierung zu **28**, Methanolyse und Debromierung (70%) hergestellt werden. Chiralitätssinn (*S*) und Enantiomerenreinheit von **29** wurden durch Hydrierung mit dem durch Hefe-Reduktion<sup>22</sup>) von 2-Nitrocyclohexanon (**31**) unabhängig präparierten *cis*-2-Nitrocyclohexanol **30** korreliert (*Schema 6*).

Die durch die hier beschriebenen Experimente zugänglichen, enantiomerenreinen Nitroallylalkohol-Derivate sind nicht nur für Synthesen interessante Bausteine (Verknüpfungsreagenzien [14], Komponenten für [3+3]-Carbocyclisierungen [12]), sondern sollten auch wichtige Aufschlüsse über den sterischen Verlauf von Reaktionen an Doppelbindungen mit allylischem stereogenem Zentrum, wie zum Beispiel die  $S_N2'$ -Reaktion liefern. Hierüber werden wir getrennt berichten.

<sup>22</sup>) Vergleiche auch die von *Fujisawa et al.* gleichzeitig und unabhängig durchgeführte Hefe-Reduktion von 2-Methyl-2-nitro-3-butanon [61].



Schema 6<sup>a)</sup>


<sup>a)</sup> Alle  $[\alpha]_D$ -Werte in  $\text{CHCl}_3$  gemessen. MOM = Methoxymethyl; PivO = 2,2-Dimethylpropanoyl; HEH = Diethyl-(2,6-dimethyl-1,4-dihydropyridin-3,5-dicarboxylate) [84].

Wir danken Herrn *Jürgen Heymann* für die Durchführung einiger Versuche. Für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten sind wir der *Sandoz AG*, CH-4002 Basel, zu Dank verpflichtet.

### Experimenteller Teil

**1. Allgemeines.** S. [85][86]. Die Herstellung des Schweineleber-Esterase-Konzentrats (Aceton-Methylenchlorid-Pulver) aus frischer Schweineleber ist ausführlich beschrieben [1], ebenso die PLE-Spaltung von **6b**. Für die Extraktion der Monoacetate **4c**–**13c** aus der Protein-Lsg. wurde ein 2-l-Rotationsperforator nach *H. Ludwig* der Firma *Normag* verwendet.

**2. Herstellung der Ausgangsmaterialien.** Die Nitrodiole **2a**, **6a** und **7a** sowie die davon abgeleiteten Diacetate **2b**, **4b**, **6b** und **7b** sind in [65–67][74] beschrieben; es sind im folgenden nur bisher unveröffentlichte Daten über diese Verbindungen angegeben. Dies gilt auch für die Herstellung der Dialdehyde **15**–**19**, s. [68–71] in *Schema 5*.

**2,4-Dimethylglutaraldehyd (16).** Analog der Herstellung von 3-Methylglutaraldehyd [68] wurden aus 14 g (0,20 mol) 2-Methylacrylaldehyd und 26 g (0,30 mol) (1-Propenyl)-ethyl-ether nach 16 h bei  $190^\circ$  und Destillation über eine *Vigreux*-Kolonne 15,8 g (51%) 2-Ethoxy-3,4-dihydro-3,5-dimethyl-2H-pyran als farbloses fruchtig riechendes Öl erhalten. Sdp.  $78\text{--}83^\circ/150$  Torr. Zu einer Suspension von 14,0 g (89,7 mmol) dieses Pyrans in 35 ml

H<sub>2</sub>O und 3 ml THF wurden 2,5 ml konz. HCl gegeben. Nach 2 h bei 50° wurde die klare Lsg. mit festem Hydrogencarbonat neutralisiert. Extraktion mit Et<sub>2</sub>O und Destillation ergaben 5,8 g (51%) **16**. Sdp. 74–76°/15 Torr.

**3-Ethoxyglutaraldehyd (17)**. Ein Gemisch von 74 g (0,5 mol) Triethyl-orthoformat und 72 g (1 mol) Ethylvinyl-ether in 100 ml Et<sub>2</sub>O wurde unter Kühlung so zu einer Lsg. von 3 ml BF<sub>3</sub>OEt<sub>2</sub> in 50 ml Et<sub>2</sub>O getropft, dass die Temp. 10° nicht überstieg. Die violette Lsg. wurde mit H<sub>2</sub>O gewaschen, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) eingedampft und über eine Vigreux-Kolonne destilliert: 70,7 g (64%) 1,1,3,3-Tetraethoxypropan, Sdp. 105°/15 Torr und 24,5 g (17%) 1,1,3,5,5-Pentaethoxypentan, Sdp. 90°/1 Torr als farbloses Öl. <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz): 1,2 (*t*, *J* = 7, 5 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O); 1,8 (*t*, *J* = 6, 2 H–C(2), 2 H–C(4)); 3,3–3,8 (*m*, 5 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O, H–C(3)); 4,7 (*t*, *J* = 6, H–C(1), H–C(5)).

Zu einer Suspension von 20 g (68,5 mmol) dieses Acetals in 50 ml H<sub>2</sub>O wurden 30 ml konz. HCl gegeben und 1 h bei RT. gerührt. Anschliessend wurde mit festem Hydrogencarbonat neutralisiert, mit Et<sub>2</sub>O extrahiert, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) und eingedampft. Eine Probe wurde im Kugelrohr destilliert. Sdp. ca. 150°/15 Torr. Der Aldehyd wurde roh zur Cyclisierung verwendet.

(*2-Benzyl-2-nitropropan-1,3-diyl*)-diacetat (**3b**). Zu einer Suspension von 4,5 g (29,8 mmol) 1-Nitro-2-phenylethan und 30 g (200 mmol) 20% Formalin-Lsg. wurden bei 0° 2 ml 2,5*M* NaOH getropft. Nach 2 h bei RT. wurde mit Dowex<sup>®</sup> 50 H<sup>+</sup> neutralisiert, vom Kationentauscher abfiltriert und die Lsg. 20 h mit Et<sub>2</sub>O extrahiert. Nach Umkristallisation aus Et<sub>2</sub>O/Pentan blieben 2,5 g (40%) *2-Benzyl-2-nitropropan-1,3-diol* (**3a**). Schmp. 100–102°. Acetylierung in Ac<sub>2</sub>O von 2,0 g (9,5 mmol) **3a** ergab nach Kugelrohrdestillation 2,6 g (93%) **3b** als klares Öl. Sdp. 170°/0,1 Torr. IR (Film): 3030, 2960, 1750, 1550, 1495, 1450, 1370, 1225, 1045, 730, 705. <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz): 2,1 (*s*, 2 CH<sub>3</sub>); 3,3 (*s*, PhCH<sub>2</sub>); 4,6 (*s*, 2 AcOCH<sub>2</sub>); 7,0–7,3 (*m*, 5 arom H). MS: 295 (< 1, *M*<sup>+</sup>), 249 (1), 190 (2), 189 (11), 130 (13), 129 (96), 128 (47), 117 (23), 115 (14), 91 (36), 43 (100). Anal. ber. für C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>6</sub> (295,3): C 56,95, H 5,80, N 4,74; gef.: C 56,84, H 5,87, N 4,70.

(*[2R,3r,4S]-3-Nitro-2-pentan-2,4-diyl*)-diacetat (**4b**). Nach [65] wurden aus 1,0 g Ca(OH)<sub>2</sub>, 61,0 g (1,0 mol) CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> und 100 g (2,3 mol) Acetaldehyd je nach Ansatz 125–145 g (84–97%) rohes *3-Nitropentan-2,4-diol* (**4a**) erhalten. Umsetzung von 145 g (0,97 mol) **4a** in 400 ml abs. CHCl<sub>3</sub> mit 236 g (3,0 mol) AcCl liefert nach Destillation über eine Vigreux-Kolonne 122 g (54%) schwach gelbes **4b**, das nach Kühlung spontan kristallisierte. Sdp. 95–105°/0,1 Torr (Nitrodicetate zersetzen sich ab ca. 150°). Umkristallisation aus EtOH/H<sub>2</sub>O ergab 34–38 g (15–17%) isomerenreines **4b**. Schmp. 82–83°. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz): 1,34 (*d*, *J* = 6,5, CH<sub>3</sub>(1), CH<sub>3</sub>(5)); 2,05 (*s*, 2 CH<sub>3</sub>CO); 4,60 (*t*(*dd*), *J* = 6,5, H–C(3)); 5,4 (5 Linien (*dq*), *J* = 6,5, H–C(2), H–C(4)). <sup>13</sup>C-NMR: 16,73 (C(1), C(5)); 20,85 (2 CH<sub>3</sub>CO); 66,93 (C(2), C(4)); 92,90 (C(3)); 169,60 (2 CH<sub>3</sub>CO).

(*[3R,4r,5S]-4-Nitro-3-heptan-3,5-diyl*)-diacetat (**5b**). Zu einer gekühlten Suspension von 3,0 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 50 ml EtOH und 61,0 g (10 mol) CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> wurden zuerst 130,0 g (2,2 mol) Propionaldehyd, und dann 15,0 g H<sub>2</sub>O getropft. Nach 90 h wurde mit Dowex<sup>®</sup> H<sup>+</sup> neutralisiert, mit Et<sub>2</sub>O extrahiert, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>), filtriert und eingedampft. Das Rohprodukt wurde wie für **4b** beschrieben mit AcCl in CHCl<sub>3</sub> acetyliert. Nach Destillation (95–110°/0,01 Torr) und Umkristallisation aus EtOH/H<sub>2</sub>O wurden 26,4 g (10%) diastereoisomerenreines **5b** als lange Nadeln isoliert. Schmp. 72–73°. IR (KBr): 2990, 1750, 1735, 1555, 1460, 1450, 1435, 1425, 1370, 1250, 1240, 1230, 1120, 1105, 1055, 1025, 965, 950. <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz): 1,0 (*t*, *J* = 6, CH<sub>3</sub>(1), CH<sub>3</sub>(7)); 1,5–2,0 (*m*, 2 H–C(2), 2 H–C(6)); 2,1 (*s*, 2 CH<sub>3</sub>CO); 4,75 (*t*(*dd*), *J* = 6, H–C(4)); 5,3 (*q*(*dt*), *J* = 6, H–C(3), H–C(5)). <sup>13</sup>C-NMR: 9,04 (C(1), C(7)); 20,70 (2 CH<sub>3</sub>CO); 24,08 (C(2), C(6)); 70,76 (C(3), C(5)); 89,71 (C(4)); 169,79 (2 CH<sub>3</sub>CO). MS: 261 (< 1, *M*<sup>+</sup>), 232 (1), 190 (2), 155 (6), 113 (45), 83 (10), 57 (35), 43 (100). Anal. ber. für C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>6</sub> (261,3): C 50,57, H 7,33, N 5,36; gef.: C 50,28, H 7,48, N 5,03.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 1) für die Cyclisierung der Dialdehyde mit Nitromethan oder Nitroethan*. Zu einer Lsg. von 1 equiv. Dialdehyd und 1,5 equiv. Nitroalkan in MeOH wurde bei 0° soviel 2*M* NaOH getropft bis der pH ca. 9 betrug. Sobald kein Aldehyd mehr nachgewiesen werden konnte, wurde mit frisch hergestelltem Dowex<sup>®</sup> 50 H<sup>+</sup> sauer gestellt (pH 6), vom Kationentauscher abfiltriert und zur Trockne eingedampft. Das Nitroaldol wird in einem Überschuss Ac<sub>2</sub>O suspendiert und mit wenig H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zur Reaktion gebracht. Nach 30–60 min wurde das Gemisch auf Eis gegossen und 1 h bei RT. stark gerührt. Nicht spontan kristallisierende Nitroaldolacetate wurden mit Et<sub>2</sub>O extrahiert und mit ges. Hydrogencarbonat-Lsg. mehrfach gewaschen, getrocknet, filtriert, eingedampft und aus EtOH/H<sub>2</sub>O kristallisiert.

(*[1R,2r,3S,5r]-5-Methyl-2-nitrocyclohexan-1,3-diyl*)-diacetat (**8b**). Aus 50 g (0,44 mol) **15**, 34,8 g (0,57 mol) CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> und 12 ml 2*M* NaOH in 300 ml MeOH wurden nach AAV 1 nach 3 h Reaktionszeit und Waschen mit CHCl<sub>3</sub>/Pentan 1:1 65 g (84%) **8a** als Diastereoisomerenmischung erhalten. Acetylierung von 65 g (0,37 mol) **8a** in 100 ml Ac<sub>2</sub>O lieferte nach Umkristallisation aus EtOH/H<sub>2</sub>O 20,2 g (21%) isomerenreines **8b** als lange farblose Nadeln. Schmp. 119–120°. IR (KBr): 2960, 1755, 1560, 1460, 1380, 1225, 1160, 1040, 1025, 975, 905, 845, 755. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz): 1,01 (*d*, *J* = 6,5, CH<sub>3</sub>–C(5)); 1,12 (*q*(*ddd*), *J* = 12,0, H<sub>ax</sub>–C(4), H<sub>ax</sub>–C(6)); 1,70–1,86 (*m*, H–C(5)); 2,02 (*s*, 2 CH<sub>3</sub>CO); 2,22 (*ddd*, *J* = 12,0, 3,5, 3,5, H<sub>eq</sub>–C(4), H<sub>eq</sub>–C(6)); 4,57 (*t* (*dd*), *J* = 10,5, H–C(2));

5,23 (*ddd*,  $J = 10,5, 10,0, 4,8$ , H–C(1), H–C(3)). MS: 259 ( $< 1, M^+$ ), 213 (1), 171 (13), 153 (17), 111 (92), 93 (45), 55 (15), 43 (100). Anal. ber. für  $C_{11}H_{19}NO_6$  (259,2): C 50,96, H 6,61, N 5,40; gef.: C 50,98, H 6,58, N 5,32.

[(1*R*,2*r*,3*S*,5*r*)-2,5-Dimethyl-2-nitrocyclohexan-1,3-diyl]-diacetat (**9b**). Gemäss *AAV I* wurden aus 8,0 g (70,2 mmol) **15**, 6,8 g (90,7 mmol) Nitroethan und 4,5 ml 2*M* NaOH in 50 ml MeOH nach 14 h Reaktionsdauer und nach Umkristallisation aus AcOEt 8,1 g (61 %) 2,5-Dimethyl-2-nitrocyclohexan-1,3-diol (**9a**) als Diastereoisomerenmisch erhalten. Anal. ber. für  $C_8H_{15}NO_4$  (189,2): C 50,78, H 7,99, N 7,40; gef.: C 50,76, H 8,05, N 7,22.

Acetylierung ergab aus 7,5 g (39,7 mmol) **9a** und 30 ml  $Ac_2O$  4,0 g (37 %) diastereoisomerenreines **9b**. Schmp. 104–105°. IR (Film): 2960, 2880, 1745, 1560, 1550, 1470, 1400, 1380, 1360, 1245, 1230, 1080, 1030, 995. <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz): 1,0 (*d*,  $J = 6$ , CH<sub>3</sub>); 1,1–1,3 (*m*, H<sub>ax</sub>–C(4), H<sub>ax</sub>–C(6), CH<sub>ax</sub>); 1,7 (*s*, CH<sub>3</sub>); 2,0 (*s*, 2 CH<sub>3</sub>CO); 1,9–2,2 (*m*, H<sub>eq</sub>–C(4), H<sub>eq</sub>–C(6)); 5,4 (*dd*,  $J = 12$ , H–C(1), H–C(3)). MS: 273 ( $< 1, M^+$ ), 227 (2), 185 (13), 167 (11), 125 (85), 107 (25), 97 (13), 83 (13), 55 (20), 43 (100). Anal. ber. für  $C_{12}H_{19}NO_6$  (273,2): C 52,74, H 7,01, N 5,13; gef.: C 52,59, H 7,03, N 4,96.

[(1*R*,2*r*,3*S*,4*R*,6*S*)-4,6-Dimethyl-2-nitrocyclohexan-1,3-diyl]-diacetat (**10b**). Nach *AAV I* wurden aus 5,0 g (39 mmol) **16**, 3,5 g (57 mmol) CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> und 2,5 ml 2*M* NaOH in 100 ml MeOH nach 14 h und Waschen mit CHCl<sub>3</sub>/Pentan 1:1 6,0 g (86 %) 4,6-Dimethyl-2-nitrocyclohexan-1,3-diol (**10a**) als Diastereoisomerenmisch erhalten. Acylierung von 6,0 g (32 mmol) **10a** in 10 ml  $Ac_2O$  ergab nach 2maligem Umkristallisieren 2,2 g (25 %) isomerenreines **10b** als feine Nadeln. Schmp. 107–110°. IR (KBr): 2970, 2940, 1750, 1740, 1560, 1460, 1430, 1385, 1375, 1360, 1230, 1215, 1150, 1050, 1025, 980, 905, 895, 735. <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz): 0,9 (*d*,  $J = 6$ , 2 CH<sub>3</sub>); 1,6–2,0 (*m*, 3 H); 2,0 (*s*, 2 CH<sub>3</sub>CO); 4,6 (*t* (*dd*),  $J = 10$ , H–C(2)); 5,2 (*t* (*dd*),  $J = 10$ , H–C(1), H–C(3)). MS: 273 ( $< 1, M^+$ ), 227 (3), 185 (9), 167 (8), 126 (8), 125 (81), 107 (45), 95 (8), 55 (12), 43 (100). Anal. ber. für  $C_{12}H_{19}NO_6$  (273,3): C 52,74, H 7,01, N 5,13; gef.: C 52,70, H 7,04, N 4,83.

[(1*R*,2*r*,3*S*,5*s*)-5-Ethoxy-2-nitrocyclohexan-1,3-diyl]-diacetat (**11b**). Nach *AAV I* wurden aus 10,0 g (69,4 mmol) frisch destilliertem **17**, 5,0 g (82,0 mmol) CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> und 2*M* NaOH in 200 ml MeOH nach 5 h Reaktionszeit und Waschen des Kristallbreis mit CHCl<sub>3</sub>/Pentan 1:1 7,8 g (55 %) eines Diastereoisomerenmisch von (1*R*,2*r*,3*S*,5*s*)- und (1*R*,2*r*,3*S*,5*r*)-5-Ethoxy-2-nitrocyclohexan-1,3-diol (**11a**) erhalten. Acetylierung von 7,8 g (38 mmol) **11a** in 30 ml  $Ac_2O$  lieferte nach Umkristallisation aus EtOH/H<sub>2</sub>O 2,5 g (23 %) **11b** als lange farblose Nadeln. Schmp. 107–109°. IR (Film): 2980, 2900, 1750, 1740, 1560, 1440, 1380, 1365, 1225, 1175, 1160, 1080, 1060, 965, 860. <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz): 1,2 (*t*,  $J = 6$ , CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O); 1,5 (*ddd*,  $J = 13, 10, 3$ , H<sub>ax</sub>–C(4), H<sub>ax</sub>–C(6)); 2,0 (*s*, 2 CH<sub>3</sub>CO); 2,5 (*ddd*,  $J = 13,5$ , H<sub>eq</sub>–C(4), H<sub>eq</sub>–C(6)); 3,5 (*q*,  $J = 6$ , CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O); 3,8 (*t* (*dd*),  $J = 3$ , H–C(5)); 4,6 (*t* (*dd*),  $J = 10$ , H–C(2)); 5,5 (*ddd*,  $J = 10, 10, 5$ , H–C(1), H–C(3)). MS: 289 ( $< 1, M^+$ ), 244 (2), 198 (3), 155 (11), 141 (23), 124 (10), 123 (14), 96 (12), 95 (45), 79 (18), 78 (100), 67 (52), 43 (92). Anal. ber. für  $C_{12}H_{19}NO_7$  (289,3): C 49,82 H 6,62 N 4,84; gef.: C 49,69, H 6,41, N 4,79.

[(3*R*,4*s*,5*S*)-4-Nitro-2H-pyran-3,5-diyl]-diacetat (**12b**). Gemäss *AAV I* wurden 30,0 g (0,294 mol) **18**, 29 g (0,475 mol) CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> und 10 ml 2*M* NaOH in 300 ml MeOH 14 h zur Reaktion gebracht. Nach Behandeln des rohen 3,4,5,6-Tetrahydro-4-nitro-2H-pyran-3,5-diols (**12a**) mit 100 ml  $Ac_2O$  und Kristallisation aus EtOH/H<sub>2</sub>O wurden 3,2 g (4,4 %) **12b** als farblose Nadeln erhalten. Schmp. 104–105°. IR (KBr): 2980, 1750, 1555, 1480, 1220, 1110, 1080, 1030, 950, 870. <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz): 2,1 (*s*, 2 CH<sub>3</sub>CO); 3,2 (*t* (*dd*),  $J = 10$ , H<sub>ax</sub>–C(2), H<sub>ax</sub>–C(6)); 4,2 (*dd*,  $J = 10$ , H<sub>eq</sub>–C(2), H<sub>eq</sub>–C(6)); 4,7 (*t* (*dd*),  $J = 10$ , H–C(4)); 5,3 (*ddd*,  $J = 10, 10, 5$ , H–C(3), H–C(5)). <sup>13</sup>C-NMR: 20,37 (2 CH<sub>3</sub>CO); 67,00 (C(2), C(6)); 68,13 (C(3), C(5)); 88,54 (C(4)); 169,01 (2 CH<sub>3</sub>CO). MS: 247 ( $< 1, M^+$ ), 188 (1), 159 (25), 141 (9), 127 (8), 99 (55), 81 (100), 71 (16), 69 (81), 60 (18), 57 (20), 53 (20), 53 (20), 45 (19), 43 (97). Anal. ber. für  $C_9H_{13}NO_7$  (247,2): C 43,73, H 5,30, N 5,67; gef.: C 43,61, H 5,30, N 5,69.

[(3*R*,4*s*,5*S*)-4-Nitrothian-3,5-diyl]-diacetat (**13b**). Aus 2,0 g (16,9 mmol) **19**, 1,5 g (24,6 mmol) CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> und 1 ml 2*M* NaOH in 30 ml MeOH wurden gemässe *AAV I* nach 1 h Reaktionszeit und nach Waschen mit Pentan 2,0 g (66 %) (3*R*,4*s*,5*S*)-2-Nitrothian-1,3-diol (**13a**) als farbloses Pulver erhalten. Die Umsetzung von 2,0 g (11,2 mmol) **13a** in 10 ml  $Ac_2O$  lieferte nach Umkristallisation aus EtOH/H<sub>2</sub>O 2,4 g (81 %) isomerenreines **13b**. Schmp. 138° (Zers.). IR (KBr): 3000, 2980, 1750, 1565, 1430, 1375, 1345, 1230, 1225, 1160, 1040, 1020, 965, 900, 750. <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz): 2,1 (*s*, 2 CH<sub>3</sub>CO); 2,5 (*dd*,  $J = 13, 10$ , H<sub>ax</sub>–C(2), H<sub>ax</sub>–C(6)); 3,0 (*dd*,  $J = 13$ , H<sub>eq</sub>–C(2), H<sub>eq</sub>–C(6)); 4,5 (*t* (*dd*),  $J = 10$ , H–C(4)); 5,4 (*ddd*,  $J = 10, 10, 5$ , H–C(3), H–C(5)). MS: 263 ( $< 1, M^+$ ), 204 (3), 158 (5), 157 (62), 115 (39), 98 (12), 97 (100), 87 (11), 85 (19), 45 (22), 43 (93). Anal. ber. für  $C_9H_{13}NO_6S$  (263,3): C 41,06, H 4,98, N 5,32, S 12,18; gef.: C 41,24, H 5,14, N 5,29, S 11,97.

[(3*R*,4*s*,5*S*)-4-Methyl-4-nitrothian-3,5-diyl]-diacetat (**14b**). Nach *AAV I* wurden aus 3,8 g (32,3 mmol) **19**, 3,75 g (50 mmol) CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> und 3 ml 2*M* NaOH in 25 ml MeOH nach 72 h Reaktionsdauer aus AcOEt Petrolether 3,0 g (48 %) (3*R*,4*s*,5*S*)-4-Methyl-4-nitrothian-3,5-diol (**14a**) erhalten. Schmp. 149–152° (Zers.). Anal. ber. für  $C_6H_{11}NO_4S$  (193,2): C 37,30, H 5,74, N 7,25, S 16,60; gef.: C 37,28, H 6,01, N 7,13, S 16,34.

Gemäss *AAV I* wurden aus 2,9 g (15 mmol) **14a** in 10 ml  $Ac_2O$ , nach Umkristallisation aus EtOH/H<sub>2</sub>O 3.24 g (78 %) **14b** als lange Nadeln erhalten. Schmp. 143–144°. IR (KBr): 2970, 1755, 1745, 1555, 1435, 1395, 1365, 1230,

1220, 1020, 985, 930, 755.  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz): 1,7 (s,  $\text{CH}_3\text{-C}(4)$ ); 2,0 (s, 2  $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 2,4–2,9 (m, 2  $\text{H-C}(2)$ , 2  $\text{H-C}(6)$ ); 5,5 (dd,  $J = 10, 5$ ,  $\text{H-C}(3)$ ,  $\text{H-C}(5)$ ). MS: 277 ( $< 1, M^+$ ), 218 (3), 189 (5), 172 (5), 171 (51), 129 (39), 112 (11), 111 (95), 101 (26), 99 (19), 59 (10), 55 (13), 43 (100). Anal. ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}_6$  (277,3): C 43,31, H 5,45, N 5,05, S 11,56; gef.: C 43,06, H 5,47, N 4,90, S 11,24.

3. *Enantioselektive Verseifung der Diacetate zu den Monoacetaten 4c–13c. Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 2)*. Es wurde in allen Fällen die in [1] beschriebene, klare, gepufferte PLAMP-Lsg. verwendet. Bis zu 6 Gewichts-äquiv. PLAMP wurden 90 min in 0,2M Phosphat-Puffer (pH 7,0) bzw. einem TES-Puffer (pH 5,5) stark gerührt. Die nicht gelösten Proteine wurden darauf abzentrifugiert. In die dekantierte Protein-Lsg. wurde ein Gewichts-äquiv. fein gepulvertes Nitroaldol-acetat gerührt. Sobald der pH den erwarteten Wert erreicht hatte (simuliert oder berechnet) und das Edukt nicht mehr nachgewiesen werden konnte (DC), wurde die Lsg. 20 h mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert, die org. Phase getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ) und eingedampft. Das Rohprodukt wurde umkristallisiert oder chromatographiert. Die ee-Werte beziehen sich auf die aus  $^{19}\text{F-NMR}$  bestimmten Diastereoisomerenverhältnisse der entsprechenden Mosher-Ester.

[*(2S,3S,4R)*-4-Hydroxy-3-nitro-2-pentan-2-yl]-acetat (**4c**). Nach AAV 2: Protein-Lsg. 350 ml Phosphat-Puffer (0,2M, pH 7,0) wurden mit 5 g TES versetzt und mit konz. HCl auf pH 5,5 eingestellt. Es wurden 15 g PLAMP mit diesem Puffer extrahiert. Hydrolyse: Aus 5,0 g (21,5 mmol) **4b** wurden nach 5 h 2,1–2,9 g (50–70%) **4c** (je nach Versuch) als lange Nadeln erhalten. Schmp. 59–60°.  $[\alpha]_{\text{D}} = -10,5^\circ$  ( $c = 1,0$ ,  $\text{CHCl}_3$ ); ee  $\geq 95\%$ . IR (KBr): 3400, 2990, 2930, 1725, 1550, 1445, 1355, 1255, 1125, 1085, 1040, 965, 920, 835.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz): 1,32 (d,  $J = 6,5$ ,  $\text{CH}_3$ ); 1,39 (d,  $J = 6,5$ ,  $\text{CH}_3$ ); 2,03 (s,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 2,55 (br. s, OH); 4,21 (m,  $\text{H-C}(4)$ ); 4,48 (dd,  $J = 8,0, 5,0$ ,  $\text{H-C}(3)$ ); 5,54 (dq,  $J = 8,0, 5,0$ ,  $\text{H-C}(2)$ ). MS: 191 ( $< 1, M^+$ ), 149 (6), 100 (5), 85 (7), 69 (5), 61 (7), 45 (9), 43 (100). Anal. ber. für  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_5$  (191,2): C 43,98, H 6,85, N 7,33; gef.: C 44,00, H 6,95, N 7,34.

[*(3S,4S,5R)*-5-Hydroxy-4-nitroheptan-3-yl]-acetat (**5c**). Nach AAV 2: Protein-Lsg. 100 ml Phosphat-Puffer (0,2M, pH 7,0) wurden mit 4 g TES versetzt und mit konz. HCl auf pH 5,7 eingestellt. Mit dieser Lsg. wurden 10 g PLAMP extrahiert. Hydrolyse: In die Protein-Lsg. wurden 2,5 (9,6 mmol) **5b** eingerührt. Nach 7 h Reaktionszeit ( $\Delta\text{pH } 0,7$ ) wurden nach FC ( $\text{Et}_2\text{O}/\text{Pentan } 3:1$ ) neben 0,35 g (24%) Diol und 0,8 g (32%) **5b** 0,8 g (38%) **5c** als farbloses Öl erhalten. Kristallisation aus  $\text{Et}_2\text{O}/\text{Pentan}$  bei  $-78^\circ$  lieferte geringe Mengen *racemisches* **5c** als Prismen. Schmp. 60–61°. Optisch aktives **5c** (aus Mutterlauge):  $[\alpha]_{\text{D}} = -10,7^\circ$  ( $c = 1,0$ ,  $\text{CHCl}_3$ ); ee nicht bestimmt. IR (KBr): 3330, 2970, 2940, 1740, 1560, 1460, 1375, 1230, 1125, 1115, 1055, 1025, 980, 960, 800, 700.  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz): 1,0 (t,  $J = 7$ ,  $\text{CH}_3$ ); 1,1 (t,  $J = 7$ ,  $\text{CH}_3$ ); 1,4–1,9 (m, 2  $\text{CH}_2$ ); 2,1 (s,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 2,4 (br. d,  $J = 9$ , OH); 3,7–4,0 (m,  $\text{H-C}(5)$ ); 4,6 (dd,  $J = 7, 4$ ,  $\text{H-C}(4)$ ); 5,5 (dt,  $J = 7$ ,  $\text{H-C}(3)$ ). MS: 219 ( $< 1, M^+$ ), 190 (3), 149 (2), 130 (13), 114 (13), 113 (14), 83 (11), 72 (12), 59 (15), 57 (66), 43 (100). Anal. ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NO}_5$  (219,2): C 49,31, H 7,82, N 6,39; gef.: C 49,23, H 8,01, N 6,31.

[*(1S,2S,3R)*-3-Hydroxy-2-nitrocyclohexyl]-acetat (**6c**). Nach AAV 2: Protein-Lsg.: Mit 1,1 l Phosphat-Puffer (0,2M, pH 7,0) wurden 40 g PLAMP 90 min extrahiert. Hydrolyse: In die stark gerührte Protein-Lsg. wurden 40,0 g (0,163 mol) **6b** eingerührt. Nach 14 h Reaktionszeit ( $\Delta\text{pH } 1,8$ ) wurden je nach Versuch 26,5–30 g (80–90%) enantiomerenreines **6c** als hellbraune kristalline Masse erhalten. Umkristallisation aus  $\text{Et}_2\text{O}/\text{Pentan}$  ergab 20–23 g (60–70%) Produkt. Schmp. 90–91°.  $[\alpha]_{\text{D}} = +9,8^\circ$  ( $c = 1,0$ ,  $\text{CHCl}_3$ ); ee (Rohprodukt)  $\geq 97\%$ . Die Reaktion wurde unter anderem auch mit gereinigtem, käuflichem (*Sigma*) und immobilisiertem Enzym durchgeführt: Aus 2,0 g (8,2 mmol) **6b** wurden 1,5 g (90%) **6c** erhalten,  $[\alpha]_{\text{D}} = +9,8^\circ$  ( $c = 1,0$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). IR (KBr): 3430, 2960, 1730, 1560, 1450, 1385, 1340, 1260, 1245, 1095, 1035, 960, 875, 735.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz): 1,32–1,86 (m, 4H); 2,02 (s,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 2,08–2,23 (m, 2H); 2,73 (d,  $J = 5,5$ , OH); 4,10 (7 Linien (dddd),  $J = 10,5, 5,5$ ,  $\text{H-C}(3)$ ); 4,43 (t (dd),  $J = 10,5$ ,  $\text{H-C}(2)$ ); 5,15 (6 Linien (ddd),  $J = 10,5, 5,0$ ,  $\text{H-C}(1)$ ). MS: 203 ( $< 1, M^+$ ), 149 (1), 141 (2), 100 (5), 99 (25), 98 (4), 57 (11), 43 (100). Anal. ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}_6$  (203,3): C 48,58, H 6,93, N 5,67; gef.: C 48,30, H 7,04, N 5,58.

[*(1S,2S,3R)*-3-Hydroxy-2-methyl-2-nitrocyclohexyl]-acetat (**7c**). Nach AAV 2: Protein-Lsg.: Mit 400 ml Phosphat-Puffer (0,2M, pH 7,0) wurden 15 g PLAMP extrahiert. Hydrolyse: In die stark gerührte Protein-Lsg. wurden 10 g (38,6 mmol) **7b** eingerührt. Nach 7 h Reaktionszeit ( $\Delta\text{pH } 1,0$ ) wurden nach Aufarbeitung und Filtration über Kieselgel 8,0 g (95%) kristallines Rohprodukt erhalten. Umkristallisation aus  $\text{Et}_2\text{O}/\text{Pentan}$  ergab 7,2 g (86%) **7c** als lange farblose Nadeln. Schmp.: 106–107°.  $[\alpha]_{\text{D}} = -9,4^\circ$  ( $c = 1,0$ ,  $\text{CHCl}_3$ ); ee (Rohprodukt)  $\geq 95\%$ . IR (KBr): 3580, 3435, 2990, 2980, 1745, 1545, 1445, 1380, 1365, 1240, 1210, 1075, 1030, 985.  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz): 1,7 (s,  $\text{CH}_3$ ); 1,3–2,2 (m, 3  $\text{CH}_2$ ); 2,0 (s,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 2,4 (br. s, OH); 4,1–4,4 (m,  $\text{H-C}(3)$ ); 5,3 (dd,  $J = 10, 6$ ,  $\text{H-C}(1)$ ). MS: 217 ( $< 1, M^+$ ), 149 (4), 127 (5), 111 (28), 93 (10), 84 (10), 83 (14), 81 (10), 67 (18), 55 (25), 43 (100). Anal. ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_5$  (217,3): C 49,76, H 6,96, N 6,45; gef.: C 49,94, H 7,04, N 6,41.

[*(1S,2S,3R,5S)*-3-Hydroxy-5-methyl-2-nitrocyclohexyl]-acetat (**8c**). Nach AAV 2: Protein-Lsg.: Mit 550 ml Phosphat-Puffer (0,2M, pH 7,0) wurden 30 g PLAMP extrahiert. Hydrolyse: Zur Protein-Lsg. wurden 16,5 g (63,7 mmol) **8b** gegeben. Nach 18 h Reaktionszeit ( $\Delta\text{pH } 1,4$ ) wurden 12,7 g (92%) Rohprodukt isoliert. Nach Umkri-

stallisation aus Et<sub>2</sub>O/Pentan blieben 10,0 g (73%) **8c**. Schmp. 91–92°. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +29,1° (*c* = 1,2 CHCl<sub>3</sub>); ee (Rohprodukt): ≥ 95%. IR (KBr): 3470, 2970, 2960, 1725, 1555, 1430, 1385, 1365, 1255, 1240, 1170, 1110, 1045, 1020, 755. <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz): 1,0 (*d*, *J* = 7, CH<sub>3</sub>); 1,1–2,3 (*m*, 5 H); 2,0 (*s*, CH<sub>3</sub>CO); 2,7 (*br. s.*, OH); 4,1 (*ddd*, *J* = 10, 10, 5, H–C(3)); 4,4 (*t* (*dd*), *J* = 10, H–C(2)); 5,2 (*ddd*, *J* = 10, 10, 5, H–C(1)). MS: 218 (1, *M*<sup>+</sup>+1), 158 (2), 112 (10), 111 (100), 83 (14), 81 (24), 55 (25), 43 (96). Anal. ber. für C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>5</sub> (217,3): C 49,76, H 6,96, N 6,45; gef.: C 49,81, H 6,98, N 6,48.

[*(1S,2S,3R,5S)*-3-Hydroxy-2,5-dimethyl-2-nitrocyclohexyl]-acetat (**9c**). Nach AAV 2: Protein-Lsg.: Mit 200 ml Phosphat-Puffer wurden 10 g PLAMP extrahiert. Hydrolyse: In die gelbe Protein-Lsg. wurden 5,0 (18,3 mmol) **9b** eingeührt. Nach 8 h Reaktionszeit ( $\Delta$ pH 1,0) wurden 3,6 g (85%) Rohprodukt isoliert. FC (Et<sub>2</sub>O/Pentan 1:1) lieferte 2,9 g (68%) **9c** als schwach gelbes Öl. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +8,9° (*c* = 1,0, CHCl<sub>3</sub>); ee nicht bestimmt. IR (Film): 3460, 2960, 2870, 1740, 1545, 1465, 1380, 1230, 1130, 1025, 985, 870, 800. <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz): 1,1 (*d*, *J* = 6, CH<sub>3</sub>); 1,2–2,2 (*m*, 5 H); 1,7 (*s*, CH<sub>3</sub>); 2,0 (*s*, CH<sub>3</sub>CO); 2,3 (*br. s.*, OH); 4,3 (*dd*, *J* = 11, 5, H–C(3)); 5,4 (*dd*, *J* = 10, 5, H–C(1)). MS: 231 (< 1, *M*<sup>+</sup>), 185 (1), 141 (8), 125 (63), 107 (17), 98 (13), 97 (15), 83 (15), 71 (16), 55 (17), 55 (33), 43 (100). Anal. ber. für C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>5</sub> (231,3): C 51,94, H 7,41, N 6,06; gef.: C 51,86, H 7,58, N 5,77.

[*(1S,2S,3R,4S,6R)*-3-Hydroxy-4,6-dimethyl-2-nitrocyclohexyl]-acetat (**10c**). Nach AAV 2: Protein-Lsg.: Mit 30 ml Puffer wurden 2,0 g PLAMP 90 min extrahiert. Hydrolyse: In die Protein-Lsg. wurden 1,0 g (3,7 mmol) **10b** eingeührt. Nach 16 h Reaktionszeit ( $\Delta$ pH 1,4) wurden 0,77 g (91%) Rohprodukt erhalten. FC (Et<sub>2</sub>O/Pentan 2:1) lieferte 0,62 g (73%) **10c** als farblose Kristalle. Schmp. 130–131°. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = –1,3° (*c* = 1,0, CHCl<sub>3</sub>); ee nicht bestimmt. IR (KBr): 3400, 2970, 2940, 1745, 1730, 1555, 1460, 1380, 1255, 1220, 1140, 1055, 1030, 985, 735. <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz): 0,9 (*d*, *J* = 7, CH<sub>3</sub>); 1,1 (*d*, *J* = CH<sub>3</sub>); 1,0–2,0 (*m*, 5 H); 2,0 (*s*, CH<sub>3</sub>CO); 2,3 (*br. s.*, OH); 3,8 (*t* (*dd*), *J* = 10, H–C(3)); 4,5 (*t* (*dd*), *J* = 10, H–C(2)); 5,1 (*t* (*dd*), *J* = 10, H–C(1)). MS: 231 (< 1, *M*<sup>+</sup>), 185 (1), 126 (10), 125 (100), 107 (53), 95 (19), 43 (88). Anal. ber. für C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>5</sub> (231,3): C 51,94, H 7,41, N 6,06; gef.: C 51,68, H 7,63, N 6,25.

[*(1S,2S,3R,5R)*-5-Ethoxy-3-hydroxy-2-nitrocyclohexyl]-acetat (**11c**). Nach AAV 2: Protein-Lsg.: Mit 100 ml Phosphat-Puffer wurden 4 g PLAMP extrahiert. Hydrolyse: Aus 2,0 g (6,9 mmol) **11b** wurden nach 8 h Reaktionszeit ( $\Delta$ pH 0,8) nach FC (Et<sub>2</sub>O/Pentan) 1,2 g (68%) **11c** als farblose Watte erhalten. Schmp. 93–94°. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +6,0° (*c* = 1,0, CHCl<sub>3</sub>); ee ≥ 95%. IR (KBr): 3270, 2980, 2940, 2900, 1745, 1560, 1440, 1375, 1365, 1245, 1235, 1110, 1085, 960. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz): 1,30 (*t*, *J* = 7,0, CH<sub>3</sub>); 1,40 (*ddd*, *J* = 13,5, 12,0, 3,0, H<sub>ax</sub> von CH<sub>2</sub>); 1,52 (*ddd*, *J* = 14,0 10,5, 3,0, H<sub>ax</sub> von CH<sub>2</sub>); 2,03 (*s*, CH<sub>3</sub>CO); 2,35 (*dddd*, *J* = 14,0, 5,0, 3,0, 2,5, H<sub>eq</sub> von CH<sub>2</sub>); 2,45 (*d*, *J* = 5,0, OH); 2,51 (*dddd*, *J* = 13,5 5,0, 3,0, 2,5 H<sub>eq</sub> von CH<sub>2</sub>); 3,44 (*dq*, *J* = 7,0, 9,0, 1H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 3,58 (*dq*, *J* = 7,0, 1H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 3,78 (5 Linien (*ddd*), *J* = 3, H–C(5)); 4,45 (*t* (*dd*), *J* = 10,5, H–C(2)); 4,49 (8 Linien (*ddd*), *J* = 10,5, 5,0, H–C(3)); 5,48 (*ddd*, *J* = 12,0, 10,5, 5,0, H–C(1)). MS: 248 (1, *M*<sup>+</sup>+1), 202 (2), 156 (17), 141 (13), 113 (21), 112 (17), 101 (41), 97 (20), 96 (40), 95 (57), 73 (31), 69 (24), 67 (77), 45 (35), 43 (100). Anal. ber. für C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>6</sub> (247,2): C 48,58, H 6,93, N 5,67; gef.: C 48,52, H 7,04, N 5,71.

[*(3S,4S,5R)*-3,4,5,6-Tetrahydro-5-hydroxy-4-nitro-2H-pyran-3-yl]-acetat (**12c**). Nach AAV 2: Protein-Lsg.: Mit 200 ml Puffer wurden 10 g PLAMP extrahiert. Hydrolyse: In die Protein-Lsg. wurden 4,0 g (16,2 mmol) **12b** eingeührt. Nach 6 h Reaktionsdauer ( $\Delta$ pH 0,9), und Aufarbeitung durch FC (Et<sub>2</sub>O/Pentan 4:1) wurden neben 1,0 g (40%) **12a** und 0,48 g (12%) **12b** 1,0 g (31%) **12c** isoliert. Schmp. 111–112° [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +14,7° (*c* = 1,0, CHCl<sub>3</sub>); ee nicht bestimmt. IR (KBr): 3420, 2990, 2980, 2930, 2870, 1735, 1555, 1465, 1390, 1375, 1255, 1200, 1090, 1060, 1035, 950. <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, (D<sub>6</sub>)Aceton): 2,0 (*s*, CH<sub>3</sub>CO); 2,9 (*br. s.*, 0,2 H, OH); 3,3 (*t* (*dd*), *J* = 10, H<sub>ax</sub>–C(2), H<sub>ax</sub>–C(6)); 4,0 (*dd*, *J* = 10, 5 H<sub>eq</sub>–C(2), H<sub>eq</sub>–C(6)); 4,2 (*m*, H–C(5)); 4,7 (*t* (*dd*), *J* = 10, H–C(4)); 5,0 (*d*, *J* = 6, 0,8 H, OH); 5,2 (*ddd*, *J* = 10, 10, 5, H–C(3)). MS: 205 (< 1, *M*<sup>+</sup>), 160 (1), 159 (12), 99 (36), 81 (31), 69 (55), 57 (11), 43 (100). Anal. ber. für C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>6</sub> (205,2): C 40,98, H 5,40, N 6,83; gef.: C 41,19, H 5,50, N 6,90.

[*(3S,4S,5R)*-5-Hydroxy-4-nitrothian-3-yl]-acetat (**13c**). Nach AAV 2: Protein-Lsg.: Mit 300 ml Phosphat-Puffer wurden 10 g PLAMP 90 min extrahiert. Hydrolyse: Aus 5,0 g (19 mmol) **13b** wurden nach 8 h Reaktionsdauer ( $\Delta$ pH 0,7) 3,0 g (71%) **13c** als farblose Watte erhalten. Schmp. 130–131° (Zers.). [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +28,1° (*c* = 1,0, CHCl<sub>3</sub>); ee (Rohprodukt): > 95%. IR (KBr): 3410, 2930, 1725, 1560, 1430, 1420, 1380, 1340, 1250, 1150, 1125, 1080, 1025, 965, 760, 745. <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz): 2,0 (*s*, CH<sub>3</sub>CO); 2,4–3,1 (*m*, 5H); 4,2–4,5 (*m*, H–C(4), H–C(5)); 5,3 (6 Linien (*ddd*), *J* = 10, 5, H–C(3)). MS: 221 (< 1, *M*<sup>+</sup>), 175 (2), 116 (13), 115 (100), 97 (19), 87 (23), 86 (10), 85 (40), 81 (33), 45 (36), 43 (99). Anal. ber. für C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>5</sub>S (221,2): C 38,00, H 5,01 N 6,33, S 14,49; gef.: C 37,93, H 5,21, N 6,27, S 14,23.

4. Nitroallylkohol-Derivate **20–24**, **27** und **29**. Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 3) für die Dehydratisierung mit DCC/CuCl. In abs. Et<sub>2</sub>O wurden 1 equiv. Nitroaldol und 1,4 equiv. DCC gelöst. Anschliessend wurde 1 Gewichtsäquiv. CuCl zugegeben und unter Lichtausschluss 2–5 Tage bei RT. stark gerührt. Sobald kein Edukt

mehr nachgewiesen werden konnte (DC) wurde das Gemisch mit soviel H<sub>2</sub>O-freier Oxalsäure versetzt, bis keine Gasentwicklung mehr beobachtet wurde. Der ausgefallene Dicyclohexylharnstoff wurde abfiltriert, das Filtrat eingengt und das Produkt durch FC gereinigt.

[(2S,3E)-3-Nitro-3-penten-2-yl]-acetat (**20**). Nach AAV 3 wurden aus 0,5 g (2,6 mmol) **4c** in 40 ml Et<sub>2</sub>O nach 46 h 0,41 g (91%) **20** als schwach gelbes Öl erhalten.  $[\alpha]_D = +70,6^\circ$  ( $c = 0,8$ , CHCl<sub>3</sub>). IR (Film): 2990, 2940, 1740, 1670, 1520, 1455, 1370, 1340, 1235, 1095, 1055, 1015, 970, 935, 860, 830, 810, 740, 725. <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz): 1,6 (*d*,  $J = 8$ , CH<sub>3</sub>); 2,0 (*d*,  $J = 8$ , CH<sub>3</sub>); 2,1 (*s*, CH<sub>3</sub>CO); 5,9 (*q*,  $J = 8$ , H-C(2)); 7,2 (*q*,  $J = 8$ , H-C(4)). MS: 173 ( $< 1$ ,  $M^+$ ), 128 (2), 127 (23), 85 (48), 69 (8), 67 (79), 61 (16), 53 (10), 43 (100). Anal. ber. für C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>4</sub> (173,2): C 48,55, H 6,40, N 8,09; gef.: C 48,84, H 6,48, N 7,67.

[(S)-2-Nitro-2-cyclohexenyl]-acetat (**21**). Aus 12,2 g (60 mmol) **6c** in 250 ml Et<sub>2</sub>O wurden nach AAV 3 (48 h) 10,2 g (92%) **21** als Nadeln erhalten. Schmp.: 93–95°.  $[\alpha]_D = -108^\circ$  ( $c = 1,0$ , CHCl<sub>3</sub>); die optische Reinheit wurde durch 'Shift'-Versuche bestimmt (300 MHz): 1 mg (–)**21** bzw. (±)**21** und 4,5 mg Eu (dcm)<sub>3</sub> in (D<sub>6</sub>)Benzol; > 97% ee. IR (KBr): 3060, 2980, 2950, 2870, 1725, 1665, 1515, 1450, 1435, 1415, 1365, 1345, 1235, 1165, 1060, 1015, 990, 925. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz): 1,64–1,83 (*m*, 3 H); 2,05 (*s*, CH<sub>3</sub>CO); 2,07–2,16 (*m*, 1 H); 2,26–2,48 (*m*, H-C(4)); 6,03 (*ddd*,  $J = 6,1, 3,5, 1,0$ , H-C(1)); 7,60 (*dd*,  $J = 5,3, 2,9$ , H-C(3)). MS: 185 ( $< 1$ ,  $M^+$ ), 149 (9), 125 (15), 97 (55), 95 (19), 79 (20), 77 (18), 67 (42), 43 (100). Anal. ber. für C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>4</sub> (185,2): C 51,89, H 5,99, N 7,56; gef.: C 51,59, H 5,94, N 7,46.

[(1S,5S)-5-Methyl-2-nitro-2-cyclohexenyl]-acetat (**22**). Nach AAV 3 wurden aus 4,9 g (22 mmol) **8c** in 150 ml Et<sub>2</sub>O nach 80 h Reaktionszeit 4,0 g (89%) **22** als schwach gelbes Öl erhalten.  $[\alpha]_D = +207^\circ$  ( $c = 2,0$ , CHCl<sub>3</sub>). IR (Film): 3070, 2960, 2930, 2880, 1840, 1790, 1565, 1520, 1455, 1420, 1365, 1180, 1170, 1115, 1085, 1075, 1025, 985, 950, 930, 825, 750. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz): 1,06 (*d*,  $J = 6,8$ , CH<sub>3</sub>); 1,48–1,58 (*ddd*,  $J = 13,3, 10,5, 7,6$ , CH); 1,91–2,03 (*m*, 1 H); 2,03 (*s*, CH<sub>3</sub>CO); 2,04–2,15 (*dddd*,  $J = 19,4, 8,3, 3,0, 3,0$ , 1 H); 2,39–2,47 (*m*, 2 H-C(4)); 6,01–6,06 (*m*, H-C(1)); 7,36–7,39 (*dd*,  $J = 5,4, 3,1$ , H-C(3)). <sup>13</sup>C-NMR: 20,56 (CH<sub>3</sub>); 20,80 (CH<sub>3</sub>); 26,53 (C(5)); 32,70 (CH<sub>2</sub>); 36,39 (CH<sub>2</sub>); 65,29 (C(1)); 137,81 (C(3)); 148,25 (C(2)); 169,79 (CH<sub>3</sub>CO). MS: 199 ( $< 1$ ,  $M^+$ ), 139 (18), 111 (429), 109 (25), 94 (21), 81 (56), 79 (25), 55 (31), 43 (100). Anal. ber. für C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>4</sub> (199,2): C 54,26, H 6,58, N 7,03; gef.: C 54,01, H 6,75, N 6,79.

[(R)-2-Nitro-2-cyclohexenyl]-pivalat (**23**). Zu einer Suspension von 14,0 g (69 mmol) **6c** in 15 g (80 mmol) frisch destilliertem Pivalinsäure-anhydrid wurden vorsichtig einige Tropfen konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getropft (starke Erwärmung). Nach 2 h wurde die Lsg. auf Eiswasser gegossen, das kristallisierte Rohprodukt abgenutzt und aus EtOH/H<sub>2</sub>O umkristallisiert. Es wurden 17,0 g (86%) [(1R,2R,3S)-3-Acetoxy-2-nitrocyclohexyl]-pivalat als lange Nadeln erhalten. Schmp. 104–105°.  $[\alpha]_D = -8,6^\circ$  ( $c = 1,3$ , CHCl<sub>3</sub>). IR (KBr): 2970, 1745, 1725, 1560, 1480, 1385, 1365, 1280, 1235, 1160, 1145, 1050, 1035, 960, 865, 735. <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz): 1,2 (*s*, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C); 1,3–1,8 (*m*, 3 CH<sub>2</sub>); 2,0 (*s*, CH<sub>3</sub>CO); 2,1–2,4 (*m*, 2 H); 4,6 (*t* (*dd*),  $J = 10$ , H-C(2)); 5,0–5,4 (*m*, H-C(1), H-C(3)). MS: 287 ( $< 1$ ,  $M^+$ ), 232 (1), 199 (1), 139 (3), 98 (3), 97 (20), 85 (11), 81 (23), 57 (100), 43 (34). Anal. ber. für C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>6</sub> (287,2): C 54,35, H 7,37, N 4,88; gef.: C 54,18, H 7,31, N 4,89.

Eine Suspension von 17,0 g (60 mmol) des oben beschriebenen Pivalats in 50 ml MeOH wurde bei 0° mit 3 g konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt. Nach 60 h wurde aufgearbeitet. Aus Et<sub>2</sub>O/Pentan wurden 12,5 g (86%) und aus der Mutterlauge weitere 0,6 g (90% total) [(1R,2R,3S)-3-Hydroxy-2-nitrocyclohexyl]-pivalat als farblose Blättchen erhalten. Schmp. 102–104°.  $[\alpha]_D = -15,1^\circ$  ( $c = 1,3$ , CHCl<sub>3</sub>). IR (KBr): 3540, 3410, 2990, 2970, 1715, 1555, 1485, 1375, 1285, 1165, 1150, 1120, 1045, 1035, 870, 855, 740. <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz): 1,2 (*s*, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C); 1,3–2,3 (*m*, 3 CH<sub>2</sub>); 2,6 (*d*,  $J = 5$ , OH); 4,0–4,3 (*m*, H-C(3)); 4,5 (*t* (*dd*),  $J = 10$ , H-C(2)); 5,1 (*ddd*,  $J = 10, 5, 5$ , H-C(1)). MS: 245 ( $< 1$ ,  $M^+$ ), 115 (1), 103 (2), 97 (11), 85 (9), 69 (6), 57 (100), 41 (25). Anal. ber. für C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>5</sub> (245,2): C 53,87, H 7,81, N 5,71; gef.: C 53,91, H 7,86, N 5,56.

Gemäss AAV 3 wurden aus 10,0 g (41 mmol) des oben beschriebenen Hydroxy-pivalats nach 4 Tagen 8,4 g (90%) **23** als schwach gelbes Öl erhalten.  $[\alpha]_D = +64^\circ$  ( $c = 1,3$ , CHCl<sub>3</sub>). <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz): 1,2 (*s*, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C); 1,6–2,3 (*m*, 2 CH<sub>2</sub>); 2,3–2,6 (*m*, 2 H-C(4)); 6,0 (*t* (*dd*),  $J = 4$ , H-C(1)); 7,6 (*t* (*dd*),  $J = 4$ , H-C(3)).

[(1R,5R)-5-Methyl-2-nitro-2-cyclohexenyl]-pivalat (**24**). Wie für **23** beschrieben, wurden 2,0 g (9,2 mmol) **8c** mit 2,5 (13,4 mmol) Pivalinsäure-anhydrid umgesetzt. Es wurden 2,7 g (> 95%) rohes [(1R,2R,3S,5R)-3-Acetoxy-5-methyl-2-nitrocyclohexyl]-pivalat als schwach gelbes Öl erhalten. IR (Film): 2960, 2930, 1755, 1740, 1560, 1475, 1455, 1375, 1365, 1280, 1225, 1140, 1040, 1025. <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz): 1,0 (*d*,  $J = 7$ , CH<sub>3</sub>); 1,2 (*s*, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C); 1,1–1,4 (*m*, 3 H); 2,0 (*s*, CH<sub>3</sub>CO); 2,1–2,4 (*m*, 2 H); 4,6 (*t* (*dd*),  $J = 10$ , H-C(2)); 5,0–5,4 (*m*, H-C(1), H-C(3)).

Zu einer Suspension von 2,7 g (9,0 mmol) des oben beschriebenen Pivalats in 5 ml MeOH wurden 0,5 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getropft. Nach 18 h wurden nach Aufarbeitung 1,8 g (77%) [(1R,2R,3S,5R)-3-Hydroxy-5-methyl-2-nitrocyclohexyl]-pivalat erhalten. Schmp. 88–91°. IR (KBr): 3260, 2970, 2930, 1740, 1555, 1480, 1455, 1375, 1345, 1285, 1150, 1130, 1100, 1045. <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz): 1,0 (*d*,  $J = 7$ , CH<sub>3</sub>); 1,2 (*s*, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C); 1,5–2,2 (*m*, 5 H); 2,9 (*br. s.*, OH); 4,1 (*ddd*,  $J = 10, 10, 5$ , H-C(3)); 4,4 (*t* (*dd*),  $J = 10$ , H-C(2)); 5,1 (*ddd*,  $J = 10, 10, 5$ , H-C(1)).

Nach *AAV 3* wurden aus 2,0 g (7,7 mmol) des oben beschriebenen Alkohols nach 60 h Reaktionszeit 1,65 g (89%) **24** als schwach gelbe Nadeln erhalten. Schmp. 62–63°.  $[\alpha]_D = -193^\circ$  ( $c = 1,1$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). IR (KBr): 2980, 2975, 2950, 2910, 1735, 1675, 1515, 1480, 1468, 1360, 1350, 1280, 1155, 1095, 1035, 985, 925, 830, 710.  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz): 1,1 (*d*,  $J = 7$ ,  $\text{CH}_3$ ); 1,2 (*s* ( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>C); 1,3–2,5 (*m*, 5 H); 6,0 (*t* (*dd*),  $J = 6$ , H–C(1)); 7,4 (*t* (*dd*),  $J = 4$ , H–C(3)). MS: 241 ( $< 1$ ,  $M^+$ ), 195 (1), 140 (4), 139 (10), 57 (100), 41 (10). Anal. ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{NO}_4$  (241,3): C 59,73, H 7,94, N 5,81; gef.: C 59,66, H 8,09, N 5,26.

(*R*)-(Methoxymethoxy)-2-nitrocyclohexen (**27**). Eine Lsg. von 10,0 g (49 mmol) **71** in 100 ml  $\text{CHCl}_3$  und 50 ml Methylal wurde innerhalb von 4 h mit total 15 g  $\text{P}_2\text{O}_5$  versetzt. Die Lsg. wurde anschliessend mit ges. kalter Hydrogencarbonat-Lsg. gewaschen, getrocknet, eingedampft und das Produkt aus  $\text{Et}_2\text{O}$ /Pentan kristallisiert. Es wurden 11,1 g (91%) [*(1S,2S,3R)*]-3-(Methoxymethoxy)-2-nitrocyclohexyl]-acetat (**25**) als Nadelbüschel erhalten. Schmp. 77–78°  $[\alpha]_D = -13,3^\circ$  ( $c = 1,7$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). IR (KBr): 2960, 2940, 2830, 1735, 1560, 1450, 1385, 1370, 1250, 1210, 1140, 1110, 1060, 975, 870, 740.  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz): 1,2–1,9 (*m*, 4 H); 2,0 (*s*,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 2,1–2,4 (*m*, 2 H); 3,9–4,2 (*m*, H–C(3)); 4,5 (*t* (*dd*),  $J = 10$ , H–C(2)); 5,0–5,3 (*m*, H–C(1)). MS: 247 ( $< 1$ ,  $M^+$ ), 186 (1), 156 (2), 98 (10), 97 (10), 70 (5), 45 (100), 43 (44). Anal. ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}_6$  (247,2): C 48,58, H 6,93, N 5,67; gef.: C 48,77, H 6,97, N 5,58.

Nach *AAV 2* wurden 9,0 (36 mmol) **25** in 400 ml Protein-Lsg. (40 g PLE, 0,2M Phosphat-Puffer, pH 7,0) 20 h hydrolysiert (pH 1,0). Nach FC (Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  1:2) wurden 6,8 g (91%) [*(1S,2R,3R)*]-3-(Methoxymethoxy)-2-nitrocyclohexanol (**26**) erhalten. Schmp. 63°.  $[\alpha]_D = -33,7^\circ$  ( $c = 1,1$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). IR (KBr): 3420, 3380, 2950, 2900, 1555, 1385, 1370, 1355, 1300, 1185, 1155, 1150, 1085, 1035, 1025, 970, 910.  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz): 1,2–2,3 (*m*, 3  $\text{CH}_2$ ); 3,3 (*s*,  $\text{CH}_3\text{O}$ ); 3,4 (br. *s*, OH); 3,8–4,2 (*m*, H–C(1)); 4,3 (*t* (*dd*),  $J = 10$ , H–C(2)); 4,5 (*d*,  $J = 7$ , 1 H,  $\text{OCH}_2\text{O}$ ); 4,7 (*d*,  $J = 7$ , 1 H,  $\text{OCH}_2\text{O}$ ). MS: 205 ( $< 1$ ,  $M^+$ ), 174 (1), 113 (3), 98 (13), 97 (22), 83 (10), 79 (20), 70 (21), 69 (14), 67 (20), 57 (14), 45 (100). Anal. ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_5$  (205,2): C 46,82, H 7,37, N 6,83; gef.: C 47,04, H 7,52, N 6,74.

Aus 6,0 g (14,6 mmol) **26** wurden in 100 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  nach *AAV 3* nach 48 h Reaktionszeit und FC (Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  4:1) 4,6 g (84%) (**27**) als blassgelbes Öl erhalten.  $[\alpha]_D = +41,2^\circ$  ( $c = 1,7$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). IR (Film): 2940, 2890, 2830, 1665, 1520, 1440, 1340, 1210, 1100, 1035, 950, 925, 915, 745, 730.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz): 1,56–2,53 (*m*, 3  $\text{CH}_2$ ); 3,39 (*s*,  $\text{CH}_3\text{O}$ ); 4,70 (*d*,  $J = 7,0$ , 1 H,  $\text{OCH}_2\text{O}$ ); 4,82–4,85 (*m*, H–C(3)); 4,83 (*d*,  $J = 7,0$ , 1 H,  $\text{OCH}_2\text{O}$ ); 7,42 (*dd*,  $J = 5,2$ , 2,9, H–C(1)). MS: 187 ( $< 1$ ,  $M^+$ ), 156 (3), 127 (8), 126 (9), 97 (37), 80 (15), 79 (36), 78 (11), 77 (23), 68 (12), 67 (11), 45 (100). Anal. ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_4$  (187,2): C 51,33, H 7,00, N 7,48; gef.: C 51,17, H 7,05, N 7,41.

(*S*)-2-Nitro-2-cyclohexanol (**29**). a) Bei  $-20^\circ$  wurden 2,0 g (10,8 mmol) **21** in 50 ml MeOH gelöst und mit 7 g konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt. Nach 3 Tagen bei  $+4^\circ$  wurde aufgearbeitet. Nach FC (Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  1:1) wurden 0,6 g (40%) **29** als schwach gelbes Öl erhalten (Nebenprodukt ist das Additionsprodukt von MeOH).  $[\alpha]_D = -101,3^\circ$  ( $c = 2,6$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). IR (Film): 3530, 3420, 2950, 1660, 1515, 1415, 1345, 1250, 1085, 1060, 990, 955, 925, 895, 830, 815.  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz): 1,6–2,9 (*m*, 7 H); 4,8 (*t*,  $J = 3$ , H–C(1)); 7,4 (*t*,  $J = 5$ , H–C(3)).

b) Zu einer Lsg. von 1,0 g (5,4 mmol) **21** in 20 ml  $\text{CCl}_4$  wurden bei RT. 5 g (31,3 mmol)  $\text{Br}_2$  zugetropft. Das Gemisch wurde 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach weiteren 16 h bei RT. wurde eingedampft und das Rohprodukt unter Ar über Kieselgel filtriert. Es wurden nach Umkristallisation aus  $\text{Et}_2\text{O}$ /Pentan 1,6 g (86%) isomerenreines [*(2S,3-Dibromo-2-nitrocyclohexyl)*]-acetat (**28**) als farblose Nadeln erhalten. Die Verbindung ist feuchtigkeitsempfindlich. Schmp. 77°.  $[\alpha]_D = -87^\circ$  ( $c = 1,6$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). IR (KBr): 2985, 2940, 2885, 1735, 1570, 1460, 1450, 1375, 1350, 1315, 1240, 1220, 1060, 1045, 980, 920, 840, 780, 715.  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz): 1,4–2,7 (*m*, 3  $\text{CH}_3$ ); 2,1 (*s*,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 4,8 (*t* (*dd*),  $J = 5$ , H–C(3)); 5,7 (*t* (*dd*),  $J = 5$ , H–C(1)). MS: 345 ( $< 1$ ,  $M^+$ ), 224 (1), 97 (11), 95 (4), 80 (6), 79 (5), 67 (11), 43 (100). Anal. ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{Br}_2\text{NO}_4$  (345,0): C 27,85, H 3,21, N 4,06; gef.: C 27,89, H 3,26, N 3,94.

Eine Lsg. von 1,6 g (4,64 mmol) **28** in 20 ml MeOH wurde mit 0,5 g TsOH versetzt und 5 h unter Ar unter Rückfluss erhitzt. Nach Zugabe einer katalytischen Menge KI wurde mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert, die Lsg. eingedampft und der Rückstand durch FC ( $\text{Et}_2\text{O}$ /Pentan 1:1) gereinigt: 0,53 g (80%) **29**;  $[\alpha]_D = -100,8^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ).

5. Hefe-Reduktion von 2-Nitrocyclohexanon (**31**) zu **30**. [*(1S,2R)*]-2-Nitrocyclohexanol (**30**). Zu einer Suspension von 300 g Bäcker-Hefe in einer wässr. Lsg. von 150 g Zucker, 20 g Bactopepton, 8 g Hefe-Extrakt in 1,5 l 0,2M Phosphat-Puffer wurde 5 h eine Lsg. von 3,0 g (21 mmol) **31** in 3 ml DMF getropft. Nach Abzentrifugieren der Hefe, kontinuierlicher Extraktion und FC an Kieselgel (Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  3:1) wurden neben 1,4 g (42%) 6-Nitrohexansäure 0,85 g (28%) **30** als farbloses Öl erhalten.

6-Nitrohexansäure:  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz): 1,3–2,2 (*m*, 3  $\text{CH}_2$ ); 2,4 (*t*,  $J = 7$ , 2 H–C(2)); 4,4 (*t*,  $J = 7$ , 2 H–C(6)); 9,8 (*s*, COOH).  $^{13}\text{C-NMR}$ : 23,6; 25,4; 26,7; 33,3; 75,1 (C(6)); 179,3 (C(1)).

**30**:  $[\alpha]_D = +58^\circ$  ( $c = 1,5$ ,  $\text{CHCl}_3$ ); ee  $> 95\%$ . IR (Film): 3530, 3440, 2930, 2860, 1540, 1445, 1375, 1200, 1070, 1000, 975.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz): 1,27–2,33 (*m*, 4  $\text{CH}_2$ ); 2,63 (*d*,  $J = 3,8$ , OH); 4,37 (*ddd*,  $J = 11,5$ , 4,3, 4,3, H–C(2)); 4,51 (br. *s*, H–C(1)).  $^{13}\text{C-NMR}$ : 18,86, 23,64; 24,81; 31,46 (C(3)); 67,09 (C(1)); 86,70 (C(2)).

Reduktion von 0,5 g (3,5 mmol) **29** mit 1,0 g (4,0 mmol) HEH und 0,3 g Kieselgel bei RT. während 48 h lieferte neben 0,35 g (70%) **29** 0,10 g (20%) **30**.  $[\alpha]_D = +60,2^\circ$  ( $c = 0,4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

6. Röntgenstrukturanalysen. [(2R,3R,4S)-4-Acetoxy-3-nitropentan-2-yl]-camphanoat (**4d**). Zu einer Lsg. von 0,4 g (2,1 mmol) **4c** und 0,45 g (2,3 mmol) (–)-Camphansäure in 25 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde bei  $0^\circ$  eine Lsg. von 0,6 (2,9 mmol) DCC und 0,02 g DMAP in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  getropft. Nach 20 min bei  $+5^\circ$  wurde mit Oxalsäure versetzt, filtriert, das Filtrat eingedampft und durch FC (Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  1:1) gereinigt. Es wurden 0,73 g (94%) **4d** als Nadeln erhalten. Schmp.  $139\text{--}140^\circ$ .  $[\alpha]_D = -29,1^\circ$  ( $c = 1,2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). IR (KBr): 2995, 2985, 2940, 1780, 1750, 1735, 1555, 1445, 1375, 1315, 1270, 1235, 1170, 1140, 1100, 1055, 945, 930, 870, 860, 820, 780.  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz): 0,9 (s,  $\text{CH}_3$ ); 1,0 (s,  $\text{CH}_3$ ); 1,1 (s,  $\text{CH}_3$ ); 1,3–2,6 (m, 4 H); (d,  $J = 6$ ,  $\text{CH}_3$ ); 1,5 (d,  $J = 7$ ,  $\text{CH}_3$ ); 2,1 (s,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 4,7 (dd,  $J = 7, 6$ , H–C(3)); 5,4 (dq,  $J = 6, 6$ , H–C(4)); 5,6 (dq,  $J = 7, 7$ , H–C(2)). MS: 371 ( $< 1$ ,  $M^+$ ), 343 (5), 174 (53), 153 (18), 136 (20), 125 (35), 109 (68), 97 (25), 85 (27), 83 (71), 67 (39), 55 (39), 43 (100). Anal. ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{NO}_8$  (371,4): C 54,98, H 6,78, N 3,77; gef.: C 55,03, H 6,97, N 3,81.

[(1R,2R,3S)-3-Acetoxy-2-nitrocyclohexyl]-camphanoat (**6d**). Zu einer Lsg. von 1,0 g (4,9 mmol) **6c** und 1,0 g (5,0 mmol) (–)-Camphansäure in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde bei  $0^\circ$  eine Lsg. von 1,2 g (5,8 mmol) DCC und 50 mg DMAP in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  getropft. Nach 30 min bei  $5^\circ$  wurde mit 60 ml  $\text{CCl}_4$  versetzt, filtriert, das Filtrat mit 1M HCl gewaschen, eingedampft und der Rückstand durch FC (Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  2:1) gereinigt: 1,7 g (90%) **6d**. Schmp.  $168^\circ$ .  $[\alpha]_D = -25,5^\circ$  ( $c = 1,0$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). IR (KBr): 2980, 2870, 1790, 1745, 1730, 1560, 1455, 1390, 1345, 1325, 1280, 1240, 1210, 1170, 1105, 1060, 1050, 1025, 945, 935.  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz): 0,9 (s,  $\text{CH}_3$ ); 1,0 (s,  $\text{CH}_3$ ); 1,1 (s,  $\text{CH}_3$ ); 1,3–2,5 (m, 10 H); 2,0 (s,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 4,7 (t (dd),  $J = 10$ , H–C(2)); 5,0–5,5 (m, H–C(1), H–C(3)). MS: 383 ( $< 1$ ,  $M^+$ ), 355 (3), 153 (14), 139 (12), 136 (17), 134 (15), 125 (35), 121 (25), 109 (57), 97 (64), 83 (82), 69 (27), 55 (51), 43 (100). Anal. ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{NO}_8$  (383,4): C 56,39, H 6,57, N 3,65; gef.: C 56,20, H 6,64, N 3,60.

[(1R,2R,3S)-3-Acetoxy-2-methyl-2-nitrocyclohexyl]-camphanoat (**7d**). Zu einer Lsg. von 0,10 g (0,46 mmol) **7c** und 0,10 g (0,46 mmol) (–)-Camphanoyl-chlorid in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden 0,056 g (4,6 mmol) DMAP in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  getropft. Das Gemisch wurde 2 h unter Rückfluss erhitzt. Die org. Phase wurde mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet, eingedampft und der Rückstand aus AcOEt/Pentan umkristallisiert: 1,53 g (84%) **7d**. Schmp.  $170\text{--}171^\circ$ .  $[\alpha]_D = -28,4^\circ$  ( $c = 1,3$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). IR (KBr): 2970, 2950, 2880, 1800, 1750, 1550, 1475, 1450, 1395, 1380, 1360, 1340, 1310, 1215, 1210, 1170, 1110, 1065, 1050, 1000, 985.  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz): 0,9 (s,  $\text{CH}_3$ ); 1,0 (s,  $\text{CH}_3$ ); 1,1 (s,  $\text{CH}_3$ ); 1,3–2,6 (m, 10 H); 1,7 (s,  $\text{CH}_3$ ); 2,1 (s,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 5,3–5,7 (m, H–C(1), H–C(3)). MS: 397 ( $< 1$ ,  $M^+$ ), 325 (1), 309 (11), 199 (24), 153 (47), 136 (61), 125 (45), 121 (33), 111 (100), 109 (87), 97 (31), 95 (31), 83 (97), 55 (43), 43 (88). Anal. ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{NO}_8$  (397,4): C 57,42, H 6,85, N 3,52; gef.: C 57,38, H 6,95, N 3,45.

Die kristallographischen Daten von **4d**, **6d** und **7d** sind in Tab. 3 dargestellt. Die Beugungsintensitäten wurden auf einem Vierkreis-Diffraktometer (Enraf-Nonius CAD4) mit Graphit-Monochromator (MoK $\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0,7107\text{\AA}$ ) gemessen.

Tab. 3. Kristalldaten der Camphansäure-ester **4d**, **6d** und **7d**

Verbindung		<b>4d</b>	<b>6d</b>	<b>7d</b>
Raumgruppe		$P2_1$	$P2_1$	$P2_12_12_1$
Zellkonstanten	$a$ [ $\text{\AA}$ ]	9,638 (2)	6,369 (2)	7,228 (4)
	$b$ [ $\text{\AA}$ ]	9,941 (2)	15,277 (2)	10,642 (4)
	$c$ [ $\text{\AA}$ ]	10,540 (2)	10,793 (2)	26,889 (12)
	$\beta$ [ $^\circ$ ]	107,54 (2)	104,44 (2)	–
$V$ [ $\text{\AA}^3$ ]		960	1017	2068
$D_{\text{calc}}$ [ $\text{g/cm}^3$ ]		1,28	1,25	1,28
$Z$		2	2	4
$\theta_{\text{max}}$ [ $^\circ$ ]		25	24	25
Gemessene Reflexe		1805	1664	2120
Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$		1358	876	1279
$R$ -Faktor		0,041	0,036	0,054
Mittlere Standardabweichung der (C–C)-Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ]		0,007	0,01	0,01

Alle Strukturen wurden mittels direkter Methoden (SHELXS-86 [87]) gelöst und nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert (SHELX76 [88]). Die Positionen der H-Atome wurden berechnet, ihre Temperaturparameter als 120% des Wertes ( $U_{11} + U_{22} + U_{33}$ )/3 der zugehörigen C-Atome angenommen. Atomkoordinaten von **4d**, **6d** und **7d** sind in Tab. 4, Bindungslängen und Bindungswinkel in Tab. 5 aufgeführt.



Tab.4. Atomkoordinaten und Temperaturparameter der Camphensäure-ester **4d**, **6d** und **7d** (Standardabweichungen in Klammern). Der Temperaturfaktor besitzt die Form  $\exp\{-T\}$ , wobei  $T = 8\pi^2 U(\sin\theta/\lambda)^2$  für isotrope Atome und  $T = 2\pi^2(a^*U_{11}h^2 + \dots + 2a^*b^*U_{12}hk + \dots)$  für anisotrope Atome.

Molekül **4d**

Atom	x	y	z	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
N(7)	0,4617 (6)	0,3411 (7)	0,6853 (6)	0,055 (3)	0,049 (3)	0,086 (4)	0,018 (3)	0,030 (3)	0,017 (3)
O(1)	0,2919 (3)	0,3446 (5)	0,8487 (4)	0,038 (2)	0,031 (2)	0,068 (2)	-0,008 (2)	0,011 (2)	0,003 (2)
O(2)	0,0657 (5)	0,2611 (6)	0,7762 (6)	0,046 (3)	0,042 (3)	0,171 (5)	0,023 (3)	0,026 (3)	-0,009 (2)
O(3)	0,2190 (4)	0,5833 (5)	0,8881 (4)	0,044 (2)	0,036 (2)	0,054 (2)	-0,005 (2)	-0,003 (2)	0,002 (2)
O(5)	0,5008 (4)	0,0361 (*)	0,7101 (4)	0,042 (2)	0,040 (2)	0,049 (2)	-0,005 (2)	0,006 (2)	0,005 (2)
O(17)	0,2476 (5)	0,8066 (6)	0,8948 (5)	0,070 (3)	0,036 (3)	0,087 (3)	-0,011 (2)	-0,005 (3)	-0,007 (2)
O(21)	0,5321 (6)	0,4444 (6)	0,6936 (6)	0,093 (4)	0,060 (3)	0,149 (6)	0,036 (3)	0,046 (4)	-0,001 (3)
O(24)	0,3667 (5)	0,3044 (7)	0,5870 (5)	0,073 (3)	0,095 (4)	0,065 (3)	0,021 (3)	0,004 (3)	0,019 (3)
O(25)	0,6577 (5)	-0,1236 (6)	0,8173 (5)	0,070 (3)	0,047 (3)	0,091 (3)	0,012 (3)	0,010 (3)	0,021 (3)
C(4)	0,1477 (6)	0,3526 (7)	0,8150 (6)	0,046 (3)	0,040 (3)	0,075 (4)	-0,000 (3)	0,021 (3)	0,005 (3)
C(6)	0,5932 (6)	0,1361 (6)	0,7974 (6)	0,036 (3)	0,038 (3)	0,054 (3)	-0,004 (3)	0,001 (3)	0,004 (3)
C(8)	-0,0090 (7)	0,5120 (7)	0,9094 (6)	0,063 (4)	0,050 (4)	0,065 (4)	0,010 (3)	0,030 (3)	0,006 (3)
C(9)	0,4966 (5)	0,2534 (6)	0,8104 (5)	0,038 (3)	0,036 (3)	0,052 (3)	-0,002 (3)	0,004 (2)	0,000 (2)
C(10)	0,1716 (6)	0,7124 (7)	0,8549 (5)	0,053 (3)	0,042 (3)	0,045 (3)	0,000 (3)	0,011 (3)	0,009 (3)
C(11)	0,0952 (5)	0,4945 (6)	0,8259 (5)	0,034 (3)	0,034 (3)	0,057 (3)	-0,003 (3)	0,012 (2)	-0,001 (2)
C(12)	0,0213 (6)	0,5697 (7)	0,6927 (5)	0,038 (3)	0,047 (3)	0,047 (3)	-0,005 (3)	0,003 (2)	-0,003 (3)
C(13)	0,1188 (6)	0,5782 (8)	0,6021 (6)	0,064 (4)	0,070 (4)	0,050 (4)	-0,011 (3)	0,020 (3)	-0,005 (4)
C(14)	0,3549 (5)	0,2139 (6)	0,8346 (5)	0,041 (3)	0,033 (3)	0,062 (3)	-0,005 (3)	0,014 (3)	0,003 (3)
C(15)	0,3785 (7)	0,1309 (7)	0,9605 (6)	0,078 (4)	0,047 (4)	0,072 (4)	0,009 (3)	0,033 (3)	0,012 (3)
C(16)	0,5487 (7)	-0,0932 (7)	0,7345 (7)	0,059 (4)	0,041 (3)	0,070 (4)	-0,004 (3)	0,037 (4)	0,002 (3)
C(18)	0,0133 (5)	0,7021 (7)	0,7693 (5)	0,041 (3)	0,045 (3)	0,051 (3)	0,004 (3)	0,009 (3)	0,008 (3)
C(19)	-0,0655 (6)	0,6575 (7)	0,8716 (6)	0,062 (4)	0,062 (4)	0,066 (4)	0,004 (3)	0,030 (3)	0,015 (3)
C(20)	-0,1274 (6)	0,5124 (8)	0,6133 (6)	0,042 (3)	0,072 (5)	0,072 (4)	-0,008 (4)	-0,002 (3)	-0,005 (3)
C(22)	-0,0421 (7)	0,8309 (7)	0,6901 (6)	0,067 (4)	0,056 (4)	0,071 (4)	0,020 (3)	0,010 (3)	0,015 (3)
C(26)	0,7180 (6)	0,1736 (8)	0,7436 (7)	0,041 (3)	0,060 (4)	0,116 (5)	0,009 (4)	0,026 (3)	0,007 (3)
C(27)	0,4428 (8)	-0,1863 (8)	0,6404 (7)	0,085 (5)	0,051 (4)	0,093 (5)	-0,023 (4)	0,036 (4)	-0,017 (4)

Atom	x	y	z	U
H(6)	0,6433 (6)	0,0971 (6)	0,8963 (6)	0,055
H(81)	-0,0972 (7)	0,4403 (7)	0,8805 (6)	0,075
H(82)	0,0470 (7)	0,5016 (7)	1,0144 (6)	0,075
H(9)	0,5596 (5)	0,3090 (6)	0,8967 (5)	0,049
H(131)	0,2239 (6)	0,6183 (8)	0,6572 (6)	0,075
H(132)	0,0683 (6)	0,6439 (8)	0,5194 (6)	0,075
H(133)	0,1324 (6)	0,4789 (8)	0,5653 (6)	0,075
H(14)	0,2876 (5)	0,1508 (6)	0,7565 (5)	0,059
H(151)	0,4241 (7)	0,0339 (7)	0,9489 (6)	0,075
H(152)	0,2764 (7)	0,1167 (7)	0,9813 (6)	0,075
H(153)	0,4532 (7)	0,1848 (7)	1,0418 (6)	0,075
H(191)	-0,1824 (6)	0,6600 (7)	0,8287 (6)	0,077
H(192)	-0,0339 (6)	0,7217 (7)	0,9583 (6)	0,077
H(201)	-0,1948 (6)	0,5061 (8)	0,6784 (6)	0,072
H(202)	-0,1143 (6)	0,4130 (8)	0,5765 (6)	0,072
H(203)	-0,1784 (6)	0,5780 (8)	0,5305 (6)	0,072
H(221)	-0,1542 (7)	0,8174 (7)	0,6311 (6)	0,079
H(222)	0,0233 (7)	0,8520 (7)	0,6254 (6)	0,079
H(223)	-0,0344 (7)	0,9141 (7)	0,7580 (6)	0,079
H(261)	0,7872 (6)	0,2467 (8)	0,8088 (7)	0,088
H(262)	0,6747 (6)	0,2164 (8)	0,6453 (7)	0,088
H(263)	0,7806 (6)	0,0846 (8)	0,7385 (7)	0,088
H(271)	0,4779 (8)	-0,2899 (8)	0,6592 (7)	0,093
H(272)	0,4367 (8)	-0,1597 (8)	0,5396 (7)	0,093
H(273)	0,3368 (8)	-0,1747 (8)	0,6542 (7)	0,093

Tab. 4 (Forts.)  
Molekül 6d

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>11</sub>	<i>U</i> <sub>22</sub>	<i>U</i> <sub>33</sub>	<i>U</i> <sub>23</sub>	<i>U</i> <sub>13</sub>	<i>U</i> <sub>12</sub>
N(7)	0,273 (1)	0,0484 (6)	0,4993 (7)	0,091 (6)	0,058 (4)	0,075 (5)	-0,004 (4)	0,023 (4)	-0,017 (5)
O(1)	0,2381 (7)	-0,0030 (*)	0,7454 (4)	0,048 (3)	0,061 (3)	0,060 (3)	-0,017 (3)	0,020 (2)	-0,003 (2)
O(2)	-0,1097 (8)	-0,0341 (5)	0,7431 (5)	0,050 (3)	0,086 (4)	0,102 (4)	-0,022 (3)	0,015 (3)	-0,013 (3)
O(3)	0,3041 (6)	0,0896 (4)	0,9510 (4)	0,043 (3)	0,067 (4)	0,058 (3)	-0,011 (3)	0,013 (2)	0,009 (2)
O(5)	0,5453 (8)	-0,0630 (5)	0,3981 (5)	0,073 (4)	0,117 (5)	0,052 (4)	-0,012 (3)	0,020 (3)	-0,015 (4)
O(17)	0,4699 (8)	0,1987 (5)	1,0762 (5)	0,046 (3)	0,119 (5)	0,100 (4)	-0,055 (4)	0,014 (3)	-0,006 (3)
O(21)	0,088 (1)	0,0470 (6)	0,4405 (7)	0,085 (5)	0,110 (5)	0,174 (7)	0,041 (5)	-0,022 (5)	0,008 (4)
O(24)	0,385 (1)	0,1108 (6)	0,5051 (7)	0,166 (7)	0,085 (5)	0,152 (7)	0,034 (5)	-0,006 (6)	-0,045 (6)
O(25)	0,322 (1)	-0,0972 (7)	0,2146 (6)	0,165 (7)	0,22 (1)	0,067 (5)	0,027 (5)	-0,008 (5)	-0,097 (7)
C(4)	0,056 (1)	0,0060 (6)	0,7859 (7)	0,049 (5)	0,052 (5)	0,067 (5)	0,003 (4)	0,007 (4)	0,006 (4)
C(6)	0,400 (1)	-0,1010 (6)	0,4670 (7)	0,076 (5)	0,069 (6)	0,054 (5)	-0,013 (4)	0,015 (4)	-0,011 (4)
C(8)	-0,022 (1)	0,0439 (7)	1,0010 (7)	0,061 (5)	0,082 (6)	0,065 (6)	0,006 (5)	0,022 (4)	-0,002 (4)
C(9)	0,375 (1)	-0,0332 (6)	0,5668 (7)	0,058 (4)	0,048 (5)	0,049 (4)	-0,000 (4)	0,008 (4)	0,001 (4)
C(10)	0,306 (1)	0,1675 (7)	1,0142 (7)	0,046 (5)	0,078 (6)	0,060 (5)	-0,011 (5)	0,017 (4)	0,001 (4)
C(11)	0,0760 (9)	0,0704 (6)	0,8917 (7)	0,030 (4)	0,063 (5)	0,056 (4)	-0,003 (4)	0,011 (3)	-0,003 (3)
C(12)	-0,017 (1)	0,1641 (6)	0,8537 (6)	0,038 (4)	0,059 (5)	0,062 (5)	0,004 (4)	0,010 (3)	0,006 (4)
C(13)	0,083 (1)	0,2094 (6)	0,7555 (7)	0,079 (6)	0,065 (5)	0,069 (5)	0,002 (5)	0,019 (4)	-0,003 (5)
C(14)	0,234 (1)	-0,0693 (5)	0,6479 (7)	0,059 (4)	0,055 (5)	0,055 (4)	-0,001 (4)	0,014 (4)	-0,002 (4)
C(15)	0,324 (1)	-0,1534 (6)	0,7124 (8)	0,127 (7)	0,054 (5)	0,071 (6)	0,004 (5)	0,043 (5)	0,007 (6)
C(16)	0,489 (1)	-0,0654 (7)	0,2712 (9)	0,092 (7)	0,087 (7)	0,058 (6)	0,013 (5)	0,012 (5)	0,000 (5)
C(18)	0,073 (1)	0,1978 (6)	0,9925 (7)	0,042 (4)	0,061 (5)	0,062 (5)	-0,010 (4)	0,018 (4)	0,011 (4)
C(19)	-0,018 (1)	0,1310 (6)	1,0736 (7)	0,060 (5)	0,098 (7)	0,065 (5)	-0,002 (5)	0,028 (4)	-0,001 (5)
C(20)	-0,266 (1)	0,1664 (6)	0,8064 (7)	0,047 (4)	0,078 (6)	0,089 (6)	-0,002 (5)	0,007 (4)	0,014 (4)
C(22)	0,047 (1)	0,2928 (6)	1,0242 (9)	0,064 (5)	0,084 (6)	0,098 (7)	-0,018 (6)	0,027 (5)	0,008 (5)
C(23)	0,352 (2)	-0,2204 (6)	0,6122 (9)	0,17 (1)	0,047 (5)	0,084 (7)	-0,004 (5)	0,041 (7)	0,016 (6)
C(26)	0,496 (2)	-0,1844 (6)	0,5313 (9)	0,142 (9)	0,066 (6)	0,075 (6)	-0,010 (5)	0,050 (6)	0,028 (6)
C(27)	0,652 (1)	-0,0236 (8)	0,2122 (8)	0,106 (7)	0,121 (8)	0,085 (6)	0,023 (6)	0,041 (6)	0,002 (6)

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i>
H(6)	0,242 (1)	-0,1170 (6)	0,4065 (7)	0,088
H(81)	-0,186 (1)	0,0202 (7)	0,9642 (7)	0,080
H(82)	0,074 (1)	-0,0057 (7)	1,0608 (7)	0,080
H(9)	0,533 (1)	-0,0179 (6)	0,6279 (7)	0,066
H(131)	0,257 (1)	0,2086 (6)	0,7882 (7)	0,087
H(132)	0,026 (1)	0,2763 (6)	0,7443 (7)	0,087
H(133)	0,034 (1)	0,1759 (6)	0,6648 (7)	0,087
H(141)	0,075 (1)	-0,0831 (5)	0,5880 (7)	0,074
H(151)	0,214 (1)	-0,1798 (6)	0,7648 (8)	0,111
H(152)	0,479 (1)	-0,1409 (6)	0,7777 (8)	0,111
H(191)	-0,180 (1)	0,1495 (6)	1,0782 (7)	0,090
H(192)	0,085 (1)	0,1261 (6)	1,1694 (7)	0,090
H(201)	-0,332 (1)	0,1336 (6)	0,8768 (7)	0,090
H(202)	-0,317 (1)	0,1327 (6)	0,7159 (7)	0,090
H(203)	-0,323 (1)	0,2331 (6)	0,7954 (7)	0,090
H(221)	-0,124 (1)	0,3085 (6)	1,0051 (9)	0,101
H(222)	0,123 (1)	0,3341 (6)	0,9666 (9)	0,101
H(223)	0,123 (1)	0,3037 (6)	1,1242 (9)	0,101
H(231)	0,419 (2)	-0,2807 (6)	0,6575 (9)	0,112
H(232)	0,194 (2)	-0,2330 (6)	0,5489 (9)	0,112
H(261)	0,515 (2)	-0,2320 (6)	0,4609 (9)	0,116
H(262)	0,652 (2)	-0,1687 (6)	0,5932 (9)	0,116
H(271)	0,595 (1)	-0,0276 (8)	0,1093 (8)	0,129
H(272)	0,806 (1)	-0,0566 (8)	0,2429 (8)	0,129
H(273)	0,670 (1)	0,0443 (8)	0,2408 (8)	0,129

Tab. 4 (Forts.)  
Molekül 7d

Atom	x	y	z	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
N(7)	0,950 (1)	0,2435 (9)	0,2975 (3)	0,067 (6)	0,087 (6)	0,050 (4)	-0,017 (4)	0,001 (4)	0,015 (5)
O(1)	0,7195 (7)	0,3509 (5)	0,2218 (2)	0,056 (3)	0,065 (3)	0,034 (3)	0,005 (3)	0,003 (3)	-0,017 (3)
O(2)	0,498 (1)	0,2226 (6)	0,1922 (2)	0,101 (5)	0,102 (5)	0,059 (4)	0,016 (4)	0,017 (4)	-0,055 (5)
O(3)	0,7029 (8)	0,1985 (5)	0,1067 (2)	0,081 (4)	0,052 (3)	0,042 (3)	-0,006 (3)	0,003 (3)	-0,007 (3)
O(5)	0,9203 (8)	0,3775 (5)	0,3896 (2)	0,075 (4)	0,066 (4)	0,042 (3)	0,005 (3)	-0,012 (3)	-0,000 (3)
O(17)	0,718 (1)	0,1634 (6)	0,0249 (2)	0,107 (5)	0,084 (4)	0,045 (3)	-0,023 (3)	0,002 (4)	0,002 (5)
O(21)	0,887 (1)	0,1415 (6)	0,3065 (3)	0,130 (7)	0,055 (4)	0,107 (5)	0,006 (4)	0,027 (5)	0,020 (5)
O(24)	1,100 (1)	0,2629 (8)	0,2806 (3)	0,061 (5)	0,131 (7)	0,152 (7)	-0,040 (6)	0,010 (5)	0,006 (5)
O(25)	0,855 (1)	0,2191 (8)	0,4405 (3)	0,142 (8)	0,138 (7)	0,090 (5)	0,063 (5)	-0,024 (5)	-0,034 (7)
C(4)	0,636 (1)	0,2856 (8)	0,1864 (3)	0,076 (7)	0,057 (5)	0,044 (4)	-0,008 (4)	0,004 (5)	-0,003 (5)
C(6)	0,759 (1)	0,3515 (8)	0,3601 (2)	0,064 (5)	0,056 (5)	0,038 (4)	0,000 (4)	-0,001 (4)	-0,002 (5)
C(8)	0,936 (1)	0,339 (1)	0,1357 (3)	0,040 (4)	0,097 (7)	0,046 (4)	-0,004 (5)	-0,007 (4)	0,002 (5)
C(9)	0,821 (1)	0,3608 (7)	0,0590 (2)	0,050 (5)	0,049 (5)	0,039 (4)	-0,005 (5)	0,001 (4)	-0,001 (5)
C(10)	0,726 (1)	0,2356 (8)	0,0579 (3)	0,056 (6)	0,073 (6)	0,048 (5)	-0,006 (5)	-0,001 (5)	-0,002 (5)
C(11)	0,728 (1)	0,3130 (7)	0,1367 (2)	0,052 (5)	0,050 (4)	0,038 (4)	-0,008 (4)	0,002 (4)	-0,009 (4)
C(12)	0,640 (1)	0,4153 (8)	0,1039 (3)	0,045 (5)	0,058 (5)	0,046 (4)	0,001 (4)	-0,000 (4)	-0,005 (4)
C(13)	0,431 (1)	0,397 (1)	0,0942 (3)	0,044 (5)	0,102 (8)	0,071 (6)	-0,005 (6)	-0,004 (5)	0,001 (6)
C(14)	0,650 (1)	0,3371 (8)	0,2722 (2)	0,056 (5)	0,062 (5)	0,034 (4)	-0,001 (4)	0,001 (4)	-0,013 (5)
C(15)	0,495 (1)	0,4313 (8)	0,2827 (3)	0,056 (5)	0,074 (6)	0,048 (5)	-0,006 (4)	-0,007 (5)	0,000 (5)
C(16)	0,954 (2)	0,303 (1)	0,4297 (3)	0,096 (9)	0,081 (7)	0,042 (5)	-0,005 (5)	0,002 (6)	0,036 (7)
C(18)	0,762 (1)	0,3757 (8)	0,0590 (2)	0,046 (5)	0,061 (5)	0,036 (4)	0,004 (4)	0,001 (4)	-0,004 (5)
C(19)	0,962 (1)	0,3837 (9)	0,0807 (2)	0,044 (5)	0,084 (7)	0,042 (4)	-0,006 (5)	0,002 (4)	-0,007 (5)
C(20)	0,670 (1)	0,5488 (7)	0,1233 (3)	0,075 (7)	0,050 (5)	0,076 (6)	-0,002 (4)	0,008 (5)	0,005 (5)
C(22)	0,736 (1)	0,4408 (9)	0,0090 (3)	0,088 (7)	0,095 (7)	0,046 (5)	0,015 (5)	-0,004 (5)	0,009 (7)
C(23)	0,439 (1)	0,422 (1)	0,3375 (3)	0,060 (6)	0,083 (6)	0,060 (5)	-0,019 (5)	0,012 (5)	0,009 (6)
C(26)	0,604 (1)	0,4456 (9)	0,3721 (3)	0,067 (6)	0,074 (6)	0,045 (4)	-0,013 (4)	0,007 (4)	0,003 (5)
C(27)	1,130 (1)	0,343 (1)	0,4545 (3)	0,103 (7)	0,112 (8)	0,052 (5)	-0,006 (6)	-0,022 (6)	0,031 (8)
C(29)	0,922 (1)	0,4842 (8)	0,2936 (3)	0,062 (5)	0,074 (6)	0,049 (4)	0,006 (5)	-0,009 (5)	-0,017 (5)

Atom	x	y	z	$U$
H(6)	0,701 (1)	0,2598 (8)	0,3674 (2)	0,062
H(81)	0,971 (1)	0,413 (1)	0,1615 (3)	0,086
H(82)	1,018 (1)	0,257 (1)	0,1438 (3)	0,086
H(131)	0,409 (1)	0,303 (1)	0,0802 (3)	0,098
H(132)	0,386 (1)	0,465 (1)	0,0668 (3)	0,098
H(133)	0,354 (1)	0,410 (1)	0,1281 (3)	0,098
H(14)	0,585 (1)	0,2472 (8)	0,2792 (2)	0,064
H(151)	0,549 (1)	0,5245 (8)	0,2761 (3)	0,070
H(152)	0,379 (1)	0,4145 (8)	0,2585 (3)	0,070
H(191)	1,056 (1)	0,3223 (9)	0,0609 (2)	0,080
H(192)	1,013 (1)	0,4791 (9)	0,0787 (2)	0,080
H(201)	0,815 (1)	0,5638 (7)	0,1309 (3)	0,075
H(202)	0,592 (1)	0,5610 (7)	0,1571 (3)	0,075
H(203)	0,624 (1)	0,6158 (7)	0,0958 (3)	0,075
H(221)	0,764 (1)	0,5400 (9)	0,0130 (3)	0,083
H(222)	0,596 (1)	0,4278 (9)	-0,0040 (3)	0,083
H(223)	0,831 (1)	0,4008 (9)	-0,0176 (3)	0,083
H(231)	0,385 (1)	0,329 (1)	0,3440 (3)	0,083
H(232)	0,333 (1)	0,491 (1)	0,3456 (3)	0,083
H(261)	0,564 (1)	0,4371 (9)	0,4107 (3)	0,080
H(262)	0,657 (1)	0,5389 (9)	0,3654 (3)	0,080
H(271)	1,152 (1)	0,283 (1)	0,4862 (3)	0,124
H(272)	1,123 (1)	0,440 (1)	0,4667 (3)	0,124
H(273)	1,244 (1)	0,332 (1)	0,4288 (3)	0,124
H(291)	0,829 (1)	0,5628 (8)	0,2992 (3)	0,069
H(292)	0,968 (1)	0,4834 (8)	0,2554 (3)	0,069
H(293)	1,039 (1)	0,4930 (8)	0,3180 (3)	0,069

Tab. 5. Bindungslängen und Bindungswinkel der Camphensäure-ester **4d**, **6d** und **7d** (Standardabweichungen in Klammern)Molekül **4d**

Bindungslängen [Å]							
C(10)–C(18)	1,524 (7)	C(10)–O(17)	1,184 (7)	C(10)–O(3)	1,368 (6)	C(11)–C(12)	1,559 (7)
C(11)–C(4)	1,511 (7)	C(11)–C(8)	1,532 (7)	C(11)–O(3)	1,469 (6)	C(12)–C(13)	1,530 (7)
C(12)–C(18)	1,555 (8)	C(12)–C(20)	1,535 (7)	C(14)–C(15)	1,519 (8)	C(14)–C(9)	1,515 (7)
C(14)–O(1)	1,458 (6)	C(16)–C(27)	1,506 (9)	C(16)–O(25)	1,185 (7)	C(16)–O(5)	1,360 (7)
C(18)–C(19)	1,559 (8)	C(18)–C(22)	1,531 (8)	C(19)–C(8)	1,551 (8)	C(26)–C(6)	1,522 (8)
C(4)–O(1)	1,329 (6)	C(4)–O(2)	1,192 (7)	C(6)–C(9)	1,521 (7)	C(6)–O(5)	1,459 (6)
C(9)–N(7)	1,530 (7)	N(7)–O(21)	1,218 (7)	N(7)–O(24)	1,214 (6)		
Bindungswinkel [°]							
C(18)–C(10)–O(17)	131,7 (5)	C(18)–C(10)–O(3)	106,7 (5)	O(17)–C(10)–O(3)	121,6 (5)		
C(12)–C(11)–C(4)	116,7 (5)	C(12)–C(11)–C(8)	105,2 (4)	C(12)–C(11)–O(3)	101,8 (4)		
C(4)–C(11)–C(8)	116,2 (5)	C(4)–C(11)–O(3)	110,3 (4)	C(8)–C(11)–O(3)	105,1 (4)		
C(11)–C(12)–C(13)	112,8 (5)	C(11)–C(12)–C(18)	91,0 (4)	C(11)–C(12)–C(20)	114,3 (5)		
C(13)–C(12)–C(18)	114,4 (5)	C(13)–C(12)–C(20)	109,1 (5)	C(18)–C(12)–C(20)	114,3 (5)		
C(15)–C(14)–C(9)	112,4 (4)	C(15)–C(14)–O(1)	110,4 (4)	C(9)–C(14)–O(1)	102,2 (4)		
C(27)–C(16)–O(25)	127,1 (6)	C(27)–C(16)–O(5)	109,2 (6)	O(25)–C(16)–O(5)	123,7 (6)		
C(10)–C(18)–C(12)	99,6 (4)	C(10)–C(18)–C(19)	102,6 (4)	C(10)–C(18)–C(22)	113,0 (5)		
C(12)–C(18)–C(19)	103,3 (5)	C(12)–C(18)–C(22)	119,0 (5)	C(19)–C(18)–C(22)	116,8 (5)		
C(18)–C(19)–C(8)	103,6 (4)	C(11)–C(4)–O(1)	112,5 (5)	C(11)–C(4)–O(2)	122,2 (5)		
O(1)–C(4)–O(2)	125,3 (5)	C(26)–C(6)–C(9)	114,9 (5)	C(26)–C(6)–O(5)	109,4 (5)		
C(9)–C(6)–O(5)	107,6 (4)	C(11)–C(8)–C(19)	101,4 (5)	C(14)–C(9)–C(6)	115,1 (4)		
C(14)–C(9)–N(7)	108,4 (4)	C(6)–C(9)–N(7)	109,8 (4)	C(9)–N(7)–O(21)	116,3 (6)		
C(9)–N(7)–O(24)	118,7 (5)	O(21)–N(7)–O(24)	125,0 (6)	C(14)–O(1)–C(4)	117,4 (4)		
C(10)–O(3)–O(11)	106,4 (4)	C(16)–O(5)–C(6)	114,4 (4)				

Molekül **6d**

Bindungslängen [Å]							
C(10)–C(18)	1,519 (9)	C(10)–O(17)	1,188 (8)	C(10)–O(3)	1,370 (9)	C(11)–C(12)	1,564 (9)
C(11)–C(4)	1,489 (9)	C(11)–C(8)	1,522 (9)	C(11)–O(3)	1,464 (7)	C(12)–C(13)	1,530 (9)
C(12)–C(18)	1,552 (9)	C(12)–C(20)	1,540 (8)	C(14)–C(15)	1,505 (9)	C(14)–C(9)	1,505 (9)
C(14)–O(1)	1,457 (8)	C(15)–C(23)	1,53 (1)	C(16)–C(27)	1,49 (1)	C(16)–O(25)	1,19 (1)
C(16)–O(5)	1,326 (9)	C(18)–C(19)	1,55 (1)	C(18)–C(22)	1,51 (1)	C(19)–C(8)	1,54 (1)
C(23)–C(26)	1,52 (1)	C(26)–C(6)	1,51 (1)	C(4)–O(1)	1,344 (7)	C(4)–O(2)	1,208 (8)
C(6)–C(9)	1,530 (9)	C(6)–O(5)	1,448 (9)	C(9)–N(7)	1,507 (9)	N(7)–O(21)	1,190 (8)
N(7)–O(24)	1,182 (8)						
Bindungswinkel [°]							
C(18)–C(10)–O(17)	130,7 (7)	C(18)–C(10)–O(3)	107,4 (6)	O(17)–C(10)–O(3)	121,9 (6)		
C(12)–C(11)–C(4)	116,7 (6)	C(12)–C(11)–C(8)	104,2 (6)	C(12)–C(11)–O(3)	101,6 (5)		
C(4)–C(11)–C(8)	116,5 (6)	C(4)–C(11)–O(3)	110,7 (5)	C(8)–C(11)–O(3)	105,6 (5)		
C(11)–C(12)–C(13)	113,6 (6)	C(11)–C(12)–C(18)	91,5 (5)	C(11)–C(12)–C(20)	113,5 (6)		
C(13)–C(12)–C(18)	113,7 (6)	C(13)–C(12)–C(20)	109,3 (6)	C(18)–C(12)–C(20)	114,4 (5)		
C(15)–C(14)–C(9)	111,7 (6)	C(15)–C(14)–O(1)	108,9 (5)	C(9)–C(14)–O(1)	105,1 (5)		
C(14)–C(15)–C(23)	109,9 (6)	C(27)–C(16)–O(25)	125,6 (8)	C(27)–C(16)–O(5)	113,0 (8)		
O(25)–C(16)–O(5)	121,3 (8)	C(10)–C(18)–C(12)	99,1 (5)	C(10)–C(18)–C(19)	101,7 (6)		
C(10)–C(18)–C(22)	113,6 (6)	C(12)–C(18)–C(19)	103,1 (6)	C(12)–C(18)–C(22)	120,2 (6)		
C(19)–C(18)–C(22)	115,3 (6)	C(18)–C(19)–C(8)	104,0 (6)	C(15)–C(23)–C(26)	111,0 (7)		
C(23)–C(26)–C(6)	109,7 (7)	C(11)–C(4)–O(1)	113,6 (6)	C(11)–C(4)–O(2)	121,9 (7)		

Tab. 5 (Forts.)

Bindungswinkel [°]					
O(1)–C(4)–O(2)	124,5 (7)	C(26)–C(6)–C(9)	110,4 (6)	C(26)–C(6)–O(5)	109,7 (7)
C(9)–C(6)–O(5)	106,3 (6)	C(11)–C(8)–C(19)	101,9 (7)	C(14)–C(9)–C(6)	110,0 (6)
C(14)–C(9)–N(7)	109,7 (6)	C(6)–C(9)–N(7)	109,0 (6)	C(9)–N(7)–O(21)	119,5 (8)
C(9)–N(7)–O(24)	117,5 (7)	O(21)–N(7)–O(24)	123,0 (8)	C(14)–O(1)–C(4)	116,5 (5)
C(10)–O(3)–C(11)	106,2 (5)	C(16)–O(5)–C(6)	118,4 (6)		

## Molekül 7d

Bindungslängen [Å]							
C(10)–C(18)	1,51 (1)	C(10)–O(17)	1,175 (8)	C(10)–O(3)	1,383 (8)	C(11)–C(12)	1,54 (1)
C(11)–C(4)	1,52 (1)	C(11)–C(8)	1,53 (1)	C(11)–O(3)	1,472 (8)	C(12)–C(13)	1,54 (1)
C(12)–C(18)	1,55 (1)	C(12)–C(20)	1,53 (1)	C(14)–C(15)	1,53 (1)	C(14)–C(9)	1,55 (1)
C(14)–O(1)	1,453 (8)	C(15)–C(23)	1,53 (1)	C(16)–O(27)	1,50 (1)	C(16)–O(25)	1,18 (1)
C(16)–O(5)	1,36 (1)	C(18)–C(19)	1,56 (1)	C(18)–C(22)	1,524 (9)	C(19)–C(8)	1,56 (1)
C(23)–C(26)	1,53 (1)	C(26)–C(6)	1,54 (1)	C(29)–C(9)	1,54 (1)	C(4)–O(1)	1,324 (9)
C(4)–O(2)	1,21 (1)	C(6)–C(9)	1,541 (9)	C(6)–O(5)	1,437 (9)	C(9)–N(7)	1,58 (1)
N(7)–O(21)	1,20 (1)	N(7)–O(24)	1,19 (1)				

Bindungswinkel [°]					
C(18)–C(10)–O(17)	131,9 (8)	C(18)–C(10)–O(3)	106,5 (6)	O(17)–C(10)–O(3)	121,6 (8)
C(12)–C(11)–C(4)	117,4 (7)	C(12)–C(11)–C(8)	105,5 (7)	C(12)–C(11)–O(3)	102,8 (5)
C(4)–C(11)–C(8)	118,6 (7)	C(4)–C(11)–O(3)	105,6 (6)	C(8)–C(11)–O(3)	105,1 (7)
C(11)–C(12)–C(13)	114,3 (7)	C(11)–C(12)–C(18)	91,2 (6)	C(11)–C(12)–C(20)	113,9 (6)
C(13)–C(12)–C(18)	112,7 (7)	C(13)–C(12)–C(20)	108,2 (8)	C(18)–C(12)–C(20)	115,9 (7)
C(15)–C(14)–C(9)	111,8 (6)	C(15)–C(14)–O(1)	111,4 (6)	C(9)–C(14)–O(1)	104,1 (6)
C(14)–C(15)–C(23)	109,4 (7)	C(27)–C(16)–O(25)	128,2 (9)	C(27)–C(16)–O(5)	110 (1)
O(25)–C(16)–O(5)	122 (1)	C(10)–C(18)–C(12)	100,8 (6)	C(10)–C(18)–C(19)	102,6 (7)
C(10)–C(18)–C(22)	114,2 (7)	C(12)–C(18)–C(19)	102,7 (6)	C(12)–C(18)–C(22)	119,5 (7)
C(19)–C(18)–C(22)	114,7 (7)	C(18)–C(19)–C(8)	102,9 (6)	C(15)–C(23)–C(26)	111,5 (7)
C(23)–C(26)–C(6)	109,5 (6)	C(11)–C(4)–O(1)	109,5 (7)	C(11)–C(4)–O(2)	125,3 (8)
O(1)–C(4)–O(2)	124,8 (8)	C(26)–C(6)–C(9)	111,7 (6)	C(26)–C(6)–O(5)	110,5 (6)
C(9)–C(6)–O(5)	106,3 (6)	C(11)–C(8)–C(19)	101,0 (6)	C(14)–C(9)–C(29)	113,6 (6)
C(14)–C(9)–C(6)	108,1 (6)	C(14)–C(9)–N(7)	105,6 (6)	C(29)–C(9)–C(6)	112,9 (6)
C(29)–C(9)–N(7)	111,5 (7)	C(6)–C(9)–N(7)	104,4 (6)	C(9)–N(7)–O(21)	117,7 (8)
C(9)–N(7)–O(24)	117,0 (9)	O(21)–N(7)–O(24)	125 (1)	C(14)–O(1)–C(4)	117,4 (6)
C(10)–O(3)–C(11)	105,6 (6)	C(16)–O(5)–C(6)	118,2 (8)		

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] D. Seebach, M. Eberle, *Chimia* **1986**, *40*, 315.  
 [2] D. Seebach, R. Imwinkelried, T. Weber, in 'Modern Synthetic Methods 1986', Ed. R. Scheffold, Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg, 1986, S. 125.  
 [3] A. G. H. Barrett, G. G. Grabowski, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 751.  
 [4] D. Seebach, E. W. Colvin, F. Lehr, T. Weller, *Chimia* **1979**, *33*, 1.  
 [5] a) D. Seebach, A. K. Beck, F. Lehr, T. Weller, E. W. Colvin, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 422; *ibid. Int. Ed.* **1981**, *20*, 397; b) D. Seebach, A. K. Beck, T. Mukhopadhyay, E. Thomas, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 1101; c) D. Seebach, A. K. Beck, Ph. Renaud, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 96; *ibid. Int. Ed.* **1986**, *25*, 98.  
 [6] D. Seebach, J. Golinski, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 1413.

- [7] R. Häner, T. Laube, D. Seebach, *Chimia* **1984**, *38*, 255.
- [8] D. Seebach, A. K. Beck, J. Golinski, J. N. Hay, Th. Laube, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 162.
- [9] D. Seebach, M. A. Brook, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 319.
- [10] M. A. Brook, D. Seebach, *Can. J. Chem.* **1987**, *65*, 836.
- [11] a) S. J. Blarer, W. B. Schweizer, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 1637; b) S. J. Blarer, D. Seebach, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 2250, 3086.
- [12] D. Seebach, G. Calderari, W. L. Meyer, A. Merritt, L. Odermann, *Chimia* **1985**, *39*, 183.
- [13] P. Knochel, D. Seebach, *Nouv. J. Chim.* **1981**, *5*, 75.
- [14] D. Seebach, P. Knochel, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 261.
- [15] D. Seebach, G. Calderari, P. Knochel, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 4861.
- [16] T. Takeda, T. Hoshiko, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* **1981**, 797.
- [17] M. Züger, T. Weller, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 2005.
- [18] G. Calderari, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1592.
- [19] W. Langer, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 1710.
- [20] A.-T. Hanssen, M. Nilsson, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 389.
- [21] T. Mukhopadhyay, unveröffentlichte Resultate, ETH Zürich, 1981–83.
- [22] H. H. Baer, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1969**, *24*, 67.
- [23] J. C. Sowden, H. O. L. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1312.
- [24] M. Eyer, D. Seebach, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3601.
- [25] T. M. Williams, R. Crumbie, H. S. Mosher, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 91; T. M. Williams, H. S. Mosher, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 6269.
- [26] R. U. Lemieux, T. L. Nagabushan, I. K. O'Neill, *Can. J. Chem.* **1968**, *46*, 413.
- [27] T. Takamoto, R. Sudoh, T. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.* **1971**, *12*, 2053.
- [28] B. Aebischer, A. Vasella, H. P. Weber, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 621; vgl. R. Meuwly, A. Vasella, *ibid.* **1986**, *69*, 751.
- [29] I. A. O'Neill, unveröffentliche Resultate, ETH Zürich, 1986/87.
- [30] S. G. Cohen, L. Altschul, *Nature (London)* **1959**, *183*, 1678; S. G. Cohen, J. Khedouri, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4228.
- [31] P. Mohr, N. Waespe, Ch. Tamm, K. Gawronska, J. K. Gawronski, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 2501.
- [32] M. Schneider, N. Engel, H. Boensmann, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 54; *ibid. Int. Ed.* **1984**, *23*, 66; T. Kitazume, T. Sato, N. Ishikawa, *Chem. Lett.* **1984**, 1811; F. Björkling, J. Boutelje, S. Gatenbeck, K. Hult, T. Norin, R. Szmulik, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 1347; F. Björkling, J. Boutelje, S. Gatenbeck, K. Hult, T. Norin, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 4957; T. Kitazume, T. Sato, T. Kobayashi, J. T. Lin, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 1003.
- [33] C.-S. Chen, Y. Fujimoto, G. Giraud, C. J. Sih, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 7294.
- [34] M. Ohno, S. Kobayashi, T. Iimori, Y. F. Wang, T. Izawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2405; vgl. auch K. Adachi, S. Kobayashi, M. Ohno, *Chimia* **1986**, *40*, 311.
- [35] F.-C. Huang, L. F. H. Lee, R. S. D. Mittal, P. R. Ravikumar, J. A. Chan, C. J. Sih, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4144.
- [36] Ch. J. Francis, J. B. Jones, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 579.
- [37] L. K. P. Lam, R. A. H. F. Hui, J. B. Jones, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2047.
- [38] C.-S. Chen, Y. Fujimoto, C. J. Sih, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3580.
- [39] M. Schneider, N. Engel, P. Hönicke, G. Heinemann, H. Görisch, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 55; *ibid. Int. Ed.* **1984**, *23*, 67; G. Sabbioni, M. L. Shea, J. B. Jones, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 236.
- [40] B. Jones, R. S. Hinks, P. G. Hultin, *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 452.
- [41] M. Arita, K. Adachi, Y. Ito, H. Sawai, M. Ohno, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4049.
- [42] H.-J. Gais, K. L. Lukas, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 140; *ibid. Int. Ed.* **1984**, *23*, 143; H.-J. Gais, K. L. Lukas, W. A. Ball, S. Braun, H. J. Lindner, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 687.
- [43] P. Mohr, L. Rösslein, Ch. Tamm, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 142.
- [44] M. Kurihara, K. Kamiyama, S. Kobayashi, M. Ohno, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 5831.
- [45] S. Iriuchijima, K. Hasegawa, G. Tsuchihashi, *J. Agric. Biol. Chem.* **1982**, *46*, 1907.
- [46] R. Bloch, E. Guibe-Jampel, C. Girard, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 4087.
- [47] Y. Ito, T. Shibata, M. Arita, H. Sawai, M. Ohno, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6739; M. Ohno, Y. Ho, M. Arita, T. Shibata, K. Adachi, H. Sawai, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 145.
- [48] D. Breitgoff, K. Laumen, M. P. Schneider, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1523; V. Kerscher, W. Kreiser, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 531.

- [49] G. M. R. Tombo, H.-P. Schär, X. F. Ibusquets, O. Ghisalba, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 5707.
- [50] Y.-F. Wang, C. J. Sih, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 4999.
- [51] Y.-F. Wang, C.-S. Chen, G. Girdaukas, C. J. Sih, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 3695.
- [52] K. Laumen, M. Schneider, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 2073.
- [53] K. Laumen, M. Schneider, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 5875.
- [54] Y.-F. Wang, C.-S. Chen, G. Girdaukas, C. J. Sih, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 3695.
- [55] D. R. Deardorff, A. J. Matthews, D. S. McMeekin, C. L. Craney, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 1255.
- [56] G. Guanti, L. Banfi, E. Narisano, R. Riva, S. Thea, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 4639.
- [57] J. B. Jones, I. J. Jakovac, *Org. Synth.* **1985**, 63, 10.
- [58] H. D. Dakin, *Proc. Chem. Soc.* **1903**, 19, 161.
- [59] R. Willstätter, F. Memmen, *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* **1924**, 138, 216; R. Ammon, in 'Fermente, Hormone, Vitamine', Eds. R. Ammon und W. Dirscherl, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1959, Bd. 1, S. 99.
- [60] E. Baumann, E. Ullmann, A. Schuegraf, R. Boshart, *Biochem. Z.* **1954**, 325, 170.
- [61] T. Fujisawa, H. Hayashi, Y. Kishioka, *Chem. Lett.* **1987**, 129.
- [62] H. Ohta, K. Ozaki, G. Tsuchihashi, *Chem. Lett.* **1987**, 191.
- [63] D. Seebach, E. Hungerbühler, in 'Modern Synthetic Methods 1980', Ed. R. Scheffold, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1980, S. 91.
- [64] T. Urbanski, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1961**, 1475.
- [65] C. A. Sprang, E. F. Degering, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, 64, 1735.
- [66] T. Urbanski, Z. Eckstein, *Rocz. Chem.* **1952**, 26, 571.
- [67] C. D. Hurd, S. S. Drake, O. Fancher, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 789.
- [68] R. I. Longley, Jr., W. S. Emerson, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 3079.
- [69] *Union Carbide & Carbon Corp.*, U.S.P. 2556312, 1951 (CA: **1900**, 46, 1031i).
- [70] E. M. Acton, G. L. Tong, C. W. Mosher, R. L. Wolgemuth, *J. Med. Chem.* **1984**, 27, 638 und darin zit. Lit.
- [71] F. J. L. Aparicio, F. Z. Benitez, S. S. Gonzalez, *J. Carbohydr. Res.* **1981**, 90, 309 und darin zit. Lit.
- [72] J. Thiele, E. Weitz, *Liebigs Ann. Chem.* **1910**, 377, 1.
- [73] F. W. Lichtenthaler, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 84; *ibid. Int. Ed.* **1964**, 3, 211.
- [74] F. W. Lichtenthaler, H. Leinert, U. Scheidegger, *Chem. Ber.* **1968**, 101, 1819; F. W. Lichtenthaler, T. Nakagawa, A. El-Scherbiney, *ibid.* **1968**, 101, 1837.
- [75] K. Laumen, E. H. Reimerdes, M. Schneider, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 407.
- [76] D. J. Horgan, J. K. Storps, E. C. Webb, B. Zerner, *Biochemistry* **1969**, 8, 2000.
- [77] J. K. Whitesell, R. M. Lawrence, *Chimia* **1986**, 40, 318.
- [78] J. A. Dale, H. S. Mosher, *J. Org. Chem.* **1969**, 34, 2543.
- [79] I. L. Knunyants, L. S. German, I. N. Rozhkov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* **1964**, 1630.
- [80] F. W. Lichtenthaler, H. Leinert, *Chem. Ber.* **1968**, 101, 1815.
- [81] H. Gerlach, *Helv. Chim. Acta* **1978**, 61, 2773.
- [82] E. J. Corey, N. H. Andersen, R. M. Carlson, J. Paust, E. Vedejs, I. Vlattas, R. E. K. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 3245.
- [83] P. Knochel, D. Seebach, *Synthesis* **1982**, 1017.
- [84] K. Nakamura, M. Fujii, S. Oka, A. Ohno, *Chem. Lett* **1985**, 523.
- [85] D. Seebach, A. K. Beck, R. Imwinkelried, S. Roggo, A. Wonnacott, *Helv. Chim. Acta* **1987**, 70, 954.
- [86] D. Seebach, J. D. Aebi, M. Gander-Coquoz, R. Naef, *Helv. Chim. Acta* **1987**, 70, 1194.
- [87] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, 'Crystallographic Computing 3', Eds. G. M. Sheldrick, C. Krüger und R. Goddard, Oxford University Press, Oxford, 1985, S. 175.
- [88] G. M. Sheldrick, SHELX76, System of Computing Programs, University of Cambridge, England.
- [89] C. K. Johnson, ORTEP II, Oak Ridge National Laboratory, Report ORNL-5138, Oak Ridge, Tennessee 37830, USA, 1976.
- [90] Programm PLUTO78, Cambridge Crystallographic Centre, University of Cambridge, Cambridge CB2 1EW, England, 1979.